

河川底質の重金属汚染について

—河川水中の懸濁成分と金属汚染の関係—

田中 久 雨宮英子 飛田修作 笠井 中

小林規矩夫 沢登春成 沼田 一

はじめに

近年、河川底質の汚染調査は環境保全の面から、その水質汚濁の経歴を知る上で、また総合的に汚濁を判断する上で有力な手段として取りあげられつつある。

山梨県内の河川に対する底質汚染調査については、1973年¹⁾以降、1977年、1978年²⁾と行なってきた。今回も同様に金属成分を中心として県内19地点の底質汚染調査を実施した。また、特に水質汚濁の進行が著しい濁川³⁾について汚染状況の把握、並びに富士川水系の水質試料を用い、水質汚濁成分として懸濁成分がこれらの金属汚染に果たす役割について、検討を行なったので報告する。

調査地点

富士川水系14地点、並びに相模川水系5地点、計19地点

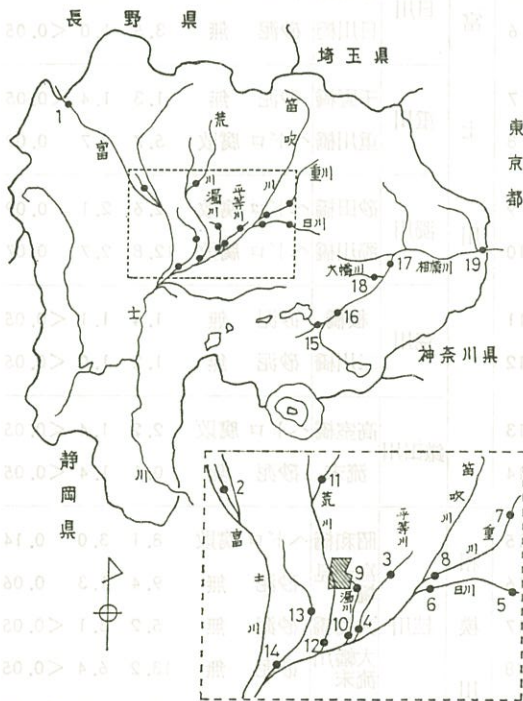


図1 底質調査地点

点は、図1に示したとおりである。濁川については、終末処理場排水(平均排水量 47,000 m³/日)、焼却場排水(約200 m³/日)、および工業団地排水(約1,100 m³/日)の流入地点を中心に7地点を対象とし(1978年10月試料採取)図2に示した。河川水は、底質調査地点と同一の富士川水系で、隔月(1979年4,6,8,10,12月,1980年2月)採取し試験に供した。なお底質試料は、前報¹⁾と同様に風乾試料として用いた。

