

多摩川流域における河川底質土を中心とした 汚染物質の挙動及び自然浄化能力について

——有害重金属の河川底質土における吸着と溶質機構の解明——

1 9 7 7 年

堀 内 清 司
日 本 大 学 教 授

目 次

1. ま え が き	1
2. 試 料 採 取	1
3. 測 定 ・ 実 験 お よ び 結 果	1
3.1 試料の調整	1
3.2 構成鉱物相の同定	2
3.3 有害重金属化学分析	3
3.3.1 分 析 方 法	3
3.3.2 溶 出 試 験 法	5
3.3.3 分 析 結 果	5
3.4 浸 出 試 験	6
3.4.1 試 験 法	6
3.4.2 試 験 結 果	7
3.5 陽イオン交換容量	7
3.6 地下浸透流の解析	8
3.6.1 室内実験および結果	8
3.6.2 浸透流理論解	8
3.6.3 有限要素法	9
4. 結 果 の 考 察	12
4.1 加水ハロイサイト	12
4.2 河川底質環境における重金属の存在形態と安定性	12
4.3 有害重金属の拡散	16
5. 総 括	16

1. ま え が き

多摩川中流の日野橋から下流の大師橋までの11地点で、多摩川底質土を採取し、有害重金属による汚染状況を把握し、さらに汚染重金属含有物質の挙動および自然浄化能力について議論することを目的として調査を実施した。

自然環境の破壊や汚染は人間生活の高度化や産業活動の活ばつ化に伴いここ近来大きな社会問題となっている。人間の健康確保や環境保全のうえからも各種様々の法的規制が施行実施され、その効果は着実にあらわれてきている。しかし今日まで排出されたさまざまな有害物質は河川等を経由して自然界へ拡散され、このような排出拡散のメカニズムを解明する一手段としても多摩川底質土の汚染の現状を調査することは極めて意味を持つものである。

今日この調査は比較的気象条件が安定した時期にすみやかに底質土採取を行ない、底質土を構成する物質を鉱物学的に判定分類し、また水銀、鉛、カドニウム、ヒ素、総クロムおよび6価クロムの有害重金属含有量およびその水溶性溶出量を化学分析し、汚染の実態を求めた。

さらに水と空気を媒体とした有害重金属の溶出機構を解明する目的で採取底質土の浸出試験を行ない多摩川底質土の自然浄化能力を議論した。

有害重金属の拡散を調査する一手段として浸透流の解析を行ない、さらに有限要素法による解析方法の開発も併せ行った。

2. 試 験 採 取

試料採取地点の選定は先行調査報告書¹⁾を参照し測定データの相互活用を目的として図1に示す地点とした。

採取方法はコアサンプルにより採取することを目的としたが、ほとんどの河川底質土がヘドロ状、砂状、そして礫の混入が必ず伴い採取土が自形を保つことが出来なかった。コアサンプル柱状図のスケッチは採取地点でコアを出来るだけ復元するように心がけて行ったが、十分満足する採取が出来なかった。そのスケッチを図2にまとめて示す。

従って河川底質土の採取はコア採取をくり返し行って泥、砂、礫、水などをすべて泥入した状態で試料容器に約5kg位になるまで採取した。採取時の注意は、できるだけ同じ深さで底質土の表尽を集め深さ方向のバラツキを無くするよう心がけた。さらに採取地点の川巾による試料差をチェックするため、川の中心部から所定の間隔で2カ所でコアサンプルも併ひ採取し、分析用試料とした。

試料採取日は初め52年3月1日とし実施したが、採取量が十分でなくかつコアサンプルが満足するように行えなかったので、再度52年4月10日に行った。しかし前述したようにコアとして採取はできなかった。

3. 測定・実験および結果

3.1 試料の調整

採取した試料は採取日の翌日からすみやかに測定および実験用試料とするため次の方法で調整した。試料はいずれも大量の水を含有するので、まず全量を口過し含有水を除いた。次にこれを室内で薄紙に広げ風乾した。乾燥の期間は約3週間を要した。すべての試料は悪臭を発生し、特に第三京浜道路多摩川より下流の採取試料に著しかった。

各採取試料の風乾状態での採取重量は大体3 kg前後を確保できた。風乾試料は十分にほぐして礫を篩で除き、本試験用試料はすべて粒径1 mm以下に調整した。

3.2 構成鉱物相の同定

多摩川底質土構成鉱物の同定は粉末X線回折により結晶性鉱物を同定し、示差熱分析により粘土鉱物の同定や含有有機物の判定、そして電子顕微鏡観察により粘土鉱物の同定を行った。

粉末X線回折結晶から同定された構成鉱物を、その代表的格子面間隔と回折ピーク強さを併記して表-1に示す。また示差分析による吸熱—発熱パターンを図-3に示す。

粉末X線回折により確認された底質土構成鉱物は、造岩鉱物として石英(記号Q)、長石類(F)の無色鉱物がすべて存在し、他にカンラン石、シソ輝石、普通輝石、普通角閃石、黒雲母や鉄鉱物の有色鉱物も若干認められたが、X線回折結果には表示を省略した。一方粘土鉱物としてすべての試料で加水ハロイサイトの存在が確認され、他に低角反射に特徴的なアルミニウム—パーミュキライトやクローライト(O)も少量であるがすべての試料で認められた。またモンモリロナイト(M)やセリサイト(S)も存在すると考えられたが、X線回折のみからは確認はむずかしい。

示差熱分析結果から判明したことは、底質土の粘土鉱物は加水ハロイサイトとアロフェンの混在したものであり、これは500℃附近のOH基の脱水による吸熱ピークがアロフェンの存在のため低温側へシフトすることから確認された。²⁾

アロフェンは低結晶性または非結晶質で、粒径が0.05 mm程度の点状粒子であり、X線回折では確めることはできず、熱分析により同定することができる。

示差熱分析で得られる吸熱—発熱ピークで300~400℃にかけてみられる発熱ピークは有機物によるものであり、多摩川下流の大師橋、六郷橋を除いたすべてでみられ、中流の丸子橋、第三京浜道路多摩川橋、宿河原堰で著しい点が注目される。

電子顕微鏡による観察から、粘土鉱物の形態を述べる(図-4)。X線回折と熱分析の結果を参考にして、観察試料は多摩川上流を代表して関戸橋、中流点として宿河原堰、下流点として六郷橋の3カ所につき観察した。加水ハロイサイトの形態は0.2 μm粒径をもつ粟の殻状粒子が主で、他に長さが0.2 μm程度のパイプ状形態も観察された。河川底質土中の加水ハロイサイトはほぼ同じ形態を示し、アロフェンも微細点粒子から成る集合体として確認された。

以上の結果で加水ハロイサイトの含有量を推定することは困難であるが、X線回折における加水ハロイサイトの(001)反射の強さと、示差熱分析での500℃附近のOH脱

水ピーク強さをまとめて表-2に示す。

3.3 有害重金属化学分析

3.3.1 分析方法

風乾採取試料で1mm以上粒分とした浅料につき、十分混合縮分し以下の方法に従い各有害重金属の含有量及び溶出試験の化学分析を実施した。

水 銀

JIS・K・0050・及びJIS・K・0121の規定に従い原子吸光分析法により実施した。試料溶液の調製は、試料約10kgを、還元冷却器をつけた丸底フラスコ(500ml)に精料し、少量の水で分散後、精密分析用硝酸50mlを加え、加熱分解する。室温まで冷却後尿素溶液(10W/V%)10mlを加え、還元冷却器をつけ10分間煮沸後冷却して、過マンガン酸カリウム粉末10gを加え、振りませ10分間放置する。この操作を過マンガン酸カリウムの深紅色が消失しなくなるまで、過マンガン酸カリウムを加え、くり返し冷却後、溶液が無色又は淡黄色になるまで塩酸ヒドロキシルアミン溶液(20W/V%)を滴下し還元冷却器の洗浄液も併せ吸引口過し、ろ液を500mlのメスフラスコに移し、水を加え500mlとして試料溶液を作成した。同様に同じ操作で空浅験液も作成した。測定は試料溶液過量及び同量の空浅験溶液を採取し、100mlとして水銀気化ビン、硫酸(10N)10mlを加え、測定装置へ連絡し、さらに塩化第一すず溶液(10W/V%)10mlを加え、空気を循環させ、253.7mmでの吸光度を測定し検量線から水銀量を求めた。

鉛

JIS・K・0050、JIS・K・0121の規定に従い原子吸光光度法により行った。試料溶液の調製は試料10gを精料し、特級塩酸1N溶液を100ml加え約6時間沸とうさせた後、口過して試料溶液を作成した。吸光度の測定は、試料溶液の適量をビベットで分取し、分液ロート(100ml)に入れ、クエン酸アンモニウム溶液(50W/V%)5ml、アンモニア水(1+1)を加えPH 8.5~9.5とした後、DDTC溶液(5W/V%)1mlを加え、水を加え50mlとし、これにMIBK10mlを加え、3分間振り混ぜた後、静止し、MIBK層を分離し、30~60分間静置後、波長283.3mmの吸光度を測定し検量線から鉛量を決定した。

カドニウム

JIS・K・0050、JIS・K・0121の規定に従い、原子吸光光度法により、分析を行った。鉛と同様に1N塩酸溶液で試料溶液を作成後、鉛と同様の操作によりカドミウム-DDTC錯体を抽出し、波長228.8mmの吸光度を測定し、検量線からカドミウム量を決定した。

ヒ 素

JIS・K・0050、JIS・K・0115の規定に従い、光電光度計により分析を

行った。鉛、カドミウムと同様に、1 N塩酸溶液で試料溶液を作成後、水酸化第二鉄と共沈濃縮し得た沈殿を少量の水でヒ素化水素発生ビンに入れ、温硫酸（1+5）18 mlと塩酸（1+1）2 mlを加え沈殿を溶かし、水で40 mlとする。さらにヨウ化カリウム溶液（20 W/V%）15 mlと塩化第一すず溶液5 mlを加え振り混ぜ、約15分間室温で放置する。発生びんに砂状亜鉛5 gを加え発生びんと導管、およびジエチルジチオカルバミン酸銀のピリジン溶液（0.5 W/V%）5 mlを入れた吸着管とを連結して、25℃の水中に約1時間放置し、発生するヒ化水素を吸収発色させる。吸収セル（10 mm）に吸収液の一部をとり、ジエチルジチオカルバミン酸銀のピリジン溶液を対照液として波長530 nmで吸光度を測定し、検量線からヒ素量を求めた。なお全操作につき空試験を行ない結果を補正した。

総クロム

JIS・K・0050、JIS・K・0115の規定に従い総クロム量をCr（Ⅲ）およびCr（Ⅵ）として定量分析した。試料約0.5 gを精料し、精製した水酸化ナトリウム3.5 gを加え、ジルコニウムろつぼ（30 ml）で過酸化ナトリウム0.2 gを加えガスバーナー上で加熱し試料を完全に融解する。冷却後ろつぼ内内容を温水で溶かしピーカーに移し水を加えて約100 mlとする。さらにエチルアルコール数滴加え煮沸し、フェノールフタレイン指示薬1.2滴を加え、硫酸（1+1）を用い中和し、煮沸後口過し200 mlのメスフラスコに受け、水酸化ナトリウム（0.2 W/V%）で洗浄し水で200 mlとし試料溶液とした。試験操作は試料溶液から2個のピーカーに正しく200 mlをそれぞれ分取し、一方を対照液とする。試験は溶液20 mlに対し過マンガン酸カルシウム溶液数滴を加え5分間加熱し微紅色が残るまでこの操作をくり返し、冷却後尿素溶液（20 W/V%）10 mlを加えかき混ぜながら亜硫酸ナトリウム溶液（10 W/V%）を滴下し過マンガン酸を分解する。冷却後メスフラスコ50 mlに移し、液温を15℃にしてジフェニルカルバジド溶液（1 W/V%）1 mlを加え、良く振った後水を加え50 mlとして5分間放置する。そして吸収セル10 mmで吸光度を波長540 nmで測定する。対照液の作成は試料溶液20 mlを50 mlのメスフラスコに移した後、ジフェニルカルバジド溶液（1 W/V%）1 mlを加え、水は標線まで入れて定成する。

