

渡良瀬川流域における重金属及び  
放射性セシウムの環境動態

平成 26 年 3 月

群馬大学大学院  
工学研究科 物質創製工学専攻  
博士後期課程  
環境科学研究室

齋 藤 陽 一

## 目 次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 渡良瀬川の地理的概況	2
1.3 足尾鉍毒事件	5
1.4 渡良瀬川上流域の概況	6
1.5 渡良瀬川の水質的視点からの歴史	9
1.5.1 鉍毒問題発生以前の渡良瀬川	9
1.5.2 鉍毒問題の漁業への影響	13
1.5.3 流水を扱った最初の水質試験成績書	15
1.5.4 渡良瀬川沿岸被害原因調査に関する農科大学の報告	17
1.5.5 明治後期から大正，昭和初期の水質	22
1.5.6 戦後における渡良瀬川水質保全への取り組み	24
1.5.7 渡良瀬川水質調査報告書	26
1.5.8 草木ダム水質調査委員会報告書	29
1.5.9 水道水源としての水質調査及び水質保全対策	31
1.5.10 公害防止協定の締結	33
1.6 本論文の目的と構成	35
参考文献	38
第 2 章 1970 年から 2010 年の渡良瀬川河川水の銅及び ヒ素と濁度との関係	40
2.1 はじめに	40
2.2 方法	42

2.2.1	採水地点及び時刻	42
2.2.2	濁度, 銅, ヒ素の分析方法	42
2.3	結果と考察	44
2.3.1	濁度と銅との関係	44
2.3.2	濁度とヒ素との関係	47
2.3.3	近似式及び銅とヒ素濃度のバックグラウンド値	50
2.3.4	銅及びヒ素濃度の平均値と最大値の経年変移	53
2.3.5	銅及びヒ素の頻度分布	56
2.3.6	原水濁度 10 度及び 20 度超過日数の変移	58
2.4	まとめ	60
	参考文献	61

第 3 章	1971 年から 2011 年の渡良瀬川河川水の高濁度時における濁度, 懸濁物質及び重金属濃度の推移	62
3.1	はじめに	62
3.2	研究方法	65
3.2.1	採水地点及び方法	65
3.2.2	試料の前処理	65
3.2.3	各項目の試験方法	65
3.3	結果及び考察	66
3.3.1	1971 年から 2011 年までの渡良瀬川の 高濁度発生状況	66
3.3.2	高濁度時における濁度と SS の関係	69
3.3.3	原水濁度当たりの銅, 亜鉛, ヒ素及び鉛の濃度の年代別比較	71
3.3.4	高濁度時における濁度と重金属濃度の関係	74

3.3.4.1 濁度と銅濃度との関係	76
3.3.4.2 濁度と亜鉛濃度との関係	78
3.3.4.3 濁度とヒ素濃度との関係	80
3.3.4.4 濁度と鉛濃度との関係	83
3.4 まとめ	85
参考文献	87

第4章 逐次抽出試験及び溶出試験による浄水処理 発生土中の放射性セシウムの安定性に関する評価	89
4.1 はじめに	89
4.2 実験方法	90
4.2.1 放射性セシウム及び重金属イオンの測定	90
4.2.2 溶出試験	90
4.2.3 放射性セシウムの化学形態別分析	91
4.3 結果及び考察	92
4.3.1 検出限界値	92
4.3.2 発生土中の放射性セシウムの経時変化と 原水濁度との関係	95
4.3.3 取水口上流域における渡良瀬川本川及び 支川底質の放射性セシウム濃度	98
4.3.4 溶出試験結果	101
4.3.5 逐次抽出試験によるセシウム及び重金属の 化学形態別分析	104
4.3.6 放射性セシウムの溶出可容量の推定	110
4.4 まとめ	113
参考文献	115

第 5 章 総括	117
英文要旨	120
謝辞	

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

これまで人類は弛まぬ努力により目覚ましい発展を遂げてきた。18世紀半ばから起こった、鉄と石炭の革命といわれる産業革命は人類の生活を激変させた。それまでの農業中心の社会から工業中心の社会へと変革を遂げ、産業の機械化が進展した。このような文明の発展に伴い、我々の生活水準も急速に向上するが、反面豊かな自然環境も急速に失われた。産業革命の初期、石炭による高炉製鉄法が確立されるまでの時代は、木炭が製鉄に使用され、イギリスだけでなくヨーロッパ全土の森林が破壊された。

一方、我が国に目を転じた時、明治の時代を迎え、ひと足遅れに西洋文明の洗礼を受けた日本では、巨大な欧米諸国に呑み込まれる危機感から、全力を挙げて工業化を推進した。とりわけ輸出品目として外貨獲得源の重要品目の一つであった銅は、近代化を進める殖産興業の中樞を占めていた。江戸期の末には休止状態にあった足尾銅山においても、明治期になり古河市兵衛の経営に移ってから、新技術の導入により富鉱が相次いで発見され、1885年（明治17年）には日本一の銅山に成長している。しかし、この急激な成長過程では、市民の生活よりも国家の利益が優先され、渡良瀬川沿岸のみならず全国各地で鉱山の廃水等に由来した重金属類による農用地汚染が原因と考えられる、多くの悲劇が生まれている。それらの中の象徴的な一つに足尾鉱毒事件があり、その舞台となる渡良瀬川は「日本の公害問題の原点」と称され、今に続く環境問題の原型となっている<sup>1)2)3)</sup>。

この足尾鉱毒事件は発生から今日まで130年以上の歴史を経過した。1973年足尾における銅鉱石の採掘が完全に終了して既に40年、その後につけられた輸入鉱石を用いての精錬も1990年には終了し25年が経過した。しかし、この鉱山の操業の歴史の中で鉱滓、排気ガスあるいは鉱山廃水など様々な形態で発生源から環境中に放出された汚染物質は、堆積物質あるいは降下物質として土壌

に捕捉され、今日においても渡良瀬川水源域に不安定な形態で蓄積され、降雨時などに徐々に流出してきている。

本研究は、桐生市水道局が水道水の水質管理という視点で、1967年から取り組んできた、十数項目の水質試験結果の中から、上流鉦山と密接な関係にある、渡良瀬川の銅及びヒ素などの重金属類についての継続的な検査結果について、統計学的方法を用いて解析し考察した。そしてその経年的な水質変移と現状水質を把握することにより、足尾鉦山がもたらした渡良瀬川の環境汚染の影響と継続性を評価した。

過去の公害事件には、現在、そしてこれから発生する様々な環境問題を解決するために生かすことが出来る多くの教訓やヒントが包含されている。2011年3月の福島第一原子力発電所事故による放射能汚染についても、規模や汚染経路の違いはあれ、渡良瀬川水源に対する、広範囲におよぶ汚染形態の類似性から汚染の共通性は十分に予測される。そのため、汚染の出発点となる、今日の水源地から取水口までの流域における放射性セシウムの現状把握は、今後の水源環境の放射能汚染予測のみならず、重金属類の汚染メカニズムを解明する上でも重要な役割を果たすものと考え、本研究の中に加えた。

なお、渡良瀬川の水質を議論する上で渡良瀬川の水質的視点からの歴史を考察することは、本研究の位置付けを示すうえで不可欠であることから、渡良瀬川に関する文献を調査し、過去の水質と関連する記録である魚類の棲息状況や水質試験結果を年代順に示し、今日の渡良瀬川を論ずる上での参照とした。

## 1.2 渡良瀬川の地理的概況

渡良瀬川は Fig. 1.1 に示すように、群馬、栃木の県境にある皇海山 (2143m) に源を発し、半月山 (1753m) に発する久蔵沢、庚申山 (1892m) に発する仁田元沢と合流した後、足尾山塊の多くの支川を合わせ、溪谷を西南に向けて貫流し群馬県に入る。そこからは赤城山 (主峰黒檜岳 1828m) の東側溪谷に沿って流

れ、群馬県みどり市東町、同桐生市黒保根町の支川を合流しながら、みどり市大間々町に至る。ここで平地に出た渡良瀬川は、東南に向けて大きく流れを転じ、群馬県桐生市、栃木県足利市など、かつての日本有数の機業地を流下し、群馬県館林市と栃木県佐野市の間を通り、栃木県栃木市藤岡町、茨城県古河市を経て利根川に合流する。その全長は 107.6 km、流域面積 2621 km<sup>2</sup> は利根川第一の支川である。この間、桐生川、松田川、袋川、才川、矢場川、秋山川、思川などを合流している<sup>4)</sup>。

足尾銅山のある渡良瀬川源流部の地質は、古生層を中心に石英斑岩、花崗岩が広く分布しているが、足尾の北西部を中心に足尾流紋岩と呼ばれているものが、直径 3~4 km の円状の地域に分布している。鉾山で採掘されている鉾石は主としてこの流紋岩中に存在している<sup>5)</sup>。



### 1.3 足尾鉍毒事件

江戸時代の初め 1610 年に発見された足尾銅山は、幕府直轄の直山(じきやま)として、1684 年には 1500 トンの生産量を誇り、“足尾千軒”と呼ばれる賑わいを示した。最盛期には算出する銅が江戸幕府による輸出量の 20%を占めている。しかし、江戸期の生産は 1684 年をピークに減少に転じ、1817 年には休止状態となっていた。活動の再開は明治期になってからで、とくに 1877 年、古河市兵衛の経営に移ってからは直利(なおり)と呼ばれる富鉍が相次いで発見され、一気に国の産業を背負う鉍山となる。時代は日清戦争(1894 年)、日露戦争(1904 年)へ向け日本の工業化が推進された最中であつた。“銅は国家なり”と言われた国際情勢のなか、古河による足尾銅山の実産量は東洋一を誇るまでになった。

環境に異変が現れるのは 1885 年前後で、新技術を導入して生産量が激増しはじめるのとほぼ同時期、まず周囲の山林の荒廃が目立つようになった。次いで渡良瀬川で大量の鮎が変死するという現象が起きた。この後渡良瀬川沿岸の農業・水産業など下流住民の生活に対する被害は増大し、1890 年(明治 23 年)の大洪水では、鉍滓が大量に流下して「農作物収穫皆無」という大被害を及ぼす。また、1896 年の洪水では、栃木、群馬、埼玉、茨城、千葉及び東京の一府五県 46000 町歩に鉍毒被害は及んだ。1891 年から栃木県選出代議士田中正造が国会においてこの問題を解決すべく質問を繰り返すが、国家権力の前に目的を達成できず、1901 年(明治 34 年)国会議員を辞職し、明治天皇に鉍山操業停止の直訴を企て拘束される事件が起きている。また、農民側は「押し出し」と呼ばれた、大挙上京請願戦術などを行い、大きな社会問題となった。政府は第一次鉍毒調査会を設置し、1897 年鉍山側に 37 項目の鉍毒予防工事命令を下すとともに、鉍毒被害民に地租の減免だけを行った。予防工事は不完全だったため被害は続き、翌 1898 年にも 2 月、9 月と「押し出し」を行うが効果なく、ついに 1900 年 3 月に 4 度目の「押し出し」を決行するが、途中で農民の指導者が多数検挙されるという事件「川俣事件」が起これ、農民の声はしだいに押さえ込まれてしま

った。以降日本は戦争の時代へと突入し、国策である銅の増産に協力しない者は非国民であるという主張がされるようになり、鉱毒反対運動はしだいに潜在化し、問題の解決の動きは戦後を待つこととなる<sup>1)2)3)</sup>。

#### 1.4 渡良瀬川上流域の概況

渡良瀬川は古くから足尾銅山に起因する銅による農業被害が大きな社会問題とされてきた。そのため、公害の発生源となってきた上流の鉱山側及び下流の流域住民側とも様々な水質保全対策を講じてきた。1968年には当時の経済企画庁告示により、農業用水としての取水がはじまる山田郡大間々町（現みどり市大間々町）高津戸より上流の渡良瀬川は指定水域とされ、その高津戸地点における銅含量について、かんがい期（5月11日から9月30日までの143日間）算術平均0.06 mg/L以下と規制された。また、1976年7月30日には群馬県、桐生市及び太田市と古河鉱業㈱（現古河機械金属）との間に公害防止協定が締結され、当該協定に基づき1978年6月15日協定細目が締結された。

この協定細目により、これまでの農業被害に主眼を置いてきた銅以外の重金属についてもより厳しい上乗せ排水基準が事業所側に課された。具体的には、亜鉛3.5 mg/L、鉛0.7 mg/L、カドミウム0.07 mg/L、ヒ素0.35 mg/Lという水質汚濁防止法の排水基準の7割値が上乗せ基準として課された。さらに銅については栃木県条例第6号（1972年3月28日）により制定の上乗せ基準1.3mg/Lの7割値、0.91 mg/Lが課されている。なお、この協定値は水質汚濁防止法の改正毎に見直され今日も運用されている。さらに、桐生市の上流約25 kmにはFig. 1.2に示すように1976年3月に草木ダム（有効貯水量50,500,000 m<sup>3</sup>）が完成し、貯水を開始したことにより大きな流況の変化が生じている。

一方、足尾銅山は1972年採掘を中止し、1989年頃までは他山鉱、故鉱の精錬のみを行い、それ以降は完全に活動を停止している。現在は鉱山施設の除害工事、堆積場の覆土植栽工事、精錬カラミの搬出、坑道からの流出水の処理などが行なわれている。また、亜硫酸ガスにより裸地化した山は国及び県の大規模

な治山緑化事業に加え，市民ボランティアの協力などにより緑の復元化が盛んに進められている。

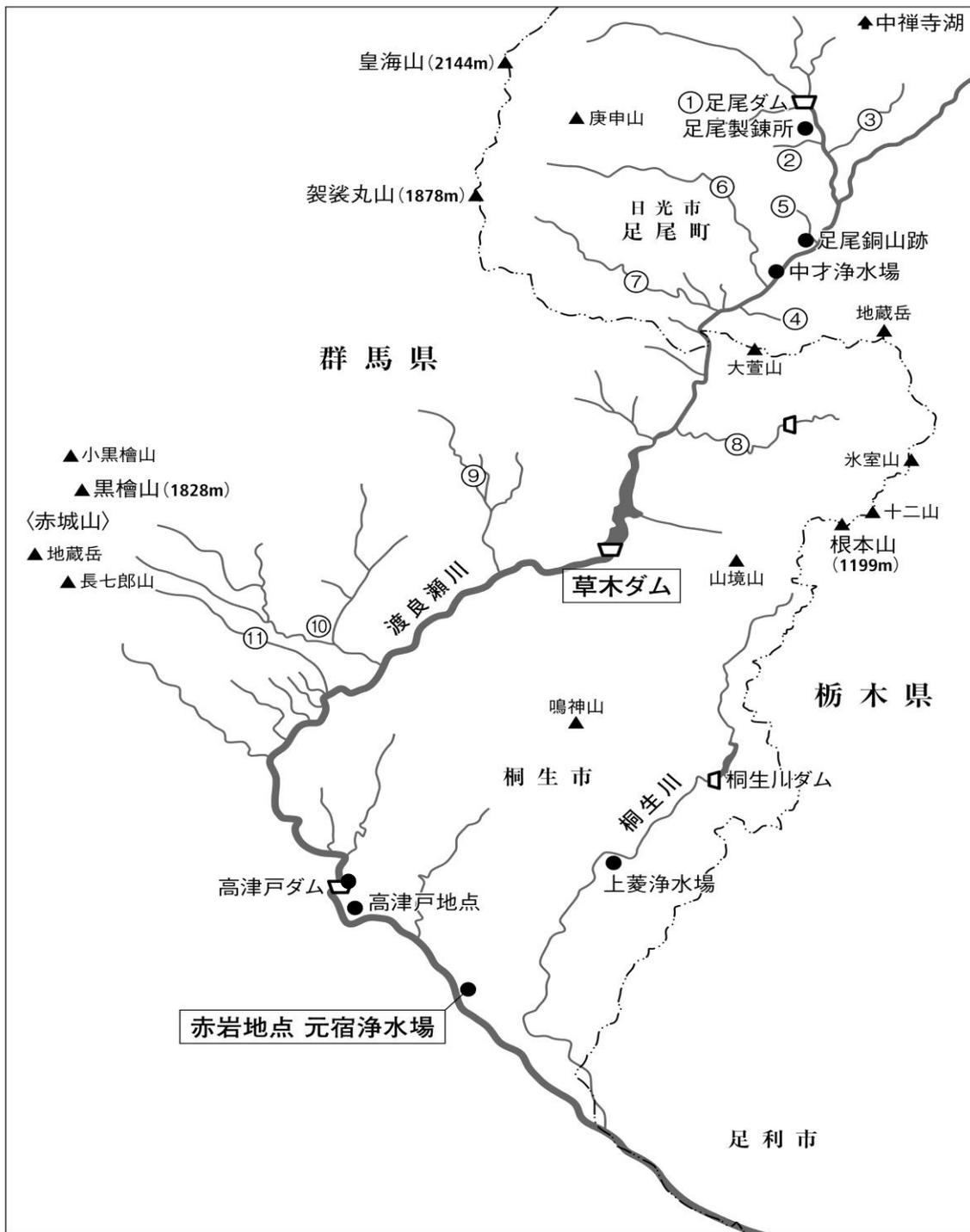


Fig. 1.2 渡良瀬川上流域の概念図

- \* 支川名 ①足尾ダム (三川ダム) ②出川 ③神子内川 ④内ノ籠川 ⑤渋川 ⑥庚申川  
 ⑦餅ヶ瀬川 ⑧黒坂石川 ⑨小中川 ⑩小黒川 ⑪川口川

## 1.5 渡良瀬川の水質的視点からの歴史

### 1.5.1 鉍毒問題発生以前の渡良瀬川

足尾山塊に源を発する渡良瀬川を「日本の公害問題の原点」とした、「足尾鉍毒事件」は、日本の近代化のための諸制度及び近代技術の導入を契機として、世界史とかかわる政治的、経済的な背景のもとに起きた事件である。そして1894年（明治27年）の日清戦争に伴う鉍毒被害の激化が、田中正造を指導者とする鉍毒反対闘争を生み、足尾鉍毒問題は明治期後半における最大の社会問題となった。これは、上流の古河鉍業足尾銅山より排出された銅やカドミウムなどの重金属が下流の農地や農作物に被害を与えたことによるものであり、我が国の近代における産業活動による環境汚染の最初の例である。

渡良瀬川鉍毒被害の記録としては、江戸期の1680年を中心とする足尾銅山の最盛期、下流の古河領で、鮭のわずかな被害をとらえて流域住民が鮭の漁業権を奪還した事実を、一片の資料から確認することが出来る。

下野国都賀郡底谷村の「村指出諸色書上帳」（1740年）のなかに「渡良瀬川ニテ鮭漁仕り候得共足尾銅山出来候以降鮭取り方少々ニ相成」とあり、18世紀半ばに足尾銅山創業の影響で鮭漁が減少したことが報告されている。このことから一時期ではあったが、足尾銅山の江戸時代の最盛期には、渡良瀬川の鮭が減少した徴候はあったことが記録として残されている<sup>6)7)</sup>。

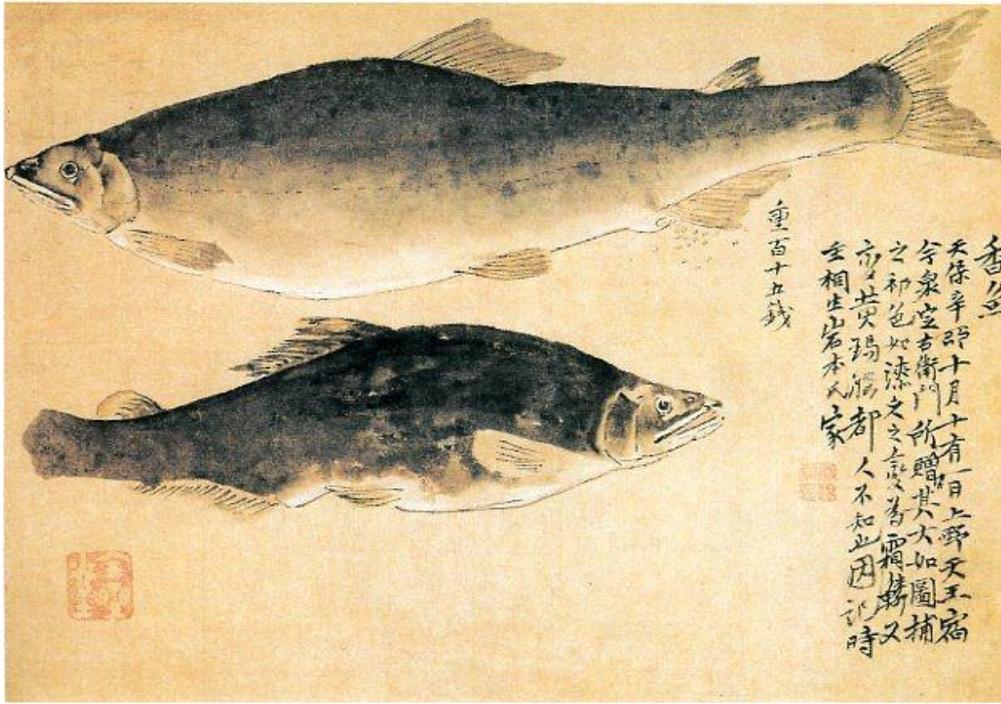
一方、天保2年（1831）江戸末期を代表する蘭学者であり画家であった渡辺崋山が桐生地方を旅した記録である、「毛武遊記」の中の一節に次の記述がある。

「天王宿定右衛門方より鮎来る、予のためかこいて今日に及、盥（たらい）よりいだし見るに其大一尺四五寸重量百四五十目、驚きたり、写真す、此昼飯に塩焼として食らふ、美味一尾つくす、真に可記也。」これは天王宿（現桐生市相生町）において、定右衛門より大きき一尺四五寸（42～45 cm）、重さ百四五十目（525～562 g）という巨大な鮎を馳走された時のことを記したものであるが、このような鮎が渡良瀬川で捕れたということであり、当時の渡良瀬川は鮎の生

育環境として理想的であったことが推測される記録である。なお、渡辺華山はよほどこの鮎の大きさに驚いたのか、「紙本着色大鮎写生図」(Fig.1.3)として残している<sup>8)</sup>。

明治期に入っの記録としては、1876(明治9)年の群馬県山田郡四カ村における鮎の年産史料(Table 1.1)としての記録が残されている。鮎の漁獲高は年産額が100万2,000尾を数えており(山田郡村誌 1877年頃)<sup>9)</sup>、鉍毒問題が社会の表面に浮かび出なかつた頃の渡良瀬川の豊かな魚族棲息状況を示している。これら鮎や鮭という環境汚染に対する感受性の高い魚類の棲息状況史料は、足尾銅山の鉍毒被害に対する科学的な調査が行われる以前の、渡良瀬川の水質を推測する上で貴重な資料といえる。

