衛生化学
EISEI KAGAKU
24 (1) 65-70 (1978)

全国主要河川の上流部の底質土の重金属分布

多田 史,^{1a)} 小田仁美, 立川春樹, 鈴木静夫^{1b)}
高崎経済大学,^{1a)} 東京理科大学薬学部^{1b)}

Distribution of Heavy Metals in Bottom Mud of Upper River in Japan

FUMI TADA,^{1a)} HITOMI ODA,
HARUKI TACHIKAWA and SHIZUO SUZUKI^{1b)}
Takasaki College of Economics^{1a)} and Faculty of
Pharmaceutical Science, Science University of Tokyo^{1b)}

(Received June 6, 1977)

Heavy metals in the bottom mud at the mouth of 91 rivers in Japan were analyzed and the data were published in a paper.²⁾ In order to compare with these data, the distribution of heavy metals in the bottom mud up the river was studied in the present work.

Samples of the mud were collected from the upper stream near the mountain, not polluted with waste water. It was concluded from these data that the concentration of the heavy metals among 193 mud samples up the river dispersed in a narrow limited range, compared with that of the river-mouth, *i. e.*, the range of Ni and Cr concentration was 1—25 ppm, that of Cu and Pb, 4—50 ppm, Zn 10—200 ppm, Cd 0.08—2.00 ppm, and Hg 0.0—1.0 ppm.

The value of the mean of heavy metal concentration up the river decreased to 1/2 or 1/3 of those at the mouth of the river.

Keywords—upper river in Japan; pollution of bottom mud; atomic absorption spectrophotometry; distribution of heavy metals; ignition loss

緒 言

河川の汚濁化は、家庭、工場排水等の影響を受けて、年毎に進行している。そのような現状を把握するために、著者らは Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Hg 等の重金属の河川底質土中での分布を調査、研究してきた。²⁻⁶⁾ この際、底質土中の重金属の指標を得るため、全国の91の一級河川について、河口の底質土中の重金属量を分析し、検討した。⁴⁾ その結果、有機廃水で汚染された河川

は、重金属量も多いことがわかった。

しかし、河口では河川はしばしば人口密度が高く、工場地帯となっていることが多い。そこで、上記河川の山間部に近く、汚染がないと思われる、上流部分の底質土を分析したので、その結果を報告する。

実 験 方 法

1. 採取河川 日本の一級河川のうち Fig. 1 に示した 77 河川から、193 の底質土を採取した。採取地点は

- 1) Location : a) Kaminamie-chô, Takasaki city, Gumma-ken (群馬県高崎市上並榎町1300) ; b) Funagawara-chô, Ichigaya, Shinjuku-ku, Tokyo (東京都新宿区市ヶ谷船河原町12)。
- 2) 柴原真理子, 山崎理恵子, 西田和夫, 鈴木潤三, 鈴木静夫, 西田英郎, 多田 史, 衛生化学, **21**, 173 (1975)。
- 3) 多田 史, 富重久美子, 谷原崇生, 横山功一, 鈴木静夫, 衛生化学, **19**, 260 (1973)。
- 4) 多田 史, 富重久美子, 谷原崇生, 横山功一, 鈴木静夫, 陸水雑, **35**, 99 (1974)。
- 5) 多田 史, 山崎清子, 鈴木静夫, 陸水雑, **37**, 101 (1976)。
- 6) 多田 史, 高島斗成, 川口紀子, 上井春代, 鈴木静夫, 衛生化学, **22**, 339 (1976)。

山間部に近い，上流平野部分を選んだ。

2. 分析方法 各河川の右岸と左岸から根掘り，又はエックマンバージ採泥器を使って，1サンプルずつ採泥した。試料の乾燥，分解，定量は河口の底質土を分析した時と同じ方法で行なった。⁴⁾ 原子吸光分光光度計は

島津 AA-620 を使用した。

結果と考察

河川の上流部底質土の重金属と灼熱減量の分析結果を Table I に示した。

遠賀川，本明川，六角川の灼熱減量が河口と同様高い。

Fig. 1. Map of Sampling Rivers

TABLE I. Analytical Values of Heavy Metals and Ignition Loss of Mud up River in Japan