6価クロム

JIS・K・0050およびJIS・K・0115の規定に従い水溶性6価クロムとして吸光光度法により分析した。試料溶液の作成は、試料約1 gを精料し、乾燥した共せん付三角フラスコ（200 ml）に入れて、水100 mlを正しく加え密せんして約10分間シェーカーで振とうさせ、直ちに口過し、口液を試料溶液とした。試験操作は試料溶液の適量をメスフラスコ50 mlにとり、硫酸（1+1）0.5～0.6 ml加え良く振り混ぜて15℃に冷却する。これにジフェニルカルバジド溶液（1 W/V%）0.5 mlを加え振り混ぜ、水を加えて50 mlとする。5分間放置後吸収セル10 mmに移し波長540 nmで

吸光度を測定した。対照液の作成は同量の試料溶液を100 ml ビーカーに分取し、硫酸(1+1) 0.5~0.6 ml を加え、エチルアルコール(95W/V%)少量加え、煮沸してクロム酸を還元し、15℃に冷却してからメスフラスコ50 ml に入れ、ジフェニルカルバジド溶液0.5 ml と水で50 ml として作成した。

各重金属元素別の標準原液および標準液の調製は表-3 にまとめて示す。

3.3.2 溶出試験法

河川底質土の水に対する溶出性重金属の試験は、産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法(昭和49年環境庁告示22号)に従って実施した。対象とする風乾底質土の粘土成分を重視するため特に1mm以下の篩全通試料とし、この試料100gに対し10倍量の蒸留水を加え、密せんしたポリビンを用いて6時間シェーカーで振とうさせたのち、No.6の口紙を用いて試料溶液を作成した。

化学分析は前述した方法と同様で、特に低濃度の試料については、水銀以外では濃縮操作も実施した。

3.3.3 分析結果

分析結果の表示は、含有量については $\mu\text{g/g}$ 溶出試験では mg/l とした。なお後述する浸出試験のため、代表的な赤土(関東ローム)および河川砂利の分析結果も併せて表-4に本試料の重金属含有量および溶出試験結果を示す。

分析結果の信頼性を評価するため次の点を検討せねばならない。まず採取地点の試料が正しくその河川底質土を代表しているか否かのチェックのため、表-4に示す1と3の分析値(河川中央部から等間隔で両側へ向う底質土)と河川中央部の2の試料の分析値につきみれば、含有量の多い総クロムで分析値にばらつきがみられる以外、ほとんどの試料でばらつきも少なく、サンプリングは河川中央部の試料で十分代表されていることが確認された。この結果から溶出試験は表-4に示す2の河川中央部の底質土のみを対象に実施した。

また分析限界値は、試料の前処理、溶解・分解方法、分析操作、そして測定装置の検出感度等を考えると本分析では、水銀で0.2 PPb, カドニウムで0.01 PPM, 鉛で0.02 PPM, ヒ素で0.1 PPM, そしてクロムで0.01 PPM, 程度と評価される。

重金属含有量分析結果から、多摩川の各地域に関し次のような興味ある結果が得られた。

一般には、重金属の種類には関係なく下流側の大師橋で重金属含有量が多く、中流へ向ってガス橋までは一様に含有量は少なくなってゆくが、丸子橋から宿河原堰へかけて再び含有量が増え、是政橋から日野橋では再び低下してゆく。しかし日野橋では(上流側)水銀と鉛が著しく多くなっている。

重金属のうちヒ素及び6価クロムは低濃度で、採取地点による含有量は差はほとんどみられなかった。

水銀は上流の日野橋が多く、下流の大師橋で少なく、中流で比較的高濃度を示した点が注目され、水銀拡散について十分考察する必要がある。

鉛、カドミウム、総クロムは多摩川沿いにはほぼ同じ程度の含有量の変化を示したが、総クロムだけが日野橋で少なくなっていた。

環境下における重金属含有量については多くの報告があるが、代表的な濃度を地殻中平均値、土壌中平均値、そして海水中の存在量をまとめて表-5に示す³⁾。この結果を参照して本調査で得た多摩川底質土中に含有する重金属含有量を考えると、ヒ素に関してはほとんど人間生活による排出とは考えられず、鉛や総クロム、6価クロムについても自然環境データと大差ないと言えよう。しかし水銀とカドミウムは明らかに人間社会からの局所的放出又は濃縮が行われていると考えざるを得ない。

本調査から特に汚染度が認められた個所として大師橋で代表される多摩川河口附近と、人口密集地帯を代表する中流域を代表する第3京浜道路多摩川橋および宿河原堰、そして同じく人口密集地帯である日野橋を挙げることができよう。

溶出試験結果は、表-6に示す排水基準を定める総理府令70号(昭和49年)および水質汚濁に係る環境基準環境庁告示63号(昭和49年)の各基準値を、ほぼ満足する結果を得た。しかし水銀については検出限度附近で第三京浜道路多摩川橋、宿河原堰、そして日野橋で極微ながら溶出があったことは重要である。

溶出試験から多摩川底質土中に含有する有害重金属、水銀、鉛、カドミウム、ヒ素、6価クロムはそのほとんどが排水基準及び環境基準を満足する不溶性化合物になっていると判断され、河川底質土中に存在する限り再溶出の可能性は極めて少ないものといえる。しかし環境の変化、例えば河川のpHの変化や堆積状態の変化による好気性-嫌気性雰囲気⁴⁾の程度により容易に化学変化(反応)を生じ可溶性有害重金属となることは十分に考えられる。この点については後で考察を行う。

3.4 浸出試験

環境庁告示22号による溶出試験からほとんど環境基準値を下回る溶出量を示したが、比較的長期間にわたる好気性条件で含有重金属の溶出が生ずるか、又は河川底質土を構成する粘土鉱物が溶出重金属を吸着補集する浄化能力を持つか否かを評価するため、次に述べる浸出試験を実施した。

3.4.1 試験法

ポリエチレン製広口ビン⁵⁾の底部に流出口をもつ直径10cm、高さ25cmの容器に、表-4で示した川砂利を下部に約500gを入れ軽く充填し、この上にやはり表-4に示した関東ロームを約1kgを入れ軽く押し、この上に採取風乾土(1mm篩下成分)を約1kg入れ軽く押しして浸出試験用供試体を作成した。

浸透水として蒸留水を用い、容器表面から散布した。散布量は溶出試験での水量を考慮し、1カ月で10ℓとなるようにし、1日約330mlとした。浸透水の採取は受器としてポリビンを用い、硝酸50mlをあらかじめ入れポリビン壁への溶出重金属の吸着を防止し1カ月ごとに口過して集めた。化学分析は3.3.1と全く同じ手順で操作し測定した。

3.4.2 試験結果

浸出液の分析結果は供試底質土の重金属含有量とその溶出量と共に、浸出期間1ヶ月、2ヶ月、3ヶ月ごとに表-7に関東ロームおよび砂利戻からの溶出量を補正して mg/l 単位で表示する。

浸出試験結果としては次のようであった。供試底質土の溶出量が極めて小さいと素については全く浸出溶出はみられなかったが、水銀、鉛、カドミウムでは底質土中含有量が多い場合ほぼ1ヵ月までで環境基準以下の溶出量があった。すなわち、大師橋での鉛、カドミウム、丸子橋の鉛、第三京浜道路多摩川橋の水銀、鉛、宿河原堰の水銀、京王相模原線鉄橋の鉛、そして日野橋の水銀、鉛といった具合であった。

総クロムおよび6価クロムについては溶出試験でみる限り溶出量は環境基準値以下であったが、浸出試験では一様に3ヵ月まで漸次溶出が認められた。重金属化合物の自然環境下における再溶出の機構は後述するが、本実験での溶出クロムはほとんどが6価クロムに相当する。

浸出試験に用いた関東ロームが溶出性重金属を吸着・補集する能力を持つか否かの判定は、環境庁告示22号試験による溶出量がすべての溶出量を示すものとすれば、浸出試験結果での溶出量を考えると、6価クロム以外の溶出重金属に対し吸着・補集の能力があると判断される。しかし溶出量が極めて低濃度なので高い精度で断定することは注意を要する。

以上の結果は好気性環境下における有害重金属化合物の溶出を検討したもので、含有量のはるかに多い総クロムが特に酸化反応を受け6価クロムに移行したため溶出が進行したものである。特に河川底質土や地中を再現するには嫌気性雰囲気での長期間にわたる各種飽和水別の浸出試験を行う必要があらう。

3.5 陽イオン交換容量

河川底質土に加水ハロイサイトやアロフェンを含有することが明らかとなったので、粘土鉱物のもつ陽イオン交換容量を求めた。

測定方法は、まず試料を十分微粉砕した後浸出管（内径1cm×長さ12cmで下部に脱脂綿をつめたもの）に1gつめる。次でこの浸出管に少量の1N酢酸アンモニウム溶液を入れた後、100ccの1N酢酸アンモニウムを入れた容量を連ぎ、10時間ですべて滴下させる。滴下が終了したら80%エチルアルコール約50ccを浸出管に通し酢酸アンモニウムを洗浄し粘土の交換性イオンをすべてアンモニウムイオンで交換する。次で10%塩化ナトリウム溶液10ccで粘土を洗いアンモニウムイオンをナトリウムイオンで交換し、これをビンに集める。ビンに集めたアンモニウムイオンを定量して風乾試料100gに対しアンモニウムイオン量で示したミリグラム当量で表示する。

測定結果を表-2に併せて示し、ハロイサイトの交換容量を $40\text{ ml} / 100\text{ g}$ と考⁴⁾えた場合の加水ハロイサイトの含有量計算値も併せ示す。

3.6 地下浸透流の解析

河川が底質土を経て地下岩盤への浸透を解析するため様々の方法が報告されているが、本実験では前述した浸透試験に用いた関東ロームの風乾試料を使用して若干の室内実験を行った。この結果を基に河川底質土に関東ロームを考えた場合の浸透流の解析を試みた。

3.6.1 室内実験及び結果

容器としてポリエチレン製透明パイプ(直径10cm×高さ50cm)を用い、これに含水比が15%になるまで風乾した関東ロームを、空隙率が0.5になるよう充填し、パイプ表面から水分飽和度が0.2~0.5になるまで水を注ぎ供試試料を作成した。浸透水深さの測定は着色した水を大気圧で上から与え、浸透面が表面から20cmになる時間を測定した。その結果をたて軸に浸透面深さ(cm)/時間 $\frac{1}{2}$ 、横軸に含水体积比($cm^3 \times cm^3$)をとってプロットして図-5に示す。この結果を基に以下浸透流の理論解を求めた。

3.6.2 浸透流理論解

河川底質土や関東ローム中での流体の流れは、多孔体空隙が水と空気で満ちされている場合の扱いとなる。簡単なモデルは単に水が重力方向に移動する流れであるが、これは一つの流体のみの流れとなり現実的ではない。従って適当な飽和度($0 \leq S \leq 1$)をもつ物質中の流体の流れが、質量保存式の中で時間依存性を加味して基本式を導くことができる。

$$P_t \frac{\partial (\rho S)}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{Q}) \dots\dots\dots ①$$

P_t ; 空隙率, t ; 時間, ρ ; 密度, \vec{Q} ; 流れ

またモーメントより \vec{Q} は

$$\vec{Q} = -\frac{K_s}{\mu} g (\text{grad } P - \vec{\rho} g) \dots\dots\dots ②$$

