

粒径別による河川底質中の重金属の挙動*

溝 渕 脩 彦** ・ 市 村 國 俊** ・ 池 田 憲 広**
 笠 野 光 夫** ・ 兎 本 文 昭** ・ 田 中 健**
 板 野 龍 光**

1. はじめに

河川汚濁指標としての底質は、変化に富む河川水の性状を累積的に表現するものとして価値づけられているが、試料として均一性を欠くことが最大の難点である。底質の堆積は川幅の大小、川筋の屈曲に伴う流速の緩急や、季節的な水量の増減といった流況の影響を受け、また流入する廃水によっても修飾されるため、採取地点の僅かな隔たりも時として測定値に大きな変動を与えることとなる。堆積状況の変化は、まず底質を構成する有機物、粘土、シルト、砂礫等の粒度組成割合が異なり、これら組成比の違いも少なからず測定値に影響¹⁾²⁾するものと予想される。今回、筆者らは底質中の重金属挙動を底質粒子の大小から検討したのでその結果を報告する。

2. 調査地域の概要

本調査は、奈良県の東部山間地を流れる宇陀川水系について行った。宇陀川は、芳野川、内牧川、室生川など多くの小河川を集めながら東流し、一旦、室生ダム（昭和49年完工）を形成する。三重県に流入後は名張川となり、Uターンして京都府内（木津川）を西流し淀川に合流する。

芳野川周辺は全国でも有数の水銀鉱床地帯であり、なかでもY鉱山（Fig. 1中に示した）は水銀精錬所も併備し、最盛期には輸入鉱石も含め年間870トンの水銀を精錬していたが、昭和49年に閉山した。操業中、精錬所の排水はパイプを通じ地点10に排出されていた。また、Fig. 1中に“斜線”で示した地域には家内工業的な小工場が集中し、かつてクロム化合物が使用されていたことがあり、この地域の廃水は主に地点8よりやや上流に排出されている。

3. 調査方法

3・1 底質試料の採取と篩別

試料は昭和52年3月～7月にかけて Fig. 1 に示した

地点1～14より採取した。採取に際しては試料の偏在性を避けるため、同一地点の3～4カ所から河床表面に堆積している底泥を採り、充分混合したのちポリエチレン製容器に入れ持帰った。室温での風乾後、試料を Table 1 に示した8種類の粒径に篩別した。なお、粒径が1.68 mm 以上（通常粒径2 mm 以上）のものは、小石や植物体を含むため分析対象から除外し、残り7種類の試料

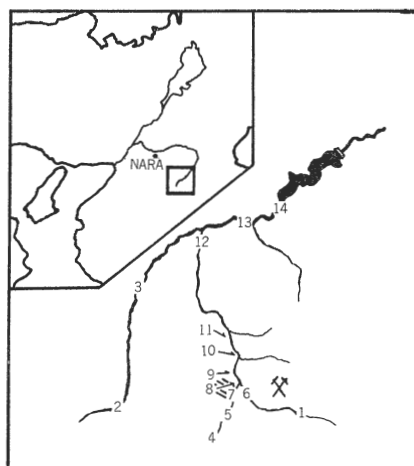


Fig. 1 Sampling Sites of UDA-River

Table 1 Range of Testing Sieve used for Classifying Sediments

Class	Size (mm)
aa	> 1.68
a	1.68 — 0.70
b	0.70 — 0.50
c	0.50 — 0.25
d	0.25 — 0.15
e	0.15 — 0.11
f	0.11 — 0.07
g	< 0.07

* Behavior of Heavy Metals in Sediments according to Particle Size

** Munehiko MIZOBUCHI, Kunitoshi ICHIMURA, Norihiro IKEDA, Mitsuo KASANO, Fumiaki UMOTO, Takeshi TANAKA, Tatsumitsu ITANO (奈良県衛生研究所環境公害課) Nara Prefectural Institute of Public Health

(以下篩別試料と呼ぶ)について分析を行った。

3・2 水分、強熱減量及び比重の測定

篩別試料約1gを秤量瓶にとり105°Cで乾燥後秤量し、減量を水分量とした。また、磁製ルッポに篩別試料約1gをとり600±50°Cの電気炉中で強熱し減量を求めた。これには水分量も含まれているため水分量を差引いて強熱減量とした。比重測定には東芝ベックマン社製空気比較式比重計 MODEL 930 を用いた。なお、篩別試料には水分が含有されているため水分量を除き真比重を求めた。

