

2012 年度
修士論文

粒径分布と存在形態分析による
世田豊平川底質中重金属の
流動性と溶出特性の評価

21131023 西山 嵩人

指導教員 地球環境保全学 准教授 中谷 暢丈

酪農学園大学大学院酪農学研究科

目次

I. 背景と目的	1
1.1. 底質	
1.2. 重金属	
1.2.1. 重金属と人体への影響	
1.2.2. 環境への排出経路と汚染拡散の因子	
1.3. 世田豊平川	
1.3.1. 世田豊平川の概要	
1.3.2. 世田豊平川における水質の現状	
1.4. 目的	
II. 試料と方法	6
2.1. サンプリング	
2.2. 前処理	
2.2.1. ソーティング	
2.2.2. 粒度試験法	
2.2.3. 湿式分解法	
2.2.4. 逐次抽出法	
2.2.5. 原子吸光分析	
2.2.6. 強熱減量	
III. 結果と考察	10
3.1. 各調査地点の底質中重金属総濃度	
3.2. 粒径分布	
3.3. 存在形態別重金属濃度	
3.3.1. Mn	

3.3.2. Zn

3.3.3. Cu

3.3.4. Ni

3.3.5. Fe

3.4. 世田豊平川における重金属の溶出可容量の推定

3.5. 強熱減量と有機物態の関係

IV. 総合考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

要約

謝辞

引用文献

I. 背景

1.1. 底質

底質は、砂泥や生物の遺骸、栄養塩類から形成されており、湖沼や河川、海域等の幅広い水域において水底を構成している堆積物である。底質は水質のような一過性のものとは異なっている。例えば、河川水に高濃度の汚染排水等が流入しても速やかな希釈と拡散といった作用を受けるため、水質調査では河川にもたらず汚染物質の影響や原因の把握は難しいといえる。一方、河川底質は汚染物質、特に重金属を吸着する性質があり、過去に起きた汚染を長期間反映することが知られている⁶⁾。このように、底質は過去からの長期的な汚染物質を蓄積しているため、少ない調査回数でも水質汚濁の実態ができる^{とされている}¹⁾。よって水質調査を補完するものとして位置づけられている。そのため河川底質、特に重金属汚染状況について環境化学的観点から多くの研究が行われている^{8, 19~22)}。しかしながら、水質や土壌のように様々な項目の環境基準が定められてはならず、底質の環境基準については、唯一ダイオキシン類（150pg-TEQ/g以下）が定められているだけとなっている²⁸⁾。

1.2. 重金属

1.2.1. 重金属と人体への影響

金属元素の中で、比重が 4.0 以下のものを軽金属、それ以上のものを重金属と区別し称している。また一般的には鉄以上の比重がある金属全てを重金属と称している。これらは体内に過剰摂取されると人体に悪影響を及ぼすことが知られている。例として、銅 (Cu) は肝硬変や溶血、鉄 (Fe) は血性嘔吐や血性、カドミウム (Cd) は公害病で知られているイタイイタイ病、亜鉛 (Zn) は四肢麻痺や白血球の減少、マンガン (Mn) はパーキンソン症候群、ニッケル (Ni) は皮膚癌や胃癌、鉛 (Pb) は大脳の成熟障害や貧血といった様々な重金属の有害性が報告されている²⁶⁾。

1.2.2. 環境への排出経路と汚染拡散の因子

環境中に排出される主な経路には自然由来のものと人為的由来のものがある。人為的由来のものには、風媒（工場による排煙）や水媒（排水、汚染水の流入）、人媒（肥料や農薬）があげられる¹¹⁾。

一般的に都市化が進むと住宅地に加えて工業地帯が広がる。メッキやセメント、ガラス工業等においては、それらの精製過程に重金属が使用されることが知られている^{5, 15, 18)}。そのため、これらの工業排水には希薄ながら重金属が含まれている可能性がある。一方、環境中における重金属の移動や拡散には移動媒体である物質の粒径や重金属そのものの存在形態が関係してくる。例えば、微細な粒径の土壌や底質は拡散しやすく⁴⁾、また重金属類の含有量も多いとい

われている。さらに、底質中の重金属類は周辺の環境条件や気象条件などによって存在形態が異なり、生物に対する毒性も異なるといわれている¹⁴⁾。しかしながら、底質中の重金属類は総含有量として測定されることが一般的である。そのため、重金属の環境に与える影響の度合いやリスクを評価する上では、それらの存在形態を明らかにする必要がある。重金属の存在形態としては、イオン交換態，炭酸塩態，鉄 - マンガン酸化物態，有機物態，残渣（ケイ酸塩態・硫化物態等）等に類別されており、これらはそれぞれ溶出特性が異なる。例えば、鉄 - マンガン酸化物態は還元状態で溶出し、特に pH が 8.5 以上で溶出量が大きくなること報告されている²³⁾。また有機物態は酸化的条件下であるか、もしくは好気性微生物の活性化に伴う有機物の分解により重金属の溶出が起こるといわれている⁷⁾。

以上のことから重金属の溶出特性と流動性を把握するためには総含有量だけではなく粒径や存在形態を調査することが重要である。

1.3. 世田豊平川

1.3.1. 世田豊平川の概要

本研究地である世田豊平川はかつて旧豊平川と呼ばれていたが、水災害が頻繁に起こるため昭和 7 年から 16 年にかけて大規模な河川の治水工事が行われた。治水工事により寸断された旧豊平川の一

部の河川が世田豊平川となった²⁷⁾。この河川は江別市を流れる一級河川である石狩川の西部に位置し、豊平川の支流である厚別川へ流出している。厚別川流出口には水門が設置されており定期的に世田豊平川の水を放出している。それに伴い大量の河川懸濁物質が流出していた（写真 1）。さらに世田豊平川の上流である東一号橋付近には底質と不法投棄された廃家電類や水門による水の滞留から多量の堆積物が存在していた（写真 2）。

1.3.2. 世田豊平川における水質の現状

世田豊平川の周辺には、石狩川方面で工業地帯が広がっており、厚別川方面は酪農を中心とした農耕地が広がっている。2010年に行われた水質調査²⁷⁾において、世田豊平川は一般的な河川とは異なり、著しい有機汚濁が進んだ河川であることが明らかとなった。例えば、夏季から秋季にかけて、世田豊平川河川水の DO 値は東 1 号橋付近において 0.4～4.4 mg/L であった。水環境としての溶存酸素含有量条件でみると、0 mg/L では有機物の嫌気性分解によりメタンガス等が発生、2 mg/L は好気性微生物が活動するのに必要な量、3 mg/L 以上は魚介類が生息するのに必要な量である。このことから世田豊平川は生物が生息するには厳しい環境であることが示唆されている。また、pH は概ね 6～7 と弱酸性から中性付近であったが、pH8.12

と塩基性の地点も見られた。さらに、河川において生活環境の保全に関する環境基準に指定されている類型で最も低い工業用水 3 級環境保全の基準値は 10 mg/L 以下であるが、農場、酪農、工場の隣接する世田豊平川支流の COD は 14.1～257 mg/L と基準値よりも高濃度であった。また、全地点で高濃度の SS, TN, TP が汚水とともに流入しており、環境基準値を超過していた。

1.4. 目的

先に述べた調査から、世田豊平川は有機汚濁の進んだ半閉鎖的な環境であることが示された。そのため、世田豊平川には有機性の高い底質が堆積していることが予想される。そのため、有機物は重金属を吸着する能力があると考えられており²⁴⁾、世田豊平川に流入した重金属の多くは底質に吸着される可能性がある。また、定期的な水門の開放により懸濁物質が厚別川へ流出していたことから、粒径の細かい底質の流出に伴い、重金属が流出している可能性がある。しかしながら、世田豊平川における重金属類の汚染の実態はほとんど知られていない。

そこで本研究では、世田豊平川底質中重金属の汚染の実態を把握するとともに、総含有量だけではなく底質の粒径別や存在形態別の重金属含有量、さらに底質中有機物量と有機物態重金属含有量との

関係を調べ、厚別川へ流出する底質の流動性や底質中重金属の溶出特性を評価することを目的とした。

II. 試料方法

2.1. サンプリング

世田豊平川の流出口に存在する水門内部 6カ所、その上流である東 1号橋で 2カ所の計 8カ所において、エクマンバージを用いて深さ 5~10 cm の底質を採取した (Fig. 1)。採取した底質試料は研究室に持ち帰り、プラスチック製トレーに広げ、均一になるように混ぜ、ユニパックに入れ 10℃以下の暗所にて保存した。

2.3. 前処理

2.3.1. ソーティング

底質試料は再度均一になるように混ぜた後、110℃で 6時間乾燥させた。乾燥後の試料は、ステンレス製目開き 2 mm のふるいを用いてふるい分けをした。各 2 mm 以下の乾燥試料を瑪瑙製の乳鉢で粉砕し、湿式分解用の試料とした。

2.3.2. 粒度試験法

底質の粒径分布を調べるため、粒度試験法¹⁶⁾に基づき、目開き

75, 106, 250, 425, 850, 2000 μm のふるいを使用して、 <75 , 75~106, 106~250, 250~425, 425~850, 850~2000 μm の 6 つの粒径に分けた。それらの質量から、粒径分布を求めた。さらに、粒径別に分けたものを逐次抽出用試料とした。

2.3.3. 湿式分解法

底質調査方法に記載されている湿式分解法¹⁰⁾は、底質に含有している金属類を全分解する前処理方法である。各地点及び粒度試験法で得られた乾燥試料をそれぞれ 1 g 精秤し、300 mL に入れ、これに塩酸 20 mL と硝酸 10 mL を加え時計皿でフタをしてホットプレート上にて 120℃ で 3 時間還流した。その後、少しフタをずらしビーカー内の試料溶液が半分になるまで蒸発させた。次に、硝酸 20 mL と過塩素酸 5 mL を加え時計皿でフタをし、再び 180℃ で 6 時間還流した。加熱後フタを開け、過塩素酸の白煙が出なくなるまで蒸発乾固させた。この時、過塩素酸の白煙発生後も液が黒褐色から褐色の場合は、硝酸 10 mL を加え再び加熱した。蒸発乾固させた試料は放冷し、硝酸 2 mL と超純水 50 mL を加えて再び 80℃ で 1 時間加熱した後、放冷させた。残渣が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B にてろ過し、ろ液は 100 mL に定容した。

2.3.4. 逐次抽出法

逐次抽出法は、Tessierらによって考えられた存在形態別に抽出する方法²⁵⁾である。各形態に抽出溶媒を用いて存在形態を分ける方法である逐次抽出法にはいくつかの改良された操作方法があるが、本研究ではClevengerらが行った操作方法³⁾に従い逐次抽出を行った。以下に操作手順を示す。

Fraction 1 (F1) イオン交換態: 試料 1 g を精秤した後 10 mL 遠沈管に入れ、これに 1 M MgCl_2 (pH 7) 8 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、3000 rpm で 1 時間遠心分離し、上澄みを F1 抽出液とした。さらに遠心分離後の残渣に、8 mL の超純水を加え攪拌を 1 時間行い、抽出液と同様に遠心分離を行い、上澄みを F1 抽出液に加えた。最終的に得られた抽出液は 100 mL に定容した。

Fraction 2 (F2) 炭酸塩態: F1 の残渣さに 1 M CH_3COONa / CH_3COOH (pH 5) 8 mL を加え、室温で 5 時間攪拌した。その後、3000 rpm で 1 時間遠心分離し、上澄みを F2 抽出液とした。さらに遠心分離後の残渣に、8 mL の超純水を加え攪拌を 1 時間行い、抽出液と同様に遠心分離を行い、上澄みを F2 抽出液に加えた。最終的に得られた抽出液は 100 mL に定容した。

Fraction 3 (F3) 鉄 - マンガン酸化物態: F2 の残渣に 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (25% v/v CH_3COOH) 20 mL を加え、 $96\pm 3^\circ\text{C}$ で 6 時

間攪拌した。その後、3000 rpm で1時間遠心分離し、上澄みを F3 抽出液とした。さらに遠心分離後の残渣に、8 mL の超純水を加え攪拌を1時間行い、抽出液と同様に遠心分離を行い、上澄みを F3 抽出液に加えた。最終的に得られた抽出液は 100 mL に定容した。

