

II-39 豊平川中流部における重金属の動態

北海道大学工学部 正会員 橋 治国
北海道大学工学部 中野正博

1 緒言

環境汚染物質を三つのグループに分けると、DDT、PCBなどの有機化合物、窒素酸化物などの気体またはエアロゾル、そして第三のグループとしては「重金属類」とされている。

本研究では重金属類を対象とするが、環境中では通常微量しか存在しない。これらは比較的少量の被曝、摂取で人体や田畑の作物に毒性を及ぼす物が多く、また生物体内で濃縮作用を示すので環境中に低濃度で存在するからといって、ないがしろにはできない。しかし、これまで微量な重金属元素については、鉱山や工場からの排水によって「重度」に汚染された場合を除くと、研究例が少ないのが現状である。筆者らは生活環境としてより身近な、都市内の河川を対象として、増水時と低流量時の比較を中心にこの微量重金属元素の形態を分析し、その供給源や動態について検討した。若干の知見を得たのでここに報告する。

2 研究方法

2.1 豊平川中流域の概要

対象水域は札幌市内を貫流する河川である豊平川とした。この豊平川の中流域（白川ダムから雁来までの約15 km）の概況を図1に示したが、周辺は住宅街となっており、多くの箇所から生活排水が流れ込んでいる。また十五島公園東側の左岸から豊羽鉱山排水がまた右岸の穴の川を通じて元選鉱場の旧石山堆積場からの浸出水および堆積場排水が流入し、重金属の濃度も高い。石山地点の流量は平水時では約1.9 m³/secである。なお豊平川の上流には定山溪温泉があり、その水質への影響は無視できない。

2.2 調査方法

調査は降雨後で増水した昭和51年11月5日（第1回）、低流量で流量変動の少なかった12月3日（第2回）と12月16日（第3回）そして昭和52年10月31日（第4回）に実施した。採水地点は、白川ダムから雁来に至る本流9地点を中心に、下流や支川など計31地点である。豊羽鉱山排水と穴の川については、水質の変動を考慮して計画した採水時間帯以外にも別に採水した。

2.3 分析方法

水試料の分析方法は次の通りである。一般項目として電気伝導度、SS、DO、BOD、COD、塩素イオン、硫酸イオン、アルカリ度、ケイ酸、大腸菌群を選び、水の分析¹⁾に準じて測定した。なお現場においては、流量、気温、水温およびpH、透視度を測定した。本研究では、重金属の存在状態として、表1の鉄の例に示すように懸濁態と溶解態に区分し、研究を進めた。また通常の場合、重金属は酸可溶性(0.1N HCl)として定量したが、懸濁物質の性状を把握する場合など、名倉・飯田²⁾のHNO₃-HF分解法など各種の分析法を組み合わせて用いた。Fe、Mn、Zn、Cu、Cdは原子吸光法により定量したが、CdについてはHGAを用いるフレイムレス原子吸光法によった。使用した原子吸光光度計は、Perkin-Elmer製403型で、CdについてはPerkin-Elmer製HGA-2000型フレイムレスアトマイザーを用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 重金属濃度の流程変化

第1回、第3回におけるFe、Mn、Znの流程変化を、図2、図3に示した。低流量時の第2回・第3回・第4回は、いずれの時の重金属濃度もT-4（藻南橋）で最大値となり、しかもT-3（石山）の濃度に比べて著しく増加している。例えば第3回では、FeについてT-3で0.22 mg/lであるのに対してT-4では1.1 mg/l、Mnについては0.67 mg/lに対して1.62 mg/l、Znについては0.08 mg/lに対し0.4 mg/lと3~5倍に増加している。このことは、T-4の上流で豊平川に合流している、旧石山堆積場浸出水が流入する穴の川の影響が大

さいことを示している。なお旧堆積場排水は流量が穴の川より2オーダー低く、処理後の水質でもあり影響は小さい。Mnについては、T-3で既にT-2（十五島）に比べてかなり濃度が上昇している。豊羽鉱山排水がMnを、穴の川がFe、Mn、Znを多量に含む水であることが推察される。T-4より下流では濃度が低くなり、特にT-6（南22条橋）より下流では低濃度で安定する。T-6の下流で、山鼻川から清澄な発電所放流水が多量に流入するためである。Cdについては第3回の調査で、T-4で $0.6\mu\text{g/l}$ 、T-5（藻岩橋）で $0.2\mu\text{g/l}$ 、第4回では、T-3とT-4でともに $0.2\mu\text{g/l}$ を観測したが、他の調査では定量限界（Cdは $0.1\mu\text{g/l}$ ）以下となった。主要な重金属とほぼ同じような挙動を示すようである。Cuについては、全地点で定量限界（Cuは 0.02mg/l ）以下となり、判断できなかった。なお一般成分のCOD（Mn）については、最小値が $1.3\text{O}_2\text{-mg/l}$ 、最大値が $5.9\text{O}_2\text{-mg/l}$ であり、かなりの有機汚濁が認められる時もある。一般無機成分については、 Ca^{2+} が穴の川で高濃度で、旧鉱山堆積場からの浸出水や排水管理との関連が目される。