3・3 金属濃度の測定

篩別試料約2gを50mlのケルダールフラスコにとり、硫酸2ml、硝酸15mlを加え、ホットプレート上で約3時間加熱分解を行い、硫酸白煙処理後、東洋口紙No.5Cを用いてろ過し50ml定容とした。なお、クロム等の測定は原子吸光分光光度計(HITACHI-518)を用いて直接法で行った。総水銀については試料約1gをとり島津水銀分析計UV-201を用い加熱気化法により測定した。

4. 結 果

4・1 底質試料の粒径分布

粒径別に8クラスに篩別した試料の重量比を Table 2 に示した。採取地点によって、粒度組成は著しく異なっていたがおおよそ次の2群に大別した。i) 群, 粒径の大きな区分(aa, a)が過半を占め、小区分(f, g)が1%にも満たないもので、地点1, 3, 5のように清澄な河川の上流域がこれに属した。ii) 群, 前群に属さぬもので、これは小区分の占める割合が大きく大区分が1%以下で地点9, 13, 14にみられたもの、中区分(c, d)

が多い地点2, 4, 8, 12のもの、全粒径がほぼ均等に分布する地点6, 7, 10, 11のものなどが含まれていた。

4・2 篩別試料中の水分含有量、強熱減量、金属濃度

各篩別試料について水分含有量、強熱減量、比重、金属濃度のうち代表的なものを Table 3 に示した。若干の例外もあるがおおむね水分含有量は粒径が小さくなるほど増加し、ことに最小径のクラスgに顕著で、同時に強熱減量もこのクラスに多かった。比重はほぼ2.26~2.70の範囲内にあり平均2.53であった。

本調査では測定6項目の金属中、前述した理由からクロムと水銀とが問題であった。小工場からの廃液は主として四郷川と芳野川の合流点付近に放流されており、これより上流の地点3, 4, 5あるいは芳野川の地点7, 宇陀川の地点1, 2においては底質中総クロム濃度の最高が地点4, クラスgの8.0µg/gで、他はいずれも5µg/gより低く平均値が3.8µg/gであった。しかしながら汚染が考えられる地点8より下流では粒径の大小にかかわらず総クロム値が高く、地点8で198µg/g(クラスg)と最高値を示し、それより下流では漸減したがその程度は僅かであった。

水銀精錬所の排水はかつて芳野川の地点10に排出されていた。このため排水口周辺の底質は他の地点よりも水銀濃度が高く、地点9, 10で急激な上昇を示した。これより下流では粒径の小さなクラスの減少が緩慢で約11km下流の地点13, 14においてもクラスgの濃度が3.24µg/g, 2.78µg/gであった。

4・3 各地点の推定金属濃度

各採取地点の重金属濃度等を粒度別構成比及び金属濃度から計算によって求め、その値を Table. 4 に示した。

Table 2 Particle Size Distribution of UDA River

Sample No.	Class	(%)							
		aa >1.68	a 1.68 0.70	b 0.70 0.50	c 0.50 0.25	d 0.25 0.15	e 0.15 0.11	f 0.11 0.07	g 0.07>
1		23.6	56.8	11.5	6.7	0.9	0.2	0.1	0.2
2		0.8	5.5	6.8	34.3	29.1	8.5	6.3	8.6
3		4.1	29.1	28.6	35.0	1.9	0.4	0.3	0.6
4		4.7	6.7	3.5	19.6	24.9	11.8	10.4	18.4
5		12.4	41.5	18.8	24.8	2.0	0.2	0.1	0.2
6		15.6	6.5	3.2	10.8	16.9	10.9	11.1	25.0
7		4.8	13.9	7.8	19.5	20.6	12.8	9.2	11.4
8		0.6	4.0	3.8	28.2	47.1	6.2	3.8	6.4
9		0.6	0.1	0.1	0.9	10.1	23.3	19.7	45.2
10		3.6	17.5	8.3	10.7	8.4	9.7	13.5	28.5
11		5.3	27.0	3.8	6.7	13.6	9.4	10.1	24.1
12		2.3	22.9	15.1	29.8	19.2	5.1	2.6	3.2
13		0.5	0.3	0.0	2.9	20.5	21.2	23.0	31.6
14		0.2	0.3	0.5	6.8	27.2	22.3	19.9	22.8

