

(5) 重金属形態分画に基づく都市内河川底質の汚染解析

POLLUTION ANALYSIS OF URBAN RIVER MUDS BY
FRACTIONATION OF HEAVY METAL COMPOUNDS

橋 治 国*, 大 沼 務**
Harukuni TACHIBANA*, Tsutomu ONUMA**

ABSTRACT; The forms of heavy metal compounds in urban river muds were fractionated by various solvent extraction methods. And by these examined date and its principle component analysis the pollution characteristics and the sources of heavy metals were analyzed.

The results are as follows :

- (1) It is possible to determine the artificial origin heavy metals (Secondary deposits) by 0.5N HCl extraction method, and origin bounding ones by 6% H_2O_2 extraction method and absorptive state, oxides and carbonates by 10%HOAc extraction method.
- (2) The concentration of urban river heavy metals is high in Zn,Cu,Pb of 0.5N HCl soluble metals (Secondary deposits), especially in Zn.
- (3) The heavy metals in the urban river muds are composed of ones in natural soil particles (Primary deposits) with much Fe and Mn, and ones in artificial deposits (Secondary deposits). When urban drainage flows into river, heavy metals(Cu,Mn,Zn,etc.) contained in 6% H_2O_2 soluble matters become rich and the proportion of 10%HOAc soluble metals becomes high.
- (4) The artificial origin heavy metals are much contained in silt and clay. But there is not a great difference between the patterns of the ratio of each concentration to the total concentration in each analyzed grain size. So the influences of pollution come to entire muds.

KEY WORDS; HEAVY METAL, URBAN RIVER MUD, POLLUTION ANALYSIS

1. 緒 言

底質の汚染は、水利用に対し水質の場合ほど直接的な被害を生じないが、水生生物の生育状況や分布を左右し、また底質成分の溶出現象や底質そのものの舞上がりによって、間接的には水質にも影響を及ぼす。しかしこのような底質の汚染現象については、鉱山や工場からの排水によって「重度」に汚染された過去の調査を除くと、研究例の少ないのが現実で、最近では多田等¹⁾の都市貫流型大型河川での調査や内山等²⁾の底質重金属成分へのSSの寄与を検討した研究が認められるにすぎない。そこで著者らは、基礎研究の一例として、生活環境として身近な都市内の小河川底質における重金属汚染に注目し、重金属の形態分析から汚染底質の化学的特徴や供給源について検討することを試みた。重金属の形態分画については、地球化学や陸水学などの自然科学の分野（岩石や湖底質の地質学的年代に対応した形態変化を扱う分野）や土壌学や作物栄養学などの応用分野（植物の育成と関連して短期的形態変化を扱う分野）でそれぞれの目的に応じた方法が提案され、多くが標準化されている。本研究では、都市内汚染河川底質を対象とするわけであるが、流域の活動状況により様々な形態の重金属が存在すると推測されることから、前述の分野でマクロ的把握のため

* 北海道大学工学部衛生工学科 Department of Sanitary Engineering, Hokkaido University.

** 日立プラント建設 Hitachi Plant Engineering & Construction. Co., Ltd.

に共通して採用される機会の多い各種溶媒への抽出特性の差によって分画することを試みた。特に都市内河川汚染という短期的な現象を扱うため、前者にあっては新生堆積物内重金属を、後者にあっては植物への可及態重金属を扱う研究での手法を参考とした。若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 研究 方 法

2.1 底質重金属の形態分画方法

(1) 採用した形態分画方法について

底質は、砂やシルト・粘土などの岩石や鉱物の風化物（一次堆積性）や付着微生物あるいはデトリタスなどの有機物さらには人為起源の様々な物質（二次堆積性）より構成されている。したがって含まれる重金属の形態も構成物質の化学組成さらには環境条件に対応して存在する。著者等は、このような底質中の重金属の存在形態を、湖沼・河川を念頭としたモデル底質によって確認されたGuy等³⁾の手法や土壌養分の分析法⁴⁾を参考に、溶媒抽出法によって分画することを試みた。分画対象とした重金属は、一般成分としての鉄 (Fe)、マンガン (Mn) と、存在が汚染と関連する場合の多い亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)である。カドミウムと鉛は存在量が少ないため、必要に応じて研究対象とした。予備実験の結果、以下の4種の溶媒抽出による分画が有効と認められた。分析方法のチェックに用いた底質試料は、1978年8月5日 札幌市内の新川 St. S 2 (2.2 (1) 参照) より採取したものである。分画後の重金属定量法は、2.2 (2)で述べる。

① フッ化水素—塩酸—過酸化水素 (HF—HCl—H₂O₂)分解： 鉱物中の重金属の分析を目標としてSanzolon等⁵⁾によって開発された手法で、底質中の全重金属含有量の測定を目的とした。

② 過酸化水素 (H₂O₂) 抽出： 有機物に含まれているもの、あるいはキレート形成しているものを、常法（例えば文献³⁾に示されている。）に基づき過酸化水素で溶出することとした。Table 1 が、予備実験の結果決定した過酸化水素抽出の基本フローシートである。Table 2 に示すとおり、過酸化水素溶液の濃度あるいは酸化時間の増加に伴って抽出重金属含量の減少が認められる。この減少傾向はFeの過酸化水素濃度を高めた場合に著しく、酸化時間にかかわらず15%溶液は6%溶液の50%程度の値になる。したがって本法では、フロ

Table 1 Flow sheet of 6% Hydrogen peroxide extraction method.

