

ICP-質量分析法による都内河川水中の 溶存態微量元素の分析

山崎正夫 安藤晴夫

要 旨

東京都内の22河川及び4排水樋管(計44地点)から水試料を採取し、微量元素等による汚染実態について検討した。試料は0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、ICP-質量分析装置による測定を行った。

環境基準値の定められているCd, Cr, Pbに関しては、基準値を上回る濃度は観測されなかったが、要監視項目であるNiとSbについては指針値濃度を超過する場合が認められた。また、下水処理場からの処理水の流入が河川水中のCr, Mo, Ni, Pb及びZnなどの濃度に大きく影響を与えていることが、多摩川水系における調査結果から明らかとなった。

キーワード：河川水、多摩川、微量元素、重金属、ICP-質量分析装置

Analysis of Dissolved Trace Elements in Rivers in Tokyo by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry

Masao Yamazaki and Haruo Ando

Summary

Water samples were collected from 22 rivers and 4 drainage basins in Tokyo area. The samples were filtered through a 0.45 μ m membrane filter and the filtrates were analyzed for trace elements by ICP-MS.

It was found that the concentrations of Cd, Cr, Pb in the rivers investigated were much lower than the environmental standard values. On the other hand, Ni and Sb concentrations at several sampling stations were apparently higher than the environmental guideline values. In the Tama River, the treated wastewater effluents were found to be significant sources of some trace elements such as Cr, Mo, Ni, Pb and Zn.

Keywords: river water, Tama River, trace element, heavy metal, ICP-MS

1 まえがき

有害化学物質による環境汚染の未然防止の具体的方策の一つとして、環境中の有害化学物質による汚染状況等を的確に把握することが、基礎情報として重要であることが指摘されている¹⁾。

