



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	豊平川における水質および底質中重金属の挙動と解析
Author(s)	坂井, 宏光; 新岡, 正; 藏崎, 正明 他
Citation	北海道大学大学院環境科学研究科邦文紀要, 3, 61-80
Issue Date	1987-08-17
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37079
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_61-80.pdf



豊平川における水質および底質中重金属の挙動と解析*

坂井 宏光¹⁾ 新岡 正 藏崎 正明
小島 豊 佐々木胤則²⁾ 斎藤 和雄³⁾

北海道大学大学院環境科学研究科環境医学講座

1) 室蘭工業大学工学部化学工学科

2) 北海道教育大学教育学部札幌分校養護教育学科

3) 北海道大学医学部衛生学教室

Studies on Behaviour of Heavy Metals in Water and Sediments in the Toyohira River, and Assessment of Water Pollution

Hiromitsu Sakai¹⁾ Tadashi Niioka Masaaki Kurasaki
Yutaka Kojima Tanenori Sasaki²⁾ and Kazuo Saito³⁾

Department of Environmental Medicine, Graduate School of Environmental
Science, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

1) Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Muroran
Institute of Technology, Muroran 050, Japan

2) Department of School Health, Sapporo College Hokkaido University
of Education, Sapporo 064, Japan

3) Department of Hygiene and Preventive Medicine, Hokkaido University
School of Medicine, Sapporo 060, Japan

I. 緒 言

近年、広範な経済活動が工業化、都市化を促進し、生態系に大きな影響を与えている。特に、重金属による環境汚染、例えば鉛では多くの自動車加鉛ガソリンを使用したために、排気ガス中の鉛が世界中を広く汚染した。このことを Patterson¹⁾ および Murozumi ら²⁾ は極地の雪氷中鉛の分析によって証明している。他にも、水俣病³⁾ やイタイイタイ病^{4),5),6)} のように、水銀やカドミウムによる悲惨な病害が発生し、現在なお有害重金属による農用地の土壌汚染^{7),8),9)}、有機水銀による第二、第三の水俣病および亜鉛精錬工場付近の農村に多発しているという指曲がり病、カドミウムが原因と推定される腎障害なども一部に見られ、人体被害に対する不安が存在している。

一方、多くの人間が居住する都市の河川は、銅、亜鉛、鉛等多種類の重金属で汚染されている^{10),11)}。粒子態あるいはイオンとして河川に流入した重金属は、不溶性のものは沈降し、底質を汚染し、可溶性のものは海城へ流出していると考えられている。しかし、河川のような流水系での重金属等による汚染機構^{12),13)}は充分には解明されていない。このように、都市河川における重金属の汚染機構の解明および分析には難しい問題が含まれているが、環境科学的対応が益々必要とされるものと考えられている。

本研究では、札幌市の主要な水源となっている豊平川本流における重金属の挙動を、水質および粒径別底

* 積雪寒冷地域の都市化に伴う環境変動の動態的研究 (代表 伊藤浩司) [5]

質を中心に分析し総合的な解析を試みた。

II. 研究方法

1. 豊平川水系の概況について^{14),15)}

Fig. 1 に示すごとく、豊平川は市の南西、小漁岳付近にその源を発し、真駒内川、月寒川、厚別川などの大小の支流を合せ、市街地を北流し、石狩川に合流する流路延長が72.5 km におよんでいる。しかも、豊平川水域の流域面積は904.8 km²で、札幌市の面積の80%を占めている。

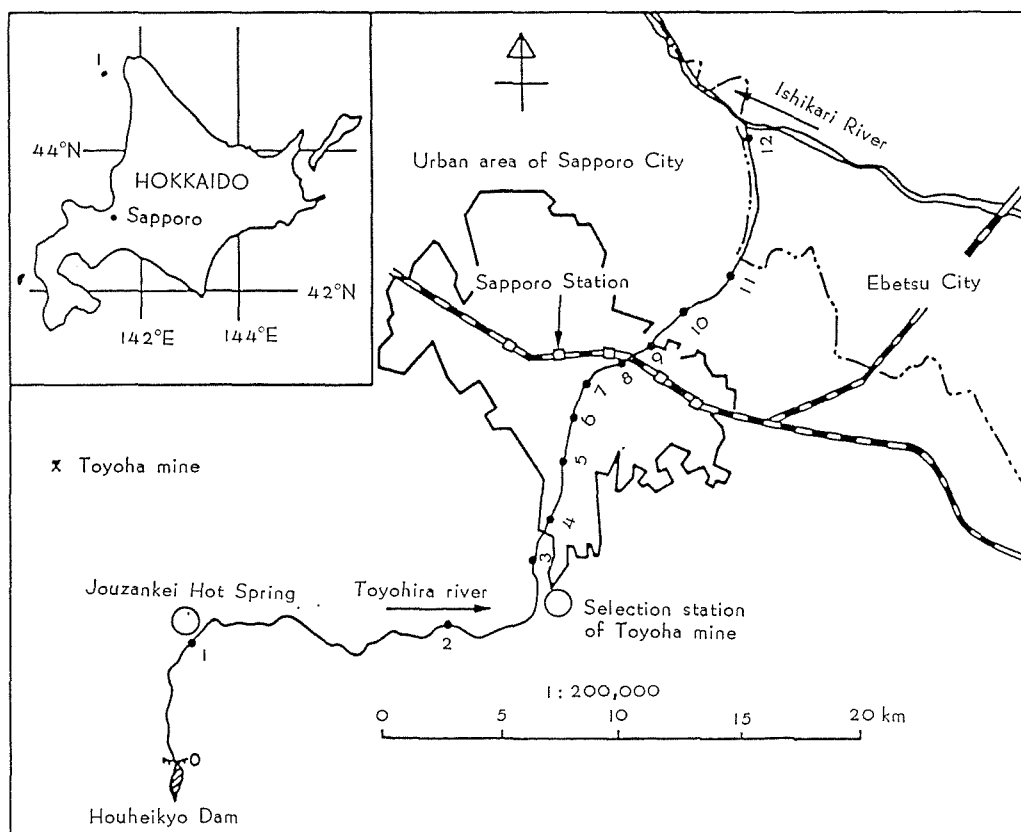


Fig. 1. Sampling sites along the Toyohira River.

札幌市における河川汚濁は主に、生活関連排水による有機性汚濁であるとされている。豊平川における汚染源は、上流の豊羽鉱山、定山溪温泉、熊牧場などがあげられているが、支流河川の主要汚染源のほとんどは家庭雑排水などの生活関連排水である。

2. 試料とサンプリング方法^{16),17),18)}

河川水の水質は、その流域の地理的、地質的条件によって異なり、また降雨、降雪などの気象条件および各種用水の取水、生活関連排水、工場排水の流入、河川工事などの人為的条件によっても著しく変化する。しかも、これらの諸条件の多くは経時的に変化している。また、河川は多くの小河川が合流して形成されているから、これら小河川流域での諸条件の変化によっても変動を受けている。

このように河川の水質および底質に影響する条件が非常に多いので、これらを考慮して、採取時期、採取地点および採取方法を次のように定めた。

1) 採取時期

試料の採取日は、採取日前に晴天がつづき、水質が安定している平水時期を選んだ。

河川水および底質試料の採取時期は、Table 1 に示すごとくである。

Table 1. Date of Sampling Water, Sediments and Snow

Date		Sample
July 27,	1981	Sediments
November 29,	1981	Water, Sediments
March 4,	1982	Water, Snow
April 22,	1982	Water, Sediments
July 28,	1982	Water, Sediments

2) 採水地点

採水地点は、次の (1)~(4) を考慮して選定した。

(1) 利水地点

(2) 主要な汚濁水が河川に流入する前の地点および流入した後、充分混合する地点

(3) 支流が合流する前の地点および合流後十分混合する地点

(4) その他必要に応じて設定する地点

具体的な採取地点は Fig. 1 に示すごとくであり、上流の豊平峡ダムを基点とし、この点を含めて石狩川に合流する最下流地点まで (総延長 48.6 km) の 13 地点である。また各々の試料採取地点名は Table 2 に示した。

Table 2. Sampling Sites along the Toyohira River

Sampling Site	Place Name	Distance (km)
No. 0	Houheikyou Dam	0
No. 1	Nishiki Bridge	6.6
No. 2	Jyugoshima Park	20.2
No. 3	Monami Bridge	25.0
No. 4	Moiwa Bridge	28.2
No. 5	Minami 22-Jo Bridge	31.0
No. 6	Minami 7-Jo Bridge	33.5
No. 7	Ichijo O-hashhi Bridge	34.7
No. 8	Azuma Bridge	35.8
No. 9	Kanjyo Kita O-hashhi Bridge	38.0
No. 10	Hosui O-hasih Bridge	39.6
No. 11	Kariki O-hashhi Bridge	41.6
No. 12	Mouth of the river	48.1

3) 採取方法

(1) 河川水試料は、予め脱金属塩処理したポリエチレン容器 (500 mℓ) を用い、河川の右岸部から底質や周囲からの影響が入らないように注意深く採水した。

なお、採水は、原則として表面から 2 割の深度において、容器を直接用いて、河川水で 2, 3 回ゆすいだ後、行った。

(2) 底質試料は、原則として採水地点の両岸部から採取した。採泥は採水河川の性状を反映すると思われる軟泥質部分の表層約 5 cm を採取した。

採泥器具は、プラスチック製のヒシヤクで直径約 10 cm、深さ 6 cm のものを使用した。

底質試料は、この採泥器具を用い、同一地点の少くとも 3 箇所以上から採取し (約 1 kg)、ポリエチレン袋で実験に供するまで保存した。

3. 分析 方法^{19),20)}

1) 河川水試料の分析

(1) 前 処 理

採水した河川水は、ただちに研究室に持ち帰り、pH を測定した後、1 ℓ 当り 10 mℓ の有害金属測定用塩酸を加え、pH を 1 以下に調整した。一夜放置後、東洋濾紙 No. 5 c で濾過し、不溶性成分を除去して、予め脱金属塩処理したポリエチレン容器 (300 mℓ) に保存した。

