

河川底質調査（第2報）  
—濃度相関マトリックス法による  
札幌市内河川底質の検討—

Research of River Sediments (Part II)  
—Studies on River Sediments in Sapporo  
City by Concentration Correlation Matrix—

湯浅 正和    小林 毅    大森 茂    山下 悟  
鈴木 寿一    中島 純夫    横田 秀幸    川瀬 洋三  
市川 修三    高杉 信男

Masakazu Yuasa, Takeshi Kobayashi, Shigeru Ohmori,  
Satoru Yamashita, Toshikazu Suzuki, Sumio Nakajima,  
Hideyuki Yokota, Youzo Kawase, Shyuzo Ichikawa  
and Nobuo Takasugi

札幌市内主要河川の20地点における底質中のHg, As, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, MBAS, T-N, T-P及びPCBを定量した。

この結果を濃度相関マトリックス法を用いて解析し、底質の汚染指標としての対照値を算出するとともに、同一水系の調査地点間における底質の類似性について検討した。

この結果、汚染を受けているとみられる地点の原因推定及び調査地点間の類似性を判定した。

## 1. 緒 言

現在、札幌市内の主要河川は水質汚濁防止法に基づき各種の水質検査が実施されているが、水域の汚濁の監視及び浄化対策にとって重要なものの一つである底質調査については、全水域について実施されておらず、またデータも乏しい。

そこで今回、環境基準点を中心に底質中の重金属等の調査を実施した。

一般に底質中の重金属等は、地殻などの自然的要因によって分析値が大きく影響されるので、底質の成分のみで河川底質の汚染などを評価することは困難である。

我々は、札幌市内における河川底質の分析結果から河川底質の汚染指標としての対照値を算出す

るとともに、同一水系の調査地点間における底質の類似性を解明するため濃度相関マトリックス法<sup>1)~4)</sup>により解析し、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 方 法

