

# 山梨県内における河川底質の汚染について

小林 規矩夫

沼田 一

近年、各地において河川底質調査が行なわれ、多くの調査報告がなされている<sup>1)6)</sup>。一般的に、河川底質は河川水質の全般的な経歴を表わしており、河川汚濁の指標の一つと考えられ、特に重金属汚染などの調査の場合、有力な手段となっている。従来、底質調査に際し、有害物質の定量技術の確立、底質の有害性を判断するための基準の策定、また底質の汚染度を評価する際のバックグラウンド値等は今後の課題として残されている。これらのことから、比較的、自然環境に恵まれた本県の河川底質について、その汚染の実態を把握し、かつバックグラウンド値を知る目的で、公共用水域における底質中の重金属、並びに有機物質の調査を行なった。一方、底質中の重金属成分の測定に際し問題となる、前処理方法、定量方法、並びに重金属成分の溶出試験について検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

## 調査地点並びに底質の性状

調査地点は図1にみるとおり、本県の主要河川である富士川水系の16地点と、相模川水系の4地点、計20地点について調査を進めた。また採取試料の外観及び性状につ

いては、表1に示したとおりである。

## 試料採取方法並びに試料調整方法

底質は原則として、河川の右岸、中央、左岸の3点より、約15cmまでの表層を採取、バット上で混合して異物を除き湿試料とする。湿試料を室温で約10日間、風乾し、2mmメッシュのサラン製フルイで粒子を合わせ乾試料とする。

## 試験方法

- 1) 乾燥減量：湿試料を110°Cで4時間、乾燥し、秤量。
- 2) 強熱減量：乾燥減量測定後の試料を800°C 6時間強熱し、秤量。
- 3) pH：湿試料を遠心分離し、得た上澄液について測定。
- 4) COD：湿試料について、アルカリ性過マンガン酸カリウム法<sup>7)</sup>により測定。
- 5) n-ヘキサン抽出物質：乾試料、約30gを円筒ろ紙にとり、ソックスレー抽出器でn-ヘキサ

図 1



表 1

No.	採取場所		外 観			乾燥減量 (%)	強熱減量 (%)	pH	COD (O <sub>2</sub> mg/g)	n-ヘキサ ン抽出物 (μg/g)
	河川名	採取地点	組成	色	臭気					
1	釜無川	国界橋	砂	褐黄	無	25.5	2.9	8.2	0.10	7.6
2	荒川	千秋橋	〃	黒褐	腐敗	24.7	0.7	7.0	3.03	131.5
3		二川橋	〃	褐黄	〃	24.4	0.7	7.0	1.15	88.2
4	濁川	池添橋	へドロ	黒褐	〃	29.7	3.3	7.7	11.72	232.8
5		蓬橋	〃	〃	〃	23.7	4.0	6.8	7.33	506.6
6		濁川橋	〃	〃	〃	37.4	4.4	7.2	20.51	115.9
7	鎌田川	流末	〃	〃	〃	24.3	3.3	7.6	8.45	—
8	市川大門 用大用水	流末	〃	〃	〃	31.9	4.0	7.2	10.38	403.2
9	重川	重川橋	砂	褐黄	〃	27.5	2.9	6.9	5.68	160.8
10	日川	日川橋	〃	〃	無	11.5	1.9	7.6	0.72	—
11	平等川	流末	砂泥	黒褐	無	35.4	6.7	7.4	20.40	—
12	笛吹川	亀甲橋	砂	褐黄	〃	25.6	1.0	7.7	0.66	—
13		桃林橋	〃	〃	〃	28.5	3.3	7.3	1.83	15.0
14	富士川	富士橋	砂泥	黒褐	〃	31.0	1.5	7.3	1.13	51.46
15		身延橋	〃	〃	〃	25.6	3.1	8.0	6.10	—
16		万栄橋	〃	〃	〃	30.8	3.2	7.1	3.86	160.0
17	桂川	大幡川流末	砂	褐黄	〃	30.6	1.4	7.2	0.15	11.7
18		昭和橋	〃	黒褐	〃	26.9	1.4	7.8	3.14	—
19		大月橋	〃	褐黄	腐敗	27.0	2.1	7.2	1.30	45.0
20		桂川橋	〃	灰青	無	31.8	3.1	7.2	1.51	91.2