なお、近年様々な施策により渡良瀬川の水質が恢復され、遊漁としての渡良瀬川鮎釣りが盛況となるが、同地域を所管する両毛漁協の記録では、最盛期であった昭和50年代においても稚鮎の最大放流量は約200万尾(3g稚魚6000kg)と報告されており、明治初期の資料が示す天然遡上鮎の漁獲高と比較するとき、往時の渡良瀬川の豊かさを再確認することが出来る。



渡辺崋山展図録より

Fig. 1.3 渡辺崋山筆「香魚図」

Table 1.1 山田郡村誌に記された鮎の年産額（1876）<sup>9)</sup>

町村名	年産額
大間々町 撥滝	80 万尾
桐原村	3 万尾
広沢村	3 万尾
一本木村	3 千尾
只上村	5 千尾
市場村	8 千尾
境野村	12 万 6 千尾
合計	100 万 2 千尾

### 1.5.2 鉍毒問題の漁業への影響

明治期最大の社会問題であった「渡良瀬川鉍毒事件」は1877（明治10）年に足尾銅山が古河市兵衛の経営になり、大富鉍の相次ぐ開発と設備の近代化による鉍山の発展に伴い顕在化してきた。汚濁の実態はまずこの河川の漁業に表れてきた。1880（明治13）年、栃木県令 藤川為親により「渡良瀬川の魚類は毒あるによって食用・販売を禁止」の県令が出されている<sup>10)</sup>。また、1882（明治15）年頃より鮎やその他の魚影が減少し始め、1884～1885（明治17～18）年頃には魚類がほとんど絶えたといわれている。この事実を物語る記録としては、1881年から1889年までの、安蘇、足利、梁田3郡の渡良瀬川沿岸漁民の就業人口の推移を示した統計資料が残されている。Table 1.2 に示すように1881（明治14）年に渡良瀬川沿岸の3郡内の魚民の数が2773人であったものが、僅か8年後の1889（明治22）年には3分の1以下まで減少している。殊に足利梁田両郡では、10分の1以下まで減少している。この時期の渡良瀬川沿岸で大きな産業構造の変化が起きたことは考えにくいことから、渡良瀬川の水質に大きな変化が生じたことが伺われる<sup>11)</sup>。

Table 1.2 渡良瀬川沿岸漁民の推移<sup>1)</sup>

年代	安蘇郡 (人)	足利梁田両郡(人)	総計 (人)
1881 (明治 14 年)	1090	1683	2773
1882	1070	1427	2497
1883	1040	1164	1204
1884	1265	800	2065
1885	1097	501	1598
1886	849	325	1174
1887	771	289	1060
1889(明治 22 年)	620	168	788

(足利・梁田両郡は現在足利市，梁田郡は佐野市)

### 1.5.3 流水を扱った最初の水質試験成績書

渡良瀬川の魚類の絶滅的な現象という状況の中、栃木県足利郡毛野村、同郡吾妻村、梁田郡梁田村の3村の有志者が私費を投じ、毛野村の早川忠吾が代表として、1890（明治23）年10月栃木県立宇都宮病院調剤局に渡良瀬川の流水を持参し、試験を依頼した記録が残されている。この試験結果は、Table 1.3 に示すように、同年10月14日付で調剤局長大沢駒之助により成績書として報告されている。検査結果としては、濃度を数値化し表示されていないために客観性に乏しい部分も多く、評価し難い部分は残るものの、水質検査成績書には「右の成績に依れば本水は亜硝酸、銅、安謨尼亞等を含むに付飲用に適し難きものと認定す。」と報告されており、渡良瀬川の水質は衛生上飲用不適であることをはっきりと指示していることが分かる。なお、この報告書は渡良瀬川の流水を取り扱った水質試験成績書としては最初の記録となっている<sup>12)</sup>。

Table 1.3 栃木県立宇都宮病院調剤局による検査成績書<sup>12)</sup>

(採水地点：足利郡毛野村大字北猿田渡船場上，1890年10月14日)

検査項目	結果
清濁	無色無臭透明
反応	中性
炭酸	少量
硫酸	中量
格児魯	少量
亜硝酸	痕跡
硝酸	痕跡
石灰	中量
麻倔涅失亜	少量
安謨尼亞	少量
有機質	中量
銅	痕跡
鉄	痕跡
混和物	中量

\* 格児魯：クロール(Cl)，麻倔涅失亜：マグネシア (MgO) ，

安謨尼亞：アンモニア (NH<sub>3</sub>)

#### 1.5.4 渡良瀬川沿岸被害原因調査に関する農科大学の報告

1890（明治 23）年，渡良瀬川流域は台風による大洪水に見舞われ，泥海と化し，流域の農地及び作物は甚大な被害を受けた．その程度が過去の洪水によるものに比し，格段に大きなものであったことから，被害農民は町村へ，町村は郡へ，更に県へと，救済，免租の請願を行うと共に，原因は足尾銅山にあるとして，その究明が訴えられた．群馬県と栃木県は被害農民の強い要請を受け，その被害の原因及び対策について，農科大学（現東京大学農学部）に研究を依頼した．この研究は「渡良瀬川沿岸耕地不毛ノ原因及び除害法ニ関スル研究ノ成績」と題して報告されたが，同大学，古在由直助教授と長岡宗好助教授によって行われたことから，その報告書は「古在・長岡報告」と呼ばれている．この報告は，渡良瀬川流域についての最初の科学的な研究であると同時に，栃木県から群馬県に及ぶ広範囲な流域農地の土壌分析と渡良瀬川の上流域から下流域までの流水及び足尾工業所の排水について分析したもので歴史的な価値が高い．そしてこの試験結果を基に，この流域の農業被害は銅によるものであることが明らかになるとともに，原因は上流の足尾銅鉱山と断定された．Table 1.4～1.7に研究報告書の一部ではあるが，栃木県及び群馬県における土壌種別の作物の収穫状態及び，酸化銅と硫酸の土壌分析の結果表並びに渡良瀬川の桐生地域より上流地域の流水分析結果と足尾工業所からの排水についての検査結果を示す．なお，表中の希酢酸可溶銅の分析方法は，風乾土 50g をとり，5%酢酸 100ml を加え冷所に 24 時間放置した後ろ過し，ろ液中の銅を定量し，酸化銅に換算したものである．また，採集の場所については，原文のまま記載した<sup>13)14)15)16)</sup>．

Table 1.4 土壤中の銅，硫酸濃度と作物の収穫状況（栃木県）<sup>13)14)15)</sup>

試料 番号	採集の場所	土壌種	作物の収穫 状況	希酢酸可 溶 CuO (%)	全 CuO (%)	硫酸 (SO <sub>3</sub> ) (%)
1	足利郡吾妻村羽田 字沖の谷野村某	水田表土	稲皆無	0.053	0.090	—
2	同	同	稲普通	0.006	0.035	0.064
3	同大字高橋字新川木村某	畑地表土	麻	0.036	—	—
4	同大字下羽田字新田岡部某	同	小麦皆無	0.056	0.228	—
5	同	畑地下層地	—	0.014	0.074	—
6	同字落合野村某	畑地表土	大麦皆無	0.068	0.184	—
7	同字小羽田庭田某	同	大麦皆無	0.066	0.224	—
8	同字川端	同	陸稲皆無	0.074	—	—
9	同	同	陸稲皆無	0.067	—	—
10	同	同	陸稲皆無	0.060	—	—
11	足利郡毛野村 大字大久保字上長沼某	水田表土	稲平年の二 割減	0.003	0.040	0.086
12	同島田某	畑地表土	芋皆無	0.024	—	—
13	梁田郡梁田村 大字福富字中沖石原某	同	大麦普通	0	0	—
14	同字埋田岩井田某	同	大麦皆無	0.026	0.129	—
15	同字中沖茂木某	同	大麦一割減	痕跡	0.064	—
16	同字中辻長某	水田	—	0	—	—
17	同大字梁田	畑地	稲普通	0.056	—	—
18	梁田郡久野村 大字野田字深野宮沢某	沈澱土	—	0.042	0.105	0.099
19	安蘇郡植野村 大字船津川字堤外	同	—	0.060	0.234	—
20	同福地某	畑地表土	油菜二割減	0.026	0.069	—
21	同今井某	同	大麦皆無	0.036	0.154	—
22	安蘇郡界村 大字高山字越名某	同	小麦殆通常	0	0.089	—
23	同	沈澱土	—	0.172	0.542	—
24	同字堤向建野某	畑地表土	大麦殆皆無	0.034	0.154	—
25	同	畑地表土	大麦皆無	0.040	0.269	—
26	同字中川	明治 19 年 洪水沈澱土	—	0.016	0.049	—

\* 酢酸可溶 CuO : 風乾土壌 50 g に 5% の稀酢酸 100 立法センチメートルを注ぎ、冷所に 24 時間置き、液分をろ過し、ろ液中の銅分を定量し、酸化銅に換算する。

Table 1.5 土壤中の銅，硫酸濃度と作物の収穫状況（群馬県）<sup>15)</sup>

試料 番号	採集の場所	土壌種	作物の収穫 状態	希酢酸可 溶 CuO (%)	全 CuO (%)	硫酸 (SO <sub>3</sub> ) (%)
1	山田郡相生村	水田表土	皆無	0.022	0.059	—
2	同下新田字清水	表土	普通	—	—	—
3	同大字如来堂下山	沈澱土	—	0.066	—	0.158
4	同	水田表土	皆無	0.084	0.219	—
5	同	〃	〃	0.036	—	—
6	同境野村中通高橋	〃	〃	0.060	0.179	—
7	同中通別府	〃	〃	0.080	—	0.213
8	同字下三堀荒井	〃	〃	0.056	—	—
9	広沢村大字一本木字サクラ	〃	〃	0.026	—	—
10	同	〃	〃	0.050	—	—
11	同	〃	〃	0.074	0.329	—
12	毛里田村大字丸山字七日市	〃	〃	0.062	0.154	—
13	同大字吉沢	〃	〃	0.082	0.110	0.275
14	同吉沢字ゼンミチ	〃	〃	0.066	—	0.203
15	同	水田表土	二割減	0.010		0.067
16	新田郡強戸村大字強戸	〃	皆無	0.022		—
17	同	〃	普通	0.005	0.055	0.069
18	同大島村大字北大島	畑地表土	皆無	0.018		
19	同	〃	普通	0.002		

Table 1.6 渡良瀬川流水の分析結果（1892年2月）（mg/L）<sup>13)14)15)</sup>

試水 番号	全固形物	全鉍物質	酸化銅		硫酸 (SO <sub>3</sub> )	礬土及び 酸化鉄
			溶解態	不溶解態		
1	72.0	60.0	0	0.9	7.6	5.9
2	85.0	72.0	0	皆無	11.0	—
3	82.0	71.0	0	1.4	12.0	5.9
4	87.0	74.0	0	0.2	8.5	—
5	189.0	156.0	痕跡	6.9	14.8	20.9

\*採水地点

試水番号1：群馬県山田郡桐生町渡良瀬川流水

2：同大間々町大字桐原真栄橋下渡良瀬川流水

3：同穴原渡良瀬川流水

4：同南勢多郡東村大字花輪渡良瀬川流水

5：栃木県上都賀郡足尾町渡良瀬川流水

Table 1.7 足尾銅山工業所排水の分析結果（1892年2月）（mg/L）<sup>13)14)15)</sup>

試水 番号	全固形物	全鉍物質	酸化銅		硫酸 (SO <sub>3</sub> )	酸化鉄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	礬土 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
			溶解態	不溶解態			
1	1213.0	1136.0	0.4	53.5	115.0	115.0	11.5
2	7735.0	7685.0	痕跡	129.6	22.0	—	—
3	1438.0	1277.5	3.5	74.4	129.0	147.5	17.5
4	2571.0	2524.0	3.1	102.8	33.0	220.0	7.0
5	5280.0	5231.0	2.9	148.9	—	—	—

\*採水地点

試水番号1：小滝採鉍坑内より流出する水と選鉍所より排出する水との合流

2：大通洞選鉍所排水

3：本山工業所流水の渡良瀬川に合流する所より少し上流

4：本山第二選鉍所排水と小川との合流

5：本山第二選鉍所排水

### 1.5.5 明治後期から大正，昭和初期の水質

1896年（明治29年）渡良瀬川流域は未曾有の大洪水に襲われ，被害地が大惨状を呈し，鉍毒反対運動が激化したことから，拡大する鉍毒問題に対して，政府は1896年第1回鉍毒予防命令を出し，翌年には第2，第3回鉍毒予防命令を出した<sup>17)18)</sup>．この命令を受けて鉍山側は脱硫塔や沈澱池などの予防工事を行っている．その後も予防工事や改修工事は行われたが，当時の技術が不完全であったこともあり，渡良瀬川流域で洪水が起こると鉍毒被害が再発生するという構図は変わることがなかった．その後は日本が戦争の時代に突入する中で積極的な対策が講じられることもなく，戦後まで鉍毒問題は潜在化していくこととなる．

このような状況下，桐生市が上水道布設のために，大正12年（1923年）桐生市元宿地内の渡良瀬川伏流水について，東京市衛生試験所に委嘱して行った水質分析結果が残されているので，これをTable 1.8に示す<sup>19)</sup>．当時の渡良瀬川の水質を知る上の参考資料として，また，当時の分析技術のレベルを知る上で貴重な資料といえる．

Table 1.8 渡良瀬川伏流水の分析結果（1923年）<sup>19)</sup>

色度	0(度)
濁度	3(度)
臭味	異臭味なし
反応	微弱アルカリ性
クロール	3.727(mg/L)
硫酸	微量
硝酸	検出せず
亜硝酸	検出せず
アンモニア	検出せず
全硬度（ドイツ硬度）	2.250(度)
固形物総量	86.000(mg/L)
過マンガン酸カリウム消費量	0.395(mg/L)
細菌聚落数	400(個/cm <sup>3</sup> )

#### 1.5.6 戦後における渡良瀬川水質保全への取り組み

第二次世界大戦の終了後、1950年代後半に始まる高度経済成長に伴い、河川や海域における水質汚濁が急速に進行し、水俣病を引き起こすこととなった有機水銀による水質汚染をはじめ各地で深刻な公害問題が発生した。また、1955年、アメリカ、ソ連の核爆発実験で放射性核種の降下が始まり、環境問題がにわかに重要視されはじめた。1958年12月、江戸川における本州製紙株式会社と漁民の紛争を契機に、「工場排水等の規制に関する法律」と「公共用水域の水質の保全に関する法律」の水質保全2法が制定された<sup>20)</sup>。その後水質保全2法に不備な点が顕在化してきたため、1967年の国会審議を経て、1970年12月25日「水質汚濁防止法」が新たに制定された。この法律により、事業場等から排出される排水に対する濃度による規制が初めて行われるようになった。

一方、渡良瀬川においては1958年、5月30日、足尾銅山の14の堆積場の一つ源五郎堆積場が決壊し、約2000 m<sup>3</sup>の浮遊選鉱汚泥が渡良瀬川に流出し、下流の水田に流入する事故が発生した。この事故が契機となり潜在化していた足尾鉍毒問題が一気に再燃し激しい紛争に発展した<sup>21)</sup>。

1966年9月渡良瀬川の鉍毒問題を審議するため経済企画庁内に水質審議会が設置された。この審議会の第6部会（渡良瀬川部会）の答申に基づき、1968年3月、鉍山施設に対する除害対策、山元の治山治水対策、被害農地における客土事業を進めると共に、Table 1.9 及び 1.10 に示すように、足尾鉍山における銅の排出水の水質基準を1.5ppmと定め、灌漑期間中（5月11日～9月30日）の渡良瀬川農業利水地点（山田郡大間々町高津戸：現みどり市）における流水の銅の平均濃度を0.06ppm以下に維持することが決定された<sup>22)</sup>。

Table 1.9 鉦山から渡良瀬川水域に排出される水の水質基準

\*水質基準の内容

・経済企画庁告示第1号（昭和43年3月22日）

公共用水域の水質の保全に関する法律（昭和33年法律第181号）第7条第1項の規定に基づき、指定水域の指定及び当該指定水域に係る水質基準を次のとおり定め、適用する。

銅（単位1リットルにつきミリグラム）かんがい期平均	適用期間は適用の日
2.4	昭和44年1月1日から昭和44年11月30日
1.5	昭和44年12月1日

備考

1. この表に掲げる銅の数値の検定は、採水直後試料水1000ミリリットルにつき塩酸(1+1)20ミリリットルの割合で加えたものを検水とし、これについて日本工業規格M-0202に掲げる方法によるものとする。
2. かんがい期平均とは5月11日から9月30日までの143日間の水質の算術平均とする。

Table 1.10 水質基準により改善される流水の水質

鉦山排水の水質		高津戸橋地点流水の水質		改善される期日
現況水質	水質基準	現況水質	目標流水の水質	
2.8mg/L	2.4mg/L	0.09mg/L	0.08mg/L	昭和44年1月1日から昭和44年11月30日
2.8mg/L	1.5mg/L	0.09mg/L	0.06mg/L	昭和44年12月1日以降

### 1.5.7 渡良瀬川水質調査報告書

1960年1月から、建設省利根川上流工事事務所、建設省渡良瀬工事事務所及び群馬大学工学部分析化学教室の3者による、渡良瀬川の大規模な水質調査が開始された。採水地点は上流から最下流までの6地点、神戸、高津戸、足利、早田川、藤岡、古河について、月に一度採水を行い、検水は直ちに群馬大学工学部分析化学教室（松田俊治教授）に運ばれ分析された。検査項目は、水温、濁度、pH、全蒸発残留物、溶解性蒸発残留物、懸濁物、EDTA硬度、塩素イオン、硫酸イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン、溶存酸素、化学的酸素要求量、生物学的酸素要求量、銅、鉛、亜鉛、ヒ素及び大腸菌の21項目で、1965年3月まで5年間継続された。これらの検査結果の中から、本論文と関係が深い1960年1月から1964年12月までの銅濃度及びヒ素濃度の年別変化をTable 1.11及び1.12に示す<sup>23)</sup>。

なお、この調査結果は、Table 1.10に示した「渡良瀬川高津戸地点の灌漑期流水基準 0.06mg/L」が制定される以前の高津戸地点の水質を知る上で貴重な資料となる。平均値は1月から12月までの年間平均であるが、この時期高津戸地点ではいずれの年においても0.06mg/Lを大きく超過していることが分かる。また、ヒ素濃度の年別変化の結果からは、沢入地点のヒ素濃度の最高・平均値が1963年から急激に上昇していることが分かる。

Table 1.11 採水地点別 銅濃度の年別変化 (mg/L) <sup>23)</sup>

年		沢入	高津戸	足利	早田川	藤岡	古河
1960	最高	0.85	0.83	0.76	0.84	0.69	0.61
	平均	0.678	0.537	0.573	0.574	0.553	0.618
	最低	0.44	0.19	0.41	0.31	0.37	0.24
1961	最高	1.24	0.92	0.90	0.80	0.90	0.64
	平均	0.854	0.639	0.598	0.502	0.512	0.389
	最低	0.50	0.34	0.30	0.14	0.25	0.16
1962	最高	1.43	0.64	0.40	0.48	0.49	0.34
	平均	0.665	0.292	0.230	0.220	0.218	0.176
	最低	0.07	0.10	0.06	0.10	0.06	0.06
1963	最高	1.55	0.54	0.26	0.40	0.54	0.42
	平均	0.910	0.278	0.168	0.214	0.203	0.190
	最低	0.40	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09
1964	最高	1.66	0.76	0.45	0.45	0.34	0.38
	平均	0.473	0.226	0.180	0.173	0.146	0.140
	最低	0.10	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01

(検査方法)

ろ過した試水 1L にクエン酸アンモニウム溶液 15ml を加え、アンモニア水で pH8-9 にし、0.001%ジチゾン四塩化炭素溶液で銅、鉛、亜鉛を抽出する。抽出液を 0.01N 塩酸と振ることにより水溶液層に鉛、亜鉛が有機層に銅が入る。有機層を取り出し、pH3.0 の酢酸-酢酸ナトリウム溶液、数滴の希臭素を加えて、ジチゾン及びその塩を分解し有機層を除去する。水相に 0.001%ジチゾン四塩化炭素溶液を加えて銅を抽出し 530nm で比色する。(原文のまま記載)

Table 1.12 採水地点別と素濃度の年別変化 (mg/L) <sup>23)</sup>

年		沢入	高津戸	足利	早田川	藤岡	古河
1960	最高	0.012	0.006	0.004	0.004	0.002	0.003
	平均	0.0039	0.0033	0.0024	0.0025	0.0020	0.0021
	最低	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
1961	最高	0.003	0.004	0.002	0.0011	0.002	0.002
	平均	0.00138	0.00138	0.00078	0.00060	0.00074	0.00059
	最低	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
1962	最高	0.0035	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002
	平均	0.00194	0.00123	0.00141	0.00118	0.00100	0.00076
	最低	0.000	0.001	0.0006	0.000	0.000	0.000
1963	最高	0.058	0.0120	0.0149	0.0120	0.0119	0.0096
	平均	0.01292	0.00593	0.00270	0.00276	0.00268	0.00258
	最低	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1964	最高	0.090	0.085	0.036	0.0023	0.020	0.045
	平均	0.04041	0.02412	0.01021	0.00742	0.00822	0.00791
	最低	0.0099	0.004	0.003	0.0010	0.0037	0.0019

(検査方法)

試水 1 L に 1 : 9 硫酸 3 mL, 塩化第二鉄溶液 1 mL を加えて 70-80°C に加熱, T. B 指示薬を用いてアンモニア水で中和する. 冷却後, 沈澱をろ過し, 鉄の沈澱を 50 mL の塩酸に溶解し臭化水素 2 mL, 硫酸ヒドラジン 0.5 g を加えて, 110°C 蒸留する. 蒸留後硝酸 10 mL を加えて蒸発乾固し 130°C で 1 時間加熱して硝酸を完全に追い出す. 冷却後モリブデン酸アンモニウム硫酸ヒドラジン溶液 10 mL を加え, 水浴上で 15 分間加熱発色させ赤色フィルターを用いて比色する. (原文のまま記載)