(2) 河川水中の重金属測定方法

重金属の測定はゼーマン型原子吸光分光光度計 (日立 170-70 型) を使用した。試料をエッペンドルフのマイクロビペットを用いて、10 μ ℓ を直接カップ型キューベットに注入し、直接検量線法または標準添加法により重金属濃度を測定した。

測定重金属はマンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、クロム (Cr)、鉛 (Pb) およびカドミウム (Cd) の 6 元素である。直接法で検出限界以下であった Cu, Pb, Cr, Cd は試料をケルダールフラスコを用いて、10 倍に加熱濃縮後、測定に供した。検量線はいずれの重金属も相関係数 $r=0.999$ 以上の直線性を有した。

2) 底質材料の分析

(1) 前 処 理

a) フルイ 篩 分 け

重金属の分析に供した試料は、採取後 2~3 週間、室温で風乾後、通常粒径 2 mm のフルイを通過したものを用いた。2 mm 以上のものは小石、植物体、ゴミなどを多く含むため、分析対象から除外した。これを更に、Table 3 に示すクラス分けを行った (以下、これを簡別底質試料とする)。

フルイは、金属性不純物の影響を受けない、ペルロン製フルイ (内径 192 mm、深さ 45 mm) を使用した²¹⁾。

b) 粒 度 分 布

試料はフルイで Fraction aa~d の各クラスにフルイ分け、各々の重量を測定し粒度分布を求めた。

各試料の粒度組成の例を Table 4 に示した。

c) 水分含有量

水分は常法により、105°C で試料を乾燥し、恒量になるまで繰返し乾燥した。そして、元の試料の重量と恒量値との差を水分含有量とした。一例として、Table 5 に 1981 年 7 月の底質試料中の水分含有量を示した。

d) 王水-過塩素酸法¹⁹⁾

試料 1~2 g を精秤し、トルビーカー (200 mℓ) に入れた。有害金属測定用の硝酸 5 mℓ と塩酸 15 mℓ を加え、時計皿でふたをしてホットプレート上でゆっくりと加熱分解した。反応が終了した後、過塩素酸 20 mℓ を加え、再びホットプレート上で加熱分解した。内容物がシロップ状になるまで加熱を続けた後、ビーカーをホットプレート上からおろして放冷した。その後、ビーカーの内壁を少量の蒸留水で洗ったのち、ホットプレート上に乗せて加熱し、過塩素酸の白煙が発生してから、さらに 10 分間加熱し、白煙を充分に発生させた後、

Table 3. Fractionation Range of Sediments

Fraction	Size Range (μ m)	[mesh]
aa	>1680	(> 10)
a	1680-810	(10- 20)
b	810-460	(20- 100)
c	460- 71	(100- 200)
d	71>	(200>)

Table 4. Particle Size Distribution of the Toyohira River (July, 1982) (%)

Station No.	Fraction (μm)				
	a a >1680	a 1680-810	b 810-460	c 460-71	d 71>
0	13.1	9.5	62.7	11.3	3.4
1	23.0	37.1	38.6	0.9	0.4
2	63.6	21.4	14.0	0.6	0.4
3	69.4	21.0	8.2	0.7	0.6
4	58.4	13.8	21.9	3.1	2.8
5	12.1	10.3	46.5	17.9	13.1
6	40.9	19.9	34.8	2.9	1.6
7	52.8	19.1	23.8	2.6	1.7
8	30.6	19.5	41.8	5.5	2.5
9	2.0	8.3	54.9	25.3	9.5
10	0.1	0.2	46.0	41.9	11.9
11	3.2	2.7	46.6	38.7	8.8
12	0.1	0.0	60.7	20.0	19.2

Table 5. Water Contain in Sediment (July, 1981) (%)

Fr.	Station Number												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a	3.48	3.52	3.56	1.08	1.62	2.64	1.46	1.02	1.27	1.32	—	0.38	4.16
b	2.40	2.59	2.89	1.44	1.08	1.31	1.30	1.33	1.30	1.11	2.53	2.59	1.73
c	2.10	2.51	1.54	1.15	1.94	1.96	1.62	2.15	1.79	1.67	2.57	2.47	1.97
d	2.25	1.94	3.13	0.82	3.46	3.01	2.78	2.92	2.89	3.09	3.33	3.18	2.81

ビーカーをホットプレートからおろし、室温まで冷却した。次に、0.1 N-塩酸 20 ml を加えて静かに加熱し、溶解させた。沈殿物が沈降するのを待って、東洋濾紙 No. 5 c で濾過した。濾液は 100 ml のメスフラスコに集めた。ビーカー中の残留物および濾紙を少量の 0.1 N-塩酸を加えて 100 ml メスフラスコの標線までうすめ、これを試料溶液とした。

Cr を対象とするときは、過塩素酸による酸化で Cr が揮散するため、代わりに塩酸を用いる必要があるとの報告もあるが²²⁾、前述の方法で調整した Cr の添加・回収実験の結果、Cr の損失がほとんど認められなかった。今後、検討の余地はあるが、一応の問題はないものとして Cr も他金属と同一の方法で測定した。

(2) 底質試料中の重金属測定法

重金属の測定は、日立原子吸光分光光度計 207 型を用い、検量線または標準添加法で定量した。

測定重金属は Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd の 6 元素であるが、直接法で検出限界以下であった Cd は日立ゼーマン型原子吸光分光光度計を用いて、適宜 0.1 N-塩酸で 1~10 倍に希釈して測定した。フレイムはエアースチレンフレイムを用いた。検量線はいずれの重金属も相関係数 $r=0.999$ 以上の直線性を有した。

III. 結 果

1. 河川水中重金属濃度

豊平川本流における水質の pH は 6.6~7.5 とほぼ中性域にあった。各種重金属の挙動は以下のごとくである。

(1) マンガン (Mn)

Fig. 2 に Mn の水質中濃度分布を示した。Mn 濃度は、地点 0 の豊平峡ダム (以下、ダムとする) から約 25 km 下流の地点 3 で著しく高濃度になり、以降約 10 km 下流まで減少し、ほぼ一定レベルの濃度に達し、その後やや上昇傾向があることが観察された。

季節的变化を見ると、4 月を除いてほぼ同様の濃度分布パターンが認められた。また、4 月は融雪期に当たり、河川は急激な増水による影響で地点 3 のピークが他の時期に比べ、極端に低くなったものと思われる。

Fig. 3 に各地点の Mn 濃度の 4 測定値の平均値 $\pm$ S.E. を示した。以上から、特に、地点 3, 4 において Mn 濃度の季節的変動の大きいことが認められた。

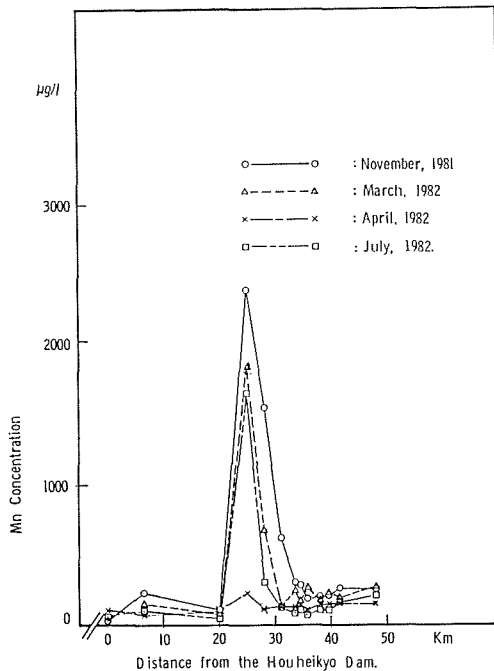


Fig. 2. Distribution of Mn Concentration in Water in the Toyohira River.

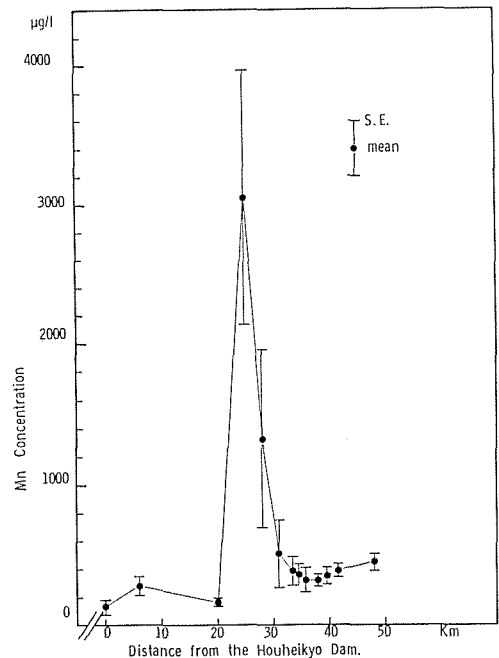


Fig. 3. Distribution of Mn Concentration in Water in the Toyohira River.