ンを用いて抽出，n-ヘキサンを約85°Cで留去し，80°C，30分間乾燥し，秤量

#### 6) 重 金 属 類

i) Pb, Cd, Cu, Zn, Ni : 乾試料を硝酸一過酸化水素を用いて分解し，APDC-MIBK法で原子吸光度計にて定量。除鉄は6規定塩酸酸性下，MIBKにより行なった。

ii) Cr : 王水で分解後，クペロン-クロロホルム法で鉄成分を除去し，ジフェニルカルバジド法で測定。

iii) As : 硝酸一過酸化水素で分解し，塩酸ヒドロキシルアミンを加えたのち，ジエチルジチオカルバミン酸銀法により測定。

iv) Hg : 水銀分解装置に試料約10gをとり硝酸一過マンガン酸カリウム法により，分解し，還元気化循環法で測定。

7) 溶出試験 : 乾泥または湿泥，15gにそれぞれ，溶出水を加え500mlにし，ラボスターラーで6時間攪拌，その上澄液を検水として，APDC-MIBK法により測定。なお，pHの調整は塩酸を用いて行なった。

#### 調査結果並びに考察

分析方法中，前処理方法として，硝酸一過酸化水素法，王水法，過塩素酸法，また除鉄の有無の影響等の比較検討結果は表2に，さらに，底質中重金属汚染成分の調査結果は表3に，溶出試験の結果については表4，5に示した。

##### 1) 分析方法について

i) Pb, Cd, Cu, Zn, Ni : 底質中の重金属成分の測定に際し，地球化学的な総量を知りたい場合と，公害に関係した汚染を把握したい場合とでは当然前処理方法

表 2 底質土壌分析法の比較成績値

抽出法	成分		Pb ppm		Cd ppm		Cu ppm		Zn ppm		Ni ppm	
	除鉄前	後	除鉄前	後	除鉄前	後	除鉄前	後	除鉄前	後	除鉄前	後
APDC-MIBK	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3例平均)	16.01	19.31 (1.14~1.28) **	0.23	0.23 (0.92~1.05) **	33.20	46.29 (1.28~1.48) **	94.27	97.42 (0.82~1.21) **	18.01	25.41 (1.27~1.60) **	
		14.48	18.19 (1.14~1.39) * 0.94	0.26	0.30 (0.81~1.50) * 1.30	35.12	50.76 (1.39~1.53) * 1.10	75.39	86.93 (1.07~1.25) * 0.89	19.16	34.70 (1.62~2.22) * 1.37	
		8.97	13.86 (1.39~1.80) * 0.72	0.22	0.21 (0.79~1.21) * 0.91	34.12	49.97 (1.43~1.46) * 1.08	82.89	91.30 (1.07~1.25) * 0.94	17.81	29.09 (1.50~1.79) * 1.14	
APDC-MIBK	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5例平均)	—	15.83	—	0.20	44.14	—	—	—	—	23.42	
DDTC-n-Butylacetate	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5例平均)	11.69	12.50 (0.77~2.47)	0.20	0.21 (0.88~1.39)	41.02	43.30 (1.00~1.24)	—	—	22.18	22.11 (0.96~1.17)	
APDC-MIBK/DDTC-n-Butylacetate		—	0.99—1.63	—	0.78—1.39	—	0.97—1.09	—	—	—	0.97—1.15	

( ) .....除鉄後 ppm / 除鉄前 ppm \* .....\*\* を 1.00としたときの濃度比



表 3 底質中の重金属含有量 (平均値)

( $\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$ )