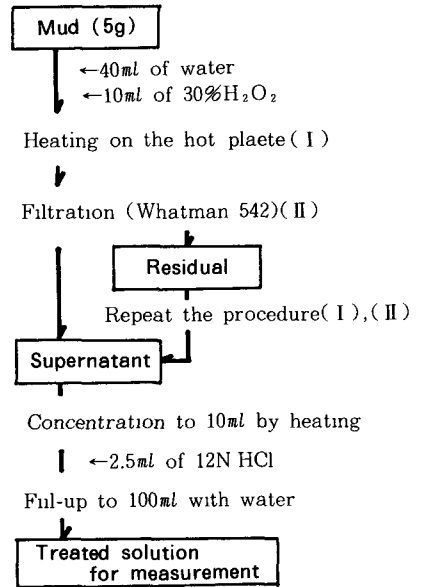


Table 2 Effect of concentration of Hydrogen peroxide and oxidation time on extraction. (10g of mud added to 100ml extract)

Item	Time hrs	Concentration of H ₂ O ₂ (%)	
		6%	15%
Fe	2	25	13
	4	24	15
Mn	2	28	26
	4	26	26
Zn	2	48	40
	4	33	26
Cu	2	7.6	6.1
	4	5.8	2.9

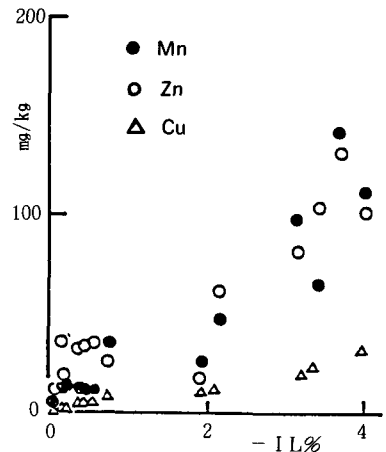


Figure 1 Relationship between concentration of 6% H₂O₂ soluble heavy metal and reduced I L (%).

ーシート上で示したように過酸化水素の濃度は底質分解に通常用いられる6%で抽出時間は2時間とした。Feについては H_2O_2 処理後の再吸着を防ぐためpHを下げる方法などがあるが、再現性との兼ね合いから、今回は適用しないこととした。本法によって、抽出重金属含有濃度(Mn, Zn, Cu)と過酸化水素抽出処理前後の強熱減量の変化量の関係を調べたところ、Figure 1のように両者に相関関係が認められ、本法が有機物結合態の分画定量に目安として有効であることがわかる。

③ 酢酸(HOAc)抽出： 吸着態や弱酸可溶性(水酸化物、炭酸塩)の重金属を分画するために本抽出法を採用した。分析手順は文献^{3), 4)}を参考とした。基本フローシートをTable 3に示す。酢酸による重金属抽出量はその濃度に影響を受ける。Figure 2は、底質試料10gに2.5, 5,

Table 3 Flow sheet of 10% Acetic acid extraction method.

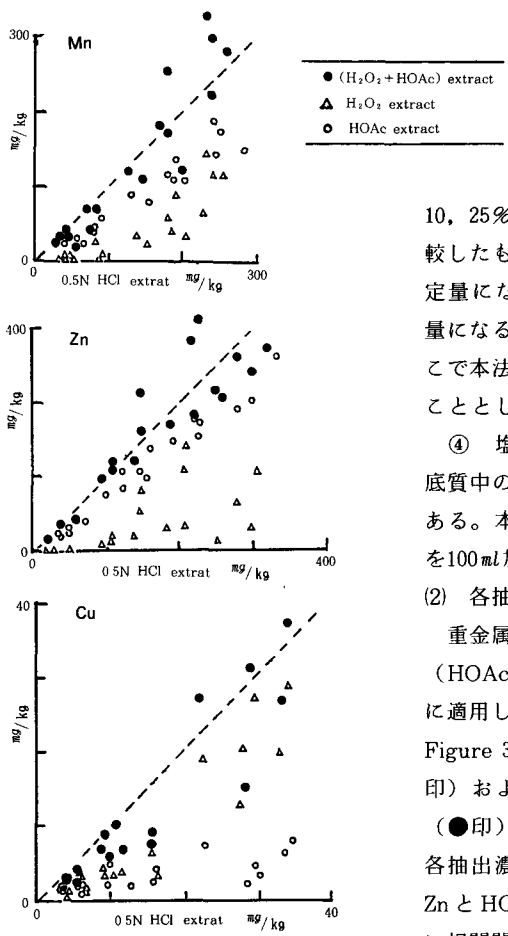
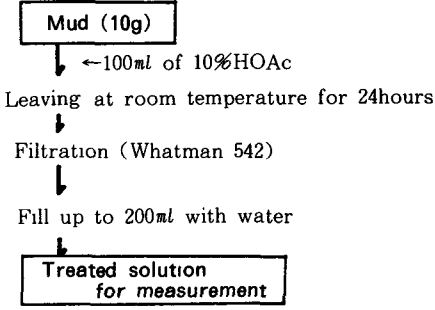


Figure 3 Relationship between concentration of 0.5N HCl soluble heavy metal and concentration of 6% H_2O_2 , 10%HOAc soluble heavy metal.

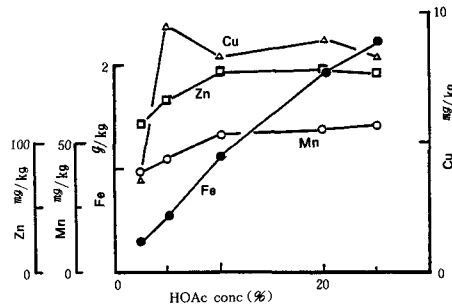


Figure 2 Extraction of heavy metal by Acetic acid.