試験方法

1. 底質試料

(1) 乾燥減量, 強熱減量: 前報¹⁾と同様である。

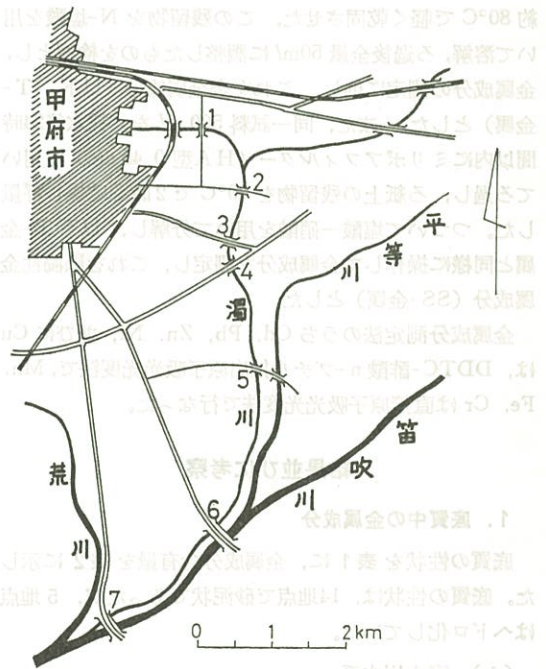


図2 濁川底質調査地点

- 1—砂田橋
- 2—国里橋
- 3—蓬橋
- 4—住吉終末処理場
- 5—新濁川橋
- 6—濁川橋
- 7—稲池橋

(2) 重金属類

- (a) Cd, Pb, Cu, Zn, Ni : 風乾試料を、硝酸—塩酸を用いて分解し⁴⁾、6 規定塩酸酸性で除鉄操作を行なった後、DDTC-酢酸 n-ブチル抽出原子吸光光度法にて定量。
- (b) Cr : 底質19地点は、王水で分解後、クペロン—クロロホルム法で除鉄操作を行なった後、ジフェニルカルバジッド法で測定。濁川7地点は、アルカリ溶融により分解し、ジフェニルカルバジッド法で測定。
- (c) As : 硝酸—硫酸で分解し、ジエチルジチオカルバミン酸銀—ブルシクロロホルム法で測定。
- (d) Hg : 底質調査方法⁴⁾に基づき、硝酸—過マンガン酸カリウム法により分解後、還元気化循環法で測定。
- (e) Mn : (a)と同様に分解し、N-塩酸で定容にして、原子吸光光度法で定量。

(3) PCB : 湿試料を、水酸化カリウム—エチルアルコールで1時間加熱還流シケン化後、環水管第18号に基づいて測定した。

2. 水質試料

河川水 500ml を使い、塩酸 5 ml を加えホットプレート上で約 50ml まで濃縮後、塩酸—硝酸分解法で処理し約 80°C で軽く乾固させた。この残留物を N-塩酸を用いて溶解し、ろ過後全量 50ml に調整したものを検液とし、金属成分の測定に供し、これを全金属成分（以下、T-金属）とした。また、同一試料 500 ml を、採水後24時間以内にミリポアフィルター（HA型 0.45 μm）を用いてろ過し、ろ紙上の残留物を 80°C で2時間乾燥し秤量した。つづいて塩酸—硝酸を用いて分解し、以下 T-金属と同様に操作して金属成分を測定し、これを懸濁性金属成分（SS-金属）とした。

金属成分測定法のうち Cd, Pb, Zn, Ni, 並びに Cu は、DDTC-酢酸 n-ブチル抽出原子吸光光度法で、Mn, Fe, Cr は直接原子吸光光度法で行なった。

結果並びに考察

1. 底質中の金属成分

底質の性状を表1に、金属成分含有量を表2に示した。底質の性状は、14地点で砂泥状であったが、5地点はヘドロ化していた。

(1) 富士川水系

Hg : 1973年の最高 0.25 μg/g(市川大門用水), 1978年の最高 0.288 μg/g(No.3 : 平等川 : 平等橋) に対し、今回の調査での最高は 0.041 μg/g (No.9 : 濁川 : 砂田橋) を示したにすぎず、日本の標準地質の Hg 含有量平

均 0.37 μg/g⁵⁾ と比較し、本県の場合一般に Hg による汚染は低いものと考えられた。

Cr : 底質中の Cr 測定に際し、王水分解法とアルカリ溶融法とを比較した場合、前者の測定値は後者の41.9%と低い結果をえている⁶⁾。しかしながら、一般的にアルカリ溶融法は地球化学的立場において、王水分解法は金属汚染源を追求する立場において実施されている。今回も県内各地点の底質調査は、王水分解法により測定を行なった。この結果、Cr が最高を示した地点は、1973年の調査と異なり、1978年の調査結果と同様、No.3(平等橋)の 24.1 μg/g であった。また Cr 含有量の中央値でみると、1973年10.71, 1978年8.82, 1979年9.83 μg/g とほぼ横ばい状態にあった。