(2) 亜鉛 (Zn)

Fig. 4 に Zn の水質中濃度分布を示した。Zn 濃度の分布は Mn と同様、ダムから約 25 km 下流の地点 3 で著しく高値を示し、以降約 10 km 下流まで減少し、ほぼ一定レベル濃度に達した。

Fig. 5 に各地点の Zn 濃度の 4 測定値の平均値 $\pm$ S.E. を示した。Zn 濃度の季節的变化は、Mn と同様の濃度分布パターンを示していることが認められた。

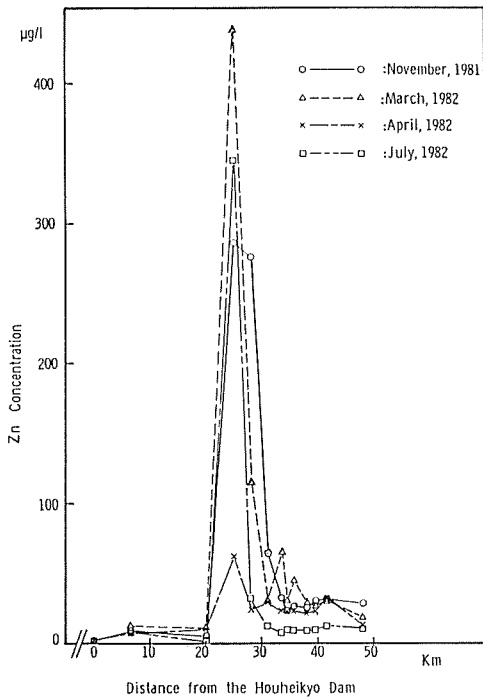


Fig. 4. Distribution of Zn Concentration in Water in the Toyohira River.

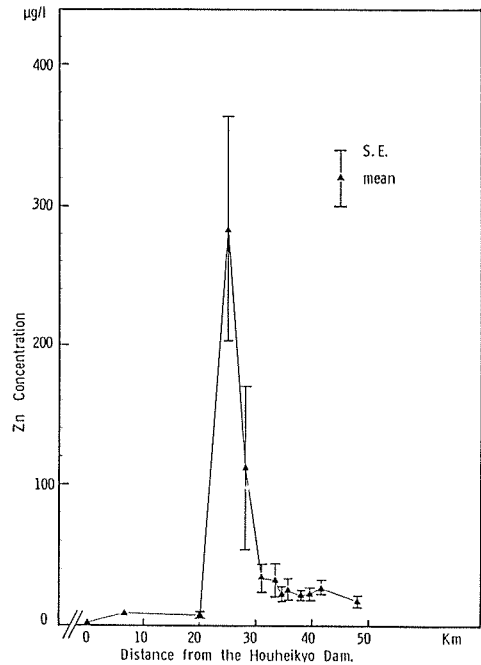


Fig. 5. Distribution of Zn Concentration in Water in the Toyohira River.

(3) 銅 (Cu)

Fig. 6 に Cu の水質中濃度分布を示した。Cu 濃度の分布は、ダムの下流約 6.6 km の地点 1 で、比較的高値になっていることが認められた。それ以降の Cu 濃度は、ほぼ $1.5 \sim 3.0 \mu\text{g}/\ell$ の幅の濃度分布を示していることが観察された。

Fig. 7 に各地点の Cu 濃度の 4 測定値の平均値 $\pm$ S.E. を示した。

(4) クロム (Cr)

Fig. 8 に Cr の水質中濃度分布を示した。

Fig. 9 に各地点の Cr 濃度の 4 測定値 $\pm$ S.E. を示した。

(5) 鉛 (Pb)

Fig. 10 に Pb の水質中濃度分布を示した。Pb 濃度分布は Cu と似た濃度分布傾向を示し、地点 1 で比較的高値のピークが認められた。

Fig. 11 に各地点の Pb 濃度の 4 測定値の平均値 $\pm$ S.E. を示した。1982 年 7 月の Pb 濃度が、地点 1 と 11 で特異的に高値を示したために両端の地点での変

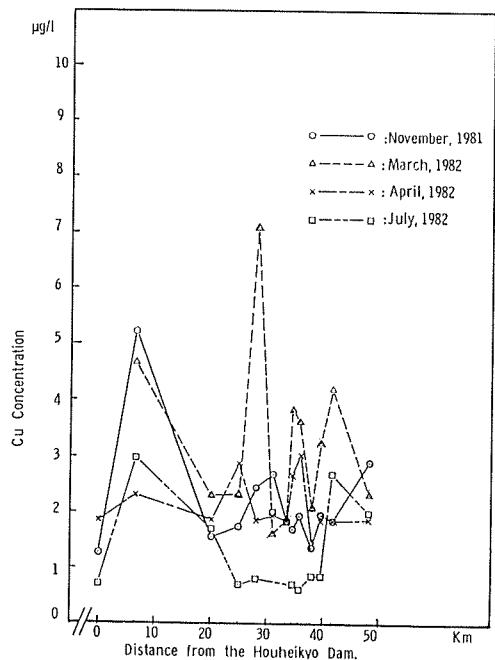


Fig. 6. Distribution of Cu Concentration in Water in the Toyohira River.

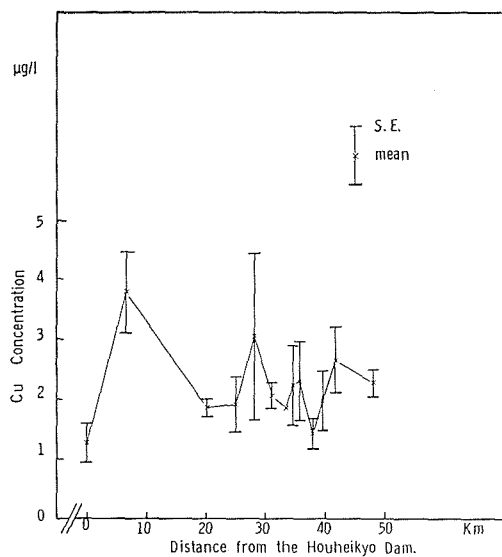


Fig. 7. Distribution of Cu Concentration in Water in the Toyohira River.

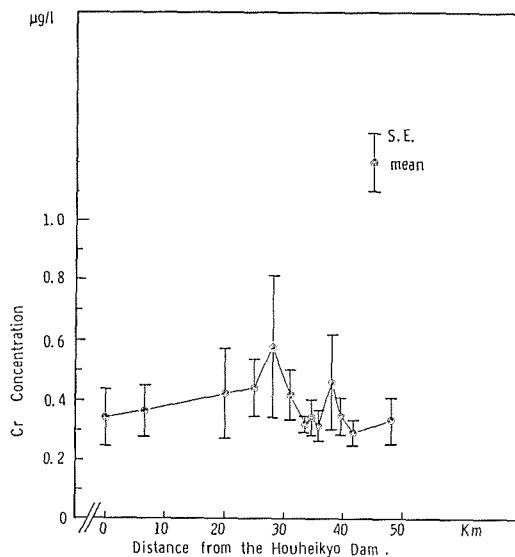


Fig. 9. Distribution of Cr Concentration in Water in the Toyohira River.

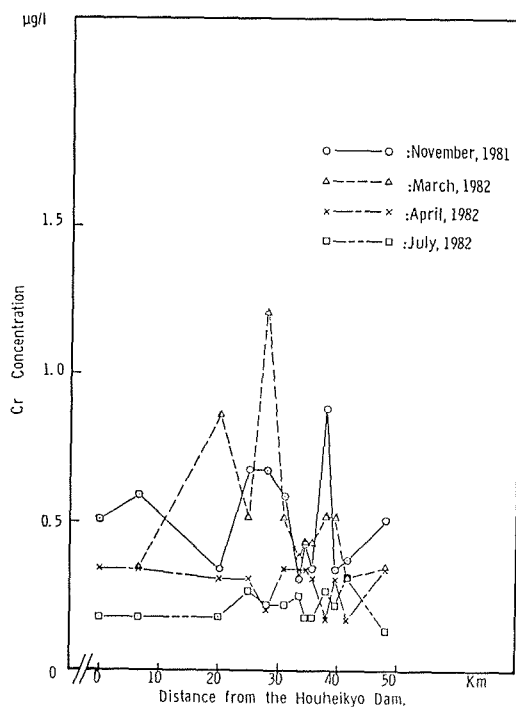


Fig. 8. Distribution of Cr Concentration in Water in the Toyohira River.

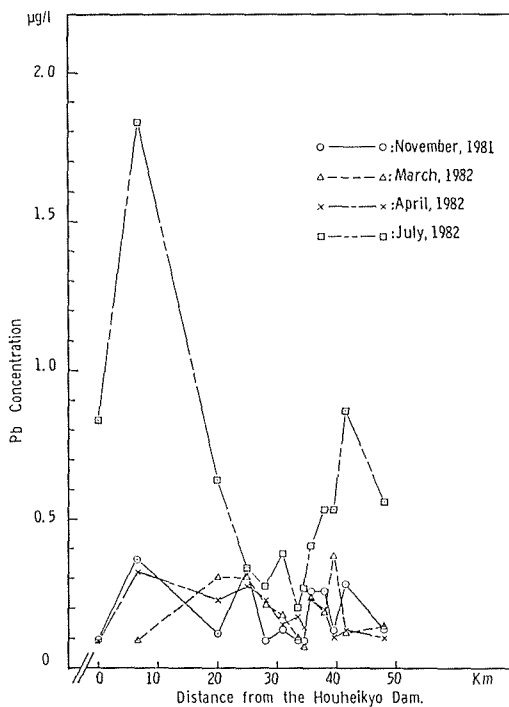


Fig. 10. Distribution of Pb Concentration in Water in the Toyohira River.