10, 25%の酢酸溶液100mlを添加し、24時間放置後の抽出量を比較したものである。各濃度における抽出量は24時間経過後はば一定量になる。酢酸抽出量は、Cuは5%, MnとZnは10%で一定量になることが認められる。Feは25%でも増加傾向にある。そこで本法での酢酸濃度を10%として、Feについては適用しないこととした。なお10%酢酸溶液添加後のpHは2.1~2.6である。

④ 塩酸(HCl)抽出： 多田等⁶⁾が汚染土壌において、底質中の非鉱物性重金属を区分し定量する目的で提案した方法である。本研究では多田等の手順を参考に、試料15gに0.5NHClを100ml加え、37℃で1時間抽出することとした。

(2) 各抽出法の比較と測定意義

重金属の形態分画のため採用した過酸化水素(H_2O_2)、酢酸(HOAc)、塩酸(HCl)各溶液での抽出法を現実の底質分析に適用し、その結果の比較から測定意義について検討した。Figure 3に、各底質のHCl抽出濃度と H_2O_2 抽出濃度(△印)およびHOAc抽出濃度(○印)ならびにそれらの合計量(●印)の関係をMn, Zn, Cuについて示した。全般的には各抽出濃度間にかなりの相関が認められるが、 H_2O_2 抽出したZnとHOAc抽出したCuがHCl抽出分との間にはあまりよい相関関係がないなど、重金属の分布に地域特性のあることがわかる。HCl抽出濃度と H_2O_2 抽出およびHOAc抽出濃度の合計量との間には、各試料について両者の関係を示す点(●印で示す。)が図中の破線(含量の等しいことを示す。)の周

辺に分布し、またTable 4で明らかなように両者に高い相関関係があることから、HCl抽出で二次堆積性の重金属を把握でき、その内容は H_2O_2 抽出で有機物結合態をHOAc抽出で無機態が分画できることがわかる。0.5NHClによって有機物中の重金属が抽出される点については、都市内河川底質中の有機物が微細なこと、またこれら有機物に対して弱く結合したりあるいは吸着している重金属が多いためと考えられる。多田等¹⁾も、鶴見川での調査から有機物の増加に伴う0.5NHCl抽出重金属の増加を報告している。またStover等⁷⁾も下水汚泥の0.5N HClでの重金属抽出率の高いことを報告している。彼等は、有機態が優占すると考えられるZnで75%程度の抽出率を得ている。

2.2 調査の概要

(1) 調査水域と調査時期

都市活動による重金属汚染の特徴を把握できるように、札幌市内の住宅地域を流れる新川(流路延長12km)と伏古川(流路延長15km)を調査対象とした。流域の概況はFigure 4に示したとおり、両河川とも上流部に札幌市下水終末処理場放流水が流入している。(日平均流入量：新川下水処理場200,600 $\text{m}^3/\text{日}$ 、伏古川下水処理場75,600 $\text{m}^3/\text{日}$ 、数値は調査年度のもの。)調査地点は、新川ではS1～S4の4地点、伏古川は、F1～F5の5地点である。調査日は、新川で1978年10月16日と12月16日、伏古川で10月23日と12月16日と計4回実施した。

[水質の概況]

水質の概況を、12月16日を例に代表成分についてFigure 5に示した。pH

は新川で7.0～7.2、伏古川で6.8～

7.0、溶存酸素は新川で85%以上、伏古川で60%以上であった。COD (Cr)は両河川とも10～30 mg/l で、有機汚濁が進行しているといえる。新川のSt. S2で32.6 mg/l と高くなるが、これは処理場放流水流入の影響である。重金属元素については、Feが懸濁態で、Mnが溶存態でかなりの濃度で存在した。伏古川下流部でFe、Mn濃度が増加するが、これは周囲の下水道未整備地区や泥炭地からの流出水の影響と考えられる。Znは0.02から0.15 mg/l の範囲で存在し、形態が地点によって変化する特徴がある。またZnについては、COD (Cr)と同様にSt. S2で増加する特徴があるが、これはこの下水道集水域での人為活動と関連しているものと推察される。Cu、Cd、Pbは原子吸光分析での検出限界以下であった。

(2) 試料の採取と分析手順

底質について述べる。水質については省略するが、主に水の分析⁸⁾に従った。

Table 4 Correlation coefficient between concentration of 0.5N HCl soluble heavy metal [0.5N HCl extract] and concentration of 6% H_2O_2 soluble heavy metal added to that of 10% HOAc soluble heavy metal. [6% H_2O_2 + 10%HOAc] (17samples).

	[0.5N HCl extract]		
	Mn	Zn	Cu
[6% H_2O_2 + 10%HOAc]	0.93	0.93	0.93

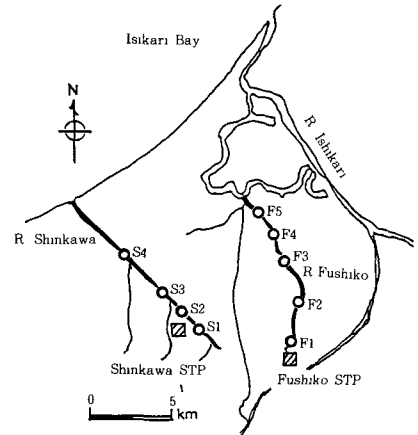


Figure 4 Sampling points in R. Shinkawa and R. Fushiko.