Table 3 Analytical Results of Ig. loss, Sp. gr., and Heavy Metals in Fraction d and f in UDA-River Sediments

Sampling No.	Class	Water (%)	Ig. loss (%)	Sp. gr.	T-Cr	Pb	Cd	Mn	Zn	T-Hg ($\mu\text{g}/\text{dry-g}$)
2	d	0.43	2.61		2.4	14.2	0.166	498	116	0.118
	f	1.15	2.85		3.0	18.3	0.160	527	60	0.154
3	d				5.8	26.5	0.133	751	75	
4	d	1.43	3.30		5.9	24.7	0.165	600	68	0.142
	f	1.94	4.66		7.0	26.2	0.174	736	87	0.097
5	d	0.86			4.9	19.7	0.148	521	34	0.271
6	d	1.62	5.52		8.9	28.0	0.233	757	156	1.06
	f	1.92	6.24		11.2	28.0	0.163	758	163	1.58
7	d	1.41	2.82		10.7	18.9	0.166	522	100	0.152
	f	1.32	3.13		10.3	19.6	0.172	479	93	0.235
8	d	1.18	2.66	2.57	46.1	14.2	0.166	413	76	0.159
	f				88.9	30.0	0.175	600	130	0.199
9	d	2.75	8.13	2.32	91.8	29.9	0.249	748	311	1.88
	f	2.50	6.76	2.42	99.0	20.2	0.253	530	262	1.84
10	d	2.02			72.1	21.6	0.189	797	197	2.62
	f	2.50			95.1	20.3	0.254	824	271	4.02
11	d	3.05	9.28	2.30	83.3	20.0	0.275	613	250	2.98
	f	3.76	10.26	2.26	107	31.0	0.285	698	315	4.11
12	d	1.30	2.24	2.58	14.7	18.6	0.163	569	102	0.710
	f	2.03			57.2	49.2	0.215	1550	178	
13	d	2.13	4.83	2.47	12.0	20.5	0.179	1040	140	0.570
	f	1.74	3.83	2.54	9.7	20.7	0.178	763	104	1.41
14	d	1.25			6.8	19.4	0.145	727	63	0.349
	f	1.47			6.7	19.1	0.167	873	62	5.66

Table 4 Calculated Concentration of Elements at Each Sampling Site ($\mu\text{g}/\text{dry-g}$)

Sampling No.	Water	Ig. loss	T-Cr	Pb	Cd	Mn	Zn	T-Hg
1	0.65	1.10	1.8	10.3	0.139	391	25	0.184
2	0.84	2.43	2.7	17.2	0.169	527	75	0.143
3	0.60		2.9	12.8	0.104	350	45	0.331
4	1.65	4.60	5.9	24.3	0.190	759	78	0.085
5	0.66	1.13	3.2	11.5	0.134	388	20	0.085
6	2.05	7.19	11.4	33.3	0.209	786	168	1.697
7	1.20	2.68	10.4	18.4	0.191	459	87	0.250
8	1.52	2.57	57.2	18.3	0.176	535	102	0.299
9	2.93	7.81	124.7	27.6	0.292	572	217	2.918
10	2.10		82.3	22.3	0.184	678	200	3.203
11	2.86	8.05	84.1	22.7	0.283	527	233	3.160
12	1.06	1.41	12.2	16.7	0.170	455	61	0.809
13	2.12	4.49	11.7	24.0	0.178	938	129	1.600
14	1.59		7.3	20.1	0.157	904	65	1.911
av.)	1.56	3.95	29.8	20.0	0.184	591	107	1.191

地点5を境にその上流と下流とでは底質の性状が著しく異なり、上流から得た試料では水分、強熱減量、総クロム、亜鉛、総水銀が少なかった。下流の試料では水分、強熱減量が多く、総クロム、総水銀も最高値がそれぞれ約 $125 \mu\text{g/g}$ 、約 $3.2 \mu\text{g/g}$ と顕著に増加していた。この総クロム濃度は地点6, 7附近より次第に上昇し、地点9で最高値 $124.7 \mu\text{g/g}$ に達した後、地点10~14にかけて減少した。この濃度の減少はほぼ次式で示された。

$$\log C = -0.3817 \log D + 1.5495$$

C ; concentration of T-Cr ($\mu\text{g/g}$)

