

13 笙の川水系の重金属汚染調査

坪内 彰, 宮永 信幸, 堀川 武夫

八木 光行, 塩谷 勝夫

I 緒言

日本鉱業敦賀、日本ニッケルの両工場排水の放流先である深川、木の芽川、笙の川の底質の重金属汚川状況の把握を目的として調査を実施した。

II 調査方法

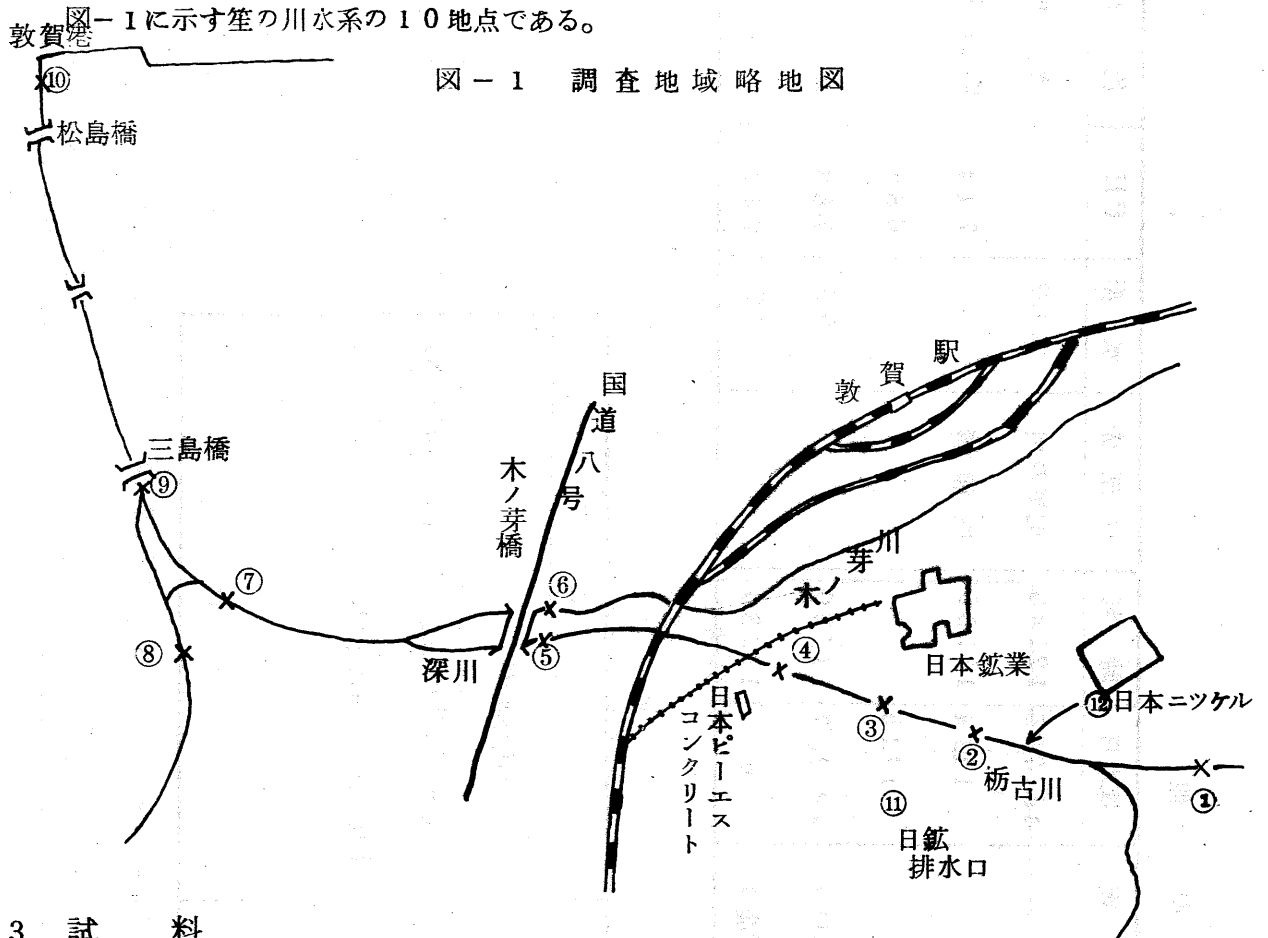
1. 調査時期

昭和49年3月4日

2. 調査地域

図-1に示す笙の川水系の10地点である。

図-1 調査地域略地図



3. 試料

底質；1～10地点および日本鉱業、日本ニッケルの沈澱池底質各一検体の計12検体

4. 試験方法

48年度底質調査法（環境庁）に準じた。

5. 調査項目

銅、亜鉛、鉛、カドミウム、砒素、水銀の6元素

Ⅲ 調査結果。考察

各地点の底質の性質を表-1に分析結果を表-2に、水草の分析結果を表-3に示した。

対照試料としての1地点の重金属値で各地点の重金属値を比較した場合を表-4に、水草の場合表-5に示した。

また底質のクラーク数に対する割合で比較したのが表-6である。

表-1 試料底質の性質

試料	乾燥減量(%)	形状	P H※
1	13.0	砂～泥	6.55
2	13.4	砂～泥	6.90
3	13.1	砂	7.40
4	35.6	泥	7.03
5	8.3	砂	7.55
6	5.4	砂	7.49
7	16.2	泥	7.49
8	7.7	砂	7.60
9	4.7	砂	7.25
10	6.1	砂	7.32
11※※	35.5	泥	6.61
12※※※	15.2	泥	7.20

表-2 底質の重金属分析結果(乾燥重量あたりのppm)

試料	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg
1	37	199	13	0.3	8.7	0.004
2	46	322	13	1.4	6.2	0.12
3	19	253	20	2.1	8.1	0.45
4	54	973	360	1.4	5.5	0.96
5	12	438	13	2.4	5.5	0.07
6	43	118	6.4	0.3	5.8	0.004
7	59	443	11	1.7	9.5	0.12
8	2.2	50	4.3	0.06	3.2	0.004
9	5.4	62	4.1	0.1	3.8	0.004
