

2009 年豊平川底質中の金属類実態調査について

藤沼政憲 折原智明 南部佳弘 水嶋好清 三觜 雄

1. はじめに

札幌市内を流れ、市内の主要河川である豊平川は流路延長が 72.5km、流域面積が 904.8km² であり定山溪温泉街から市街地を流れ、最終的に石狩川に流入する河川である。

豊平川の自然条件としては、上流域に定山溪温泉を有しており、その温泉街を流下する時点で河床から温泉水が湧出している。

また、温泉街のホテルなどから温泉排水が放流されており、その影響のためか、直下の河川水ではヒ素(As)・ホウ素(B)が高い¹⁾(As 0.29mg/l、B 4.1mg/l)²⁾ 傾向となっている。

このことから、豊平川上流・中流・下流域の河川底質にどのように影響しているかを把握するとともに、各調査地点の特性を見るためこの調査を行った。

2. 方法

2-1 調査地点

図 1 のとおり、豊平川上流・中流・下流域の下記 9 地点および本流に影響のない豊平川支流の真駒内川の 10 地点とした。

(1) 豊平川上流域 (白川浄水場取水口より上流)

玉川橋 御料橋 白川取水

(2) 豊平川中流域

(白川浄水場取水口より函館本線豊平川鉄橋まで)

十五島公園 藻南橋 幌平橋 東橋

(3) 豊平川下流域 (函館本線豊平川鉄橋から下流)

雁来大橋 中沼

(4) 豊平川支流 (真駒内川)

五輪小橋

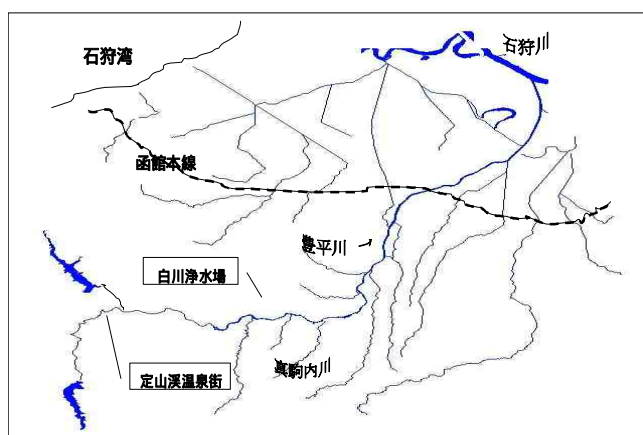


図 1 調査地点図

2-2 試料採取方法

平成 13 年、環境省水環境部水環境管理課報告の「底質調査方法」(以下、底質調査方法)に準じ、河川底質表面から 10cm 程度の底質を採取・混合し、底質試料とした。

各調査地点については、その調査地点と約 50m ほど間隔をおいた上流・下流部の 3 箇所について、採泥を行い、調査試料とした。



図 2 採泥状況(玉川橋下流)

2-3 試料の調製

採取した底質試料を試験室内で2~3日風乾し、110 で2時間乾燥した後、2mmのふるいを通し枯葉・小石等を除去した。

その後、さらに試料を均一にするため、メノウ乳鉢で細かくすり潰し、210um(mesh65)のふるいを通し、前処理用試料とした。

2-4 試料の前処理

(1) pH

湿試料約10gをビーカーに採取し、Milli-Q水を加え10分間超音波発生装置にかけ、測定溶液とした。

(2) TOC

試験方法は、底質調査方法に準じた。

検量線の関係から試料量は、乾燥試料で0.02~0.1g/50mlとした。

(3) 金属類（全含有試験）

試料の前処理は、マイクロウェーブを用いた圧力容器法により行った。けい素(Si)については、圧力容器法（フッ化水素酸、下記 の操作）により分解を行ったが、試験法として、スタンダードの添加回収率が低かったため、アルカリ溶融法により分解を行うこととした。

なお、各元素の分解方法およびマイクロウェーブでの分解プログラムは下記のとおりである。

カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ヒ素(As)の全含有試験

乾燥試料、約0.5gをはかり取る（秤量）

硝酸 5ml+ 塩酸 2ml を加える

マイクロウェーブにより、加圧分解する

試験溶液の調製（以下、底質調査方法に準じる）

ICP 発光分光分析法により測定（Asについては、水素化物発生原子吸光法）

ホウ素(B)、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ナトリウム(Na)の全含有試験³⁾および定性分析試験溶液

