

# 河川における汚染物質の拡散の研究

—多摩川底質中のカドミウムの蓄積を主に—

Accumulation of Cadmium in the Sediment of Tama River

鈴木基之\*・山田敏雅\*・宮崎敏郎\*・河添邦太朗\*

Motoyuki SUZUKI, Toshimasa YAMADA, Toshiro MIYAZAKI and Kunitaro KAWAZOE

## はじめに

河川の汚濁を考える上で忘れてならない因子は河川の底質の働きであり、特に我国の河川においては急流が多いことから、底質の移動、底質と流水との干渉も大きいものと予想され、底質中に濃縮蓄積されるものでは、底質の移動が汚染物質の拡散に果す役割は無視出来ないであろう。すなわち本来非定常的である汚染の進行或いは浄化を考える上で、水及び底質と共に考慮した移動現象を明確にすることは必要不可欠となる。

局所的には、水中のある着目物質はその地点において底質との間に一定の速度での交換を生じつつ下流方向に流出する。その間に化学的変化（反応による消失、不溶化など）又は物理的変化（析出、懸濁物質への付着、吸着、大気との交換）などを受ける。これら各過程の速度の大きさと流下速度との兼ね合いで、着目物質に応じた主たる支配因子が決まって来ることにより環境モデルの作成が可能となる。

当研究においては多摩川を例にとって、健康汚染物質の一つであるカドミウム (Cd) に着目し、現状における蓄積状況を把握すると共に水と底質の相互作用の機構を明らかにし、さらに将来の河川の浄化に当って考慮せねばならぬ諸問題を抽出することを目的としている。

本報においては、これ迄行なった三回の調査の結果を報告し、若干の検討を加える。

## 多摩川の汚染に関する報告

多摩川に関して、生活排水による汚染及び富栄養化の観点から従来 COD, BOD 及び栄養塩、ABS 等の観測及び自浄作用の検討<sup>1, 3)</sup> が行なわれている。これらは急速な流域人口の増加に伴なって川の汚濁が環境を著しく損なうことから生活排水の処理をどこ迄行なうことが必要となるかという観点での議論が中心となる。一方多摩川流域の工場排水が水質に対して与える影響については工場数の伸びは左程ではないが、排

出される有害物質として重金属、有機塩素化合物、その他流下経路中で消失し難く、直接健康に有害となる物質を含んでおり、これらについては若干の測定<sup>3)</sup> がなされているのみで全体像が把握し難い状態にある。

多摩川流域に存在し、東京都内の工場数は総数ではほぼ 6,600 (1970)<sup>5)</sup> と言われるが、この内水質汚濁防止法に基づく排水規制の対象となる工場（排水量 50m<sup>3</sup>/日以上）の数は昭和48年において上流域に 582 (下水処理場 132 を含む)、下流域において 112 (同じく 9 を含む) でありこの両方からの排水総量は 69.7 万 m<sup>3</sup>/日でありこれは多摩川の河口部における平均流量の約半分に相当している。

さらに 1,000m<sup>3</sup>/日以上の大口の事業所は全域で 75 存在し、この排水量総計で 59.8 万 m<sup>3</sup>/日である。この大口事業所中カドミウム規制 (0.1 mg/l 以下) を受ける事業所の排水量の総計は 4.7 万 m<sup>3</sup>/日、この外の事業所で亜鉛 (Zn) の規制 (5 mg/l 以下) を受けるところの排水量総計は 2.86 万 m<sup>3</sup>/日存在する。

## 水及び底質の採取及び分析

調査は、第1回昭和49年2月26日(曇), 第2回同年4月30日(晴), 第3回同年10月26日(晴) 27日(小雨のち曇)の3回にわたって行ない、調査点は図1に示す如く3回で、多摩川大橋から羽村堰に至るほぼ全域及び主たる支流である野川、浅川、秋川の下流部、府中用水の府中付近と下流部に定めた。