10	3.2	103	4.7	0.06	5.2	0.004
11	42	313	18	2.5	8.5	0.008
12	30	256	252	1.6	11.2	1.9

※湿泥10gにイオン交換水50mlを加え、

充分に攪拌したその上澄み液

※※日本鉱業沈澱池

※※※日本ニッケル沈澱池

表-3 水草の重金属分析結果(乾燥重量あたりのppm)

試料	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg
1※	31.9	239	162	2.36	3.94	6.76
3※※	214	793	501	7.14	38.2	6.56
4※※	226	1,580	205	21.5	23.4	26.5
5※※	80.8	1,180	328	7.14	25.0	8.89

※草名不詳

※※やなぎも

表-4 底質の対照地に対する比

試料	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg
2	1.24	1.62	1.00	4.67	0.71	3.0
3	0.51	1.27	1.54	7.00	0.93	11.3
4	1.46	4.89	2.77	4.67	6.32	24.0
5	0.32	2.20	1.00	8.00	0.63	1.8
6	1.16	0.59	0.49	1.00	0.67	1.0
7	1.59	2.23	0.85	5.67	1.09	3.0
8	0.06	0.25	0.33	0.20	0.37	1.0
9	0.15	0.31	0.32	0.33	0.44	1.0
10	0.09	0.52	0.36	0.20	0.60	1.0
11	1.13	1.57	1.38	8.33	0.98	2.0
12	0.81	1.29	1.94	5.33	1.2.9	47.50

表 - 5 水草の対照に対する比

試 料	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg
3	6.7 1	3.3 2	3.0 9	3.0 3	9.7 0	0.9 7
4	7.0 8	6.6 1	1.2 7	9.1 1	5.9 4	3.9 2
5	2.5 3	4.9 4	2.0 2	3.0 3	6.3 5	1.3 2

