

# 赤川水系の河川水・底質および水田土壌中の重金属の分布 作物生産環境の改善に関する総合的研究 (1)

我妻忠雄・五十嵐 弘\*・金子勝典・増子紀子  
(山形大学農学部土壌学・肥料学研究室 \*山形大学農学部附属農場)  
(昭和60年9月2日受理)

Heavy Metals Distribution in the River Water, the Sediment and the  
Paddy Soil of the AKAGAWA Drainage System.  
(1) Comprehensive Studies on the Environmental Improvement  
for Crop Production.

Tadao WAGATSUMA, Hiroshi IKARASHI\*, Katsunori KANEKO and Noriko MASUKO  
Laboratory of Soil Science and Fertilizer Science, Faculty of Agriculture,  
Yamagata University, Tsuruoka 997, Japan \*University  
Farm, Faculty of Agriculture, Yamagata  
University, Tsuruoka 997, Japan  
(Received September 2, 1985)

## 緒 論

赤川は農業用水として約2万 ha の水田の灌漑に利用され<sup>1)</sup>, 庄内平野南部の穀倉地帯をうるおし, また内水面漁業により, ウグイ・コイ・フナ・アユ・マス・カジカ・ナマズ等年間約100 t の漁獲量を得ている<sup>2)</sup>のみならず, 少量ながら直接水道用として飲料に供されている<sup>3)</sup>重要な水資源である。

本郷より上流部の赤川水系流域には幾つかの休廃止あるいは試掘鉱山が点在し, かつて金・銀・銅・亜鉛・鉛等が採掘されており, 金属の種類が多いという特徴がある。一般に休廃止鉱山はその後の管理が曖昧で放置状態のものもあるために, これが汚染源となって農林水産業や住民の健康に時として重大な害を与える場合がある。また, 下流域の大山川の近くには水質汚濁防止法の規制対象事業場として水沢化学工業, 鶴岡メッキ工業所があることにも留意する必要がある。

重金属元素は過剰摂取によって各種の障害をもたらす<sup>4)5)6)</sup>, 赤川水系における水質に関する事故としては, 大山川支流の大戸川での Pb (鉛) 汚染, 湯尻川・大口川でのウグイの高濃度の Hg (水銀) 汚染<sup>7)</sup>および大鳥川流域での1970・1974年における Cd (カドミウム) 準汚染米問題等が報ぜられている。

赤川での重金属の水質調査結果が報告されているの

は, 本郷から下流域であり, Cu (銅)・Zn (亜鉛)・Cd・Pb の測定値はいずれもほぼ痕跡程度となっている<sup>1)</sup>。また, 赤川水系上流域の陸水学的研究は行われているが, 重金属は対象とされていない<sup>7)</sup>。

本研究は, 作物生産環境の改善に関する総合的研究の一環として, 赤川水系における重金属の分布傾向を明らかにすることを目的として, 同水系本支流の河川水・底質・水田土壌について Cd・Co (コバルト)・Cr (クロム)・Cu・Fe (鉄)・Mn (マンガン)・Ni (ニッケル)・Pb および Zn の各濃度を測定し, 解析したものである。

尚, 本研究のための調査は1973年に着手し, 1976年までに4年間行ったもののうちで, 1975・1976年の2ヶ年の成績をとりまとめたものである。

## 実験材料および方法

### 1. 河川水の採取および分析方法

サンプリング地点は昭和47年山形県環境調査資料<sup>8)</sup>およびその他の県資料<sup>9)</sup>を参照し, 休廃止・試掘・採掘中の鉱山・水沢化学工業・鶴岡メッキ工業所に着目して設定した。現地では, 汚染源と推定される地点とその上流部・下流部の各3点を採取した。採取日は, 1974年は5月29日, 31日・7月29日・8月2日・11月7日, 1975年は5月29日・6月6日, 24日・7月22日・8月13日, 20日であった。各地点で流心部附近の流水を5 l のポリエ

チレン製タンクに満杯になるまで採水した。研究室に到着後直ちに pH を測定し、東洋濾紙 No. 6 で吸引濾過後、一部の試料については電気伝導度を測定し、残りは 1 l につき濃塩酸 10 ml を添加し保存した。保存試料 3 l をホットプレートで、突沸に注意しつつ、約 60~70 時間をかけて濃縮・乾固させた。乾固後、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(5:3)$  混酸で有機物を分解し、再び蒸発乾固後、王水 20 ml に溶解し、東洋濾紙 No. 6 で濾過・洗浄後、最終的に 100 ml に定容した。高濃度に含有される Fe・Mn、ジチゾン-四塩化炭素抽出回収率の低い Co は、このまま原子吸光法にて測定した。Cd・Cr・Cu・Ni・Pb・Zn は定容後の試料をジチゾン-四塩化炭素抽出後、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(5:3)$  混酸で分解し、乾固後に塩酸で再溶解し、最終的に 0.6 N となるようにした後、原子吸光法にて測定した<sup>9)</sup>。予備実験の結果では、ジチゾン-四塩化炭素抽出による 5 元素の回収率は 95% 程度であって、ほぼ満足できる方法であると判断された。ただし、Pb のみは 77% の回収で、本法によると過小に評価される傾向が認められた。

なお、ドラフト室内での長時間に亘る濃縮過程の間に  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb}$  の順で汚染が認められたので、各濃縮シリーズ毎にブランクを設けた。

## 2. 底質および水田土壌の採取・分析方法

底質は粘土質の部分約 1 kg 採取することによって、上流部からの汚染の運搬も考慮できるようにした。寿岡選鉱場附近、水沢化学工業附近、その他の幾つかの地点では、別の日に水田土壌の作土層を採取した。