Sampling river ^{a)} No.	I. L. ^{b)} (%)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Hg (ppm)	Sampling ^{c)} station
Hokkaidō									
0 Teshio	3.09	33.0	26.7	83.6	11.8	0.67	33.4	0.08	R
	2.59	35.0	22.4	84.9	26.7	0.52	34.0	0.12	L
1 Ishikari	4.49	20.3	30.9	57.0	11.6	0.22	51.7	0.13	R
	4.51	16.8	54.4	59.3	11.7	0.63	83.8	0.05	L
2 Shiribetsu	2.14	11.0	7.1	46.0	13.7	0.49	5.9	0.01	R
	1.68	19.3	12.6	74.9	12.6	0.30	5.9	0.05	L
5 Tokachi	5.24	17.3	17.8	79.4	9.9	0.30	12.8	0.05	R
	5.93	15.5	17.9	48.1	9.9	0.40	13.9	0.12	L
6 Shin-Kushiro	1.79	7.4	3.9	69.8	6.4	0.64	2.7	0.07	R
	1.39	6.1	2.5	54.8	4.9	0.65	1.8	0.01	L
9 Tokoro	6.10	7.7	7.7	54.8	11.8	0.43	6.5	0.04	R
	3.82	6.3	6.1	51.1	9.4	0.35	5.5	0.03	L
Tōhoku									
10 Iwaki	2.72	21.9	6.7	143.9	21.1	0.85	8.3	0.04	R
	1.83	32.4	6.0	137.9	24.2	0.58	6.4	0.05	L

Sampling river ^{a)} No.	I. L. ^{b)} (%)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Hg (ppm)	Sampling ^{c)} station
12 Mogami	9.44 2.05	33.6 7.7	11.4 5.0	184.7 94.9	12.0 14.3	1.12 0.34	10.4 5.5	0.24 0.04	R L
13 Aka	4.40 1.80	15.5 20.0	15.5 13.8	77.0 63.9	13.9 10.6	0.50 0.30	16.9 8.0	0.10 0.08	R L
14 Mabuchi	1.79 5.13	11.6 21.8	7.6 13.0	60.1 87.8	11.6 16.8	0.39 0.69	9.5 13.0	0.15 0.15	R L
15 Kitakami	9.13 4.63	35.1 21.9	11.9 11.2	166.3 89.4	24.3 15.5	1.17 0.64	27.1 20.1	0.19 0.09	R L
16 Naruse	1.28 1.64	7.6 4.1	14.3 2.0	64.1 64.7	10.7 7.2	0.17 0.18	4.7 2.7	0.03 0.03	R L
17 Abukuma	7.95 5.10	43.6 20.6	8.7 2.5	103.4 66.0	24.5 14.0	0.51 0.35	8.3 4.7	0.16 0.05	R L
Kantô									
18 Kuji	3.35 3.14	19.5 18.5	16.1 16.7	55.1 61.8	19.1 22.9	0.18 0.39	13.5 16.7	0.10 0.07	R L
19 Tone	4.02 4.79	20.9 27.3	20.7 16.3	97.1 118.1	21.8 34.1	0.40 0.37	37.5 30.2	0.05 0.17	R L
20 Ara	2.74	23.9	47.8	67.6	11.9	0.75	37.4	0.07	$\bar{x}^d)$
21 Tama	8.73	24.6	31.6	53.7	25.6	2.02	31.7	0.09	$\bar{x}$
22 Tsurumi	2.27	24.2	19.1	65.7	13.6	0.67	38.3	0.03	$\bar{x}$
23 Sagami	3.22	101.0	16.2	169.2	26.7	1.49	45.4	0.05	$\bar{x}$
Hokuriku									
24 Ara	2.32 2.57	11.1 13.2	9.7 13.0	57.0 64.6	7.9 9.9	0.30 0.30	7.5 6.3	0.96 0.28	R L
25 Agano	1.50 3.70	12.8 25.3	5.4 8.2	68.2 118.6	9.9 24.9	0.41 0.68	7.4 10.1	0.06 0.06	R L
26 Shinano	4.02 3.87	16.8 22.4	15.2 16.3	59.3 81.3	11.7 16.5	0.32 0.41	17.2 16.7	0.03 0.06	R L
27 Seki	2.49 1.93	17.6 11.1	15.5 16.3	70.8 52.7	27.8 17.8	0.40 0.30	9.9 7.9	0.09 4.37	R L
29 Jintsû	4.35 8.35	24.6 34.4	15.3 23.2	172.7 223.3	55.5 109.1	1.16 1.54	19.9 37.4	0.10 0.19	R L
31 Shô	2.36 2.72	8.7 11.7	5.9 6.3	115.8 106.8	21.8 31.7	0.49 0.50	4.0 4.6	0.04 0.09	R L
32 Koyabe	4.80 5.09	17.6 21.6	15.4 15.3	78.2 70.2	15.8 13.8	0.40 0.98	10.9 9.8	0.04 0.04	R L
33 Tedorî	3.05 2.54	9.2 9.0	6.0 5.2	46.3 46.2	13.0 11.0	0.20 0.30	6.0 6.2	0.02 0.02	R L
35 Kuzuryû	2.90 2.39	21.6 21.6	11.6 12.2	138.8 122.5	15.7 17.7	0.49 0.59	8.9 9.2	0.05 0.06	R L
Tôkai									
37 Fuji	2.23 2.36	21.9 20.6	9.9 9.7	49.8 45.2	10.3 7.9	0.36 0.34	16.7 16.1	0.02 0.02	R L
39 Abe	2.51 3.22	30.6 36.9	16.7 25.9	59.6 73.7	13.3 16.5	0.34 0.34	25.2 39.9	0.11 0.05	R L
40 Ôi	3.00 3.77	23.6 26.0	7.7 8.7	41.9 61.8	15.6 17.7	0.10 0.23	16.0 16.7	0.14 0.23	R L