3.2 重金属の形態について

ここでは、形態分析を行ったFe、Mn、Znについて述べる。

（低流量時について）： 図4に第2回のFe、Mnの状態別の濃度の割合を示す。Feについては、鉱山排水流入の影響を受けない地点では懸濁成分が多い。流入する鉱山排水の割合が高いSt、T-4では溶存態が多くなっている。表1に第3回におけるFeの存在状態別定量結果を示す。Fe²⁺の状態が穴の川から本流に流入したFeが、本流流入後に酸化され懸濁化する状態が認められる。河川水中での多量のFeの懸濁、そして堆積は、他の金属成分の挙動に影響するであろうし、河川の生態系などに対しての影響も考えられるので、穴の川周辺のFeを多く含んだ流入水については注意する必要がある。Mnについては、排水の影響が有る無しにかかわらず化学的性質と対応して溶存成分の割合が高い。Znについては、濃度が低くははっきりしなかった。

（増水時について）： 図5に第1回（増水時）のFe、Mnの存在状態別の濃度割合を示す。増水時には、Fe・Mnは流下とともに濃度が増加する。これは川の水の速い流れによる舞い上がりや、降雨による表面流出で、水中の懸濁物質が増加するためだともおられる。状態別では、このことを反映して懸濁性特にFeでは0非酸可溶性分が多くなり、また流下してもほぼ同じ割合を示している。Znについては、濃度が低く状態別の割合が不明な部分があったがMnと同様に溶存成分が多いと思われる。

3.3 重金属成分の物質収支

汚染度の寄与率や、より詳細な汚濁成分の挙動を把握するためには、物質収支の面からも明らかにしておく必要がある。図6に第4回（低流量時）の本流における酸可溶性重金属成分流出量の流程変化、図7には支川をも含めた流量収支を示した。T-3（石山）・T-4（藻南橋）間で大きな流出量があることがわかり、石山堆積場放流水および浸出水が流入する穴の川からの重金属成分の流入が豊平川下流部における重金属成分の主要な供給源となっていることが改めて認識される。穴の川の寄与についてはZnで73%、Mnで56%、Feで40%と顕著であり、豊羽鉱山排水からはMnが39%、Znが16%と軽視できない。T-3・T-4間で支川からの流出量に対して本流の流出量の増加がかなり低いことも特徴的である。この地点では、支川流出量のうち本流に流出したのがFeで、35%、Mnで28%、Znで49%と、かなり低い割合になった。これはT-3・T-4間で重金属が何らかの理由で堆積か、系外に流出しているものと考えられる。これらのことは、物質収支をとってはじめてわかることである。本流の流出量が少ない理由については、吸着・沈降・地下浸透などいろいろなことが考えられ、今後の課題となる。また、T-4より下流側では、Feの流出量にあまり変化がないのに比べてMn、Znは次第に減少するという違いがみられる。Mn、Znは溶存成分が多いので地下への浸透があるのであろうかとおもわれる。Feは、一般の土壌から常に供給されることも考えられる。

4 結論

人為汚染を受けた都市内河川である豊平川中流部を対象に重金属を形態を意識しながら定量し、そ

の特徴と河川への供給源について調査、解析した。結果の要約は以下の通りである。

(1) 低流量時の重金属濃度については、T-4(藻南橋)で急激に濃度が上がり、その後減少する傾向にあり、旧石山堆積場浸出水の影響の大なることがわかった。Mnについては豊羽鉾山排水が大きく影響する。この地点の濃度は、排水基準が意識されるほど高い。いずれにしても現在においても旧石山堆積場放流水・浸出水からの重金属成分の流入が豊平川中流部における主要な重金属の供給源となっていることは問題である。

(2) 豊平川中流部において河川流下過程の濃度変化ならびに物質収支からT-3(石山)とT-4(藻南橋)の区間でFeのかんりの質的变化が認められた。水棲生物への影響が懸念される。Mn、Znについては全体のほとんどが溶存態であり流程変化に伴う形態変化は小さかったが、やはりT-3とT-4区間でかなり減少が認められ、生物や他の成分の挙動への影響が今後の問題となろう。