Fraction 4 (F4) 有機物態: F3 の残渣に 0.02 M HNO_3 3 mL と 30% H_2O_2 5 mL を加え、 $85\pm 2^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した後、更に 30% H_2O_2 3 mL を添加して3時間の攪拌を行い、遠心分離によって得た上澄み液に 3.2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (20% v/v HNO_3) 5 mL を加え 20 mL に定容し、遠心分離前の残渣に加えて室温で 0.5 時間攪拌した。その後、3000 rpm で1時間遠心分離し、上澄みを F4 抽出液とした。さらに遠心分離後の残渣に、8 mL の超純水を加え攪拌を1時間行い、抽出液と同様に遠心分離を行い、上澄みを F4 抽出液に加えた。最終的に得られた抽出液は 100 mL に定容した。

Fraction 5(F5)ケイ酸塩態: F4 の残渣に 46% HF 10 mL と 60% HClO_4 2 mL を加えて蒸発乾固し、更に 46% HF 10 mL と 60% HClO_4 1 mL を加えて蒸発乾固を行った。

その残留物に 60% HClO_4 1 mL を加え、最後に 12 M 硝酸 5 mL と過塩素酸 1 mL 加えた。その後、ろ紙 5 種 B にてろ過し、ろ液は 100 mL に定容した。

2.2.5. 原子吸光分析

各前処理を行った試料溶液を用いて、重金属の総含有量（水門内 6 地点，東 1 号橋 2 地点、計 8 地点）と形態別含有量（水門内 1 地点，東 1 号橋 1 地点、2 地点）を島津製作所製 AAAnalyst 800 原子吸光分析装置にて測定を行った。

2.3.6. 強熱減量試験

強熱減量試験は底質に含まれる有機物を高温で加熱することにより燃焼させ、質量を減少させることで有機物量を求める方法¹⁰⁾である。容器には磁器製のるつぼを使用した。るつぼはあらかじめ洗浄した後、電気炉にて 600℃±25℃で 2h 強熱し、デシケーター内で放冷したものを使用。乾燥試料 1.00g を分取し、再度 600℃±25℃で 2h 強熱しデシケーター内で放冷し測定した。強熱減量(%)は次式により算出した。

$$\text{強熱減量(\%)} = \frac{a-b}{a}$$

上記の式の a は分取した乾燥試料の質量とし b は強熱後の試料の質量とした。

Ⅲ. 結果と考察

3.1. 底質中重金属総含有量

Fe 以外の重金属を見ると、含有量が高い順に Zn, Mn, Ni, Cu, Pb であり、Cd はほとんど検出されなかった (Fig. 3)。また、水門内の底質よりも東一号橋において 2~3 倍高い重金属含有量の値であった。特に、Zn は水門内において 137~239 mg/kg dw であったが、東一号橋において 317~561 mg/kg dw であり、Mn は水門内において 176~260 mg/kg dw であるのに対して東 1 号橋で 321~396 mg/kg dw であった。総含有量は Zn や Mn ほど高値ではなかったが、Pb、Cu 及び Ni においても同様の傾向がみられた。一般的な日本の河川底質中重金属含有量を見ると、Cu、Zn、Pb でそれぞれ平均 31、118、23 mg/kg dw と報告されている^{9,17)}。これらの値と比較すると、世田豊平川における底質中 Cu 及び Pb 含有量は同様であったが、Zn は日本の平均的な含有量よりも約 4 倍高かった (Table 1)。また Ni を見ると、石狩湾底質中⁶⁾の平均含有量とほぼ同じであった。一方測定した中で最も高かった Fe の含有量は約 3% であった (Fig 4)。これまでに報告されている石狩湾堆積物中における Fe の平均含有量は 3~4% であることから、Fe は自然起源に由来するものと考えられた。しかしながら、含有量の高かった東 1 号橋の Zn については、自然起源よりも人為的な汚染による寄与が考えられた。

そこで、底質中の重金属元素が自然由来か人為的由来かを判断する指標である Enrichment factor (EF) を用いて評価した²⁾。EF

は関係式

$$EF = \frac{(C_M/C_{Fe})_{\text{sample}}}{(C_M/C_{Fe})_{\text{background}}}$$

によって定義される。式中の C_M は該当重金属の含有量、 C_{Fe} は Fe の含有量を表す。この算出に使用した各種重金属のバックグラウンド値は、人為的汚染の少ない 6,000～7,000 年前の石狩湾底質中の Fe 含有量を基準⁶⁾とし、Cu、Zn、Ni について EF 値を算出した。EF 値は、1 に近づくとバックグラウンド値と同等であるため自然由来であると考えられるが、1 よりも大きくなればなるほど、人為的な影響が大きいといえる。

算出結果から、水門内における Cu の EF 値は 0.90～2.19 とほぼ 1 に近い地点が多く見受けられた (Table 2)。しかしながら、東 1 号橋の Cu ではこれらよりも高く、2.6～3.9 を示した。また Zn の EF 値は、水門内及び東 1 号橋ともに 2 以上であった。特に、東 1 号橋の EF 値は高く、5～8 であった。Ni の EF 値は水門内において 0.6～1.26 であり、東 1 号橋ではこれらの値よりやや高い値であった。これらのことから、世田豊平川の底質中 Ni はほぼ自然起源と考えられるが、Cu や Zn は人為的汚染由来による影響を受けていることが示された。特に、Zn の EF 値が著しく高いため、付近に人為的な汚染源が存在するものと考えられた。さらに、上流である東 1 号橋の EF 値ほど高くはなかったが、下流の水門内においても Cu

や Zn の EF 値は 1 以上であったことから、東 1 号橋から水門内へ Zn が移動拡散していると考えられた。

3.2. 粒径分布

各調査地点の粒径分布を調べたところ、水門内は 106 μm 、東 1 号橋は <75 μm の割合が大きかった (Fig. 5)。106 μm 以下でまとめると水門内の底質で約 60%、東 1 号橋の底質で約 75% を占めていた。このことから世田豊平川底質を構成する堆積物はほとんどが粘土であり、さらに粒径が細かいことから流動性が非常に高いことが確認できた。

3.3. 存在形態別重金属含有量

3.3.1. Mn

水門内では、F5 画分である残渣の含有量が最も高く (Fig. 6)、粒径が大きくなるにつれ F5 画分の割合が増加する傾向にあった (Fig. 8)。このことから、水門内の Mn については人為的な汚染ではなく、むしろ母岩を主とする自然由来と考えられる。一方、東 1 号橋では F5 画分の含有量が低く、F2 画分である炭酸塩態や F4 画分である有機物態の値が高くなっていた。以上のことから、東 1 号橋は水門内よりも有機物や炭酸塩類と結合し存在していることが明

らかとなった。

3.3.2. Zn

水門内及び東1号橋においてはF5画分のZnの含有量は71～138 mg/kg dwであり、値に差は見られなかった (Fig. 10, 11)。しかしF2画分は水門内で9～52 mg/kg dw, 東1号橋で91～155 mg/kg dw, F3画分は水門内で105～190 mg/kg dw, 東1号橋で338～443 mg/kg dw, F4画分は水門内で5～26 mg/kg dw, 東1号橋で25～44 mg/kg dwとなり値に顕著な差がみられた。粒径別に見てもF2画分は425 µmを境に粒径が小さいものに多く含有しているのに対し、大きい粒径は比較的含有量は少なかった。以上のことから、Znは鉄-マンガン酸化物に取り込まれ結合した形態として最も高く含有量されていた。有機物態の含有量は、水門内よりも東1号橋において高いことから、東1号橋の有機物量は水門内より高いと考えられる。さらに東1号橋は水中に溶けやすいイオン交換態及び炭酸塩態の含有量が高いため、東1号橋の底質中Znは比較的溶出されやすいことが示唆された。

3.3.3. Cu

水門内でのF5画分の含有量は、どの粒径分布においても13～21

mg/kg dw のほぼ一定であった (Fig. 14, 15)。しかしながら、F4 画分は細粒になるほど含有量が増加した。東 1 号橋では水門内よりも F4 画分の含有量が高かった。両地点で F1 画分、F2 画分、F3 画分にあまり含有していないことから、Cu はイオン交換態や炭酸塩態、鉄 - マンガン酸化物態よりも有機物に含有しやすいと考えられる。そのため、好気性微生物による有機物の分解が行われた場合、溶出の危険性が示唆された。

3.3.4. Ni

水門内では F1 画分、F2 画分、F4 画分でほとんど検出されなかった (Fig. 18, 19)。粒径別にみると F5 画分である残渣の含有量が 250 μm 以下から増加していることがわかった。東 1 号橋では全体的に画分ごとの含有量が増加した。Ni は Cu と同様、有機物が豊富な場所では有機物態として存在している可能性がある。F1 画分であるイオン交換態や F2 画分である炭酸塩態の含有量が低いことから、不法投棄物から溶出しても、有機物に捕捉され結合していると考えられる (Fig. 20, 21)。さらに、残渣にも高い割合で含有していることから、自然由来の物も存在している可能性がある。

3.3.5. Fe

両地点で F3 画分である鉄 - マンガン酸化物態と F5 画分である残渣の含有量は、全体の 95% を占めていた (Fig. 22, 23)。さらに Fe は、F1 画分であるイオン交換態や F2 画分炭酸塩態、有機物態にはほとんど含有していないことから、含有量は高いものの溶出はほぼないと考えられる。

3.4. 世田豊平川における重金属の溶出可容量の推定

各重金属の測定で得られた結果から比率を求め底質からの溶出可容量を予測した (Fig. 26)。これは重金属類の溶出量の割合をしめしたものである。横軸は F1~F5 画分を全て合計した総濃度となっている。縦軸は水に溶出しやすいイオン交換態 (F1 画分) 及び炭酸塩態 (F2 画分) の含有量合計値を用いた。さらに、このグラフは通常のグラフとは違い対数グラフとなっている。図中の直線は総濃度に占める F1 画分と F2 画分の割合を 0.1、1%、10%、100% と示しており 100% に近づくほど高い溶出特性があることを示している。解析の結果、Mn は 9~34%、Zn は 9~30%、Ni は 10~15%、Cu は 1~7%、Fe は 0.1~0.5% であった。総含有量の低い Ni や Cu、逆に F1 画分や F2 画分の含有量が低かった Fe は低い割合であるのに対し、総含有量の高かった Mn や Zn は比較的高い溶出可能性を示した。このことから、世田豊平川の底質に含まれる Mn や Zn は

溶出しやすく、また放流先である厚別川に底質が流出された場合、環境に対するリスクが高いと考えられる。さらに、Zn や Cu はその他の重金属元素よりも有機物態である F4 画分の含有量が高いことから、有機物が好気性微生物によって分解された際、溶出可容量に加えて、さらに底質からこれらの重金属が溶出する可能性が示された。

3.5. 強熱減量と有機物の関係

世田豊平川の底質における強熱減量は、5～19%であった。有機物態の割合が高かった Zn, Cu, Ni, Mn の F4 画分の含有量と強熱減量との間には、有意な正の相関関係が認められた (Fig. 27~30)。この結果は、微生物による有機物分解が進むと、Zn, Cu, Ni, Mn は水中に溶出する可能性が示された。

IV. 総合考察

世田豊平川における各重金属は、底質の粒径の違いにより存在形態に変化が見られた。一般的に、粒径の小さな底質に重金属が多く含有されていると述べている²⁴⁾が、本研究においては必ずしもそうとは限らないことが明らかとなった。具体的には水門内における Zn、Mn、Ni、Fe は粒径 250～425 μm に多く含有していた。このとき、

F5画分の割合が高かったことから母岩の風化過程における粒径の違いが反映されているものと考えられる。一方これまでの研究において、底質はシルトや粘土が多く、さらに、有機物が豊富なものほど流動性は高いことが報告されている¹³⁾。世田豊平川の底質を見ると、特に東1号橋では構成する堆積物の粒径が細かいことに加え、強熱減量の値から推測すると有機物量が多いと考えられる。そのため、この底質の流動性は高いと考えられる。また、粒径の大小による存在形態変化の特徴として、粒径が細かくなるとF1画分の割合が増加傾向にあった。これは、底質が細粒になるにつれ比表面積は大きくなり、その表面にイオン交換態として捕捉される重金属が増加したためと考えられる。

世田豊平川東1号橋では測定を行った底質中重金属の内、ZnはFeに次いで含有量が高いことに加え、EF値が1をはるかに上回っていたことから、周辺域からの人為的汚染が認められた。このZnは、可溶性画分として存在するとともに、有機物にも捕捉されて存在していた。これらのことから、世田豊平川底質中Znの溶出性及び流動性は高いといえる。よって、懸濁態として厚別川へ流出すると、Znは溶出し、その下流域にわたり水生生物に悪影響を及ぼすと推定される。現在、Znは水生生物の保全に係る水質基準項目として定められていることから、世田豊平川周辺域からの排出抑制や汚

染拡大制御が流域の水環境保全上重要であるといえる。

要約

The present study focuses on the assessment of heavy metals (Zn, Cu, Fe, Pb, Cd, Ni and Mn) present in the sediment of Seta-Toyohira River. The sediments were analyzed for total metal content and various chemically bound fractions such as exchangeable, carbonate bound, Fe-Mn oxides, organic matters and residuals for each particle size. Total Zn content of sediments was found higher than the average values reported from Japanese rivers. The extent of sediment contamination was assessed using the enrichment factor (EF) using the metal content in the Ishikari Bay sediment as a background. The EF values for Cu and Zn were frequently over 2, while those for Ni were found to be 1. These results show that enrichment of Cu and Zn is from effluents released due to industrial activities and urbanization around the Seta-Toyohira River. The sequential extraction showed that the ratio of Zn was high (10-30%) in the first two weakly bound fractions of exchangeable and carbonate bound than the other metals, which are high in residual and Fe-Mn oxides bound fractions. Furthermore, the strong positive correlations between the ignition loss and organic bound

fractions for Zn was observed, suggesting that there is a potential of Zn leaching from the sediments during biological degradation of organic matters. As a result, it is essential to control the discharge and expansion of Zn for the management of water environment of the Seta-Toyohira River from a view point of dissolution and flowability of Zn in the sediment.