Sampling river ^{a)} No.	I. L. ^{b)} (%)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Hg (ppm)	Sampling ^{c)} station
41 Tenryû	3.51 2.19	44.8 45.4	8.9 11.0	113.9 110.1	22.8 26.8	1.33 1.48	14.3 16.6	0.12 0.14	R L
43 Toyo	3.30	23.9	52.9	43.5	16.3	0.19	48.5	7.80	$\bar{x}$
44 Shônai	1.60	13.9	5.0	49.8	15.6	0.18	4.7	0.10	$\bar{x}$
45 Kiso	0.88 1.16	8.3 7.8	2.0 2.4	28.7 41.5	7.9 9.8	0.24 0.16	2.0 2.7	0.00 0.14	R L
46 Nagara	1.38 1.79	15.5 16.0	6.7 5.0	59.4 66.0	10.5 19.0	1.23 1.25	9.7 9.2	0.02 0.02	R L
Kinki									
47 Yura	0.91 1.13	31.4 32.1	17.7 13.0	68.5 70.6	18.1 21.1	1.09 1.71	22.8 18.7	0.34 0.30	R L
48 Suzuka	0.99 0.69	9.2 8.2	1.6 1.2	34.1 34.3	3.8 4.0	0.10 0.08	1.6 1.4	0.05 0.07	R L
50 Kumozu	2.67 3.32	9.7 9.0	6.9 7.0	49.6 50.6	6.6 6.6	0.20 0.20	4.4 5.6	0.05 0.03	R L
52 Kino	2.59 2.68	37.5 32.3	18.5 21.1	54.8 69.2	18.8 20.1	0.29 0.28	25.9 29.0	0.20 1.36	R L
53 Yamato	0.50 0.71	3.6 4.8	1.2 1.0	11.4 13.1	3.6 3.8	0.08 0.14	1.6 1.2	0.00 0.03	R L
55 Kako	5.93 6.72	29.6 32.9	15.2 13.4	81.6 89.5	18.1 22.4	0.28 0.41	25.0 22.4	0.04 0.10	R L
San-in									
57 Sendai	1.82 1.69	16.1 15.0	9.2 5.3	49.8 83.1	10.6 18.8	0.20 0.20	9.8 6.1	0.00 0.04	R L
58 Maruyama	1.77 2.65	4.9 7.4	11.8 20.7	50.3 84.1	15.2 18.6	0.43 0.45	7.7 20.5	0.04 0.04	R L
59 Tenjin	2.27 1.74	10.3 10.4	6.6 3.5	51.7 37.1	13.1 9.4	0.29 0.16	8.8 6.3	0.02 0.02	R L
60 Hino	4.84 1.51	5.2 4.2	4.0 4.2	49.6 30.9	8.9 6.5	0.20 0.20	6.5 4.2	0.07 0.07	R L
61 Hii	1.78 1.10	6.1 4.8	4.9 7.7	23.2 16.7	14.9 16.9	0.14 0.24	4.5 6.4	0.00 0.00	R L
62 Takatsu	1.92 2.05	12.7 9.0	3.9 2.4	59.7 43.0	19.6 15.2	0.49 0.48	5.9 3.6	0.02 0.02	R L
San-yô									
63 Saba	1.34 3.11	15.4 39.7	1.0 2.9	34.5 91.4	14.2 29.0	0.47 0.18	2.2 3.9	0.02 0.04	R L
64 Koze	1.48 1.61	6.2 5.8	1.6 1.6	43.3 41.5	13.8 14.6	0.10 0.10	2.4 2.4	0.01 0.02	R L
66 Takahashi	2.23 4.17	8.7 12.5	24.7 28.4	45.8 49.6	9.3 10.9	0.20 0.40	99.8 69.3	0.09 0.06	R L
67 Asahi	2.06 2.08	29.4 20.2	14.5 17.9	64.9 68.3	15.9 22.1	0.35 0.37	23.7 26.6	0.03 0.02	R L
68 Yoshii	1.75 2.24	113.6 20.8	8.7 10.9	65.5 82.2	96.3 35.7	0.48 0.52	7.2 10.7	0.04 0.02	R L
69 Ôta	1.92 2.35	25.8 16.2	6.3 4.6	59.5 55.9	17.1 14.6	0.34 0.34	6.3 3.4	0.02 0.01	R L