採取した底質は濾紙上で吸引脱水後、水田土壌はそのまゝそれぞれ風乾し、2 mm のサランネットを通し風乾細土とした。これら底質・水田土壌の重金属は 0.1 N 塩酸可溶態を測定した<sup>9)</sup>。すなわち、風乾細土 15 g に対して 0.1 N HCl 75 ml を加え、1 時間振とう後、東洋濾紙 No. 6 で濾過した。この濾液は  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(5:3)$  による有機物分解後、乾固し、HCl に再溶解し、最終的に 0.6 N とした。Co・Fe・Mn は、この抽出液を直接供試し、Cd・Cr・Cu・Ni・Pb・Zn はジチゾン-四塩化炭素による抽出後、いずれも河川水の場合と同様にして分析した。

## 結果および考察

鉱山・捨石堆積場名、その鉱種および関連河川名を表 1 に示した。すなわち、赤川上流域には比較的多数の

表 1 鉱山・捨石堆積場名、その鉱種および関連河川名

地 点	鉱 山・ 堆 積 場 名	鉱 種	関連河川
A	大 鳥	Au, Ag, Cu	櫛形川
B	大 泉	Cu, Pb, Zn, Mn	鯀 沢
C	甲 子	Sb	鯀 沢
D	寿岡(堆積)	Cu, Pb, Zn, Mn	西大鳥川
E	荒 沢	Au	大鳥川
F	倉 沢	Au	倉沢川
G	大 張	Au, Ag, Cu	花戸川
H	花 戸	Au, Ag, Cu	花戸川
I	砂川朝日	Au, Ag, Cu	戸沢川
J	大 成	Au, Ag, Cu	大鳥川
K	本 郷	?	芋 川
L	葛 城	Mo	八久和川
M	樺 八	Cu	八久和川
N	王 者 峰	Cu	八久和川
O	八久和三池	Au, Ag, Cu	八久和川
P	七 頭	Au, Ag, Cu	八久和川
Q	八久和焼松	Au, Ag, Cu	八久和川

※Au(金), Ag(銀), Mo(モリブデン)

休廃止鉱山が存在し<sup>8)</sup>、それに近接する小河川は直接附近の水田の灌漑水として利用されているのみならず、それらが合流後の梵字川・大鳥川・赤川はその下流域の水田をもうるおしている<sup>1)</sup>。

1974年採取時の河川水のサンプリング地点を図 1、1975年採取時の河川水および底質のサンプリング地点を図 2 に示した。図中の A~Q は表 1 の各休廃止鉱山に対応している。また、図中の ⊕ は水沢化学工業に対応しており、当工場では白土を原料とする化学工業製品とともに、Pb 系の塩化ビニル樹脂安定剤をも生産している。

水田土壌のサンプリング地点を図 3 に示した。

1974年時の河川水の Cd・Cu・Fe 濃度を図 4-1、Mn・Pb・Zn 濃度を図 4-2 に示した。Cd は大泉・甲子附近で高く、寿岡までの河川水はほぼ全域に亘って、高い値が継続していた。Cu は甲子・寿岡・大針で、Fe は大泉・甲子・大張・大山水系で、Mn は大泉・甲子・大戸川水系で、Pb は大泉・甲子・寿岡・梵字川下流および赤川下流の各一地点・大戸川水系で、Zn は大泉・甲子・寿岡で、いずれも高かった。すなわち、重金属のいずれもが大泉・甲子・寿岡で高いことが明らかとなった。また、大戸川水系で Mn・Pb の高い傾向が認めら

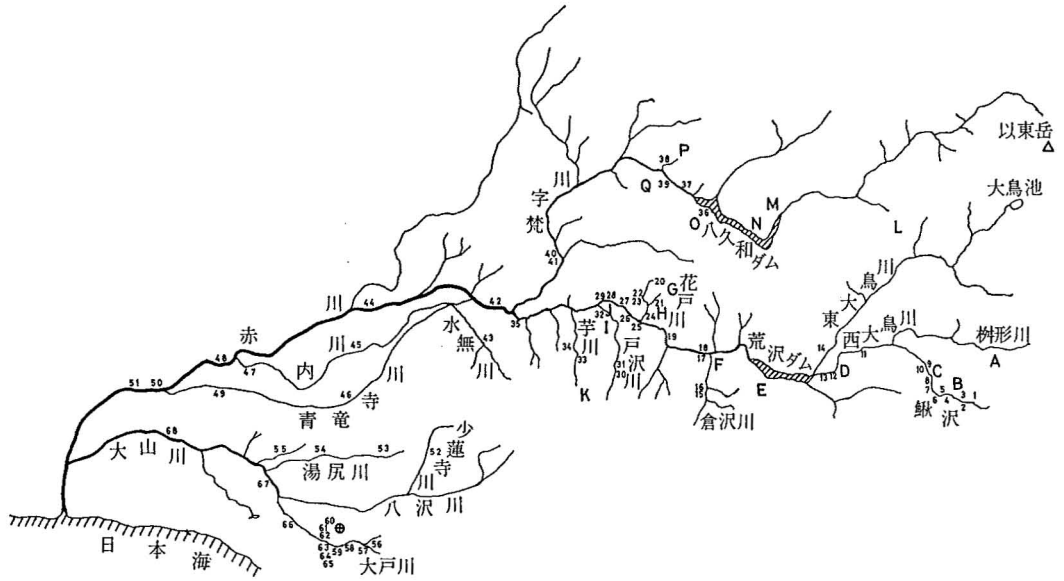


図1 河川水のサンプリング地点  
(A~Qは表1の鉱山, ⊕は水沢化学工業を示す)

