

米代川流域河川水の重金属類の調査

(第1報)

秋田県衛生科学研究所

理化学検査科 齋 藤 ミ キ
 今 野 宏
 高 山 和 子
 勝 又 貞 一

I はじめに

秋田県の代表的河川には県のほぼ中央を県南から中央へ流れている雄物川と、県北部を横断状に流れている米代川がある。両河川は昭和33年法律第181号による「公共用水域の水質保全に関する法律」に基づき、企画庁の指定調査河川として、雄物川は昭和33年～昭和36年に亘り、米代川は昭和38年と39年の2年間に亘り、汚濁に関する水質調査を行っている。米代川の特徴は流域近くに多くの鉱山を有し、川の汚濁は主としてこれ等等鉱山からの排水によるものであると見做されていることである。然し未だ重金属類に重点を置いた調査は行われていない。よつて米代川流域河川水に含有されている重金属類の現状を把握し、将来の基礎資料とする目的でこの調査を行った。

米代川の概要については昭和38年度所報第8輯で述べているとおり、その源は瀬の次川で、岩手県の一部を廻流し鹿角郡、北秋田郡、山本郡を横切り、能代市から日本海に注いでいる。その間約87の支川と合流している。本流の長さは136.3 Km、流域面積4100 Km²である。流域近くの主な鉱山には古くから有名な小坂鉱山がある。共に銅、亜鉛、鉛等を精錬している。小坂鉱山の排水は小坂川に、花岡鉱山の排水は花岡川に排出され、更にこれ等の支流は米代川に流入している。

次のとおりである。

本流・・・7地点
 (地点番号)地点

支流・・・5地点
 (地点番号)地点

- | | |
|-------|---------|
| ① 花輪橋 | 2 小坂川上流 |
| ⑤ 大滝橋 | 3 おなり橋 |
| ⑦ 真中橋 | 4 御山橋 |
| ⑧ 鷹巣橋 | 6 餅田橋 |
| ⑩ 七座橋 | 9 高長橋 |
| ⑪ 富根橋 | |
| ⑫ 能代橋 | |

米代川調査地点



II 調査地点及び採水法

調査地点を図1に示す。調査地点は米代川上流の花輪橋から能代橋まで12地点で、その内訳は

○印は米代川本流

採水法

調査地点2小坂川上流を除き他11地点は橋のある場所を選定したので橋上から採水びんを下し、主として表流水を採水した。検水は原則として地点の左右中の3ヶ所から区別して採水することに計画したが、その時点の状況により1地点1ヶ所或いは2ヶ所だけの所もある。また参考まで採取可能な地点の底質を採取した。第1回目の調査時には、河底の泥を表面より凡そ0~5mmの深さで採取し、第2回目の時は、川底にある石に附着している泥状物質を採取した。

PH: ガラス電柱PH計にて測定。

鉄、銅、亜鉛、鉛、カドミウム・マンガン: 原子吸光度計により測定。(日立製、207形、ホローカソードランプはWesting house社製)

ヒ素: Gutzeit法

シアン: Pgridin Pgrazolone法

9月に調査した第1回目の成績を表1に示し、11月に行つた第2回目の調査成績を表2に示す。

表1 米代川調査成績(昭和44年度第1回)