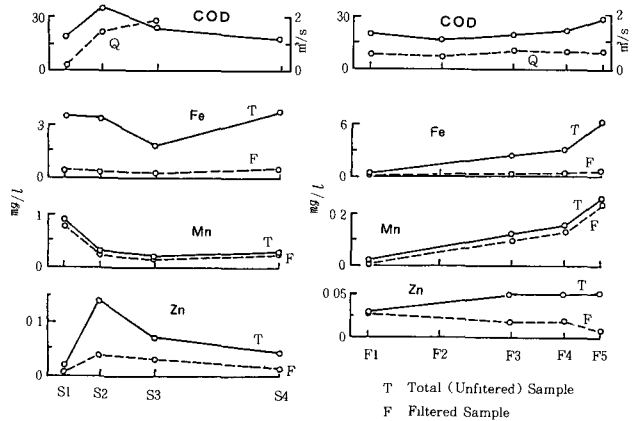


Figure 5 Water Quality of R. Shinkawa and R. Fushiko. (12/16/78)

1) 底質の採取：

採取位置はなるべく河川中央部表面下5 cm以内とし、スコップまたはエクマンバージ型採泥器を使用した。

2) 試料の前処理：

採取した底泥は、粗大ゴミを取り除いたあと赤外線ランプで乾燥させ、2 mm以下のものを試料とした。粒径区分を行なう場合は、Table 5 に示したように、ウェンストワース・スケールを参考にして、極粗粒砂（分類番号1）、粗粒砂（2）、中粒砂（3）、細粒砂（4）、シルト・粘土（5）にふるい分けした。

3) 物理・化学分析：

pH（H₂O）、含水率（WC）、強熱減量（IL）等は常法、例えば文献⁷⁾に従った。重金属の溶媒抽出法は、2.1で述べたが、最終的な重金属濃度の分析は原子吸光法（Parkin-Elmer 403型）によった。

3 結果および考察

3.1 河川底質の一般的性状

対象河川底質の一般的性状をTable 6 に示した。pHは両河川を通じて6.5～7.4で、特異な地点は認められない。含水率（WC）は、新川 St. S 2、伏古川 St. F 2、F 5 で50%程度で幾分高く軟泥状であるが、その他の地点は20～30%と低い。強熱減量（IL）もWCに対応して同じ3地点が5.7～8.0%と幾分高いが、その他の地点は2～4%で水質で予想されたほど有機成分は多くはない。新川 St. S 2 でWCとILの高いのは2.2で述べたように、COD（Cr）濃度の高い下水処理場放流水の流入の影響である。Figure 6 には、12月16日調査時の粒径分布を示した。この二河川底質とも細粒砂（4）の割合が高く、ILとWCのデータと橋⁹⁾の尻別川の調査を参考にとすると、有機成分の少ない細砂や

Table 5 Grain size analysis.

Wentworth scale		Grain size in this study (Item No.)	
	mm		mm
Very coarse sand	2～1	Very coarse sand (1)	2～1
Coarse sand	1～1/2	Coarse sand (2)	1～0.5
Medium sand	1/2～1/4	Medinm sand (3)	0.5～0.025
Fine sand	1/4～1/8	Fine sand (4)	0.25～0.063
Very fine sand	1/8～1/16		
Very coarse silt	1/16～1/32		
Medium silt	1/32～1/64		
Fine silt	1/64～1/128	Silt・Clay (5)	<0.063
Very fine silt	1/128～1/256		
Clay	<1/256		

Table 6 Characteristics of river muds.

DATE St.	R Shinkawa												
	S 1	10/16/78 S 2	S 3	S 4	S 1	12/16/78 S 2	S 3	S 4					
pH	7.0	7.0	6.8	6.6	6.9	6.6	7.3	6.8					
WC%	27	53	24	26	25	37	33	27					
IL%	2.6	6.6	2.9	2.4	3.1	5.7	3.9	2.7					

DATE St.	R Fushiko												
	S 1	10/23/78 S 2	S 3	S 4	S 5	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5			
pH	7.4	7.3	7.2	7.2	7.4	6.7	7.1	6.5	6.7	7.3			
WC%	24	61	25	31	52	21	30	22	28	53			
IL%	2.4	6.9	2.5	3.0	6.1	1.8	3.8	1.9	2.6	8.0			

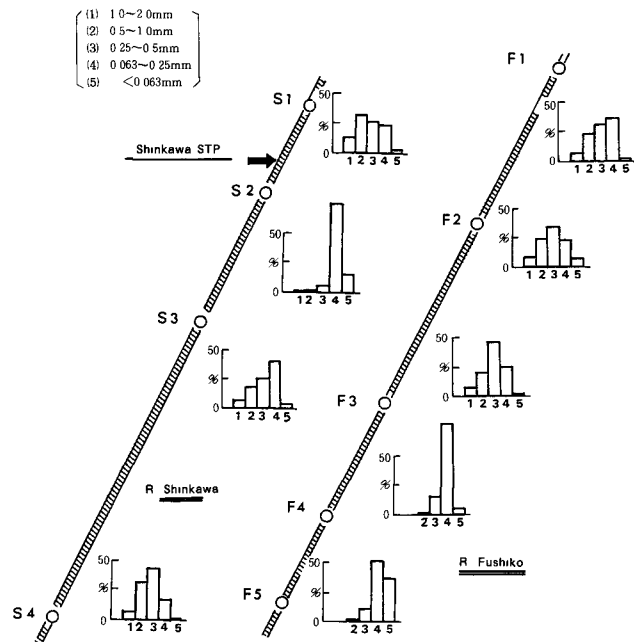


Figure 6 Grain size distributions of river muds.(12/1/78)