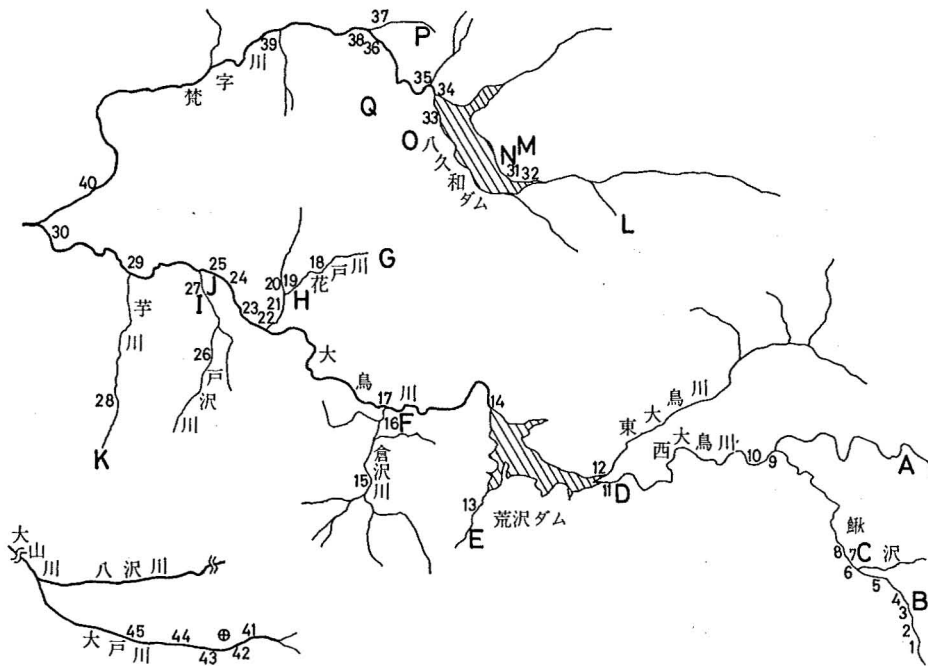


図2 河川水および底質のサンプリング地点  
(A~Q, ⊕は図1に同じ)

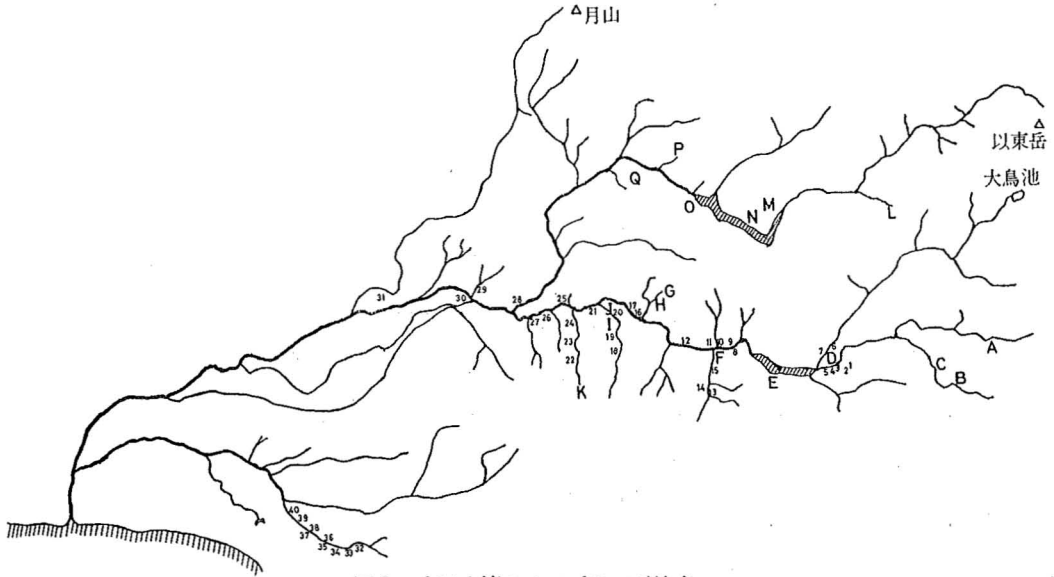


図3 水田土壌のサンプリング地点  
(A~Qおよび河川名は図1に同じ)

れたが、これは水沢化学工業の影響であると考えられる。一方、梵字川水系は概して問題となる程のこれら元素の汚染は認められない。なお、Co・Ni・Crは全般に低濃度であって、これら元素による汚染の徴候はみられない。

1975年時の河川水および底質のCd・Co・Cr・Cu濃度を図5-1、Fe・Mn・Ni濃度を図5-2、Pb・Zn濃度を図5-3に示した。河川水中のCo、底質中のCr・Niは全般に微量であった。また、Feは河川水・底質ともに下流域の大戸川水系で特に高かった。

一方、Cd・Cu・Mn・Pb・Znは河川水・底質ともに大泉・甲子で特に高く、荒沢ダム下の地点まで高く推移していた。また、花戸川では、Cuが高かった。さらに大戸川でPbが河川水・底質ともに著しく高く、Co・Cu・Ni・Znも底質で高い傾向にあった。以上の結果は、大泉・甲子の鉱山による汚染が明白であるが、寿岡の捨石堆積場でも汚染が付加され、少なくとも荒沢ダム下まではこれらの汚染が続いていることを示している。荒沢ダムは、水利施設であるとともに、荒沢ダム上流域の汚染された河川水や底質の一時的貯留池としての役割をも果たしているとも考えられる。また、大戸川水系で特にPbが高濃度であったのは、水沢化学工業の影響であると思われる。