採水地点	採水 月日	気温	気温 ℃	水温 ℃	PH	Fe mg/l	Cu μg/l	zn μg/l	Pb μg/l	Cd μg/l	Mn mg/l	As μg/l	CN mg/l
①花輪橋	左	曇	24.2	17.0	6.8	0.80	0.054	0.08	不検出	0.007	0.02	不検出	不検出
	中	"	"	"	"	0.50	0.045	0.07	"	0.004	0.01	"	"
	右	"	"	"	"	0.70	0.034	0.13	"	0.004	0.02	"	"
2小坂川橋上流	右	"	26.5	20.8	7.0	0.70	0.146	1.00	"	0.008	0.13	"	"
3おなり橋小坂川	中	"	24.5	20.8	7.0	0.80	0.179	1.07	"	0.008	0.20	"	不検出
4御山橋小坂川	中	"	26.8	20.8	6.6	1.50	0.264	1.07	"	0.012	0.30	"	不検出
⑤大滝橋	左	"	25.0	18.2	6.8	0.50	0.075	0.27	"	0.007	0.18	"	"
	中	"	"	18.0	"	0.55	0.089	0.28	"	0.007	"	"	"
	右	"	"	18.2	"	"	0.081	0.33	"	0.008	"	"	"
6餅田橋長木川	"	"	22.2	18.2	6.9	0.25	0.159	0.17	"	0.009	0.10	"	"
⑦真中橋	左	"	22.8	17.3	6.9	0.40	0.054	0.21	"	0.006	0.12	"	"
	中	"	"	18.0	"	0.30	0.057	"	"	0.005	0.13	"	"
	右	"	"	18.2	"	"	0.086	"	"	0.005	0.10	"	"
	左	"	22.0	18.2	6.9	0.30	0.223	0.21	"	0.004	0.09	"	"

採水地点	採水 月日	天候	気温 ℃	水温 ℃	PH	Fe mg/l	Cu mg/l	zn mg/l	Pb mg/l	Cd mg/l	Mn mg/l	As mg/l	CN mg/l
⑧ 粟 巢 橋 中	9.11	曇	22.0	18.0	6.9	0.50	0.021	0.21	不検出	0.00 3	0.10	不検出	不検出
右	"	"	"	"	"	0.60	0.086	0.25	"	0.00 4	"	"	"
左	"	"	22.8	17.8	6.9	0.25	0.043	不検出	"	0.00 2	不検出	"	"
9 高 長 橋 中 阿仁川	"	"	"	"	"	0.28	0.036	"	"	0.00 2	"	"	"
右	"	"	"	"	"	0.42	0.025	"	"	0.00 2	"	"	"
左	"	"	23.2	18.0	"	0.18	0.049	痕 跡	"	0.00 2	"	"	"
⑩ 七 座 橋 中	"	"	"	18.2	"	0.30	0.043	0.09	"	0.00 4	0.07	"	"
右	"	"	"	18.6	"	0.42	0.064	0.12	"	0.00 5	0.10	"	"
左	"	"	23.0	18.2	"	0.50	0.064	0.08	"	0.00 4	0.05	"	"
○ 富 根 橋 中	"	"	"	"	"	0.40	0.039	"	"	0.00 3	"	"	"
右	"	"	"	17.9	"	"	0.036	0.10	"	0.00 3	0.06	"	"
左	"	"	"	18.0	"	0.28	0.036	0.08	"	0.00 3	0.05	"	"
⑫ 能 代 橋 中	"	"	"	18.0	"	0.33	0.032	0.06	"	0.00 3	"	"	"
右	"	"	"	19.2	"	0.40	0.029	0.08	"	0.00 3	"	"	"

○印は米代川本流

表2 米代川調査成績(昭和44年度第2回)

採水地点	採水 月日	天候	気温 ℃	水温 ℃	PH	Fe mg/l	Cu mg/l	zn mg/l	Pb mg/l	Cd mg/l	Mn mg/l	As mg/l	MN mg/l
① 花 輪 橋 左	11.7	晴	13.0	9.0	7.0	0.53	0.047	0.24	不検出	不検出	0.05	不検出	不検出
2 小 坂 川 橋 右 上流	"	小雨	14.5	9.2	7.0	0.37	0.144	0.50	"	0.003	0.27	"	"
3 お な り 橋 中 小坂川	"	曇	14.0	9.2	6.9	0.38	0.138	0.98	"	0.005	0.24	"	"
4 御 山 橋 中 小坂川	"	"	14.0	11.8	6.8	1.58	0.228	1.78	痕 跡	0.019	0.49	0.005	"
左	11.6	"	11.0	8.5	6.9	0.87	0.068	0.32	不検出	0.005	0.20	不検出	"
⑤ 大 滝 橋 中	"	"	"	"	"	0.72	0.058	0.30	"	0.005	0.20	"	"