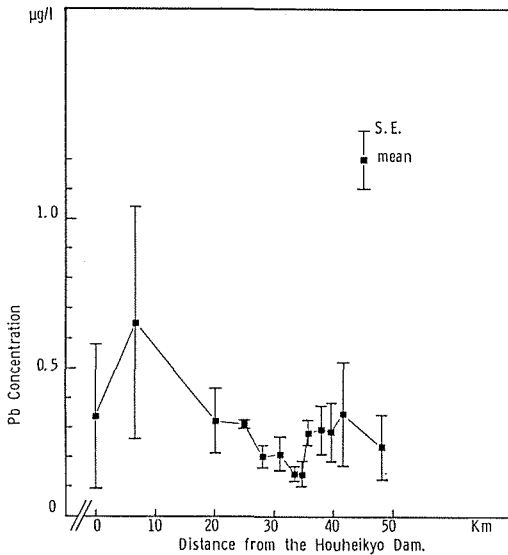


Fig. 11. Distribution of Pb Concentration in Water in the Toyohira River.

動量が大きく示されている。

(6) カドミウム (Cd)

Fig. 12 に Cd の水質中濃度分布を示した。Cd 濃度の分布は Mn, Zn と同様に地点 3 において著しく高値を示し、以降約 10 km 下流付近まで減少し、一定レベルの濃度に達してから、最下流付近まで減少傾向を示すことが観察された。

Fig. 13 に各地点の Cd 濃度の 4 測定値の平均値 $\pm$ S.E. を示した。Cd 濃度の変化は Mn, Zn, 特に Zn の濃度分布と非常によく似た分布パターンを示すことが認められた。

2. 底質中重金属

1) 粒度分布

豊平川本流における各地点の粒度組成 (%) の代表例は Table 4 に示すごとくである。

観察によるとダムでは火山灰質、上流から中流にかけては岩盤や砂利が多く、中流から下流にかけては砂質が多くなり、最下流では Table 4 にも示すごとく 1 mm 以下の底質が大部分を占めていた。

2) 底質中重金属濃度

(1) マンガン (Mn)

Fig. 14~17 に Mn の粒径別底質中濃度分布を示

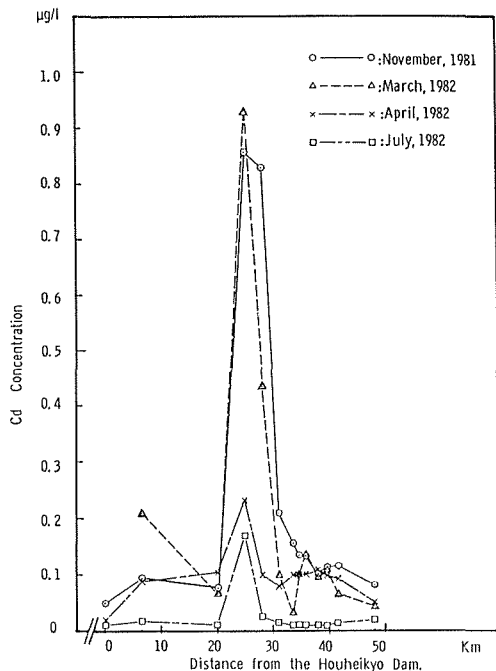


Fig. 12. Distribution of Cd Concentration in Water in the Toyohira River.

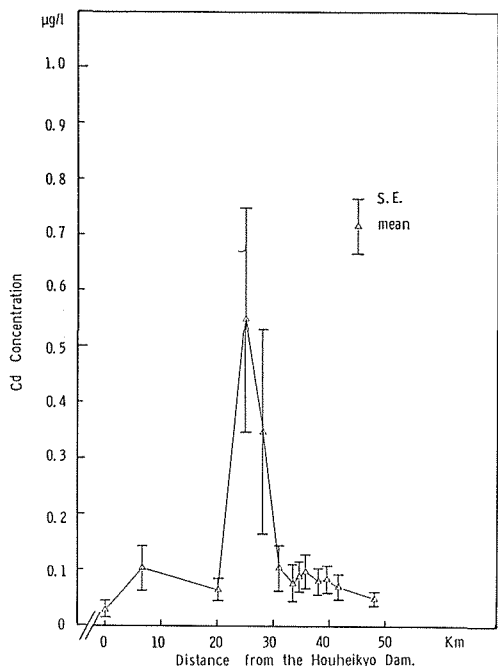


Fig. 13. Distributoin of Cd Concentration in Water in the Toyohira River.

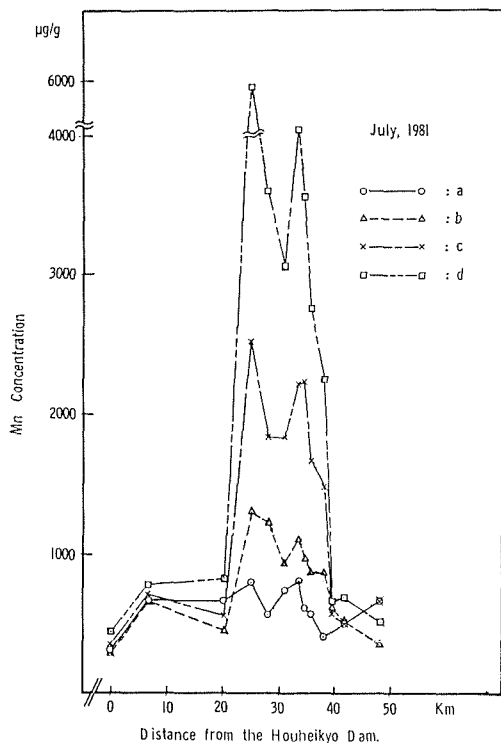


Fig. 14. Distribution of Mn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

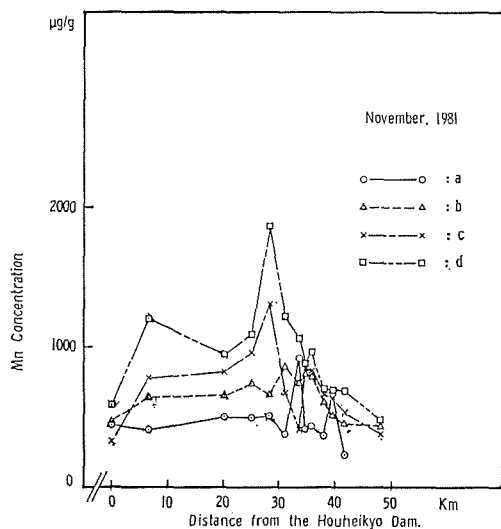


Fig. 15. Distribution of Mn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

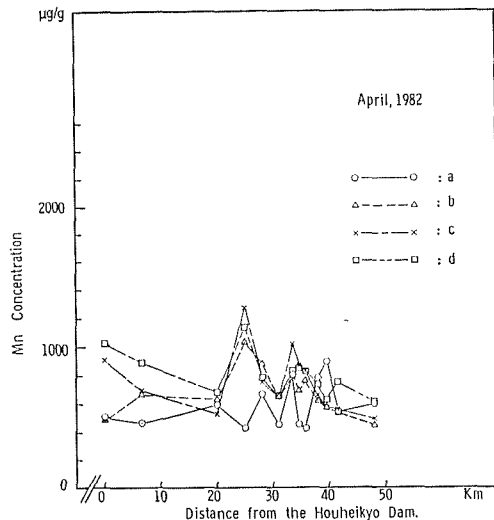


Fig. 16. Distribution of Mn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

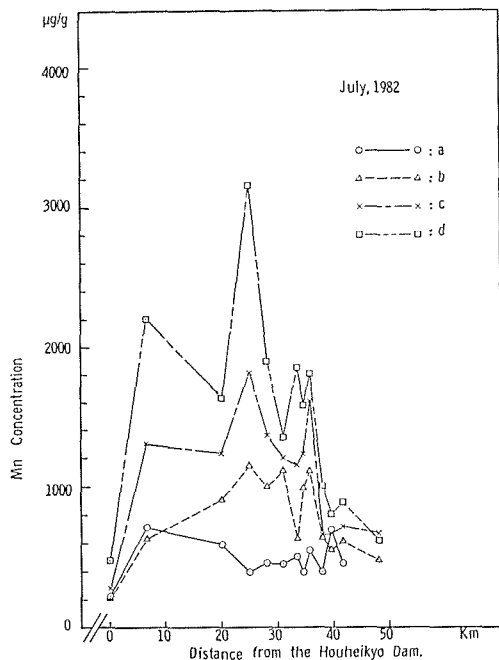


Fig. 17. Distribution of Mn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

した。Fig. 17 は 1981 年 7 月の粒径別底質中 Mn 濃度分布を示している。ダムの下流約 25 km の地点 3 から、ダムの下流約 40 km の地点 9 の間では粒径が小さい程高い濃度を示していることが観察された。また Fraction a においては、地点間の濃度変化は少なかった。Fraction a, b, c は、地点 6 でもピークを示すが、それ以降、減少傾向を示していることが観察された。