P ; 圧力, K_s ; 透水定数, μ ; 粘性

P を S に依存する毛細管圧とし一定とし、さらに ρ も一定と考える①式は次のようになる。

$$-\frac{\partial s}{\partial t} = \text{div}(D(S) \cdot \text{grad } S) - \frac{dk}{ds} \frac{ds}{dx} \dots\dots\dots ③$$

$$D(S) \equiv K(S) \frac{dP_v}{ds}$$

$$K(S) = \rho g k k_s / (P_t \mu)$$

$$x = (P_t / \rho g) - P_v$$

$$P_v = (\rho g k / \mu) h$$

x ; 浸透深さ, h ; 水頭, P_v ; ポテンシャル値

理論解は③式から一次元解として

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial S}{\partial x} \right) \dots\dots\dots ④$$

が境界条件 $x=0, S=S_0, t>0$ および $x>0, S=S_0, t=0$ と $x \rightarrow \infty, S=S_0, t \geq 0$ のもとで解くことができる。

実際には $D=D(S), S=S(x, t), x=x(S, t)$ の関数として $S \rightarrow \theta(S), \xi(S) = \sqrt{\frac{2}{\lambda} \cdot \theta(S)}$ におきかえて

$$\frac{d}{ds} \left(D \frac{ds}{d\xi} \right) = - \frac{\xi}{2} \dots\dots\dots ⑤$$

$$x = \xi(S) \times \sqrt{t + C_1}$$

なる解を得る。従って $D(S)$ が求まると浸透深さ x は時間 t の関数として飽和度 S に依存する値として容易に求めることができる。

例えば $D(S) = D_1 (S/S_0)^5$ なる関数型を土壌の場合に適用し, S/S_0 値が 1 から 7 程度の範囲で, $t=0, 1/D, 2/D, 3/D_1, 4/D_1$ を与えて浸透深さを求めると, S/S_0 が 1 から 3 までは, 浸透深さは全く同じという結果が得られる。

この結果を図-5 の関東ローム風乾試料中の浸透流について適用すると次のように考えることができる。

土の飽和度 0.3 まではほとんどフラットな浸透面を示すことであり, 飽和度が増し, 土の空隙が水で満されてゆくと急激に小さくなり, 時間依存性は意味を持たなくなってくる。

よって河川底質土中への水の浸透は飽和度により時間依存性を考えねばならず, 実際には浸透流の存在は無いものと考えられよう。しかし地下水流の浸透はその飽和度を考慮に入れねばならないことは明白である。

3.6.3 有限要素法⁵⁾

土や岩盤中での浸透流の解析は一般に場の問題として熱伝導や電場と同じ扱いを行うことができる。未知物理量, 即ち水頭値 H の分布は準調和方程式として次式であらわされる。

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial H}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial H}{\partial z} \right) + Q = 0 \dots\dots (1)$$

ここで K_x, K_y, K_z は x, y, z 方向の透水係数, Q は水の発生割合である。さらに境界条件として,

- i 水頭値Hが境界上で指定されている場合
- ii 境界上で浸透流の流出入量が次式で与えられる。

$$K_x \frac{\partial H}{\partial x} l_x + K_y \frac{\partial H}{\partial y} l_y + K_z \frac{\partial H}{\partial z} l_z + Q = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで l_x, l_y, l_z は境界面上での外向き法線の方向余弦, Q は単位表面からの流出入量

のもとで(1)式を解くことである。

これに有限要素法を適用するには, 二次元又は三次元解を求めるが, 本報告では二次元を採用した。即ち対象とする解析域を適当な三角形要素に分割し(1)式汎関数を境界条件のもとで最小化することである。

$$x = \iint \left\{ \frac{1}{2} \left[K_x \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)^2 \right] - QH \right\} dx dy \quad \dots\dots\dots (3)$$

三角形要素の接点番号を反時計廻りに i, j, k としてその三角形要素番号を e とすると, 三角形要素内の関数 H を節点の値で定義すると

$$H = [H_i \ H_j \ H_k] \{H\}^e \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$N_i = (a_i + d_i x + c_i y) / 2$$

$$\{H\}^e = [H_i \ H_j \ H_k]^T \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。実際の手順は, まず(3)の x の微係数 $\partial x / \partial H_i, \sim \partial x / \partial H_k$ を各要素で求め, 次にすべての要素について同様に求め, その和をゼロにし, 最後に重ね合せにより最終方程式を組み立てる。節点 i についての最終方程式は

$$-\frac{\partial x}{\partial H_i} = \sum \frac{\partial x^e}{\partial H_i} = \sum \sum h_{im} H_m + \sum F_i = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで

$$\{h\} = \frac{k_x}{4\Delta} \begin{bmatrix} b_i^2 & b_i b_j & b_i b_k \\ b_i b_j & b_j^2 & b_j b_k \\ b_i b_k & b_j b_k & b_k^2 \end{bmatrix} + \frac{4y}{4\Delta} \begin{bmatrix} c_i^2 & c_i c_j & c_i c_k \\ c_i c_j & c_j^2 & c_j c_k \\ c_i c_k & c_j c_k & c_k^2 \end{bmatrix}$$

$$F_i = -Q \iint (a_i + b_i x + c_i y) dx dy / 2\Delta$$

$$\{F\}^e = -\frac{Q}{3} \Delta [1 \ 1 \ 1]^T$$

などである。

一方(2)の境界条件も汎関数を最小にして

$$x = \iint \left[\frac{1}{2} \left\{ k_x \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)^2 + k_y \left(\frac{\partial H}{\partial y} \right)^2 - QH \right\} dx dy \right. \\ \left. + \int_c QH ds + \int_c \frac{1}{2} \alpha H^2 ds \right]$$

を境界 c につき解く。境界要素の節点番号 r, s とすると H が r から s まで線形に変化すると、

$$\frac{\partial}{\partial H_r} \left\{ \int QH ds \right\}^e = \frac{QL}{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial H_s} \left\{ \int QH ds \right\}^e = -\frac{QL}{2}$$

をそれぞれ $\{F\}$ へ入れてやれば良い。従って有限要素法による二次元浸透流の解法は、境界条件のもとで各節点における水頭値 H を未知数とする多元一次方程式を解くことである。

浸透流量 Q は、 x, y 方向の動水勾配 $\partial H / \partial x, \partial H / \partial y$ を次式で求め、容易に決定することができる。

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial x} \\ \frac{\partial H}{\partial y} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\Delta} \begin{bmatrix} b_i & b_j & b_k \\ c_i & c_j & c_k \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H_i \\ H_j \\ H_k \end{pmatrix}$$

$$Q = -\ell \left(k_x \frac{\partial H}{\partial x} \cos \theta + k_y \frac{\partial H}{\partial y} \sin \theta \right)$$

ここで θ は断面 ℓ なる奥行きが x 方向となる角度である。

さらに流線解析を行う場合は流れの関数 φ とすると、

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{1}{k_x} \frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

$$\frac{\partial H}{\partial y} = \frac{1}{k_y} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

なる関係をもつことから、水頭分布の場合の k_x, k_y をそれぞれ $1/k_y, 1/k_x$ として全く同じ手順で求めることができる。

モデル計算を行った結果を図-6に示す。この場合の地盤の透水係数 $k_x/k_y=3$ となる河川断面を考え、河川巾を45m、堤防を含む河川敷を20mとし、河川敷から河と反対方向へ45mまでの地下30mを浸透流の流線網を求めた。尚堤防の下部には止水矢板が15m入った場合を想定し、河川と同じレベルでの対岸とした。また30m地下を不透水底に接しているものとした。

以上の結果は多摩川流域への河川浸透水の解析を行ううえで、極めて有効な手段と考えられ、地盤の透水係数を測定により求め、かつ地質柱状図が得られれば、その信頼性を正しく評価することができよう。

4. 結果の考察

多摩川河川底質土の重金属含有量およびその溶出量、そして溶出重金属の補集能力につき諸測定及び諸実験を実施し、所定の結果を得た。以下にこれらの考察を、底質土の粘土鉱物の諸性質から検討し、さらに重金属含有化合物の河川底質環境下における化学的安定性を検討する。

4.1. 加水ハロイサイト

粘土鉱物は本来その結晶構造や結晶表面構造、そして微細粒子といった観点から陽イオンをとり入れ、容易に電荷を保つため陽イオン交換能力を持っている。今回の溶出試験や浸出試験からは、その溶出量が極めて小さいため粘土鉱物のもつイオン交換量で示される重金属吸着の有意性は判明されなかった。さらに加水ハロイサイト含有量が多い宿河原堰や京王相模線鉄橋の河川底質土中の重金属含有量が特に著しいといった結果も得られず、むしろ加水ハロイサイトが少ない日野橋で鉛や水銀含有量が多いといった結果は、河川底質土中の粘土鉱物が補集作用をもっているとは判断しにくい。しかし関戸橋、是政橋、京王相模原線鉄橋にかけては加水ハロイサイト含有量と重金属含有量の関係が良く出ている点も注目される。丸子橋から大師橋にかけては加水ハロイサイトの含有量も30%前後と一定であり、大師橋を除くと加水ハロイサイト含有量と重金属含有量の関係はほぼ一定となっている。

4.2 河川底質環境における重金属の存在形態と安定性

河川底質土は一般に大気から遮断された環境であり、この状態でのPH範囲は大体4から10であり、酸化還元電位Eh範囲は400mVから-400mVと考えられる。図-7にはBaas - Becking(1960)⁶⁾らによる地球表面での水のPHとEhの関係を示す。

有害重金属として水銀(Hg)、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、ヒ素(As)、6価クロム(Cr(VI))の化学的検討を次下に述べ、河川底質環境における安定につき考察を行う。

各有害重金属のほとんどは金属単体で存在するわけではなく、環境条件により種々の酸化状態をとっている。Cdは+2、Hgは+1と+2、Pbは+4と+2、Asは-3、+3、+5、そしてCrは+2、+6、+3をそれぞれとることが出来て、このため種々の

化合物が適当な酸塩基強さにより生成したり、溶解したりする。そして底質土中では酸化還元電位と PH により重金属化合物の安定性を推定することができる。

しかし環境下での重金属濃度は極めて低濃度である故、その化合物形態を決定することは極めて困難である。

水 銀

水溶液中での化学種は Eh が $-400 \sim 400 \text{ mV}$ 、PH が $4 \sim 10$ とすると、酸化数 +1 では $[\text{Hg} - \text{Hg}]^{+2}$ が水溶液中で存在する程度は第 2 水銀に比して約 100 分の 1 のオーダーであり、ほとんどが第 2 水銀で存在する。一方図-8 に示す各種水銀化合物の河川における安定関係⁷⁾ をみると河川底質での水銀は硫化物として沈んでいると考えられる。

しかし河川中では酸化雰囲気強いので金属水銀として存在する可能性が高い。

一旦生成した硫化水銀(辰砂)が特に河川底質土が強い還元雰囲気になると第 2 水銀イオンは金属水銀に変化して溶解度が 0.002 ppm 程度に増加する。

本調査で明らかとなった多摩川底質土の水銀含有量の地域別バラツキは、生活排出量の大小を一応除外して水圏中の水銀移動といった観点から考察してみよう。一般に水銀化合物(HgCl_2 など)は無機および有機物に吸着され、特に粘土、砂、各種堆積物によく吸着し、硫黄を含む沈んで堆積物にはさらに共沈を生ずる。そして粘土鉱物への吸着は一旦吸着されると他の重金属に比較しその脱着は無着されると他の重金属に比較しその溶存酸素量が増加すると硫黄を含む堆積物への吸着は抑えられるが逆に粘土等酸化物鉱物への吸着が増加する。

