

# 多摩川中流部における微量元素類の流入起源と河川水中濃度の年間変動

山崎 正夫 安藤 晴夫

## 要 旨

多摩川の日野橋から約6 km上流の日野用水堰までの多摩川本流の5地点と支流及び排水樋管各2地点ずつを選び複数回の調査を行った。その結果、日野橋における急激な微量元素濃度の増加は、上流に位置する下水処理場からの処理排水が原因であることが確認された。また、多摩川の上、中、下流における微量元素類の年間変動は、Niなど一部の元素では冬季に増加する傾向が見られたものの、多くは一定の傾向を示さなかった。また、微量元素類の溶存態と懸濁態の分配状況について調べた結果、アルカリ、アルカリ土類元素などは大部分が溶存態であり、Ni、Zn、Pbなどの重金属類は、相当量が懸濁物中に含まれることが明らかとなった。

キーワード：多摩川、微量元素、ICP-MS、ニッケル、鉛

## Influent Sources of and Annual Variations in Trace Elements Concentrations in the Middle Reaches of Tamagawa River

Masao Yamazaki and Haruo Ando

### Summary

Trace element concentrations were determined for water samples from five stations of the Tama River. In addition, samples from two river branches and two drainages from wastewater treatment plants, located between Hinoyosui Dam and Hino Bridge, were collected and analyzed. High concentrations of trace elements at Hino Bridge were attributed to the influent of discharge from sewage treatment plants.

Although the concentrations of Cu, Mo and Ni showed seasonal variation, high in winter and low in summer, most trace elements in the Tama River showed no such variation. At the same time, it was found that alkaline and alkaline-earth elements exist mostly in dissolved forms and that heavy metals such as Ni, Zn and Pb exist in suspended forms as well as in dissolved forms.

Keywords : Tama River, trace element, ICP-MS, nickel, lead

### 1 まえがき

昨年度までの調査により、多摩川の日野橋で河川水質の急激な変化（微量元素濃度の増加）が認められ<sup>1)</sup>、これは上流に位置する下水処理場からの処理排水が原因である可能性が高いことがわかってきた<sup>2)</sup>。しかし、これは限られた数の調査地点を1度だけ調査した結果であり、処理排水以外の流入起源の存在も完全には否定できなかった。そこで今年度は、日野橋から約6 km上流の日野用水堰までの多摩川本流の5地点と支流及び排水樋管

各2地点ずつを選び複数回の調査を行った。その結果、やはり下水処理排水が、河川水質を大きく変化させる主な原因であることが明らかとなった。また、多摩川の上、中、下流における微量元素類の年間変動及び微量元素類の溶存態と懸濁態の分配状況についても知見が得られたので報告する。