赤川水系流域の水田表層土壌のCd・Cu・Pb・Zn濃

度を図6に示した。

なお、その他の重金属の濃度の平均値は乾土当りで、Co=0.014 ppm, Cr=1.26 ppm, Fe=330 ppm, Mn=56.6 ppm, Ni=2.56 ppmであり、サンプリング地点による大きな差は認められなかった。図6から、水田土壌では、Cdの汚染は寿岡地区まで、Cu・Pb・Znの汚染は上田沢地区の倉沢口附近まで続いていることが明らかであり、Cuの汚染は花戸川の河川水を利用して大針地区の一部でも認められる。大戸川流域の水田土壌については詳細に調査を行ったが、Pbがわずかに高めではあるが、いずれの重金属の濃度も、概して非汚染地域と大差がないものと判断される。

大泉鉱山鉱石の重金属の分析結果を表2に示した。大泉鉱山の鉱石中には高濃度のFe・MnおよびZn・Pb・Cu・Cdが含有されていることがわかる。それゆえ、河川水・底質および水田土壌で認められた、鉄沢から上田沢地区までの汚染源は大泉鉱山および寿岡捨石堆積場であり、さらに甲子でCu汚染が付加していることが判明した。

以上の結果、赤川水系流域における重金属分布の実態は次のように整理される。すなわち、鉄沢の大泉鉱山から荒沢ダムを経て上田沢に至るまでの大鳥川水系流域の河川水・底質・水田土壌でCd・Cu・Zn・Pb汚染、また花戸川流域の河川水・底質・水田土壌でCu汚染、さ

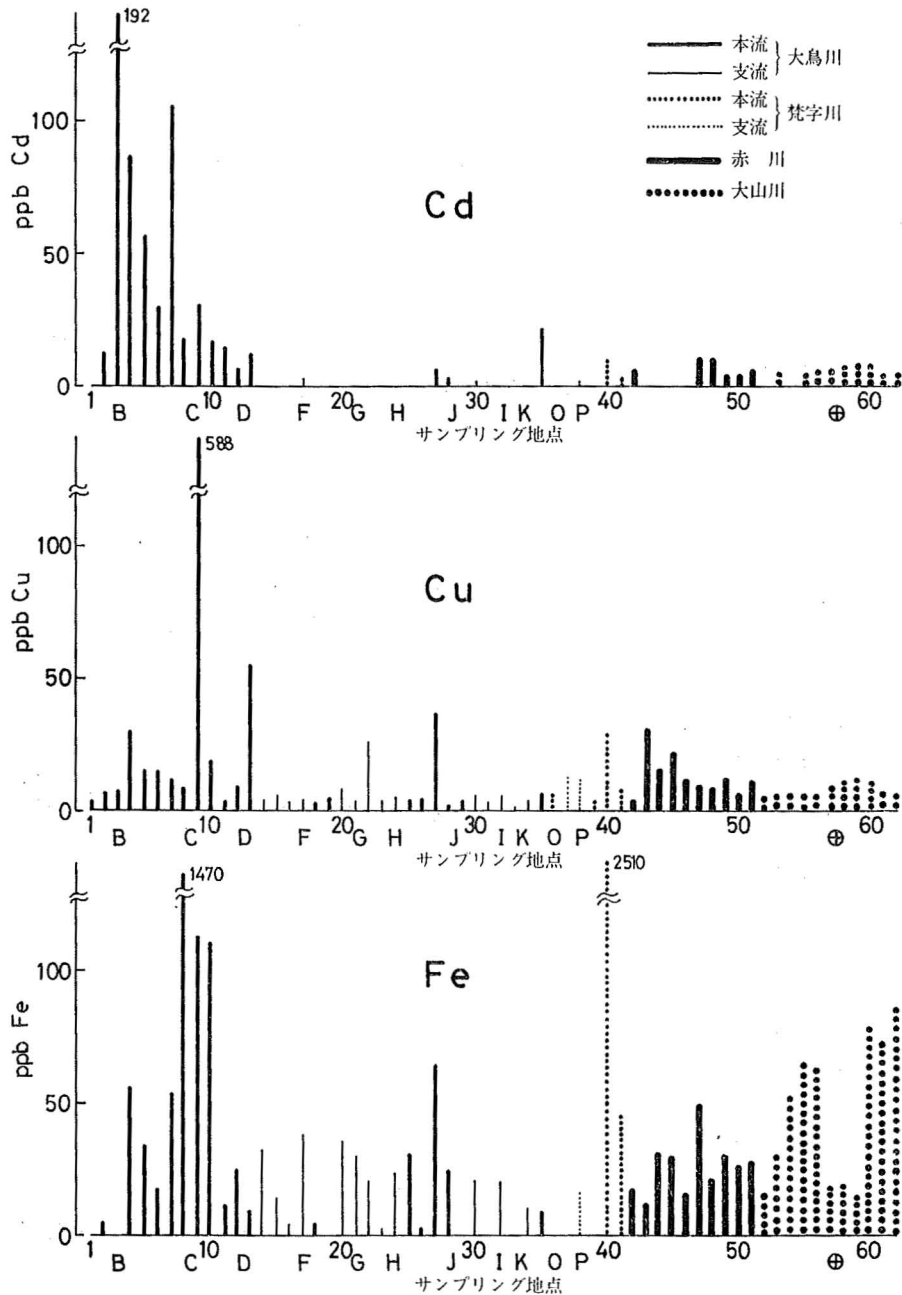


図4-1 河川水の Cd・Cu・Fe 濃度  
 (サンプリング地点は図1に対応している)