表1 地点ならびに性状

No.	採取地点		外 観		乾燥減量 %	強熱減量 %	PCB μg/g 乾
	水系	河川	組成	臭気			
1	富 士 川	富士川	国界橋	砂泥 腐敗	14.5	4.2	<0.05
2		黒沢川	流末	砂泥 無	0.1	1.1	<0.05
3		平等川	平等橋	砂泥 無	27.5	12.7	0.13
4			流末	砂泥 無	6.4	1.6	<0.05
5		日川	葡萄橋	砂泥 無	5.1	1.3	<0.05
6			日川橋	砂泥 無	3.5	1.0	<0.05
7		重川	千野橋	砂泥 無	1.3	1.4	<0.05
8			重川橋	ヘドロ 腐敗	5.7	2.7	0.09
9		濁川	砂田橋	ヘドロ 腐敗	2.6	2.1	0.09
10			濁川橋	ヘドロ 腐敗	12.8	2.7	0.07
11		荒川	桜橋	砂泥 無	1.4	1.1	<0.05
12			二川橋	砂泥 無	1.2	1.0	<0.05
13		鎌田川	高室橋	ヘドロ 腐敗	2.2	1.4	<0.05
14			流末	砂泥 無	0.1	1.4	<0.05
15	相 模	桂川	昭和橋	ヘドロ 腐敗	8.1	3.0	0.14
16			富士見橋	砂泥 無	9.4	1.3	0.06
17	川	桂川	大月橋	砂泥 無	5.2	3.1	<0.05
18			大幡川	砂泥 無	13.2	6.4	<0.05
19			流末 桂川橋	砂泥 無	2.8	2.3	<0.05

Pb, Cd, As, Cu : これらの各金属成分の最高含有量(それぞれ 43.2, 1.07, 27.8, 153 $\mu\text{g/g}$)を示した地点は, Cr の場合と同様 No. 3 地点であり, 1978年の調査結果と一致している。この地点は, 従来温泉排水の影響による As 汚染地域として知られているものの⁷⁾, 他の金属成分との汚染関係は明らかではなく, 背景調査を含めて今後の調査対象地域として注目していく必要がある。

各金属成分の中央値について1973年, 1978年の調査結果と比較した場合, 各金属成分共に横ばい状態にあり, これら成分による汚染の進行は認められなかった。

Zn, Ni, Mn : これらの各金属成分は, 地殻の構成成分として土壌などから高濃度に検出され, この場合母岩の種類によって, その含有量にかなりの差があることが

知られている。一般的に土壌中の Zn 含有量は 10~300 ppm (平均50), Ni 含有量は 10~1,000 ppm (平均40), Mn 含有量は 100~4,000 ppm (平均850) と報告されている⁸⁾。従って, 今回の調査から, これら成分による汚染度を論ずることは困難であるが, Zn, Mn は, 前述した金属成分と同様に No. 3 地点で最も含有量が高く, それぞれ 407, 576 $\mu\text{g/g}$ を示していた。

(2) 相模川水系

相模川水系における底質中の金属成分含有量は, 1973年, 1978年の調査と同様に, 富士川水系より一般的に高く, 特に Cr, Cu, Mn, Zn, Ni の中央濃度値は富士川水系の約2倍以上を示していた。

また, かつて鉱山排水により Cd 汚染されていた大幡川⁹⁾は, 今回も流末 (No. 18) で高い金属汚染を示し,

表2 底質中の重金属含有量 ($\mu\text{g/g}$ 乾)

水系	地点 No.	Hg	Cr	Pb	Cd	As	Cu	Zn	Ni	Mn
富士川	1	<0.020	27.8	27.8	0.211	5.20	28.2	83.4	21.1	478
	2	<0.020	15.4	11.4	0.233	2.76	66.4	121	9.33	214
	3	<0.020	24.1	43.2	1.07	27.8	153	407	13.8	576
	4	<0.020	9.72	8.09	0.195	11.0	17.0	72.5	4.63	258
	5	<0.020	8.85	4.46	0.173	2.30	11.6	52.5	6.44	203
	6	<0.020	7.98	3.85	0.202	1.30	16.8	38.7	5.95	157
	7	<0.020	9.93	6.73	0.157	2.46	15.7	37.9	4.26	262
	8	<0.020	12.3	12.6	0.338	1.50	33.3	121	5.80	249
	9	0.041	11.9	16.0	0.287	1.95	37.5	199	21.1	270
	10	<0.020	14.3	12.2	0.319	11.0	31.2	175	14.6	289
	11	<0.020	7.10	3.78	0.217	3.82	13.5	42.8	5.19	255
	12	<0.020	9.21	2.82	0.141	2.17	11.5	52.7	6.11	226
	13	<0.020	8.59	4.18	0.186	2.51	9.97	59.0	6.04	241
	14	<0.020	8.75	7.69	0.139	2.67	7.41	55.6	5.56	315
中央値		<0.020	9.83	7.89	0.207	2.59	22.6	65.8	6.08	257
相模川	15	0.033	27.4	47.6	0.340	1.50	107	201	41.7	315
	16	<0.020	19.3	6.75	0.200	1.49	53.0	70.4	33.5	330
	17	<0.020	25.1	7.64	0.334	7.36	70.2	198	25.8	523
	18	0.122	20.6	11.4	1.51	9.92	134	747	10.5	1,070
	19	<0.020	18.7	6.70	0.168	4.41	34.6	84.2	23.0	574
中央値		<0.027	20.6	7.64	0.334	4.41	70.2	198	25.8	523