D ; distance from sampling point 9 (km)

総水銀については地点9, 10, 11において約 $3 \mu\text{g/g}$ 以上と高濃度であったが、これよりはるか下流の地点13, 14でなお $1.6 \mu\text{g/g}$ 、 $1.9 \mu\text{g/g}$ を示し、総クロムで見られたような距離にともなう減少傾向は明らかでなかった。

4・4 測定項目間の関係

水分含有量と強熱減量との関係を求めると、節別試料中の水分含有量は強熱減量に大きく左右され、その相関係数は $\gamma=0.92(n=56)$ 、回帰式は次式で示された。

$$Y = 0.2929 X + 1.55$$

T ; water (%)

X ; Ig. loss (%)

次に汚染源が比較的明らかなクロム及び水銀の両元素と強熱減量との関係を求めた。クロムについては濃度が

$10 \mu\text{g/g}$ 以下のA群(非汚染地点~1, 2, 3, 4, 5)、 $10\sim 30 \mu\text{g/g}$ のB群(中間域地点~6, 7, 12, 13)と、 $30 \mu\text{g/g}$ 以上⁴⁾のC群(汚染地点~8, 9, 10)とに分けると、強熱減量と総クロムとの関係は **Table. 5** のようであった。表より総クロムと強熱減量との間には、相関係数や回帰式が汚染の程度により大きく異なるものの相互に深い関係があり、総クロム濃度が強熱減量に著しく影響されることがわかった。

一方、水銀と強熱減量との関係をみると、汚染地点では比較的良好な正の関係を示したが、上流の非汚染地点では強熱減量が増加するにもかかわらず水銀の増加が僅かであった。

Table 5 Relationship between Ig. loss and T-Cr

Group	Sampling site	r	Regression equation
A	1, 2, 3, 4, 5	0.87	$Y=1.028 X-1.24$
B	6, 7, 12, 13	0.45	$Y=0.316 X+1.02$
C	8, 9, 11	0.82	$Y=0.067 X+1.36$

X : Concentration of T-Cr ($\mu\text{g/g}$)

Y : Content of Ig.loss (%)

4・5 粒子表面の推定金属濃度

節別試料について各粒径範囲内の粒子表面における金属濃度を計算(次式)により求め、総クロムと総水銀の結果を **Fig. 2** に示した。

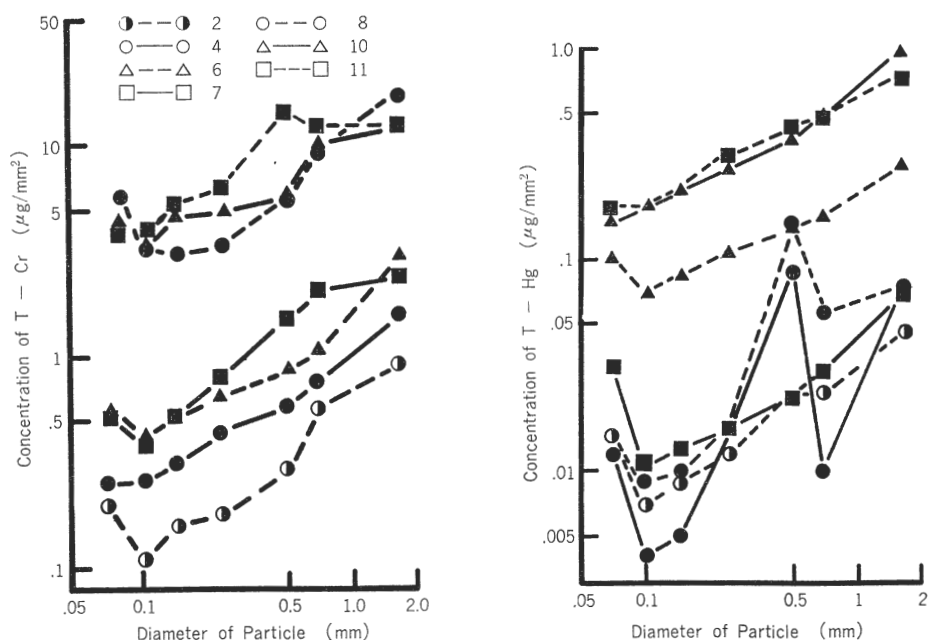


Fig. 2 Calculated Concentration of T-Cr and T-Hg on Surface of Particle

$$C = c/S$$

C ; concentration of metal on the particle surface ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)

c ; concentration of metal ($\mu\text{g}/\text{g}$)