謝辞

まず、本研究を行うにあたり、試料の採取や実験に協力してくださいました、水質化学研究室の皆様には深くお礼申し上げます。

そして広島大学大学院生物圏科学研究科の竹田一彦 准教授には方向性を見出すため様々な地域の底質サンプルを分析していただいたこと深く感謝いたします。

さらに環境衛生学研究室の能田淳 准教授、環境地球化学研究室の吉田磨 准教授には当修士論文の副査として貴重な時間を割いて本論や要旨の添削をしてくださいました。心よりお礼申し上げます。

最後になりましたが、本研究において試料の分析を始めとする、多大なるご助力を頂きました、水質は学研究室の中谷暢丈 准教授には心より厚くお礼申し上げます。

参考文献

1. 芦田賢一, 1994. 底質中の重金属. 水, 36:16-19.
2. Atgin, R.S., El-Agha, O., Zararsiz, A., Kocatas, A., Parlak, H. and Tuncel, G. (2000): Investigation of the sediment pollution in izmir Bay: Trace elements. Spectrochimica Acta Part B, 55, p. 1151-1164
3. Clevenger T.E., Safety and efficacy of food processing sludges as animal food: chemical characterization. Res. J. Water Pollut. Control Fed. 1990, 62:820-827.
4. De Groot, A. J. De Goeiji, J. J. M. and Zegers, C., 1971. Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the Rhine and Ems. Geol. Mijnbouw., 50:393-398.
5. 土手裕, 丸山俊郎, 1998. 粉碎したセメント固化体からの重金属の溶解に関する研究. 廃棄物学会論文集, 9:188-197.
6. 濱原和広, 2003, 石狩湾堆積物中の高い C/N 比の有機物と重金属. 沿岸海洋研究 41:53-60.
7. 福江正治, 佐藤義夫, 藤川俊秀, 井上智裕, 鐘ヶ江隆, 2006. 折戸湾・清水港が駿河湾への環境負荷軽減に果たす役割. 東海大学紀要海洋学部, 4:1-15.

8. 福島和夫, 金武隆, 鈴木幼一, 向井健一郎, 1985. 都市汚濁河川における重金属の存在と挙動. I. 河川底泥中の重金属分布. 地球化学, 19:21-30.
9. 今井登, 寺島滋, 太田充恒, 御子柴真澄, 岡井貴司, 立花好子, 富樫茂子, 松久幸敬, 金井豊, 上岡昇, 2000. 日本の地球科学図; 元素の分布から何が分かるか. 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
10. 環境庁水質保全局環水管底質調査方法. 2001. 36-114.
11. 水野直治. 1980. フィールドの化学. 第4版. 129. 産業図書. 東京.
12. 鍋島彰文, 田結庄良昭, 2002. 都市小河川底質中の工場由来の微粒子による重金属汚染. 神戸大学都市安全研究センター研究報告, 6:409-423.
13. 中川康之, 有路隆一, 松坂省一, 諸星一信, 八木宏, 灘岡和夫, 古殿太郎, 大野幸正, 島崎哲也, 2007. 多摩川河口沿岸域における底泥の堆積分布特性の把握に関する現地調査. 土木学会, 54:1031-1035.
14. 中野浩司, 佐藤真弘, 津田綾子, 關谷悠, 森勝伸, 板橋英之, 2010. 逐次抽出による草木ダム湖底質中の重金属の化学形態分析. 分析化学, 59:829-837.

15. 小田島壽男, 1992. 亜鉛系めっき鋼板における低含有量 CrO₃-重金属イオン-ハロゲン系浴による電解黒メート皮膜の特性, 技術報告亜鉛系めっき鋼板における低含有量 CrO₃-重金属イオン-ハロゲン系浴による電解黒メート皮膜の特性. ISIJ, 1: 121-126.
16. 粒度試験法, 2000. JIS A 1204
17. 坂井宏光, 新岡正, 藏崎正明, 小島豊, 佐々木胤則, 斉藤和雄, 1987. 豊平川における水質および底質中重金属の挙動と解析. 北海道大学大学院環境科学研究科邦文紀要, 3:61-80.
18. 崎田真一, 難波徳郎, 三浦嘉也, 2008. 鉛フリー光学ガラスとしての SnO-B₂O₃ ガラスの光学特性. Environment Research and Control, 30:39-44.
19. 重松恒信, 1978. 海水の分析, とくに微量成分について. 日本海水学会誌, 32:150-157.
20. 白柳康夫, 1984. 底質における金属類の粒度分布および存在形態. 横浜市郊外研究所報第 9:161-167
21. 下川洪平, 加藤邦夫, 渡辺憲人, 1983. 河川底質中の重金属について. 衛生科学, 29:45-62.
22. Y. Sugimura, 1978. Chemical forms of Minor Metallic Elements in the Ocean, Journal of the Oceanographical.

Society of Japan, 34:93 – 96.

23. 高橋良, 垣原康之, 原淳子, 駒井武, 2011. 堆積岩からの砒素の溶出過程と風化に伴う溶出量の変化:北海道中央部, 中新統川端層及び軽舞層の例. 地質学雑誌, 117:565-578.
24. 田中晃, 澁江靖弘, 2002. 明石川水系の河川底質の重金属汚染. 岩石鉱物科学, 31:174-186.
25. Tessier, A., Campbell, R G. C. and Bisson, M. (1979), Anal. Chem. 51, 844.
26. 和田攻. 1985. 金属とヒト. 第 2 版 73-114. 112-163. 198-212. 朝倉書店. 東京.
27. 山田賢司, 2011. 世田豊平川における水質汚濁の現状とその原因について. 酪農学園大学
28. 吉澤正, 石渡康尊, 半野勝正, 仁平雅子, 小倉久子, 鯉渕幸生, 原雅, 2006. 東京湾底質中のダイオキシン類分布と起源. 水環境学会誌, 29:463-468.



写真 1 世田豊平川と厚別川の合流地点



写真 2 世田豊平川に不法投棄された廃家電類

水門内 6地点 東一号橋 2地点



Fig. 1 調査地点.

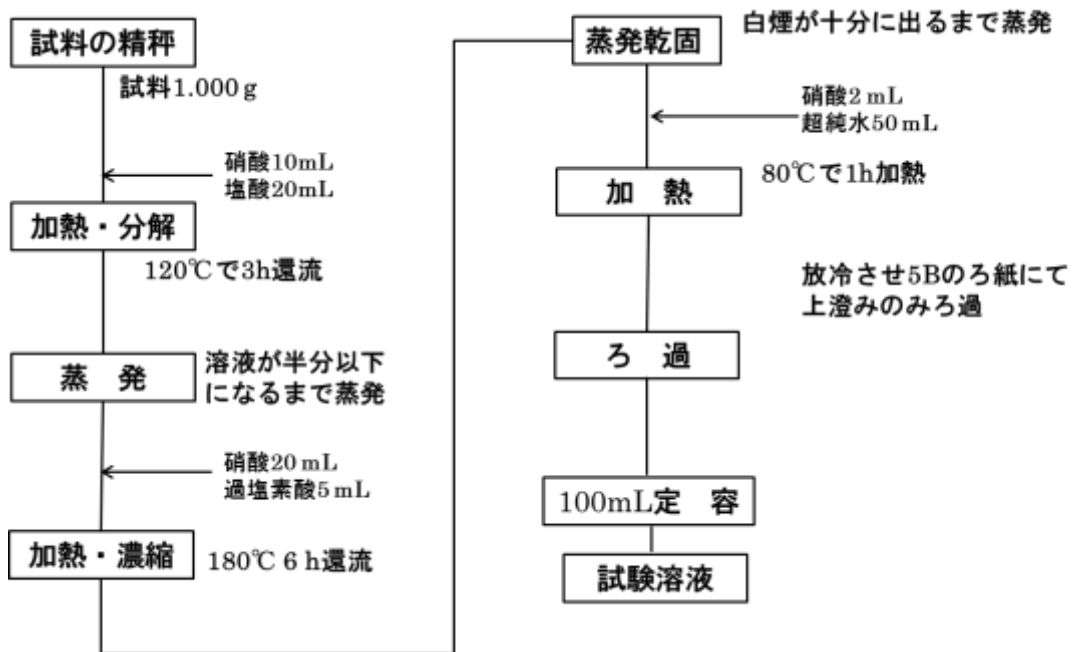


Fig. 2 湿式分解法.

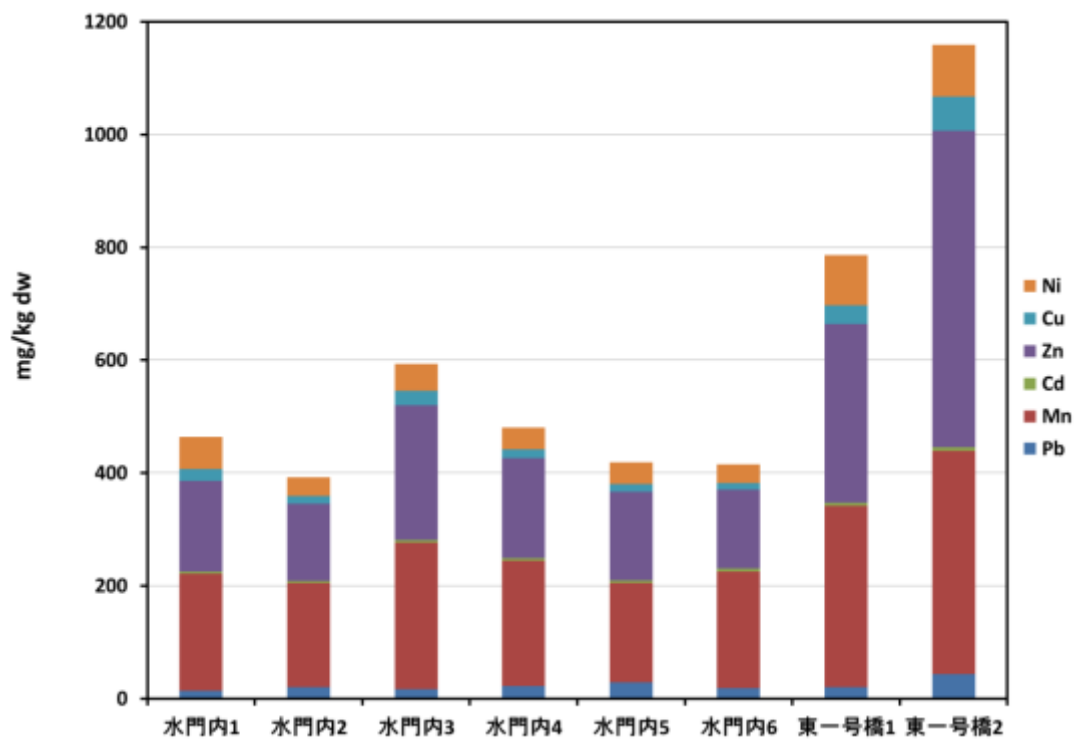


Fig. 3 各地点における重金属の総含有量.