#### 1.5.8 草木ダム水質調査委員会による調査報告

草木ダムの建設に際し、建設省河川局開発課は1966年9月14日、草木ダム建設作業に関する実施方針として、「草木ダムの建設にあたっては、渡良瀬川の水質に与える影響について十分調査し、必要に応じて適切な水質保全の措置をとること」と指示した。また、実施計画の認可に対し、群馬県との協議の際にも同様の条件が付けられた。

このような指示に対し万全の措置をとるため、水資源公団は、1968年1月、委員長に本間仁・東京大学名誉教授（総括）、副委員長に半谷高久・東京都立大学教授（水質調査、洪水時沈降物分析）、委員に松田俊治・群馬大学教授（流送懸濁物質の調査）、吉川秀夫・東京工業大学教授（貯水池内の水理解析）、沼尾林一郎・群馬県農試場長（銅による農作物被害と貯水池内の銅の除去）、竹内俊雄・防衛大学教授（貯水池内の水理解析）からなる、「草木ダム水質調査委員会」を設けた。委員会は直ちにダム築造前後の水質変化を調査するため、現状の水質把握をすると共に、貯水池内の水理解析とダム放流水質の推定を行った。また渡良瀬川の鉱毒による農業被害状況及び貯水池内の銅を強制沈澱させ、放流水質を改善するための実験も合わせて行われた。水質調査はダム建設予定地の直上流の沢入地点及び下流の高津戸地点の2か所で、かんがい期は毎日1回実施しており、ダム建設以前の渡良瀬川水質を知る上での貴重な資料となっている。

また、1969年1月1日から、かんがい期の高津戸地点での流水の水質基準（銅について、1969年1月1日から11月30日までは、0.08mg/L、12月1日以降は、0.06mg/L・経済企画庁告示第1号）が施行されており、水質基準施行直前の高津戸地点の水質を知る上での貴重な資料となっている。これらの分析結果を、Table 1.13 及び 1.14 にまとめて示す<sup>24)</sup>。

Table 1.13 1967, 1968年渡良瀬川沢入地点の成分濃度<sup>24)</sup>

採水期間	1967年6月10日～9月30日				1968年6月10日～9月30日			
	試料数	平均値	最大値	最小値	試料数	平均値	最大値	最小値
懸濁質	112	116.5	1913.2	8.0	113	99.0	2300.0	3.1
カルシウム	112	25.9	44.0	8.1	113	19.5	31.8	8.9
硫酸イオン	112	79.0	150.9	28.2	113	51.6	77.8	20.2
銅	112	0.55	4.93	0.24	113	0.45	1.31	0.12
亜鉛	112	0.66	2.13	0.24	113	0.67	1.66	0.16
流量	112	12.9	68.8	5.3	113	21.2	194.6	7.5
pH(現地)	112	6.5	7.2	5.8	113	6.6	7.2	5.8

\*(単位：mg/L, 流量：m<sup>3</sup>/s)

Table 1.14 1967, 1968年渡良瀬川高津戸地点の成分濃度<sup>24)</sup>

採水期間	1967年6月10日～9月30日				1968年6月10日～9月30日			
	試料数	平均	最大値	最小値	試料数	平均値	最大値	最小値
懸濁質	113	98.6	3207.2	2.8	113	96.3	1678.4	4.9
カルシウム	113	15.4	23.1	8.4	113	12.9	19.0	7.6
硫酸イオン	113	38.8	59.7	15.6	113	26.7	49.7	14.9
銅	113	0.21	1.30	0.06	113	0.17	2.10	0.01
亜鉛	113	0.24	0.58	0.10	113	0.24	1.22	0.06
流量	113	27.7	137.2	6.4	113	66.5	348.8	14.2
pH(現地)	113	6.9	7.3	6.4	113	6.9	7.4	6.4

\*(単位：mg/L, 流量：m<sup>3</sup>/s)

#### 1.5.9 水道水源としての水質調査及び水質保全対策

1968年3月桐生市水道局は、第4次拡張事業により、これまで水源としてきた渡良瀬川伏流水に合わせ、表流水を原水として加えた。取水開始にあたり、渡良瀬川表流水の水質資料が乏しかったことから、群馬大学工学部松田教授の指導を受け、水質検査体制を整備し、水道原水及び浄水の水質試験を開始した。松田教授は1950年代後半より渡良瀬川の水質を調査し、ヒ素の増加を示唆していた。

水道局は、表流水の取水開始後原水のヒ素濃度が急激に上昇したことから、1969年2月その原因調査のために取水域上流の一斉調査を行った。結果を、Table 1.15 に示す。なお、支川の採水地点はFig. 1.2 渡良瀬川上流域の概念図に示す。

これより渡良瀬川本川の銅及びヒ素濃度共に精錬所下流で急激に上昇することが分かり、その原因は足尾銅山精錬所系排水にあることが判明した<sup>25)</sup>。この結果、問題の大きさを重視した桐生市議会では、1969年6月19日、議会内に「渡良瀬川水質汚染調査特別委員会」を設置し、水源汚染に積極的に対応することとなった。一方、水道局は足尾鉱業所長に対し、桐生市長名で渡良瀬川の水質改善を要請した。この結果、1971年3月31日、「渡良瀬川水質汚濁防止に係る覚書」が取り交わされ、後の下流自治体との「公害防止協定」締結への布石となった<sup>26)</sup>。

Table 1.15 渡良瀬川上流調査結果<sup>25)</sup>

採水地点		pH	濁度	銅	ヒ素	採水年月日
本川	支川					
三川ダム		7.1	1.5	0.07	0.01	1969. 2. 20
出川合流前		6.3	6.5	0.48	0.08	//
	出川	6.4	56	1.35	0.07	//
神子内川合流前		9.5	8	0.68	0.03	//
	神子内川	7.3	6	0.01	0.00	//
	内ノ籠川	7.2	1.5	0.03	0.00	//
渋川合流前		6.9	9	0.38	0.61	//
	渋川	5.5	9	3.73	0.05	//
庚申川合流前		3.0	6	1.23	0.46	//
	庚申川	6.7	3	0.05	0.00	//
オットセイ岩		3.3	1.5	0.93	0.41	//
	餅ヶ瀬川	6.7	1.5	0.11	0.00	//
餅ヶ瀬川合流後		4.1	1.5	0.83	0.27	//
	黒坂石川	6.6	1.5	0.09	0.00	//
小中川合流前		6.6	3	0.37	0.23	//
	小中川	6.9	7	0.11	0.00	//
小黒川合流前		6.9	5	0.26	0.18	//
	小黒川	7.0	1.5	0.04	0.00	//
	川口川	7.4	5	0.03	0.01	1969. 2. 20
高津戸		7.2	5	0.11	0.05	1969. 2. 22
赤岩用水		7.4	7	0.24	0.07	1969. 2. 21

\*(Cu, As 単位 : mg/L)

#### 1.5.10 公害防止協定の締結

1976年7月30日、「公害防止協定」が群馬県、桐生市及び太田市の下流の地方自治体三者と古河鋳業株式会社（現古河機械金属株式会社）との間に締結された。この協定に基づき1978年6月15日に協定細目書を締結し、常時坑廃水が排出される、精錬工場排水口、精錬カラミ廃水排水口、間藤浄水場排水口、中才浄水場排水口及び箕子堆積場上澄水排水口の5ヶ所の排水口の水質についてTable 1.16に示すように、水素イオン濃度、銅、亜鉛、鉛、カドミウム及びヒ素の6項目について、水質汚濁防止法による水質基準の7割値に相当する坑廃水許容限度値が設定され、今日まで運用されている。

Table 1.16 坑廃水の排出基準 (昭和 53 年 6 月 15 日締結)

坑廃水物質	坑廃水許容限度
	(昭和 53 年 6 月 15 日)
水素イオン濃度	5.8 以上 8.6 以下
銅含有量	0.91 mg/L
亜鉛含有量	3.5 mg/L
鉛及びその化合物	0.7mg/L
カドミウム及びその化合物	0.07mg/L
ヒ素及びその化合物	0.35mg/L

## 1.6 本論文の目的と構成

桐生市が渡良瀬川の表流水を飲料水として取水を開始した、1967 年以降、渡良瀬川においては水質保全への様々な取り組みが行われてきた。また、1976 年には草木ダムの建設という大きな流況の変化も生じている。かつて「死の川」と称された渡良瀬川は、今日多くの魚類も戻り、確実に環境の回復は見られてきている。しかし、銅精錬による亜硫酸ガスで裸地化した、水源域の山々の回復はまだ道半ばであり、水質についても、洪水時には依然高濃度の重金属を含む濁水を下流に押し流している。毎年水源域の治山・緑化保全活動のために莫大な（平成 2 年度から平成 23 年度の間に限り概ね総額 500 億円）国及び栃木県予算が投じられ、水源林の保全事業は進められている。しかし、一度破壊された環境の復元には、破壊に要した時間の数倍の時間と費用が必要であり、改めて環境破壊に対する代償の大きさを知らされる場所である。

本論文においては、「日本の公害の原点」と称されてきた、渡良瀬川の過去の水質記録を読み解くことで、内陸鉱山がもたらした銅及びヒ素等の有害金属による環境汚染の影響を定量的に評価するとともに、桐生市水道局内に保管されてきた、銅及びヒ素等有害金属の水質試験データを過去から現代まで統計的に解析することにより、渡良瀬川の現状を正確に把握することで、長期に亘る環境水（原水）の水質試験を継続することの有用性を確認立証することである。

また、2011 年 3 月に発生した、東日本大震災に伴い発生した福島第一原子力発電所事故による放射能汚染の影響についても、実験的研究やフィールド調査を行い一定の結論が得られたので、上記統計解析と併せ、テーマごとにまとめて章として構成する。以下各章の構成と内容を概説する。

第 2 章においては、桐生市水道局が 1970 年から 2010 年まで実施した渡良瀬川河川水の定点・定時観測十数目の検査結果から、上流の足尾銅山と密接な関係にある銅、ヒ素及び濁度に焦点を当て、それらの相関性及び内陸鉱山の環境影響の継続性について考察した。はじめに、取水口となる渡良瀬川赤岩地点に

における各年度の分析結果から、銅及びヒ素の濃度と濁度との相互関係を把握するため、単回帰分析を行い、近似式と相関係数  $r$  を求め、経年における相関の推移を求める。また、調査を開始した 1970 年から 10 年間の銅とヒ素との濃度推移を比較し、銅及びヒ素濃度の変化と 1976 年の草木ダム貯水開始との関係を考察する。さらに、1970 年から 2010 年時点まで 10 年毎の渡良瀬川赤岩地点におけるバックグラウンド値を求め、その変化と要因について言及する。

第 3 章においては、渡良瀬川赤岩地点から取水する元宿浄水場原水の濁度が台風等の影響によって 100 度を超える、いわゆる高濁度時での原水の濁度、懸濁物質(SS)及び重金属（銅、亜鉛、ヒ素、鉛）濃度の推移並びに相互の関係から相関関係を見出し、渡良瀬川水系の環境変化について考察する。そのために 1971 年から 2011 年まで 28 回発生した台風、集中豪雨等を原因とする高濁度時において、2 時間おきに実施してきた水道原水の水質検査結果について、各高濁度発生時での最大濁度当りの重金属濃度の経年変化を解析し考察する。また、高濁度時での各重金属濃度と濁度との相関と毎日検査で行われた平水時の重金属濃度と濁度の相関を比較し、その相違点についても考察する。さらに、渡良瀬川における高濁度時の重金属濃度は様々な行政施策によって確実に水質が改善傾向にあることと併せて、河川高濁度時における水質管理の有効性を示す。

第 4 章においては、2011 年 3 月 11 日の福島第一原子力発電所事故による放射性セシウムにより、水道水源となる渡良瀬川流域が一様に汚染を受けたことが、国や県等の調査により明らかとなったことから、水道水の安全・安心のため、水源域から浄水場までの本川及び支川の底質についてフィールド調査を実施し現状把握を行った結果を考察する。また、原水中の放射性セシウムは濁質と結合し、浄水処理過程でその大部分が固形物として水から分離され、浄水処理発生土となり埋め立て処分されることから、この浄水処理発生土についても最終処分場から環境への再溶出が懸念されるため、pH 調整溶媒による溶出試験と逐次抽出法による化学形態別分析を行い、再溶出の可能性と発生土中のセシウム

の形態を調査し、浄水発生土中の放射性セシウムの最終処分場における安定性について考察する。

第5章において、本研究で得られて結果を総括する。

## 文献

- 1) 渡辺 泉(2012) 重金属のはなし, 中公新書
- 2) 東海林吉郎・菅井益郎(1984) 通史足尾鉍毒事件 1877-1984, 新曜社.
- 3) 畑 明郎 (1997) 金属産業の技術と公害, アグネ技術センター
- 4) 東海林吉郎・菅井益郎(1984) 通史足尾鉍毒事件 1877-1984, 新曜社. 1-2pp
- 5) 草木ダム水質調査委員会 (1971) 草木ダム水質調査委員会報告書, 2p
- 6) 畑 明郎 (1997) 金属産業の技術と公害, アグネ技術センター, 95-96pp
- 7) 東海林吉郎・菅井益郎 (1984) 通史足尾鉍毒事件 1877-1984, 新曜社. 7p
- 8) 桐生市史編纂委員会 (1958) 桐生市史・中巻, p344
- 9) 山田郡教育會 (1939) 山田郡史, pp947-948
- 10) 萩原 進 (1972) 足尾鉍毒事件, 上毛新聞社. p8
- 11) 内水 護 (1971) 試料足尾鉍毒事件, 亜紀書房. p223
- 12) 内水 護 (1971) 試料足尾鉍毒事件, 亜紀書房. pp223-224
- 13) 足利市史編さん委員会 (1976) 足利市史別巻. pp69-92
- 14) 内水 護 (1971) 試料足尾鉍毒事件, 亜紀書房. pp227-243
- 15) 松田俊治 (1982) いわゆる「古在, 長岡報告」とは, 群馬大学地域論集 第2巻, pp127-156
- 16) 樽谷 修 (1993) 足尾鉍毒と豪放な科学者・古在由直, 群馬評論 秋号, pp43-47
- 17) 猪俣一郎 (2004) 足尾銅山における鉍煙処理の推移と各種銅精錬法全排ガスからの接触硫酸製造, 私家版 pp11-13
- 18) 畑 明郎 (1997) 金属産業の技術と公害, アグネ技術センター,  
pp156-161

- 19) 桐生市 (1932) 桐生市水道誌, pp26-27
- 20) 東海林吉郎・菅井益郎 (1984) 通史足尾鉍毒事件 1877-1984, 新曜社. p235
- 21) 東海林吉郎・菅井益郎 (1984) 通史足尾鉍毒事件 1877-1984, 新曜社.  
pp232-234
- 22) 畑 明郎 (1997) 金属産業の技術と公害, アグネ技術センター, p163
- 23) 建設省利根川上流工事事務所・建設省渡良瀬工事事務所・群馬大学工学部  
分析化学教室 (1966) 渡良瀬川水質調査報告書 (昭和 35 年 1 月~昭和 40 年 3  
月) p90
- 24) 草木ダム水質調査委員会 (1971) 草木ダム水質調査委員会報告書, 委員会  
報告概要 p15
- 25) 桐生市水道局 (1982) 桐生の水道 50 年史, pp90-91.
- 26) 桐生市水道局 (1982) 桐生の水道 50 年史, pp92-95.

## 第2章 1970年から2010年の渡良瀬川河川水の銅及びヒ素と濁度との関係

### 2.1 はじめに

わが国における公害問題の原点とされた渡良瀬鉍毒事件の問題提起から120年以上が経過した。これは渡良瀬川の最上流に位置する旧古河鉍業足尾銅山より排出された銅等の重金属が下流農地や河川に甚大な被害をもたらしたものである<sup>1)</sup>。

往時の渡良瀬川上流は、旧古河鉍業足尾銅山の鉍山活動も活況であり、また足尾鉍山附近は精錬による亜硫酸ガスの影響で山地が荒廃、裸地化し、降雨時には高濃度の重金属の流出が見られた。

このような歴史的背景の下、桐生市では、給水人口60,000人、1人1日最大給水量170L、1日最大給水量10,200m<sup>3</sup>の計画により、桐生市元宿町地内に、渡良瀬川伏流水を取水する浄水場を設け、1932年（昭和7年）4月から給水を開始した。また、桐生市の位置している渡良瀬川中流域の河谷部は、東西両側に足尾山地の古生層が露出した山地があり、まとまった水量の地下水を取得することが地形上困難な状況であったことから<sup>2)</sup>、市勢の拡大と共に、いく度かの拡張事業を重ね、第4次拡張事業の1967年（昭和42年）からこの渡良瀬川表流水を水道水源としてきた。

桐生市では、この渡良瀬川表流水の取水を開始するにあたり、独自の水質検査体制を整え、安全な水道水の供給のために、1996年までは毎日、1997年以降は週検査として重金属の測定を行ってきた。

しかし、40年以上にわたって行われてきた渡良瀬川流域の重金属の調査結果は、歴史的背景が及ぼす水質の影響と共に、国内の重金属汚染防止対策の指針を裏付ける貴重な資料となるにも関わらず、本事業でのルーチン分析の性格上、公に報告されることはなかった。

そこで、本章では、十数項目に及ぶ検査項目（水温、pH、濁度、色度、残留

塩素，電気伝導率，アルカリ度，硬度，銅，ヒ素，鉄，マンガン，亜鉛，カドミウム)の中から，上流鉱山と密接な関係にある銅，ヒ素及び濁度の三項目に絞り，40年間の渡良瀬川の定点・定時観測における銅及びヒ素と濁度との相関から内陸鉱山の環境影響の継続性について考察した。

## 2.2 方法

### 2.2.1 採水地点及び時刻

原水採水地点は、渡良瀬川赤岩地点から 100 m 引き入れた元宿浄水場一系沈砂池の入り口とした。また、採水時刻は午前 9 時とし、銅及びヒ素の検査はそれぞれ 1970 年から 1996 年まで及び 1967 年から 1996 年までは毎日、1997 年以降は共に毎週 1 回行った。

### 2.2.2 濁度、銅、ヒ素の分析方法

濁度、銅及びヒ素の分析は、特に断りがない限りは上水試験法に準じ、採水後ただちに行った。銅及びヒ素の検水は未ろ過水 100ml を採取し、通常は検水 100 ml に対し、硝酸 1ml の割合で添加し、ホットプレート上で加熱濃縮し放冷後ろ紙 (No. 6 定量分析用) でろ過し、定容して用いた。

なお、通常 (渇水時、平水時、豊水時) の原水中の懸濁物は極めて微細であることから、金属分析試料水については全てそのまま用いた。また台風等の増水時は、原水濁度が上昇し、流達懸濁粒子も大となり、多量となることから、前処理時に加える塩酸及び硝酸の添加量を濁度に合わせ増量し、平水時と同様に懸濁物質を含んだ状態で分析を行った。

以下に各項目の試験方法について記す。

#### 2.2.2.1 濁度

濁度は光が水中を透過するとき、分散粒子によって散乱または反射して透過光が減り、水本来の透明さが妨げられ「濁り」として感じる状態を観測したものである。その測定法として、1969 年から 1975 年までは光電光度法の透過光測定法を、1975 年以降は積分球式光電光度法を用いた。

#### 2.2.2.2 銅

銅の測定法としては、1970 年から 1971 年まではジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・四塩化炭素法 (定量下限値: 0.01 mg/L)、1972 年から 1993 年まではフレイム原子吸光分析法 (AAS) (定量下限値: 0.002 mg/L)、1994 年から 2000 年まではフレイムレス AAS (定量下限値: 0.001 mg/L) を用い、2000 年以降か

らは誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS) (定量下限値: 0.001 mg/L) を用いた。

#### 2.2.2.3 ヒ素

1967年は上水試験法1960年版にあるグッツアイト法(定量下限値: 0.01 mg/L)で行なった<sup>3)</sup>。1968年から1983年まではジエチルジチオカルバミン酸銀法(DDTC銀法) (定量下限値: 0.005 mg/L) を用い, 1984年からは塩酸酸性とした検水に亜鉛末を加え, 発生した水素化ヒ素を捕集してアルゴン-水素フレームに導入するAAS (定量下限値: 0.001 mg/L) を用いて測定した。1994年からはフレームレスAAS (定量下限値: 0.001 mg/L), 2000年からはICP-MS (定量下限値: 0.001 mg/L) により測定を行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 濁度と銅との関係

銅は人体にとって微量必須元素であり、1日約2 mgは必要とされている<sup>4)</sup>。また、水中の銅濃度が1.0 mg/Lを超えると洗濯物や配管設備に汚れが生じるなど利水障害の観点から、銅の水道水の基準は1.0 mg/Lと規定されている<sup>7)</sup>。しかしながら、1970年代の渡良瀬川にあっては、銅、ヒ素含量が大きく、硫酸イオン、カルシウムイオンも他河川に比べ高い値を示していた。前者は上流鉦山の採掘及び精錬などの鉦山活動によるものであり、後者は排水の中和によるものである。また、古来より流域において銅被害を受けた農民は、濁水の程度をもって農業用水の目安としたと言われている。このため渡良瀬川の水質問題を考える上で濁度と銅の測定は不可欠であり、かつ鉦山由来の濁質の重要な指標となり得ることから、銅については1970年度から毎日検査として測定を開始した。

1970年度、1980年度、1990年度までの毎日検査及び2000及び2010年度についての毎週検査の結果について10年毎に濁度と銅の関係をグラフ上にプロットした散布図をFig. 2.1に示す。Fig. 2.1より、この検査を開始した1970年度では、濁度は20度付近を中心に1度から1160度（平均29.1度）であり、銅濃度については0.05 mg/Lを中心に0.01 mg/Lから0.85 mg/L（平均0.06 mg/L）までの高濃度領域で分布している。これより、この時期は原水濁度、銅濃度とも年間変動が極めて大きいことが分かる。これは、当時、上流の足尾銅山附近が精錬による亜硫酸ガスの煙害の影響で荒廃し、山の保水力も小さくなっていたため、台風などの大量の降雨だけでなく、夕立のような日常的な降雨においても鉦山周辺土壌、鉦山施設そして廃石等の堆積場から粒子態あるいは溶存態の状態で銅化合物が濁質として河川に流出していたためと推察される。

一方、1980年度と1990年度では、Fig. 2.2中の濁度の分布範囲が1度から156度（平均値1980年4.1度、1990年8.5度）までとなり、銅濃度は両年度とも平均値は0.01 mg/Lとなっている。これは、1976年3月から貯水を開始した草木