### 2 試料と方法

#### (1) 調査地点

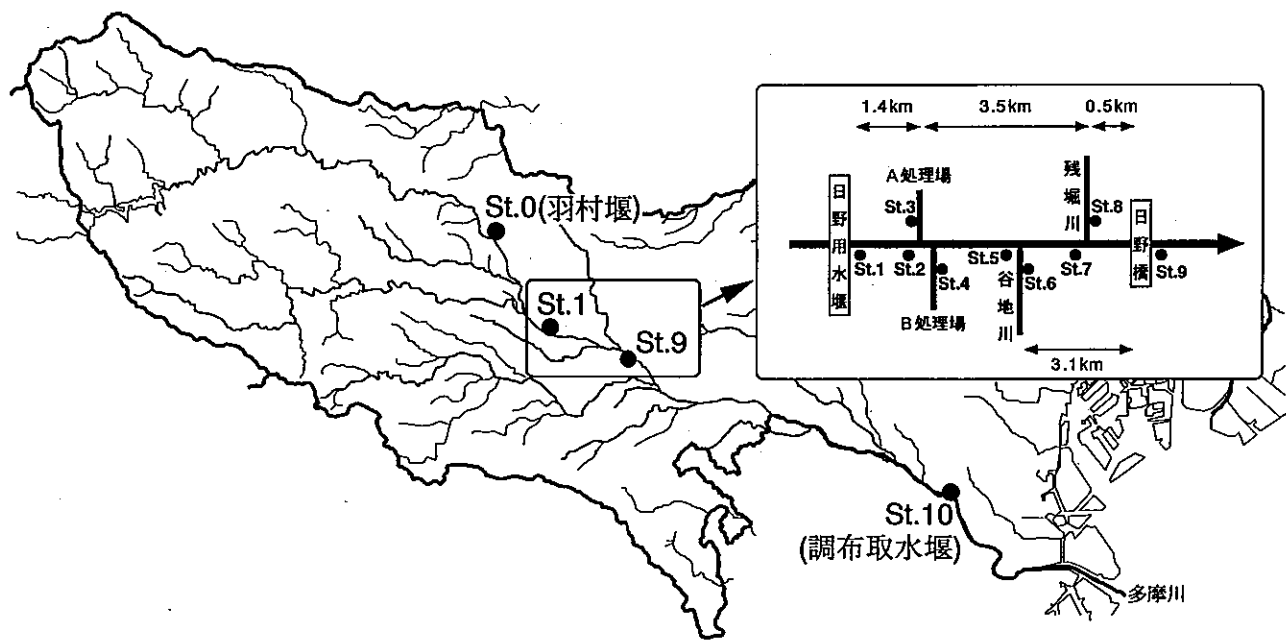


図1 水試料の採取地点

河川水試料は、多摩川本流の7地点及び排水樋管2地点、支流2地点で採取した(図1)。St.1(日野用水堰)からSt.9(日野橋)までの区間は互いに接近しているので拡大図を付した。St.2、St.5、St.7は、多摩川本流で、それぞれA処理場排水樋管、谷地川、残堀川が合流する直上の地点である。

(2) 分析方法

微量元素類は、昨年度と同じ方法に従って分析した<sup>2)</sup>。なお、今年度は、一部の試料について公定法と同様にろ過を行う前に酸処理を行い、懸濁物質(SS)も含めた

元素濃度を求めた。具体的には次の手順に従った。河川水試料50mlをガラスビーカーに採り、硝酸(多摩化学製TAMAPURE-AA-100超高純度硝酸)1mlを添加してサンドバス上で約5ml程度になるまで加熱濃縮後、超純水(ミリポア社製の超純水製造装置(Milli-Q SP ICP-MS)で得られた水)30ml程度を加えてから0.45μmのメンブランフィルターでろ過した。これをポリプロピレン製メスフラスコで100mlにメスアップした後、ICP-MS(横河アナリティカルシステムズ社製HP4500型ICP-質量分析装置)により微量元素類の測定を行った。

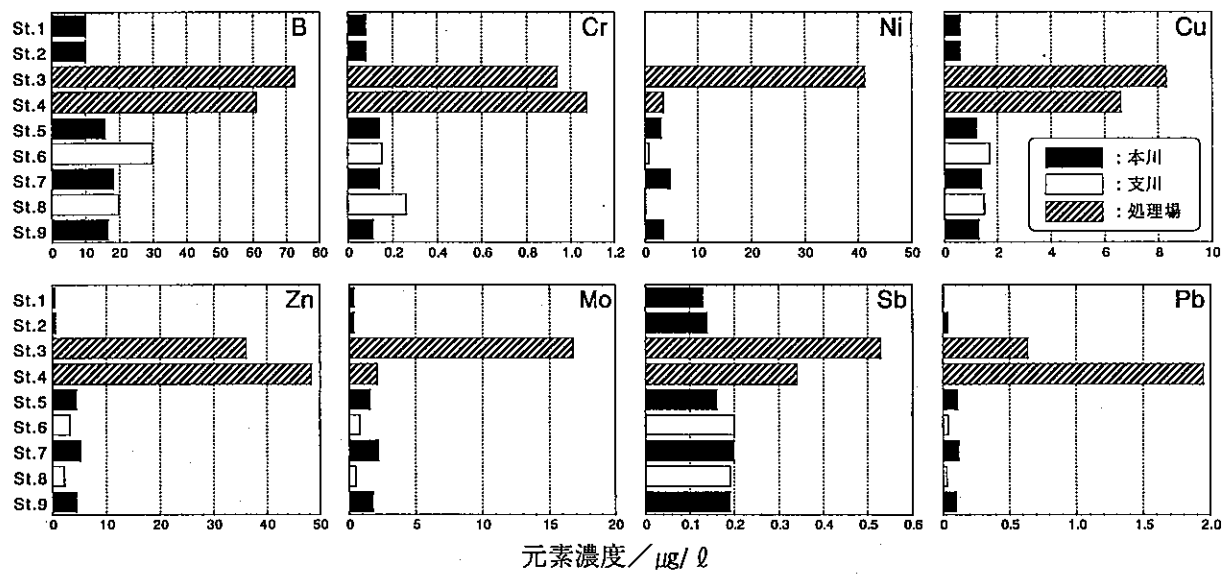


図2 多摩川の日野用水堰から日野橋における水中の元素濃度 ('98年6月17日採取試料)