地点No.	調査回数	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Hg
1	2	8.80	0.15	24.50	45.00	17.00	14.80	2.18	0.05
2	1	2.55	0.04	9.84	27.52	4.59	4.30	1.02	—
3	2	3.46	0.05	10.90	38.17	5.67	4.36	1.09	0.02
4	1	23.88	0.33	66.50	278.97	20.55	16.68	1.73	—
5	1	25.44	0.41	86.96	223.67	33.15	22.64	2.13	0.20
6	3	25.84	0.61	91.23	223.54	27.14	44.82	13.56	0.19
7	1	9.64	0.42	—	—	—	9.77	3.42	0.09
8	1	20.37	0.27	32.11	229.40	21.10	26.76	4.13	0.25
9	2	7.25	0.12	37.50	67.50	5.75	6.25	1.85	0.01
10	1	3.73	0.09	—	—	—	6.78	1.13	0.02
11	1	16.10	0.29	34.83	92.88	19.50	15.48	10.45	0.12
12	1	7.86	0.16	15.24	64.48	6.88	6.00	4.50	0.01
13	3	3.21	0.09	25.00	52.61	6.22	8.17	3.96	0.02
14	4	4.61	0.05	17.54	34.28	8.05	6.41	2.92	0.03
15	1	5.72	0.09	—	—	—	11.65	2.30	0.03
16	2	14.00	0.19	57.15	67.50	21.25	21.25	2.85	0.07
17	2	23.42	1.48	235.32	522.52	11.89	8.51	5.65	—
18	1	11.69	0.20	38.08	73.71	25.55	12.30	1.53	0.05
19	2	5.35	0.22	27.05	103.68	23.10	6.09	2.15	0.07
20	3	18.29	0.31	51.76	104.74	32.32	15.87	4.30	0.16
最高値	地点No.	6	17	17	17	5	6	6	8
	$\mu\text{g/g}$	25.84	1.48	235.32	522.52	33.15	44.82	13.56	0.25
中央値	$\mu\text{g/g}$	9.22	0.20	34.83	73.71	20.55	10.71	2.52	0.05

表 4 pH 6.0 における金属溶出 (乾泥)

地点 No.	溶出金属	Pb	Cd	Cu	Ni	Zn
4	含有量 $\mu\text{g/g}$	23.88	0.33	66.50	20.55	278.97
	溶出量 $\mu\text{g/g}$	0.44	0.03	0.11	1.80	11.22
5	含有量 $\mu\text{g/g}$	25.44	0.41	86.96	33.15	223.67
	溶出量 $\mu\text{g/g}$	0.22	0.07	0.38	7.00	15.54
6	含有量 $\mu\text{g/g}$	20.31	0.69	63.58	21.19	105.96
	溶出量 $\mu\text{g/g}$	0.61	0.03	0.23	0.23	2.50
	平均溶出率 %	1.9	10.2	0.3	10.3	4.4
1	含有量 $\mu\text{g/g}$	8.80	0.60	24.50	17.00	45.00
	溶出量 $\mu\text{g/g}$	0	0	0.03	0	0.18
	溶出率 %	0	0	0.1	0	0.4
19	含有量 $\mu\text{g/g}$	5.35	0.10	27.05	23.10	103.68
	溶出量 $\mu\text{g/g}$	0	0	0.12	0.15	1.5
	溶出率 %	0	0	0.4	0.7	1.5
20	含有量 $\mu\text{g/g}$	15.53	0.24	59.46	44.38	129.57
	溶出量 $\mu\text{g/g}$	0.31	0	0.71	0.15	3.8
	溶出率 %	2.0	0	1.2	0.3	2.9

表 5 各液性条件下における金属溶出

(湿泥)

地点 No.	溶出条件	Pb	Cd	Cu	Ni	Zn	As	Cr	
6	含有量 $\mu\text{g/g}$	36.60	0.51	60.49	46.83	243.9	11.29	22.31	
	溶出率 %	蒸留水	1.1	8.6	2.0	17.5	—	0.2	—
		pH 5	0.9	10.7	2.0	23.5	26.9	—	0
		pH 3	1.5	22.9	12.3	34.2	38.4	3.3	0
		pH 1	49.0	63.5	57.2	51.1	65.2	11.1	25.5
11	含有量 $\mu\text{g/g}$	16.10	0.29	60.68	19.50	92.88	10.45	15.48	
	溶出率 %	蒸留水	4.1	8.4	1.0	3.1	—	0.9	—
		pH 5	0.9	8.0	0.4	1.4	2.8	—	0
		pH 3	3.5	22.7	0.9	5.3	5.5	4.9	0
		pH 1	35.3	90.6	26.9	12.0	26.7	14.8	10.0
20	含有量 $\mu\text{g/g}$	27.36	0.56	104.43	45.05	239.62	5.28	22.55	
	溶出率 %	蒸留水	2.6	1.6	0.8	2.1	—	1.1	—
		pH 5	0.6	2.3	0.2	0.4	1.3	—	0
		pH 3	4.2	50.0	1.7	6.4	11.3	0	0
		pH 1	80.1	101.5	48.2	13.4	39.6	6.6	15.4