## 水 質

水温、PH、溶存酸素 (DO) は現地において測定し、全有機炭素 (TOC)、無機炭素 (IC) 及び重金属測定用サンプルはガラスビン (1.8 l 又は 640 ml 着色ビン) に満たして持ち帰り手早く測定するよう努めた。TOC、IC は島津製作所製全有機炭素計、重金属については DDTC-MIBK 抽出後の原子吸光法によった。測定の結果を表1に示す。1回の採取サンプルについては重金属として Cd, Zn, Cu, Pb、第2, 3回のサンプルは Cdのみを測定した。

## 底 質

表層については砂泥質の場合はエックマン式採泥器

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

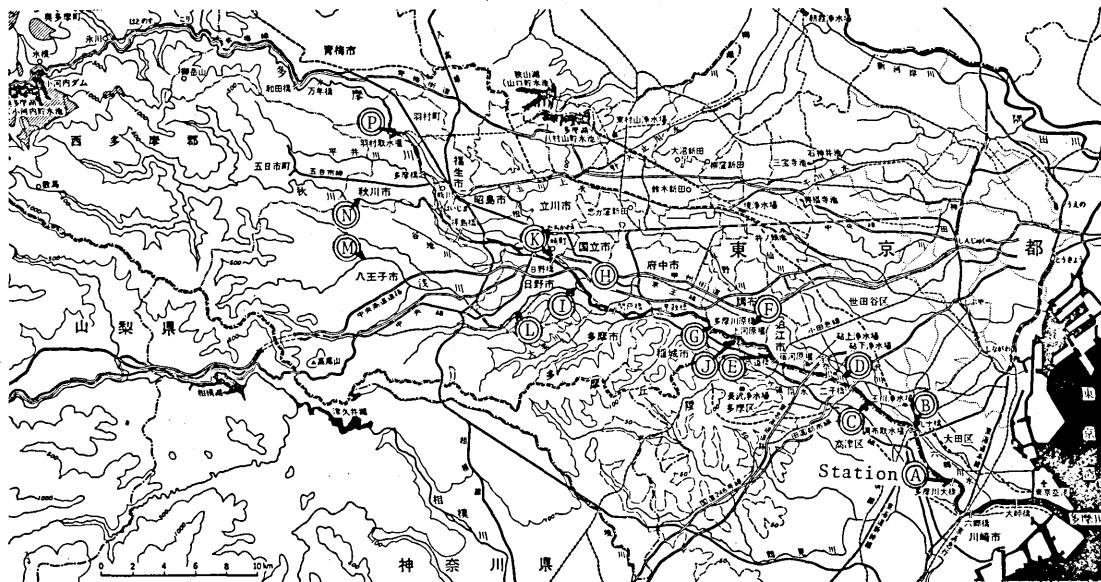


図1 多摩川流域図（原図6より作成）

を使用し、河岸部及び礫質の多いところではスコップによる採取を行なった。コア・サンプルが採取出来るところでは手製のPVC 2 in管によるボウラーを用いてサンプリングを行なった。底質については有機物の指標とし一応灼熱減量を用いることとしJISに示される測定法及び一部サンプルについて微小量による熱重量分析を行なった。重金属分析については測定項目は水<sup>10)</sup>と同じとし、王水一過塩素酸分解による原子吸光法によった。

測定の結果の一部を表 2 に示す。

檢討

## 水中の全有機炭素 (TOC) 及び無機炭素量 (IC)

測定されたTOCを多摩川の流程に対して示したものが図2であり、ここでは支流における合流点付近での測定を括弧内に示す。東京都公害研による<sup>1)</sup> BODの測定(1971)結果は図中白丸である。今回の測定によるTOCはほぼ全域にわたってほぼ10ppmであり、TOCは有機炭素総量を検出しており、この有機炭素が全て生分解性で、分子内に酸素を含まないとするとBOD値はTOC値の2.67倍となり<sup>11)</sup>、有機物中に生分解性の低いもの（界面活性剤、高分子量のもの）を多く含むか、分子内に酸素を多量に含む（有機酸、炭水化物など）場合にはこの値は低くなることから、この両者の影響が現れていると考えて良かろう。図中三角点は9月初めの洪水のはば2ヶ月後である第3回調査の結果であるが、洪水の影響はここでは全く現れていない。