### 3 結果と考察

(1) 日野用水堰と日野橋の水質差を引き起こす供給源の特定

図1の拡大図に示された9地点(St.1~9)において

河川水を採取し、 $0.45\mu\text{m}$ ろ過水について微量元素濃度を測定した。結果の一部を図2に示す。多摩川本流中の濃度(図2中の黒色のバー)は、いずれの元素も処理場排水の流入後(St.5、7、9)に流入前(St.1、2)より増

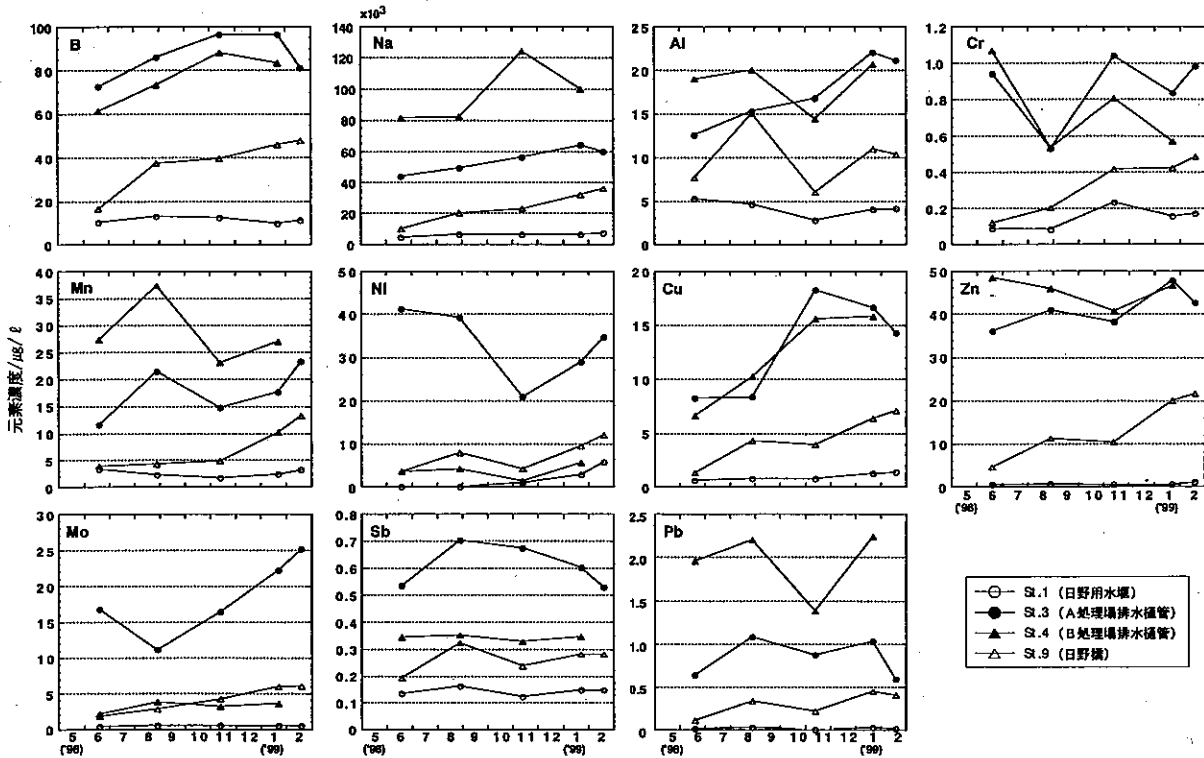


図3 下水処理排水とその流入前後の河川水の水質変動

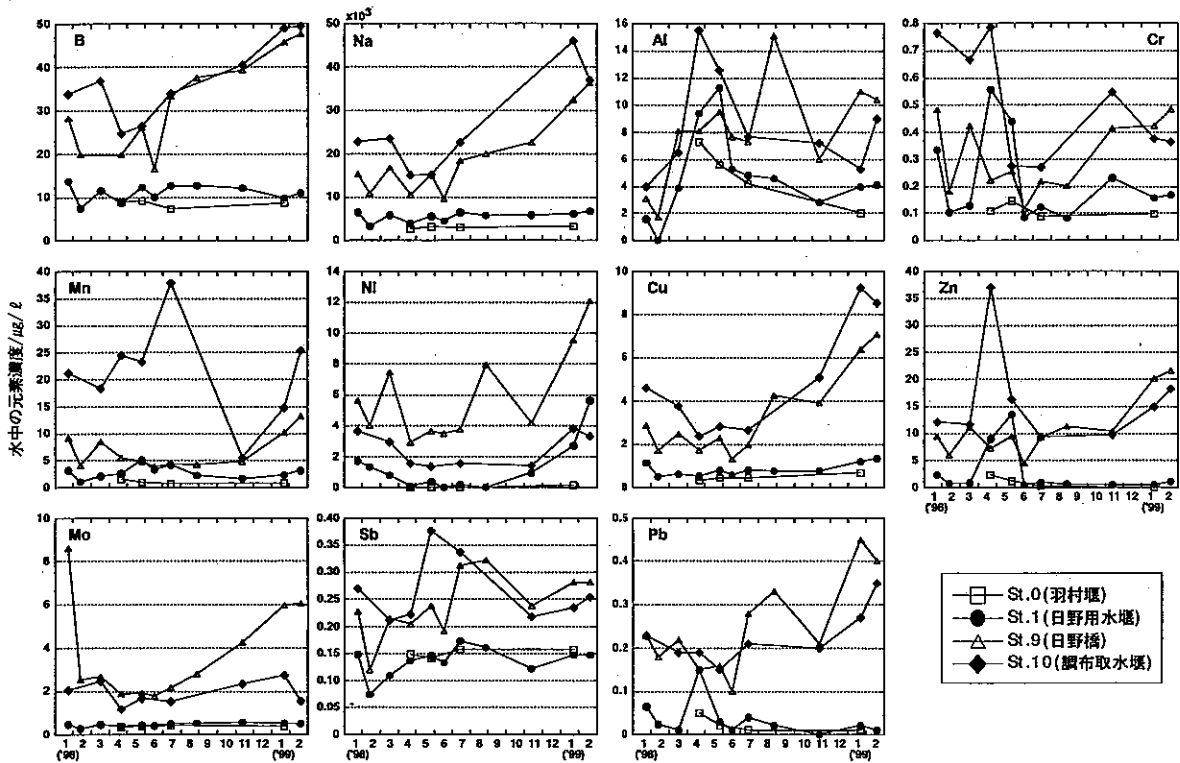


図4 多摩川における微量元素類濃度の年間変動

加していることがわかる。そして、A処理場排水樋管の直上に位置するSt.2における各元素濃度はSt.1とほぼ同一であり、微量元素類の供給源はSt.1とSt.2の間には存在しないことがわかる。いずれの元素についても、St.2とSt.5の間に位置する2つの処理場からの処理排水中の濃度が、河川水中濃度に比べ非常に高いことが明白である。これを詳細に見てみると、B、Cr、Cu、Znは、St.3（A処理場排水）とSt.4（B処理場排水）での差は小さいが、NiとMoはSt.3で圧倒的に高い濃度であった。逆にPbはSt.4の方が高い濃度であった。一方、支流中の各元素濃度は本流のそれと大差なかった。また、これより下流に位置するSt.5とSt.7における濃度から、処理場排水以外の目立った供給源は存在しないことが明らかであった。