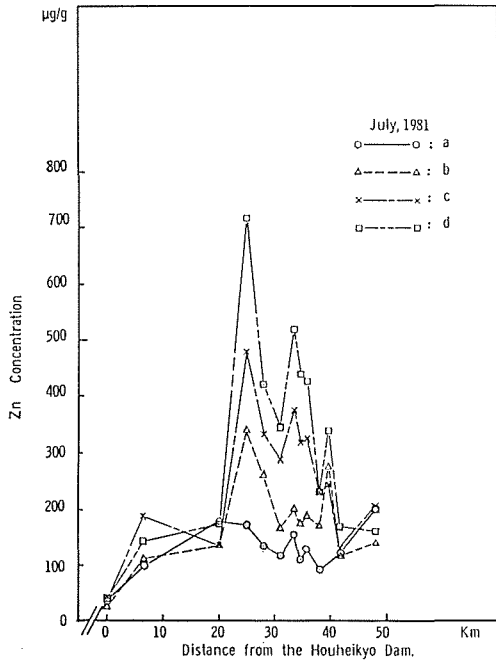


Fig. 18. Distribution of Zn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

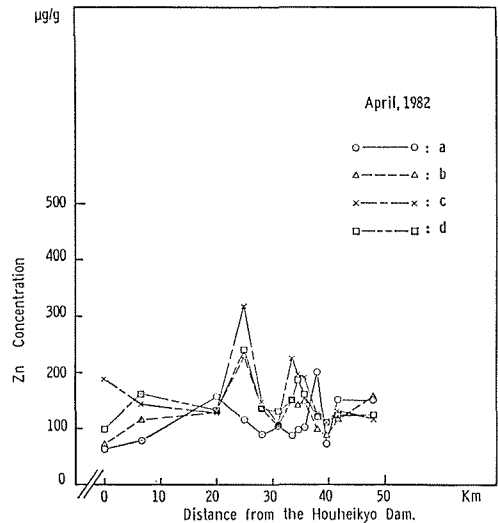


Fig. 20. Distribution of Zn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

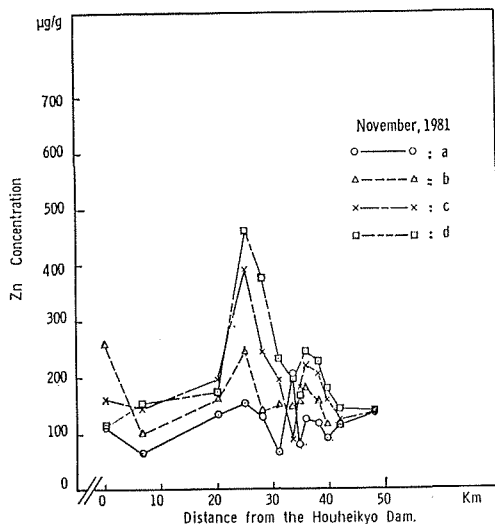


Fig. 19. Distribution of Zn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

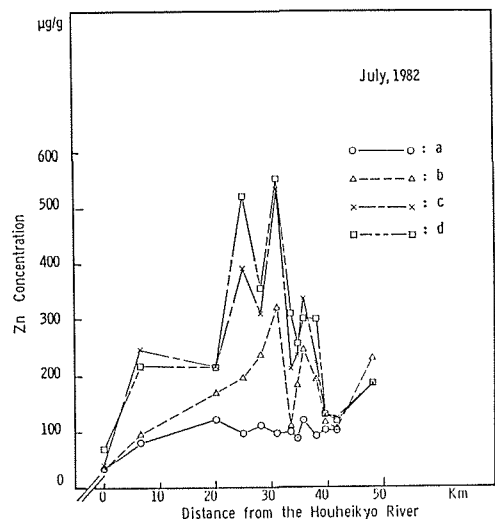


Fig. 21. Distribution of Zn Concentration in Sediments in the Toyohira River.

季節的変動を調べて見ると、1981年11月 (Fig. 15) では、Fraction d, c の Mn 濃度が低下しているが、一般的に粒径に対応した濃度分布傾向を示している。しかし1982年4月 (Fig. 16) では4段階の粒径別 Mn 濃度は粒径に対応しておらず、濃度は比較的低値を示すことが観察された。さらに、1982年7月 (Fig. 17) では再び Fraction d, c の Mn 濃度が上昇し、粒径に対応した濃度分布を示していることが観察された。

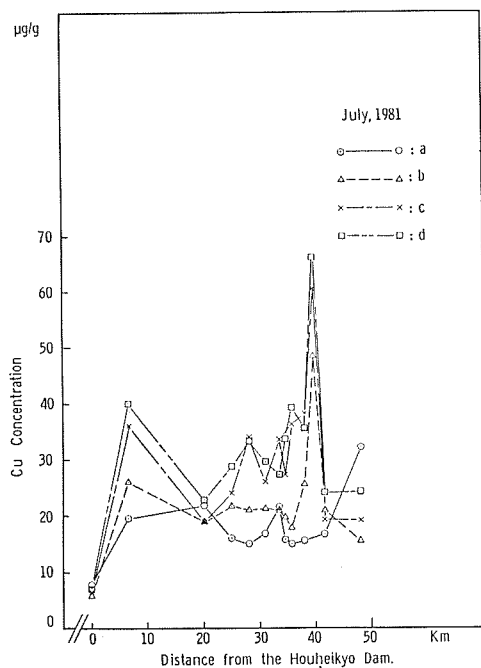


Fig. 22. Distribution of Cu Concentration in Sediments in the Toyohira River.

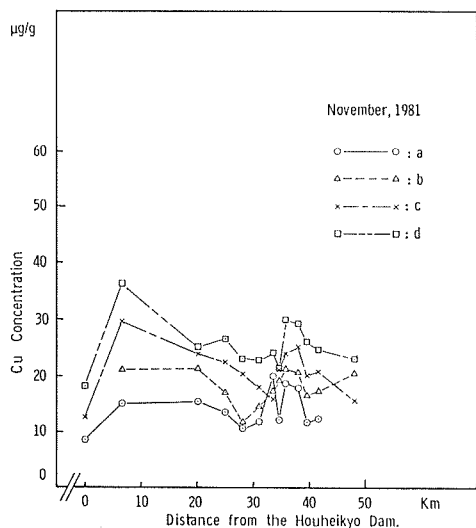


Fig. 23. Distribution of Cu Concentration in Sediments in the Toyohira River.

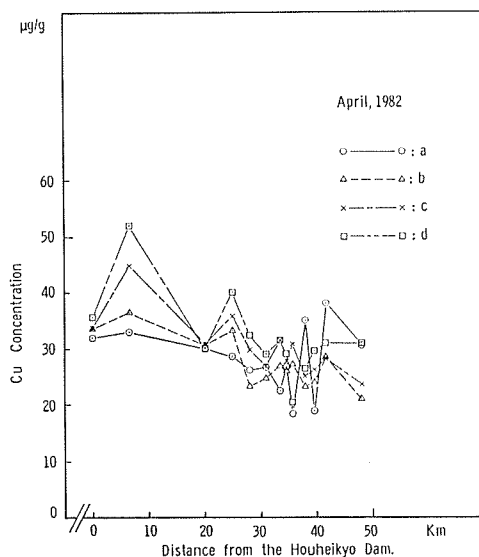


Fig. 24. Distribution of Cu Concentration in Sediments in the Toyohira River.

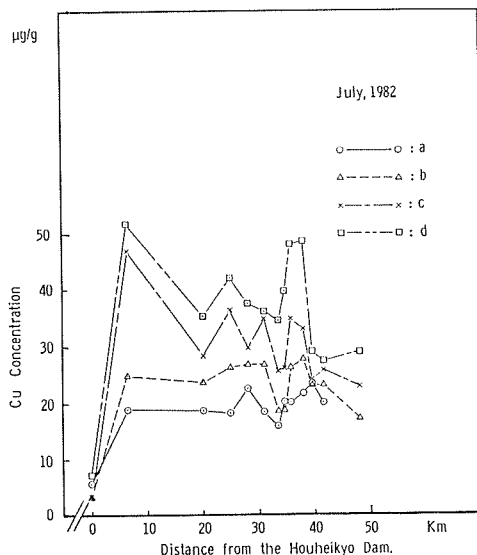


Fig. 25. Distribution of Cu Concentration in Sediments in the Toyohira River.

(2) 亜鉛 (Zn)

Fig. 18~21 に Zn の粒径別底質中濃度分布を示した。粒径別 Zn 濃度の挙動は Mn とほぼ同様の傾向が観察された。

(3) 銅 (Cu)

Fig. 22~25 に Cu の粒径別底質濃度分布を示した。一般に、Cu の濃度分布は Mn, Zn に比べ季節的変動が小さいことが認められた。また、粒径別底質中 Cu 濃度は、ダムから約 6.6 km 下流の地点 1 に比較的高値のピークが観察され、以下、下流で各 Fraction の粒径にほぼ対応した濃度分布が見られた。すなわち、一般に粒径が小さい Fraction ほど Cu の含量が高くなっている傾向が認められた。

(4) クロム (Cr)

Fig. 26~29 に Cr の粒径別底質中濃度分布を示した。一般的に、Cr の粒径別底質中濃度分布は Mn, Zn および Cu とは全く異なり、粒径に対応しない濃度分布傾向を示していることが観察された。

(5) 鉛 (Pb)

Fig. 30~33 に Pb の粒径別底質中濃度分布を示した。一般に Pb 濃度分布は Cu と同じ濃度分布パターンを示す傾向が認められた。Pb 濃度分布には季節的な差異はなく、ダムから約 6.6 km 下流の地点 1 に比較的高値のピークが観察され、以降各 Fraction の粒径に対応する濃度分布が見られた。また、4 月を除いて Pb 濃度は粒径が小さい Fraction ほど高値を示す傾向が認められた。

(6) カドミウム (Cd)

Fig. 34~37 に Cd の粒径別底質中濃度分布を示した。一般に、Cd の粒径別底質中濃度分布は Mn や Zn とほぼ同様の濃度分布パターンを示すことが認められた。すなわち、Cd の粒径別濃度分布はダムから約 25 km 下流の地点 3 で最高値を示し、約 35 km 前後で再びピークがあらわれ、以降地点 11 まで減少する傾向が観察された。Cd の濃度分布は地点 0 を除いて、ほとんど完全に各 Fraction の粒径に対応する濃度分布の傾向を示し、Cd の含有量は Fraction $d > c > b > a$ の順に高くなっていることが認められた。

Cd 濃度の季節的変動では、1981 年 7 月から 11 月、翌年の 4 月にかけて、Fraction d, c の Cd 濃度、が著しく減少する傾向が観察された。すなわち Cd 濃度は粒径が小さいものほど高値であることが認められ、また季節的変動も大きいことが明らかになった。