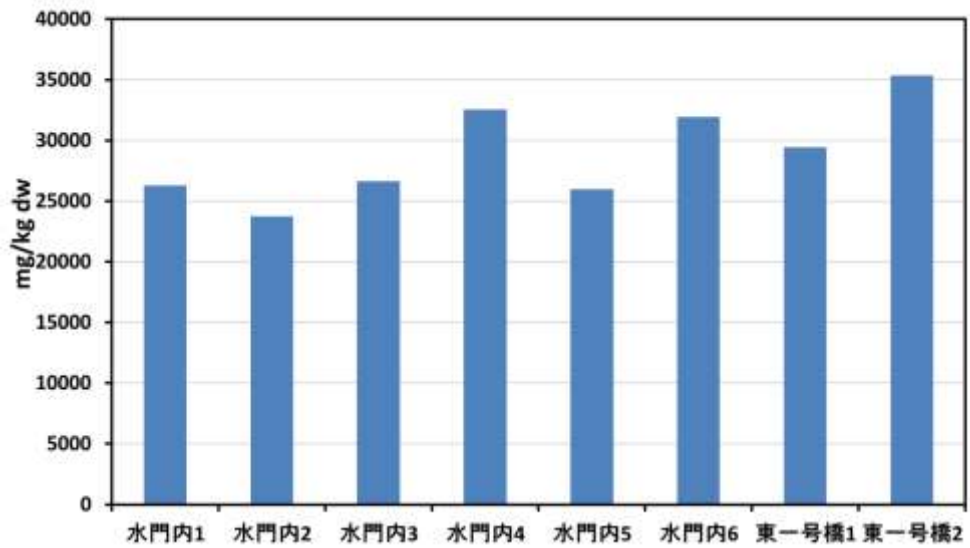


Fig. 4 各地点における Fe の総含有量.

Table 1 河川底質中重金属含有量の文献値との比較.

調査地	平均総含有量(mg/kg dw)						文献
	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe(%)	
世田豊平川 水門内	17	168	20	41	209	2.8	本研究
世田豊平川 東1号橋	47	439	32	90	359	3.2	本研究
石狩湾底質平均値	19	106	-	65	-	4.0	濱原ら(2003)
豊平川底質	22	152	24	-	680	3.2	坂井ら(1987)
日本河川底質の平均値	31	118	23	-	-	5.0	今井ら(2000)

Table 2 水門内及び東1号橋のエンリッチメントファクター値.

地点名	Cu	Zn	Ni
水門内1	1.84	2.92	1.26
水門内2	1.28	2.76	0.83
水門内3	2.19	4.30	1.07
水門内4	1.11	2.62	0.70
水門内5	1.25	2.90	0.88
水門内6	0.90	2.09	0.60
東一号橋1	2.59	5.12	1.77
東一号橋2	3.90	7.58	1.53

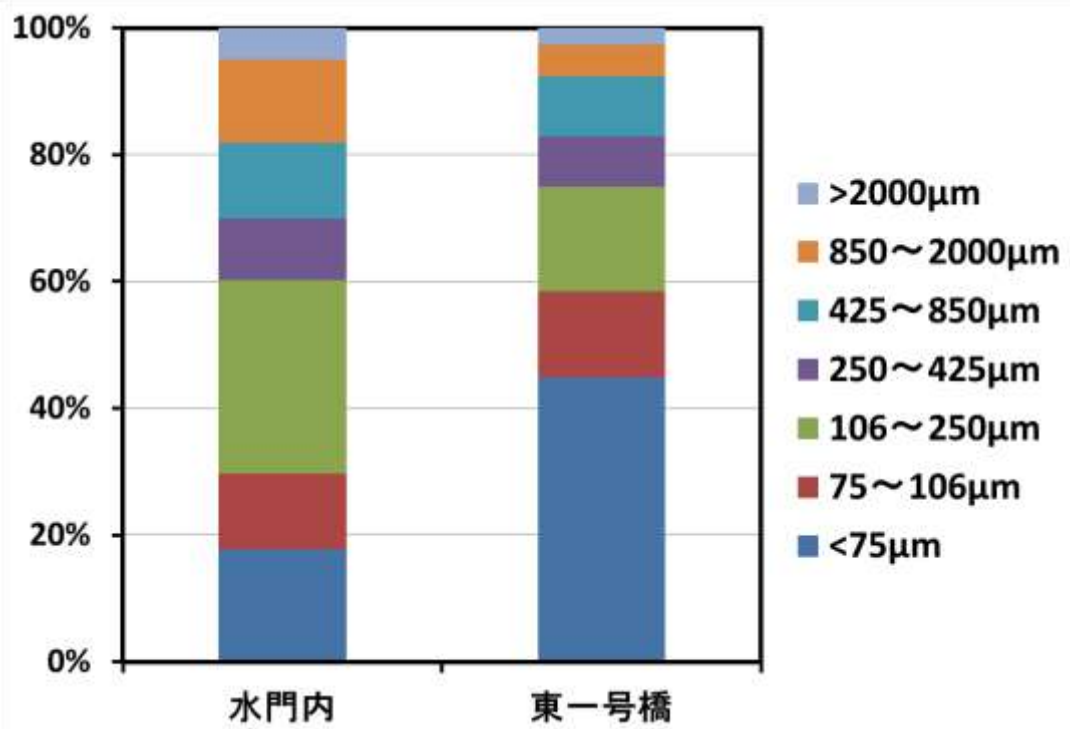


Fig. 5 水門内及び東 1 号橋における底質の粒径分布.

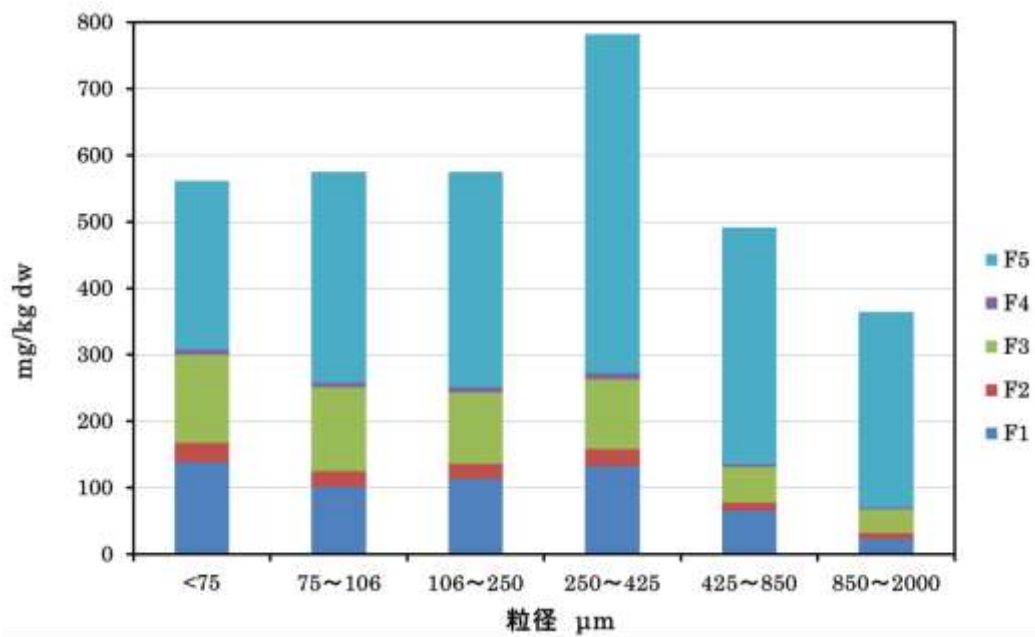


Fig. 6 水門内における粒径別底質中 Mn の存在形態別含有量.

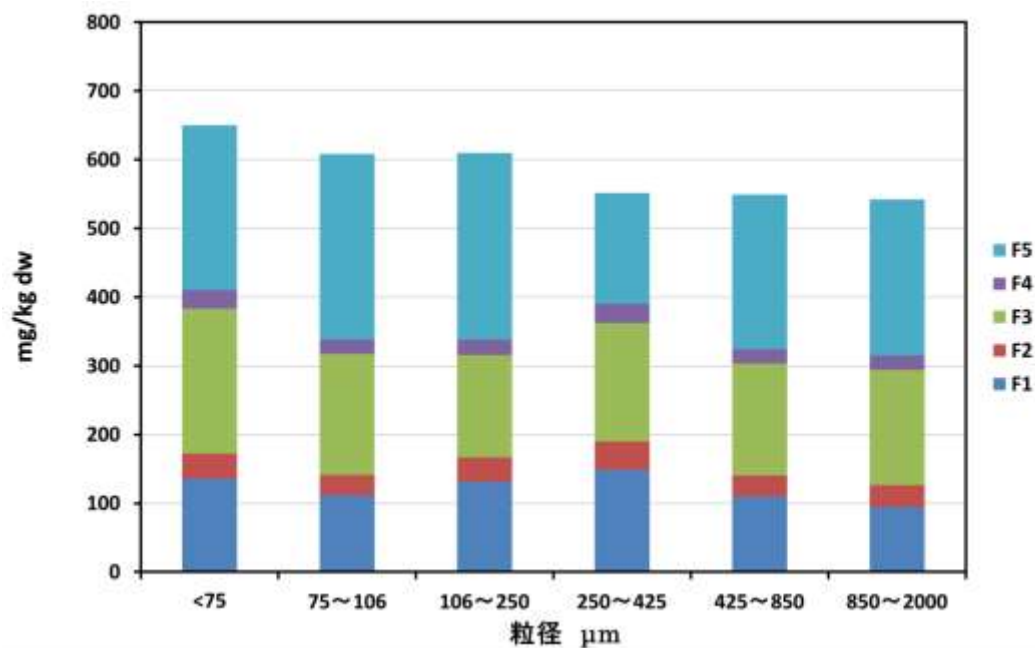


Fig. 7 東 1 号橋における粒径別底質中 Mn の存在形態別含有量.

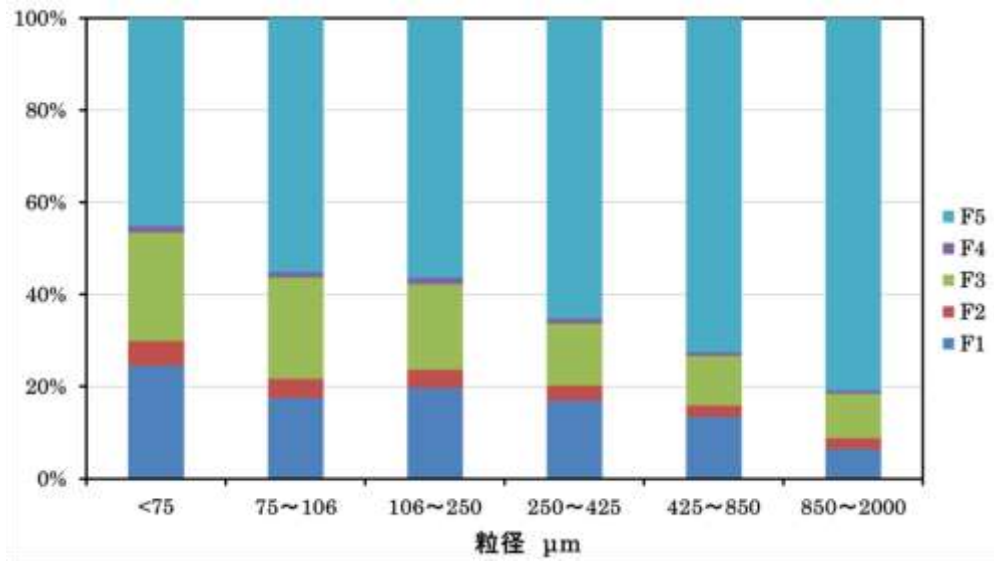


Fig. 8 水門内における粒径別底質中 Mn の存在形態組成.