ダムにより、夕立程度の降雨では直接下流まで濁りが到達しなくなったことで、原水水質が安定したと考えられる。さらに、2000年度、2010年度になると、濁度及び銅濃度の分布領域は、主に50度以下（平均値2000年4.9度、2010年2.8度）及び0.02 mg/L以下（平均値2000年0.009 mg/L、2010年0.004 mg/L）に減少している。これは、足尾での銅精錬事業の停止などの関係事業の縮小により、原水水質の安定化がさらに進んだためと考えられる。

なお、Fig. 2.1 中で草木ダム貯水開始以前の1970年度については原水濁度が100度を超える日が年間12回発生しているが個々の原因は確認されていない。一方、草木ダム貯水開始以降の1990、2000年度の原水濁度100度以上のプロットについては、1990年度は8月10日台風11号と9月19日台風19号の襲来によるものであり、2000年度は9月12日の秋雨前線の影響によるものであることが確認された。

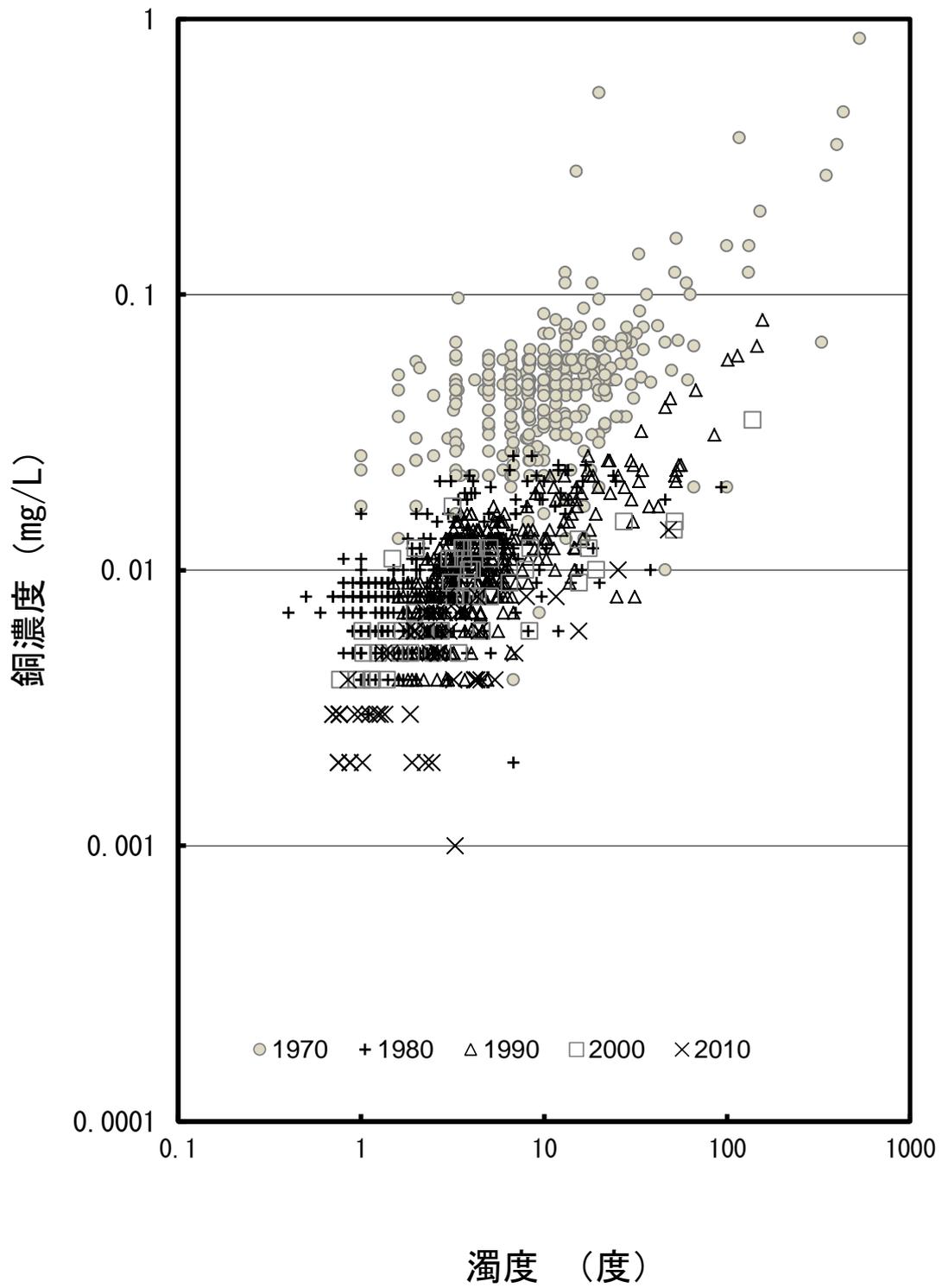


Fig. 2.1 銅濃度と濁度との関係

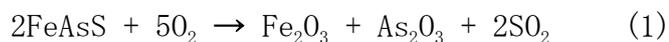
### 2.3.2 濁度とヒ素との関係

ヒ素の毎日検査（1967年度から1996年度まで）については、取水開始当時すでに渡良瀬川のヒ素問題が顕在化していたことから、取水を開始した1967年度から行っている。

ヒ素の毎日検査を銅よりも早い時期に開始した背景としては、昭和30年に岡山県、広島県を中心とする西日本一帯で起きた森永粉乳ヒ素ミルク中毒事件や宮崎県土呂久公害などが大きな社会問題となっていたことや<sup>6)</sup>、地球科学的に親銅元素として分類されるヒ素が、この時期の足尾製錬所において銅副産物として生産され、下流への流出が懸念されていたためである。

なお、足尾鋳業所での銅副産物としてのヒ素の生産工程を記述すると以下の通りである。

選鋳された鋳石は廃石と精鋳に分類され、そして廃石は堆積場に野積みされ、精鋳は精錬過程に移される。足尾銅山における鋳石中のヒ素の形は多くは硫ヒ鉄鋳（FeAsS）とされているが、下記の化学反応式(1)のように、この硫ヒ鉄鋳は精錬焙焼によって亜硫酸ガスとともに無水亜ヒ酸（三酸化ヒ素）となって煙道ガス中に揮散する。



このガスは次の硫酸製造工程前のガス冷却、集塵行程で捕集される。足尾精錬所においては、捕集された亜ヒ酸を粗ヒとして昭和30年代には月に20～50トン亜ヒ酸工場生産していた記録が残されている。また、煙道廃ガス中にAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として37%含有されていたという記録もある<sup>7)</sup>。これらのことから、鋳山活動での排煙処理が不十分であった時期においては、回収されないAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が周辺環境に降下し、降雨による掃流作用により表土と共に下流に運ばれていたことが推定される。

1970年度から10年毎の濁度とヒ素の関係をFig. 2.2に示す。1970年度では、

ヒ素についても銅と同様に 0.01 mg/L から 0.27 mg/L (平均 0.04 mg/L) までの高濃度領域で分布していることが分かる。1980 年度以降は、急激にヒ素濃度の低下が見られ (1980 及び 1990 年度の平均は共に 0.003 mg/L), 2000, 2010 年度のヒ素濃度は 0.001 mg/L から 0.006 mg/L (2000 及び 2010 年度の平均値は共に 0.002mg/L) に分布していることが分かった。

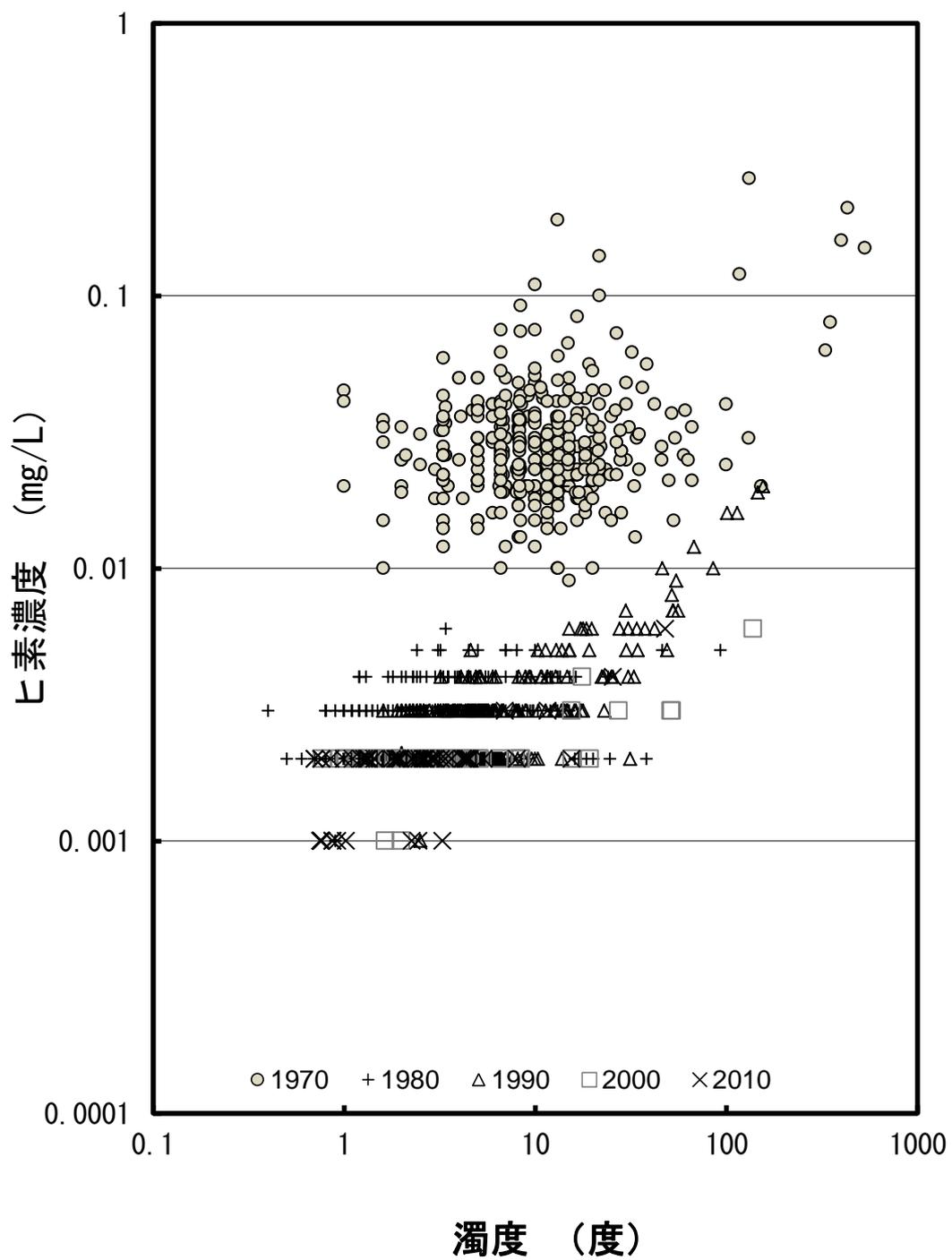


Fig 2.2 ヒ素濃度と濁度との関係

### 2.3.3 近似式及び銅とヒ素濃度のバックグラウンド値

Fig. 2.1 及び Fig. 2.2 から、それぞれ濁度と銅濃度及び濁度とヒ素濃度の間の相互関係及び関連性の強さを把握するため、単回帰分析を行い、近似式と相関係数  $r$  を求め、Table 2.1 にまとめた。ここで得られた相関係数の有意判定については  $t$  検定を用いた<sup>8)</sup>。一般に、2つの変量間の相関係数の絶対値が 0.2 以下であればほとんど相関がないといい、0.7 以上であれば高い相関があると言われているが、標本数が少なければ偶然によって相関係数が高い値を示すことがある。 $t$  検定は正規分布検定とは異なり、標本数の大小に関わらず適用できる。

ここでは、有意水準 0.001 (危険率 0.1%) の  $t$  値から相関係数  $r_a$  を求め、Table 2.1 に示す相関係数  $r$  と比較した。その結果、濁度と銅の相関及び濁度とヒ素の相関については 1970 年度から 2010 年度まで危険率 0.1% で有意な相関が認められた。

ここで、濁度と銅及びヒ素との相関係数に注目すると、Fig. 2.1 及び Fig. 2.2 において分布の広がり最も大きい 1970 年度よりも 1990 年度、2000 年度、2010 年度が高くなっていることが分る。

1990 年度では、濁度の年間平均値は 8.5 度と高く、とりわけ 8 月及び 9 月の平均濁度は 25.7 度及び 31.7 度と高い値を記録していた。これは、この年度の 8 月 10 日と 9 月 19 日に台風の襲来があり、草木ダムの記録では、最大で毎秒 500  $m^3$  を超えるダム放流が 2 度行なわれていることから、上流の鉱山由来の濁質が下流に到達したためと推察される。なお、毎日検査が実施されていた 1996 年度までに、1990 年度以外で同じ傾向が見られたのは、1982、1990、1991 及び 1994 年度であり、それぞれの相関係数は 0.7~0.9 と高い値を示していた。これらの年度は、いずれも 8 月か 9 月において台風が襲来していることが分っている。

一方、毎週検査になった 2000 年度、2010 年度の場合では、プロット数が少ない上に、年間の水質変動が小さいため、通常値 (Cu : 0.004~0.012 mg/L ; As : 0.001~0.003 mg/L) を超過するいくつかの値に強く影響を受け、高い相関係数が算出されたものと考えられる。

また、1980年度の相関係数が低くなった原因としては、例年では比較的降雨量の多い8月及び9月に大きな降雨が無く、濁度の年間平均値は4.1度（年間最大値93度）と低いことが要因と考えられる。

さらに、近似式の切片からは、原水濁度0度、即ち濁質に由来しない河川のバックグラウンド値に相当する溶存態銅及び溶存態ヒ素の濃度を推定することができる。Fig. 2.3に示すように、濁質に由来しない溶存態の銅とヒ素の濃度も1970年度と1980年度の間で大きく低下しており、閉鉱とダム建設により大きく減少することを示唆している。また、1980年度以降もこの値は減少傾向を示している。なお、2000年度から2010年度まで各年度での銅及びヒ素の切片値は、銅が年度順に7.3, 5.6, 5.3, 6.3, 4.6, 4.4, 4.9, 4.5, 3.3, 3.1, 3.8  $\mu\text{g/L}$ 、一方ヒ素が1.9, 1.9, 1.9, 1.9, 1.1, 1.9, 1.8, 1.7, 1.6, 1.7, 1.6  $\mu\text{g/L}$ となっており、2000年度以降では鉱山の影響はほとんどないと考えられるため、これらの切片の値<sup>9)</sup>、即ち、銅3.8~7.3  $\mu\text{g/L}$ 、ヒ素1.6~1.9  $\mu\text{g/L}$ が渡良瀬川本来のバックグラウンド値になるものと考えられる。

なお、溶存態の銅及びヒ素の由来については、上流鉱山施設にあるスライム、ズリ等の堆積場からの浸出水、間断なく流出する抗内湧出水とその処理水、そして煙害で裸地化した山などから降雨時に流出し、ダム底や河床川岸に堆積した重金属を含む懸濁物からの溶出水等が考えられる。

以上、濁度と銅及びヒ素濃度との間には正相関が認められた。また、Fig. 2.3に示すように、草木ダムの建設を挟む1970年から1980年の10年間で銅及びヒ素のバックグラウンド値も大きく低下するとともに、1980年度以降についても徐々に低下していることが見出せた。このことは、鉱山活動の停止や治山緑化事業などの上流側での様々な水質保全活動の効果の現れと考えられる。

Table 2.1 調査年度別の濁度(x: 度) に対する銅及びヒ素濃度(y: mg/L) における近似式及びその相関係数

\* 危険率 = 0.1%

年度	サンプル数	近似式	相関係数, $r$	$t$ 検定より算出された相関係数, $r_a^*$
銅	1970	$y = 5.94 \times 10^{-4} x + 0.0430$	0.685	0.176
	1980	$y = 3.02 \times 10^{-4} x + 0.0085$	0.439	0.172
	1990	$y = 4.35 \times 10^{-4} x + 0.0078$	0.892	0.172
	2000	$y = 1.95 \times 10^{-4} x + 0.0073$	0.815	0.432
	2010	$y = 2.34 \times 10^{-4} x + 0.0038$	0.690	0.428
ヒ素	1970	$y = 1.79 \times 10^{-4} x + 0.0288$	0.592	0.172
	1980	$y = 4.68 \times 10^{-5} x + 0.0026$	0.249	0.172
	1990	$y = 1.16 \times 10^{-4} x + 0.0020$	0.931	0.172
	2000	$y = 2.91 \times 10^{-5} x + 0.0019$	0.879	0.432
	2010	$y = 9.06 \times 10^{-5} x + 0.0016$	0.845	0.428

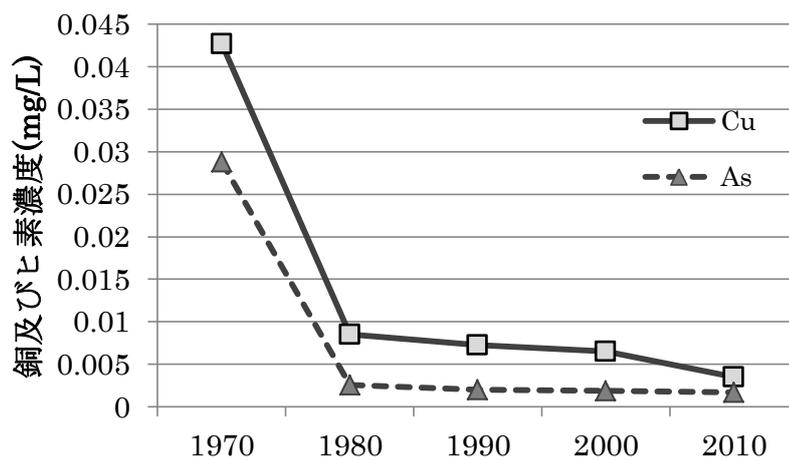


Fig. 2.3 Y切片値 (バックグラウンド値) の経年変移

#### 2.4.4 銅及びヒ素濃度の平均値と最大値の経年変移

次に、1970年度（ヒ素については1967年度）から2010年度までの年度ごとの銅及びヒ素濃度の平均値と最大値の経年変移をFig. 2.4及びFig. 2.5に示す。Fig. 2.4から、草木ダム貯水開始前後での銅濃度の変化を比較すると、貯水開始前の1971年度から1975年度までの各年度の銅濃度の平均値は0.055, 0.042, 0.024, 0.042, 0.032 mg/Lであったのに対し、ダム貯水を開始した1976年度から1980年度までの平均値は0.013, 0.010, 0.010, 0.010, 0.011 mg/Lと大きく減少している。このことは、ダム貯水開始以降原水水質が大きく安定してきていることを示唆している。

一方、ヒ素については、Fig. 2.5に示されるように、銅と比べると早い段階の1970年度からすでに減少傾向にあり、1974年度あたりには濃度が安定していることが分かる。これは飲料水の安全の視点から渡良瀬川のヒ素汚染の問題の大きさを重視し、桐生市議会内に1969年6月「渡良瀬川水質汚染調査特別委員会」を、1971年3月には桐生市と古河鉱業株式会社の間で「渡良瀬川水質に関する連絡協議会」を設置し、水源汚染に積極的に対応したことで、足尾精錬所内でのSO<sub>2</sub>排ガスを利用する接触硫酸工場周辺からの排出水の除外施設整備と排水管理の徹底強化が行われたことによるものである<sup>12)</sup>。

さらに、1976年度以降、ヒ素は銅と同様に1982年度の最大値が他の年度と比べ大きく突出しているが、1977年度については銅のような変動は見られていない。このことから、ヒ素の懸濁質中の存在割合は比較的小さく、足尾事業所の排水によるところが大きいものと予想される。

なお、ダム貯水開始以前の1971年度から1975年度までの年度毎のヒ素の年平均値は年度順に0.027, 0.025, 0.017, 0.006, 0.004 mg/Lであったのに対し、ダムの貯水を開始した1976年度以降5年間のヒ素濃度の年平均値は1976年度において0.004 mg/L、1977～1980年度は0.003 mg/Lとなり、ダム貯水と直接は関係していないものの、銅濃度と同様にダム貯水開始時期を境に、より安定化していることが分かった。

また、Fig. 2.4, Fig. 2.5において最大値が突出した1982年度については台風10号（8月1日～3日最大濁度1830度，銅0.63 mg/L，ヒ素0.27 mg/L）と台風18号（9月12日～13日，最大濁度633度，銅0.21 mg/L，ヒ素0.058 mg/L）が観測されており，この影響で高い値を示したものと考えられる。