Cd は濃度分布パターンおよび季節変動などの上記結果より、特に Zn と非常によく似た挙動を示していることが認められた。

3. 河川水質および底質中重金属の国内外の報告例

Table 6 に国の内外の水質中重金属濃度の報告値を例示した。Maumee 川と Cuyahoga 川は汚染河川の例であり、St. Mary's 川は非汚染河川⁽²³⁾の例である。また、日本の代表値として、森田らによる非汚染河川の重金属濃度をもとにした値⁽²⁴⁾をあわせて示した。豊平川本流では、Mn, Zn, Cd が顕著な水質汚染重金属として示されたが、Mn 濃度は国の内外を通して見ても異常に高いことが認められる。ちなみに、豊平川本流における Mn のバックグラウンドレベル濃度は $33 \mu\text{g}/\ell$ 程度と考えられ、平均値においてはその約 10 倍に達している。本河川の Zn 濃度は平均値において、やや高く、Cd 濃度は国内の代表値と比較して有意に高いが、国外の報告値と比較して 100 分の 1 以下の低濃度になっていることが示された。Cu 濃度については、地域的な差を考慮するとそれほど差が認められないが、Cr, Pb 濃度は本河川が有意に低値を示していることが認められる。

Table 7 にアメリカの 5 河川 (Illinois, Mississippi, Ottawa, Rideau, Skelton)⁽¹⁰⁾の平均値と本邦主要河川の河口部付近の底質中重金属濃度^{(25), (26)}および Taylor (1964)⁽²⁷⁾による地殻における各元素の存在度を示した。豊平川本流における底質中重金属濃度は、国の内外の報告値と比較して各元素が全般的に高くなってい

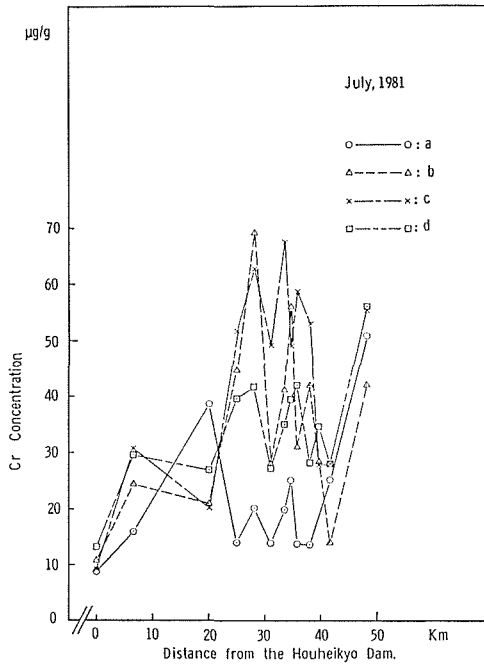


Fig. 26. Distribution of Cr Concentration in Sediments in the Toyohira River.

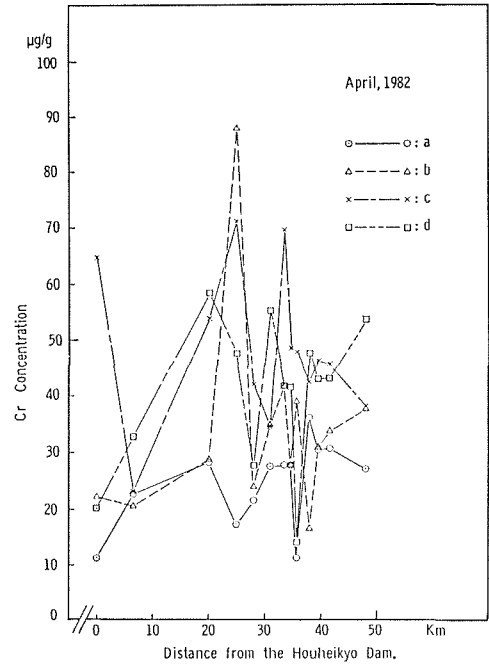


Fig. 28. Distribution of Cr Concentration in Sediments in the Toyohira River.

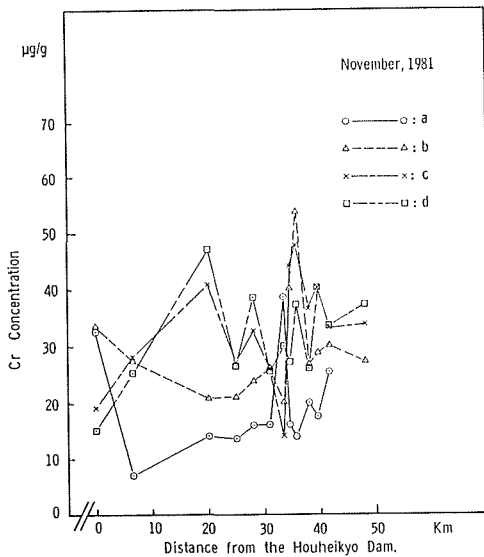


Fig. 27. Distribution of Cr Concentration in Sediments in the Toyohira River.

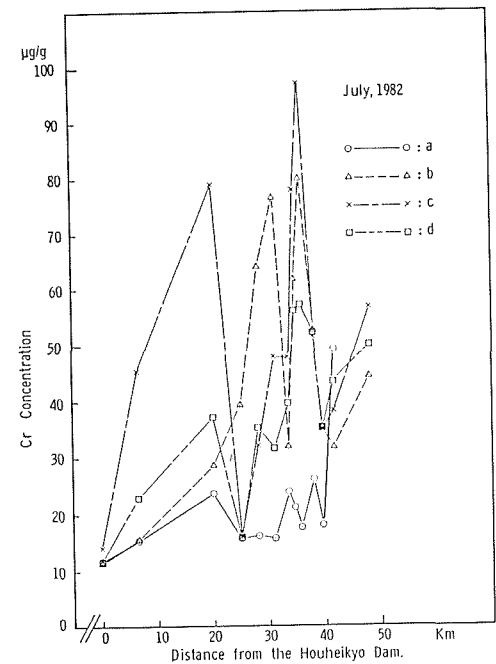


Fig. 29. Distribution of Cr Concentration in Sediments in the Toyohira River.

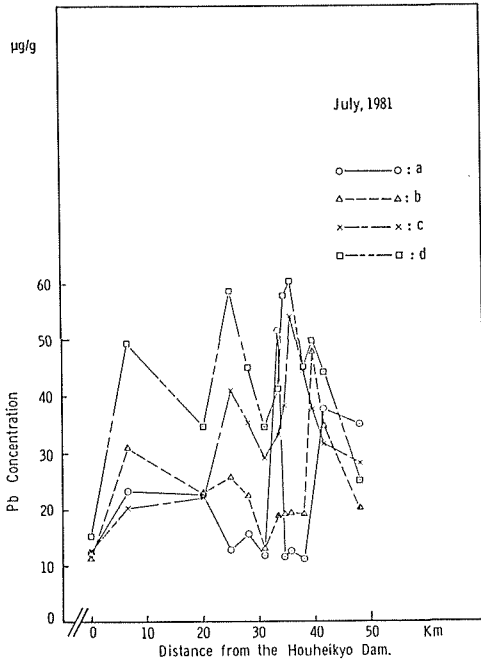


Fig. 30. Distribution of Pb Concentration in Sediments in the Toyohira River.

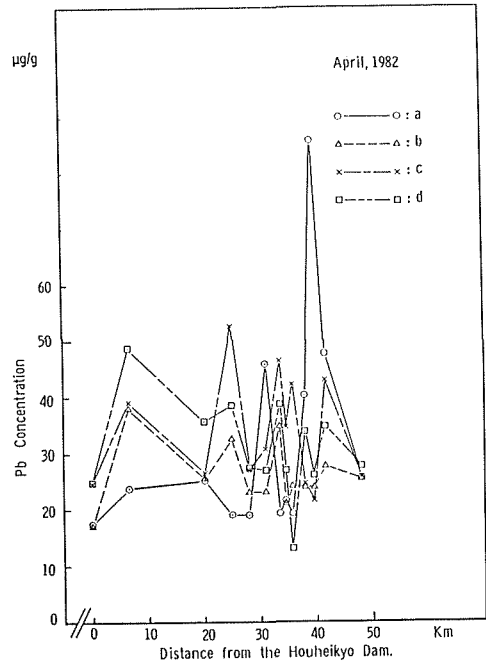


Fig. 32. Distribution of Pb Concentration in Sediments in the Toyohira River.

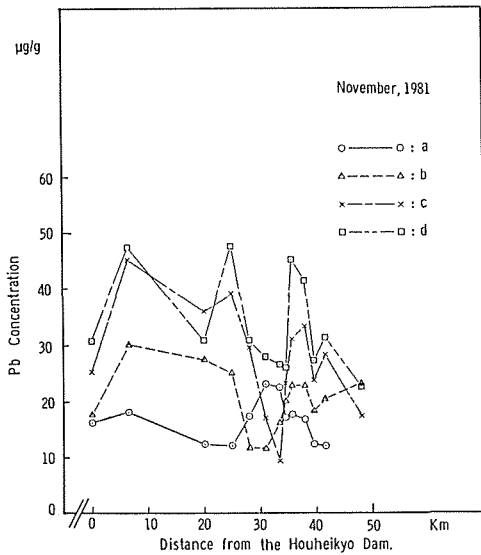


Fig. 31. Distribution of Pb Concentration in Sediments in the Toyohira River.