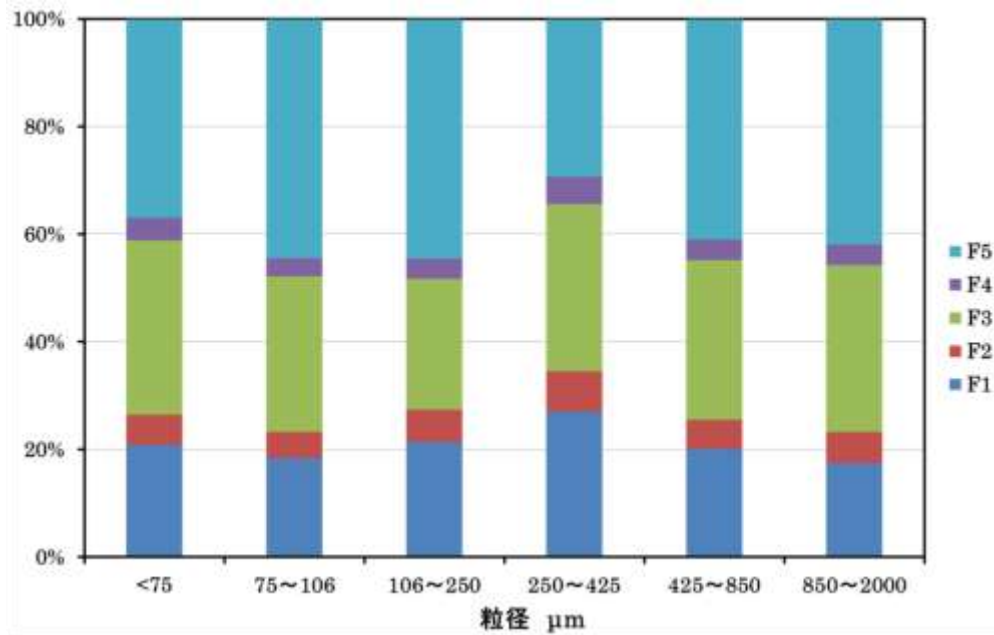


Fig. 9 東 1 号橋における粒径別底質中 Mn の存在形態組成.

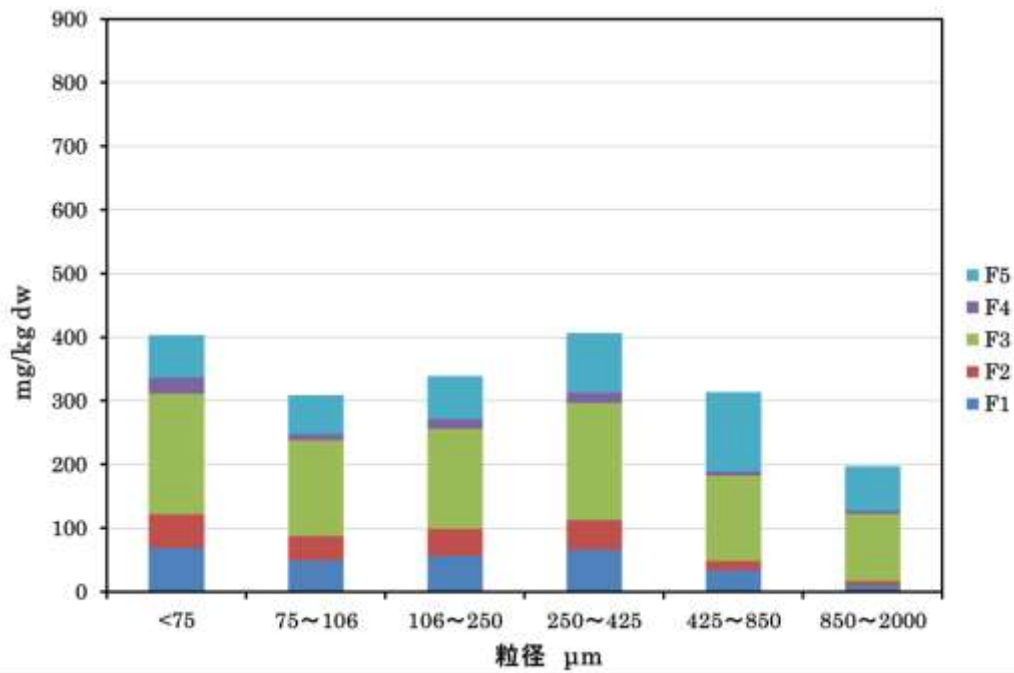


Fig. 10 水門内における粒径別底質中 Zn の存在形態別含有量.

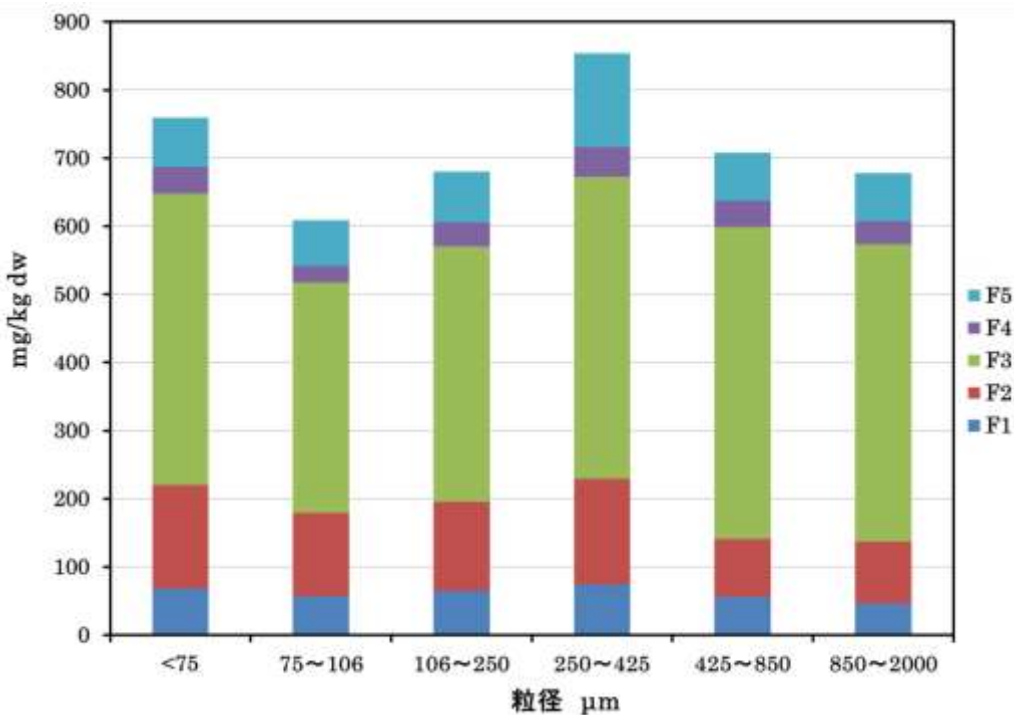


Fig. 11 東 1 号橋における粒径別底質中 Zn の存在形態別含有量.

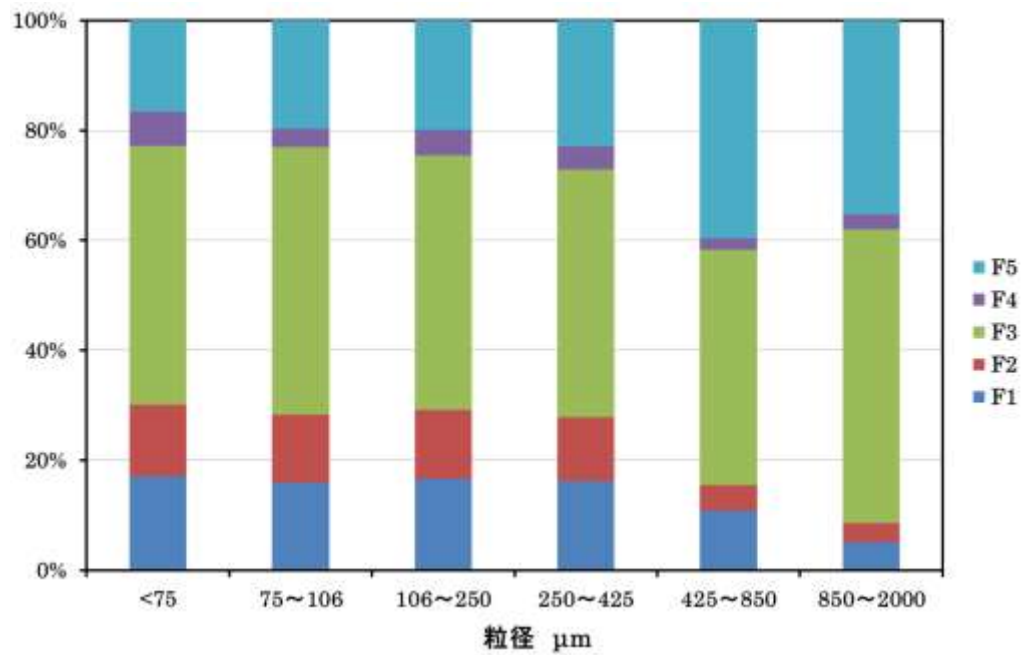


Fig. 12 水門内における粒径別底質中 Zn の存在形態組成.

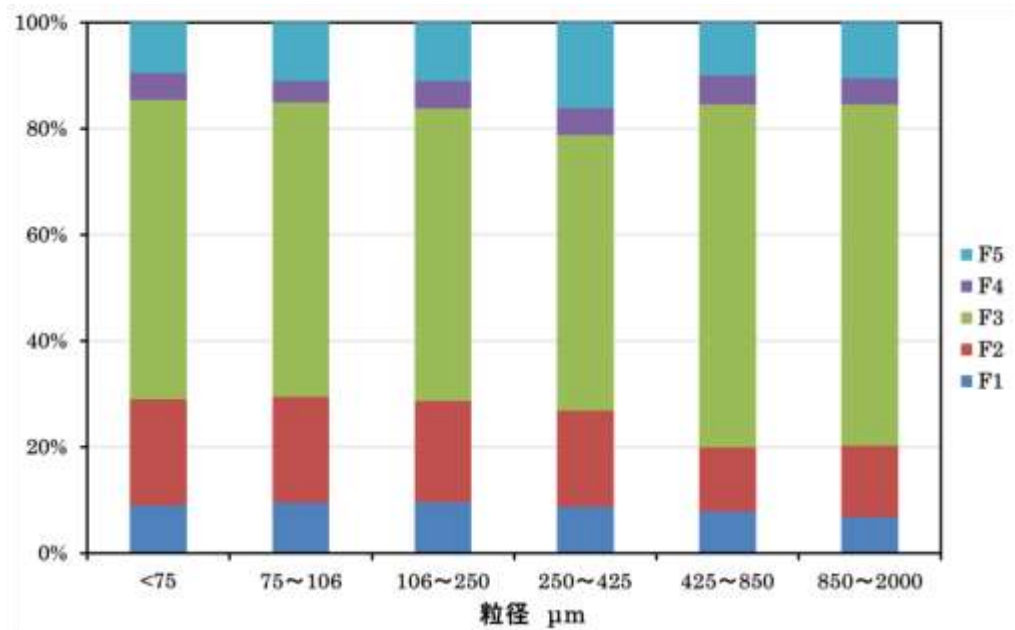


Fig. 13 東 1 号橋における粒径別底質中 Zn の存在形態組成.

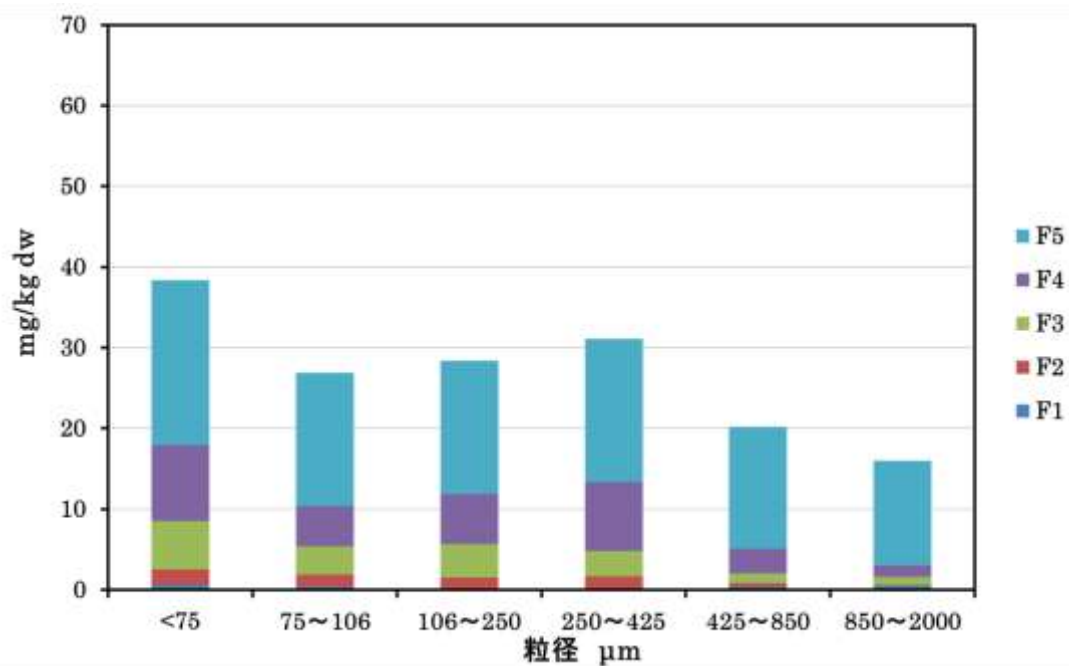


Fig. 14 水門内における粒径別底質中 Cu の存在形態別含有量.