採水地点	採水 月日	天候	気温 ℃	水温 ℃	pH	Fe mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	Pd mg/l	Cd mg/l	Mn mg/l	As mg/l	CN mg/l	
⑤大 滝 橋右	11.6	曇	11.0	8.5	6.9	0.68	0.056	0.31	不検出	0.005	0.20	不検出	不検出	
⑥餅 田 橋中	"	"	10.6	11.0	7.0	0.65	0.358	0.10	痕 跡	0.003	0.12	"	"	
⑦真 中 橋中	左	"	"	10.5	9.0	7.0	0.88	0.077	0.25	不検出	0.005	0.23	0.01	"
	右	"	"	"	"	"	1.00	0.077	0.25	"	0.004	0.23	0.01	"
⑧鷹 巢 橋中	左	"	"	12.5	8.4	7.0	0.35	0.051	0.19	"	0.003	0.15	"	"
	右	"	"	"	"	"	0.34	0.066	0.22	"	0.004	0.16	"	"
⑨高 長 橋中	左	"	"	12.5	8.7	7.0	0.32	0.021	不検出	"	不検出	0.02	"	"
	右	"	"	"	8.8	"	0.31	0.019	"	"	0.02	"	"	"
⑩七 座 橋中	左	"	"	12.5	8.6	6.9	0.56	0.030	0.08	"	0.001	0.08	0.01	"
	右	"	"	"	8.4	"	0.53	0.043	0.12	"	0.002	0.11	0.01	"
⑪富 根 橋中	左	"	"	11.0	8.0	6.9	0.35	0.028	0.12	"	0.001	0.09	0.01	"
	右	"	"	"	"	"	0.42	0.030	0.12	"	0.001	0.09	0.01	"
⑫能 代 橋中	左	"	"	10.5	8.0	6.9	0.38	0.022	0.12	"	0.001	0.09	不検出	"
	右	"	"	"	"	"	0.44	0.026	0.10	"	0.001	0.09	"	"
						6.50	0.030	0.12	"	0.001	0.09	"	"	

(1) PH

支流のPH

小坂川の支流については、2小坂川橋上流、3おなり橋、4御山橋の3地点を調査した。地点2小坂川橋上流は9月と11月の調査でPH 7.0を示し、その下流の地点3おなり橋は第1回調査時はPH7.0、第2回目はPH6.9で殆ど中性である。更に下流の地点4御山橋は9月にはPH6.6、11月時にはPH6.8で時々酸性に傾き加減な状態を示している。その他の支流の地点6餅田橋(長木川)及び地点9高長橋(阿仁川)は何れも9月にはPH 6.9、11月はPH7.0を示し殆んど中性である。

米代川本流のPH

前述の調査地点で示した地点①花輪橋以下7ヶ

所の調査結果は何れもPH 6.8~7.0を示し殆ど中性である。

(2) 鉄 (Fe) 図2

各地点の鉄含有量を図2に示す。(図2~図6は1地点で左右中の3ヶ所から採水したものは、その平均値をとり図示した。)

第1回の調査成績と第2回の調査の成績状態が多分に相違しているの、一定の傾向を見出すことは出来ないが、地点4御山橋より彩水した小坂川河川水が最も含有量が多く9月時は1.50mg/l、11月時は1.58mg/lの成績である。米代川本流は地点平均0.30~0.94mg/lの範囲を占めている。

(3) 銅 (Cu) 図3

地点4御山橋で採水の小坂川河川水は、第1回の成績が0.264mg/l、第2回が0.228mg/lで、地点6餅田橋から採水した長木川河水は、第1回目が0.159mg/l、第2回目が0.358mg/lであり、支流の小坂川及び長

木川は何れも銅含有量が多い。随つて米代川はこれ等支流の流入直後の地点⑤大滝橋、⑦真中橋、⑧鷹巣橋の分が幾分多くなっている。本流の含有量は、地点平均0.031~0.110mg/lの範囲である。