表 - 6 底質のクラーク数に対する比

試 料	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg
1	0.3 7	5.0	0.8 7	0.6	1.7	0.0 2
2	0.4 6	8.1	0.8 7	2.8	1.2	0.6 0
3	0.1 9	6.3	1.3	4.2	1.6	2.3
4	0.5 4	2 4	2 4	2 8	1 1	4.8
5	0.1 2	1 1	0.8 7	4.8	1.1	0.3 5
6	0.4 3	3.0	0.4 3	0.6	1.2	0.0 2
7	0.5 9	1 1	0.7 3	3.4	1.9	0.6 0
8	0.0 2 2	1.3	0.2 9	0.1 2	0.6 4	0.0 2
9	0.0 5 4	1.6	0.2 7	0.2 0	0.7 6	0.0 2
10	0.0 3 2	2.6	0.3 1	0.1 2	1.0	0.0 2
11	0.4 2	7.8	1.2	5.0	1.7	0.0 4
12	0.3 0	6.4	1 7	3 2	2 2	9 5
クラーク数※	1 0 0	4 0	1 5	0.5	5	0.2

※ 単位は ppm

表 2, 4, 6 からわかるように, No. 4 地点における Cd, Zn, Pb, As, Hg の値は著しく大きく, このことは対照地点との比較あるいはクラーク数との比較により, さらに明白になっている。

また水草の分析結果は必ずしも 4 地点のみが汚染されているのではなく, 3, 4, 5 地点とも程度の差こそあれ汚染されていることを示している。

一方底質の分析結果が 4 地点のみの汚染にかたよった数値を呈しているのは, 底質の形状によるところが大であると思われ, 汚染の指標としては水生生物の方がより有効であることを示唆している。

以上底質, 水草試料が過去の重金属の蓄積を表わす有力な指標と考えられるから, 日本鉱業, 日本ニッケル両排水が主要な重金属汚染源であることは明白であろう。

次に統計的処理による底質の相関を論じた O. U. Anders⁽¹⁾ 木羽らの「Ratio Matching」法を使用して各地点の底質の相関性の検討を試みた。

試料 A の濃度化マトリックスは $\{X_{ij}\}$ で表わされる。

$$\{x_{ij}\} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\text{Hg}}{\text{Hg}}\right)_A & & & & & & \\ \left(\frac{\text{As}}{\text{Hg}}\right)_A & \left(\frac{\text{As}}{\text{As}}\right)_A & & & & & \\ \left(\frac{\text{Cd}}{\text{Hg}}\right)_A & \left(\frac{\text{Cd}}{\text{As}}\right)_A & \left(\frac{\text{Cd}}{\text{Cd}}\right)_A & & & & \\ \left(\frac{\text{Cu}}{\text{Hg}}\right)_A & \left(\frac{\text{Cu}}{\text{As}}\right)_A & \left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cd}}\right)_A & \left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}}\right)_A & & & \\ \left(\frac{\text{Pb}}{\text{Hg}}\right)_A & \left(\frac{\text{Pb}}{\text{As}}\right)_A & \left(\frac{\text{Pb}}{\text{Cd}}\right)_A & \left(\frac{\text{Pb}}{\text{Cu}}\right)_A & \left(\frac{\text{Pb}}{\text{Pb}}\right)_A & & \\ \left(\frac{\text{Zn}}{\text{Hg}}\right)_A & \left(\frac{\text{Zn}}{\text{As}}\right)_A & \left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cd}}\right)_A & \left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}\right)_A & \left(\frac{\text{Zn}}{\text{Pb}}\right)_A & \left(\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}}\right)_A \end{bmatrix}$$

試料AとBのマトリックス比 $y_{ij}(A, B)$ は次式で示される。

$$\{y_{ij}(A, B)\} = \begin{bmatrix} \frac{\left(\frac{\text{Hg}}{\text{Hg}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Hg}}{\text{Hg}}\right)_B} & & & & & & \\ \frac{\left(\frac{\text{As}}{\text{Hg}}\right)_A}{\left(\frac{\text{As}}{\text{Hg}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{As}}{\text{As}}\right)_A}{\left(\frac{\text{As}}{\text{As}}\right)_B} & & & & & \\ \frac{\left(\frac{\text{Cd}}{\text{Hg}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cd}}{\text{Hg}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Cd}}{\text{As}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cd}}{\text{As}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Cd}}{\text{Cd}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cd}}{\text{Cd}}\right)_B} & & & & \\ \frac{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Hg}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Hg}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{As}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{As}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cd}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cd}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}}\right)_B} & & & \\ \frac{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Hg}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Hg}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{As}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{As}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Cd}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Cd}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Cu}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Cu}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Pb}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Pb}}\right)_B} & & \\ \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Hg}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Hg}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{As}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{As}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cd}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cd}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Pb}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Pb}}\right)_B} & \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}}\right)_A}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}}\right)_B} \end{bmatrix}$$