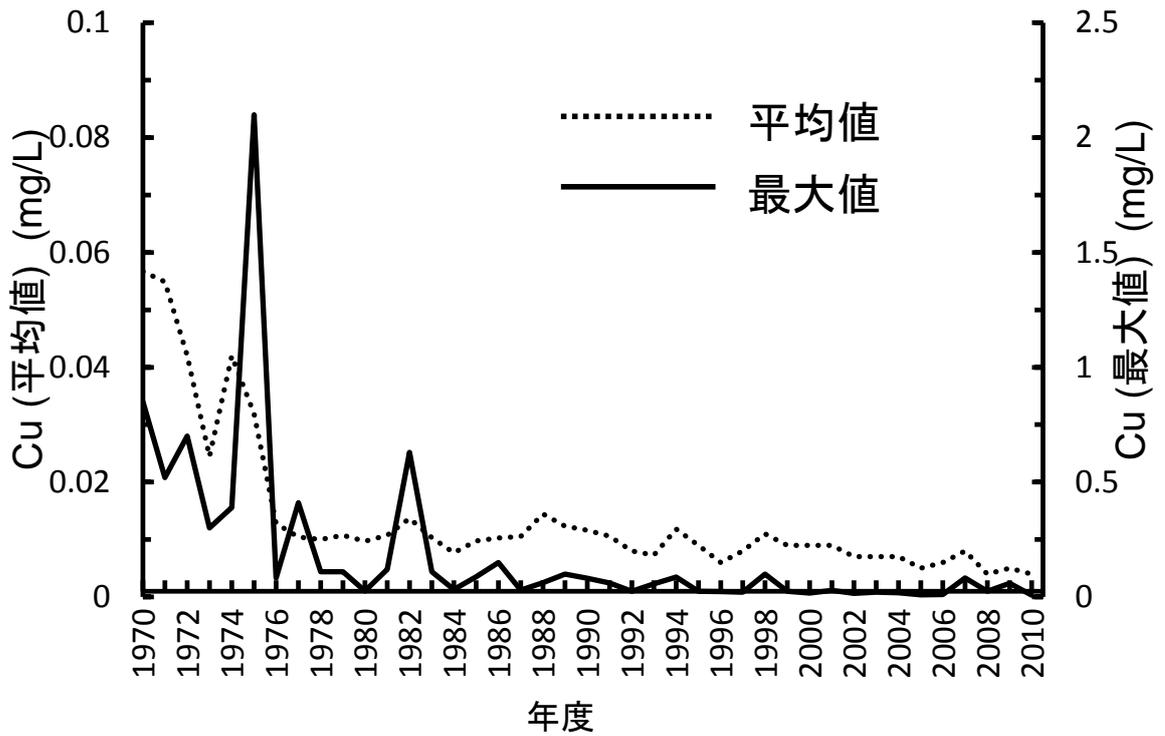


Fig. 2.4 銅濃度の最大値と平均値の経年変化

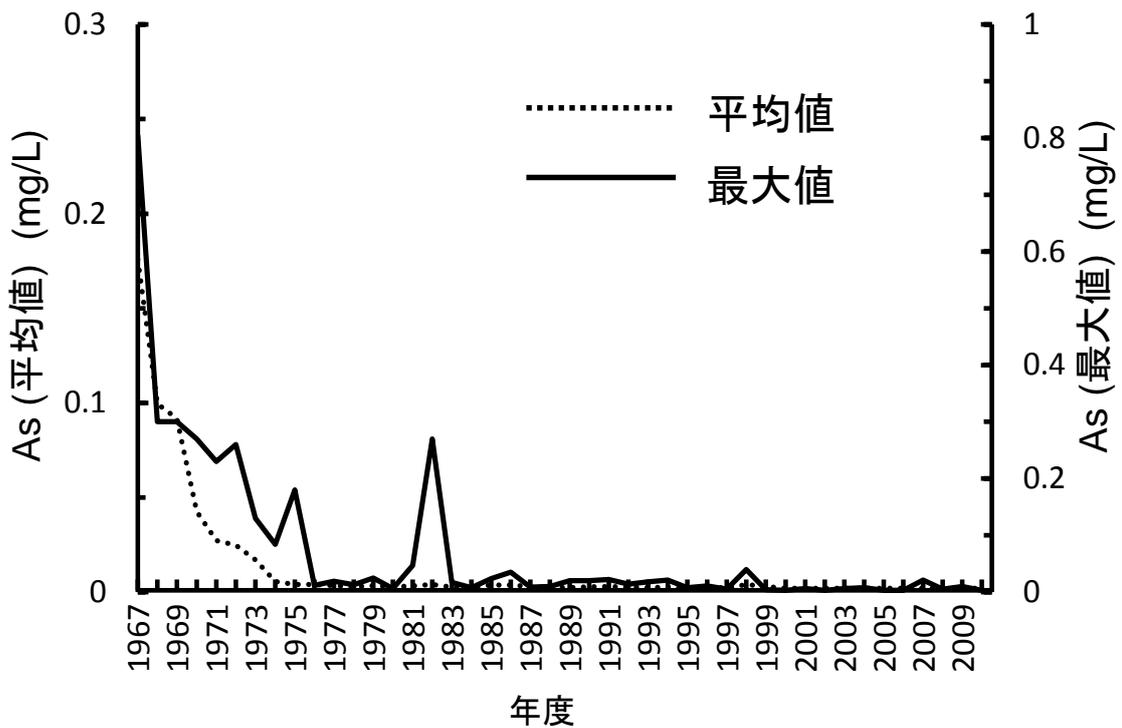


Fig. 2.5 ヒ素濃度の最大値と平均値の経年変化

### 2.3.5 銅及びヒ素の頻度分布

原水の銅及びヒ素について年度毎に濃度階級別に整理し比較を行い、経年での水質変化を片対数グラフの頻度分布図として表したものをFig. 2.6とFig. 2.7に示す。ここでは、濃度階級として、銅については、1未満, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7, 7-10, 10-15, 15-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100, 100-200, 200-500, 500-700 及び 700-1000  $\mu\text{g/L}$ , ヒ素については1未満, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-7, 7-10, 10-15, 15-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70, 70-100, 100-200 及び 200-500  $\mu\text{g/L}$  のそれぞれ 17 階級をとり、その年度間の頻度を曲線として結んだ。

従来、頻度分布は、個々の濃度について等比的に階級を区切り、それぞれの頻度から対数正規性を判断するものであるが、今回は、松田<sup>11)</sup>らの方法に従い頻度分布を作成した。これは、一見全く不規則のように見える水質の変動を濃度階級別の頻度を結ぶことにより、年度間の水質変化を観察する方法であり、年度間の動きを認識するという点で優れた手法であると判断し、本研究において採用した。

これより、各年の銅及びヒ素の濃度は対数正規分布に近い形をとることが分かった。なお、対数正規性の判定は、度数分布の各クラスの上端の値に対する相対累積度数を対数確率紙上にプロットし、その直線性により対数正規性が認められたことで確認した<sup>12)</sup>。両図とも近似式と相関係数の項でも述べたように、草木ダムが建設され貯水が開始された 1976 年度を境に、1970 年度と 1980 年度以降と大きく 2 つに分けられることが分かった。

銅については、1970 年度で 60  $\mu\text{g/L}$  付近に最頻値が出現したが、1980 年度以降になると 10  $\mu\text{g/L}$  付近に集中していた。一方、ヒ素については、銅に比べると 1970 年度で 30  $\mu\text{g/L}$  付近を中心に分布が見られたが、1980 年度以降では 2  $\mu\text{g/L}$  付近に大きく分布が移動していた。なお、毎週検査に移行した 2000 年度と 2010 年度を比較すると、2010 年度の銅の濃度及び頻度が非常に低くなっており、年間を通して原水水質が安定していることが推察される。

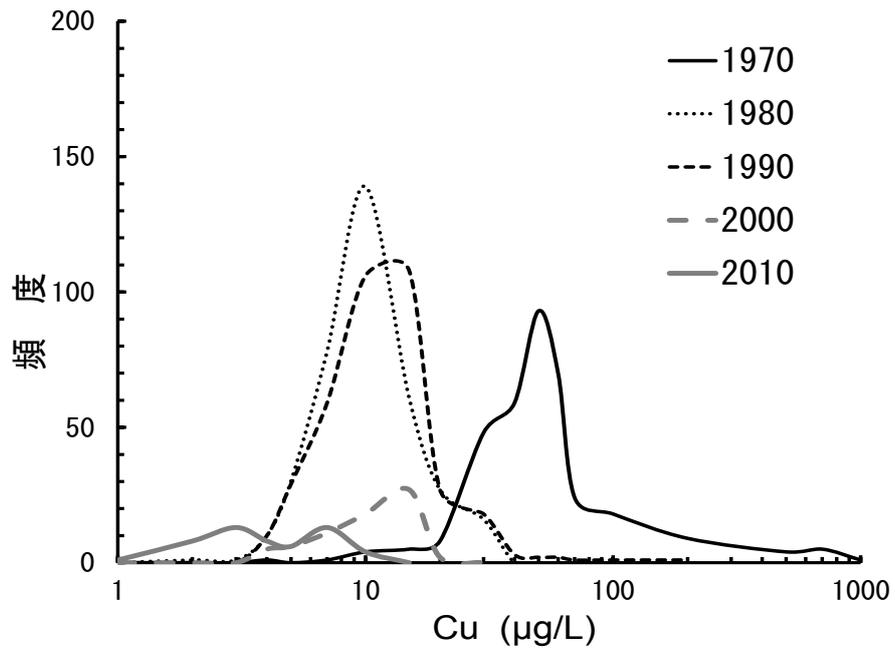


Fig. 2.6 年度別の銅濃度の頻度分布

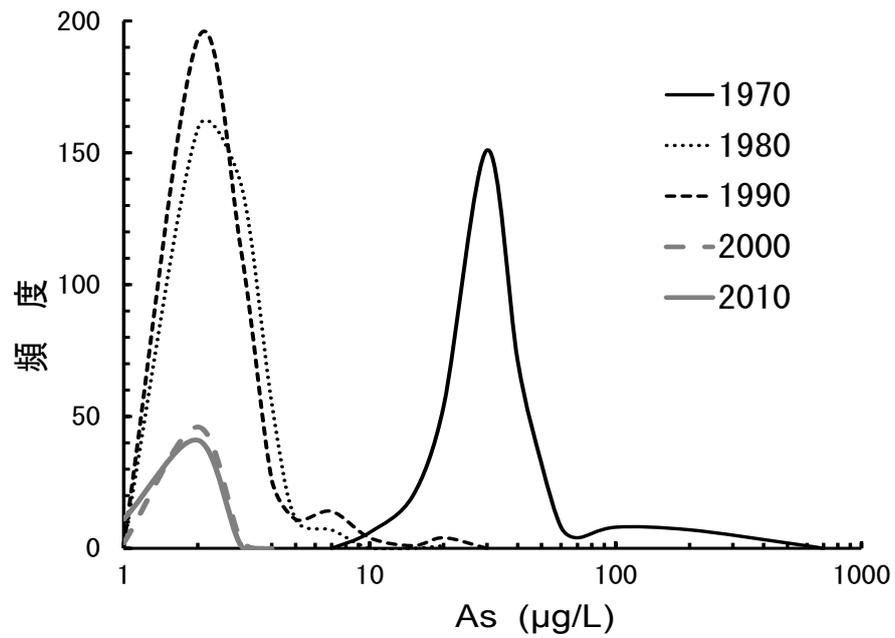


Fig. 2.7 年度別のヒ素濃度の頻度分布

### 2.3.6 原水濁度 10 度及び 20 度超過日数の変移

これまでは、経年的な原水水質の安定化を示す指標として、濁度に対する銅濃度やヒ素濃度の年間での相関係数の変移や平均値及び最大値の推移等について述べたが、直接的に水質の安定度を見るには原水濁度の値が年間何日間一定の濁度以下であったかを比較し、上述との合理性を判断する必要がある。

そこで、ここでは原水濁度 10 度と 20 度を基準濁度と定め、各年度の 10 度及び 20 度を超過した日数（10 度超は 20 度超を含む）を水質の安定度を示す指標とした。結果を Fig. 2.8 に示す。

これより草木ダムの貯水が開始された 1976 年度以降原水濁度が大きく安定していることが分かる。これはダム貯水開始以前の 1970 年度から 1975 年度までの 6 年間の濁度 10 度及び 20 度超過日数の平均値がそれぞれ 182 日及び 88 日であったのに対し、貯水開始以降の 6 年間の超過平均日数はそれぞれ 30 日及び 14 日と大きく減少していることから分かる。また、1970 年度から 1975 年度までは、毎年濁度 10 度超の日が年間 50 日以上あったのに対し、1976 年度から 2010 年度までの 35 年間では年間 50 日以上観測された年は 1982、1990、1991、1994 及び 2001 年の 5 回となっている。これらの年はいずれも台風の襲来があり、内 1982、1990 年については、草木ダム流入量が毎秒 1000 m<sup>3</sup> を超える台風と毎秒 500 m<sup>3</sup> を超える台風が同一年度に 2 度観測されている。また、2001 年については毎秒 1000 m<sup>3</sup> を超える台風を 2 度観測している。2002 年以降においては、2002 年に毎秒 500 m<sup>3</sup> を超える台風が 2 度観測され、2007 年には毎秒 1000 m<sup>3</sup> を超える台風が観測されているが、原水濁度が 10 度を超える日は 2002 年では 28 日、2007 年は 18 日と少なく、年々渡良瀬川の水質は安定化の傾向にあることを示唆している。

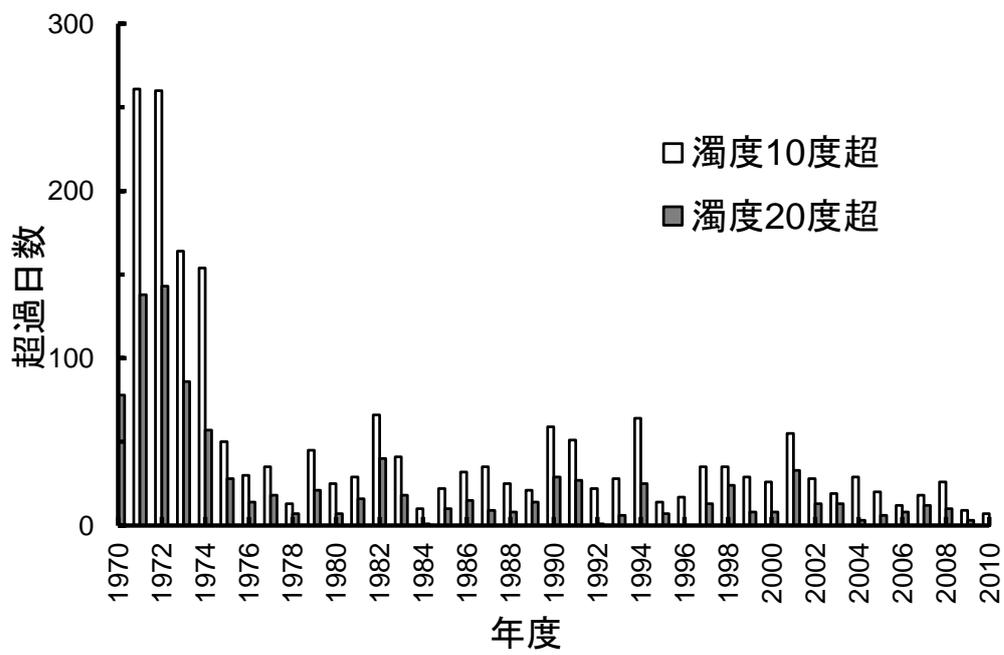


Fig. 2.8 原水濁度 10 度及び 20 度超過日数の変移

## 2.4 まとめ

渡良瀬川の流水についての最初の水質試験は、1890年（明治23年）10月に毛野村（現足利市）の県議、早川忠吾が栃木県立の宇都宮病院調剤局に渡良瀬川流水を持参し検査を行ったことが記録として残されている<sup>13,14)</sup>。以来、今日まで数多くの場面で渡良瀬川の水質は「鉍毒の川」として研究対象とされてきた。しかし、これらの多くの研究は短期的なものであり、長期にわたるものではなかった。

今回、筆者らは1970年度から2010年度までの40年間にわたる原水の毎日・毎週検査から得られた銅及びヒ素濃度の経年変移を、幾つかの異なる統計的視点から解析した。その結果、銅については、1976年度の草木ダム貯水開始により原水水質は大きく安定化したこと、ヒ素については、山元での発生源対策によりダム貯水開始以前より減少傾向にあったことが分かった。

また、銅及びヒ素の濃度と濁度との関係の散布図（Fig. 2.1, Fig. 2.2）から近似式（Table 2.1）を導き、1970年から2010年時点までの10年毎の渡良瀬川赤岩地点におけるバックグラウンド値（Fig. 2.3）を求めたことで、内陸鉍山のもたらず環境影響の継続性を数値化することを試みた。その結果、銅については、1970年から2010年までの40年間を通してバックグラウンド値は1/10以下のレベルまで低下したことが分かった。一方、ヒ素については、1970年度からすでに減少傾向にあり、草木ダム貯水開始前年の1975年度には貯水開始以降の濃度レベルまで低下していたことが分かった。これは山元での排出水対策と合わせ、1972年の閉坑（採掘の中止）の影響も大きく寄与しているものと考えられる。

## 文 献

- 1) 東海林吉郎・菅井益郎 (1984) 通史足尾鉍毒事件 1877-1984, 新曜社.
- 2) 桐生市水道局 (編) (1974) 桐生市上水道水源水質調査委員会報告書, pp. 5 - 7.
- 3) 日本水道協会 (編) (1960) 1960 年版上水試験方法, pp. 179 - 182.
- 4) 日本水道協会 (編) (1993) 1993 年版上水試験方法解説編, p. 325.
- 5) 厚生労働省健康局水道課 HP: <http://www.mhlw.go.jp>.
- 6) 萩原耕一 (編著) (1985) 水質衛生学, 光生館, p. 113.
- 7) 猪俣一郎 (編著) (2004) 足尾銅山に於ける鉍煙処理の推移と各種銅精錬法全排ガスからの接触硫酸製造, 私家版, pp. 29, 44.
- 8) 岸根卓郎 (編著) (1966) 理論応用統計学, 養賢堂, pp. 391 - 394.
- 9) S. T. Casper, A. Mehra, M. E. Farago and R. A. Gill (2004) Contamination of surface soils, river water and sediments by trace metals from copper processing industry in the Churnet River Valley, Staffordshire UK Environmental Geochemistry and Health, 26, 59 - 67.
- 10) 桐生市水道局 (編) (1983) 桐生の水道 50 年史, pp. 92 - 100.
- 11) 松田俊治 (編著) (1991) 渡良瀬川鉍毒根絶運動 30 年のあゆみ (渡良瀬川河川水銅含量の変移その 30 年), pp. 27-29.
- 12) 鈴木武, 山田作太郎 (編著) (1996) 数理統計学, 内田老鶴圃, pp. 107 - 110.
- 13) 松田俊治 (編著) (1982) いわゆる「古在, 長岡報告」とは, 群馬大学地域論集 第 2 卷, p. 130.
- 14) 内水護 (編著) (1971) 資料足尾鉍毒事件, 亜紀書房, p. 223.

### 第3章 1971年から2011年の渡良瀬川河川水の高濁度時における濁度，懸濁物質及び重金属濃度の推移

#### 3.1 はじめに

金属鉱山からの鉱石採掘やその製錬過程において河川水中に放出される重金属による水質汚濁は，昭和20年代から40年代にかけて国内各地で見られたが，昭和46年（1971年）「水質汚濁防止法」の施行を契機に減少し，近年では重金属による環境問題はほとんど見られなくなった．鉱山跡地の廃石や精錬カラミ等の堆積場においては，台風等の大量の降雨による出水によって重金属イオンが流出し，その事が河川水を灌漑用水とする水田の土壌汚染を起こした．このような重金属汚染による公害問題は，足尾鉱毒事件が有名であるが，他にも神通川上流の神岡鉱山の鉱滓中に含まれたカドミウムが水田土壌を汚染し，そこで栽培された米を食べることにより引き起こされたイタイイタイ病は代表事例として報告されている<sup>1)</sup>．

渡良瀬川は古くから足尾銅山に起因する重金属の流出が大きな社会問題となっており，その実体は鉱山から流出した銅による植生，魚類への影響並びに農業被害であった<sup>2)</sup>．通常，銅は人間にとって必須微量元素である<sup>3)</sup>が，イネ科の植物にとっては極微量であっても生育阻害や養分吸収阻害を招く<sup>4)</sup>．銅の供給は坑内水によるものもあるが，その多くは廃石，ズリ，スライム，カラミの堆積場から降雨等で河川に流入したものである<sup>5)</sup>．1968年には当時の経済企画庁告示により，山田郡大間々町（現みどり市大間々町）高津戸よりも上流域の渡良瀬川が指定水域となり，高津戸地点での銅含有量は灌漑期（5月11日から9月30日までの143日間）の算術平均0.06 mg/L以下と制定された<sup>6)</sup>．また，1976年7月30日には群馬県，桐生市及び太田市と古河鉱業(株)（現古河機械金属(株)）との間に公害防止協定が締結され，当該協定に基づき1978年6月15日には協定細目が締結された<sup>7)</sup>．この協定細目により，これまでの農業被害に主眼を置いてきた銅以外の重金属についてもより厳しい排水基準に対する上乘せ基準が事

業所側に課された。なお、細目協定値は亜鉛 3.5 mg/L、鉛 0.7 mg/L、カドミウム 0.07 mg/L、ヒ素 0.07 mg/L という水質汚濁防止法の排水基準の 7 割値が上乗せ基準値として課されている。さらに銅については栃木県条例第 6 号（1972 年 3 月 28 日）により制定の上乗せ基準 1.3 mg/L の 7 割値である 0.91 mg/L が課されている<sup>8)</sup>。これらの協定値は水質汚濁防止法の改定毎に見直され、今日まで運用されている。また、桐生市の元宿浄水場取水口上流約 25 km には 1976 年 3 月に草木ダム（有効貯水量 50,500,000 m<sup>3</sup>）が完成し貯水を開始したことにより、大きな流況の変化が生じている。

桐生市では、我が国初の公害問題とされる「足尾鉍毒事件」の起点になっている渡良瀬川流域について、その事件から 120 年経った今日でも水質が管理され、濁度、懸濁物質（SS）、銅、亜鉛、ヒ素、鉛等が継続して定期的に測定されている。

第 2 章で 1968 年から 2010 年にかけて桐生市水道局にて測定された渡良瀬川河川水中の濁度、銅及びヒ素濃度の推移を調べ、1976 年の草木ダム貯水開始の境に大きく減少し安定化していることを報告した<sup>9)</sup>。

一方、台風等による河川水量の増水に伴い高濃度の SS と共に重金属濃度が大きく上昇することが知られており、桐生市水道局では、1971 年以降、台風や集中豪雨等の原水の高濁度（100 度超）が予測される場合において、上流鉍山周辺地域からの汚濁負荷の影響調査や浄水処理注入薬品の適正管理の目的から昼夜連続的に原水を採取し、水質試験を実施してきた。しかしながら本調査の目的が「浄水処理を行う上での水質管理の為の検査」と位置付けられていたため、これらの分析結果は十分な考察も行われず、公表もされてこなかった。また、これまで渡良瀬川流域の河川水や底質に含まれる銅やヒ素等の重金属の経年変化を調査した事例は数多くある<sup>10)11)12)</sup>が、桐生市水道局のように経時的な重金属調査を長期間にわたり実施している事例は、報告されていない。

そこで本稿では、渡良瀬川赤岩地点における 1971 年から 2011 年までの高濁度時の原水濁度、SS 及び重金属濃度を各年代で求め、濁度と重金属との関係性

を明らかにし、銅、亜鉛、ヒ素及び鉛の供給源を考察することで、渡良瀬川を取り巻く環境変化を把握し、河川高濁度時における水質管理の必要性について考察する。

## 3.2 研究方法

### 3.2.1 採水地点及び方法

原水採水地点は、渡良瀬川赤岩地点から 100m 引き入れた元宿浄水場一系沈砂池の入り口とした。また、サンプリングは、1971 年から 1995 年までは昼夜とも直接採水を実施した。1996 年以降、昼間は直接採水、夜間については、自動採水機（ISCO 製 3700 型ポータブルサンプラー）により一定間隔で採水し分析用試料とした。

