

2. 調査地点および方法

平水時の河川水試料は、茨城県那珂川水系涸沼川(河川延長65km, 流域面積459km²)の本川上流～下流(St.1～6)ならびに主な支川(Tb.1～4)において採取した(2001年6月～2002年3月)。懸濁物質は、河川表面水を100mL(または500mL)採取し、Nuclepore[®] Polycarbonate Membrane (0.2 μm)を用いて分離し、直接PIXE分析に供した。

PIXE分析装置として、(社)日本アイソトープ協会滝沢研究所仁科記念サイクロトロンセンター(NMCC)のPIXEライン(ビーム径 3mm、照射量 30 μC、陽子エネルギー 2.9MeV)を用い、発生したX線を2台のSi(Li)半導体検出器で測定した。低エネルギー用Si(Li)半導体検出器(吸収体なし)ではNa、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Caの9元素、高エネルギー用のSi(Li)半導体検出器(300 μmのマイラー膜を吸収体として使用)では、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Hg、Pbの33元素を測定した。また、試料中に高濃度Feが存在すると(約1000ng cm⁻²以上)、バックグランド(BG)が上昇して分析精度に影響することが判明したので、137試料のうち76試料については、特殊吸収体を用いてBGを低減し、Ni(28)より原子番号の大きい元素を再測定した。

3. 結果および考察

平水時の懸濁物質濃度(最小0.2、最大32.8、平均5.4 mg L⁻¹)が低いほど、定量された元素数は少なくなった。スペクトル解析誤差30%未満の19元素(Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Br、Pb)の流域における分布特性は、以下に示すとおりであった。

涸沼川本川における懸濁物質の元素濃度の平均値に関して述べると、上流(St.1～St.3)において元素濃度が大幅に高くなり、St.1(源流)においては、Si、Al、Fe、Ca、K、S、Ti、Mg、Br、P、Mn、Cl、Zn、V、Cr、Co、Pb、Cu、Naの順に低くなった。また、St.6(涸沼湖出口)では、日常的な塩水溯上のためと考えられるが、Na、Mg、Clが著しく高くなった。

懸濁物質のSi濃度と懸濁物質濃度の間には強い相関があり(相関係数 $r=0.8122$)、懸濁物質の大部分が、土壌粒子や岩石・鉱物粒子由来と考えられた。また、Al($r=0.9612$)、K($r=0.9690$)、Ca($r=0.8612$)、Fe($r=0.8105$)およびZn($r=0.7355$)は、Si濃度と高い相関を示し、懸濁物質濃度により河川水中のそれらの濃度が決定されることが示された。しかし、支川においては、上記と同様の傾向を示す元素はAl、K、Tiのみであり、他の元素では、Tb.1はNa、Mg、Ca、V、Mn、Co、Cu、Zn、Tb.2はNa、Ca、Tb.3はMg、V、Tb.4はMg、Ca、Fe、ZnとSi濃度との間に高い相関が認められ、各支川の特徴がみられた。汽水の影響を受けるSt.6では、Na/Cl比は1.3 ($r=0.9933$)であった。本川の懸濁物質の重金属濃度については、平均値としてZn、Coが最も高く、Pb、Cr、Cuの順に低くなった。St.6で最も重金属濃度が高かったが、海水(及び那珂川)の影響については、今後の検討する必要がある。本川上流(St.1)に比べて、中流(St.4)では、Cu、Co、Pb、Zn、Cr濃度が高くなり、それぞれ23.6倍、17.9倍、14.9倍、14.1倍、5.9倍を示した。流入河川(Tb.1～Tb.3)により、本川のZn、Cu、Cr濃度はそれぞれ1.6倍、1.4倍、1.1倍高くなったが、Co、Pb濃度は0.9倍、0.7倍と低くなり、それらの濃度は本川のほうが高いことが明らかとなった。また、Tb.4の流入により、Co濃度が1.4倍増加したが、河川流速が遅くなる下流(St.5)においては、懸濁物質濃度の低下により、Zn、Cr、Cu、Pb濃度がそれぞれ0.9倍、0.8倍、0.6倍、0.1倍低下した。下流では、懸濁物質の沈降堆積に伴い、重金属が河川底質中に蓄積されることが示唆された。

4.まとめ

茨城県那珂川水系涸沼川において、2001年6月～2002年3月に採取した河川水中の懸濁物質の元素濃度をPIXE分析法により明らかにした。

平水時の懸濁物質濃度が低いほど、定量された元素数は少なくなり、スペクトル解析誤差30%未満の19元素の流域における分布特性は以下に示すとおりであった。河川水中の懸濁物質の増加率は上流で高く、Si、Al、K、Ca、Fe、Zn濃度は懸濁物質濃度と高い相関を示した。Na、Mg、V、Cr、Mn、Co、Cu濃度では、各支川の特徴が認められた。重金属(Cr、Co、Cu、Zn、Pb)濃度は、上流よりも中流で6～24倍高く、支川の流入によりCr、Cu、Zn濃度が高くなった。下流では、懸濁物質の沈降堆積に伴い、Cr、Cu、Zn、Pb濃度が低下し、河川底質中に蓄積されることが示唆された。

このように、PIXE分析法を用いた平水時の懸濁物質の重金属定量にその有効性が示され、流域における分布特性が明らかとなった。

文献

- 1) 蕪木佐衣子、東 照雄、末次忠司、諏訪義雄、横山勝英、平舘 治、田村憲司(2001):
涸沼川水系の洪水時における懸濁物質の重金属含量、日本土壌肥料学会 口頭発表.
- 2) 千葉 廉、島 邦博(1984): PIXEによる微量元素分析, 日本原子力学会誌, 26, 827-853.
- 3) 山崎浩道(2001): Bio-PIXEその理論と応用 第9章 環境科学への応用(4) 河川水中の元素分析,
RADIOISOTOPES, 51, 105-111.