乾燥試料、約0.5gをはかり取る（秤量）

硝酸 5ml+ 塩酸 2ml を加える

フッ化水素酸 3ml を加える

マイクロウェーブにより、加圧分解する

試験溶液の調製（以下、底質調査方法に準じる）

ICP 発光分光分析法により測定

Siの全含有試験

乾燥試料を白金のつぼに、約0.2gをはかり取る

電気炉により、600 で1時間強熱灰化

炭酸ナトリウム 2gを加えて、900 で20分加熱溶融

放冷後、温水で溶かし(1+1)硝酸で中和後、酸性とする

ICP 発光分光分析法により測定

マイクロウェーブプログラム

全含有試験のマイクロウェーブの分解プログラムは、表1のとおりである。

（使用機器：MILESTONE社製 ETHOS 900）

表1 MW分解プログラム

Step	Time	Power(W)
1	1分	250
2	5分	250
3	5分	400
4	10分	600

2.5 測定方法

前処理試験溶液について、TOC計・ICP-AES計および水素化物発生 原子吸光光度計を用い測定を行った。

元素別の測定方法は、次のとおりである。

(1) TOC計 (島津社製 TOC-V_{CSH})

全炭素から無機体炭素(炭酸ガス・炭酸イオン・炭酸水素イオン)を除去するNPOC法により測定を行った。

(2) ICP-AES計 (JOBIN YVON 社製 ULTIMA2)

超音波ネブライザー

Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Mn

同軸ネブライザー

定性分析試料(32元素79波長)および

Cr, B, Al, Ca, Mg, Na, Si

(3) 水素化物発生 原子吸光光度計

(水素化物発生装置: 日立社製 HFS2、

原子吸光光度計: 日立社製 Z8200)

T As

3. 調査結果及び考察

3-1 各調査地点の定性分析結果

各調査地点の元素の組成を調べるため、定性分析を行った。

圧力容器法(フッ化水素酸)により分解した各調査地点の試験溶液を0.0mg/lと1.0mg/lによる2点検量線(32元素79波長)により半定量分析(ICP-AES法)を行った。

その結果(図3) 第1・2・3主成分はAl, Fe, Siの順であり、次いでMg, Naであった。

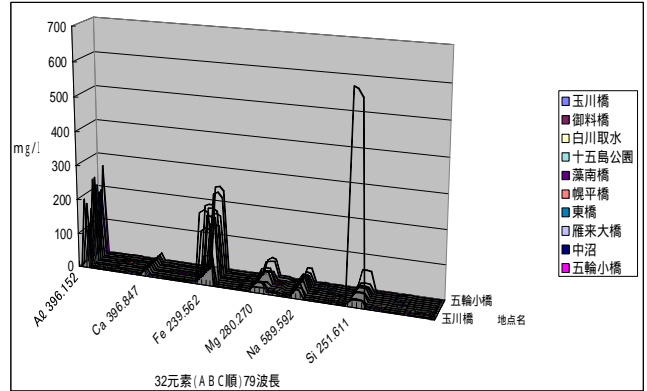


図3 各調査地点の半定量分析結果(32元素79波長)