### 3.2.2 試料の前処理

高濁度時において重金属の測定を行う際は、採水後 24 時間以内に前処理を行い、1 週間以内に分析を実施した。試料の分解は、工場排水試験方法（JIS K0102）に準じて行った。比較的 SS 濃度の低い試料については、検水 100 mL に対し硝酸 5 mL の割合で加え、ホットプレート上で静かに加熱し濃縮した後、放冷し、ろ紙（No. 6 定量分析用）でろ過し、メスフラスコを用いて定容し検液とした。一方、高濁度時の試料は、サイズの大きな流達懸濁粒子が多量に含まれていることから、硝酸による前処理の後に塩酸を加えた混酸による分解を行った。なお、本調査の目的は浄水処理を行う上での水質管理にあることから、水中に溶存している金属イオンと混酸（硝酸と塩酸）存在下で加熱して溶出する形態の金属を測定対象とした。

### 3.2.3 各項目の試験方法

#### 3.2.3.1 濁度

1971 年から 1975 年までは光電光度法の透過光測定法を、1975 年以降は積分球式光電光度法を用いた。濁度の標準液は市販の濁度標準液（0.1 mg カオリン/mL）を用いた。

#### 3.2.3.2 懸濁物質（SS）

試料を採取後速やかにその一定量を孔径 1  $\mu\text{m}$  のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、そのガラス繊維濾紙上の残留物を 105~110°C で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、秤量して求めた。

### 3.2.3.3 銅(Cu)

銅の測定は、1971年はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・四塩化炭素法（定量下限値：0.01 mg/L），1972年から1996年まではフレイム原子吸光分析法（FAAS；定量下限値：0.002 mg/L），1997年から2000年まではフレイムレス原子吸光分析法（フレイムレス AAS；定量下限値：0.001 mg/L），2000年以降からは誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS；定量下限値：0.001 mg/L）を用いて行った。

### 3.2.3.4 亜鉛(Zn)

亜鉛の測定には、1972年から1996年まではFAAS（定量下限値：0.002 mg/L），1997年から2000年まではフレイムレス AAS（定量下限値：0.001 mg/L）を用い、2000年以降からは ICP-MS（定量下限値：0.001 mg/L）を用いた。

### 3.2.3.5 ヒ素 (As)

ヒ素の測定には、1971年から1983年まではジエチルジチオカルバミン酸銀法（定量下限値：0.005 mg/L）を用い、1984年からは塩酸酸性とした検水に亜鉛末を加え、発生した水素化ヒ素を捕集してアルゴン-水素フレイムに導入する AAS（定量下限値：0.001 mg/L）を、2000年以降からは ICP-MS（定量下限値：0.001 mg/L）を用いた。

### 3.2.3.6 鉛 (Pb)

鉛の測定には、1977年から1996年まではFAAS（定量下限値：0.03 mg/L），1997年から2000年まではフレイムレス AAS（定量下限値：0.001 mg/L）を用い、2000年以降からは ICP-MS（定量下限値：0.001 mg/L）を用いた。

## 3.3 結果及び考察

### 3.3.1 1971年から2011年までの渡良瀬川の高濁度発生状況

1971年から2011年までの間で解析対象とした、台風等による河川水の高濁度の発生状況を Table 3.1 にまとめた。ここで、高濁度時の定義として、1971年から1975年までは元宿浄水場原水濁度が100度を超えるような出水が認められ

た場合 (No. 1~5), 1976 年以降については, 草木ダムの完成に伴いダム湖の最大流入水量が毎秒 500 m<sup>3</sup> を超え, 合わせて元宿浄水場原水の濁度が 100 度を超えるような高濁度現象が認められた場合 (No. 6~28) とした. なお, この高濁度の定義については, 特別に定められたものは無いが, 原水濁度 100 度は元宿浄水場での浄水処理上の運転管理強化目安としていることから設定した. また草木ダム流入水量の毎秒 500 m<sup>3</sup> については, データの整理上確実に上流鉦山の影響を受け得る水量であることから設定した. この期間では 28 回の高濁度現象が観測され, その内 10 回は最大流入量が毎秒 1000 m<sup>3</sup> を超えていた.

なお, 1973 年 8 月 7 日の高濁度現象 (試料 No. 3: ref. 1) においては, 足尾精練所の上流で渡良瀬川の最上流に位置する砂防ダム (三川合流ダム) の下部排水口の一ヶ所を塞いでいた流木が決壊し, 約 2000 トンの土砂が流出し<sup>13)</sup>, 前々日, 前日, 当日とも晴天であるにも関わらず, 原水濁度 1230 度の高濁度を記録した.

また, 2005 年 7 月 31 日に発生した高濁度現象 (試料 No. 25: ref. 2) においては, 草木ダムの上流では降雨が無かったにも関わらず元宿浄水場原水では濁度 100 度を超えていた. これはダム下流の赤城山系支派川からの出水が影響したためであり, 上流鉦山の影響を殆ど受けていないことが判明した. 従って, これらのデータは上流域の降雨による出水の影響を受けていない比較資料 (reference) として取り扱うこととした.

Table 3.1 1971年から2011年までの渡良瀬川高濁度発生状況

試料 No	高濁度 発生年月	発生原因	草木ダム流量		雨量(mm)	最大濁度 (度)
			最大 流入量	最大 放流量		
1	1971年7月	台風13号			不明	610
2	1972年9月	台風20号			347	8700
3 (ref. 1)	1973年8月	事故			0	1230
4	1974年8月	台風14号			282	1150
5	1975年8月	台風6号			不明	900
6	1977年8月	集中豪雨	509	477	261	640
7	1978年7月	集中豪雨	821	332	189	650
8	1979年10月	台風20号	1117	561	227	550
9	1981年8月	台風15号	1282	580	362	600
10	1982年8月	台風10号	1667	635	320	1780
11	1982年9月	台風18号	825	534	220	633
12	1983年8月	台風5号	713	525	386	317
13	1985年7月	台風6号	1058	559	213	430
14	1990年8月	台風11号	1015	560	304	440
15	1990年9月	台風19号	773	528	175	196
16	1991年8月	台風12号	840	535	303	508
17	1994年9月	台風26号	617	513	96	365
18	1997年6月	台風7号	650	518	160	430
19	1998年9月	台風5号	1350	610	271	888
20	2001年8月	台風11号	1221	579	340	394
21	2001年9月	台風15号	1119	906	540	561
22	2002年7月	台風6号	950	558	403	129
23	2002年10月	台風21号	565	497	141	142
24	2003年8月	台風10号	628	513	250	186
25 (ref. 2)	2005年7月	集中豪雨	草木ダム出水無し			1023
26	2007年9月	台風9号	1197	578	367	415
27	2011年9月	台風12号	688	518	500	184
28	2011年9月	台風15号	1586	617	313	437

### 3.3.2 高濁度時における濁度と SS の関係

明治 20 年 (1887 年) 頃より渡良瀬川流域において洪水による農業被害が目立ってくる<sup>14)</sup>。被害を受けてきた流域農民は、濁水の程度をもって取水の目安としてきたと言われている。本稿ではこの「濁水の程度」すなわち濁度と各金属の関係についての経年的な変化について考察するため、高濁度時における濁度と SS 濃度との間の定量的な関係を調べた。結果を Fig. 3.1 に示す。ここでは、濁度と SS 濃度の測定を並行して行った 1990 年から 2012 年までの間で実施した 13 回の検査結果を用いて、高濁度時の濁度と SS 濃度の散布図 (サンプル数 223) (Fig. 3.1) から、近似式

$$y = 1.243x \quad (1) \quad \text{と相関係数}(r) \ 0.952 \quad \text{が得られた。}$$

近似式の傾きは、濁質構成粒子の密度の大小に関係することから、濁度と SS の定性的な関係を推察することができる。渡良瀬川においては、河川流量がある程度増大することで濁度と SS 濃度の間に関係が見られ、近似式の傾きが一定化することから、SS は均質化していることが伺える。一般に汚濁の進行した河川水では、有機物の比率が高まるため、SS の量は水の濁り、透明度などに影響を与えるが、濁質構成粒子が不均質なため、厳密な意味で濁度との相関はないと言われている<sup>15)</sup>。渡良瀬川の高濁度発生時には濁度と SS 濃度に強い相関が認められている。これは、河川の流れが緩やかな場所やダム湖の底質を形成している SS が台風時等でのダム放流によって一気に下流に運ばれ、原水濁度の急激な上昇をもたらす結果によるものと考えられる。

なお、草木ダムの最近の底質調査によると、底質の粒度組成はシルト分 (粒径 0.005~0.075 mm) が 63%, 粘土分 (粒径 0.005 mm 以下) が 37% となっており<sup>16)</sup>、底質の大部分は微細粒子であることが明らかとなっている。さらに高濁度時には、濁度と SS 濃度との相関係数 ( $r$ ) は 0.952 と強い正相関が認められたことから、本試料水 (渡良瀬川赤岩地点) では、Fig. 3.1 の近似式 (1) を用いることで、高濁度時の濁度から概算 SS 濃度を見積もることができることを示唆している。

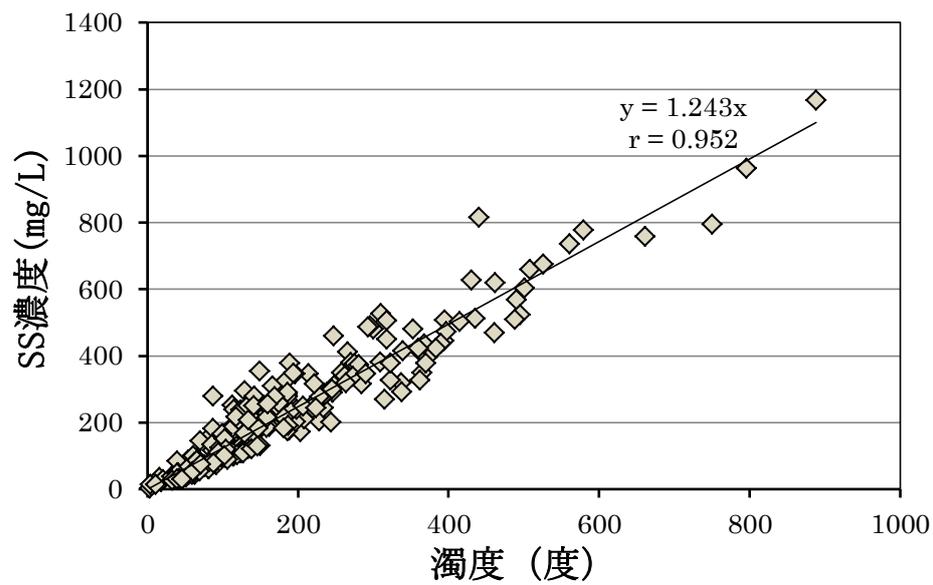


Fig. 3.1 高濁度時の濁度とSS濃度との関係

### 3.3.3 原水濁度当りの銅，亜鉛，ヒ素及び鉛濃度の年代別比較

Fig. 3.2は1971年から2011年までの各年に発生した高濁度によって最大の濁度を与えた時の単位濁度当りの重金属濃度（銅，亜鉛，ヒ素，鉛）の経年変移を示す。また，最大濁度を用いた理由は，降雨時における流出特性であるファーストフラッシュ現象による下流部小河川や水路からの汚濁物質の流出の影響を最少にするとともに，上流地域の環境情報を最大限に包括するものとして使用した。

ダム建設以前の1971年から1975年のデータについては，重金属濃度の測定記録の一部がなく，検査項目も一定しておらず，高濁度時の河川流量についても比較地点の草木ダム地点で把握されていないことから，参考として示した。

草木ダムの貯水を開始した1977年以降は，ダム放流が行われない限り上流の影響が下流に直接及ばないため，ダム放流が行われる台風や集中豪雨のような降雨時は，上流域の環境情報を原水水質として直接捉えることできる貴重な機会であると言える。

銅及びヒ素について，1970年代から10年ごとに1971～1980年，1981～1990年，1991～2000年，2001～2011年と区切り，年代順に平均値を求めると，Cu：0.68，0.47，0.30，0.24 ( $\mu\text{g/L度}$ )，As：0.14，0.12，0.08，0.07 ( $\mu\text{g/L度}$ )となった。一方，亜鉛及び鉛については，1971～1975年のデータが少ないため1976～1980年，1981～1990年，1991～2000年，2001～2011年と区切り，同様に比較するとZn：0.55，0.52，0.34，0.27 ( $\mu\text{g/L度}$ )，Pb：0.10，0.15，0.09，0.07 ( $\mu\text{g/L度}$ )となり，2000年代になると1970年代に比べて何れの金属濃度もおおよそ半減していることが分かった。

これは前述の1968年経済企画庁による灌漑期渡良瀬川の流水基準の制定，1971年の水質汚濁防止法の制定，そして1976年下流自治体との公害防止協定の締結（堆積場排水の徹底管理）等により，鉱山事業所側の除害設備の増強（ヒ素汚染対策として1969年から1972年にかけて硫酸工場廃水処理設備の改修や増強工事を8回にわたり実施<sup>17)</sup>），並びに鉱滓等堆積場の覆土緑化が行われ，新た

な環境汚染が発生しにくくなったことが関与していると推察される。これらに加え、1976年の草木ダムの貯水開始による大きな流況の変化、1973年の鉱山採掘事業の中止、1988年の精錬事業の完全停止などが考えられる。また、国や地域自治体そして市民ボランティアの協働による荒廃地の治山緑化事業の進展等に伴い、降雨時の表土の流出が抑制され、重金属負荷の減少に繋がっているものと考えられる。これらの施策が複合的に作用し、鉱山周辺環境や亜硫酸ガスにより裸地化した山からの土砂流出は徐々に減少するとともに、河床堆積物として存在する汚染物質は降雨のたびに徐々に洗浄され、水源集水域に存在する鉱山由来の重金属は減少傾向に転じているものと推察される。

なお、2000年代の高濁度時における単位濁度当りの銅、亜鉛、ヒ素及び鉛濃度の平均値に Fig. 3.1 で得られた式  $y=1.243x$  (1) を用いて濁度から懸濁物質当たりの各濃度を換算すると、Cu:192 mg/kg, Zn:217 mg/kg, As:56.3 mg/kg, Pb:56.3 mg/kg となり、我が国の非汚染水田、畑及び森林土壌の表層土平均値、Cu:24.8 mg/kg, Zn:54.9 mg/kg, As:6.82 mg/kg, Pb:17.1 mg/kg<sup>18)</sup> と比較すると依然高いレベルに在ることが分った。一方、草木ダム建設に当たり 1967年及び1968年に設置された「草木ダム水質調査委員会」報告書<sup>19)</sup> から、上流に堆積場がある場合の渡良瀬川の河底堆積物の銅含有量は 278~4120 mg/kg と報告されていることから、1990年以降の銅の値は 1970年以前の鉱山施設の影響を受け水系の底質銅濃度の最小値以下まで改善していることが分かった。

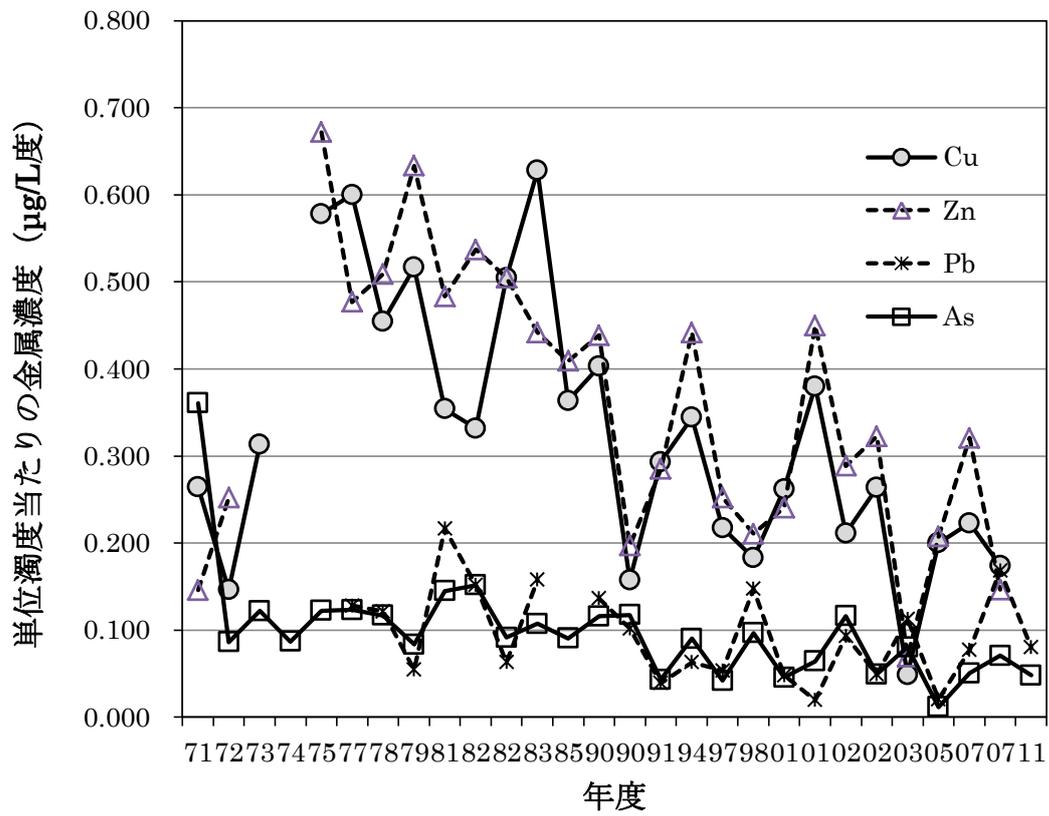


Fig. 3.2 単位濁度あたりのCu, Zn, As及びPb濃度の経年変移

### 3.3.4 高濁度時における濁度と重金属濃度の関係

渡良瀬川の水質については、銅による農業被害に関連して多くの調査がなされてきた。上流の足尾鉍業所は 1973 年に採掘を中止し、精錬についても 1988 年に運転を停止している。しかし坑内水の流出は依然続いており、廃石（貧鉍）堆積場も各所に見られ、今日も降雨時流出が懸念される状態にある。

足尾精錬所操業中の記録では、「足尾鉍山の精錬処理自山鉍中の銅は、ほとんどが黄銅鉍 ( $\text{CuFeS}_2$ ) で鉍床上部の特に本山坑地区の地表に近い部分には自然酸化を受け班銅鉍 ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )、硫銅鉍 ( $\text{CuS}$ ) があり、まれに自然銅 ( $\text{Cu}$ ) もある。また、金属成分の主要鉍物は硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ )、磁硫鉄鉍 ( $\text{Fe}_n\text{S}_{n-1}$ )、閃亜鉛鉍 ( $\text{ZnS}$ )、方鉛鉍 ( $\text{PbS}$ )、琉砒鉄鉍 ( $\text{FeAsS}$ )、自然蒼鉛 ( $\text{Bi}$ )、輝蒼鉛鉍 ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )、黄錫鉍 ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$ ) 等がある。さらに、鉍石中のヒ素の大半は、精錬によって  $\text{As}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{As}_2\text{S}_3$  の形態で亜鉛、カドミウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマス等と共に揮発し、煙に至る率が高い」と報告されている<sup>20)</sup>。

ここでは、草木ダム流入水量が  $1000 \text{ m}^3/\text{s}$  を超過したデータについて濁度と金属濃度の関係の回帰分析を行い、近似式及び相関係数を求め、Table 3.2 にまとめた。また、1971～2011 年まで概ね 10 年間隔で抽出したデータについて、経年的な分布状況の変移の傾向を観察するため、原水濁度 (x 軸) と重金属濃度 (y 軸) の関係を Fig. 3.3～3.6 に示した。なお、参照として上流鉍山地帯の影響の無かった 1973 年 8 月 (ref. 1) 及び 2005 年 7 月 (ref. 2) の濁度と各重金属濃度の関係をプロットした。以下濁度と銅、亜鉛、ヒ素及び鉛の関係についてそれぞれ考察する。

Table 3.2 濁度に対する Cu, As, Zn 及び Pb 濃度の回帰分析結果

試料 No	高濁度 年月	N	Cu			As		
			回帰式	$r$	$r_\alpha$ (危険率, %)*	回帰式	$r$	$r_\alpha$ (危険率, %)*
1	1971/7	10	$y = 1.84x - 15.2$	0.925	0.872(0.1)	$y = 0.27x + 21.8$	0.799	0.708(1.0)
2	1972/9	52	$y = 0.23x + 196$	0.899	0.443(0.1)	$y = 0.08x - 31.5$	0.926	0.443(0.1)
4	1974/8	12	$y = 0.16x + 244$	0.726	0.708(1.0)	$y = 0.07x + 25.4$	0.940	0.823(0.1)
8	1979/10	10	$y = 0.44x + 9.63$	0.996	0.872(0.1)	$y = 0.07x + 3.14$	0.932	0.872(0.1)
9	1981/8	12	$y = 0.41x + 32.5$	0.925	0.823(0.1)	$y = 0.12x + 1.52$	0.877	0.823(0.1)
10	1982/8	20	$y = 0.30x + 4.09$	0.994	0.679(0.1)	$y = 0.15x - 16.8$	0.979	0.679(0.1)
13	1985/7	16	$y = 0.48x + 9.99$	0.926	0.742(0.1)	$y = 0.08x + 7.96$	0.909	0.742(0.1)
14	1990/8	14	$y = 0.37x + 13.0$	0.892	0.780(0.1)	$y = 0.11x - 1.96$	0.865	0.780(0.1)
19	1998/9	13	$y = 0.21x + 13.0$	0.927	0.801(0.1)	$y = 0.09x + 8.89$	0.986	0.801(0.1)
20	2001/9	34	$y = 0.16x + 8.25$	0.933	0.539(0.1)	$y = 0.02x + 5.37$	0.844	0.539(0.1)
21	2001/9	44	$y = 0.09x + 23.7$	0.877	0.479(0.1)	$y = 0.05x + 1.84$	0.961	0.479(0.1)
25	2007/9	22	$y = 0.20x + 12.4$	0.926	0.652(0.1)	$y = 0.04x + 1.68$	0.960	0.652(0.1)
28	2011/9	9	$y = 0.13x + 9.99$	0.952	0.898(0.1)	$y = 0.05x + 0.37$	0.970	0.898(0.1)
3 (ref. 1)	1973/8	26	$y=0.07x+68.0$	0.623	0.607(0.1)	$y = 0.12x + 6.41$	0.992	0.607(0.1)
26 (ref. 2)	2005/7	6	$y = 0.04x + 4.45$	0.994	0.974(0.1)	$y = 0.01x + 1.31$	0.990	0.974(0.1)
試料 No	高濁度 年月	N	Zn			Pb		
			回帰式	$r$	$r_\alpha$ (危険率, %)*	回帰式	$r$	$r_\alpha$ (危険率, %)*
8	1979/10	10	$y = 0.38x + 70.2$	0.926	0.872(0.1)	—	—	—
9	1981/8	12	$y = 0.46x + 50.8$	0.853	0.823(0.1)	$y = 0.22x - 37.3$	0.854	0.823(0.1)
10	1982/8	20	$y = 0.35x - 10.6$	0.935	0.679(0.1)	$y = 0.15x - 21.2$	0.981	0.679(0.1)
13	1985/7	16	$y = 0.31x + 42.7$	0.885	0.742(0.1)	—	—	—
14	1990/8	14	$y = 0.36x + 13.1$	0.892	0.780(0.1)	$y = 0.13x + 0.89$	0.863	0.780(0.1)
19	1998/9	13	$y = 0.23x + 26.6$	0.956	0.801(0.1)	$y = 0.16x - 7.09$	0.983	0.801(0.1)
20	2001/9	34	$y = 0.11x + 16.7$	0.856	0.539(0.1)	$y = 0.03x + 6.01$	0.808	0.539(0.1)
21	2001/9	44	$y = 0.15x + 26.5$	0.832	0.479(0.1)	$y = 0.01x + 5.28$	0.746	0.479(0.1)
25	2007/9	22	$y = 0.18x + 7.78$	0.978	0.652(0.1)	$y = 0.07x - 0.40$	0.942	0.652(0.1)
28	2011/9	9	$y = 0.07x + 21.3$	0.903	0.898(0.1)	$y = 0.08x - 1.66$	0.973	0.898(0.1)
3 (ref. 1)	1973/8	25	$y=0.18x+101$	0.843	0.607(0.1)	—	—	—
26 (ref. 2)	2005/7	6	$y = 0.06x + 6.10$	0.998	0.974(0.1)	$y = 0.02x - 0.23$	0.987	0.974(0.1)