無機炭素ICはTOCに比して変動が大きいよう見える。このICの基は主としてCO<sub>2</sub>であろうので、大気中

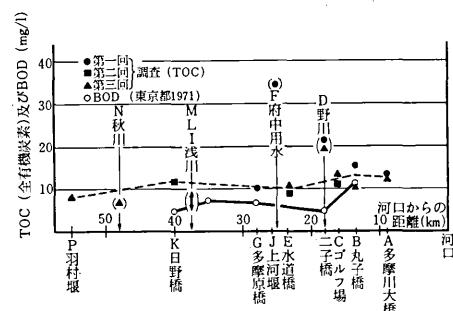


図2 水中の有機物濃度の流域における変化

の炭酸ガスとの溶解平衡関係が温度による影響を受けることを考えると納得されよう。因みにICと水温を点綴したものを図3に示すが、大体温度上昇と共に減少する傾向を示し、またCO<sub>2</sub>の溶解度から求まるHenry定数<sup>2)</sup>を用い、大気中のCO<sub>2</sub>分圧を23mmHgと仮定して算出したIC曲線（図中点線）と多摩川本流での殆どの測定は良い一致を示している。曲線よりICの大きい点は図中の野川（D）、府中用水（F）及び野川の影響を大きく受けている点Cであるが、これらはD、FのTOC値が極めて高いことを考えると微生物作用により水中にCO<sub>2</sub>を生じる速度が大であり大気との間に平衡が成立していないと推定することが出来、このためこの部分では河川表面からCO<sub>2</sub>の大気中への放散が生じていると考えられる。ICの増加が微生物活性の結果であることはこの地点における溶存酸素（DO）が平衡濃度（20℃において9.6ppm）より低下していることからも理解できる。

浅川、秋川及び上流の羽村堰では平衡曲線を IC が

表1 水質調査結果の例

(サンプル番号中の最初の数字は測定の日時を示し、1：昭和49年2月26日、2：4月30日、3：10月26、27日に対応する)

測定点	サンプル	水温 (°C)	D O (mg/l)	I C (mg/l)	TOC (mg/l)	P H (-)	C d	Z n (mg/l)	C u (mg/l)	P b
A 多摩川大橋	A 1-2	6.8	1.5	30	13	6.95	0.008	0.02	0.03	*
	A 3-1	19.2	4.65	17	12	6.43	0.02			
B 丸子橋(調布堰下流)	B 1-1	7.1	1.8	30	15	5.60	—	—	—	—
	B 3-1	17.5	7.7	16	10	7.65	—			
C 東急ゴルフ場	C 1	13.5	4.2	30	11	6.1	—	—	—	—
	C 3	16.2	9.1	23	13	6.86	—			
D 野川下流	D 1-1	14.5	4.4	36	21	6.8	0.005	—	—	—
	D 3	20.0	3.4	34	19	7.7	—			
E 水道橋	E 2-1	18.2	8.3	14	9	8.1	—			
	E 3	19.0	9.7	16	10	7.5	—			
F 府中用水(N撮影所付近)	F 1	14.8	4.6	36	34	9.0	—	0.09	0.15	—
G 多摩原橋	G 1	14.8	4.3	21	10	6.65	—	—	—	—
H 府中用水(N電気府中工場)	H 2-7	20.5	5.9	19.5	7.5	7.9	—			
I 浅川新井橋	I 2-1	20.5	9.7	12	5	9.3	—			
	I 3	19.5	9.2	14	9	6.9	—			
J 上河原堰	J 2	16.0	5.9	14.5	7.5	7.2	—			
K 日野橋	K 2	20.5	7.6	20	11.5	7.6	—			
L 浅川平山付近	L 3	18.5	8.7	11	9	6.82	—			
M 浅川八王子浅川橋	M 3	16.0	9.1	10	6	6.9	—			
N 秋川秋留橋	N 3	15.0	9.1	10	7	6.0	0.005			
P 羽村堰	P 3	14.0	9.3	13	8	7.4	—			

\*検出されず、表中ブランクは未測定

表2 底質分析結果の例

(底質乾重量基準)