Sampling river ^{a)} No.	I. L. ^{b)} (%)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Hg (ppm)	Sampling ^{c)} station
Shikoku									
70 Hiji	2.68	12.6	8.0	30.9	9.6	0.22	10.4	0.06	R
	2.55	12.8	7.7	32.4	9.7	0.18	10.9	0.05	L
71 Niyodo	—	54.3	36.5	164.4	23.7	0.99	49.8	0.59	R
	8.42	38.7	29.2	138.8	21.2	0.60	39.3	0.71	L
73 Naka	4.42	28.1	12.1	84.0	17.5	0.60	21.9	0.04	R
	4.17	31.3	17.1	69.1	15.9	0.39	37.0	0.23	L
75 Shimanto	3.74	25.7	9.1	59.1	15.0	0.20	18.6	0.19	R
	2.61	22.2	9.4	50.0	12.0	0.20	18.6	0.14	L
76 Yoshino	2.32	56.3	21.2	72.9	17.2	0.20	27.9	0.10	R
	3.27	54.2	59.0	67.3	14.5	0.20	67.1	0.07	L
Kyūshū									
77 Onga	14.74	29.0	11.3	113.5	24.5	0.41	15.0	0.15	R
	8.18	17.4	10.9	101.0	23.3	0.20	10.6	0.12	L
79 Ōita	1.83	8.6	4.6	39.4	5.8	0.20	3.0	0.40	R
	6.01	13.8	5.8	47.9	9.2	0.10	5.2	1.77	L
80 Ōno	5.95	17.1	4.6	37.2	9.7	0.20	6.2	0.12	R
	1.99	12.4	7.2	43.2	6.2	0.20	8.6	0.03	L
81 Banshō	4.82	26.6	29.2	89.7	14.0	0.40	27.0	0.42	R
	4.86	33.4	4.6	28.8	13.9	0.40	27.8	0.06	L
83 Komaru	3.51	25.0	6.8	59.3	16.8	0.14	18.2	0.04	R
	3.25	23.8	6.5	57.9	16.5	0.29	17.3	0.04	L
84 Ōyodo	1.25	11.8	3.0	46.5	6.0	0.20	5.4	0.86	R
	1.25	14.5	4.2	35.1	6.9	0.20	5.4	0.41	L
85 Kimotsuki	4.81	23.5	5.1	65.6	23.9	0.27	6.5	0.03	R
	3.45	14.8	4.9	60.4	15.8	0.29	6.4	0.00	L
86 Sendai	2.09	9.7	6.6	34.1	6.8	0.19	5.8	0.02	R
	3.16	9.0	5.9	31.8	8.2	0.23	5.7	0.02	L
87 Kuma	3.76	35.8	17.7	92.5	19.3	0.44	25.9	0.10	R
	3.82	28.5	15.6	68.8	17.7	0.37	22.7	0.03	L
88 Midori	3.99	26.7	33.6	61.5	14.9	0.37	50.3	0.47	R
	3.71	26.3	29.0	62.0	14.3	0.42	53.5	0.13	L
89 Shira	2.59	30.3	4.4	26.2	6.7	0.39	7.8	0.00	R
	1.02	20.2	7.1	30.7	6.2	0.37	12.5	0.00	L
90 Kikuchi	6.77	24.9	8.4	69.8	15.4	0.49	10.9	0.11	R
	3.39	20.5	13.1	69.4	11.8	0.46	11.1	0.02	L
91 Rokkaku	19.66	29.1	19.0	129.8	31.2	1.42	26.3	0.40	R
	14.55	27.5	23.9	131.7	32.2	1.00	25.9	0.39	L
93 Honmyō	12.68	25.3	20.3	138.0	34.8	0.92	28.6	0.41	R
	11.47	28.2	17.8	193.7	27.7	0.95	24.9	0.28	L