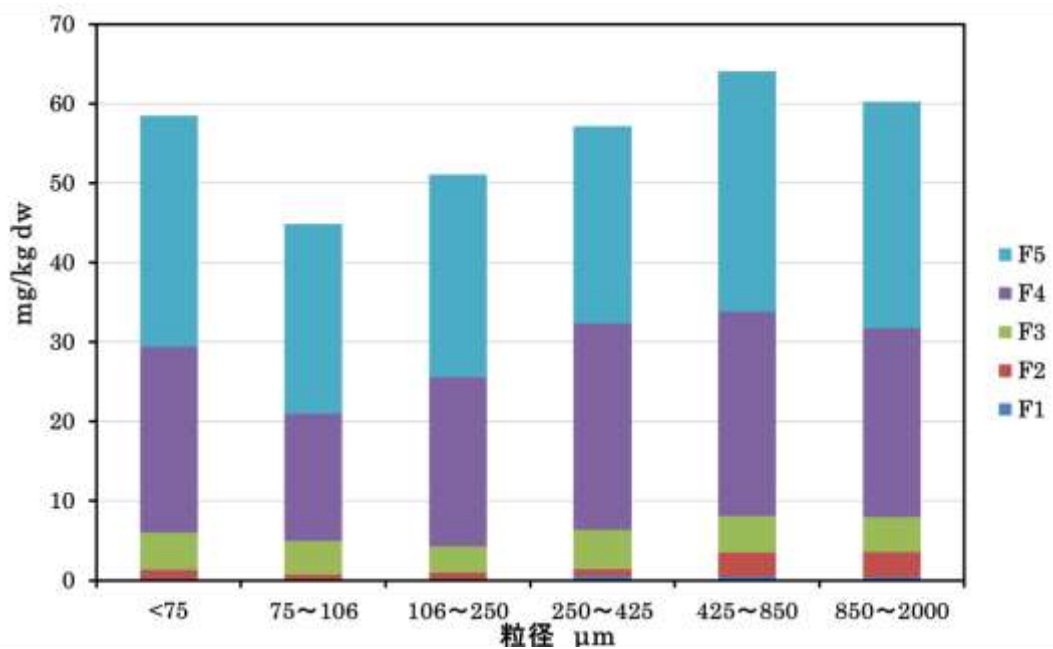


Fig. 15 東 1 号橋における粒径別底質中 Cu の存在形態別含有量.

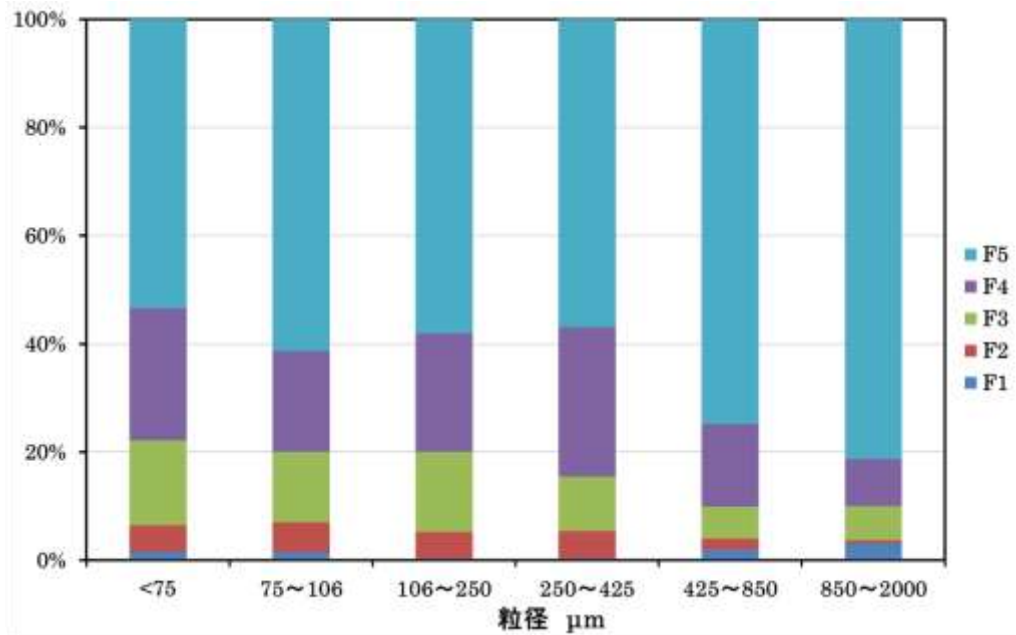


Fig. 16 水門内における粒径別底質中 Cu の存在形態組成.

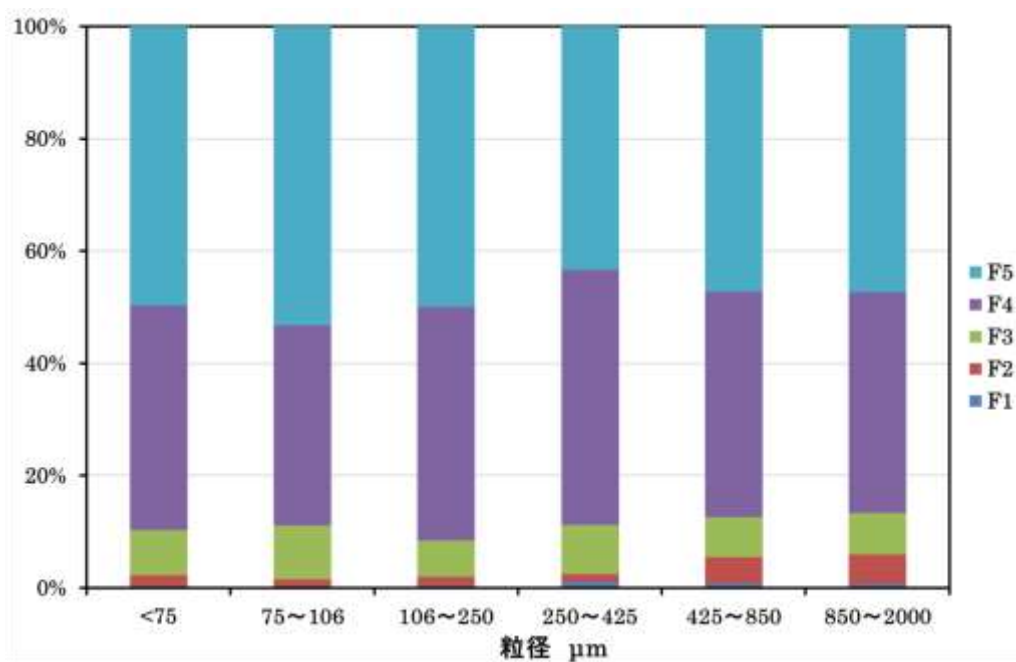


Fig. 17 東 1 号橋における粒径別底質中 Cu の存在形態組成.

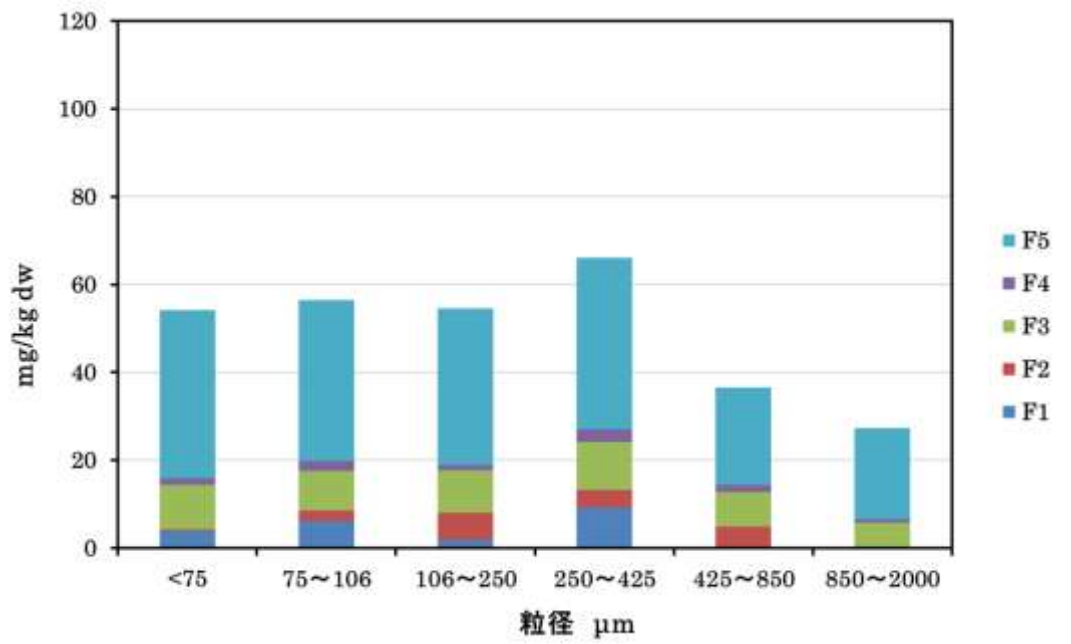


Fig. 18 水門内における粒径別底質中 Ni の存在形態別含有量.

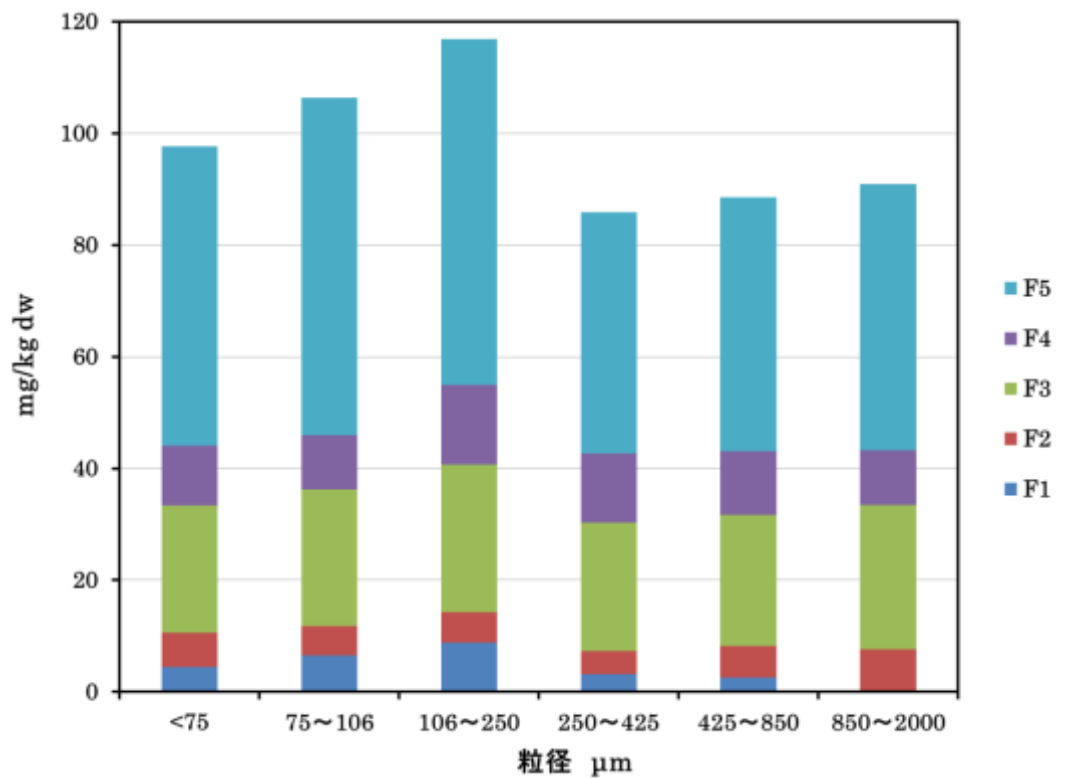


Fig.19 東 1 号橋における粒径別底質中 Ni の存在形態別含有量.