各金属の含有量は、表2に示したとおりであった。

(3) 濁川

本県における富士川の主要汚濁源である濁川は、生活排水、事業所排水の流入が著しく、1979年4月～1980年3月における年間平均BOD値は、18.1 mg/lであった。この濁川7地点における金属成分含有量は、図3に示した。工業団地排水が流入した後のNo.6(底質調査地点No.10と同じ)で、CrとNiを除く5成分が最高値を示した。

一方、笛吹川との合流地点であるNo.7地点は、Cd、Mnを除いて各金属成分含有量が最低であり、今回の調査結果から、濁川中に流入した金属成分は、底質に吸着、沈降などによって、下流域に対する影響が現況では少ないものと考えられた。

2. 河川水中の金属成分

河川水中の金属成分については、1970年以来監視測定を続けている。この結果全国的傾向¹⁰⁾と一致して、Cd、Hg、Pb、Cr(VI)などの有害金属成分が環境基準値を越えたのは、Cr(VI)(1975年濁川No.1地点(No.9))のみであった。一方、Cu、Mn、Asの各成分について、1978年の調査によると、Cuは、14地点中10地点で、最高濃度0.02 mg/lであった。Mnは全地点で認め

られ最高は2.00 mg/l、Asは、3地点から最高0.02 mg/lが検出された²⁾。

河川水中に放出された金属成分は、一般的に懸濁成分の吸着・分配などによって、底質に移行・蓄積され、更に河川水中への再溶出などの過程を経ることが知られている¹¹⁾。先の濁川における調査において、現状で汚染の少ない下流域でも、今後汚染金属の輸送により汚染が進行することが予想される。従って、この点を十分に考慮に入れ調査していかなければならないと考えている。この観点より、河川水中の全金属成分と共に、懸濁成分(SS)中に含まれる金属成分について年間をとおして測定した結果、今回の測定条件では、Cr、Cu、Cd、Pb、Niの各成分は何れも0.01 mg/l以下であった。一方、Fe、Mn、Znは、図4、5、6に示したように各地点から検出されている。このことから、これらの金属成分とSSについて相関を求めた結果、SSとT-Fe、T-FeとSS-Feとの相関係数は、 $r=0.93$ 、 $r=0.94$ ($n=84$ 、信頼度95%)と両者の間に明らかな相関が認められた。SSとT-Zn並びにT-Mnの場合は、それぞれ $r=0.59$ 、 $r=0.35$ と、明らかな相関は認められなかった。このことから河川水中のZn、Mnは、Fe成分と異なった挙動を示していることが予想される。すなわち図6に示した