### 2-1 調査方法

#### 2-1-1 試 料

試料は前報<sup>5)</sup>で採取したものをを用いた。

なお、調査地点は図1のとおりである。

#### 2-1-2 分析方法及び結果

底質土を3,000 rpmで20分間遠心分離し、室温で風乾したのち4メッシュ(4.76mm)のふるいにかけてから試料をよく混合し、次のように分析を

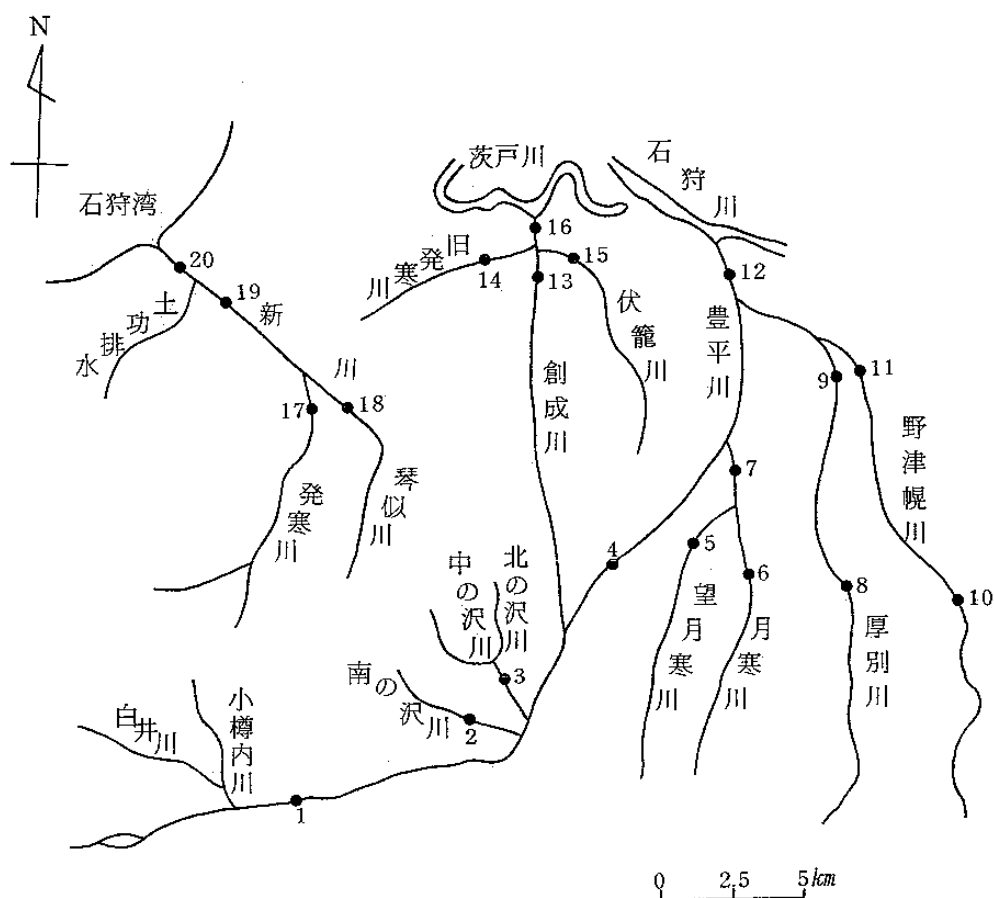


図1 調査地点

行った。

Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb及びCdは硝酸-過塩素酸-ふっ酸分解後、Feは直接、その他の金属は除Fe後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム-クロロホルムで抽出し、それぞれ0.1N塩酸酸性溶液にして原子吸光法により定量した。

また、Hg, As及びPCBは底質調査方法<sup>6)</sup>、MBASは下水試験方法<sup>7)</sup>、T-N及びT-Pは土壤養分分析法<sup>8)</sup>によった。

分析結果は表1のとおりである。

なお、表中に\*で示した「[対照値+3S.D.]以上の数値」については後述する。

## 2-2 解析方法

### 2-2-1 濃度相関マトリックスの作成

濃度相関マトリックス法の詳細については、木羽ら<sup>2)</sup>の報告を参照されたい。ここではその概略

を述べる。

まず地点ごとに、Hg, As, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, MBAS, T-N及びT-Pの12項目間の濃度比マトリックスを作成し、一つの地点の濃度比マトリックスを他の地点のそれで除した地点間毎の濃度比の比のマトリックスを作成した。

ただし、マトリックスの作成には検出限界未満の地点のあるPCBは除いた。

このマトリックスの各項の数値が1.00に近いものは、元素の濃度比において相関性が大きいといえる。

一般にこの判定は、符号判定基準

$1/M \leq \text{各項の数値} \leq M$  (Mは通常1.3または1.5) でなされ、各項の数値がこの範囲内にあるものは同一の性質を示すものと判定される。

地点間の濃度比の比のマトリックスのうち、

表1 札幌市内河川底質中の重金属等濃度

単位  $\mu\text{g/g}$  乾物

河名	水系名	地点名	Hg	As	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	MBAS	T-N	T-P	PCB	I.L. (%)	
1	豊	砥山ダム	0.45*	33*	43,000	920	110	24*	12	31*	0.33	1.2	610	550	<0.02	7.2	
2		川沿橋	0.046	3.0	35,000	630	54	13	13	16	0.12	0.37	230	460	<0.02	2.6	
3		北の沢橋	0.093	8.7	46,000	640	87	13	11	11	0.12	3.1	350	430	<0.02	4.2	
4		東橋	0.062	19	30,000	730	100	15	9.7	19	0.22	9.6	670	330	<0.02	3.8	
5	平	望月寒鉄北橋	0.021	3.8	28,000	550	84	16	26	11	0.12	2.0	260	310	<0.02	2.4	
6		月寒鉄北橋	0.042	5.5	50,000	1,000	170*	28*	20	22	0.18	5.3	900	520	0.05	4.7	
7		東栄橋	0.092	8.2	31,000	390	160*	21*	26	21	0.19	2.9	790	710	0.04	3.0	
8	川	厚別鉄北橋	0.015	3.5	32,000	800	62	7.9	9.6	12	0.13	0.72	130	180	<0.02	2.0	
9		厚別七号橋	0.015	3.3	16,000	630	65	9.4	10	20	0.11	12	590	240	<0.02	4.2	
10		水恋橋	0.046	5.3	31,000	670	76	11	33	15	0.14	8.6	1,400	330	<0.02	5.9	
11		野津幌川七号橋	0.33*	4.2	18,000	450	65	13	22	21	0.11	7.9	2,200*	300	<0.02	8.5	
12	茨戸川	中沼	0.099	21	35,000	640	150*	22*	26	27*	0.30	2.1	500	570	<0.02	3.2	
13		茨戸耕北橋	0.079	12	31,000	450	90	10	55	15	0.17	26*	730	520	<0.02	3.2	
14		旧発寒川	0.12	32*	41,000	420	150*	18	32	15	0.44*	86*	1,600*	1,200*	0.07	6.1	
15		伏籠橋	0.11	19	38,000	510	100	18	65	18	0.21	13	1,000	860	0.02	4.9	
16		茨戸橋	0.44*	18	38,000	520	86	9.1	18	12	0.27	4.3	260	580	<0.02	2.1	
17		新川	八軒橋	0.14	14	43,000	920	110	16	13	11	0.27	5.4	800	700	<0.02	5.4
18			琴似川下流	0.41*	15	39,000	810	210*	20	25	15	0.28	5.0	700	1,000	0.04	4.3
19			新川中央橋	0.19	32*	45,000	530	190*	33*	19	21	0.63*	28*	2,100*	1,200*	0.07	10
20	第一新川橋		0.065	9.3	34,000	480	87	10	81	10	0.10	0.54	220	480	<0.02	3.2	
		$\bar{x}$	0.14	13	35,000	630	110	16	26	17	0.22	11	800	570	—	4.5	
		S.D.	0.14	10	8,600	170	45	6.7	19	5.6	0.13	19	590	290	—	2.1	
		C.V. (%)	100	76	24	26	40	41	73	32	59	170	73	50	—	46	