S ; surface area of particle (mm^2/g)

$$S = s/V \text{ Sp. gr.}$$

s ; surface area of a fine particle (mm^2)

V ; volume of a fine particle (mm^3)

Sp. gr. ; average specific gravity (2.57)

当然のことながら粒子表面積は粒径が小さくなるほど減少するが、単位重量当りでは逆に増大する。篩別試料では粒径が小さくなるに伴って単位重量あたりの金属濃度が高くなったが、単位表面積当りの濃度試算では、逆に粒径の大きなものほど高濃度であった。粒子表面上の濃度Cと粒径Dとの間には

$$\log C = A \log D + B$$

C ; concentration of meta ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)

D ; diameter of particle (mm)

A, B ; constant

の関係が認められた、係数Aの平均値は総クロムで0.648、総水銀で0.586であった。

5. 考 察

河川底質中の重金属濃度に関しては、国の内外を問わず数多くの論文が報告されている。Table. 6 にアメリカの5河川 (Illinois, Mississippi, Ottawa, Rideau, Skeleton) の平均値と、本邦主要河川の upstream 地域および河口付近、そして長崎県の非汚染河川の各底質中重金属濃度の報告値を示したが、本邦主要河川 upstream での値はアメリカの5河川平均値とはほぼ一致し、河口部でクロム、亜鉛、水銀が上流域よりも多くなっている。宇陀川水系では、カドミウムを除き他の水銀、クロム、亜鉛、鉛が全国値を上回り、長崎県の非汚染河川と著しく対照的である。しかしながら宇陀川水系においても小工場群より上流、あるいは工場群と関係のない支川ではクロム濃度が低く、工場廃水が流入する地点より下流で急激に濃度が上昇している。一方、水銀はY鉱山の排水口以下で著

しく濃度が高く、更に上流地点といえど必ずしも低値とはいえない。永長⁹⁾ は奈良県宇陀郡御杖村白髪峠 (地点8より直線距離で18 km 東) 付近の山中2カ所につき底質の分析を行い、クロムが全国値より低い3.28, 3.88 $\mu\text{g}/\text{dry-g}$ 、水銀は0.629, 0.748 $\mu\text{g}/\text{dry-g}$ と高値を報告している。すなわち宇陀川水系のクロム汚染はきわめて局地的、人為的といえるのに対して、水銀汚染は水銀鉱床という地質学的特性を反映してこの地域一帯に拡散しているといえる^{9,10)}。

河川の底質調査では、その調査目的にそった適切なサンプリングが要求される。試料の採取に当ってはその河川を代表するような地点を選ぶことが先決となるが、注意深く採取された底質であっても、採取地点の状況により礫、砂、粘土及び有機物の割合は一定しない。小林⁹⁾ らは外部から汚濁物質が流入すると、底質粒度組成の頻度分布曲線が正規分布型からはずれ、その汚濁物質由来のピークが出現すると述べているが、宇陀川水系にはそのようなピークがみられない。筆者らは篩別試料をその粒度組成から2群に大別したが、i)群は粒径の大きな区分が過半を占め、小区分が1%には満たないもので、清潔な河川上流地点の試料がこれに相当する。ii)群は前群に属さぬもので小区分、中区分の占める割合が相対的に大きい。ii)群では小区分の増大に応じて強熱減量、クロム、水銀が増加する。

一般に底質では、微細な底泥ほど水銀等の重金属で汚染されやすいといわれるが、その場合粒子本体の構成々分と粒子表面の吸着成分とに分けて考える必要がある。底質の成因からみて、粒子の本体はその地域のバックグラウンド値を反映し、吸着成分は人為汚染を含めた修飾物といえよう。しかしながら粒径の小さな底質についてそのおのおのを単独に測定することは困難である。篩別試料では粒径が小さくなるほど単位重量あたりのクロム及び水銀濃度が上昇する。いま粒径と単位重量あたりの金属濃度を両対数グラフにとると (Fig. 2), その濃度上昇は粒径が0.07~1.68 mm 範囲でほぼ直線として示され、0.07 mm 以下の粒径では更に濃度の上昇が著しい。また金属が単独に粒子表面に吸着すると仮定し