が異なる。津山ら<sup>9)</sup>は底質汚染の有無あるいは、その程度を判断する観点に立った場合、鉍酸処理により遊離する金属イオンを対象とすべきであり、王水を使用する湿式法は、比較的安定な結果が得られることを報告している。我々は今回、硝酸一過酸化水素法<sup>9)</sup>を採用したが、高橋ら<sup>10)</sup>は土壌分解法の検討の中で、過塩素酸法、低温灰化法、と共に検討した結果、硝酸一過酸化水素法はPb、Cd、As、Znの分解には使用できるが、Cuは不可能であるとしている。しかし、我々が検討した結果は表2にみるごとく、分解方法による差異より、むしろ鉄成分除去の有無が測定値に大きな影響を与え、特にPb、Cu、Ni成分においてこの傾向が著しかった。

原子吸光法による底質中重金属成分の測定に関する報告は多くなされている<sup>11, 12)</sup>。今回、DDTC-酢酸n-ブチル法<sup>13)</sup>とAPDC-MIBK法とを比較した結果、表2に示したとおり、後者のAPDC-MIBK法は、前者に比べ、やや高い成績値を示すことが観察されている。

ii) Cr: 本県は水晶加工の際広く用いられているクロム研磨剤、また酸性媒染剤として使用されている染色排水等によるクロム汚染が予想される。前者のクロム研磨剤(クロムグリーン  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )をアルカリ熔融法<sup>13)</sup>と王水分解法とで測定した結果、アルカリ熔融法で3.75%、王水分解法で2.85%がCr量として測定され、5%塩酸処理では0.05mg%の値を与えたと過ぎなかった。

## 2) 測定結果について

乾燥減量、強熱減量、COD、並びにn-ヘキサン抽出物質については、表1に示したとおり、都市排水等の流入地点(甲府市のNo.2, 3, 4, 5, 6, 富士吉田市のNo.18)において、有機物質による底質汚染が観察される。これらの中央値である、COD 3.08  $\text{O}_2$  mg/g、n-ヘキサン抽出物質 103.6 mg/kg以上の成績を示した地点は河川水の調査結果においても、BODは一般的に高い成績を示しており、地点No.6は、最高56.4 ppm、平均15.1 ppm、No.8は製紙排水等の影響により、平均30 ppmとなっている<sup>14)</sup>。

重金属成分についてみた場合、表3に示したごとく、各成分中最高値を示した地点として、PbはNo.6の25.84  $\mu\text{g/g}$ 、Cd、Cu、ZnはNo.17の1.48  $\mu\text{g/g}$ 、235.32  $\mu\text{g/g}$ 、522.52  $\mu\text{g/g}$ 、NiはNo.5の33.15  $\mu\text{g/g}$ 、Cr、AsはNo.6の44.82  $\mu\text{g/g}$ 、13.56  $\mu\text{g/g}$ 、HgはNo.8の0.25  $\mu\text{g/g}$ である。すなわち、底質の重金属汚染を示した地点としては、相模川水系では、No.17の銅、亜鉛、鉍山の排水流入地点が、富士川水系では、本県特有の零細な企業が集中し、都市排水として流入している地点、No.4, 5, 6が挙げられる。また温泉水の影響と考えられる高いAs濃度を示した地点No.11、および製紙排水等が集中しているNo.8の地点でも同様に底質汚染が観察され