本報告では、平成5年から水質環境基準の改定により基準値の強化されたPbや要監視項目となったNi等及びこれまでほとんどデータのない未規制元素について、

ICP-質量分析装置(以下、ICP-MSと略す)を利用して都内河川における汚染実態について平成9年度に調査検討した結果を報告する。

2 試料と方法

多摩川水系では、多摩川本流(12地点)及び支流11河川(16地点)、ならびに多摩川本流に流入する4つの下水処理場(以下、処理場と略す)に通じる排水樋管から

表1 都内河川における溶存態微量元素濃度の測定結果

St No	河川名	採水地点	採取日	試料	Al		B		Ba		Ca		Cd		Co		Cr		Cu		K		Mg		Mn		Mo		Na		Ni		Pb		Sb		V		Zn			
					μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd	μg/l	rsd
多	1	多摩川	羽村堰	970925	4	3	9	2	7	2	17	0	ND	0.03	13	0.2	9	0.7	3	0.8	1.4	2	0.5	2	1.4	2	0.5	2	0.4	7	4	1	0.3	3	0.05	4	0.17	5	0.7	3	0.2	3
多	2	多摩川	鷺橋	970723	14	1	15	1	8	1	22	0	10	8	0.06	9	0.2	7	1.5	2	1.3	3	2.3	2	1	1	0.7	7	8	1	1.8	4	0.05	4	0.22	4	1.1	4	1	3		
多	3	多摩川	日野用水堰	971107	2	5	20	2	10	1	20	1	7	15	0.05	6	0.2	6	1.1	4	1.0	6	1.9	4	2	3	0.6	1	8	3	3.0	2	0.05	2	0.17	3	0.6	1	1	2		
多	4	多摩川	日野橋	971107	9	3	65	3	13	3	23	2	37	6	0.25	4	1.4	1	5.1	3	5.8	1	2.9	3	8	3	8.8	1	33	1	13.2	5	0.52	0	0.31	1	1.0	1	20	3		
多	5	多摩川	本宿用水堰	971002	11	1	50	1	14	1	22	0	31	1	0.16	8	0.4	5	4.3	3	4.3	1	3.5	2	8	1	2.8	3	22	0	6.1	3	0.47	3	0.33	6	1.2	2	10	1		
多	6	多摩川	関戸橋	971002	6	4	41	0	13	2	22	0	21	9	0.20	7	0.5	3	3.9	3	4.2	1	5.0	1	14	1	1.6	2	20	1	2.9	4	0.24	0	0.28	8	1.7	1	9	1		
多	7	多摩川	大井用水堰	971107	7	2	55	2	14	2	25	2	38	7	0.26	2	0.5	2	6.0	1	5.3	2	4.0	3	7	3	3.7	1	29	3	6.3	2	0.36	1	0.30	3	1.5	2	15	1		
多	8	多摩川	長政橋	970617	10	3	55	1	13	2	25	0	35	13	0.30	1	0.5	2	7.0	1	7.2	1	5.3	1	20	0	2.0	2	30	1	3.6	1	0.34	2	0.32	1	1.9	2	1.5	0		
多	9	多摩川	多摩川原橋	970617	16	2	60	1	13	1	26	0	46	9	0.43	2	0.5	2	7.4	1	7.4	1	5.2	1	32	1	3.3	2	38	1	4.1	0	0.39	1	0.38	3	2.2	1	1.6	1		
多	10	多摩川	二ヶ領上河原堰堤	970617	10	0	58	1	13	2	25	0	31	5	0.32	7	0.5	2	5.8	2	7.0	1	5.2	1	19	1	2.7	1	33	1	4.2	1	0.37	1	0.34	7	2.0	1	1.5	1		
多	11	多摩川	二子玉川	970617	17	12	57	2	12	1	25	0	32	10	0.48	8	0.4	11	6.4	7	6.3	0	5.4	1	7	7	2.0	3	31	1	4.1	7	0.31	0	0.32	1	2.3	2	1.2	7		
多	12	多摩川	鶴沼取水堰上流	970617	26	2	55	1	12	1	26	0	29	3	0.47	5	0.5	7	6.0	4	6.4	1	5.6	1	16	4	1.9	3	31	1	3.9	3	0.29	2	0.33	1	2.9	1	1.1	4		
多	13	多摩川	東秋川橋	970723	6	2	14	3	13	1	18	0	4	29	0.05	7	0.1	11	1.0	5	1.3	4	2.3	6	1	1	0.5	8	6	1	0.3	4	0.04	1	0.16	7	0.9	1	0.4	4		
多	14	多摩川	A処理排水	971107	17	2	101	4	12	2	22	1	63	1	0.35	5	5.2	1	9.7	2	8.1	2	2.8	2	18	2	30.3	0	55	3	31.6	2	1.11	1	0.49	2	1.0	1	0.44	4		
多	15	多摩川	B処理排水	971107	14	2	78	2	19	3	26	1	31	18	0.18	4	2.2	1	6.8	1	16.5	2	3.3	3	19	1	3.0	3	72	3	7.2	2	0.72	1	0.28	6	1.0	2	3.2	1		
多	16	多摩川	国道16号交差	971021	4	4	81	4	16	3	31	0	16	14	0.16	4	0.4	5	3.3	3	7.8	1	6.5	0	25	2	0.8	3	28	1	0.7	6	0.09	3	0.52	3	2.7	1	6	1		
多	17	多摩川	多摩川合流点	971002	11	1	25	2	4	2	34	0	10	15	0.10	6	0.4	9	2.4	1	3.1	1	10.4	1	5	1	1.7	5	13	1	0.6	7	0.06	3	0.19	3	2.9	1	3	1		
多	18	多摩川	陸北橋	970827	5	1	11	2	4	2	12	1	7	26	0.06	4	0.2	4	3.0	1	1.1	3	2.5	5	4	1	0.2	8	7	1	0.3	5	0.09	2	0.11	4	1.1	1	3	1		