#### 3.3.4.1 濁度と銅濃度との関係

一般に、事業所が一定量の有害物質を河川に排出している場合、降雨などによって河川の流量が増大すると、河川水に溶存する重金属濃度は希釈される。しかし、渡良瀬川の重金属濃度は、上流に相当量の降雨があると SS 濃度の急増と共に増大する。これは、降雨による出水の度に堆積場等から徐々に土砂とともに押し出され流域に堆積していた重金属化合物を含む SS が、急激な増水によって巻き上げられ、供給されたものと推察される。

高濁度時における、濁度と銅との関係を Fig. 3.3 に示す。この散布図の年代変化は 1971 年、1981 年、2001 年と近似曲線は段階的に下方へ移行し 2005 年 7 月の赤城山水系支派川 (ref. 2) の散布図に近付いていることが分かる。また、1973 年 8 月の足尾ダムの事故による高濁度現象 (ref. 1) からは、足尾ダム上流域に堆積場等の銅汚染源はほとんど無かったことから、鉱山活動が盛んな時期にも関わらず 2000 年代と同等の散布領域を示していた。

一方、Table 3.2 から原水濁度と銅濃度の関係については正の相関が認められ、相関係数  $r$  は 0.726~0.952 (平均 0.915) を示し、高濁度時には濁度の増加に伴い銅濃度は上昇することが分かった。この結果は同年度での平水時での相関が 0.439~0.892 (平均 0.704) であった<sup>9)</sup>ことを考慮すると、高濁度時では上流域水源環境の影響を強く反映しているのに対し、平水時の高濁要因は鉱山の影響を受けない下流支派川の比率が比較的大きいものと推察される。

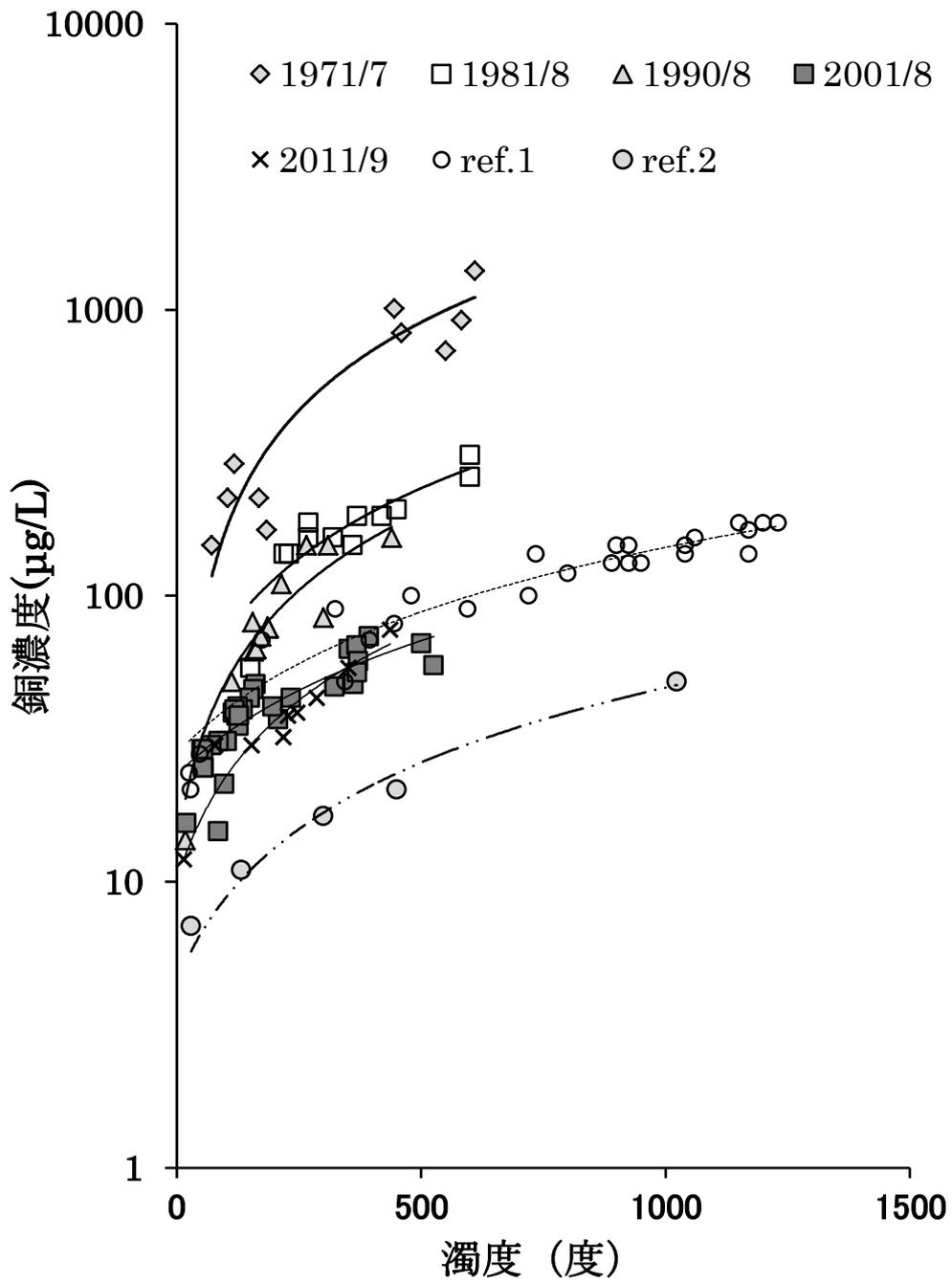


Fig. 3.3 濁度と銅濃度との関係

#### 3.3.4.2 濁度と亜鉛濃度との関係

一般に地球上では亜鉛は地殻中に平均 70 mg/kg 存在し閃亜鉛鉱 (ZnS), 紅亜鉛鉱 (ZnO), 菱亜鉛鉱 (ZnCO<sub>3</sub>) 等として産出する他, 各種の岩石に 10~170 mg/kg 含まれている<sup>21)</sup>.

足尾鉱山では前述のとおり閃亜鉛鉱 (ZnS) として亜鉛は主に産出されていた<sup>14)</sup>. また, 足尾精錬所において処理された亜鉛は昭和 30 年代において, 鉄や銅等の主要産出鉱物全量の約 2.1%を占めていた<sup>22)</sup>. なお, 亜鉛の環境負荷の要因としては, 他の重金属同様に抗内水, 採鉱や選鉱の廃石, 精錬カラミなどの堆積場からの流出そして製錬煙塵の降下などが考えられる.

Table 3.2 に示す通り, 濁度と亜鉛濃度から求めた近似曲線の平均相関係数は 0.902 を示し, 銅と同様に渡良瀬川では濁度と強い正の相関を示していることが分かる. また, 近似曲線の傾きは, 経年的に減少している. さらに濁度と亜鉛濃度の経年推移は, Fig. 3.4 に示すように, 1981 年, 1990 年そして 2001 年以降と段階的に分布領域が下方に移行し 2005 年 7 月の赤城山水系支派川 (ref. 2) の近似曲線に近付いていることが分かる. また, 亜鉛についても Fig. 3.4 の 1973 年の足尾ダム事故による高濁度時の散布状況 (ref. 1) は, 1990 年レベルの分布域にあることから, 足尾ダム上流域への精錬煙塵からの亜鉛の供給は比較的小さかったものと推定される.

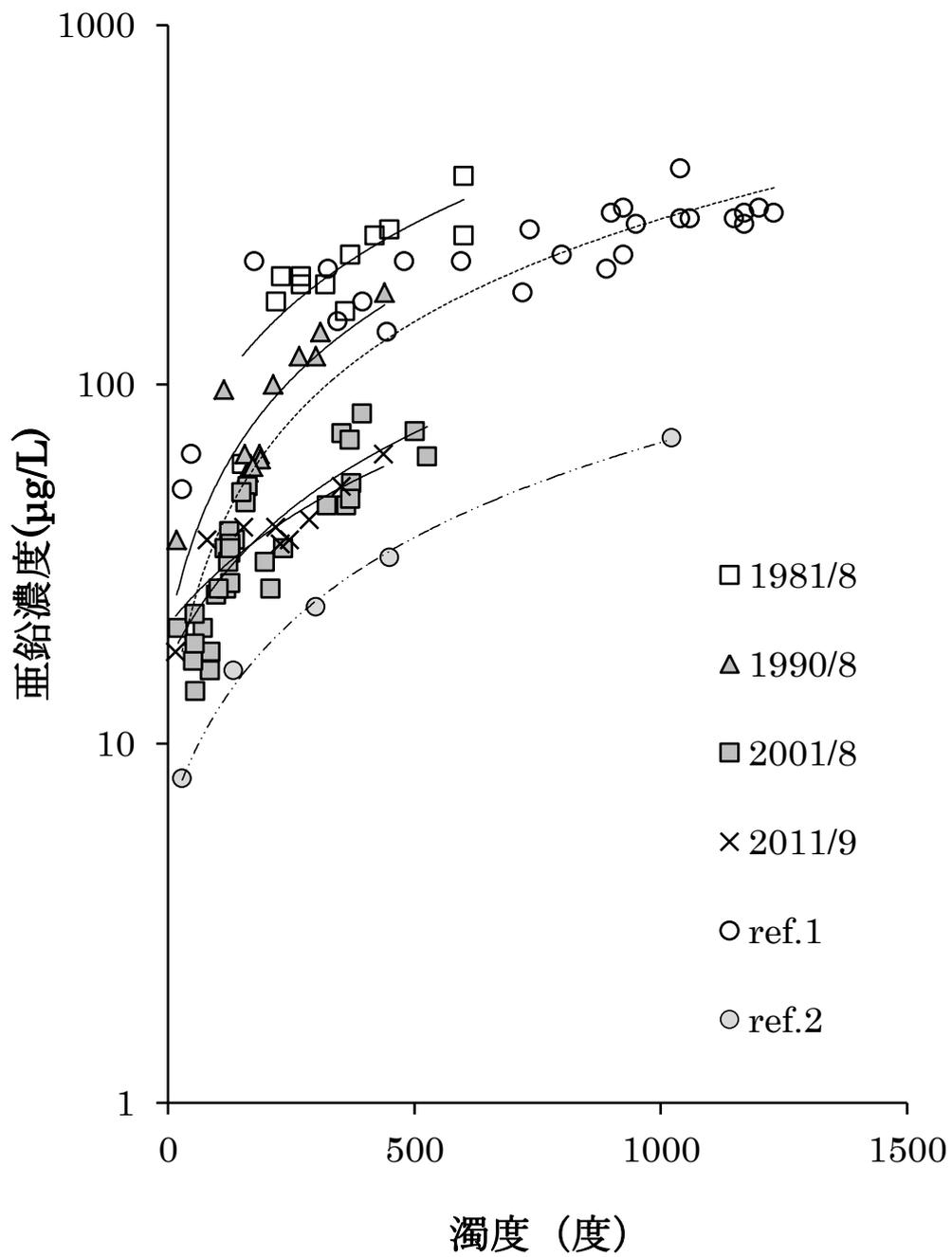
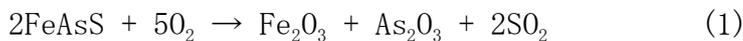


Fig. 3.4 濁度と亜鉛濃度との関係

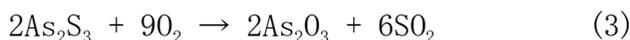
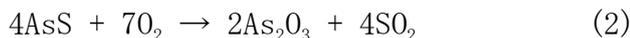
### 3.3.4.3 濁度とヒ素濃度との関係

ヒ素の地殻における存在量は平均 1.8 mg/kg 存在するが、天然に遊離して存在することはまれで、多くは硫化物として銅、鉛、亜鉛、鉄等の金属と一緒に産出することが多い。主な鉱物としては雄黄 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、鶏冠石 ( $\text{AsS}$ )、硫ヒ鉄鋼 ( $\text{FeAsS}$ ) 等が知られている。また、環境中でのヒ素濃度は、河川水中で 0.9~1.3  $\mu\text{g/L}$ 、土壌で 0.1~40 mg/kg である<sup>23)</sup>。

足尾銅山における鉱石中のヒ素の形態の多くは、硫ヒ鉄鉱 ( $\text{FeAsS}$ ) とされている<sup>20)</sup>が、下記の化学反応式(1)のように、この硫ヒ鉄鉱は精錬焙焼によって亜硫酸ガスとともに無水亜ヒ酸 (三酸化ヒ素) となって煙道ガス中に揮散する。



このガスは次の硫酸製造工程前のガス冷却、集塵行程で捕集される。足尾精錬所においては、この捕集亜ヒ酸を粗ヒとして、昭和 30 年代には月に 20~50 トンの亜ヒ酸を製造していた。また、煙道塵中に  $\text{As}_2\text{O}_3$  として 33~39% 含有されていたという記録もある<sup>24)</sup>。このヒ素の形態が雄黄 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、鶏冠石 ( $\text{AsS}$ ) であった場合でも焙焼により、化学反応式(2)及び(3)のように  $\text{As}_2\text{O}_3$  の形態として揮散する<sup>25)</sup>。



また、堆積場に棄却された廃石は、そこで緩やかに上記反応の酸化を受けるものと推察される。

松田らの報告により「古来、流域において銅被害を受けた農民は、濁水の程度をもって農業用水の目安とした。」<sup>26)</sup>と言われてきたが、これはヒ素についても同様であり、Table 3.2 に示すように濁度との相関係数  $r$  の平均値は対象とな

った重金属の中で最も高い値 ( $r = 0.919$ )を示した。また、Fig. 3.5からは濁度とヒ素濃度の分布領域は、1971年7月、1981年8月、2001年8月と段階的に低下してきている。一方、1973年8月の足尾ダムの事故による高濁度の近似曲線 (ref. 1)は、1981年、1990年の高濁度領域に属しているとともに、濁度との相関係数は  $r = 0.992$  と極めて強い正の相関関係を示した。この結果と1970及び1980年代の平水時の濁度とヒ素濃度の相関(1970年代:0.592;1980年代:0.249)<sup>9)</sup>と比較すると、足尾ダム事故による濁度とヒ素濃度の相関の強さは特異的であり、足尾ダムが渡良瀬川へのヒ素供給源の一つであることが推定される。

このことは、精錬煙道ガスの回収不十分な時代に揮散し精錬所上流域山岳部に亜硫酸ガスと共に降下したヒ素が表土と共に流出し、徐々に足尾ダムに堆積したものと推察される。

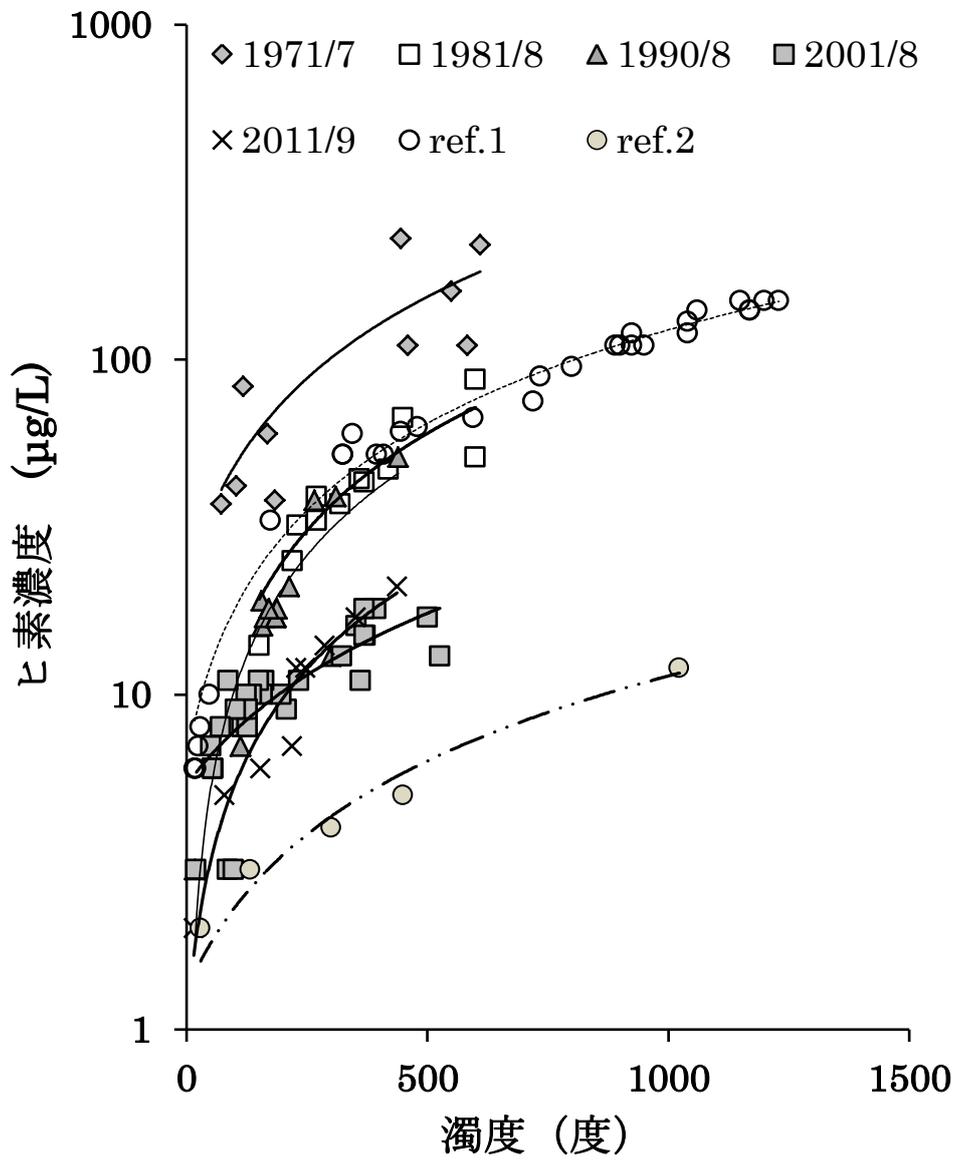


Fig. 3.5 濁度とヒ素濃度との関係

#### 3.3.4.4 濁度と鉛濃度との関係

鉛は天然には主として方鉛鉱 (PbS)、白鉛鉱 (PbCO<sub>3</sub>) 等として存在する。地球の平均地殻存在量は 13 mg/kg であり、土壌中の鉛元素の存在は比較的少ない。鉛は河川水中には地質、工場排水、鉱山廃水に由来して存在しており、その存在量は土壌で 2~200 mg/kg、河川・湖で 0.001~0.01 mg/L である<sup>27)</sup>。鉛のヒトへの影響については、鉛は蓄積性のある一般的な毒物で、乳幼児、6歳までの子供、胎児及び妊婦は鉛による健康への影響に最も感受性が高い<sup>28)</sup>。足尾鉱山においては、鉛は主に方鉛鉱 (PbS) として産出され、昭和 37 の記録では年全産出鉱の 0.27% 程度の産出であった<sup>20)</sup>。渡良瀬川では濁度の上昇に伴い、鉛濃度も銅やヒ素濃度と同様に上昇していた。Table 3.2 の濁度に対する鉛濃度の回帰分析結果から、調査対象とした 8 回の高濁度時の濁度と鉛濃度の平均相関係数  $r$  は 0.893 であり、銅、亜鉛及びヒ素と比べると最も低い値であるものの、強い正の相関を示していることが分かる。また、1981 年~2011 年の相関を比較すると 1998 年 9 月が最も強い相関を示し、相関係数  $r$  は 0.986 であった。一方、Fig. 3.6 に示す散布図から、1981 年と 1990 年の近似曲線がほとんど重なる傾向にあるが、鉛についても年代が進むに従い下方に移行し、赤城山水系の高濁度時の相関曲線に近づいていることが分かった。

以上、本研究を通して、台風等の降雨による出水による濁度及び SS 濃度は経年的に減少傾向であることが明らかとなった。また、高濁度時における銅、亜鉛及び鉛の供給源は主に採鉱や選鉱の廃石、精錬カラミなどの堆積場であり、ヒ素は鉱山施設からの流出だけでなく、1973 年 8 月の足尾ダム事故による高濁度時に見られるように、濁度の上昇に伴いヒ素濃度の上昇が確認されたことから、精錬煙塵の降下した山岳部土壌に由来していることが推察される。