ここで $\frac{1}{M} \leq y_{ij}(k_l) \leq M$ を満足するような $y_{ij}(k_l)$ の数をかぞえる。 $M=1.5, 1.3$ を採用すれば、即ち

$$(a) \quad \frac{1}{1.5} \leq y_{ij}(k_l) \leq 1.5$$

$$(b) \quad \frac{1}{1.3} \leq y_{ij}(k_l) \leq 1.3$$

の条件を満足する相関マトリックスの成分 z_{kl} を求め相関マトリックス $\{z_{kl}\}$ を求める。

$$\{Z_{kl}\} = \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & & & & & \\ Z_{AB} & 1 & & & & & & & & & & \\ Z_{AC} & Z_{BC} & 1 & & & & & & & & & \\ Z_{AD} & Z_{BD} & Z_{CD} & 1 & & & & & & & & \\ Z_{AE} & Z_{BE} & Z_{CE} & Z_{DE} & 1 & & & & & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & & & & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & & & & & \\ & & & & & & & 1 & & & & \\ & & & & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & & & & 1 \end{pmatrix}$$

$0 \leq Z_{kl} \leq 1$

上記の方法を12地点の底質、4点の水草にあてはめると表-7、表-8のようになる。

表-7 底質の場合の相関マトリックス

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1											
2	0.20 (0.13)	1										
3	0.13 (0.07)	0.20 (0.20)	1									
4	0.07 (0.07)	0.20 (0.20)	0.20 (0.07)	1								
5	0 (0)	0.27 (0.13)	0.20 (0.07)	0.13 (0.07)	1							
6	0.53 (0.33)	0.13 (0.07)	0 (0)	0.13 (0.13)	0 (0)	1						
7	0.20 (0.07)	0.87 (0.67)	0.20 (0)	0.20 (0.07)	0.07 (0.07)	0.27 (0.20)	1					
8	0.27 (0.13)	0.27 (0.13)	0.07 (0.07)	0.27 (0.20)	0 (0)	0.20 (0.13)	0.27 (0.27)	1				
9	0.40 (0.20)	0 (0)	0.20 (0.13)	0.13 (0.07)	0.20 (0)	0.20 (0.20)	0.13 (0.07)	0.53 (0.33)	1			
10	0.13 (0.07)	0.13 (0.13)	0.07 (0)	0.13 (0.13)	0.27 (0.07)	0.40 (0.40)	0.13 (0.13)	0.50 (0.27)	0.40 (0.27)	1		
11	0.53 (0.33)	0.47 (0.20)	0.33 (0.27)	0 (0)	0.13 (0.13)	0.33 (0.07)	0.20 (0.20)	0 (0)	0.07 (0.07)	0.13 (0.07)	1	
12	0 (0)	0.13 (0.13)	0.07 (0.07)	0.07 (0.07)	0.13 (0.13)	0.07 (0.07)	0.13 (0.13)	0 (0)	0.07 (0.07)	0 (0)	0.20 (0.20)	1

(註) 括弧のない数値はM=1.5の時
括弧内の数値は M=1.3の時

表-8 水草の場合の相関マトリックス

(註) 括弧のない数値はM=1.5の時
括弧内の数値はM=1.3の時

	1	3	4	5
1	1			
3	0.30 (0.27)	1		
4	0.33 (0.27)	0.13 (0)	1	
5	0.20 (0.13)	0.20 (0.13)	0.33 (0.20)	1