\* 「対照値+3 S.D.」以上の数値。

表2 札幌市内河川底質中の重金属等の濃度相関マトリックス

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	1.00																			
2	0.31	1.00																		
3	0.31	0.42	1.00																	
4	0.54	0.24	0.31	1.00																
5	0.45	0.37	0.43	0.43	1.00															
6	0.24	0.37	0.43	0.27	0.39	1.00														
7	0.28	0.40	0.51	0.42	0.30	0.62	1.00													
8	0.21	0.31	0.42	0.33	0.51	0.42	0.40	1.00												
9	0.27	0.34	0.27	0.24	0.42	0.42	0.36	0.25	1.00											
10	0.25	0.30	0.22	0.43	0.27	0.36	0.42	0.31	0.40	1.00										
11	0.24	0.39	0.34	0.51	0.28	0.43	0.37	0.34	0.34	0.37	1.00									
12	0.30	0.28	0.24	0.31	0.33	0.40	0.25	0.34	0.24	0.37	0.48	1.00								
13	0.25	0.27	0.33	0.40	0.39	0.28	0.27	0.39	0.21	0.25	0.39	0.24	1.00							
14	0.18	0.21	0.24	0.30	0.33	0.21	0.19	0.33	0.18	0.25	0.19	0.12	0.37	1.00						
15	0.24	0.27	0.34	0.48	0.39	0.30	0.31	0.45	0.24	0.25	0.39	0.25	0.78	0.42	1.00					
16	0.36	0.28	0.36	0.28	0.34	0.27	0.19	0.21	0.19	0.18	0.19	0.21	0.34	0.33	0.34	1.00				
17	0.36	0.27	0.66	0.40	0.33	0.27	0.34	0.39	0.24	0.25	0.31	0.31	0.50	0.36	0.42	0.42	1.00			
18	0.28	0.25	0.48	0.27	0.37	0.30	0.33	0.45	0.22	0.19	0.22	0.24	0.31	0.28	0.30	0.50	0.53	1.00		
19	0.24	0.13	0.27	0.40	0.24	0.16	0.25	0.31	0.13	0.22	0.27	0.25	0.37	0.62	0.48	0.24	0.45	0.27	1.00	
20	0.28	0.42	0.60	0.28	0.39	0.36	0.24	0.25	0.24	0.16	0.25	0.16	0.46	0.21	0.34	0.34	0.39	0.31	0.18	1.00

M=15の範囲内にあるものを全体の個数で除して相関数を求め、これから各地点間相互の濃度相関マトリックスを作成した。

結果は表2のとおりである。

2-2-2 対照値の算出

村上ら<sup>3)</sup>の方法に従って、前項で作成した濃度相関マトリックスから、底質を評価するための基準値である対照値を算出した。

すなわち、他の多くの地点と類似性のある地点はその地域を代表するものとの考えに基づき代表調査地点を選出し、それらの平均値を対照値とした。

類似性の判定は、図2の相関数の累積度数分布

から行うが、このグラフの累積度数(%)はそのまま危険率を表わしており、例えば10%の相関数は0.46であり、これ以上の相関数を示した地点間には10%の危険率で類似性があったと判定した。

以下手順を示すと、図2から各危険率の相関数値を求め、各地点ごとに表2からそれぞれの危険率で、ある地点が他の何個の地点と類似しているかを調べ(表3)、x%の危険率での類似地点数をyとして最小二乗法で一次回帰直線を求める。結果は表4のとおりである。