サンプル	灼熱減量 I L (g/g) × 10 <sup>2</sup>	C d	Z n (μg/g)	C u (μg/g)	P b
A 1-1 (河中央表層)	19.0 (7.5)*	6.1	870	360	130
A 1-2 (河岸表層)	11.5	4.7	420	170	240
A 1-3 (中央表層)	17.5	6.2	830	360	140
A 3-1 (中央表層)		1.5			
B 1-1 (中央表層)	6.0	1.6	250	61	30
B 1-3 (中央橋下)	9.2	4.9	1,100	550	200
C 1 (渡し場付近)	2.2 (2.5)	1.0	130	43	24
D 1-1 (河岸表層)	27 (16.7)	7.6	1,100	660	170
D 1-2 (中央表層)	1.8	2.4	54	28	12
D 3 (中央表層)		2.1			
E 2-1 (岸近く表層)	4.8	3.3			
E 3 (岸近く表層)		0.7			
F 1-1 (表層0~10cm)	30 (19.2)	3.7	1,700	2,600	170
F 1-2 (10~20cm)	78.2	4.7	1,700	2,200	370
F 1-3 (10cm付近)	19.5	2.8	780	1,300	81
G 1 (砂質、岸部)	1.8	—	51	11.3	16.6
H 2-1 (排水口付近)	13.0 (9.4)	8.5			
H 2-4 (排水口下流3m表層)	8.9 (4.0)	5.1			
H 2-7 (排水口下流11m表層)		9.8			
H 2-9 (排水口下流30m表層)		6.2			
H 2-13 (排水口下流80m表層)	13.1 (10.1)	9.7			
I 2-1 (河中央表層)	(2.4)	2.3			
K 2 (河中央表層)	(6.4)	5.2			
L 3 (河岸表層)		1.1			
M 3 (河岸表層)		1.8			
N 3 (河岸表層)		1.7			
P 3 (河岸表層)		1.9			

\*括弧内の数字は微小量による熱重量分析により求めた値、相関にはJIS法による値(括弧ナシ)のあるものは、それを用いている。

下回っており、浅川、秋川では水のPHがやや低いことから何らかの酸性物質の存在による溶解度の減小か或いは大気中のCO<sub>2</sub>濃度の差異によると考えられよう。

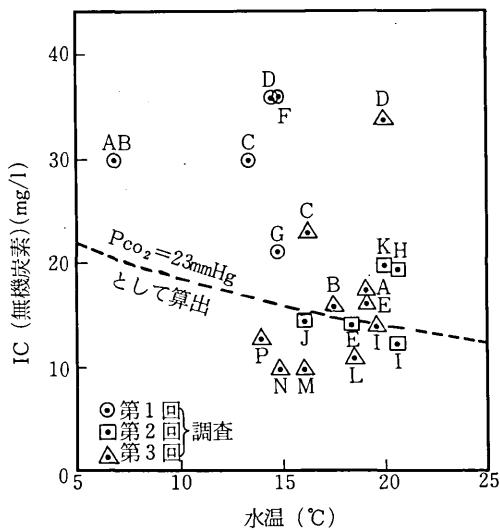


図3 水中の無機炭素濃度の測定値

## 水および底質中の重金属の相関

水中から検出された重金属についてはデータ数が少いため十分な論議は出来ないが、A, D, F, N点における測定値に関して、Cd, Zn, Cuの水中及び底質中の濃度を点綴した結果のみを図4に示す。Zn, Cu共に底質中に $10^{-4}$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 程度濃縮されているのに比して

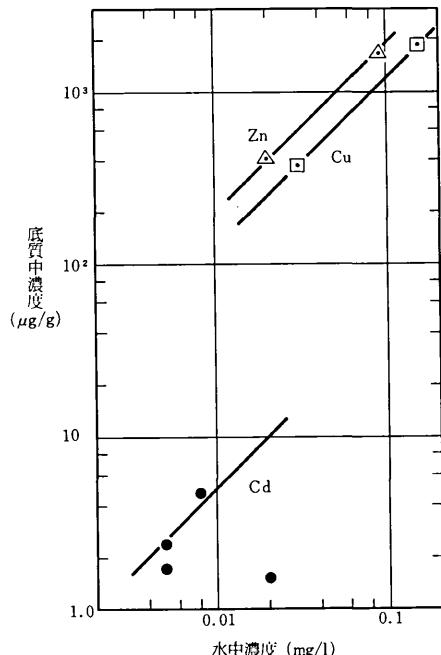


図4 底質における重金属の濃度

Cdは500( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )位であり、この差異が何に基因するかは未だはっきりとしない。