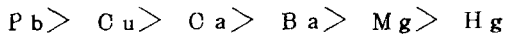
以上の点を含めて多摩川底質土の水銀の挙動を推定すると次のようになる。水銀は河川底質土中の PH と酸化還元雰囲気や河川底質土の構成物質によりそのほとんどが硫化物として折出したり、粘土鉱物や堆積物へ吸着されている。この傾向は粘土鉱物の多い宿河原堰や京王相模線鉄橋で相当し、また粘土鉱物が少ない有機物が多い第三京浜道路多摩川橋などは嫌気性雰囲気により硫化水銀として折出する。さらに河川の流下につれ水銀の移動が行われている点も確認されず、ほとんど局部的に沈んで濃縮するといえる。

一方水溶性水銀は有意性は本調査からは認められず、恐らく 0.002 ppm 以下の溶解度で溶出するか、河川表面からの蒸発により物質移動が進行するものと考えられる。

鉛

酸化還元電位と PH の関係から、+2 の酸化状態が普通存在し、他に酸化数 +4 と -4 が存在するが、前者は還元され +2 に、後者は酸化されて 0 となる。鉛化合物としては Pb^{2+} が酸性域すべてで安定で PbS 、 PbCO_3 、等の化合物を生成し、PH > 8 では $\text{Pb}(\text{OH})_2$ が生成し、弱アルカリ域では漸次 PbO に移る。

他に河川底質土への吸着も容易に生じ、水銀と同様に河川の浄化作用をうける。例えば粘土鉱物への吸着のされやすさは、



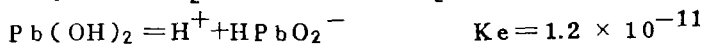
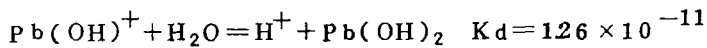
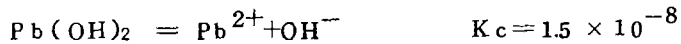
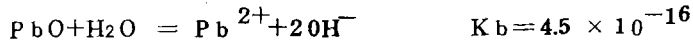
といった具合であるが、逆に吸着のエネルギーはカオリナイトについては



の順に小さくなり、鉛イオンは吸着され易いが、逆に容易に脱着されることが特徴である。

多摩川河川底質土中の鉛含有量は河口側の大師橋と上流側の日野橋で著しく多く関戸橋とガス橋で小さい以外はほぼフラットな含有量の推移を示していることは、河川底質土の吸着効果より川河のPH域による析出が本質的であろう。この点につき若干考察を述べてよ

う。
鉛化合物として酸化鉛を考え、これのPHと溶存Pb²⁺量の関係は、次の平衡を考え



上式よりPHを関数とする鉛イオン溶存量は、

$$\begin{aligned} Pb &= (Pb^{2+}) + (Pb(OH)^+) + (Pb(OH)_2) \\ &\quad + (HPbO_2^-) \\ &= 4.5 \times 10^{12} (H^+)^2 + 3 \times 10^6 (H^+) + 3.8 \times 10^{-5} \\ &\quad + 4.6 \times 10^{-16} / (H^+) \end{aligned}$$

を得て、図-9に示す溶解度曲線が得られる。

もし河川底質土中の鉛化合物が水酸化物や酸化物の場合、その鉛イオンの溶出は最低でも70~80 ppmとなり、実際多摩川底質では鉛含有量が最大で20 ppm程度と考え

カドミウム

水溶液中の化学種は酸化数+2のみが存在するきわめて単純なものであり、酸化還元電位に関係なく、PH=7の前後Cd²⁺とCd(OH)₂が安定域となる。従ってPH=7以上のアルカリ域では不溶性化合物Cd(OH)₂が生成する。

一方有機物が多い嫌気性土壌では還元性雰囲気となり硫黄ぶんと反応して不溶性硫化物を生成する。

本調査での水溶出試験からもほとんど溶出が無く、上述した鉛と同様酸化物、水酸化物、そして硫化物となっている。

多摩川流下に沿いカドミウムの河川底質土への濃縮が多くなっている点、特に河口の大

師橋で最大値を示していることは、河口附近での産業排出物が著しいことを考慮しても、やはり河川での移動を考えねばなるまい。

さらに一旦不溶化したカドミウム化合物も環境の変化、特に河川底質土の酸化電位の上昇やPHの酸性化に伴い容易に水溶性となり、カドミウムを溶出する点注意せねばならない。

6価クロム

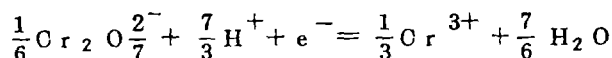
総クロムの河川底質中への含有量は他の有害重金属に比較しはるかに多く数十～百ppmであったが、これはクラーク数から言っても問題のない値である。一方6価クロムの含有量も極めて少なく、クロム化合物はすべて不溶性化合物になっていることが判明した。

水溶液中でのクロム化合物の存在形態は極めて複雑多種で、そのPHと酸化還元電位を図10に示す。この図から河川底質土におけるクロム化合物はほとんどが3価の化合物を形成し、不溶性となる。

従ってすべての多摩川底質土中の6価クロムはほとんど確認されず、すべてのクロム化合物は不溶性3価クロムとして存在する。

クロム化合物で重要なのは、一旦不溶化した3価クロム化合物が、自然環境での酸化雰囲気中で容易に6価に酸化され、溶出性6価クロムとして環境中へ放出されることである。

この反応は



において酸化還元電位を1.10, 反応平衡定数 $K=4 \times 10^{18}$ とすると、酸化還元電位Eh と PH の関係は

$$\begin{aligned} \text{Eh} &= 1.10 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} \\ &= 1.10 - 0.138 \times \text{PH} \end{aligned}$$

となり、図-10に示す CrO_4^{2-} と $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の領域を求めることができる。

河川底質土のクロム化合物の濃縮折出は、日野橋から第3京浜道路多摩川にかけ漸次増加し、多摩川にかけ一旦減少した後六郷橋、大師橋にかけ再度増加していることは、恐らく河川流下に従いクロム化合物は移動沈積するが、河川底質土の有機物含有量に代表される還元雰囲気中で特に微量溶存する6価クロムが還元折出すると考えられる。河口の大師橋で再度クロム含有量が増えるのはPHと特に産業排出物の増加に伴うものであろう。

浸出試験による6価クロムの長期間溶出は恐らく実験中に採取底質土の大気による酸化および浸出水中の溶存炭酸ガスによる酸化がゆっくり進行したためであらう。

ヒ素化合物については、その含有量も少なく、考察の対象から除外する。

4.3 有害重金属の拡散

河川底質土の重金属含有量とその溶出量、および河川底質土中の水の流れの解析、さらに河川流域での地質構造と透水係数が得られれば、地下水流としての浸透流の解析が可能である。

本調査はこの目的のもとに河川底質土のコアサンプルの採取を試みたが、砂利層やヘドロの尽のため容易にサンプリングを行うことが出来ず、ほとんどが河川底に5 cm～10 cm程度の深さに堆積した底質土の採取であった。

一方この底質土に含まれる有害重金属化合物はすべてが不溶性化合物となり地下水流への溶存が極微量のため化学分析から有害重金属の拡散を検討することは意味を持たなくなった。更に低濃度の(PPb オーダ)分析方法ならびに試料濃縮方法を確立したうえでないと実施することはできない。

しかし河川底質土への水の浸透流の解析は重金属拡散を解析するうえで必須な手段であるので、多孔体中の水の飽和度を考慮した理論解ならびに2次元有限要素法の解法を開発した。

今回の調査から言えることは、多摩川河川底質土中に存在する有害重金属の地中への浸透は、不溶性化合物として存在するため、ほとんど地下水流に溶けて拡散することは無いものと言えよう。しかし河川底質土の環境が変化を受けた場合、一旦不溶性化合物として存在しても容易に化学反応を生じ可溶性となり自然界へ拡散することは極めて容易である。

5. 総 括

多摩川底質土の有害重金属汚染の実態を把握し、その汚染物質の挙動や河川底質土の自然浄化能力について考察を行った。

- (1) 河川底質土の試料採取地点は下流から上流に向かって、1.大師橋、2.六郷橋、3.多摩川橋、4.ガス橋、5.丸子橋、6.第三京浜道路多摩川橋、7.宿河原堰、8.京王相模原線鉄橋、9.是政橋、10.関戸橋、11.日野橋、でコアサンプルを実施した。
- (2) 河川底質土の構成鉱物は、石英や長石類の無色鉱物と、カンラン石、ソソ輝石、普通輝石、普通角閃石、黒雲母、鉄銹物などの有色鉱物、そして粘土鉱物として関東ロームに広く分布する加水ハロイサイトとアロフェンの混在したものより構成される。他に緑泥石、セリサイトなども混在する。他に有機物が中流から上流にかけ多く存在している。
- (3) 河川底質土に含まれる有害重金属として水銀、鉛、カドミウム、ヒ素、総クロムそして6価クロムにつきその含有量と溶出量につき化学分析を行った。

重金属含有量は水銀、カドミウムで環境濃度以上の河川底質土中への濃縮が認められた以外、鉛で若干高い地点がみられただけであった。しかし溶出性有害重金属の確認は無かった。

水銀は中流域の丸子橋から宿河原堰にかけ含有量が増え、また日野橋でも増えていた。カ

ドミウムは全般に含有量が高く特に大師橋では著しい含有量が認められた。

- (4) 採取底質土の浸出試験により3ヶ月にわたる溶出性重金属の有無を検討したが、溶出試験と同様その溶出はほとんどみられなかった。特に関東ロームの重金属吸着性が確められた実験結果を得た。

以上の観点から多摩川底質土中に存在する有害重金属は不溶性化合物となり存在し、極微溶出する金属も関東ロームに含まれるアロフェン-加水ハロイサイトの粘土鉱物により吸着補集される可能性が強い。

- (5) 地下浸透流の解析法を、重金属成分の環境への拡散解析の一手段とするため、飽和度を考慮した理論解を導き、さらに有限要素法による電算機プログラムも開発した。
- (6) 河川底質環境における重金属の存在形態とその溶出機構について化学的アプローチを試みた。

水銀はほとんど硫化物として存在し普通は不溶性化合物となるが、還元雰囲気になると再溶出の可能性が起る。特に有機物や粘土鉱物への吸着が著しく、多摩川でも局所的濃度の差が出ているといえよう。しかし日野橋で含有量が多い点は、人口密集地帯よりの排出と強い関係がありそうと思われた。

カドミウムは環境試料より著しい高濃度がみられ、河川底質部への濃縮が著しい重金属の一つである。恐らく鉛と同様嫌気性底質土雰囲気では不溶性硫化物を生成しているためと思われる。

- (7) 今回の調査のもう一つの目的であった有害重金属溶出による地下土中または岩盤中への浸透拡散の解析は、溶出濃度が現状の化学分析では極低濃のため測定がむずかしく、有効な入力データとすることはできなかった。

環境濃度以上の溶出をもつ室内実験も併せ実施し、地下浸透解析のモデル計算を有限要素を用いて行うことも実用性があるものと考えられ、今後の課題としたい。

<参 考 文 献>

- 1) 多摩川流域自然環境調査報告書 — 第1次調査 — 昭和50年, 財団法人とろきゅう環境浄化財団
- 2) 須藤俊男 粘土鉱物学 岩波書店(1974)
- 3) C. J. Swaine The Trace Element Content of Soils (1962)
- 4) R. E. Grim, Applied Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill (1962)
- 5) O. C. Zienkiewicz and Y. K. Cheung; The Finite Element Method in Structural and Continuum Mechanics, Mc Graw-Hill Book Co., (1967)
- 6) L. G. M. Baas-Becking, I. R. Kaplan and D. Moore, J. Geology, 68, 243(1960)
- 7) 椎川誠, 化学と工業, 28(8).107(1976)