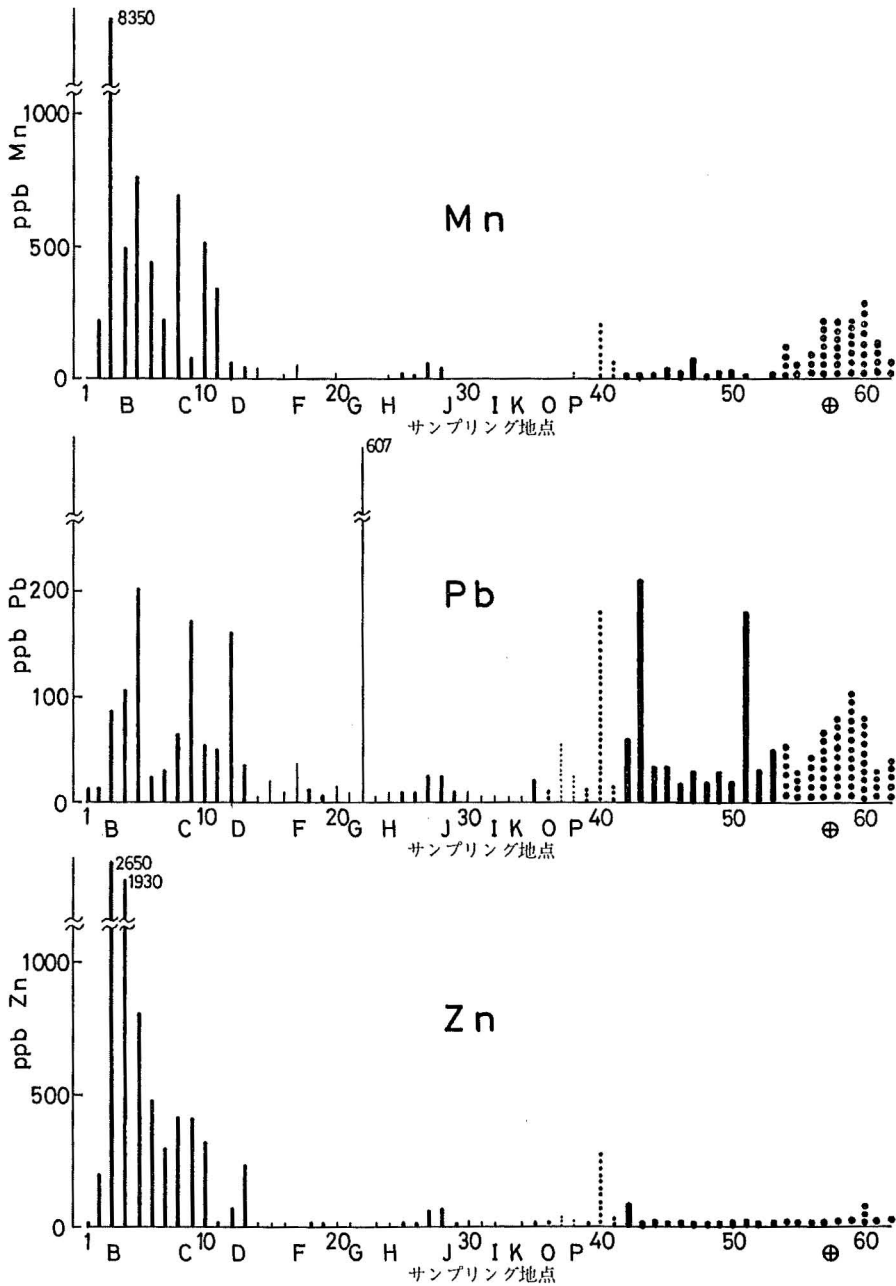


図4-2 河川水の Mn・Pb・Zn 濃度  
(サンプリング地点は図1に対応している)