ここで、y切片aが正の値の地点は大部分の地点と平均的に類似し、危険率が0であっても確率的には類似地点が存在することを示している。

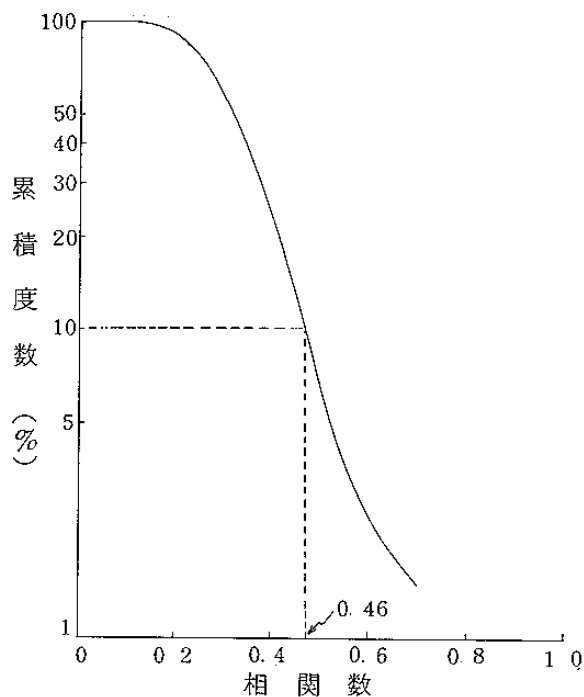


図2 相関数の累積度数分布

表3 各危険率における他地点との類似

No.	危険率 (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	1	2	2	4	4	7	11	13	17
2	0	2	4	6	7	10	15	16	17
3	4	8	8	9	12	14	16	16	19
4	3	6	9	9	10	13	17	17	19
5	1	5	9	11	15	16	18	18	19
6	1	5	7	10	10	12	16	16	17
7	2	4	6	8	10	12	14	16	17
8	1	5	8	8	12	15	15	17	17
9	0	2	3	4	6	6	8	9	15
10	0	2	3	7	7	9	9	10	17
11	2	3	6	8	11	12	14	15	17
12	1	1	2	3	5	8	9	12	16
13	3	3	7	9	11	12	15	17	18
14	1	2	2	4	7	8	9	10	11
15	3	6	8	8	11	14	15	17	19
16	1	2	2	4	9	9	11	12	13
17	3	6	9	11	13	15	17	18	19
18	3	4	4	5	6	10	13	15	18
19	2	3	4	5	5	6	9	11	15
20	2	3	5	6	8	9	11	13	15

表4 最小二乗法による代表調査地点の選択

No.	a	b	r
1	-3.05	0.19	0.95
2	-2.77	0.22	0.98
3	3.02	0.17	0.98
4	1.69	0.19	0.98
5	1.27	0.22	0.96
6	0.69	0.19	0.97
7	0.22	0.19	0.99
8	0.80	0.20	0.97
9	-1.86	0.15	0.95
10	-1.72	0.17	0.95
11	0.11	0.19	0.99
12	-3.00	0.18	0.96
13	0.47	0.20	0.99
14	-0.83	0.13	0.98
15	1.47	0.19	0.99
16	-1.41	0.16	0.97
17	2.33	0.20	0.98
18	-1.00	0.19	0.95
19	-0.58	0.14	0.94
20	-0.08	0.16	0.99

そこで、 $a \geq 1$  の基準で代表調査地点を選出し (表5)、その平均値を対照値とした。

表5 代表調査地点

No.	地点名	水系名
3	北の沢橋	豊平川
4	東橋	豊平川
5	望月寒鉄北橋	豊平川
15	伏籠橋	茨戸川
17	八軒橋	新川

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 対照値による評価

対照値は表6のとおりである。

表6 河川底質の対照値

項目	濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	S.D. ( $\mu\text{g/g}$ )	C.V. (%)
Hg	0.085	0.045	52
As	12	6.6	55
Fe	37,000	7,800	21
Mn	670	160	23
Zn	96	10	10
Cu	15	1.8	12
Ni	24	2.3	95
Pb	14	4.1	29
Cd	0.18	0.06	33
MBAS	6.6	4.6	69
T-N	610	300	49
T-P	520	240	46

対照値を算出した表5の代表調査地点は、同一水系に偏在していないこと、その分析値は多田ら<sup>9)</sup>が行った全国の91の一級河川における上流部の底質中の重金属の分析値、Cu  $23\mu\text{g/g}$ 、Zn  $72\mu\text{g/g}$ 、Pb  $17\mu\text{g/g}$ 、Cd  $0.46\mu\text{g/g}$ 、Ni  $14\mu\text{g/g}$ 、Hg  $0.14\mu\text{g/g}$ に近いことなどから、人為的影響は少ないといえる。