表-2 供試試料イオン交換量と推定粘土鉱物含有量(重量%)

試料	X線回折 ピーク強さ	示差熱分析 OH脱水ピーク	イオン交換容量 meq / 100 g	粘土鉱物重量(%)
1. 大 師 橋	++	++	13	32
2. 六 郷 橋	++	++	10	25
3. 多 摩 川 橋	++	++	13	32
4. ガ ス 橋	++	++	12	30
5. 丸 子 橋	++	++	10	25
6. 第三京浜道路多摩川橋	+	+	5	12
7. 宿 河 原 堰	+++	+++++	31	77
8. 京 王 相 模 原 線	++	++++	26	65
9. 是 政 橋	+	++	11	27
10. 関 戸 橋	+	+	6	15
11. 日 野 橋	++	+	4	10

表-3 標準原液と標準液

元 素	標 準 原 液	標 準 溶 液
Hg	塩化第2水銀0.135gを硝酸10mlおよび水を加え溶かし1ℓとする。(100mgHg/ml)	0.1MgHg/ml
Pb	硝酸鉛1.60gを水に溶かし、硝酸(1+1)1mlを加え1ℓとする。(1mlPb/ml)	1MgPb/ml
Cd	金属カドミウム(99.9%以上)0.1gを硝酸(1+10)50mlに溶かし煮汁後1ℓとする。(0.1mgCd/ml)	1MgCd/ml
As	三酸化ヒ素0.13gを1N水酸化ナトリウム溶液2mlに溶かし、250mlとする。(0.4mgAs/ml)	8MgAs/ml
総 Cr(VI)	重クロム酸カリウム1.42gを水に溶かし、水で1ℓとする。(0.5mgCr/ml)	5MgCr/ml

表-4 河川底質土の金属含有量 (mg/g) と溶出量 (mg/l)

資料	元素		含有量 mg/g	溶出量 mg/l	試料	元素		含有量 mg/g	溶出量 mg/l
大師橋	Hg	1	0.60	N・D	多摩川橋	Hg	1	0.46	N・D
		2	0.64				2	0.42	
		3	0.55				3	0.33	
	Pb	1	16.3	0.02		Pb	1	4.3	0.02
		2	18.8				2	5.6	
		3	17.2				3	4.8	
	Cd	1	25.1	0.02		Cd	1	7.2	0.02
		2	36.4				2	6.0	
		3	31.2				3	6.3	
	As	1	0.5	0.01		As	1	0.3	0.01
		2	0.6				2	0.3	
		3	0.4				3	0.3	
	T-Cr	1	98	0.02		T-Cr	1	61	0.02
		2	112				2	56	
		3	103				3	60	
Cr(IV)	1	0.01	0.01	Cr(IV)	1	0.01	0.01		
	2	0.01			2	0.01			
	3	0.01			3	0.01			
六郷橋	Hg	1	0.41	N・D	ガース橋	Hg	1	0.19	N・D
		2	0.49				2	0.23	
		3	0.38				3	0.26	
	Pb	1	3.8	0.01		Pb	1	1.9	0.01
		2	5.6				2	2.8	
		3	4.1				3	2.6	
	Cd	1	6.3	0.01		Cd	1	3.5	0.02
		2	7.2				2	3.2	
		3	5.2				3	3.3	
	As	1	0.3	0.01		As	1	0.4	0.01
		2	0.4				2	0.3	
		3	0.6				3	0.3	
	T-Cr	1	66	0.02		T-Cr	1	55	0.02
		2	72				2	63	
		3	58				3	49	
Cr(IV)	1	0.01	0.01	Cr(IV)	1	0.01	0.01		
	2	0.01			2	0.01			
	3	0.01			3	0.01			

試料	元素		含有量 mg / ℓ	溶出量 mg / ℓ	試料	元素		含有量 mg / g	溶出量 mg / ℓ
丸子橋	Hg	1	0.41	N・D	宿河原堰	Pb	1	5.3	0.02
		2	0.49				2	5.6	
		3	0.47				3	5.1	
	Pb	1	10.2	0.02		Cd	1	4.7	0.02
		2	9.2				2	4.8	
		3	9.5				3	4.2	
	Cd	1	7.5	0.02		As	1	0.2	0.01
		2	7.2				2	0.2	
		3	7.1				3	0.2	
	As	1	0.2	0.01		T-Cr	1	73	0.02
		2	0.3				2	75	
		3	0.3				3	62	
	T-Cr	1	82	0.02		Cr(IV)	1	0.01	0.01
		2	86				2	0.01	
		3	84				3	0.01	
Cr(V)	1	0.01	0.01	京王相模原線鉄橋	Hg	1	1.60	N・D	
	2	0.01				2	1.80		
	3	0.01				3	1.85		
Hg	1	3.90	0.0002		Pb	1	7.5	0.03	
	2	4.38				2	9.6		
	3	4.12				3	8.3		
Pb	1	6.8	0.02		Cd	1	5.2	0.02	
	2	7.2				2	4.6		
	3	7.0				3	4.7		
Cd	1	3.8	0.02		As	1	0.1	0.01	
	2	4.2				2	0.1		
	3	4.0				3	0.1		
As	1	0.7	0.01		T-Cr	1	59	0.02	
	2	0.7				2	67		
	3	0.5				3	58		
T-Cr	1	105	0.02	Cr(IV)	1	0.01	0.01		
	2	98			2	0.01			
	3	90			3	0.01			
Cr(IV)	1	0.01	0.01	是	Hg	1	0.85	N・D	
	2	0.01				2	0.91		
	3	0.01				3	0.80		
Hg	1	4.80	0.0002		Pb	1	6.5	0.02	
	2	4.50				2	6.8		
	3	3.96				3	6.7		

資料	元素		含有量 mg/g	溶出量 mg/l	試料	元素		含有量 mg/g	溶出料 mg/l	
政 橋	Cd	1	5.8	0.02	橋	As	1	0.2	0.01	
		2	6.0				2	0.2		
		3	6.5				3	0.1		
	As	1	0.1	1			3.1			
		2	0.2	2			2.5			
		3	0.1	3			2.7			
	T-Cr	1	4.2	1		0.01				
		2	4.5	2		0.01				
		3	4.6	3		0.01				
	Cr(IV)	1	0.01	0.01		関 東 口 ム (赤 土)	Hg	1	0.01	N・D
		2	0.01					2		
		3	0.01					3		
Hg	1	0.72	N・D	Pb	1			3.0	0.02	
	2	0.63			2					
	3	0.60			3					
Pb	1	1.2	0.02		Cd		1	0.2		0.002
	2	1.6					2			
	3	1.7					3			
Cd	1	1.5	9.01	As			1	0.5	0.01	
	2	2.0					2			
	3	1.6					3			
As	1	0.2	0.01		T-Cr	1	25.2	0.001		
	2	0.3				2				
	3	0.3				3				
T-Cr	1	3.5	0.01	Cr-(IV)		1	0.01		0.01	
	2	3.3				2				
	3	4.2				3				
Cr(IV)	1	0.01	0.01		川 砂	Hg	1	0.03		N・D
	2	0.01					2			
	3	0.01					3			
Hg	1	4.9	0.0002	Pb			1	6.2	0.01	
	2	6.1					2			
	3	5.3					3			
Pb	1	16.3	0.02			Cd	1	0.3		0.01
	2	17.2					2			
	3	15.2					3			
Cd	1	0.1	0.01	As			1	0.5	0.01	
	2	0.1					2			
	3	0.2					3			

試料	元素		含有量 mg/g	溶出量 mg/l
川	T-Cr	1	20.0	0.01
		2		
		3		
砂	Cr(VI)	1	0.01	0.01
		2		
		3		

表-5 重金属環境下存在量

元素名	地殻中平均値 (Mg/g)	土壌中平均値 (Mg/g)	海水中存在量 (mg/l)
Hg	0.5	0.03	0.00003
Pb	16	2~200	0.003
Cd	0.2~0.15	<1	0.000055
As	5	1~50	0.001
総-Cr	200~370	5~1,000	0.00005

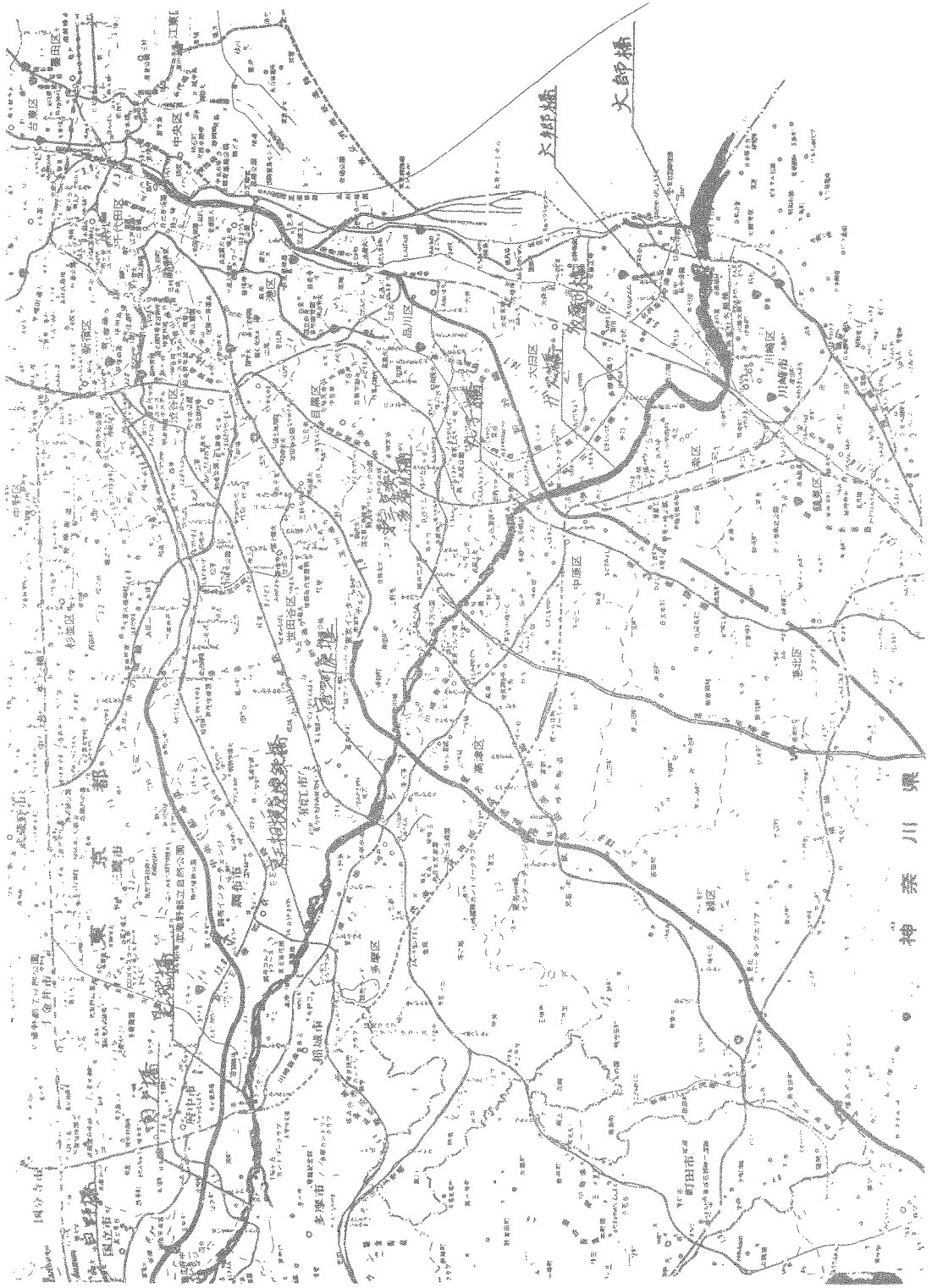
表-6 排水基準及び環境基準

判定規準 有害物質(項目)	排水基準を定める総理府令 総理府令70号(昭49)	水質汚濁に係る環境基準に ついて環境庁告示63号(昭49)
アルキル水銀化合物	検出されないこと	検出されないこと
水銀又はその化合物	検出されないこと	0.0005ppm 以下
カドミウム又はその化合物	0.1ppm 以下	0.01 " "
鉛又はその化合物	1 " "	0.1 " "
有機リン化合物	1 " "	検出されないこと
6価クロム化合物	0.5 " "	0.05ppm
ヒ素又はその化合物	0.5 " "	0.05
シアン化合物	1 " "	検出されないこと
備 考	排 水 基 準	人間の健康に係る環境基準