3-2 各調査地点の定量測定結果

各調査地点の定量測定結果は、上流・直下・下流の3箇所の平均値とした。

各調査地点の測定結果は、表2のとおりである。

各項目の測定値の中で、一部高い値が見られたため、中央値と比較した。

表2 豊平川底質調査結果

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
調査地点名	玉川橋	御料橋(藻岩ダム直下)	白川取水	十五島公園	藻南橋	幌平橋	東橋	雁来大橋	中沼	真駒内川(五輪小橋)		
採取年月日	H.21.9.28	H.21.9.28	H.21.9.28	H.21.9.28	H.21.9.28	H.21.10.15	H.21.7.30	H.21.10.15	H.21.9.8	H21.9.28		
現地目調査	採泥水深(cm)	30	150	20	20	20	50	20	180	30	中央値	
	泥温(°C)	19.0	13.0	-	13.0	13.0	11.0	-	13.0	14.0		
	臭気	無臭	無臭	無臭	無臭	無臭	藻臭	生ぐさ臭	どぶ臭	土臭		無臭
	外観	細砂	砂利	砂利	砂	砂利	砂・砂利	砂・砂利	細泥	細泥		砂利
	色相	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶	灰黒	茶		薄茶
分析項目	pH	6.7	6.7	6.6	6.5	6.5	6.6	6.8	5.9	6.4	6.7	6.6
	強熱減量(%)	2.4	2.7	3.0	2.7	1.7	1.9	1.8	3.5	3.9	2.2	2.7
	TOC(C mg/g)	0.6	0.8	1.5	1.2	2.2	1.4	0.6	7.9	5.3	1.0	1.4
	Al(mg/kg-dry)	48700	47100	52500	37400	48300	62500	55700	50700	52000	63800	50700
	Ca(mg/kg-dry)	13300	16900	6490	14400	22000	23900	19800	15800	21000	22000	16900
	Mg(mg/kg-dry)	8680	5980	12800	3720	7500	12200	7760	7000	14200	13400	7760
	Na(mg/kg-dry)	9930	13900	8530	13600	14300	16600	15800	12600	14100	15600	13900
	Si(mg/kg-dry)	131000	89800	150000	97200	104000	134000	135000	99500	82400	111000	104000
	Cd(mg/kg-dry)	0.28	0.22	0.21	0.17	0.32	0.15	0.16	0.24	0.25	0.14	0.22
	Pb(mg/kg-dry)	29.2	16.5	21.8	17.9	114	15.4	13.0	19.1	19.0	17.6	19.0
	Cu(mg/kg-dry)	19.4	17.3	18.0	17.4	13.9	17.9	16.8	23.3	16.5	20.2	17.4
	Zn(mg/kg-dry)	104	130	134	134	201	138	131	183	263	134	134
	Fe(mg/kg-dry)	41400	30200	30400	33600	34200	35400	29300	41100	34300	35300	34200
	Mn(mg/kg-dry)	789	720	721	745	1280	745	720	448	432	733	721
	As(mg/kg-dry)	216	30.1	27.5	23.1	22.3	18.4	18.0	25.0	22.0	22.6	23.1
Cr(mg/kg-dry)	16.5	23.0	25.9	29.3	18.8	22.2	15.5	31.9	27.7	29.1	23.0	
B(mg/kg-dry)	18.6	19.9	27.8	27.8	15.2	16.7	15.2	23.0	24.2	27.9	19.9	

* 中央値については、豊平川支流の10真駒内川を除いている

その結果、第1主成分はSi、第2主成分はAlであり、第3主成分はFeであった。

定性分析(半定量分析)で、Siが第3主成分(フッ化水素酸分解試料)であったのが、第1主成分(アルカリ溶融法試料)になったのは、分解方法の違いからである。

地点別の傾向としては、Asが玉川橋以降の全流域では18.0~30.1mg/kg-dryと比較対照として行った豊平川支流、真駒内川の22.6 mg/kg-dryとほぼ同水準の値であったが、定山溪温泉街下流の玉川橋では、216mg/kg-dryと高い値であり、温泉水の影響を受けていると思われた。

しかし、測定結果から玉川橋以降の河川底質へAsの堆積はないものと想定された。

Bについては全地点で15.2~28.0mg/kg-dryの範囲にあり、河川底質に付着し堆積する特性はないものと考えられた。

また、藻南橋では他調査地点に比べPb、Mnが高い傾向となっていた。これは、Pbについては、同調査地点の3箇所て採泥した下流部の測定値で高く、Mnについては直下と下流部の地点が高い結果(図4)であったためである。

採泥した藻南橋地点の河床は、地質が岩盤であるため、採取可能な箇所て採泥を行った。

底質は河川水と異なり均一ではなく、河川の上流からの底質流下の堆積状況などの要因により、採泥した底質にバラツキがでたと思われた。

なお、他調査地点においては、同じ調査地点3箇所て採泥した底質の測定結果に大幅な違いは見られなかった。

河川全体を通して見ると、図5に示すとおり玉川橋のAs、藻南橋のPb、Mnが他地点に比べ高かった。

しかし、前記事項および土壌の主成分であるSi(82,400~135,000mg/kg-dry)を除くと、豊平川の上流から下流域では、各金属元素はほぼ同程度の含有量であることが伺えた。