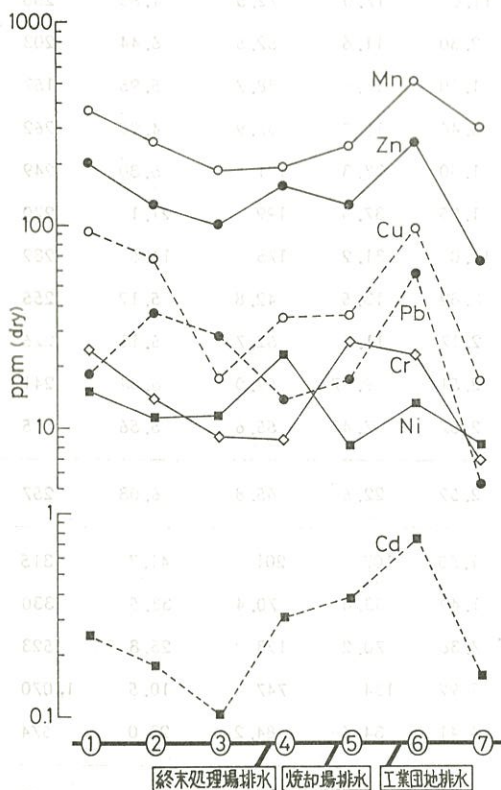


図3 濁川底質中の重金属含有量

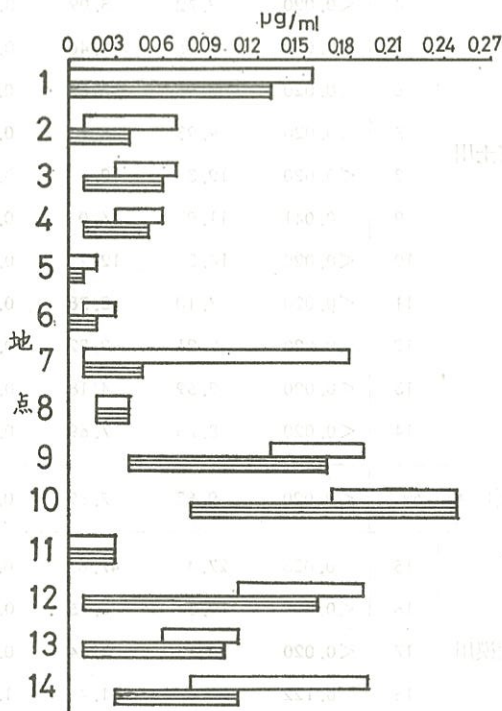


図4 各地点におけるマンガン濃度の年間濃度値

□ T - マンガン
▨ SS - マンガン

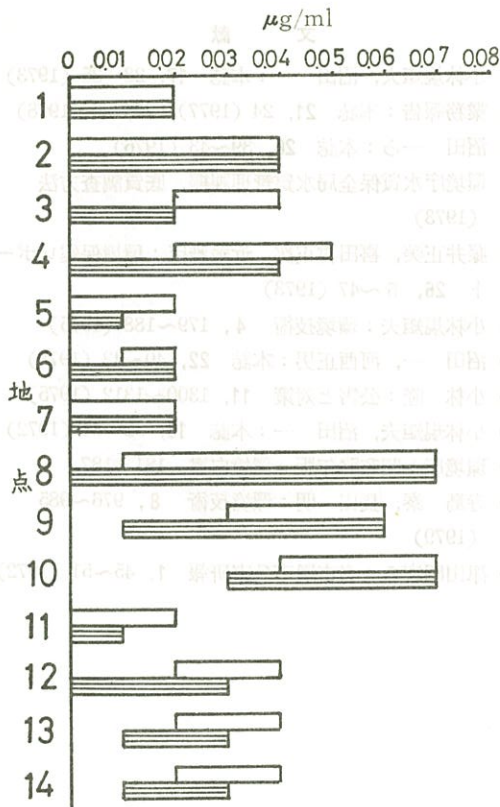


図5 各地点における亜鉛の年間濃度値
 □ T - 亜鉛 ▨ SS - 亜鉛

ように、SS-金属とT-金属との比率をみると、夏季、冬季共にFeはほぼ一定しているものの、Zn、Mnは、夏季においてその比率が高く、冬季において逆に低い結果をえている。

津山らの調査によると、底質中の金属成分は、底泥中で53~57%が硫化物として存在し、金属成分の溶出は、通気することによって増大するとしている。

この点、溶存酸素の高い冬季において、Zn、MnのSS-金属が減少し、溶存型金属成分の増大が認められたことは、他の金属成分の水中における挙動に関して興味深い示唆を与えてくれるものと考えている。

ま と め

山梨県内河川底質19地点、並びに汚濁進行の著しい濁川7地点について、金属成分を中心とした汚染調査を行うと共に、河川水、並びに懸濁成分(SS)中の金属成分を測定しつぎの結果を得た。