表-7 浸出試験による溶出量分析結果

試料No.	元 素	含有量 ppm	溶出量 ppm	浸出試験溶出量 ppm			試料No.	元 素	含有量 ppm	溶出量 ppm
				1カ月	2カ月	3カ月				
大 師 橋	Hg	0.64	N.D	—	—	—	丸 子 橋	Hg	0.49	N.D
	Pb	18.8	0.02	0.01	0.005	—		Pb	9.2	0.02
	Cd	36.4	0.02	0.01	—	—		Cd	7.2	0.02
	As	0.6	0.01	—	0.02	—		As	0.3	0.01
	T-Cr	11.2	0.02	0.02	0.02	0.02		T-Cr	8.6	0.02
	Cr(VI)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02		Cr(VI)	0.01	0.01
六 郷 橋	Hg	0.49	N.D	—	—	—	第 三 京 浜 道 路 橋	Hg	4.38	0.0002
	Pb	5.6	0.01	—	—	—		Pb	7.2	0.02
	Cd	7.2	0.01	—	—	—		Cd	4.2	0.02
	As	0.4	0.01	—	—	—		As	0.7	0.01
	T-Cr	7.2	0.02	0.01	0.02	0.01		T-Cr	9.8	0.02
	Cr(VI)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		Cr(VI)	0.01	0.01
多 摩 川 橋	Hg	0.42	N.D	—	—	—	宿 河 原 堰	Hg	4.50	0.0002
	Pb	5.6	0.02	—	—	—		Pb	5.6	0.02
	Cd	6.0	0.02	—	—	—		Cd	4.8	0.02
	As	0.3	0.01	—	—	—		As	0.2	0.01
	T-Cr	5.6	0.02	0.01	0.01	0.01		T-Cr	7.5	0.02
	Cr(VI)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		Cr(VI)	0.01	0.01
ガ ス 橋	Hg	0.23	N.D	—	—	—	京 王 相 模 原 線 橋	Hg	1.80	N.D
	Pb	2.8	0.01	—	—	—		Pb	9.6	0.03
	Cd	3.2	0.02	—	—	—		Cd	4.6	0.02
	As	0.3	0.01	—	—	—		As	0.1	0.01
	T-Cr	6.3	0.02	0.01	0.01	0.02		T-Cr	9.7	0.02
	Cr(VI)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		Cr(VI)	0.01	0.01

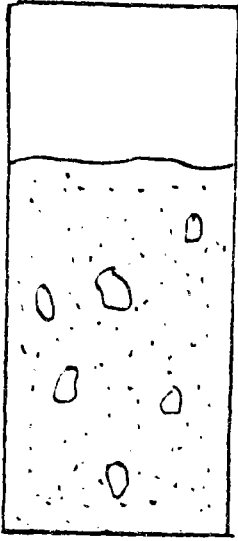
浸出試験溶出量 ppm			試料名	元 素	含有量 ppm	溶出量 ppm	浸出試験溶出量 ppm		
1カ月	2ヶ月	3カ月					1カ月	2カ月	3カ月
-	-	-	是 政 橋	Hg	0.91	N.D	-	-	-
0.005	-	-		Pb	6.8	0.02	-	-	-
-	-	-		Cd	6.0	0.02	-	-	-
-	-	-		As	0.2	0.01	-	-	-
0.12	0.02	0.02		T-Cr	4.5	0.02	0.01	0.01	0.01
0.01	0.02	0.02		Cr(VI)	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
0.0003	-	-	関 戸 橋	Hg	0.63	N.D	-	-	-
0.003	-	-		Pb	1.6	0.02	-	-	-
-	-	-		Cd	2.0	0.01	-	-	-
-	-	-		As	0.3	0.01	-	-	-
0.03	0.02	0.02		T-Cr	33	0.01	0.02	0.01	0.01
0.01	0.02	0.01		Cr(VI)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
0.0002	-	-	日 野 橋	Hg	6.1	0.0002	0.0004	-	-
-	-	-		Pb	17.2	0.02	0.01	0.004	-
-	-	-		Cd	0.1	0.01	-	-	-
-	-	-		As	0.2	0.01	-	-	-
0.02	0.01	0.02		T-Cr	23	0.01	0.01	0.01	0.01
0.01	0.02	0.02		Cr(VI)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
-	-	-							
0.006	-	-							
-	-	-							
-	-	-							
0.01	0.01	0.02							
0.01	0.01	0.02							



相模川流域

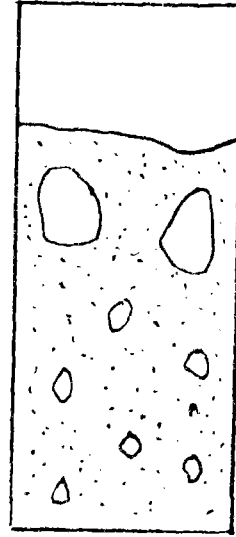
図2 コアサンプル外観図

図2-(1)



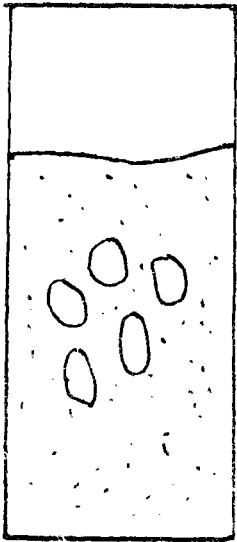
シルト、砂の
混合状

大師橋



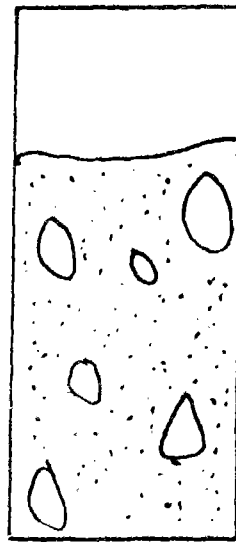
シルト、砂の
混合状
礫が混入

六郷橋



シルト、砂の
混合状
礫が混入

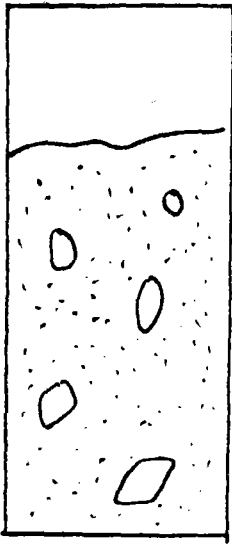
多摩川橋



シルト、砂の
混合層
礫が混入

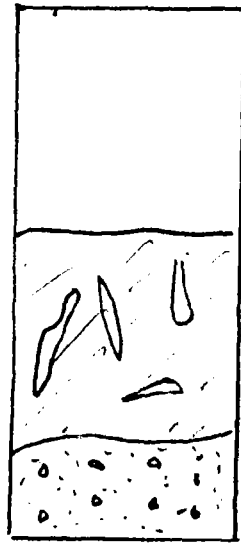
ガス橋

図 2 - (2)



シルト、砂層
礫の少々

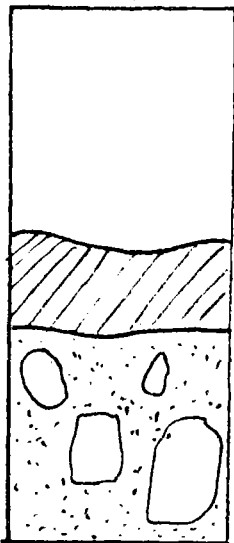
丸子橋



へら状
有機物

砂層(不明)

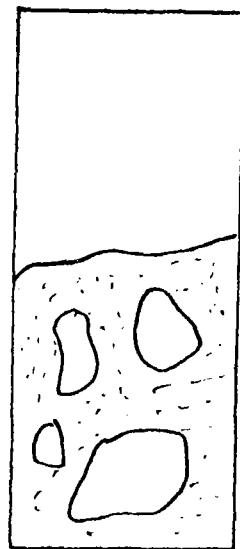
東三京浜道路
多摩川橋



シルト層

礫入り
砂とシルト

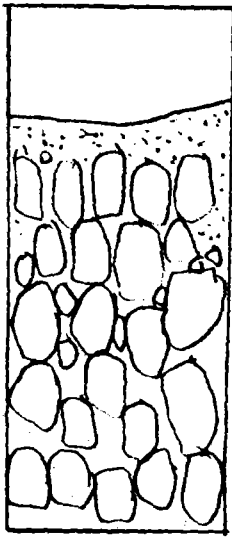
宿河原堰



礫入り
砂層

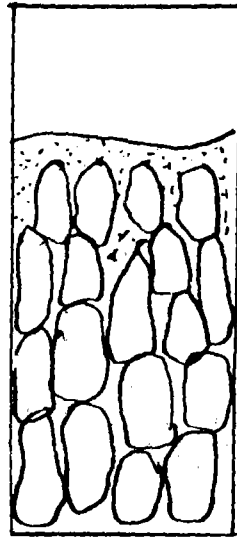
京王相模原線
鉄橋

図 2 - (3)