泥質砂で構成されていると考えられる。

ILの高い地点では、細粒砂とシルト・粘土分の割合が高いようである。有機成分を多く含む微細懸濁物質の河川への流入とその沈降が原因と推測される。

3.2 粒径と重金属含有濃度

3.1から底泥が微細粒子になると、有機物に結合したり吸着態あるいは酸化態のいわゆる二次堆積性の重金属の含有量が増加するものと推察される。そこで底質の粒径別に各溶媒に抽出される重金属含有濃度や存在割合を調査した。ここでは、新川St. S1についての分析結果を例に述べる。Figure 7は、Fe, Mn, Zn, Cuについての粒径別含有濃度と全含有量に対する割合を示してある。破線は平均含有濃度を示している。重金属含有濃度はシルト・粘土でかなり多く二次堆積性成分の割合の高いことがわかる。しかし全含有量に対する割合は、3~8%と少ない。各粒径区分について、各抽出法での全含有量に対する割合(Mn,

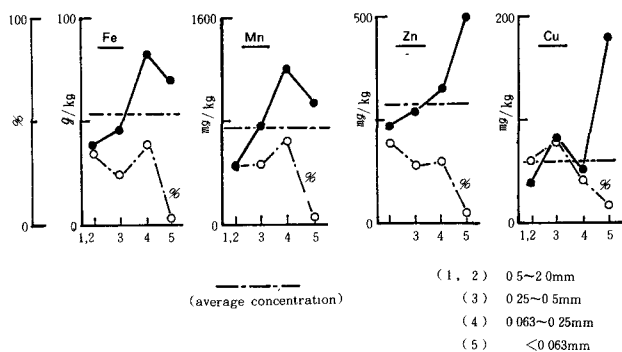


Figure 7 Concentration of heavy metals and its ratio of content to total amount of each grain size. (R. Shinkawa St. S1, 10/6/78)

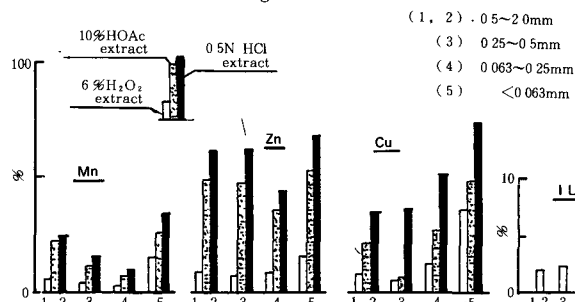


Figure 8 Proportion of concentrations of heavy metals by various extraction methods. (R. Shinkawa St. S1, 10/6/78) (HF-HCl-H₂O₂ soluble heavy metal: 100%)

Zn, Cuについて)をFigure 8に示したが、粒径別の分布パターンにはあまり差異が認められない。土地利用形態による汚染の影響は底質全体に及ぶことがわかる。同じような傾向は他の地点および重金属にも認められた。

3.3 都市内河川底質中の形態別重金属分布特性

シルト・粘土は他の粒径区分よりかなり高濃度の重金属を含むがその存在割合は低いので、これからは2mm以下の無区分試料についての分析値で議論することとする。Table 7に分析結果(抽出濃度の大きさの順)を示したが、生データからは次のような特徴を整理することができる。

(1) 全含有濃度からは、渡良瀬川など鉱山排水流入の影響が著しい河川底質(例えば文献⁷⁾)よりFe, Mnを除く重金属濃度ははるかに低いものの、柴原等¹⁰⁾の灼熱減量が5.08%より低い自然河川に近い底質での平

Table 7 Ratio of extraction by various methods.

Notes		Total(T)	HF-H ₂ O ₂ -HCl digest(100%)			(A) HCl extract			(B) HOAc extract			(C) H ₂ O ₂ extract			
DATE		(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	ave
St DATE		S1			R Shinkawa S2			S3			S4				
Fe (T) g/kg	51	45	55	46	74	55	52	64							
(A) %	11	19	14	18	6	15	9	12							
Mn (T) mg/kg	660	730	780	720	1060	810	620	720							
(A) %	19	33	22	25	15	25	12	11							
(B) %	13	22	15	16	8	14	7	7							
(C) %	15	9	8	6	3	4									
Zn (T) mg/kg	250	240	550	370	260	330	450	410							
(A) %	55	78	57	75	37	69	56	73							
(B) %	42	59	47	52	32	46	47	49							
(C) %	8	14	20	18	6	11	3	9							
Cu (T) mg/kg	24	20	67	49	26	30	21	18							
(A) %	68	51	49	56	36	51	28	35							
(B) %	18	12	10	5	21	10	6	3							
(C) %	18	16	30	27	12	20	14	9							
Cd (T) mg/kg	2	0	3	5	4	3	5	3							
(A) %	17	16	22	18	12	20	21	18							
Pb (T) mg/kg	42	32	70	64	41	51	31	19							
(A) %	48	32	50	53	44	45	29	40							

St DATE		F1			R Fushiko F3			F4			F5				
Fe (T) g/kg	47	73	65	61	52	51	47	57	55						
(A) %	8	8	14	4	11	11	20	23	38						
Mn (T) mg/kg	580	1040	920	730	700	430	520	520	600						
(A) %	7	5	26	4	8	10	14	35	38						
(B) %	6	3	20	3	7	7	28	31	12						
(C) %	1	1	12	N D	N D	N D	1	18	24						
Zn (T) mg/kg	230	270	410	140	150	150	150	290	330						
(A) %	50	43	54	15	26	25	41	53	68						
(B) %	47	32	42	12	16	22	27	45	50						
(C) %	6	9	26	N D	1	1	2	30	52						
Cu (T) mg/kg	35	27	62	23	17	21	21	45	46						
(A) %	32	33	54	18	25	20	3	50	64						
(B) %	19	9	13	8	10	8	9	18	9						
(C) %	10	15	46	1	N D	3	5	43	60						
Cd (T) mg/kg	3	7	3	5	3	5	2	8	3						
(A) %	14	12	28	7	10	12	15	27	36						
Pb (T) mg/kg	39	44	67	34	19	25	38	44	51						
(A) %	28	29	54	15	20	8	13	36	45						