このような傾向がこのとき（98年6月17日）だけでないことを確認するため、この後4回の調査を実施した（St.4は3回）。結果を図3に示す。この図から、St.1、3、4、9における元素濃度は、それぞれ変動は見られるものの、処理場排水中で高く、河川水中で低いという傾向は年間を通じてほぼ変わらないことがわかる。

(2) 多摩川本流中の元素濃度の年間変動

多摩川の代表的4地点である羽村堰（St.0）、日野用水堰（St.1）、日野橋（St.9）、調布取水堰（St.10）において、1998年1月から1999年2月まで1～2ヶ月に1度の割合で河川水を採取し、ろ過水中の微量元素濃度の変動幅がどの程度あるかについて検討した。結果を図4に示す。上流から下流に向かって次第に濃度が増加する傾向が明らかであったのは、Na、Mn、Coなどであった。St.9とSt.10との濃度差があまり見られなかった元素はB、Cu、Zn、Sb、Pbであった。NiとMoは、St.9における濃度が、調査した4地点中、常に最高値であった。これは、St.9がSt.3の下水処理排水の影響を常に受けていたためと考えられる。また、下流のSt.10においてこれらの濃度が低くなっていることから、流下の過程で何らかの除去機構が働いていることが推測される。AlとCrは変動が大きく、明確な傾向は把握できなかった。Alは、微細なコロイド粒子として河川水中に存在するため<sup>3,4)</sup>、水中の懸濁物質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。