図2

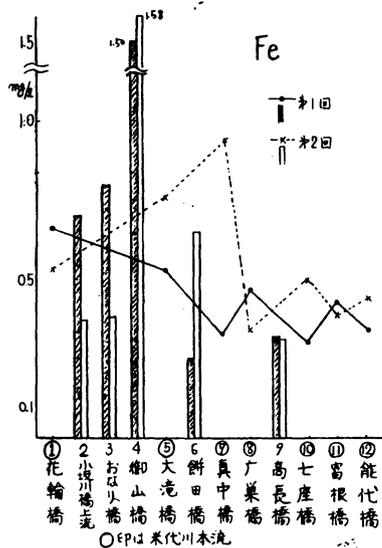
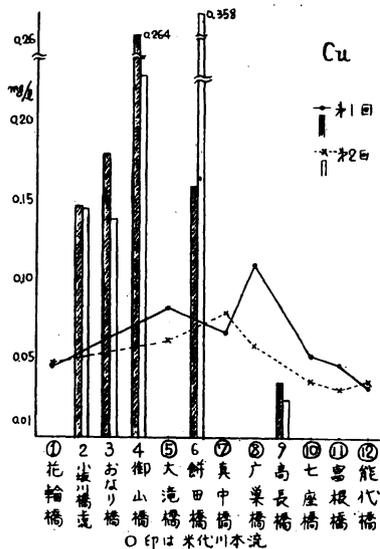


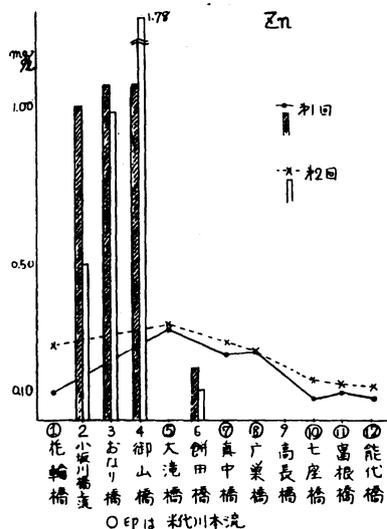
図3



(4) 亜鉛 (Zn) 図4

亜鉛含有量は前述の鉄、銅と同様に小坂川の地点4御山橋から採水したものが一番多く、9月は1.07mg/l、11月は1.78mg/lである。本流の亜鉛は小坂川流入直後の地点⑤大滝橋の分が多く左右中の平均値は、9月が0.29mg/l、11月が0.30mg/lである。又、大滝橋より下流で合流している長木川は亜鉛含有量が0.17mg/lと0.10mg/lで僅少であり、更に阿仁川には含有されていないので、流下するにつれ次第に減少していることが図4によつても解る。下流の地点⑫能代橋では9月が0.07mg/l、11月が0.11mg/lの成績である。

図4



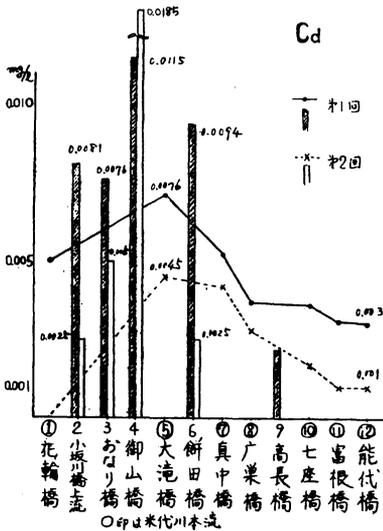
(5) 鉛 (Pb)

鉛は前述の表1及び表2によつても解るよ
うに殆ど含有されていない。第1回目の成績は全
部不検出であり、第2回目は地点4御山橋と地
点6餅田橋が痕跡で、その他は不検出の成績で
ある。