均値 Cu 27.7, Zn 121.9, Pb 17.0, Cd 0.51mg/kg よりかなり高い濃度を示し、都市活動によって重金属が底質に蓄積されていることがわかる。これらは下水処理場放流水の流入した新川 St. S2 で値が顕著に高くなることから明らかである。Fe, Mn は自然土壌に多量に含まれるため全含有濃度からは特徴が認められないようである。

(2) 各重金属について、全含有濃度 (T) に対する各抽出濃度 (塩酸抽出 (A), 酢酸抽出 (B), 過酸化水素抽出 (C)), の比率には、重金属の種類によって差はあるもののほぼ一定の値を示す傾向が認められる。例えば、塩酸抽出分についていえば、平均値が Fe, Mn, Cd が 10~20% と低く、Zn, Cu, Pb は 40~60% と高く差があるものの各分析値は平均値に近く、しかも二河川の差も明確ではない。河川における各重金属はそれぞれ周囲の状況や化学的性質に支配されて固有の存在形態を持つことがわかる。

(3) 2. 1 (2) でも述べたように HCl 抽出重金属 (A) はほぼ HOAc 抽出分 (B) と H₂O₂ 抽出分 (C) の合計量に近く、二次堆積性の全量を示しているようである。この HCl 抽出分は全含有濃度 (T) に対し Zn, Cu, Pb で 30~60% の割合となり、これら重金属が二次堆積性性格が強く都市排水由来型であることがわかる。この傾向は Zn で顕著で、都市での金属利用と対応するものと推察される。

(4) 平均値から明らかなように、一般に HOAc 抽出分が H₂O₂ 抽出分より多く二次堆積性重金属は吸着あるいは水酸化物・炭酸塩としての無機態として多く存在するようである。渡辺等¹¹⁾ は家庭下水溝底質を対象とした Zn, Cd, Cu の H₂O₂ 抽出分について 80% 以上の分析値を得ており、これよりかなり低い都市内河川については生活排水以外の起源の影響も強いようである。Cu については H₂O₂ 抽出分の割合が 20% 程度あり、有機物の挙動との関連が注目される。このことは I L が高い S2, F2, F4, F5 で顕著である。なお H₂O₂ 抽出分については、都市内河川で割合が低いといえども有機物濃度と対応して数% から 60% まで存在し、鉱山排水による汚染を受けた渡良瀬川での調査データ²⁾ よりかなり高い値ではある。

3. 4 都市内における重金属の供給源と挙動

前項で述べたように底質中の重金属はそれぞれ化学的性状や供給源において固有の性質を持っているようである。そこで都市活動の一つの汚染指標として有機物濃度を意味する強熱減量 (I L) を含めた各抽出成分の相関関係から重金属の供給源やその底質への移行過程について検討した。Table 8 に HCl 抽出分を除いた相関係数マトリックスを示す。また Figure 9 には、Mn, Zn, Cu についての I L と各溶媒で抽出した含有量の関係を示し参考とした。まず全含有濃度 (A) について相関係数の高いグループとして、I L との相関が特に低い Fe と Mn および I L との相関が高い Zn, Cu, Cd, Pb の二つのグループに分類できる。一次堆

Table 8 Correlation coefficient matrix from the data of concentrations of heavy metals analyzed by various extraction methods. (17samples)

(T): HF-H₂O₂-HCl digest (100%)
(B): HOAc extract
(C): H₂O₂ extract

	I L	Fe(T)	Mn(T)	Mn(B)	Mn(C)	Zn(T)	Zn(B)	Zn(C)	Cu(T)	Cu(B)	Cu(C)	Cd(T)	Pb(T)
I L	1.00												
Fe (T)	-0.04	1.00											
Mn (T)	-0.05	<u>0.77</u>	1.00										
(B)	<u>0.85</u>	-0.06	0.09	1.00									
(C)	<u>0.90</u>	-0.00	-0.01	<u>0.94</u>	1.00								
Zn (T)	<u>0.55</u>	0.14	0.29	<u>0.47</u>	<u>0.45</u>	1.00							
(B)	<u>0.57</u>	-0.05	0.16	<u>0.57</u>	<u>0.52</u>	<u>0.96</u>	1.00						
(C)	<u>0.96</u>	0.06	0.07	<u>0.85</u>	<u>0.91</u>	<u>0.64</u>	<u>0.67</u>	1.00					
Cu (T)	<u>0.87</u>	-0.04	0.13	<u>0.67</u>	<u>0.69</u>	<u>0.63</u>	<u>0.60</u>	<u>0.86</u>	1.00				
(B)	<u>0.57</u>	0.18	0.13	<u>0.54</u>	<u>0.57</u>	0.29	0.26	<u>0.58</u>	<u>0.74</u>	1.00			
(C)	<u>0.96</u>	0.09	0.07	<u>0.83</u>	<u>0.91</u>	<u>0.57</u>	<u>0.56</u>	<u>0.97</u>	<u>0.90</u>	<u>0.67</u>	1.00		
Cd (T)	<u>0.57</u>	0.29	0.31	<u>0.48</u>	<u>0.45</u>	<u>0.78</u>	<u>0.73</u>	<u>0.61</u>	<u>0.60</u>	<u>0.53</u>	<u>0.55</u>	1.00	
Pb (T)	<u>0.77</u>	0.10	0.29	<u>0.63</u>	<u>0.58</u>	<u>0.90</u>	<u>0.62</u>	<u>0.77</u>	<u>0.57</u>	<u>0.53</u>	<u>0.72</u>	<u>0.68</u>	1.00