(3) 豊平川中流部は、都市河川の宿命というべき人間活動の犠牲になった部分である。発電や上水に利用され本来の流れはない。高濃度の汚染は人間を遠ざける。今後の対応が問題となろう。

(参考文献) 1) 日本分析学会北海道支部編:水の分析(第三版) 化学同人 1981 2) 名倉正人、飯田鑄造:吸収管法によるケイ酸塩中のコバルト、ニッケル、鉛および銅の原子吸光分析 分析化学 第17巻 第12号 p1513、1968

表1 Feの存在状態別定量結果 (S51.12.16)

採水地点	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Fe ²⁺ mg/l	0.015	0.02	0.04	0.73	0.23
Fe(F)	0.14	0.14	0.17	0.71	0.41
Fe(T)	0.20	0.16	0.23	1.02	0.82

	T-6	T-7	T-8	T-9
	0.02	0.04	0.02	0.03
	0.17	0.17	0.20	0.17
	0.30	0.30	0.20	0.20

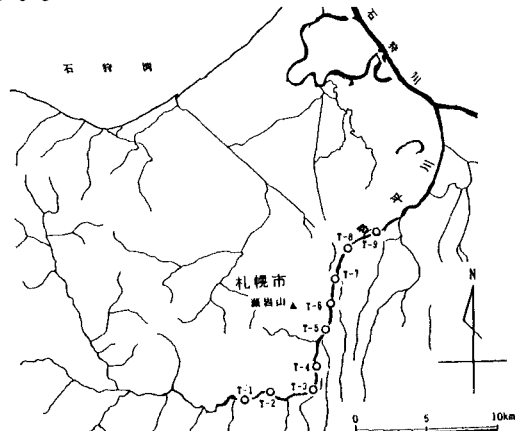


図1 調査水域の概況

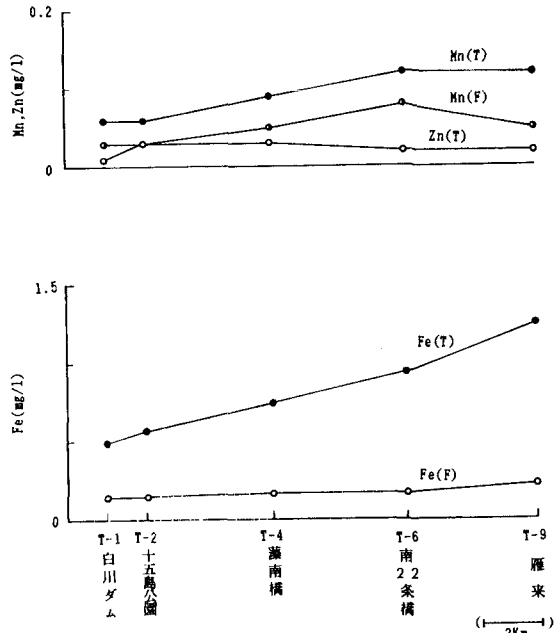


図2 重金属成分濃度の流程変化 (S51.11.5)

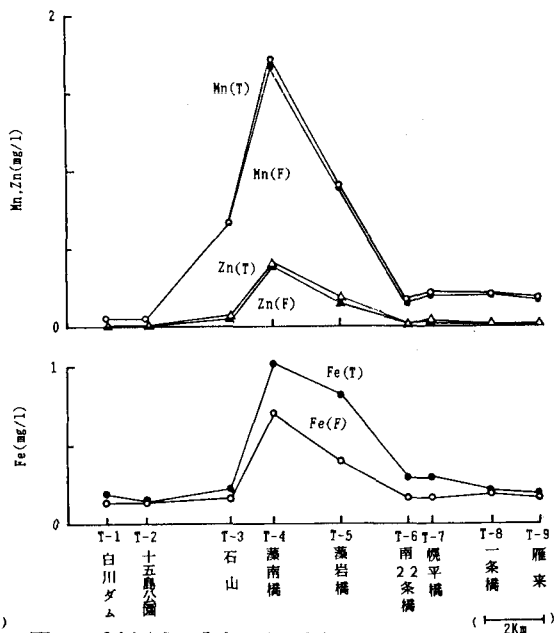


図3 重金属成分濃度の流程変化 (S51.12.16)