多	19	多摩川	中央橋	970827	4	4	18	1	5	2	16	0	14	13	0.08	7	0.2	4	2.6	3	1.5	1	3.5	2	6	1	0.2	8	9	0	0.5	4	0.10	4	0.14	15	1.1	2	3	3		
多	20	多摩川	長沼橋	970617	9	1	50	1	11	2	21	1	28	11	0.20	1	1.3	5	4.9	3	5.3	1	5.4	1	15	1	0.9	4	30	0	6.1	2	0.33	2	0.30	4	1.4	2	1.7	1		
多	21	多摩川	高橋橋	970827	4	4	35	1	10	1	20	0	19	16	0.20	3	0.6	2	5.0	2	4.8	1	4.9	2	8	1	0.7	2	18	1	2.7	1	0.16	1	0.41	4	2.4	1	8	0		
多	22	多摩川	五反田橋	970827	6	0	42	1	7	2	19	0	11	9	0.16	2	0.3	5	3.6	1	3.0	1	4.9	2	27	2	0.4	7	15	1	0.7	0	0.16	4	0.22	2	1.6	2	7	1		
多	23	多摩川	徳川橋	970827	9	0	19	1	7	1	15	0	32	3	0.08	4	0.3	3	2.9	2	2.0	1	3.7	1	23	0	1.9	1	11	1	0.5	11	0.12	3	0.27	7	1.5	2	5	0		
多	24	多摩川	川口川合流点	970827	8	0	39	1	10	1	20	0	26	2	0.05	1	0.8	3	5.6	1	3.4	2	5.2	1	20	1	0.5	6	22	0	0.8	1	0.15	3	0.19	6	1.7	1	1	1		
多	25	多摩川	長沼上流	970617	8	2	57	2	9	0	25	1	10	6	0.27	4	0.3	4	3.7	2	4.6	1	7.2	0	53	1	0.8	0	25	0	2.7	1	0.17	3	0.31	7	2.8	2	8	1		
多	26	多摩川	クリンセンター	971107	11	1	80	5	13	1	28	2	26	11	0.16	3	0.6	4	8.8	3	7.7	3	4.5	6	15	2	1.7	3	41	3	2.8	2	0.55	0	0.31	2	0.9	3	3	2		
多	27	多摩川	D処理排水	971107	11	3	73	3	12	1	27	1	37	7	0.24	2	0.6	1	12.8	2	9.8	2	4.6	6	17	2	1.4	1	45	7	2.2	4	0.33	1	0.24	5	1.1	1	2	1		
多	28	多摩川	D処理排水	970617	11	1	73	1	12	1	30	1	31	7	0.29	5	0.8	2	16.4	2	9.6	1	6.1	2	16	1	5.2	1	57	1	0.3	12	0.03	18	0.04	10	0.6	1	2	5		
多	29	多摩川	日立中央研究所	971016	ND							14	3	0.04	14	0.2	5	0.8	8	0.8	5	7.9	0	0.5	9	0.1	15	11	0	0.3	12	0.03	18	0.04	10	0.6	1	2	5			
多	30	多摩川	富士見橋	971016	11	2	14	1	8	1	17	1	11	4	0.08	15	0.3	11	1.4	6	0.9	10	7.3	2	6	2	0.2	5	12	1	0.4	8	0.06	11	0.08	4	1.9	0	2	7		
多	31	多摩川	東一の橋	970603	3	7	13	2	17	1	24	0	18	12	0.68	4	0.4	10	2.0	1	1.4	2	9.8	1	5.5	1	0.5	4	17	1	1.2	1	0.09	3	0.12	4	1.3	2	9	1		
多	32	多摩川	仙川橋	970603	12	1	42	2	14	2	25	0	15	2	0.48	2	0.9	1	4.3	0	7.5	1	7.3	2	38	1	1.0	3	44	1	9.7	1	0.33	0	3.10	2	1.1	2	2.7	1		
多	33	多摩川	今井橋	970701	15	3	67	1	11	1	28	1	20	7	0.25	1	0.4	5	3.7	4	6.6	3	5.7	1	57	1	1.3	3	34	1	8.7	2	0.22	3	0.33	1	2.5	1	1.1	1		
多	34	多摩川	瑞穂橋	970701	11	1	71	1	8	2	26	0	7	18	0.19	1	0.4	8	2.9	0	5.6	3	6.7	2	9	1	1.7	4	28	1	3.7	3	0.07	1	0.39	4	3.6	1	2	2		
多	35	多摩川	岩淵水門	971008	3	5	64	2	14	1	28	0	27	7	0.43	6	0.5	5	4.5	2	6.2	1	6.2	1	60	1	12.5	2	30	1	11.1	1	0.35	2	1.02	1	2.0	1	1.3	1		
多	36	多摩川	栗沢橋	970701	10	1	75	1	12	4	29	1	7	7	0.26	2	0.5	1	2.6	4	5.3	2	6.9	1	43	0	2.3	4	31	2	7.1	1	0.14	2	0.45	2	3.4	1	3	1		
多	37	多摩川	千住大橋	970701	6	4	79	1	10	3	29	0	7	21	0.44	4	0.9	4	4.3	1	7.5	1	9.2	2	79	1	4.2	0	57	1	11.1	2	0.30	2	0.66	2	4.0	2	6	1		
多	38	多摩川	五兵衛新橋	970701	5	4	176	1	19	1	42	1	3	31	0.66	2	3.0	1	2.7	1	6.2	2	6.9	1	218	1	3.1	2	36	1	13.4	1	0.07	4	1.02	2	2.1	2	3	2		
多	39	多摩川	森袋大橋	971008	4	1	196	3	19	0	52	0	3	21	0.58	2	1.8	3	3.2	1	6.9	0	8.1	2	196	1	3.4	2	48	1	14.3	1	0.08	4	0.89	1	2.1	2	7	1		
多	40	多摩川	新河岸川	971008	6	2	59	7	14	1	28	0	29	9	0.37	4	0.5	5	4.5	1	5.7	3	6.4	1	45	2	10.3	2	30	0	11.4	1	0.32	2	0.86	1	1.9	1	1.3			