(6) カドミウム (Cd) 図5

カドミウムは鉄、銅、亜鉛と同じく地点4御
山橋から採水したものが最も多く含有し、9月
は0.012 mg/l 11月0.019 mg/l、
である。本流は矢張亜鉛同様に地点5大滝橋が
多く、9月は0.007 mg/l 11月は0.00
5 mg/lで、これ以後の下流は次第に減少し
、地点10能代橋では0.003 mg/lと0.00
1 mg/lで低下した成績を示している。

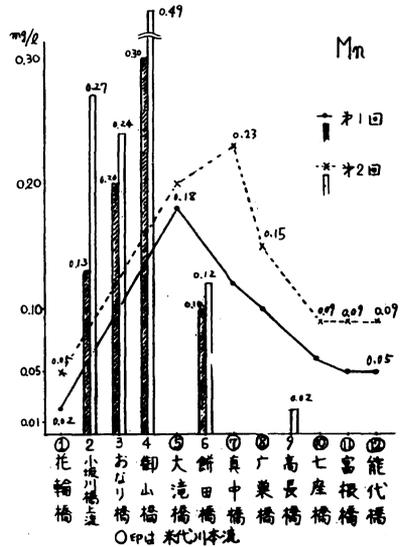
図5



(7) マンガン (Mn) 図6

マンガンの含有状態を図6に示す。最も多く
含有しているのは鉄、銅、亜鉛、カドミウムと
同じく地点4御山橋から彩水した小坂川で、9
月は0.30 mg/lの含有量であり11月は0.4
9 mg/lの成績である。本流は第1回の調査の
時は地点5大滝橋より採水した分が一番多くて
0.18 mg/lの含有量であり、2回目の調査で
は地点6真中橋の0.23 mg/lである。マンガ
ンも下流に行くに随ひ減少しており、地点10能
代橋では第1回目が0.05 mg/l、第2回目が
0.09 mg/l成績である。

図6



(8) ヒ素 (As)

第1回調査の9月には全部の地点が不検出の
成績であるが、第2回目の11月は地点4御山
橋が0.005 mg/l、地点7真中橋の左中が0.
01 mg/l、地点10七座橋及び地点11富根橋が何
れも0.01 mg/l検出している。

(9) シアン (CN)

第1回目の9月に地点4御山橋で痕跡のシア
ンを検出している以外は全部不検出の成績であ
る。

米代川の底質

第1回の調査時には川底の土を採取し、第2回

目の時は河川水下にある石の表面附着物を採取し、これ等について試験を行った。何れも乾燥後秤量し6N-HCl抽出液について測定したもので、前者の成績を表3に示し後者を表4に示す。調査時の状況により同一地点から採取することが出来なかつた為に両者の比較が出来なくて残念であるが、Fe, Cu, Pb, Cd, Mn, は両者とも小坂川が多い。

地点4御山橋においては、乾燥土の成績は、Feが57.91mg/g Cu0.52mg/g Pb0.05mg/g Cd0.004mg/g Mn0.604mg/gであり、石表面の乾燥附着物は、Fe212.50mg/g Cu2.00mg/g Pb0.12mg/g Cd0.014mg/g Mn2.414mg/gの成績である。然しこれ等は採取場所によつて可成の相違があると思われるので、一応の参考として述べる。

表3 米代川底質(土)

採水月日	調査地点	乾燥時の状態	Fe mg/g	Cu mg/g	Pb mg/g	Cd mg/g	Mn mg/g
910	①花輪橋右	灰褐色 粗い砂状土	27.62	0.07	不検出	痕跡	0.568
"	4御山橋右	" 小石混りの粗い砂状土	57.91	0.52	0.05	0.004	0.604
"	⑤大滝橋 左 右	" サラサラした細い砂状土	3238	0.16	不検出	0.002	0.497
"		" "	3295	0.51	"	0.002	0.568
"	6餅田橋右	" 小石混りの粗い砂状土	2286	0.20	"	痕跡	0.444
9.11	④真中橋 左 右	帯黄灰色 非常に細い粉末状土	3086	0.31	"	0.003	0.586
		" "	38.10	0.14	"	0.002	0.586
"	⑧鷹巣橋 左 右	" "	3048	0.22	"	0.004	0.568
"		" "	3086	0.40	"	0.004	0.532
"	9高長橋左	" "	3524	0.18	"	0.002	0.639
"	⑩七座橋左	" "	4572	0.44	"	0.001	0.696
"	⑪富根橋右	" "	3238	0.19	"	0.002	0.604