ている。

Crに関しては、王水による分解法の成績値を採用したが、先に述べた理由で、アルカリ熔融法と比較したところ、底質中の平均濃度は、王水分解法で13.91  $\mu\text{g/g}$ 、アルカリ熔融法で36.10  $\mu\text{g/g}$ と、前者は後者に比べ平均41.9%と低い成績であった。アルカリ熔融法の場合、Cr量の最高値はNo.20の70.40  $\mu\text{g/g}$ ついでNo.18の59.85  $\mu\text{g/g}$ 、No.6の58.56  $\mu\text{g/g}$ と水晶加工、染色排水等の影響が考えられる地点が高濃度を示した(表6)。

本県の底質汚染状況を図2で見ると、一部の地点を除きTaylorら<sup>15)</sup>の報告による土壌中のバックグラウンド値に比べ、比較的底質汚染は少ないといえる。しかし、富士川水系の場合、No.14, 15, 16とまた相模川水系ではNo.18, 19, 20と下流に移行するに従って底質中の重金属成分が増加することは、今後注目してゆく必要があると考えられる。

## 3) 溶出試験について

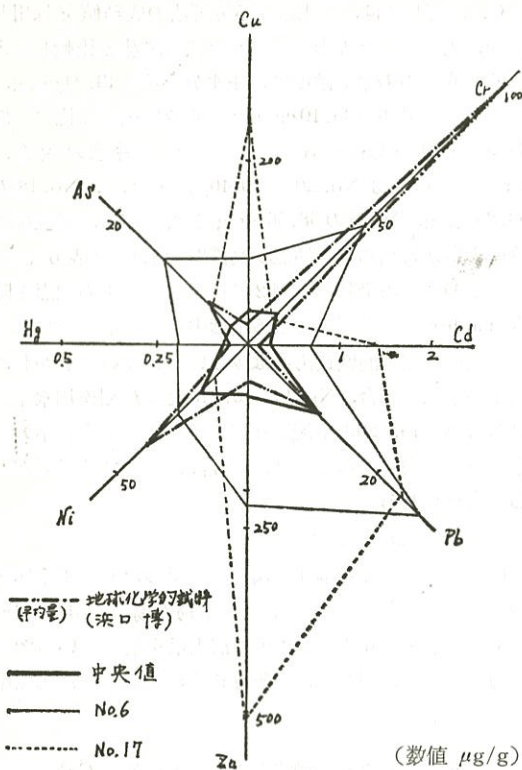
底質等の有害性を論ずる場合の一手段として重金属成分の溶出が問題とされ、産業廃棄物の場合、pH 5.8~6.3の条件下で6時間攪拌後の溶出量を論じている<sup>16)</sup>。一方、底質等に関しては、飯塚ら<sup>17)</sup>により、液漂汚泥中

表6 アルカリ熔融法と王水法の比較 (Cr)

地点 No.	アルカリ熔融法 (A)	王水法 (B)	(B)/(A) %
1	21.78	18.04	82.83
3	19.02	6.97	36.65
6	58.56	22.33	38.13
7	49.63	9.77	19.69
9	19.82	7.71	38.90
10	17.18	6.78	39.46
11	40.87	15.48	37.88
12	13.60	6.00	44.12
13	18.66	10.17	54.50
14	25.10	11.62	46.29
15	32.03	11.65	36.37
16	42.94	26.17	60.95
18	59.85	12.30	20.55
19	52.04	21.03	40.41
20	70.40	22.56	32.05
平均	36.10	13.91	41.92



図 2



の重金属成分の海水中への移行について、また津山<sup>18)</sup>は諸条件下における再溶出の問題について詳細に検討がなされている。今回の条件下における測定結果(表4, 5)を見ると、pH6.0並びに蒸留水を溶出水とする乾泥中の溶出量は、それぞれ採取地点によって異なった傾向を示し、No. 4, 5, 6の底質汚染が進行している地点はNiが最も多く、ついでCd, Zn, Pb, Cu, 順に溶出量の減少がみられる。また、重金属成分は、pH 3以下で溶出量は著しく上昇し、特にこの傾向は、Cd, Cu, Ni, Zn, Asにおいて観察され、一方、CrはpH 1以下の条件下で溶出量の増大が見られる。この場合、自然環境において、pH 値の異常による溶出量の増大は現在予想されないが、自然環境下においても平衡濃度に達するまで底質中の重金属成分の溶出の進行が知られている現在<sup>19)</sup>、今後底質汚染による影響を論ずる場合、この点に関しても考慮すべきことが要求されよう。