濃度は観測されず、これらの元素による深刻な汚染はないことが明らかとなった。しかし、以下に述べるように、要監視項目となっているいくつかの元素については指針値濃度を超過する場合が認められた。また、下水処理場から排出される処理水の影響も、元素の種類によっては顕著に認められることも明らかになった。

(1) 多摩川水系における微量元素類の濃度分布

多摩川本川における各種元素濃度の分布状況を見ると、概ね次の4つのグループに分類された。

- ①濃度範囲が日野用水堰から上流域と日野橋から下流域に二分された元素：B, Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sb
- ②日野橋における濃度が突出していた元素：Cr, Mo, Ni, Zn
- ③全域でほぼ一定濃度であった元素：Ba, Ca, V
- ④一定の傾向の見られなかった元素：Al

①の元素については、調査した4つの処理場排水中の濃度がほぼ平均して高い値となっており、これらが流入する日野橋上流地点より下流において河川水中の濃度が上昇し、その後ほぼ同じレベルで推移したものと考えられる。

②の元素は、日野用水堰と日野橋の間に存在するA処理場からの処理排水の影響を強く受けた結果と考えられる。すなわち、A処理場よりも下流に位置する3処理場からの排水中のこれらの元素の濃度は明らかにA処理場排水よりも低く、そのため日野橋で認められた高濃度が維持されることなく、主として希釈効果によって日野橋で見られたよりも低い濃度に落ち着いて推移したものと考えられる。

③の元素は、地質的な起源（石灰岩地帯を流れる日原川の流入など）のため、調査した最上流部である羽村からすでに高い濃度で溶けており、したがって処理排水の流入などの人為的影響が見えてこなかったものと考えられる。

④Alは、微細なコロイド粒子として河川水中に存在するため^{3,4)}、降雨などによる懸濁物質量の多少により影響を受けやすく、そのためばらつきが大きくなったものと推定される。