—: Correlation coefficient. 0.4~0.7

====: Correlation coefficient. 0.7~1.0

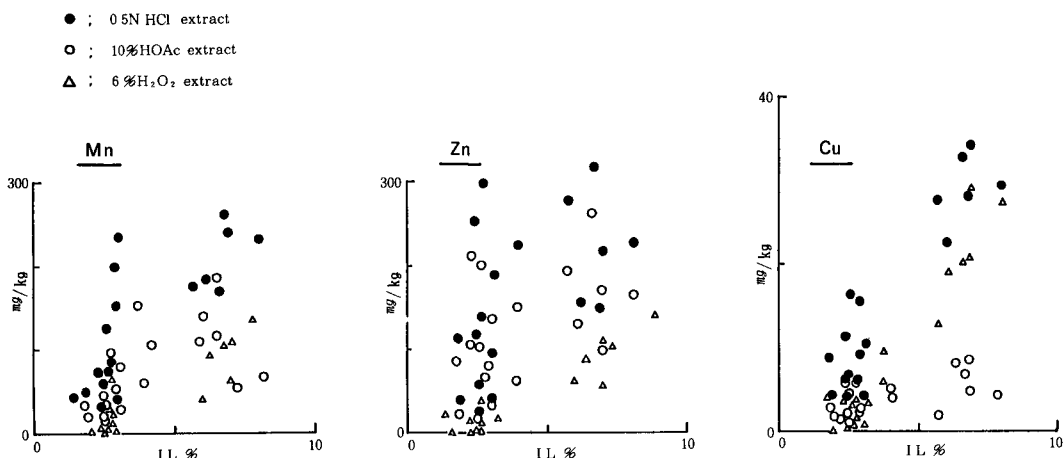


Figure 9 Relationship between IL(%) and concentration of heavy metal.

積性成分を（全含有濃度－HCl抽出濃度）と考え、Table 9にこれらとILならびに全含有量の相関係数を示したが、前者のグループのFe, Mnはそれぞれ－0.34, －0.38とここでもILとの関わりが全くなく、また全含有濃度との値が高いことから、底質の母体となる岩石の風化成分（一次堆積性）が主体となっているものといえる。河床として本来存在していたものや、流域から降雨増水期に流出してきたものであろう。後者のグループは二次堆積性のHCl抽出分の割合が高くILとの相関も高いことから、Cuに代表されるような有機物に結合したものあるいは有機物と挙動を同じくするもの、すなわち都市排水や廃棄物に由来するものといえる。Table 10にはHCL抽出分についてILを含む相関係数マトリックス、Figure 10にILとの相関を示したが、ILを含め相互の相関が高く、これらが都市内から供給されたものであることが裏付けられる。以上のマクロ的解釈のほか、Table 8からは、H₂O₂抽出分のみについてみると（分析が不可能であったFe, Cd, Pbを除く。）、いずれもILと、また相互に相関が高く、底質には有機物に含有されて流出してくる汚染性重金属が多く存在していることがわかる。HOAc抽出分(B)は存在割合が高いものの、他との相関性はH₂O₂抽出分ほど高くなく、無機態の二次堆積性重金属の供給源と挙動は河川環境に微妙に支配されるものと考えられる。Figure 11に各重金属について（全含有濃度－HCl抽出濃度）〔一次堆積性〕とHCl抽出濃度〔二次堆積性〕についての、Figure 12にHOAc抽出濃度とH₂O₂抽出濃度についての主成分分析結果における各重金属の成分負荷量を第一、第二主成分について示した。いずれも第一主成分は汚染の総合的大きさ、第二主成分は底質重金属汚染の性状（タイプ）を表わしているものといえる。Figure 11から一次堆積性のFe, Mnがいわ

Table 9 Correlation coefficient between (Total extract * - 0.5N HCl extract) and IL(%), Total extract. * (17samples)

	Total extract	-0.5N HCl extract				
	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
IL	-0.34	-0.38	0.21	0.59	0.08	0.46
Total extract	0.91	0.91	0.60	0.85	0.81	0.78

* Total extract HF-HCl-H₂O₂ soluble heavy metal

Table 10 Correlation coefficient matrix from the data of concentrations of 0.5N HCl soluble heavy metals.(17samples)

	IL	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
IL							
Fe		0.76					
Mn		0.75	0.65				
Zn		0.56	0.57	0.58			
Cu		0.92	0.37	0.75	0.63		
Cd		0.88	0.65	0.74	0.65	0.83	
Pb		0.77	0.34	0.72	0.66	0.93	0.69

— Correlation coefficient 0.4~0.7
 — Correlation coefficient 0.7~1.0

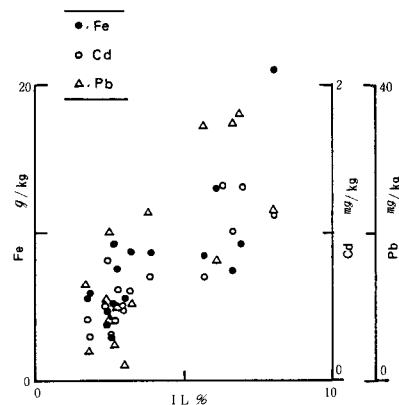


Figure 10 Relationship between IL(%) and concentration of 0.5N HCl soluble heavy metal.