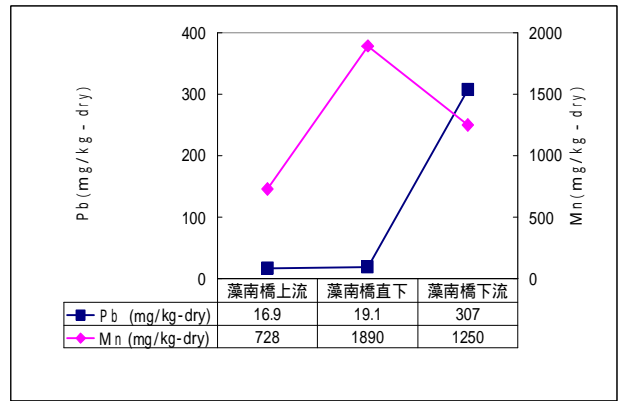


図4 藻南橋地点測定結果(Pb・Mn)

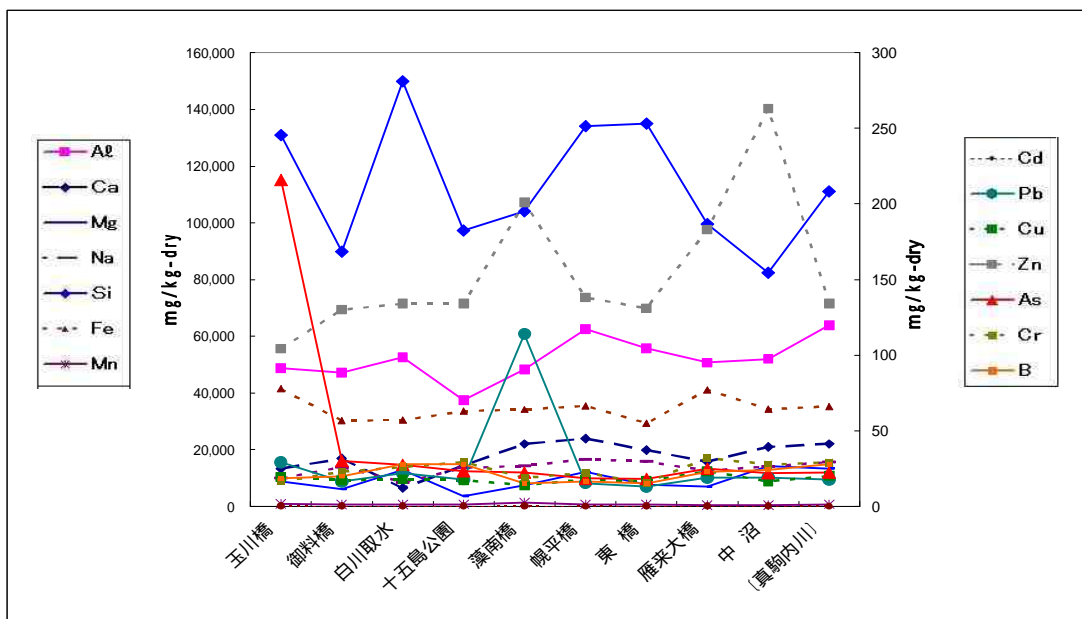


図5 豊平川底質金属類測定結果(全含有量)

3.3 過去データとの比較

当所において、1981年「濃度相関マトリックス法による札幌市内河川底質の検討」⁴⁾を行っている。

今回と分析方法等の違いはあるが、同調査地点である、東橋および中沼の底質調査結果を比較してみると、Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, As については、ほぼ同程度の含有量であったが、Zn については2調査地点とも増加の傾向が見られた。(表3)

表3 (1981年 / 2009年) 調査結果の比較

項目	東橋		中沼	
	1981年	2009年	1981年	2009年
Cd (mg/kg-dry)	0.22	0.17	0.30	0.25
Pb (mg/kg-dry)	19	13	27	19
Cu (mg/kg-dry)	15.0	16.8	22	16.5
Zn (mg/kg-dry)	100	132	150	263
Fe (mg/kg-dry)	30,000	29,000	35,000	34,000
Mn (mg/kg-dry)	730	720	640	432
As (mg/kg-dry)	19	18	21	22