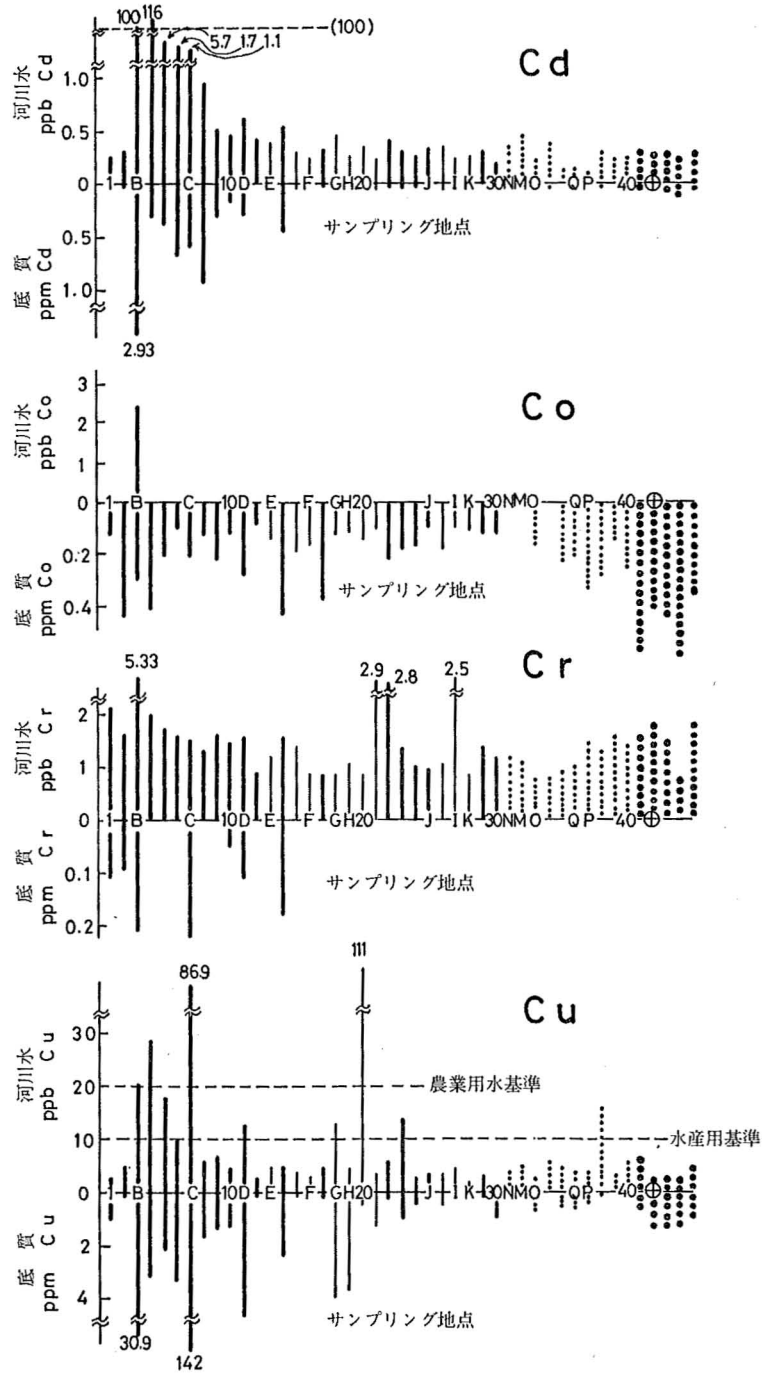


図5-1 河川水および底質の Cd・Co・Cr・Cu 濃度

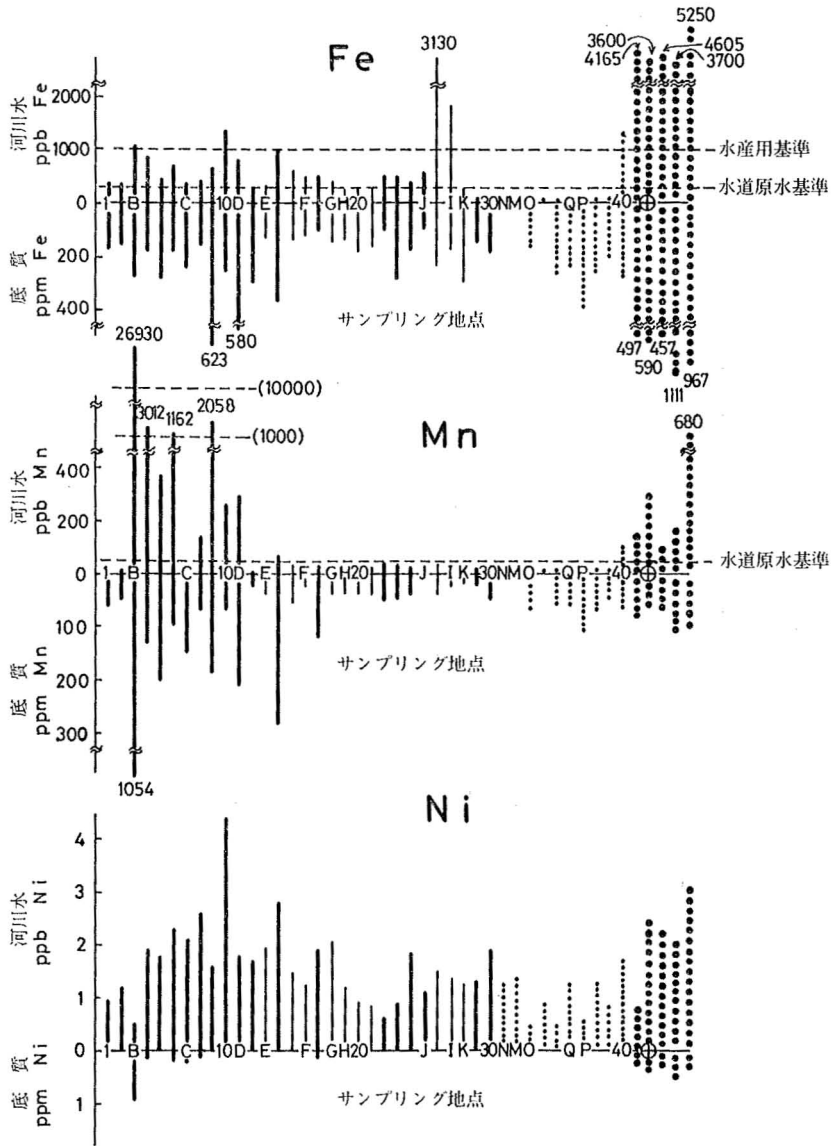


図5-2 河川水および底質の Fe・Mn・Ni 濃度  
(サンプリング地点は図2に対応している)