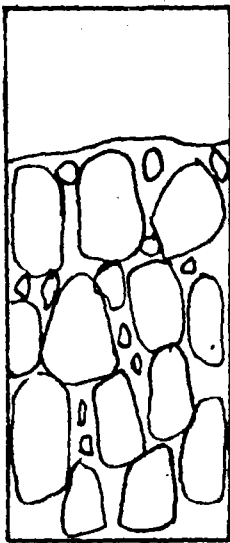
砂砾層
↑
石層

足政橋



砂砾層
↑
石層

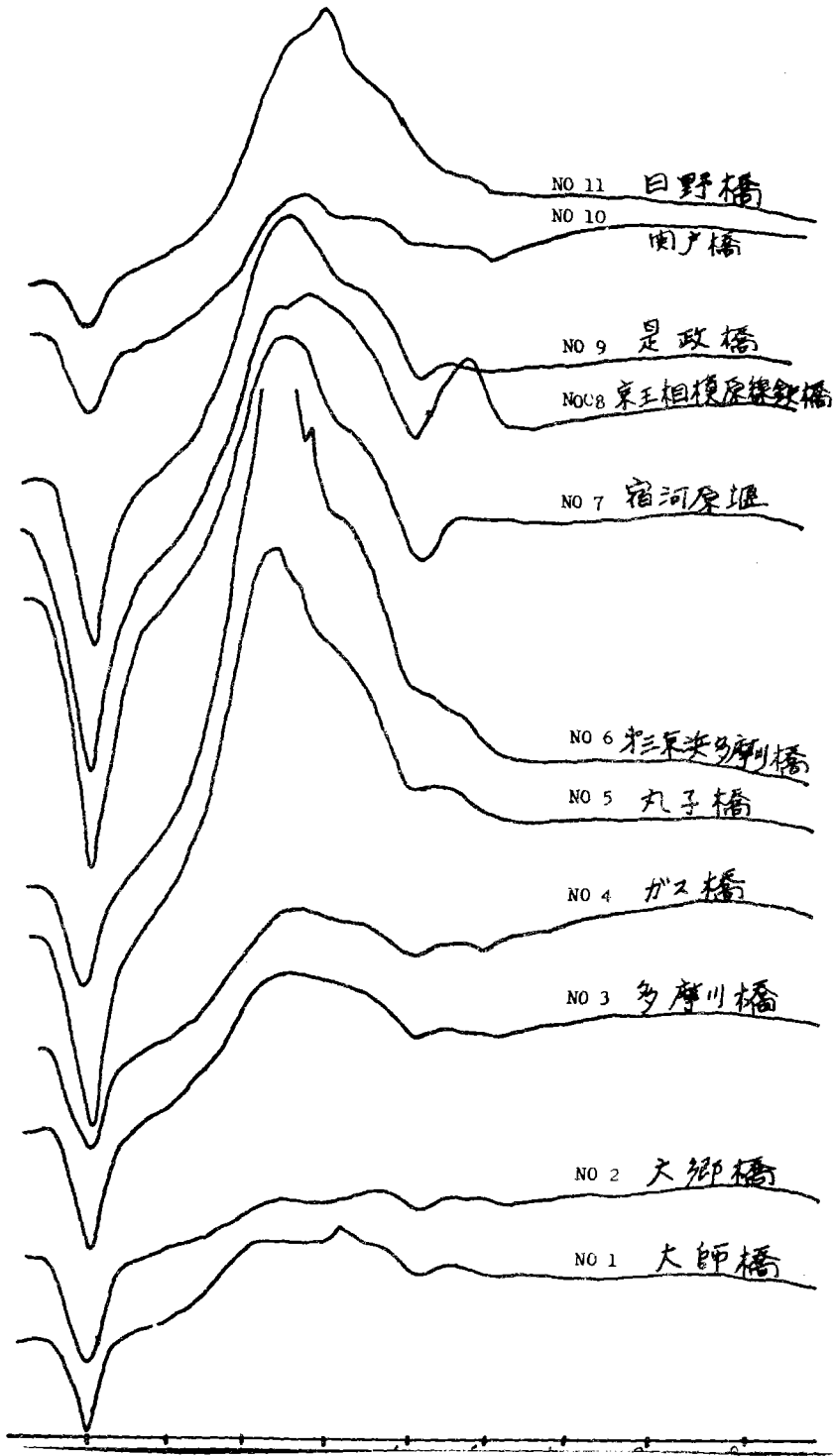
関戸橋



砂砾層
↑
石層

日野橋

图3 示差热分析曲线



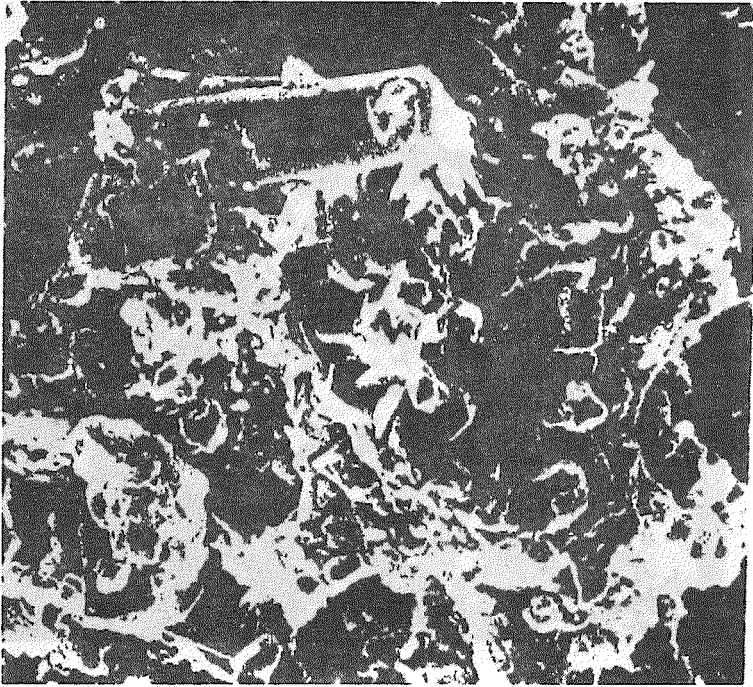
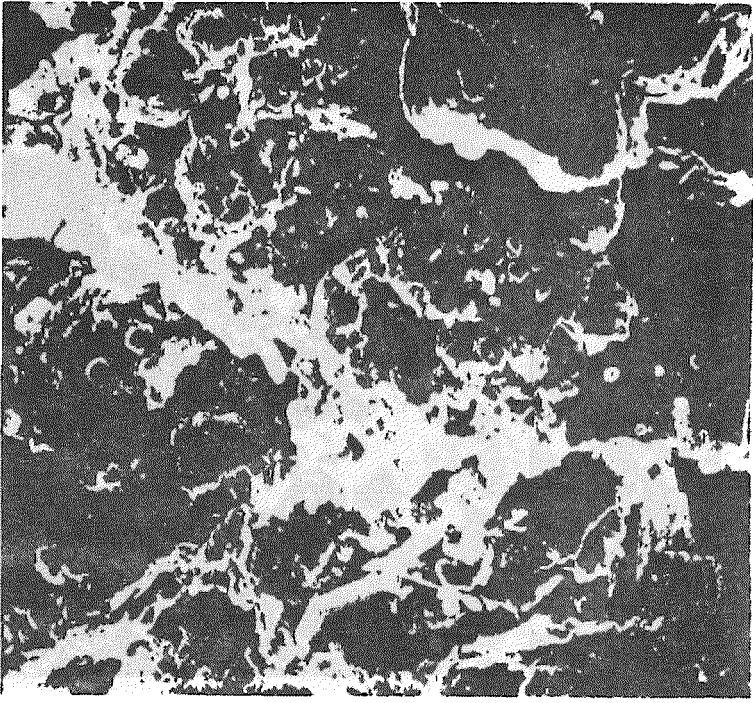


图4-(1) 六 鄉 橋 (× 5000)

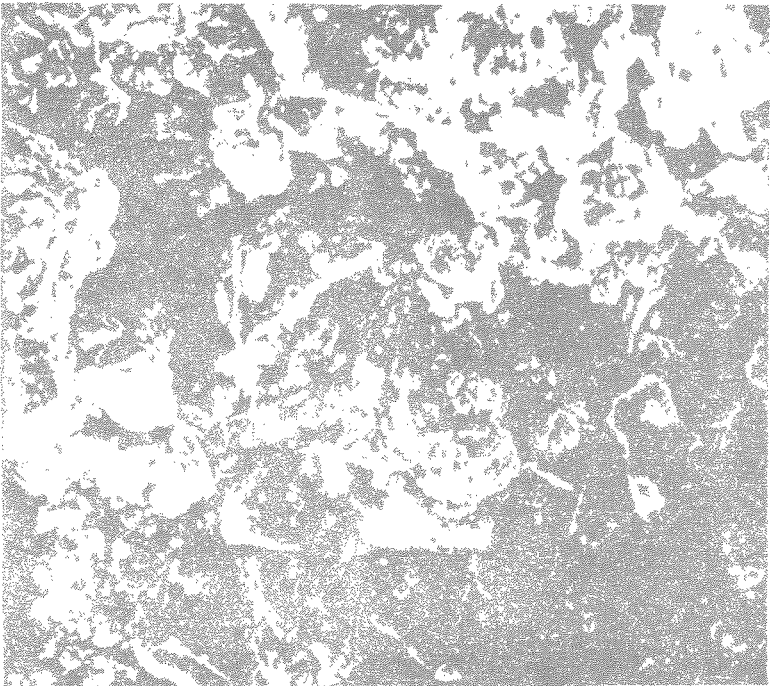
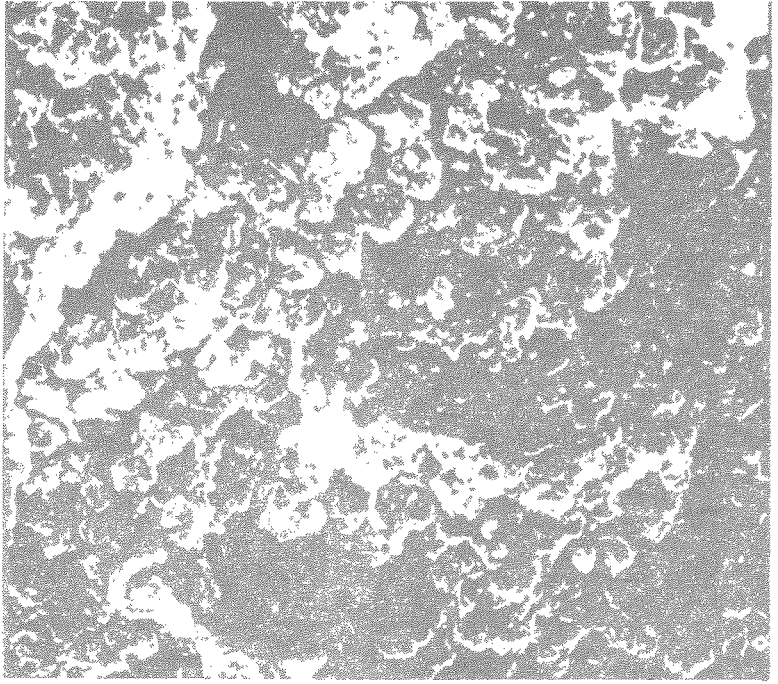


图4—(2) 宿河原壤 (×5000)

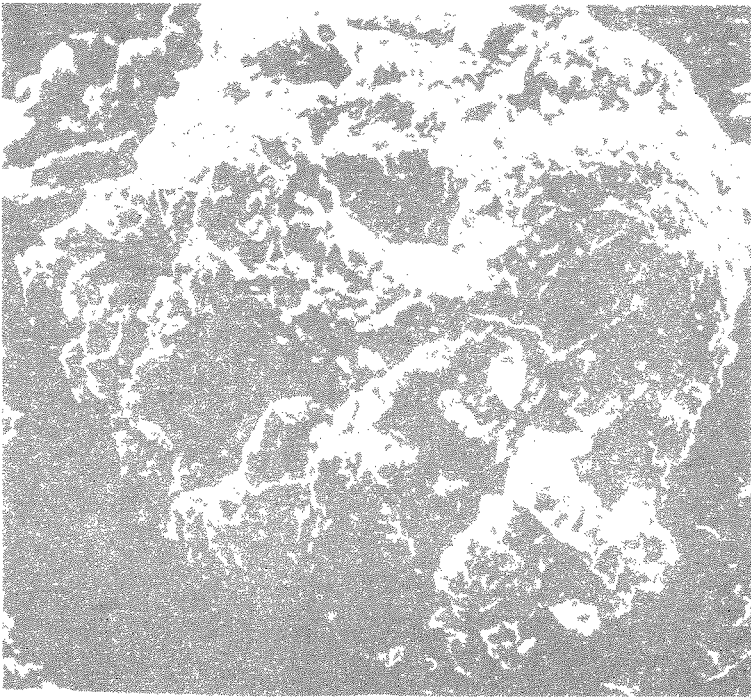
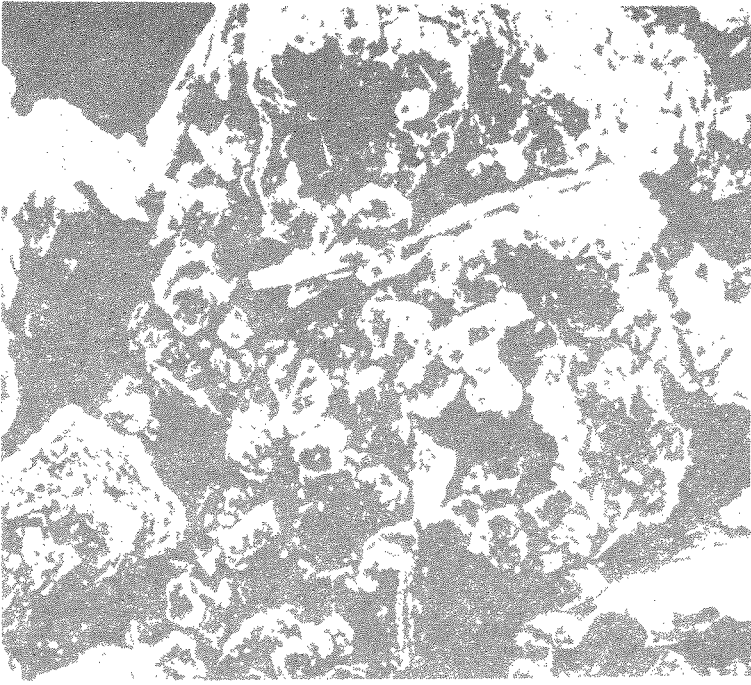