a) Number of sampling river is same as that of the river-mouth.

b) I. L. shows ignition loss.

c) R shows right shore of a river, L shows left shore of a river.

d) $\bar{x}$ shows the mean of 10 from 20 samples.

値を示している。これらの河川は、筑豊、唐津炭田地帯を流れている。多摩川の灼熱減量も高いが、上流は石灰岩地帯である。

これらの底質土に濃塩酸を加えると、CO₂の発生が見

られる。その他の河川の灼熱減量は1—10%の範囲にあり、平均値は3.9%であった。これは河口部の平均値5%に較べて、少ないことがわかる。

重金属の含有量は、上記の灼熱減量が高い値を示した

河川で、Hg と Zn を除いた各金属が高い濃度を示している他に、神通川で Zn, Cd, Pb が高い濃度を示した。また、石狩川、手塩川、吉野川、緑川で、Ni の含有量が多くなっている。これらの河川の金属の含有量は河口でも高い値を示しており、地質的要因が考えられる。

一方、鶴見川、大和川、庄内川のような、都市を流れている河川は、河口で全ての金属の含有量が多かったが、上流ではそのような傾向は見られず、他の河川と変わらない。これら河川の河口は工場地帯であるので、河口で蓄積されたものと考えられる。

このように河口よりも、上流で金属濃度が高い河川は非常に少い。しかも上流では、サンプルによる重金属濃度のバラツキがあまりなく、ほとんどの河川が、Cu, Pb は 4—50 ppm, Ni, Cr は 1—25 ppm, Zn は 10—200 ppm, Cd は 0.08—2 ppm, Hg は 0.00—1.00 ppm

の間の濃度を示す。

上流での重金属含有量の平均値は、Cu が 23 ppm, Cr が 12 ppm, Zn が 72 ppm, Pb が 17 ppm, Cd が 0.46 ppm, Ni が 14 ppm, Hg が 0.14 ppm であった。これを河口の平均値と比較すると $1/2$ — $1/3$ 少ない。

結 論

1. 上流の底質土では、重金属濃度が著しく高い値を示すものはない。

2. 上流の底質土の重金属含有量は、河口に較べて非常に限られた濃度範囲である。

3. 上流の底質土の重金属の平均濃度は、河口における値の $1/2$ — $1/3$ である。

謝辞 河川底質土のサンプリングにご協力と御便宜を計って下さった、市町村役場の方々にお礼を申し上げます。