### ま と め

山梨県内の公共用水域中、富士川水系16地点、相模川水系4地点の底質成分について調査した結果、次の結論を得た。

1) 重金属汚染が観察される地点は、甲府市の都市排

水が流入している濁川流域および鉾山排水、あるいは温泉水に起因すると考えられる大幡川流域並びに平等川流域、また製紙排水の流入する市川大門用水路であり、各成分の最高濃度値はPb 25.84 $\mu\text{g/g}$ , Cd 1.48 $\mu\text{g/g}$ , Cu 235.32 $\mu\text{g/g}$ , Zn 522.52 $\mu\text{g/g}$ , Ni 33.15 $\mu\text{g/g}$ , Cr 44.82 $\mu\text{g/g}$ , As 13.56 $\mu\text{g/g}$ , Hg 0.25 $\mu\text{g/g}$ であった。

2) 本県における重金属成分の中央値はそれぞれ、Pb 9.22 $\mu\text{g/g}$ , Cd 0.20 $\mu\text{g/g}$ , Cu 34.83 $\mu\text{g/g}$ , Zn 73.17 $\mu\text{g/g}$ , Ni 20.55 $\mu\text{g/g}$ , Cr 10.71 $\mu\text{g/g}$ , As 2.52 $\mu\text{g/g}$ , Hg 0.05 $\mu\text{g/g}$ であり、汚染の進行は比較的少ないと考えられるが、河水系共に、下流に進むに従って、重金属成分の濃度の上昇が観察されている。

3) 重金属成分の測定に際し、硝酸一過酸化水素法、王水法、過塩素酸法による分解方法について比較検討した結果、分解方法による差異より、鉄成分の存在が測定値に、より大きい影響を与えることを知った。Cr測定に際し、王水法はアルカリ熔融法に比し低値を示し、後者の平均41.9%に過ぎなかった。

4) 重金属成分の溶出は、底質の種類により異なった傾向が見られるが、一般的にpH 6あるいは、蒸留水を溶出水に用いた場合、Ni > Cd > Zn > Pb > Cuの順に溶出量は減少し、またNi Cd Zn Pb Cu Asの各成分はpH 3以下で、CrはpH 1以下で溶出量が増大することが観察された。

(本報の一部は1973年第10回全国衛生化学技術協議会総会に発表した)

### 参 考 文 献

- 1) 多田 史ほか：衛生化学, 19, 26 (1973)
- 2) 伊藤和男ほか：名古屋市公害研究所報, 1, 69 (1972)
- 3) 鎗田 功ほか：千葉県衛生研究所報, 20, 199 (1971)
- 4) 北村寿郎ほか：徳島県衛生研究所報, 11, 103 (1972)
- 5) 永井勉夫ほか：大阪府公害監視センター所報, 4, 91 (1972)
- 6) 牧 幸男ほか：水処理技術, 12, (4), 31(1971)
- 7) 水利科学研究所編：水質汚濁の調査法, 108 (1971) 地人書館
- 8) 津山明宣ほか：名古屋市公害研究所報, 1, 65 (1972)
- 9) 神奈川県公害センター監修：公害関係の分析方法と解説, (1972) 神奈川県弘済会
- 10) 高橋陽子ほか：仙台市衛生研究所報, 3, 281 (1970~1971)

- 11) 伊藤和男ほか：名古屋市公害研究所報，1，69 (1972)
- 12) 菅野三郎ほか：衛生化学，17，24 (1971)
- 13) 環境庁水質保全局：底質調査方法 (1973)
- 14) 大木 学ほか：山梨県立衛生研究所報，16，25 (1972)
- 15) 浜口 博：超微量成分分析 I，地球化学の試料，

9 (1970) 産業図書

- 16) 総理府：廃棄物の処理及び清掃に関する法律，施行令，第5号 昭和48年2月17日
- 17) 飯塚貞男：第9回全国衛生化学技術協議会総会講演 (1972)
- 18) 津山明宣ほか：名古屋市公害研究所報，1，45 (1972)