また表-7をもとにして「Correlation number」(つまり Z_{kl})の分布図を作成したものを図-2に示す。

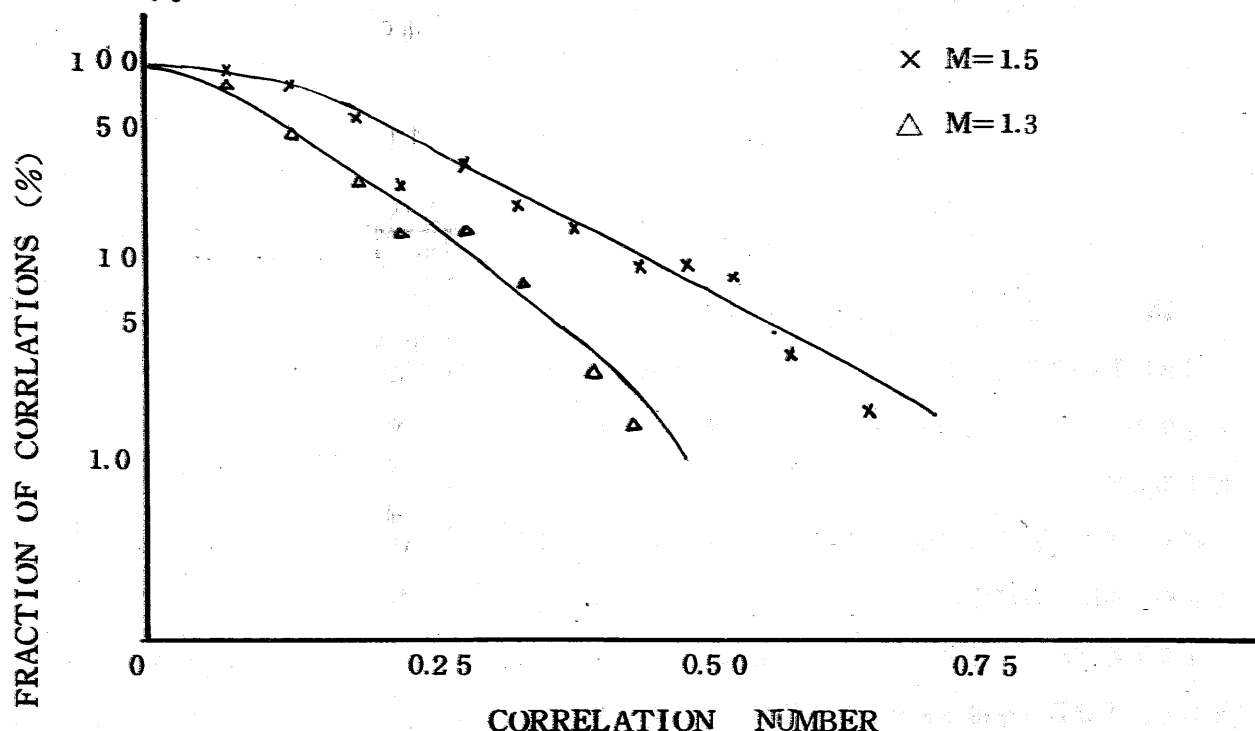


図 2 Distribution of mud correlations

図-2より $M=1.5$ の時 Correlation number 0.43以上の数値を示す2者の間には、危険率10%で相関性を示すと考えることができる。

同様に $M=1.3$ の時は0.28である。

以上の相関マトリックスより、9地点および10地点へは深川の影響は比較的少なく、8地点ときわめて近い底質であることが予想される。

また先に述べた4地点の高濃度汚染度の評価は明白にはされなかったが、1地点を対照地点と考えれば Z_{kl} 値が大きいものほど河川固有の重金属値を有していることになる。

つまり4, 5地点が比較的汚染していると考えられるが、日本ニッケル、日本鉱業との直接の相関性は見出されなかった。

以上、要約すれば日本鉱業、日本ニッケル排水による深川の重金属汚染は認められたが、笙の川水系としての底質間の相関性はあまり認められなかった。これは底質をサンプリングする場合、採泥地点による底質の形状のバラツキがさけられないこと。各地点の代表的な底質をサンプリングすることの問題などに起因すると考えられ、こういった観点からもサンプリングポイントをふやすとともに、水生植物の分析を数多くこなすことが、河川の汚染の解析にはより有効であろうと考える。

IV 文献

- (1) O. U. Anders : Anal. Chem., 44, 12, 1930(1972)

2	6.5
7	1.5
29	194