(2) 多摩川支川及び排水樋管について

浅川 (St.20) でのCo, Cr, Na, Ni, Znなどの濃度が他地点の多摩川水系の河川水に比べて高い傾向が認め

られるが、多摩川本流で見られたのと同じく、この地点の上流に位置する処理場の処理排水の影響を強く受けているものと考えられる。同様の傾向は根川 (St.26) や仙川 (St.32) でも見られた。これらの採水地点は、それぞれ処理場の排水口のすぐ下流に位置しており、B, Co, Cr, Na, Ni, Znなどの濃度はA~B処理場排水に見られたように、他の河川に比べ高い濃度であった。仙川 (St.32) では、要監視項目であるSbの濃度が指針値0.002 mg/ℓを越えていた。また、Coは川口川、湯殿川、仙川などで、Mnは湯殿川、仙川において比較的高い濃度が認められた。

処理場排水中の元素濃度は、明らかに支流のそれよりも高かった。とりわけ、A処理場排水樋管において採取した水試料中のCr, Mo, Ni, Pb, Zn濃度は、他の処理排水と比較しても突出していた。このうち要監視項目であるNiは、その指針値0.01mg/ℓの3倍を越す濃度であった。日野用水堰(St.3)と日野橋(St.4)間にはこの流入以外にB処理場排水樋管、谷地川、残堀川の流入があるが、日野橋におけるCr, Mo, Ni, Pb, Znの高い濃度は、A処理排水の流入が大きな影響を及ぼしていると推定される。

(3) 江戸川、荒川水系における微量元素の濃度分布について

石神井川を除き、採取地点が感潮域に位置していたこれらの河川水中の元素濃度については多摩川水系とはいくつか異なる特徴が認められた。

最大の特徴は、要監視項目であるNiの濃度が指針値である0.01 mg/ℓを上回る調査地点が過半数を占めたことである。また、Co, Mn, Sbなども多摩川水系よりも明らかに高い地点が多かった。一方、Cd, Pb, Znについては、多摩川水系よりも低濃度である地点が多かった。要監視項目であるB (ホウ素) は、綾瀬川、毛長川、伝右川において指針値0.2 mg/ℓに近い濃度が認められた。Bは海水中に多く含まれているが、Naの濃度を見る限り、海水の混入の影響によるものではないと推測される。

4 まとめ

都内の22河川及び4処理場排水について調査した結果、基準値の定められているCd, Cr, Pbについては、最高値でも基準値等よりも相当低いレベルにあることが明らかとなった。一方、要監視項目であるNiやSbは、指針

値を上回る濃度がいくつかの調査地点において観測された。

多摩川水系における微量元素等の濃度は、概ね羽村から日野用水堰辺りまでは低く、日野橋から下流域において高いことが明らかとなったが、これは日野用水堰と日野橋との地点以降、いくつかの下水処理場から処理排水が多摩川に流入することが大きな要因となっていることがうかがわれた。また、江戸川及び荒川水系では測定地点数が少なかったため、処理場排水の影響については判定する材料を得ることができなかったが、多くの地点でNiが指針値を超える値であったり、CoやMn濃度が多摩川水系よりも一般的に高いことなどが明らかとなった。

今回は各地点での一回ずつの調査結果であるため、平成10年度は複数回の調査を実施し、濃度変動の幅などについて検討したいと考えている。

引用文献

- 1) 東京都環境保全局：東京都有害化学物質対策検討会報告 東京都における有害化学物質対策の方向（東京都有害化学物質対策基本方針の策定に向けて），（1994）。
- 2) 山崎正夫、安藤晴夫：ICP-質量分析法及び放射化学分析法による河川水中の溶存態微量元素の分析、東京都環境科学研究所年報1997、p.113-120(1997)。
- 3) 谷崎ら：都市河川水中の微量元素の存在形態の分析、公害、24、17-32（1989）。
- 4) Tanizaki Y. *et al.* : Physico-chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation, *Wat. Res.* 26, 55-63 (1992)。