### 底質中のCd濃度

第一回の調査から測定されたCd及びZn濃度を示したもののが図5である。支流部の測定（括弧）を除き良い相関が成立している。天然におけるCdとZnの存在比は大略1:270位であり、Cdは亜鉛鉱と共に産し、<sup>13)</sup>亜鉛精鉱中に約0.3%程度存在するとされている。天然存在比に対応する直線を図5中に示すが、実測値はCd濃度が倍程度高い値を示すもののオーダーは良く一致している。西村ら<sup>7)</sup>は大阪湾についてメッキ用Zn中に含まれる不純物としてのCdの流出が無視出来ぬであろうとしており、このことは多摩川についても考慮に入れられて良いと思われる。本測定で若干Cd濃度が高い値を示すのは図4に示された見かけの濃縮係数の違ないと関連すると思われるが、CdとZnの間の何らかの選択性が生じるプロセスが処理技術の面或いは環境中の移動過程として介在していることを示唆すると思われる。これらは今後の検討を要する。

底質中のCdと灼熱減量(IL)の相関はCdの底質における濃縮機構を決定する上での一つの重要な因子となる。本測定の範囲での相関を図6に示すが、多摩川本流における採取サンプル(A, B, C, E, K)は大体良い相関を有し、灼熱減量1gに対し約35μgのCdが存在するよう見える。F, Hは共に府中用水でありFは下流部N撮影所付近の濁んだ地点、HはN電気の府中工場付近のサンプルであり、本流とは明らかに異った存在比であるにも拘らず、ほぼ同一の地点における数種のサンプルの間にはCd濃度とILの間にほぼ比例関係が成立するようであり、このことは同一の履歴、条件(水中濃度など)の下では、同一種の有機物が単位重量当たりCdの濃縮に対して一定の容量を有することを意味している。

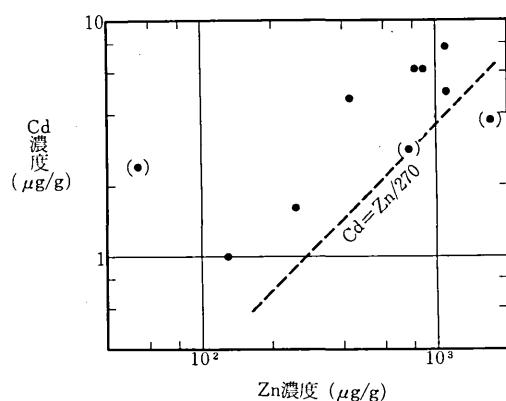
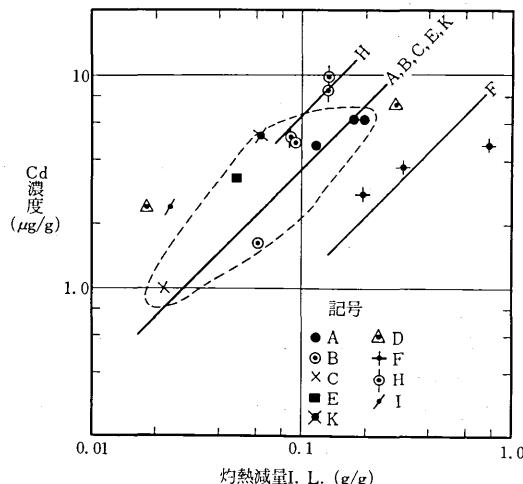