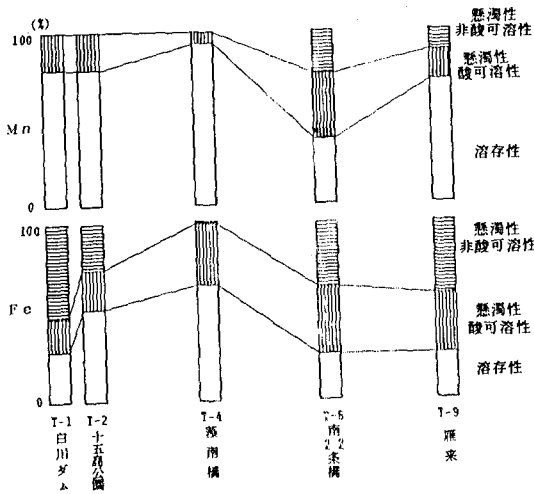


図4 重金属の存在状態別濃度割合 (S52.12.9)

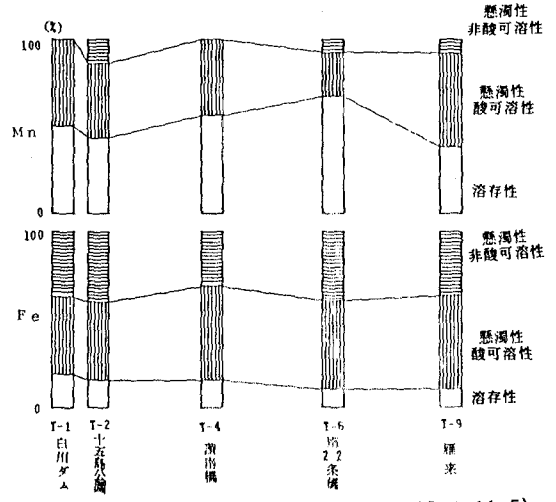


図5 重金属の存在状態別濃度割合 (S51.11.5)

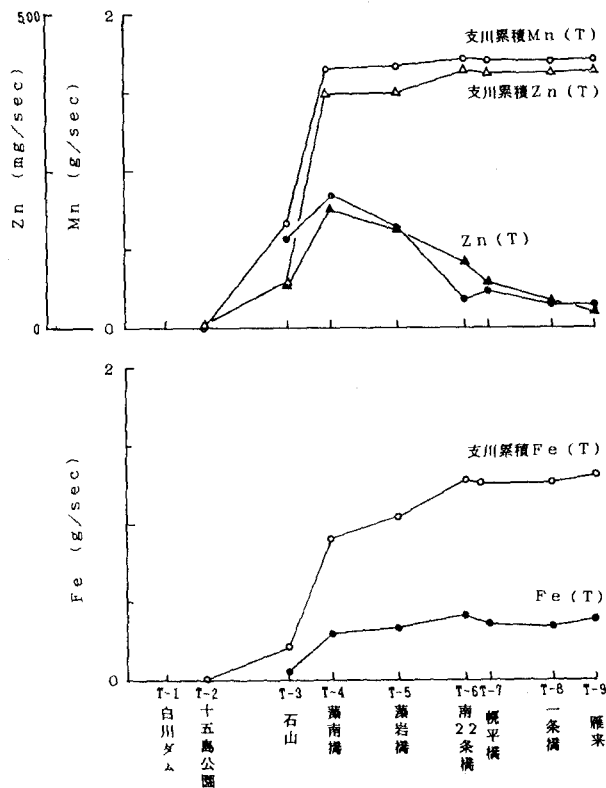


図6 重金属流出量の流程変化 (S52.10.31)

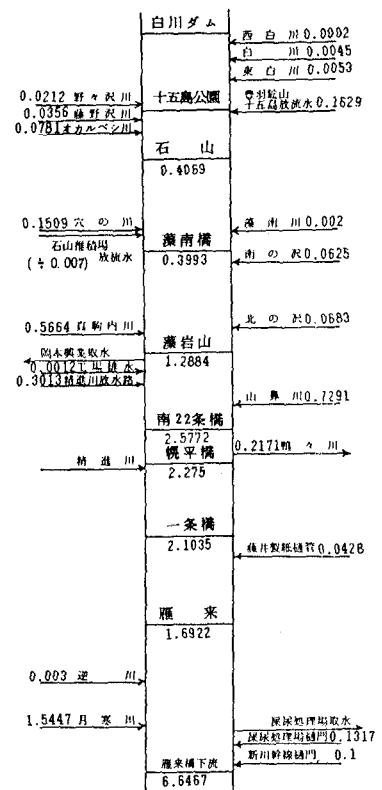


図7 流量収支図 (S52.10.31)