○印は米代川本流

註 1) HCl 抽出法

2) 含有量は乾燥土g中のmg

表4 米代川の底質（川底にある石の表面附着物）

採取 月日	調査地点	乾燥時の色	Fe mg/g	Cu mg/g	Pb mg/g	Cd mg/g	Mg mg/g
11.7	①花輪橋	茶褐色	207.50	0.34	不検出	痕跡	1.846
"	2小坂川橋上流	帯緑色	200.00	4.80	痕跡	0.019	0.994
"	3おなり橋	"	275.00	1.80	"	0.010	0.568
"	4御山橋	茶褐色	212.50	2.00	0.12	0.014	2.414
11.6	⑧鷹巣橋	"	192.50	0.50	不検出	0.008	1.420

○印は米代川本流

註 1) HCl 抽出法

2) 含有量は乾燥物中のmg

米代川流域の河川水について、鉄、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、ヒ素、シアンの含有量を9月と11月の2回調査したが、鉄、銅、亜鉛、カドミウム、マンガンは何れの地点にも含有しており特に小坂川下流の地点4御山橋から採水した分が一番多く、Feは1.50mg/lと1.58mg/l、Cuは0.264mg/lと0.228mg/l、Znは1.07mg/lと1.78mg/l、Cdは0.012mg/lと0.019mg/l、Mnは0.30mg/lと0.49mg/lの含有量である。

米代川本流は鉄、銅を除き小坂川合流直後の地点⑤大滝橋が多く、Znが0.29mg/lと0.31mg/lでありCdは0.007mg/lと0.005mg/l、Mnは0.18mg/lと0.20mg/lであるが、これ等は下流に行くに随い次第に減少し、地点⑩能代橋ではZnが0.07mg/lと0.11mg/l、Cdが0.003mg/lと0.001mg/l、Mnが0.05mg/lと0.09mg/lに低下した含有量を示している。

鉄、銅は非常に変動が多くて流下に伴う一定の減少状態を示していない。

また鉛、シアンは今回の調査では殆ど含有されていない。

ヒ素は第1回目の時は全部不検出であるが、第2回目の11月には地点4御山橋で0.005mg/l、地点⑦の真中橋、地点⑩七座橋、地点⑪富根橋で何れも0.01mg/lを検出している。

今年度は9月と11月の2回だけの調査成績であり、調査時の状況により含有成績に可成の差があると思われるので、米代川河川水中の重金属類の含有状態を把握する為には、今後更に数多くの調査を行わなければならないと考える。

この調査の採水に際し御協力を戴いた総務課の佐藤恒明氏に感謝する。

- 1) 武内次夫、鈴木正己：原子吸光分光分析、南江堂。
- 2) 財団法人日本公衆衛生協会：カドミウム等微量金属による環境汚染に関する研究、昭和44年3月。

- 3) 児玉栄一郎, 斎藤ミキ, 佐々木千代治, 阿部輝雄: 米代川及びその支流の水質調査について, 秋田県衛生科学研究所報, 第8輯, 昭和38年度。
- 4) 児玉栄一郎他: 米代川及びその支流の水質調査について, 第二報, 秋田県衛生科学研究所報, 第9輯, 昭和39年度。
- 5) 日本薬学会: 衛生試験法注解, 1965。
- 6) 厚生省編: 飲料水検査指針。
- 7) 佐藤彰: 原子吸光法による重金属分析について, 昭和42年。
- 8) 日本工業標準調査会: 工場排水試験方法, JIS K0102, 1964。