Table 6 Concentrations of Heavy Metals in Sediments ($\mu\text{g}/\text{g}$)

	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	Ni	Hg	Source
U. S. A.	17	15	68	23	—	—	—	Namminga ⁵⁾
Upper Course of River	23	12	72	17	0.46	14	0.14	Tada ⁶⁾
Mouth of River	28	30	122	17	0.51	—	0.18	Shibahara ⁴⁾
Nagasaki Pref.	33	—	49	11	0.56	—	—	Akaeda ⁷⁾
UDA River	—	30	107	20	0.18	—	1.19	Mizobuchi

て、クロム及び水銀の単位表面積当りの濃度を試算してみると、先の図とは全く逆に粒径が大きなものほど良く吸着している。これは底泥粒子が完全な球体でなく、粒径が小さくなると接触面が甚だしく増大することも関係していよう。そしてこの場合も 0.07 mm 以下の粒径で吸着能が増している。0.07 mm 以下の試料は水分含量、強熱減量が多く、その主体は有機物と考えられ、他の粒径とは異なった挙動を示すのであろう。

以上、底質粒子の金属吸着機序の解明には程遠いが、少なくとも粒度組成が底質中重金属濃度に著しい影響を及ぼすことは明らかになったといえる。したがって各研究機関から種々様々に報告される底質中重金属濃度を単純に比較することは危険であるといわねばならない。そして全国的なデータの比較といったことになれば試料のより厳密な選別が必要と思われる。底質を篩別し各々について重金属濃度を測定することは、底質の性状、成因を或程度まで考慮することであり、現行法にくらべてもたらされる情報量が格段に多くなる。とはいえその操作は可成り煩雑であって、日常検査に適しているとはいえない。筆者らは、問題地点の監視、あるいは日常検査で異常をみた場合などに汚染実態のより本質的な把握のため、随時本法の適用を推奨する。

6. ま と め

奈良県の東部山間地を流れる宇陀川水系の底質を7種類の篩を用い、篩別後重金属濃度測定を行った。工場排水によると思われるクロム、旧水銀鉱山による水銀での底質汚染が明らかとなり、特にこれら両金属は粒径が小さくなるに伴い著しく濃度が増加した。一方、底質の粒

度組成はその河川の流況をよく反映していた。

現在全国的に河川底質中の重金属濃度調査が行われているが、各試料の粒度組成が一律でないため、単純な分析結果の比較は必ずしも当を得ていない。このため特に問題とされる河川につき詳しい情報を得たいとか、全国一斉調査などに際しては、篩別底質試料を用いるようすすめたい。

なお、本論文の要旨は第36回日本公衆衛生学会 総会(昭和52年)にて発表した。

—引用文献—

- 1) 千葉県水質保全研究所；底質調査方法と解説，p. 1, 1979.
- 2) 小林節子，宇田川理；東京湾底質の粒度分布，千葉県水質保全研究所研究報告，Vol. 4, pp. 115~140, 1976.
- 3) 鎗田功等；河川，湖沼における底質のサンプリング方法について，同上，Vol. 5, pp. 11~25, 1977.
- 4) 紫原真理子他；河川底質土の重金属分布，衛生化学，Vol. 21, No. 4, pp. 173~182, 1975.
- 5) H. Namminga, J. Wilhm；Heavy metals in water, sediments, and chironomids, Jour. Water Poll. Control Fed., Vol. 49, 1725~1731, 1977.
- 6) 多田史他；全国主要河川の上流部の底質土の重金属分布，衛生化学，Vol. 24, No. 1, pp. 65~70, 1978.
- 7) 赤枝宏；微量重金属による生活環境汚染の研究，長崎医学会雑誌，Vol. 52, No. 3, pp. 189~220, 1977.
- 8) 永長久徳；大阪湾（大阪市域）沿岸における海水，底質および魚類中の水銀とクロムの挙動，日本公衛誌，Vol. 22, No. 7, pp. 377~382, 1975.
- 9) 市村國俊等；水銀鉱床による奈良県の環境汚染，第36回日本公衆衛生学会 総会 講演集（神戸），pp. 695, 1977.
- 10) 山田耕一郎，上田栄次；水銀鉱山の閉山による魚の水銀蓄積量変化，衛生化学，Vol. 24, No. 4, pp. 207~211, 1978.