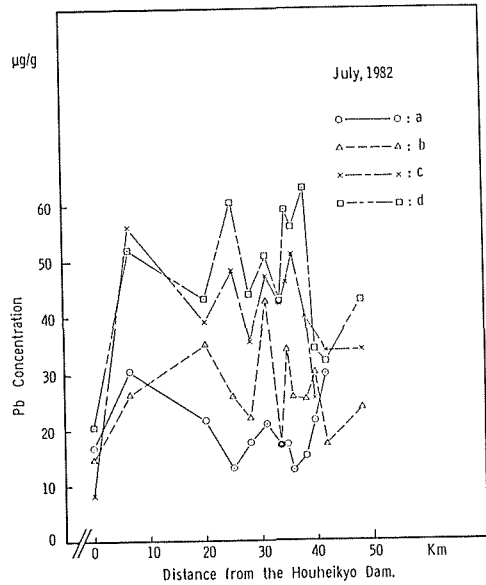


Fig. 33. Distribution of Pb Concentration in Sediments in the Toyohira River.

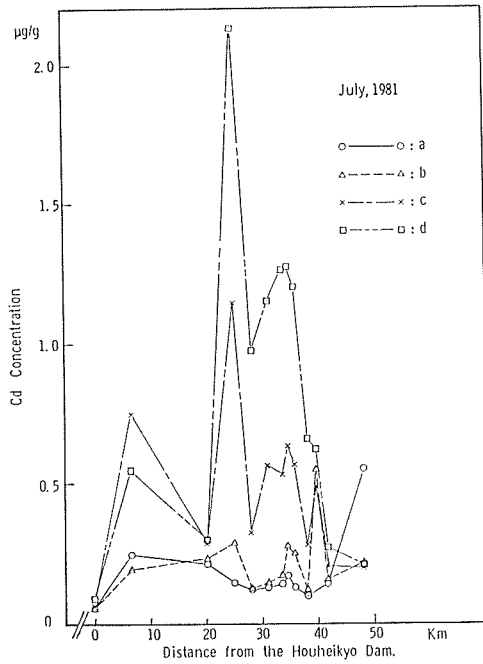


Fig. 34. Distribution of Cd Concentration in Sediments in the Toyohira River.

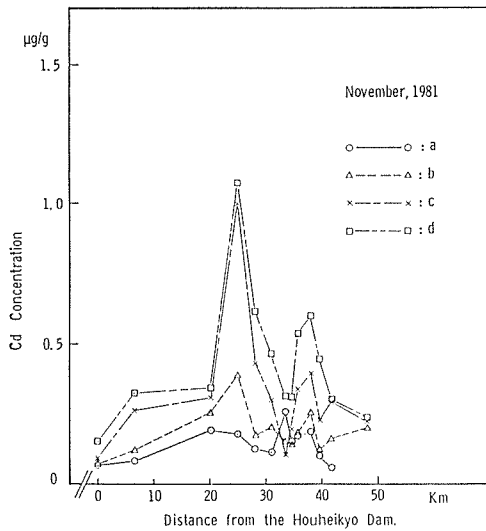


Fig. 35. Distribution of Cd Concentration in Sediments in the Toyohira River.

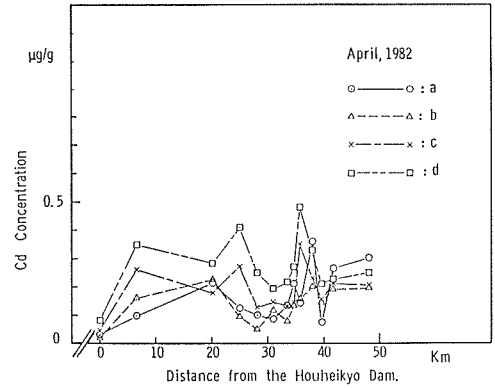


Fig. 36. Distribution of Cd Concentration in Sediments in the Toyohira River.

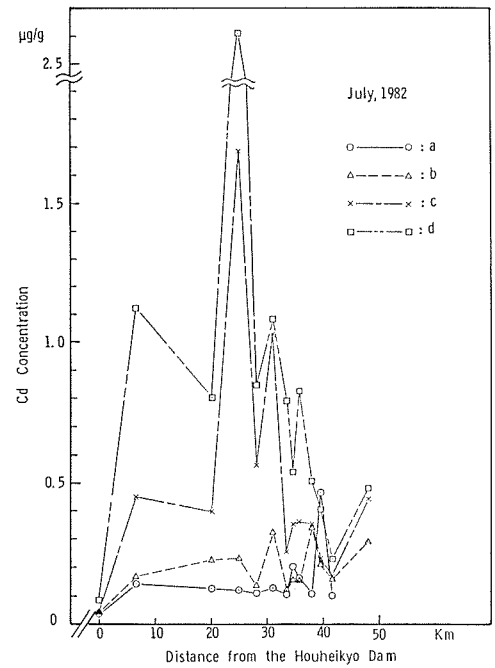


Fig. 37. Distribution of Cd Concentration in Sediments in the Toyohira River.

Table 6. Concentrations of Heavy Metals in water

	Elements ($\mu\text{g/kg}$)			(range mean)		
	Mn	Zn	Cd	Cu	Cr	Pb
Maume ²⁴⁾	1.6-16	10-96	—	5-39	6-15	16-56
River	6.4	30	9	10	11	30
Cuyahog ²⁴⁾	4.5-900	54-1183	6-120	6-14	8-15	26-30
River	285	423	64	9	11	28
St. Mary ²⁴⁾	0.3-4.0	2-406	—	2-28	1- 7	3- 7
River	1.8	46	10	6	3	5
Japan ²⁵⁾	—	—	0.02-0.1	—	—	—
	70	20	—	1.5	1	1
Toyohira	33-2384	2-440	0.02-0.93	1.3-7.1	0.17-1.21	0.09-0.37
River	312	48	0.13	2.2	0.38	0.28

Table 7. Concentrations of Heavy Metals in Sediments ($\mu\text{g/g}$)

	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Source
U.S.A.	—	68	17	15	25	—	Namminga ¹⁰⁾
UDA River	591	107	—	30	20	0.18	Mizobuchi ²⁶⁾
Mouth of River	—	122	28	30	17	0.51	Shibahara ²⁷⁾
Toyohira River	680	152	22	32	24	0.20	Sakai
Crustal abundance	950	70	55	100	12.5	0.02	Taylor ²⁸⁾

ることが認められる。特に、本河川では水質同様に、Mn, Zn 濃度が高いことが認められる。一方、篩別試料を用いない底質中重金属濃度は、国の内外を問わず、重金属の汚染度の比較をしても顕著な差異が出ないことが示唆された。

IV. 考 察

1. 水質中重金属の挙動

本研究対象である豊平川本流の水質中重金属のうち Mn, Zn, Cd 濃度は、ダムの下流約 25 km の地点 3 付近で著しく上昇し、最高値を示していることから、この付近において、この 3 種の金属が汚染重金属となっていることが示された。これらの汚染重金属は豊羽鉱山排水に負うところが大きいものと考えられる。

L. Rasmussen と K. Sand-Jensen²⁸⁾ は鉱山排水の流れる河川において、水質中重金属を測定し、汚染金属のうち鉄 (Fe) を除いて Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd などは下流に下るにしたがって非汚染河川水により、単純希釈効果が働いていることを示唆している。豊平川本流においても、同様の効果が働いているものと思われる。すなわち、Mn, Zn, Cd 濃度は最高値を示す地点 3 から約 10 km 下流まで、指数関数的に減少していることが観察された。本河川は上流から下流にかけて、数多くの支流をもち、伏流水も加わり水量が増大している。また、重金属濃度と水量の季節的変動から、重金属濃度は水量に大きく依存していることが認められた。したがって、Mn, Zn, Cd 濃度が地点 3 から約 10 km 下流でほぼ一定レベルの濃度に達するのは、その距離間で、非汚染河川水によって十分に単純希釈効果が働いたものと考えられる。

それより下流の重金属濃度の変動は、都市部から排出される生活関連排水や車粉などの大気浮遊粉塵降下

物による二次的汚染による影響が大きいものと考えられる。H. Namminga と J. William¹⁰⁾ は、一般に都市や工場排水中に Cu, Cr, Pb, Zn が含有されていることを指摘し、水質中濃度の季節的変動を検討したが、これらの4元素は有意な差が出なかったと報告している。地域・地質的な差はあるにせよ、本河川においても、鉱山排水による汚染重金属、Mn, Zn, Cd は別として、Cu, Cr, Pb 濃度は季節的変動に有意な差異が出なかった。これは都市部あるいはその近郊から多方面にわたる複合的汚染によるためであろうと考えられる。

一方、K. Sakata ら²⁹⁾ は鉱山を流域にもつ湯内川において、河川水中の Fe, Mn, Zn, Cu の濃度変化が、増水期、平水期、平水期の一時的降雨期に分けられ、規則的な周年変化をしていると報告している。同様に、都市河川である豊平川本流においても、鉱山排水由来の Mn, Zn, Cd の3種の重金属は季節的変動と濃度分布が類似していることから、汚染源などに変化がない限り、規則的な周年変化をしていることが予想される。

2. 底質中重金属の挙動

一般に、河川底質などでは微細な底泥ほど重金属汚染を受けやすいといわれている^{30),31)}。本研究結果においても、豊平川本流のダムから約 25 km 下流の地点の底質が水質同様に、鉱山排水由来と考えられる Mn, Zn, Cd によって顕著に汚染されていることが認められた。これらはまた、汚染地点に近いほど有意に粒径別濃度差が大きくなっていることが示された。つまり、粒径別重金属濃度は、Fraction a<b<c<d の順で高く、一般にいわれるように、粒径の小さなもののほど重金属含有量の多いことが示された。他の元素のうち Cu, Pb もこの傾向を示したが、Cr は Fraction d と c における含有量が逆転する傾向を示した。