ゆる汚染への寄与が小さいことが確認でき、一次堆積性と二次堆積性の性状の差が明確になる。

Figure12の第二主成分から、二次堆積物の性状にHOAc抽出分のZnとCuが正反対の寄与をすることがわかる。全含有量に占める割合の差やそのI Lとの相関の程度から、また排水中にZnが多く含まれる観測例などから供給源の相違と考えられる。

本項での結果を整理すると都市内河川底質中の重金属は、岩石などが風化したFe, Mnに富む砂粒子中の重金属に人間活動と関連した供給源から二次堆積性重金属が環境条件に対応して混在したものといえる。都市排水が多く流入すると、有機物に含有あるいはキレート結合したCu, Mn, Zn等の重金属に富み、無機成分を主体として重金属が供給される場合あるいは有機成分の供給量が少ない場合には、供給源の特性に対応して粘土鉱物への吸着態や水酸化物や炭酸塩の形態で存在する割合が高くなるものと推定される。

4 結 論

人為汚染を受けた都市内河川を対象に重金属を形態分画し、その特徴と各々の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) 存在形態別重金属の定量法について

全含有量の定量に加え、人為起源(二次堆積性)の定量を試みた。0.5N塩酸抽出分がその全量を、そのうち6%過酸化水素抽出分が有機結合態を、10%酢酸抽出分が吸着あるいは酸化物や炭酸塩としての重金属をほぼ定量できることを明らかにした。

(2) 都市内河川底質中重金属の存在形態と供給源

底質中の重金属は、岩石などが風化した砂粒子(Fe, Mnに富む)中の重金属に二次堆積性重金属が環境条件に対応して混在したものといえる。都市排水が多く流入すると、有機物に含有あるいはキレート結合した重金属(Cu, Mn, Zn等)に富むようになり、また粘土粒子への吸着態や弱酸可溶性の水酸化物や炭酸塩等の形態で存在するものの割合が高くなるものと考えられる。

(3) 対象都市内河川底質の重金属含有濃度の特徴

- 。 人為起源の二次堆積性成分としては、シルト・粘土での含有濃度が高いが、シルト・粘土が少ないため、全含有量に対する割合は低い。一方、各形態(抽出成分)の各粒径での含有率の差は少なく、汚染の影響は底質全体に及んでいる。
- 。 都市内河川の重金属濃度は高くまた特に二次堆積性成分の割合がZn, Cu, Pbで高く、特にZnで顕著

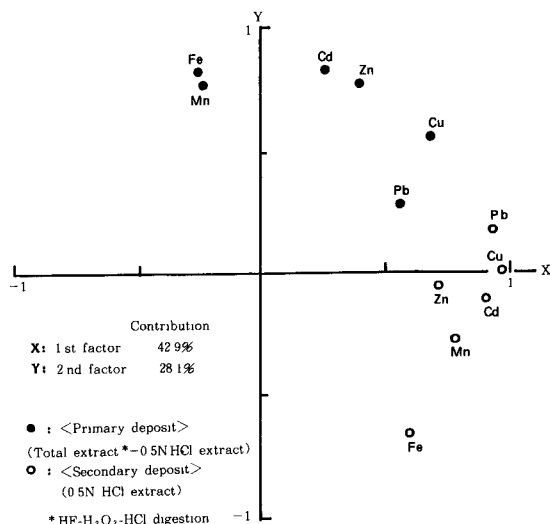


Figure 11 Factor loadings of heavy metals of primary and secondary deposits.

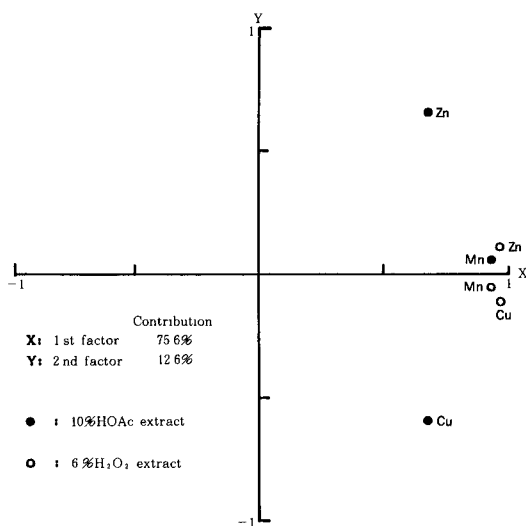


Figure 12 Factor loadings of 10% HOAc and 6% H₂O₂.

である。

- 二次堆積性成分としては無機態の割合が高いが、有機汚濁と対応して有機態の割合も高くなり、特にCuについてこの傾向が強い。

今後は、工場排水流入などによる別の汚染状態での調査との比較によって本研究結果をチェックするとともに、底質と水質との因果関係、相互作用に着目して研究を進展させ、底質汚染の防止対策にも対応して行きたい。

謝辞：本研究の実施に対し調査および解析に協力・参加して下さいました那須義和教授、岩波 洋氏はじめ北海道大学工学部水質工学研究室の諸氏に心から感謝の意を表します。

〔参 考 文 献〕

- 1) 多田 史等 陸水学雑誌, 45巻, p296, 1984
- 2) 内山征洋等 水質汚濁研究, 7 巻, p555, 1984
- 3) R. Guy et al Water Research Vol.12, p24, 1978
- 4) 土壤養分測定法委員会編 土壤養分分析法, 1976
- 5) R. Sanzol et al Analytica Chimica Acta Vol.86, p163, 1976
- 6) 多田 史等 陸水学雑誌, 37巻, Vol.37, p100, 1976
- 7) R. G. Stover et al Journal WPCF, Vol.48, p2165, 1976
- 8) 分析化学会北海道支部編 水の分析 化学同人, 1971
- 9) 橘 治国等 日本水質汚濁研究会年次学術講演集(第14回), p127, 1980
- 10) 柴原真理子等 衛生化学, Vol.21, p173, 1975
- 11) 渡辺義人等 陸水学会第40回大会講演要旨集, No.134, 1975