河川水中の元素濃度は、水中のSS濃度や、河川水量の影響を受けていると考えられるが、図4に示した結果

は、いずれもSS濃度が2～12mg/lで、いわゆる平水時の河川水について得られた値である。変動パターンとしては、Cu、Ni、Moなどは冬季に濃度が増加する傾向が見られるが、その他の元素では、一定の傾向は認められなかった。

(3) 溶存態と懸濁態別の微量元素濃度

St.1、3、4、9及び10で採取した水試料を2分し、一方は直ちにろ過した後硝酸を添加し（先ろ過試料）、他方はろ過前に硝酸を加えて加熱分解してからろ過した（後ろ過試料）。両者の分析値の差は、SSから溶出した分である。先ろ過試料と後ろ過試料中の元素濃度の比率を求め、表1に示した。表中のNaからSbは、全ての調査地点において1前後の値であり、これらの元素は、SSからの寄与がほとんどないと判断される。同様の傾向は、KやRbのようなアルカリ元素、及びMg、Caなどのアルカリ土類元素についても見られた。また、CrからAlまでの元素は、河川水については比率が1よりも大きく、明らかにSSからの寄与のあることがわかる。したがってCrやPbのような元素は、試水中のSSを含めたまま酸処理する公定法によれば、試料中のSSの多少により、濃度が大きく左右される可能性のあることを示唆している。一方、下水処理排水については、SS濃度は河川水と大差ないにもかかわらず、Alを除き、ろ過前後の元素濃度の比率は1前後であることから、下水処理排水中のSS成分は、河川水中のものに比べ微量元素濃度が低いもの、すなわち有機性の懸濁物であることが推測される。これは、下水処理場において、処理水は活性汚泥を分離除去するための最終沈殿池に導かれ、活性汚泥と共に比重の高い無機性の懸濁成分の大部分が沈殿除去されているためと考えられる。

表1 先ろ過試料中の元素濃度に対する後ろ過試料中濃度の比率

	St.1 日野用水堰	St.3 A処理場	St.4 B処理場	St.9 日野橋	St.10 調布堰
SS(mg/l)	3.1	5.3	4.4	4.9	5.8
Na	0.9	0.9	*	0.9	*
Mo	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9
Cu	0.9	1.2	0.9	1.0	1.0
Sb	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1
Cr	1.9	0.8		1.7	1.1
Ni	1.5	0.9	1.2	1.1	1.7
Zn	2.8	1.0	1.0	1.6	1.9
Mn	2.9	1.0	1.0	1.9	1.9
Pb	**	**	1.2	15.4	3.8
Ti	31.1	1.1	1.0	11.0	17.0
Al	43.8	2.3	2.2	22.9	30.1

\*: 高濃度のため未測定; \*\*: ろ過水中濃度が低く未検出  
試料採取: 1998年11月12日

なお、Bはガラス容器からの溶出があるため、後ろ過試料についてのデータは得られなかった。

#### 4 まとめ

今回の調査により、下水処理排水中の微量元素濃度は、環境基準値や要監視項目の指針値を越えたものはNi以外にはなかったものの、河川水に比べ非常に高く、河川水質を著しく変化させていることが明らかとなった。下水処理場は、有機性の汚濁物（BOD物質）の除去が主目的であるため、流入下水中に微量元素類が混入すれば、その多くの部分が処理排水中に流出するであろうことは、容易に予測されることである。現時点の元素濃度では、河川環境への顕著な影響の恐れはないと考えられるが、今後も注意深く監視を継続する必要がある。

多摩川本流中のNiやMo濃度は、下水処理排水の流入直後の日野橋で最も高く、調布取水堰ではこれより低くなっていた。これは、NiやMoが流下の過程で除去されることを示唆しており注目される。この除去プロセスについては、存在形態まで含めた詳細な検討が必要であろう。

#### 引用文献

- 1) 山崎正夫、安藤晴夫：ICP-質量分析法及び放射化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)。
- 2) 山崎正夫、安藤晴夫：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、1998、p.49-53 (1998)。
- 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)。