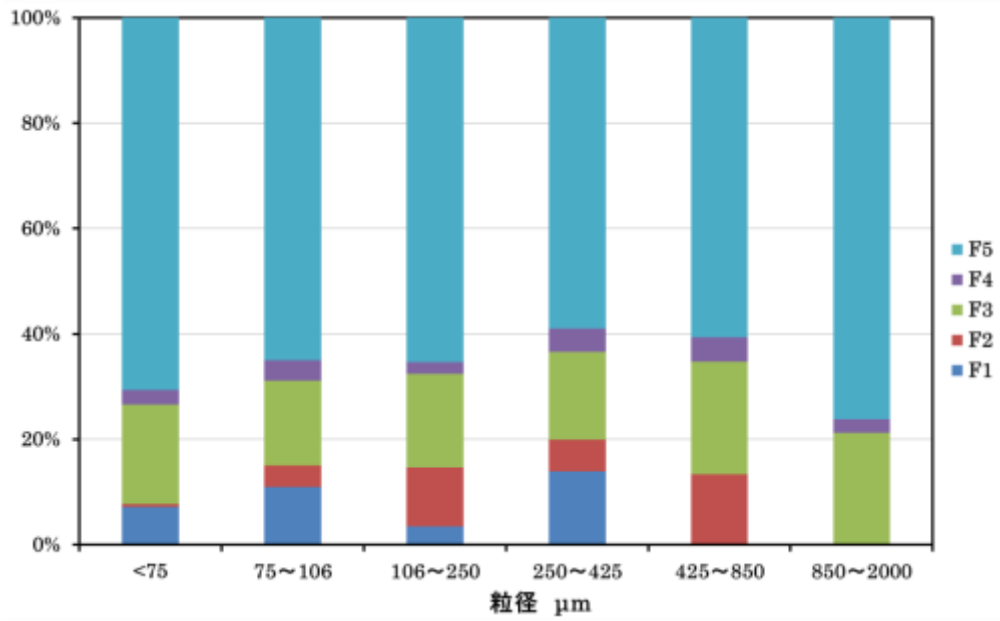


Fig. 20 水門内における粒径別底質中 Ni の存在形態組成.

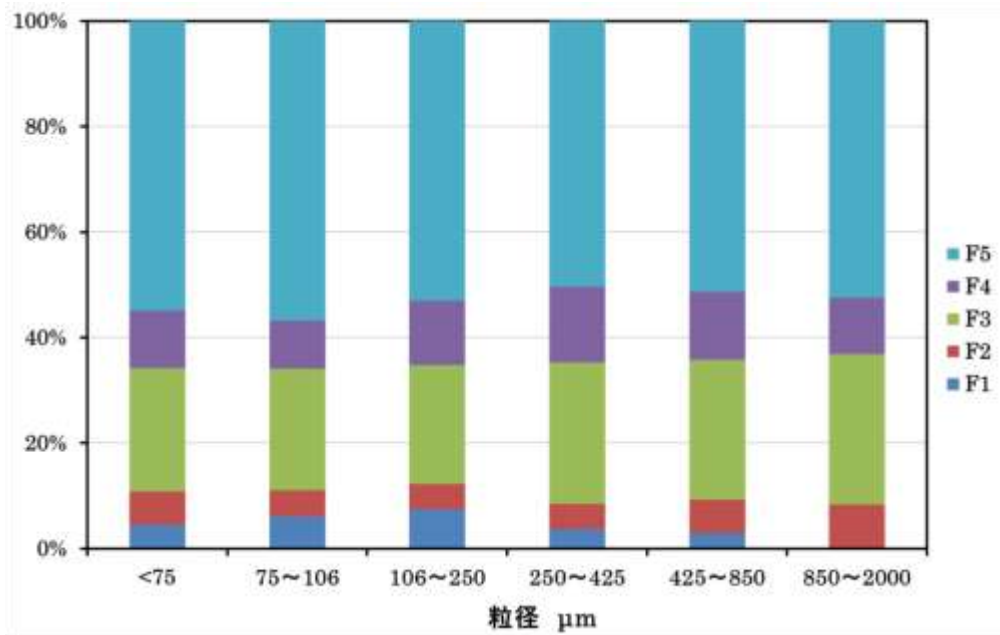


Fig. 21 東 1 号橋における粒径別底質中 Ni の存在形態組成.

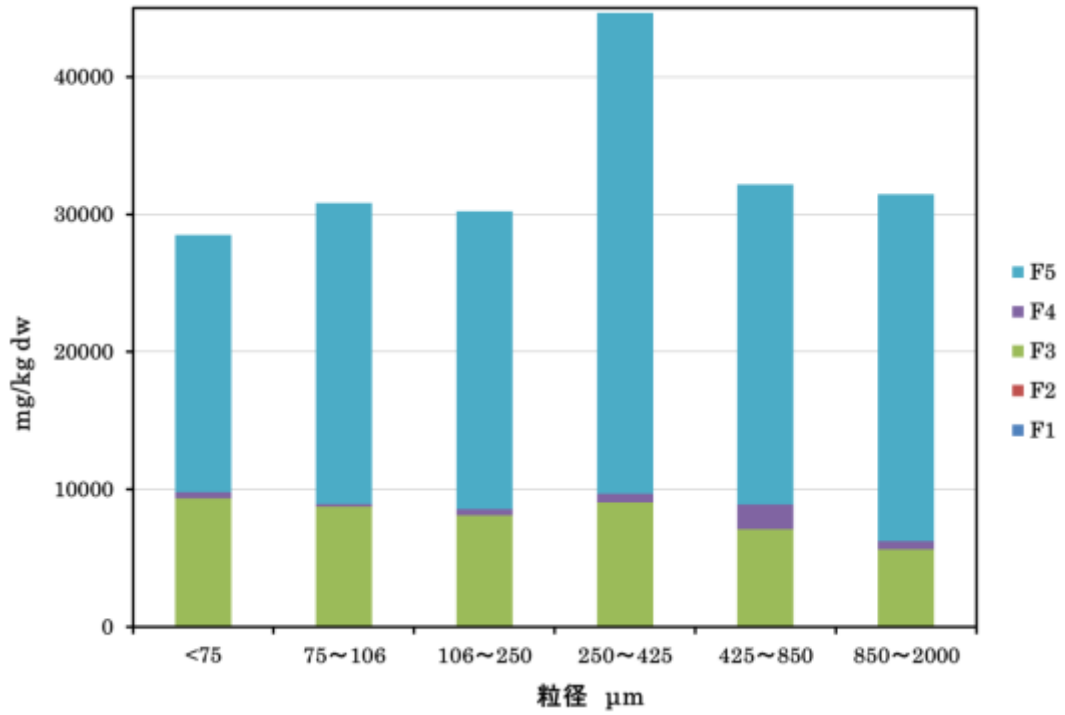


Fig. 22 水門内における粒径別底質中 Fe の存在形態別含有量.

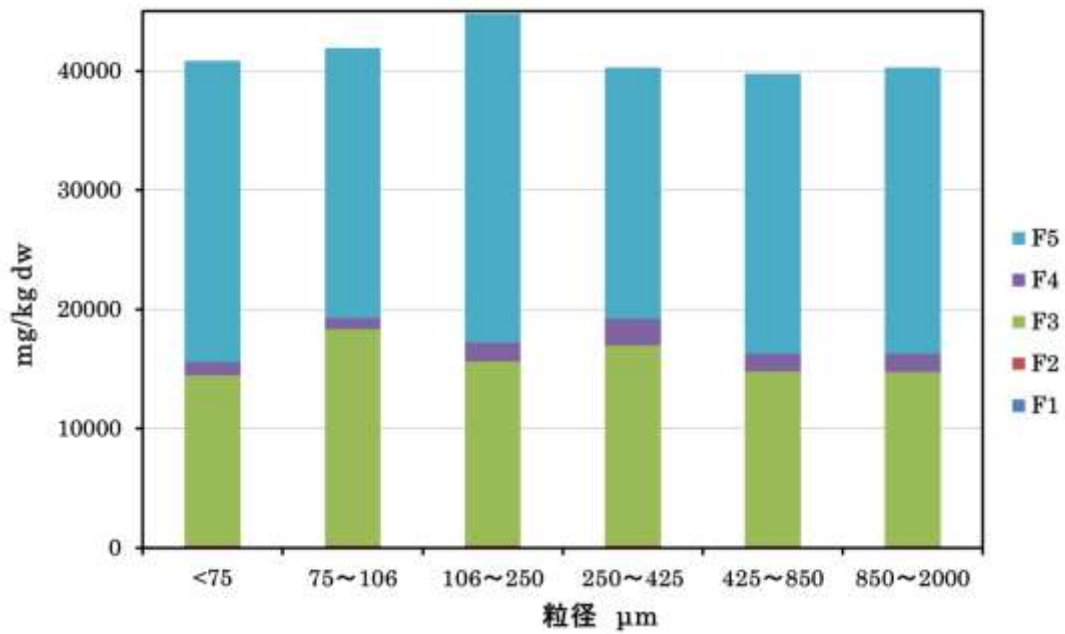


Fig.23 東 1 号橋における粒径別底質中 Fe の存在形態別含有量.

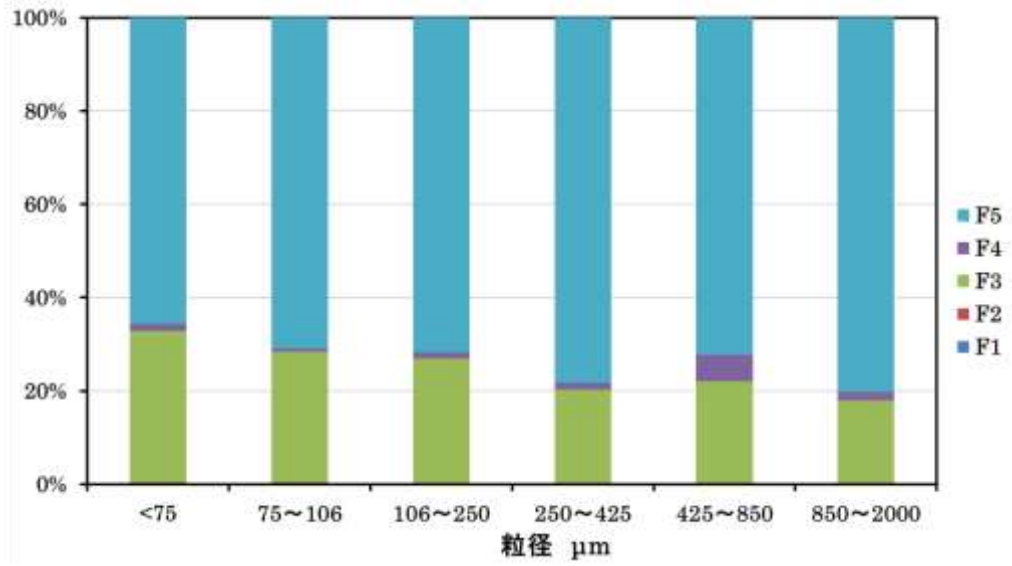


Fig. 24 水門内における粒径別底質中 Fe の存在形態組成.

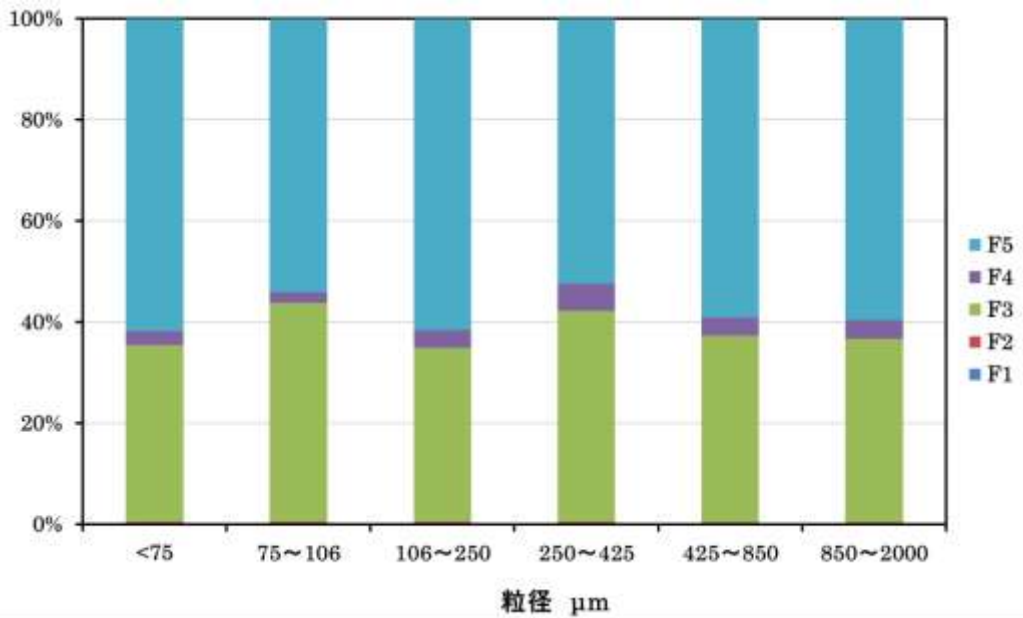


Fig. 25 東 1 号橋における粒径別底質中 Fe の存在形態組成.