この対照値は今後の札幌市内河川底質調査の指標になり得ると考える。

表1に、各調査地点について「対照値+3S.D.」以上の数値を\*で示した。

ここで、「対照値+3S.D.」以上の項目が多く出現する地点は何らかの影響を受けている特異な地点であると考えられるので、それらのうち代表的な2地点について以下で検討した。

##### (1) №1 砥山ダム

本地点はHg、As、Cu、Pbの濃度が高いが、これは上流に我が国有数の金属鉱山と温泉を有し

ているので、上流からの汚染物質の流下堆積によるところが大きいためであろう。

また、この地点はダムにせき止められて流速が急に低下するためか、重金属を吸着しやすい $74\mu$ 以下の微細粒子が41%と多いのも一因と考える。

##### (2) №14 旧発寒川

この地点はMBAS、T-N、T-P、As、Zn及びCdが高い。本河川は公共下水道の整備が進みつつあるものの、流域の人口増加に起因する生活関連排水がいまだ汚濁源として大きな比重を占めているところから、MBASなどの有機性汚濁が進んでいると考える。

#### 3-2 底質間の類似性

濃度相関マトリックスから茨戸川水系と新川水系について、同一水系の比較的近接した調査地点間における類似性を検討した。

##### (1) 茨戸川水系

最下流の№16茨戸橋は、上流にある№15伏籠橋との相関が0.34と低い。

そこで、本川に流入する2支川との相関をみると、0.33、0.34と同様に類似性は低い(表7)。

№16地点は、下流の茨戸川からの逆流、停滞現象がたびたびみられ、底質の挙動が複雑なことから、上流からの流下に伴う底質を反映していないものと推定した。

##### (2) 新川水系

本川は、琴似川と発寒川が合流し形成されている。中流の№19地点は、発寒川の№17地点との類似性が比較的高かった。

これに対し、下流の№20地点は近傍上流の№19地点との類似性が0.18と極めて低く、また№17地点とも比較的低い類似性しか示さなかった(表8)。これは、№19と№20の両地点間に、過去、Au、Ag、Cuなどを産出する鉱山があり、現在も処理水が流入していることから、その影響を受けていることも考えられるので、今後詳細な調査を行う必要がある。

表7 茨戸川水系の濃度相関マトリックス

No.	13	14	15	16
13			○	
14	0.37		△	
15	0.78	0.42		
16	0.34	0.33	0.34	

表8 新川水系の濃度相関マトリックス

No.	17	18	19	20
17		○	△	□
18	0.53			
19	0.45	0.27		
20	0.39	0.31	0.18	

- ：10%の危険率で類似
- △：20%の危険率で類似
- ：30%の危険率で類似

#### 4. 結 語

(1) 札幌市内の主要河川の底質中の重金属等の濃度を調査し、調査結果を濃度相関マトリックス法により解析し、河川底質の汚染指標としての対照値を算出した。

この対照値をもとに、汚染を受けているとみられる特異地点を選出し、その原因を推定した。

(2) 濃度相関マトリックスから、比較的近接した同一水系の調査地点間における類似性を判定した。

なお、本調査は調査地点数が20と少ないため、ある程度の推察はできたが、まだ多くの未解明な点があり、今後その原因究明及び経年変化などを調査していきたい。

#### 5. 文 献

- 1) O. U. Anders: Anal. Chem., 44, 1930 ~ 1934(1972)
- 2) 木羽敏泰, 寺田喜久雄, 本浄高治, 松本 健, 鮎野 清: 分析化学, 24, 18~25 (1975)
- 3) 村上 剛, 貴田晶子, 中井美代子, 松永昭二: 衛生化学, 21, 275 ~ 282 (1975)
- 4) 本浄高治: 温泉工学会誌, 16(2), 51~56 (1982)
- 5) 大森 茂, 中島純夫, 山下 悟, 鈴木寿一, 湯浅正和, 小林 毅, 横田秀幸, 川瀬洋三, 市川修三, 高杉信男: 札幌市衛研年報, 9, 91~97, (1982)
- 6) 環境庁水質保全局編: 底質調査方法 (1975)
- 7) 日本下水道協会編: 下水試験方法, 168 ~ 171 (1974)
- 8) 土壤養分測定法委員会編: 土壤養分分析法, 養賢堂 (1978)
- 9) 多田 史, 小田仁美, 立川春樹, 鈴木静夫: 衛生化学, 24, 65~70 (1978)