图4-(3) 関戸橋 (×5000)

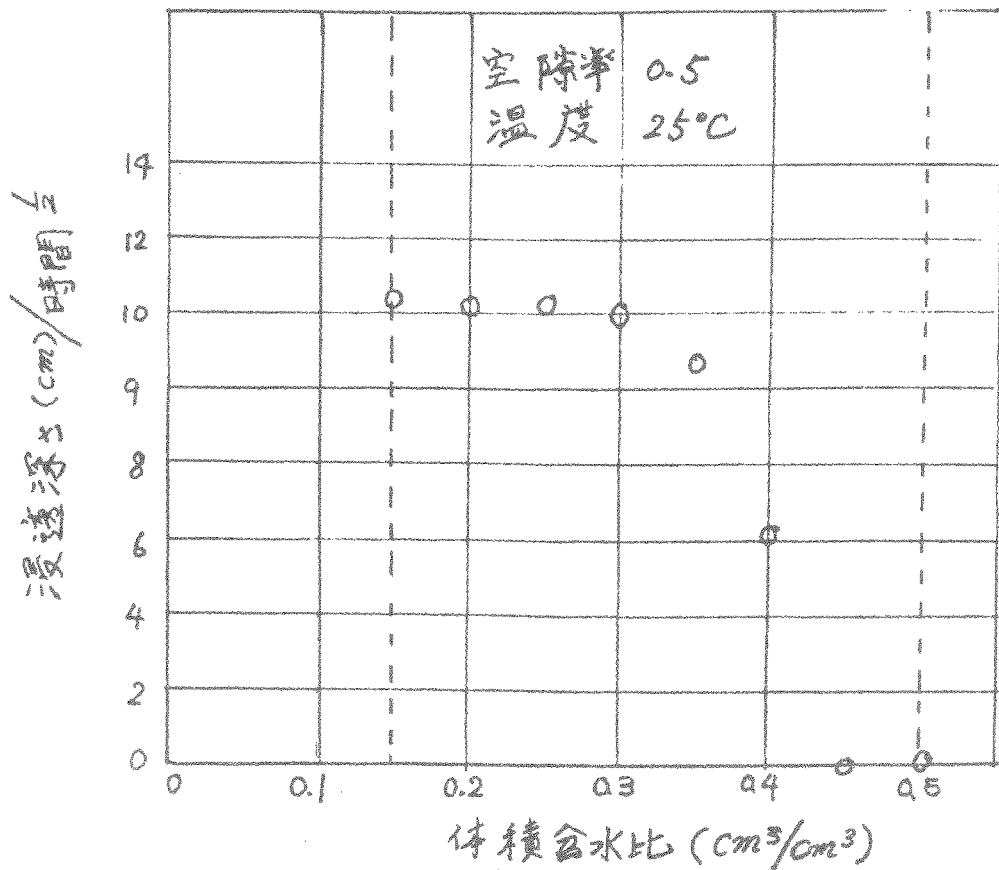


図5 飽和度と浸透深さの関係

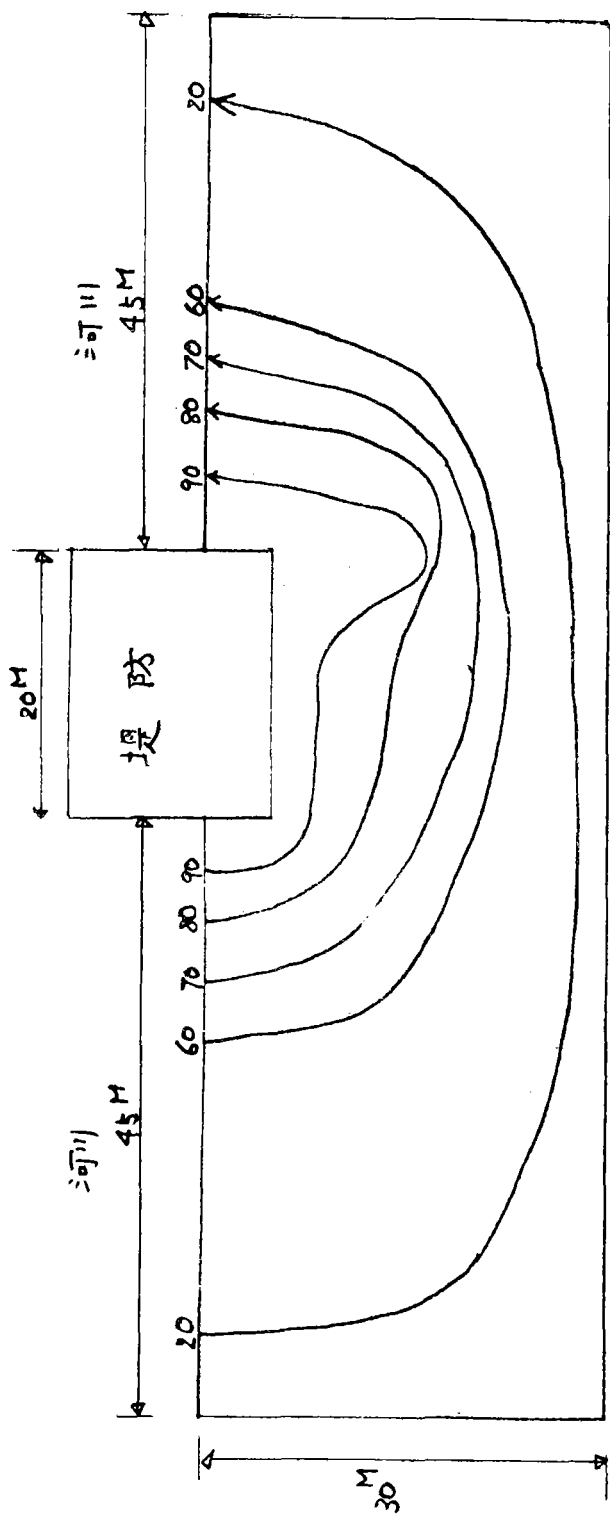


図6 有限要素法による流線解析例

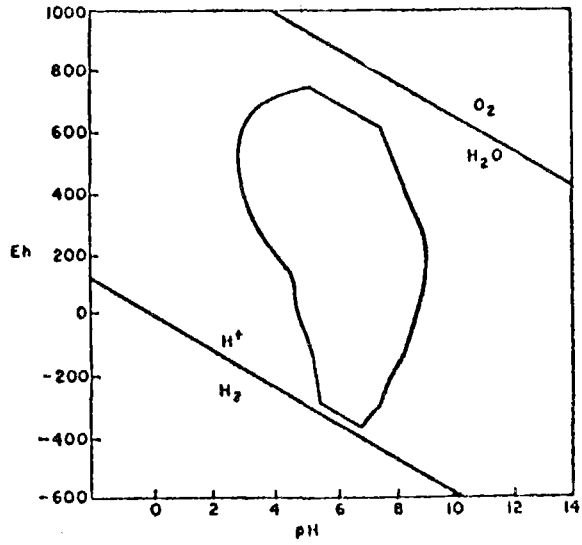


図7 PHおよびERによって特性づけられる新鮮な水、深層地下水、土壌の風化環境

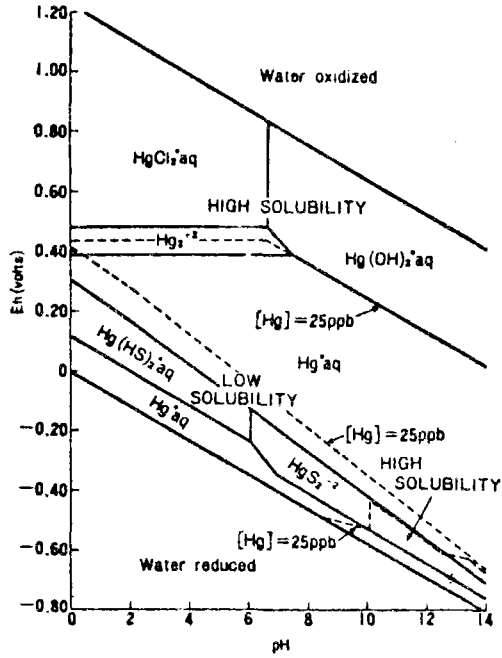


図8 水銀種の安定領域 (25°C 1 atm)

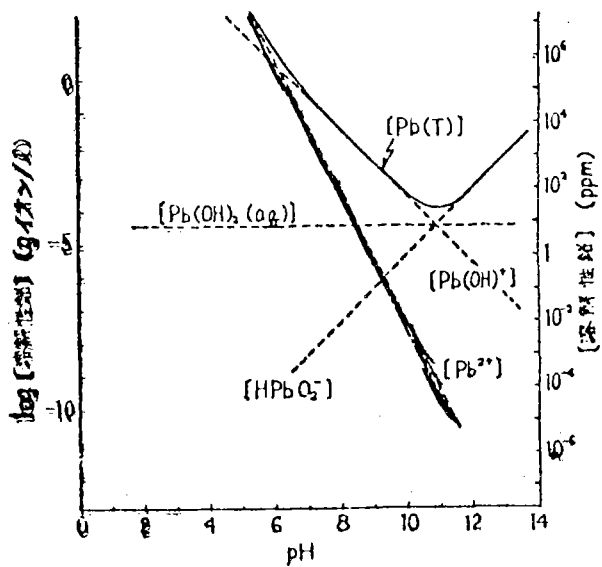


図9 鉛の溶解に与えるPHの影響

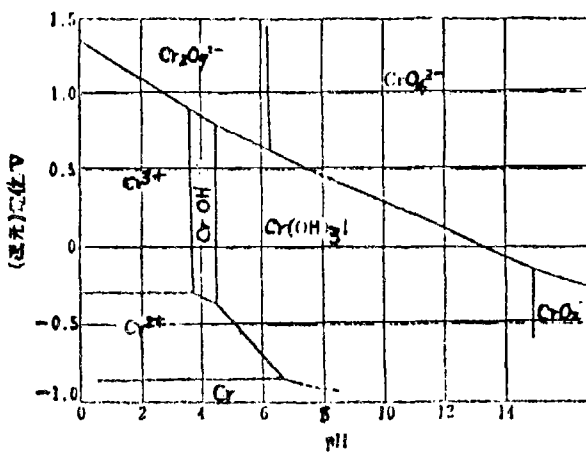


図10 クロム化合物の溶解によらずPHと酸化還元電位の関係