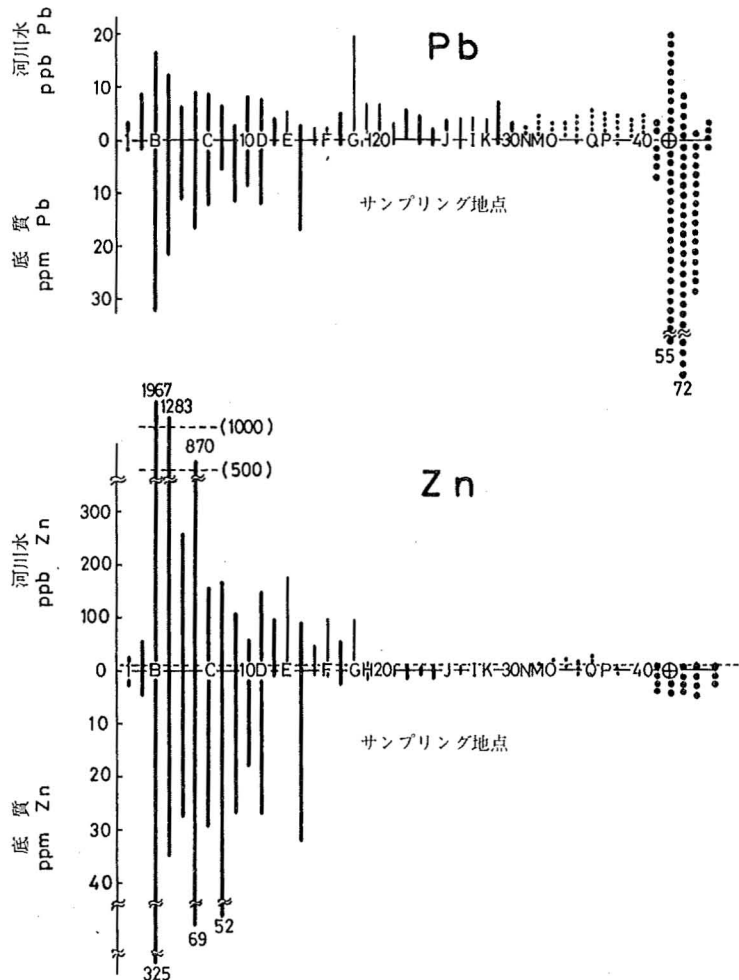


図 5-3 河川水および底質の Pb・Zn 濃度  
(サンプリング地点は図 2 に対応している)

らに大戸川の水沢化学工業附近の河川水・底質で Pb 汚染が、それぞれ認められること、一方、東大鳥川・梵字川・荒沢ダムよりも下流がわの大鳥川に注ぐ支流（ただし花戸川を除く）・赤川および大山川（ただし大戸川を除く）はいずれも Cd・Co・Cr・Cu・Ni・Pb・Zn の汚染はないものと考えられること、である。

今回の結果は、1974～75年当時のものであり、当時唯一操業していた大泉鉱山も現在は閉山している。それゆえ、現時点で、上記の汚染地図にいかなる変化が生じているかは今後の調査課題であろう。また、実験の都合上、イネ体の調査は行っておらず、さらに水銀 (Hg) は測定項目に加えていない。この点も今後の課題である

う。

1974～75年当時既に閉山していた甲子および花戸でも附近に汚染をもたらしていたことを考慮すると、大泉鉱山の閉山が汚染源の解消を意味しない可能性があるとともに、汚染された底質・水田土壌は、何らかの対策を講じない限り改善されないことが結論的に指摘される。

1974年の調査結果は、1975年のそれに比較して特に Cd・Pb で全般に高い値となっている。この原因は詳細に検討しなかった。それゆえ、本報告では、これら重金属の濃度の絶対値に関して、法規上の基準との関連で議論することをさけた。しかし、両年の調査結果の傾向は類似していること、河川水と底質の濃度の傾向が対応し

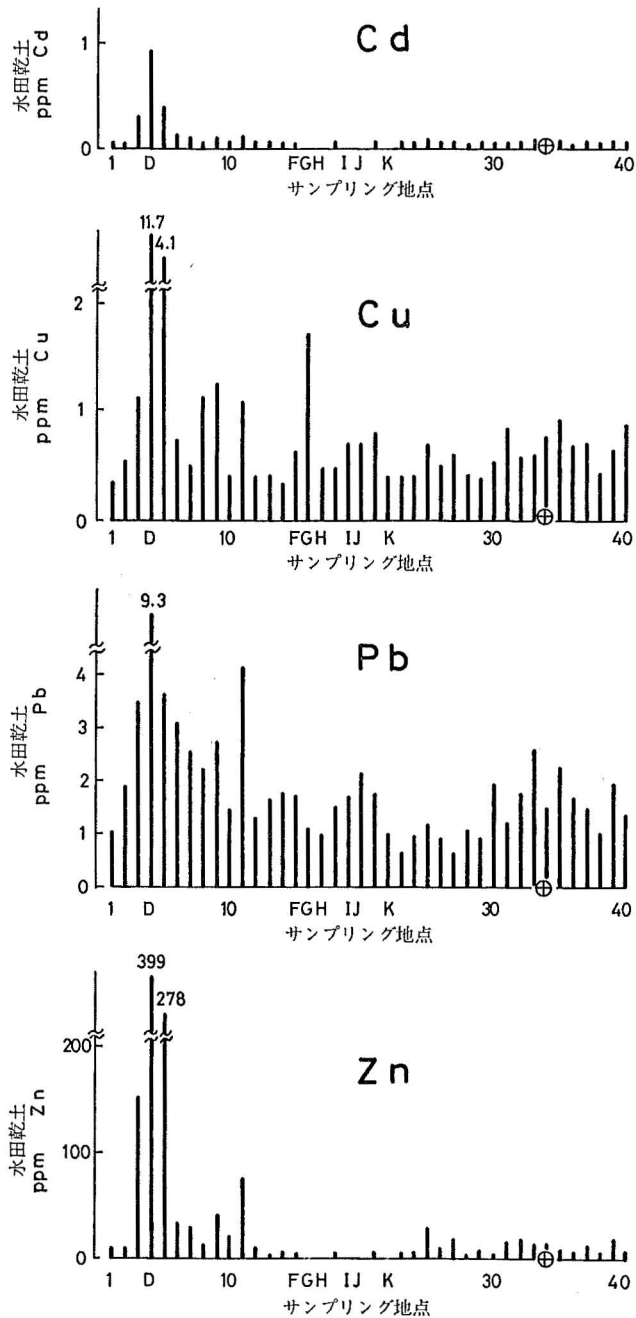


図6 水田表層土壌の Cd・Cu・Pb・Zn 濃度  
(サンプリング地点は図3に対応している)