L. T. Thorne と G. Nickless³²⁾ は河口の底質中重金属濃度の減少が、非汚染の海側底質との混合によって引き起こされると述べている。が、同様の現象は本河川本流と支流の底質間においても認められるのではないかと考えられる。すなわち、本河川においては上流から中流にかけて Fraction a, b が大部分を占めるのに対し、中流から下流（特に、地点 10 以降）にかけて Fraction b 以下が大部分を占める。したがって、汚染地点 3 付近から下流に向って、特に Fraction d, c 中重金属 Mn, Zn, Cd 含有量が減少していく傾向は、途中の支流や本流自体の非汚染底質との混和による希釈効果が大きく影響して起こるものと推察される。

また、地点 5 付近から再びこれらの3種の重金属の濃度が高くなるのは、豊平川的地域的特性が作用しているためと考えられる。すなわち、地点 5 から 8 にかけて、本河川は緩慢に曲がる地形のために汚染された底質 Fraction d, c が一時的に堆積しやすくなっていることも考えられる。

このように、本河川での底質は他の類にもれず、川幅の大小、川筋の屈曲に伴う流速の緩急などの地形的あるいは地質の特徴や季節的な水量の増減といった流況の影響を受け、また、流入する多くの支流河川や都市排水、鉱山排水などによっても強く影響されていることが認められた。

一方、河川底質中の重金属濃度に関し、粒径別に検討した研究は国の内外を問わず数多く報告されてきている。が、いずれも各研究機関毎に異なったフルイ分けを行って分析に供しているため、共通に比較、検討することが困難であり、粒径の分類の仕方も適当であるとはいえないものが多いと思われる。200 [mesh] 以下の細泥について分析に供すれば十分に河川底質の汚染重金属の状況を把握できるとして、この粒径を比較・検討を推奨する研究報告もあるが、本研究結果からも、これと同様の裏付けが得られた。しかし、底質中の 200 [mesh] 以下の粒度組成は一般に少量で、しかも地域的・地質的あるいは季節的な変動に大きく影響されるため代表試料としての不安材料が大きいことも認められた。したがって、河川底質中の重金属の挙動を解析するに当たって、本研究で用いた4段階粒径別底質試料を分析に供する方法が最も有効な手段であり、十分に豊平川本流の重金属濃度分布状況が把握できたと考えられる。

V. 結 語

都市河川の水質および底質について、重金属汚染機構を総合的に解明した例はあまり多く見られない。本

研究は、札幌市を縦貫する豊平川本流域における水質中および粒径別底質中重金属 (Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd の 6 元素) の濃度分布とその季節的変動を明らかにした。その結果、

(1) 水質中の Mn 濃度はダムから約 25 km 下流地点で急激に上昇、最高値を示し、以降約 10 km 下流まで減衰していることが観察された。また、Zn と Cd の濃度分布は Mn と同様の傾向を示した。

(2) 粒径別底質中重金属濃度は、水質と同様に、ダムから約 25 km 地点で Mn, Zn, Cd の濃度に著しい高値を認め、かつ 3 金属とも同様な濃度分布傾向を示した。

(3) 底質は粒径の小さいものほど Mn, Zn, Cd, Cu, Pb の含有量が高値を示し、季節的変動も大きいことが認められた。

(4) 以上の結果より、河川底質中重金属の汚染あるいは挙動を考察する上で、本研究で用いた 4 段階粒径別底質試料を分析に供する方法が最も有効な手段であり、十分に豊平川本流の重金属濃度分布状況が把握できたと考えられる。

REFERENCES

- 1) C. Patterson: Lead "Impingement of Man on the Oceans (D. W. Hood ed.)", Wiley-Interscience, 1971.
- 2) M. Murozumi, Tsaihua J. Chow and C. Patterson: Chemical Concentrations of Pollutant Lead Aerosols, Terrestrial Dusts and Sea Salts in Greenland and Antarctic Snow Strata.: *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **33**, 1247-1294, 1969.
- 3) 環境庁環境保健部保健業務課編: 公害医療ハンドブック, pp. 72-86.
- 4) 環境庁環境保健部保健業務課編: 公害医療ハンドブック, pp. 88-100.
- 5) L. Friberg, M. Piscator, G. F. Nordberg and T. Kjellstrom (木村正己訳): 環境中におけるカドミウム, pp. 258-358.
- 6) N. Yamagata and I. Shigematsu: Cadmium Pollution in Perspective, *Bull. Inst. Publ. Health*, **19**(1), 1-27, 1970.
- 7) 小林 純, 森井ふじ, 村本茂樹, 中島 進, 浦上佳子, 西崎日佐夫: 群馬県安中市の亜鉛製錬所を中心とする土壤中の Cd, Pb, Zn の分布について: *日本土壤肥料学会雑誌*, **12**, 471-485, 1973.
- 8) 東海近畿農業試験場: 農用地土壌の特定有害物質による汚染の解析に関する研究, 第 1 号, 42-76, 1972.
- 9) 本間 慎: カドミウムの地域特性の問題点—富山県神通川扇状地の場合.
- 10) H. Namminga and J. William: Heavy Metals in Water, Sediments and Chironomids, *J. Water Poll. Contr. Fed.*, 1725-1731, 1977.
- 11) J. Charles Jennett and James L. Foil: Trace Metal Transport from Mining, Milling, and Smelting Watersheds, *J. Water Poll. Contr. Fed.*, **51**(1), 378-404, 1979.
- 12) 日本地球化学会編: 水汚染の機構と解析 —環境科学特論—, 1978.
- 13) 渋谷政夫: 土壌汚染の機構と解析 —環境科学特論—, 1978.
- 14) 札幌市の公害の現況と対策: 昭和 57 年度版, pp. 19-35, 1982.
- 15) 札幌市教育委員会編: さっぽろ文庫 4, 豊平川, pp. 194-209, 1978.
- 16) 山縣 登: 環境汚染分析法 2, サンプリングと評価, (水・土壌・食品), 1973.
- 17) 梅崎芳美: 水試料の取り扱い, *ぶんせき*, **7**, 454-461, 1980.
- 18) 浅見輝雄: 土壌・底質試料の取り扱い, *ぶんせき*, **9**, 598-607, 1980.
- 19) 山縣 登, 大喜多敏一編, 岩島 清, 葛原由章著: 環境汚染分析法 4, 重金属 (水・土壌・食品), 1973.
- 20) 保田和雄, 長谷川敬彦: 原子吸光分析, 1972.
- 21) 山縣 登, 木羽敏泰, 綿抜邦彦, 長島引三: 環境分析の手法と評価, pp. 11-30, 1982.
- 22) 中川良三, 大八木義彦: 土壌中および底質中のクロムの原子吸光分析, *日本化学会*, pp. 2331-2335, 1954.
- 23) J. F. Kopp and R. C. Kroner: Tracing Water Pollution with an Emission Spectrograph, *J.*

- Water Poll. Contr. Fed., **39**, 1659-1668, 1967.
- 24) 井出嘉雄, 森田良美, 福島 博: 産業公害, **8**, 661-668, 1972.
- 25) M. Mizobuchi, K. Ichimura N. Ikeda, M. Kasano, F. Umoto, T. Tanaka and T. Itano: Behavior of Heavy Metals in Sediments according to Particle Size, Journal of Environmental Laboratories Association, **5**, 1975.
- 26) 紫原真理子, 山崎理恵子, 西田和夫, 鈴木潤三, 鈴木静夫, 西田英郎, 多田 史: 河川底質土の重金属分布, 衛生化学, **21**, 173-182, 1975.
- 27) 山縣 登: 元素の存在度, クラーク数, 微量元素, pp. 9-11, 1977.
- 28) L. Rasmussen and K. Sand-Jensen: Heavy Metals in Acid Streams from Lignite Mining Areas: The Science of the Total Environment, **12**, 61-74, 1979.
- 29) K. Sakata, T. Fujita, A. Numabe and K. Ando: Studies on the Behavior of Heavy Metals in the Yunai River, Report of Hokkaido Research Institute for Environmental Pollution, No. 8, 60-68, 1981.
- 30) 浅見輝男, 三瓶英敏: 霞ヶ浦および流入河川底質の重金属分布 (第3報). 霞ヶ浦に流入する河川底質の重金属分布, 日本土壤肥料学会雑誌, **50**, 183-188, 1979.
- 31) R. O. Halberg: Metal Distribution along a Profile of a Intertidal Area, Estuarine and Coastal Marine Science, **2**, 153-170, 1974.
- 32) L. T. Thorne and G. Nickless: The Relation between Heavy Metals and Particle Size Fractions within the Severn Estuary (U.K.) Inter-Tidal Sediments, The Science of the Total Environment, **19**, 207-213, 1981.

(1987年3月3日受理)

Abstract

Manganese, zinc, copper, chromium, lead and cadmium concentrations in water and sediments were determined for the samples from an area along the basin of the Toyohira River which runs through Sapporo City in Hokkaido, Japan.

In the present study, the relationship of heavy metal concentrations against a background level was analyzed, to see whether the heavy metal concentrations in the environmental samples could be used as an available indicator of water pollution originating from outside. This study distinguishes the pollution characteristics from each drainage source. Since there was a close relationship between heavy metal changes in water and those in sediments, the marked distribution trend of content of Mn, Zn and Cd was almost the same for both. The heavy metal concentrations generally increased with the decreasing particle size of the sediments. Seasonal changes in the concentrations of particle of smaller size, moreover, were greater than changes among the larger particles. A method of grading or ranking particle sizes was devised for a grasp of a behaviour of heavy metals in sediments, and by using this method of sieving sediments the authors discussed a simple and effective method for an environmental assessment of river pollution.