3.4 クラスタ分析結果

クラスタ分析結果は、図6のとおりであった。

解析データとして用いたのは、金属分析を行った14項目のうち、底質の主要成分であるSiを除いた13項目(表2の分析項目)とした。

その結果は、樹系図の横点線と交差する3つのグループに分類することができた。

豊平川本流の幌平橋および比較対照として行った、支流の真駒内川が同じグループとなった。

第1グループでは、下流の雁木大橋が入っているが、玉川橋から十五島公園の上・中流域および第2グループの御料橋から中沼までの上流から下流域に分類された。

この結果から、豊平川では総体的に見ると金属類の流域による、大きな差はないと考えられた。

なお、解析ソフトにはエスミ社製のEXCEL多変量解析 Ver.5.0を使用した。

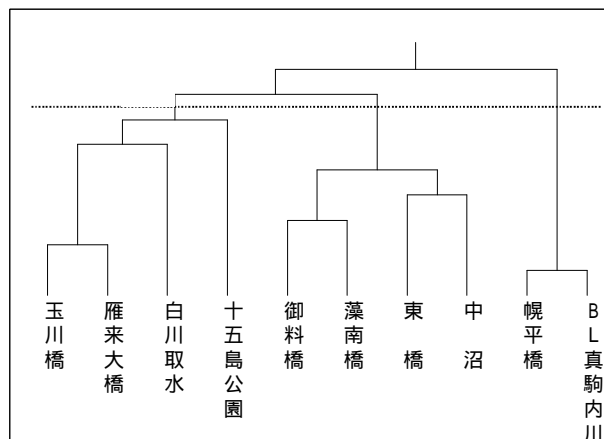


図6 クラスタ分析樹系図

4. まとめ

今回の底質実態調査により、次のことが分かった。

- (1) 定山溪温泉街の下流である玉川橋では、温泉水の影響と思われ、Asが216mg/kg-dryと高い値であったが、玉川橋以降の流域では、18.4~30.1mg/kg-dryでありほぼ同程度の値であった。

また、Bについては豊平川調査全地点で15.2~28.0mg/kg-dryの範囲にあり、Bが河川底質中に堆積する特性はないものと思われた。

- (2) 金属類の全含有試験では、底質中の第1・2・3主成分は、Si, Al, Feの順であった。

全体を通して見ると、豊平川の上流から下流域では、玉川橋のAs、藻南橋のPb, Mnが他調査地点に比べ高かった。

また、土壌の主成分であるSi(82,400~135,000mg/kg-dry)を除くと、各元素はほぼ同程度の含有量であった。

- (3) 1981年の当所の調査結果と今回の調査結果を比較してみると、過去と今回の試験方法の違いはあるが、東橋・中沼の調査地点で、Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Asは、同程度の含有量であった。

しかし、Znについては増加の傾向が見られ⁵⁾今後の動向が懸念される。

また、引用文献から「全国主要河川の底質土(河口付近の調査)の重金属分布」で示されている平

均値⁶⁾と比較して見ると Cd, Pb, Cu, Cr については、低い値となっているが、Zn では豊平川下流の調査地点である雁木大橋および中沼で、若干上回っている結果が見られている。

- (4) 土壌汚染対策法の有害金属の基準値と比較するのは、若干無理（土対法は、1mol/l HCl による溶出量を含有量としている。今回は全含有試験）があるが、今回の調査結果を比べると特定有害物質とされる Cd, Pb, As, B は、玉川橋（定山溪温泉街）の As を除くと基準値以下の含有量であり、豊平川全体で見ると環境上問題はないものと思われた。

5. 引用文献

- 1) 辰巳健一、神 和夫、橘 治国：豊平川におけるヒ素の動態と流域管理、水環境学会誌 Vol. 29, No. 11, 671 -677(2006)
- 2) 札幌市水道局給水部：札幌市水道水量水質年報 (2008)
- 3) 後藤俊直：マイクロウェーブ分解法による大気粉じん中の金属元素の分析法の検討、広島県保健環境センター研究報告, No. 12, 53 -58(2004)
- 4) 湯浅和正、小林毅、大森茂、他：河川底質調査（第 2 報） - 濃度相関マトリックス法による札幌市内河川底質の検討、札幌市衛研年報 9 号 98 -104(1981)
- 5) 坂井宏光、新岡正、藏崎正明、他：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第 3 号 (1987)
- 6) 柴原真理子、山崎理恵子、西田和夫、他：河川底質土の重金属分布（第 3 報）全国主要河川の河口付近の底質土の重金属分布、衛生化学 No. 21(4)173 -182 (1975)