1) 富士川水系における底質中金属成分含有量の中央値は、Hg 0.02 以下、Cr 9.83、Pb 7.89、Cd 0.207、As 2.59、Cu 22.6、Zn 65.8、Ni 6.08 および Mn 257. (μg/g 乾重量)であり、温泉水の流入による影響が大きい平等川(平等橋)において、各成分共に高い含有量を示していた。

相模川水系は、富士川水系と比較し各成分共に含有量は高く、特に鉱山排水の影響が予想される大幡川流末に

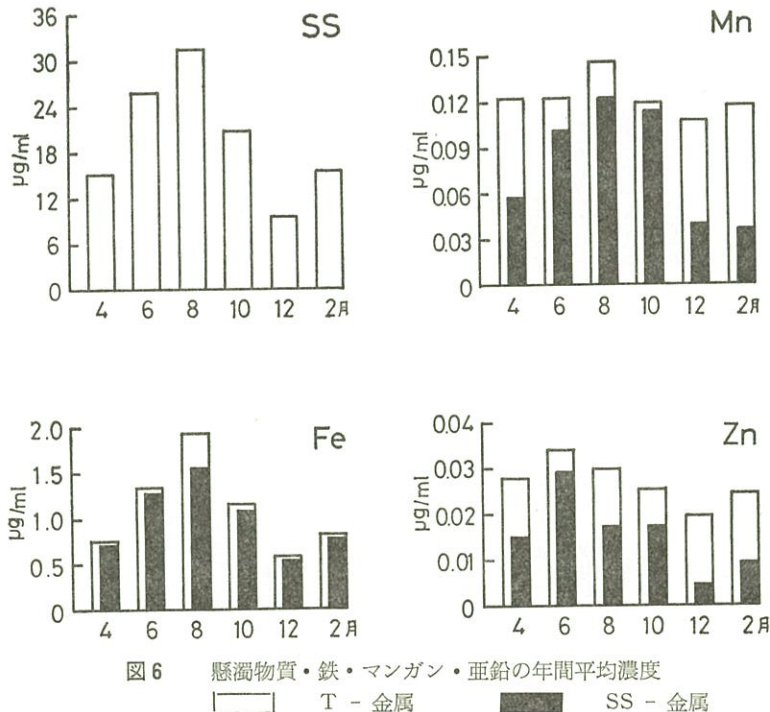


図6 懸濁物質・鉄・マンガン・亜鉛の年間平均濃度
 □ T - 金属 ▨ SS - 金属

において最も含有量が高かった。

2) 濁川における底質中の金属成分含有量は、その流末では最低値を示したが、局所的に高い金属汚染が観察され、最高含有量は、Cd 0.769, Pb 52.7, Ni 23.5, Cr 26.8, Cu 97.3, Zn 257. および Mn 512. ($\mu\text{g/g}$ 乾重量)であった。

3) 河川水、並びに懸濁成分中の金属成分に対する年間調査の結果、Cr, Pb, Cd, Cu, Ni の各成分は 0.01 mg/l 以下であった。検出された Fe, Mn, Zn の三成分のうち、河川水中の Fe は、懸濁成分中の Fe 含有量と明らかな相関が認められたが、一方 Mn, Zn では、相関がみられなかった。

また、Mn, Zn は、冬季において SS—金属が減少し、溶存型金属成分の増大が認められた。

文 献

- 1) 小林規矩夫, 沼田 一: 本誌 17, 28~35 (1973)
- 2) 業務報告: 本誌 21, 24 (1977), 22, 20 (1978)
- 3) 沼田 一ら: 本誌 20, 39~43 (1976)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課編, 底質調査方法 (1973)
- 5) 藤井正美, 喜田村正次, 近藤雅臣: 環境保健レポート 26, 5~47 (1973)
- 6) 小林規矩夫: 環境技術 4, 179~188 (1975)
- 7) 沼田 一, 河西正男: 本誌 22, 40~43 (1978)
- 8) 小林 隆: 公害と対策 11, 1300~1312 (1975)
- 9) 小林規矩夫, 沼田 一: 本誌 16, 32~34 (1972)
- 10) 環境庁: 昭和54年版 環境白書, 181~187
- 11) 寺島 泰, 長山 明: 環境技術 8, 976~985 (1979)
- 12) 津山明宜ら: 名古屋市公害研報 1, 45~51 (1972)