表2 大泉鉱山鉱石の重金属類の分析結果  
(ppm)

金属名	王水・過塩素酸分解法	0.1 N 塩酸抽出法
Cd	4.23 ± 0.003	0.834 ± 0.005
Co	0.613 ± 0.002	0.083 ± 0.004
Cr	3.48 ± 0.14	1.39 ± 0
Cu	6.97 ± 0.09	0.813 ± 0.031
Fe	51500 ± 1500	1550 ± 10
Mn	688 ± 10	845 ± 5
Ni	1.43 ± 0	0.577 ± 0.005
Pb	83.8 ± 0.6	96.8 ± 6.2
Zn	92.2 ± 3	96.5 ± 1.4

ていること、から判断して、これら重金属の分布傾向は妥当なものであると考えられる。そして、兩年の結果のうちで、より低い方の値を採用した場合であっても、Cd・Cu・Mn・Zn では幾つかの地点で鉱山排水基準、水産用基準あるいは農業用水基準<sup>110)</sup>を越える濃度であったこと(図5-1~3)は、注目される。

また、河川水中の重金属濃度が何らかの基準をたとえ越えない場合であっても、その地点の底質中の濃度が明らかに高い場合、この地点は非汚染地点とは云えない、と判断される。

#### 謝辞

本研究を遂行するに当って、貴重な資料を提供されるとともに種々御助言下さった本学農業工学科農地造成学元教授 森田浩先生に深謝致します。また、同学科農業水理学研究室助教授 前川勝朗氏の御協力・御教示に感謝致します。

#### 要 約

赤川水系の河川水・底質・水田土壌を上流域から下流域にかけて、Cd・Co・Cr・Cu・Fe・Mn・Ni・Pb・Zn 汚染の実態を総合的に把握することを目的として、

1974~75年に調査・実験を行い、以下の結果を得た。

1. 鉄沢の大泉から、下流の上田沢附近までの河川水・底質・水田土壌はCd・Cu・Pb・Znによって汚染されており、花戸川の河川水・底質およびその下流域の水田土壌はCuで汚染されていた。

2. 大戸川の河川水・底質は高濃度のPbで汚染されていたが、水田土壌は汚染されていなかった。

3. 上記以外の赤川水系流域の河川水・底質・水田土壌は特に注目される汚染は認められなかった。

以上の結果、休廃止鉱山が重金属の汚染源になり得ることが判明したので、現時点での汚染地図の作成・イネ体等の作物の汚染に関する調査、および汚染除去のための方策に関する検討の必要性が指摘される。

#### 引用文献

- 1) 最上川地域主要水系調査書(昭和52年)p. 372-403 p. 472-476, 国土庁土地局国土調査課(三元社).
- 2) 環境調査資料(昭和47年)p. 11, 水産課資料(山形県).
- 3) 日本河川水質年鑑(1975)p. 156-160, 建設省河川局監修(山海堂).
- 4) 公害防止の技術と法規—水質編—(昭和49年) p. 45-64, 通商産業省立地公害局監修(産業公害防止協会).
- 5) 重金属測定法—土壌汚染元素と定量法の解説—(昭和53年)渋谷政夫他(博友社).
- 6) 生体と重金属(1982)不破敬一郎編著 p. 172-173(講談社).
- 7) 月山西方地域の陸水に関する地球化学的研究—月山周辺河川の陸水学的研究(第4報)—(昭和35年)加藤武雄 山形大学紀要(自然科学)第5巻 p. 101-116.
- 8) 山形県鉱山誌(昭和30年)p. 35-46(山形県).
- 9) 公害分析指針 5(水・土壌編)(昭和47年)日本分析化学会関東支部編(共立出版).
- 10) 水質汚濁等に関する手引(昭和45年)山形県農林部耕地第一課・第二課.

### Summary

Survey of the pollution with heavy metals, namely Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn, in the river water, the sediment and the paddy soil from the upper to the lower reaches of the AKAGAWA drainage system was carried out in 1974 and 1975. The results were summarized as follows.

(1) The river water, the sediment and the paddy soil from OOIZUMI of the KAJIKAZAWA River to KAMITAZAWA of the OOTORIGAWA River were polluted with Cd, Cu, Pb and Zn, and those of the HANATOGAWA River were polluted with Cu.

(2) The river water and the sediment of the OOTOGAWA River were highly polluted with Pb,

but the paddy soil was not polluted.

(3) The river water, the sediment and the paddy soil of the other sites of the AKAGAWA drainage system except those described above were judged to be non-polluted.

From these results, it is concluded that some closed mines near the AKAGAWA drainage system pollute the river water, the sediment or the paddy soil with heavy metals. And therefore, it can be pointed out that more detail investigations on the pollution in the present time and on the methods for removal of the pollution should have to be carried out.