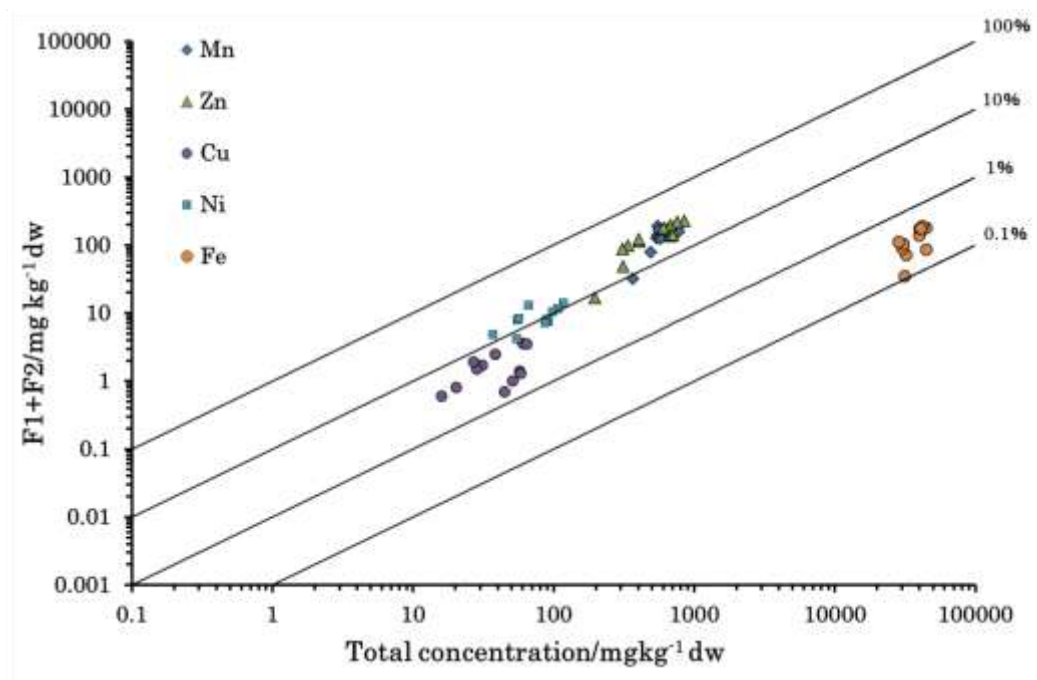


Fig. 26 各重金属の総含有量と可溶性画分(F1+F2)含有量の散布図.

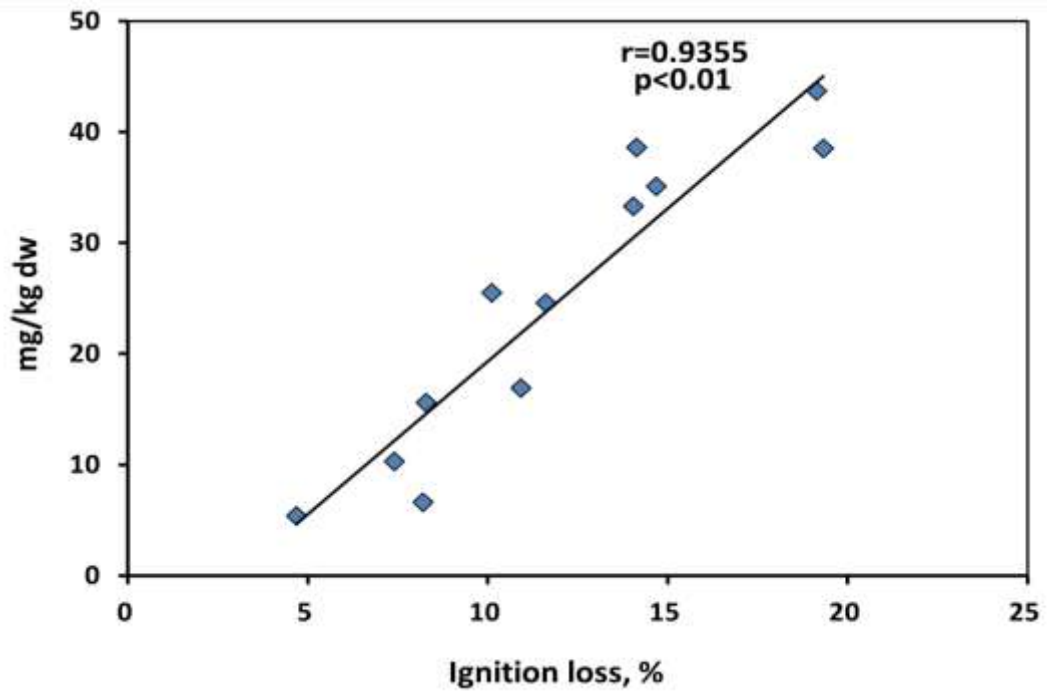


Fig. 27 強熱減量と有機物態 Zn 含有量の関係.

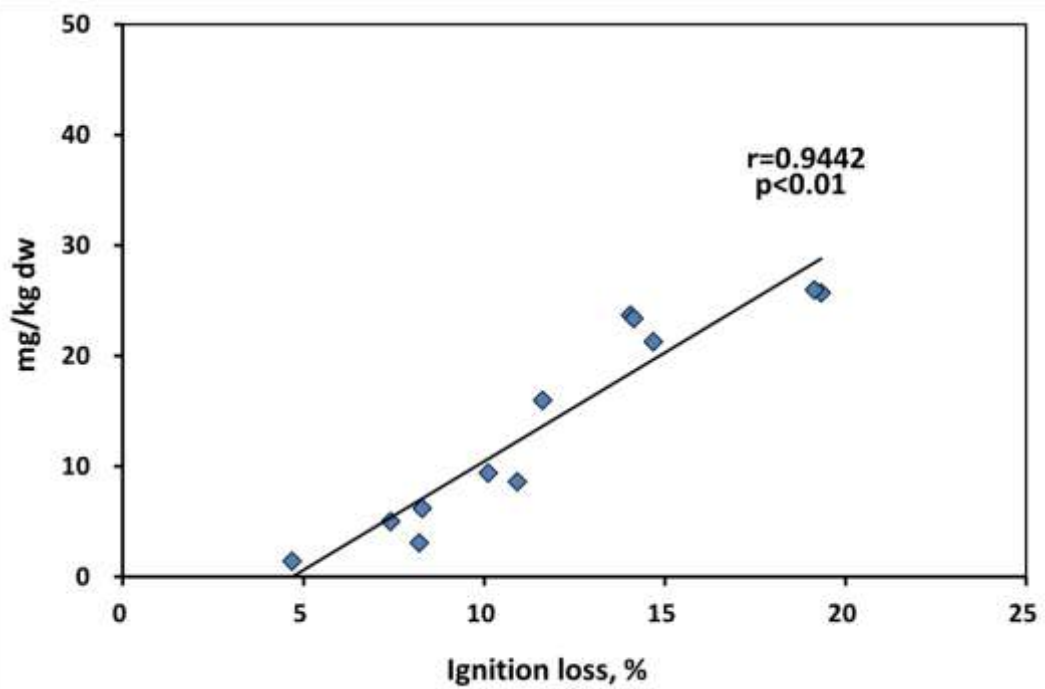


Fig. 28 強熱減量と有機物態 Cu 含有量の関係.

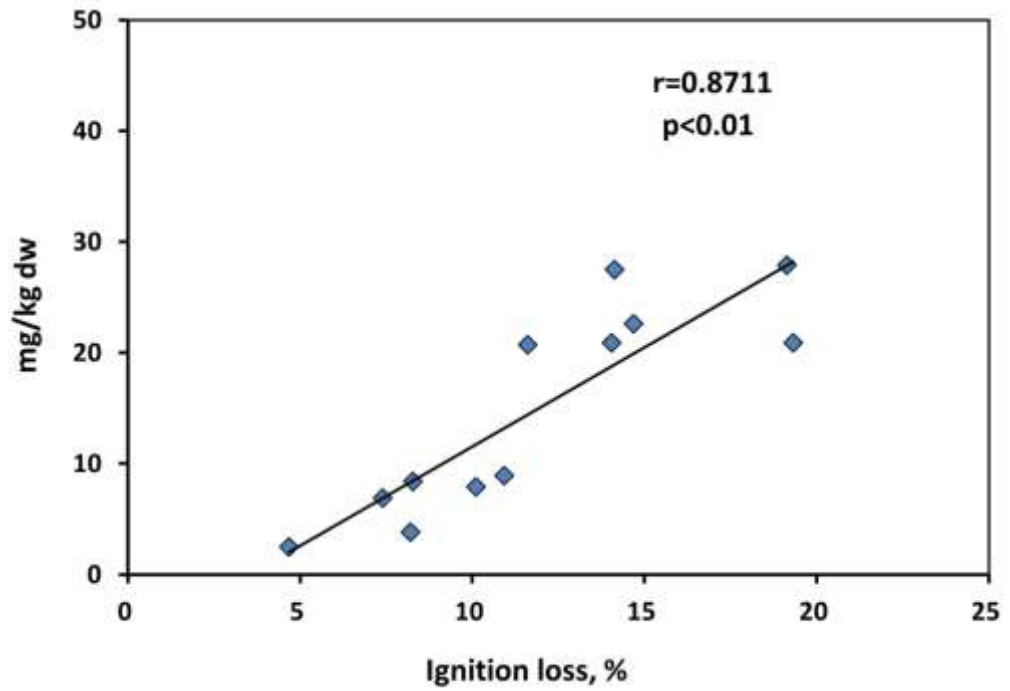


Fig. 29 強熱減量と有機物態 Mn 含有量の関係.

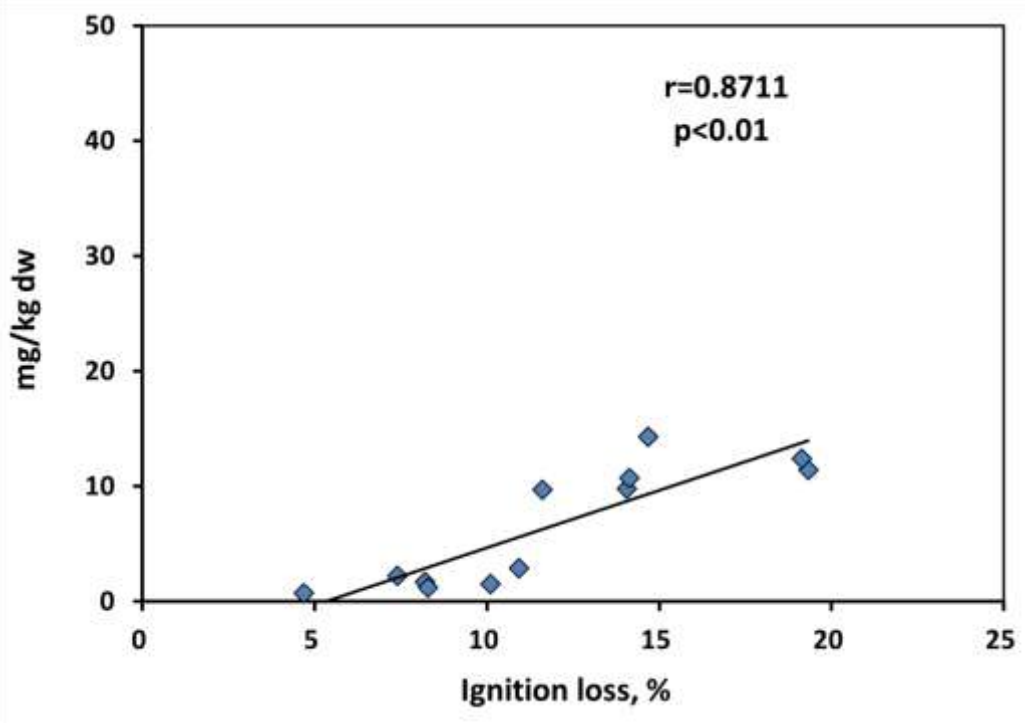


Fig. 30 強熱減量と有機物態 Ni 含有量の関係.