図5 底質サンプル中のCd, Zn濃度の相関（第一回調査のサンプル、括弧内は支流部）

表3 多摩川底質中のCd蓄積全量の推算

区間	流 程	平均河床巾	底質厚さ	I L	底質量	I L量	Cd量
	(km)	(m)	(cm)	(g/g)	(ton)	(ton)	(kg)
I	27	30	5	0.05	$7.3 \times 10^4$	$3.65 \times 10^3$	128
II	14.5	50	10	0.1	13.1	13.1	457
III	13.5	60	15	0.15	21.9	32.8	1,150
							総計 $1.7 \times 10^3$ kg



#### 多摩川底質中のCd存在量

以上から多摩川本流の底質中の全 I L が推算されることにより Cd の存在量の推定が可能となる。すなわち I L の測定値を基とし、底質量を河巾、底質厚、流程の積より近似的に求めてみる。多摩川を羽村一原橋（区間 I）、原橋一丸子橋（区間 II）、丸子橋一河口（区間 III）のように分けその各々について表 3 のように概算がなされる。ただし底質の乾密度としては約 1.8 (g/cm³) として算出した。表より羽村堰下流の多摩川流域の底質中に約 1.7 ton の Cd が蓄積されていることが推定される。この推定の精度は可成り粗いものであり、さらに底質の量その他の推定値の精度を上げることによって大きく変る可能性を有している。この推算によると丸子橋より上流部に約 0.6 ton、下流部（感潮域）にその約 2 倍の量が蓄積されていると考えて良い。

多摩川に排水を出している事業所からの Cd 負荷は、前出の Cd 規制を受ける排水 (4.7 万 m³/日) 及びその外の Zn 規制を受ける排水 (2.86 万 m³/日) のみについて考えると前者から ( $0.1 \text{ mg/l} \times 4.7 \times 10^7 \text{ l}/\text{日} = 4.7 \text{ kg}/\text{日}$ )、後者から Zn 中の Cd 不純物を 1/270 とし、少な目

に見積って排水中にこの存在比であるものと考えると ( $5 \text{ mg/l} \times (1/270) \times 2.86 \times 10^7 \text{ l}/\text{日} = 0.5 \text{ kg}/\text{日}$ ) となる。従って約 5.2 kg/日の割合で多摩川に Cd が流入していることとなり、丸子橋上流の底質中にこの約 3.5 ヶ月分に相当する量が蓄積している勘定となるのである。

この外 Cd の負荷として無視出来ないと思われるものは大気からの降下煤塵及び雨中に含有されている Cd 量であり、さらに Cd のバックグラウンド等については今後検討を加えたい。

#### おわりに

以上多摩川における底質中の Cd の蓄積を中心に行なった調査の結果及び若干の考察を報告した。

Cd が底質中にどのような機構で濃縮され、さらに底質と共にどのように河川中を移動するかについては今後の研究に待たねばならぬ多くの問題を有しております、目下継続研究中である。

本調査を行なうに当り御協力頂いた東京大学大学院西田享平（第一回）、同茅原一之（第二回）、同荒井直人（第二回、三回）及び分析に際し御助力頂いた、本所第四部山辺研究室高井信治、吉田章一郎、鈴木研究室藤井隆夫の各氏に厚く御礼申し上げます。

(1975年1月22日受理)

#### 引用文献

- 1) 東京都公害研究所年報, vol 2 (1971)
- 2) 都民を公害から防衛する計画, -1973- 東京都
- 3) 都内河川、内湾の水質 (昭和47年版) 東京都公害局監視部 (1973, 7月)
- 4) 多摩川流域水質汚濁調査報告書 (昭和48年3月) 東京都下水道局。
- 5) 汚染水質機構, 半谷編, 共立 (1973)
- 6) 都市が滅ぼした川, 加藤迫, 中央公論社 (1973)
- 7) 西村肇・熊谷幹郎, 科学, 44103 (1974)
- 8) 石黒鉄郎他, 油化学13, 33 (1964), 14, 635 (1965), 15, 366 (1966), 17, 635 (1968), 19, 37 (1970)
- 9) 東京都公害局資料 (1973) より算出。
- 10) 公害分析指針 4, 5, 分析化学会編, 共立 (1972)
- 11) 鈴木、多田、河添、生産研究27No 2, 37 (1975)
- 12) 化学便覧, 応用編
- 13) 原、生産研究26, 145 (1974)