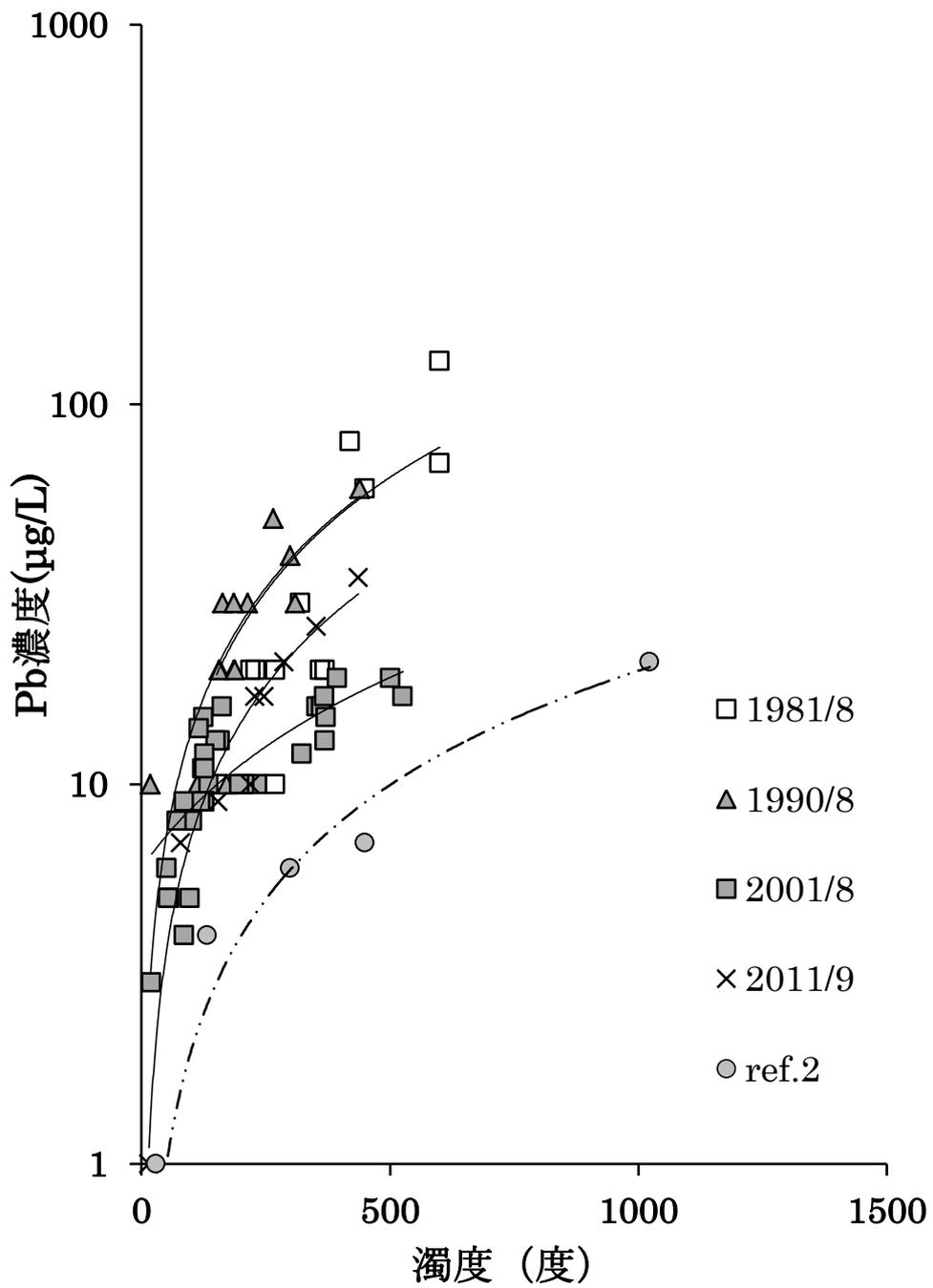


Fig. 3.6 濁度と鉛濃度との関係

### 3.4. まとめ

本研究において得られた知見を以下に示す。

- 1) 草木ダム最大流入量が  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  を超えた時の単位濁度当りの重金属濃度は各金属とも 1970 年代に比べ 2000 年代では約半減していることが分かった。
- 2) 渡良瀬川本川の 1990 年以降の単位濁度当たりの銅の値からは、1970 年以前の鉱山施設の影響を受ける水系の底質銅濃度の最小値 ( $278 \text{ mg/kg}$ ) 以下<sup>19)</sup>まで水質が改善していることが分かった。
- 3) 1973 年 8 月の足尾ダムの事故による高濁度の近似曲線(ref. 1)は、1981 年、1990 年の高濁度領域に属していることから、1971 年の高濁時のヒ素濃度の上昇原因は濁質以外の事業所廃水が混入しているものと推察された。
- 4) Fig. 3.3~3.6 からは各金属とも分布領域は経年的に下方へ移動し、対象とした赤城山系の高濁近似曲線(ref. 2)に近付いていることが分かった。
- 5) 渡良瀬川の底質中の含有金属濃度は日本国内の非汚染土壌表層土（水田土壌、畑土壌、森林土壌）の平均濃度<sup>18)</sup>に比べると、未だ高いレベルにあると言える。

以上、本研究は約 40 年間にわたる桐生市水道局でルーチンとして行ってきた高濁度時の原水濁度、SS 及び重金属濃度の各年代での相関を提示し、さらに平水時との相関性の相違を明らかにした。特に前章の毎日検査から導かれた平水時の銅及びヒ素の経年変移からは、渡良瀬川の重金属濃度が 1970 年代に比べ 2000 年代では 10 分の 1 程度まで改善されていることを報告した<sup>9)</sup>が、高濁度時の重金属レベルは減少傾向にあるものの、依然高いレベルにあることを示した。この理由については、採鉱や選鉱の廃石、スライム、ズリ、カラムなどの鉱さいの堆積場からは洪水時等に泥や砂の形で下流への降雨時流出が生じているものと考えられる。また、長期間に亘り大気中に排出されてきた精錬煙塵中の銅、亜鉛、ヒ素、鉛の硫酸塩等の有害物質は周辺の山々に降下しており、煙害で保水力の低下した山林からは、洪水時には泥土と共に恒常的に川下に流出してきていると考えられる。

これらのことから渡良瀬川を水道水源とする水道にとって、原水の重金属調査は飲料水の安全確保上不可欠であると言える。また、上流水源域全体の重金属汚染の実態を監視評価し続けることは、飲料水の安全確保の視点のみならず、農地を含めた生活環境全体の評価を行う上で必要であり、今後においても河川水高濁度時における水質管理の実施は有効であると結論される。

## 文 献

- 1) 小林 純：水の健康診断, pp. 70-83 (1971) 岩波書店.
- 2) 東海林吉郎, 菅井益郎：通史足尾鉍毒事件 1887-1984, pp. 18-28 (1991) 新曜社.
- 3) 茅野充男, 斎藤 寛 編：重金属と生物, pp. 169-176 (1988) 博友社.
- 4) 茅野充男, 斎藤 寛 編：重金属と生物, pp. 129-138 (1988) 博友社.
- 5) 萩原耕一 編著：水質衛生学, pp. 88-90 (1985) 光生館.
- 6) 経済企画庁告示第 1 号：渡良瀬川指定水域の指定及び水質基準の設定 (昭和 43 年 3 月 22 日).
- 7) 群馬県 HP：環境白書, 特定地域の公害防止対策 (<http://www.gunma.jp>).
- 8) 渡良瀬川鉍毒根絶期成同盟会：渡良瀬川鉍毒根絶運動 30 年のあゆみ, pp. 157-160 (1991).
- 9) 齋藤陽一, 森 勝伸, 角田欣一, 板橋英之：環境科学会誌, 25(6), 428-430 (2012).
- 10) 大道公秀, 宮本 廣, 大道正義, 町田和彦：渡良瀬川・利根川・江戸川流域河川及び水道水の無期元素, Biomedical Research on Trace Elements, 15(1), 54 - 61 (2004).
- 11) 三宅 信, 長谷川秀穂, 中野政行, 茂木惣治, 鶴野慶吉, 橋本俊一, 大内啓三郎：渡良瀬川流域の重金属に関する調査研究, 栃木農試研報, No20, 35-54 (1975).
- 12) Kimihide Ohmichi, Yoshiaki Seno, Atsuko Takahashi, Kohichi Kojima, Hiroshi Miyamoto, Masayoshi Ohmichi, Yasuhiko Matsuki, Kazuhiko Machida: Recent Heavy Metal Concentrations in Watarase Basin around Ashio Mine, Journal of Health Science, 52, 465-468 (2006).
- 13) 東海林吉郎, 菅井益郎：通史足尾鉍毒事件 1877-1984, p. 247 (1991) (新曜社).
- 14) 宇井純：公害原論 I, p. 208 (1989) (亜紀書房).

- 15) 日本水道協会：1993年版上水試験方法解説編， p. 168 (1993).
- 16) 独立行政法人水資源機構 HP (<http://www.water.go.jp>).
- 17) 桐生市水道局：桐生の水道 50 年史， p. 95 (1983).
- 18) 浅見輝男：日本土壌の有害金属汚染， p. 7 (2001) (アグネ技術センター).
- 19) 草木ダム水質調査委員会：草木ダム水質調査委員会報告書， pp. 106-107 (1971).
- 20) 猪俣一郎：足尾銅山における鉍煙処理の推移と各種銅精錬法全排ガスからの接触硫酸製造， pp. 38-39, 114 (2004) 私家版復元第 1 版.
- 21) 日本水道協会：1993年版上水試験方法解説編， p. 328 (1993).
- 22) 猪俣一郎：足尾銅山に於ける鉍煙処理の推移と各種銅精錬法全排ガスからの接触硫酸製造， p. 108 (2004) 私家版復元第 1 版.
- 23) 日本水道協会：1993年版上水試験方法解説編， p. 331 (1993).
- 24) 猪俣一郎：足尾銅山に於ける鉍煙処理の推移と各種銅精錬法全排ガスからの接触硫酸製造， pp. 28, 38, 44 (2004) 私家版復元第 1 版.
- 25) 桐生市上水道水源水質調査委員会：桐生市上水道水源水質調査委員会報告書， pp. 24-26 (1974).
- 26) 桐生市上水道水源水質調査委員会：桐生市上水道水源水質調査委員会報告書， p. 31 (1974).
- 27) 日本水道協会：1993年版上水試験方法解説編， p. 358 (1993).
- 28) 日本水道協会：WHO 飲料水水質ガイドライン (第 2 版)， p. 236(1999).
- 29) 内水 護：資料足尾鉍毒事件， pp. 356-360 (1971) 亜紀書房.

## 第4章 逐次抽出試験及び溶出試験による浄水処理発生土中の放射性セシウムの安定性に関する評価

### 4.1 はじめに

2011年3月、福島第一原子力発電所事故によって、群馬県では北部、西部の山間部を中心に、放射性セシウム汚染の広がりが、文部科学省航空機モニタリング調査<sup>1)</sup>、群馬県産の農産物調査及び各自治体のメッシュ調査などにより明らかとなった。2012年3月26日、群馬県農政部蚕糸園芸課水産係の報道発表「水産物の採取自粛及び再放流について」によると、今日までの安全検査で2012年4月1日からの放射性物質の新基準値である1kg当たり100Bqを超える魚が採取された河川が12か所に上った。また、群馬県内で採取された溪流魚の中で最高値を示した河川が、渡良瀬川の支流である小中川（群馬県みどり市）であることが分かった。

このような背景から、渡良瀬川を主要水源とする桐生市水道局では事故発生直後より、飲料水の安全・安心の視点から水道水の放射性ヨウ素及びセシウムの測定を行ってきた<sup>2)</sup>。また、桐生市水道局元宿浄水場の浄水処理発生土（以下、発生土）については、水道局所有の管理型埋立て処分場において自己処理を行っていることから、詳細な放射性物質の濃度測定を行ってきた。

一般に環境中のセシウムイオンは濁質成分に吸着しやすいことから、その大部分が浄水処理過程での凝集沈殿処理によって除去されることが、数多く報告されている<sup>3)~5)</sup>。しかし、浄水処理副産物である発生土中の放射性セシウムの動態については、自己処理を行う水道事業者が少ないこともあり、これまで十分な調査は行われていないのが実状である。

こうした状況を鑑み、本研究では、埋め立て処分場の発生土から放射性セシウムの再溶出リスクを評価するため、土壌から金属元素の溶出のしやすさを判別する手段として汎用されている溶出試験方法<sup>6)</sup>を応用し、4段階のpH調整溶媒による溶出試験を行った。また、土壌の逐次的な溶出試験においては、Tessier

らにより提案された 5 段階の逐次抽出試験による化学形態別分析<sup>7)8)9)</sup>により、セシウムの存在形態を分類し放射性セシウムの再溶解性の可能性を評価した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 放射性セシウム及び重金属イオンの測定

渡良瀬川本流及び支流河川の底質及び桐生市元宿浄水場の発生土は、エッグマンバージ採泥器を用いて、深さ 5 cm を約 1 kg 採取したものを試料として用いた。

底質及び発生土の前処理は、風乾あるいは温浴上で予備乾燥を行い、乾燥機 (105~110°C) で乾燥した後、乳鉢中で軽く押しつぶして粉碎し、2mm メッシュのふるい通過分を定容したものを検査試料とした<sup>10)</sup>。放射性セシウムの測定はゲルマニウム (Ge) 半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー (GEM20-70, ORTEC) により行った。

また、安定同位体のセシウム及び重金属イオンの溶出試験の測定には誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, HP4500, Agilent) をアルカリ金属のカリウム及びアルカリ土類金属のマグネシウム及びカルシウムの分析にはイオンクロマトグラフ (ICS1500, Dionex) を用いた。

### 4.2.2 溶出試験

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (溶出試験方法)<sup>6)</sup>に準じて検液を調製し、Ge 半導体検出器を用いて測定した。発生土は湿泥の状態ですりつぶし試料と溶媒が 1 : 10 の割合になるように 1L ビーカー中で混合した後、室温でジャーテスターを用いて攪拌速度 140rpm で 6 時間攪拌溶出を行った。静置後、この上澄み液を 3000rpm で遠心分離した後、1 $\mu$ m ガラス繊維濾紙を用いてろ過し検液とした。なお、アルカリ領域の溶媒調製には 1M 水酸化ナトリウム (NaOH) を用い、酸性領域の溶媒には 1 M 塩酸 (HCl) を用いて、それぞれ pH10 ( $1.0 \times 10^{-4}$ M NaOH), pH4 ( $1.0 \times 10^{-4}$ M HCl), pH2 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M HCl) に調製した。また、中性領域の溶媒には、純水 (pH6.8) を用いた。

#### 4.2.3 放射性セシウムの化学形態別分析

発生土に含まれるセシウムの化学形態別分析として、Tessier らが提唱<sup>7)8)9)</sup>した逐次抽出法を用いた。この抽出法は、土壌中に含まれる金属元素（主に重金属）を溶出のしやすさによって 5 つの形態（Fraction）に分画するものである。各 Fraction において抽出されるイオンの形態及び各抽出操作は、以下の通りである。

Fraction 1 (F1) はイオン交換態として定義され、中性条件でも容易に溶出する形態である。ここでは、秤量した試料 40 g を 1 M  $\text{MgCl}_2$  (pH 7) 320 mL を加え、室温で 1 時間攪拌後、遠心分離 (3000 rpm) によって得られた上澄み液を F1 とした。

Fraction 2 (F2) は炭酸塩態として定義され、弱酸で溶出する形態である。ここでは、F1 の残渣に 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  (pH 5) 320 mL を加え、室温で 5 時間攪拌後、遠心分離によって得られた上澄み液を F2 とした。

Fraction 3 (F3) は Fe-Mn 酸化物と結合している形態であり、還元剤により抽出される形態である。ここでは、F2 の残渣に 0.04 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (25% v/v  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 800 mL を加え、 $96 \pm 3$  °C で 6 時間攪拌後、遠心分離によって得られた上澄み液を F3 とした。

Fraction 4 (F4) は有機物・硫化物態として定義され、酸化剤により溶出する形態である。ここでは、F3 の残渣に 0.02 M  $\text{HNO}_3$  120 mL と 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 2) 200 mL を加え、 $85 \pm 2$  °C で 2 時間攪拌した後、この溶液に 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 2) 120 mL を添加して  $85 \pm 2$  °C で 3 時間の攪拌を行い、これを吸引ろ過により、ろ液と残渣に分け、そのろ液に 3.2 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (20% v/v  $\text{HNO}_3$ ) 200 mL を加え、800 mL に定容した溶液を残渣に加え、室温で 30 分攪拌後、遠心分離によって得られた上澄み液を F4 とした。

Fraction 5 (F5) は残留物態として定義され、ケイ酸塩岩石などの結晶構造内に存在する最も溶出しにくい形態である。ここでは、F4 の残渣を 110°C 乾燥機中で乾燥した試料を F5 とした。

F1～F4 の操作で得られた上澄み液に含まれる放射性セシウム濃度の測定では、実験操作で得られた溶液を 2 L に定容した後、2 L マリネリ容器に移し替え、Ge 半導体検出器を用いて測定した。また、F5 の固体試料に含まれる放射性セシウム濃度は、乾燥残渣試料の全量を 100 mL U-8 容器に移し替え、Ge 半導体検出器を用いて測定した。

### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 検出限界値

Ge 半導体検出器を用いて放射性セシウムを測定する場合、その検出限界値をより低く設定するには、試料の量を多くすることが最も効果的である。また、バックグラウンド放射能を下げるとともに、できる限り長時間測定を行って計数の統計による不確かさを小さくすることも有効である。ここでは、試料量及びバックグラウンド放射能を固定値として、測定時間のみを変動ファクターとし、目的測定濃度レベルに必要な検出限界値と測定時間の関係を求めた。

Ge 半導体検出器による測定において、放射エネルギーが極めて低い場合、検出限界値は、核種が検出されたか否かを判定するための目安の数値であり、有意な放射能を検出することのできる下限値である。有意な放射能とは、統計的に見て、バックグラウンド値と明らかに異なる放射エネルギーが検出されたと判断できるということであり、その核種が検出されたか否かは、実測されたピーク面積がその計数の統計による不確かさの 3 倍を超えているかどうかで判定される。検出限界の算出式は複数あるが、いずれも検出限界値が検出限界計数率 ( $n_{DL}$ ) により決定されており、 $n_{DL}$  はバックグラウンド計数率の平方根に比例し、測定時間の平方根にほぼ反比例する<sup>11)</sup>。本研究では、 $n_{DL}$  を Cooper の関係式<sup>12)</sup> (式 1) より求めた。

$$n_{DL} = \frac{k}{t} \left\{ \frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2}{4} + 2n_B t} \right\} \quad (1)$$

ここで、 $k$ は信頼度係数 ( $k = 3$  ; 信頼度 99.7%),  $t$ は試料の測定時間,  $n_b$ は測定対象ガンマ線に対応するピーク領域内のバックグラウンド計数率( $s^{-1}$ )を示す.

Fig. 4.1に2012年11月28日に採取した水道水試料のGe半導体検出器による測定時間と $^{137}\text{Cs}$ の検出限界値濃度の関係を示す. 2Lマリネリ容器を用いた水道水の測定では, 1.0Bq/kgレベルの測定には2000秒程度を要したが, 0.1Bq/kgレベルの測定を行うためには12時間を要することが分った. これより, 抽出試験試料の測定時間は最大12時間とした. なお, 固体試料については濃度レベルが高いことから, 測定時間は2000秒測定とした.

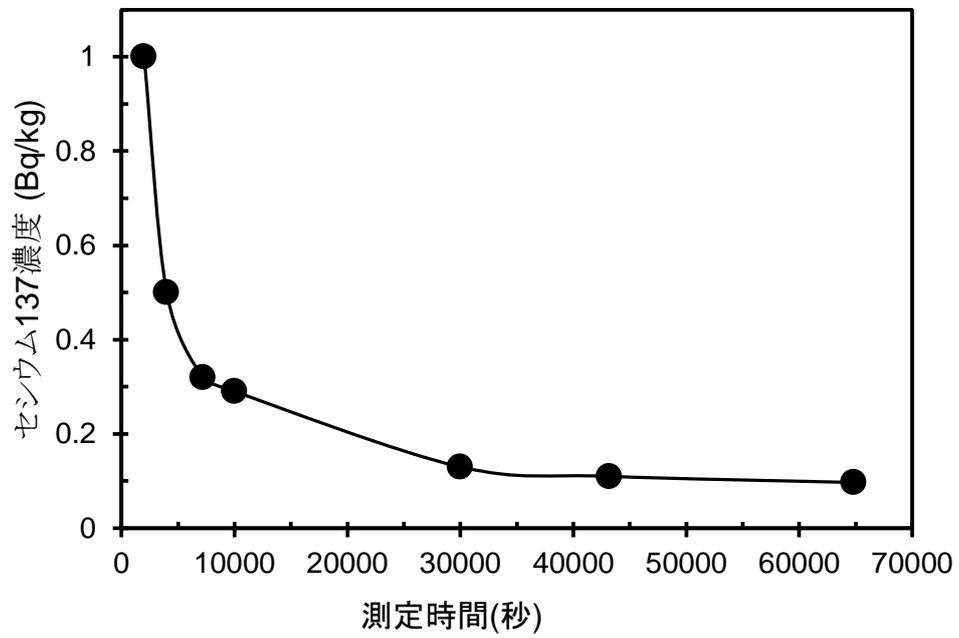


Fig. 4.1 セシウム 137 の測定時間と検出限界濃度の関係

#### 4.3.2 発生土中の放射性セシウムの経時変化と原水濁度との関係

上下水道汚泥の放射能汚染が大きな問題となったことから、桐生市水道局では、震災直後から発生土の放射性セシウムの測定を継続して行っている。そこで得られた結果を、Fig. 4.2 にまとめた。これは、浄水発生土中の放射性セシウム濃度の変化を示しており、2011年6月から12月にかけて経時的に減少したことが分かる。

一方、2012年1月以降は、一定に減少することではなく、夏期には再度増加した。この要因としては、2012年6月19日から20日にかけて、草木ダム最大流入量が  $1135 \text{ m}^3/\text{s}$  を記録する台風4号が通過し<sup>13)</sup>、この影響で原水濁度が最高228度を記録したことによるものと推察される。原水中の放射性セシウムの多くは、原水中の懸濁態成分に吸着し移動していると考えられることから、降雨による高濁度水の流入が比較的多い夏期に発生土中の放射性セシウム濃度が上昇したものと推察される。

さらに、本研究では、原水濁度と発生土中の放射性セシウム濃度との関係を確認するため、各月の平均原水濁度に対する発生土中の放射性 $^{137}\text{Cs}$ の濃度をプロットした (Fig. 4.3)。ここでの検査試料については、埋め立て処分を行う有姿態 (湿泥含水率は60~70%) を用いた。これより、原水濁度と放射性セシウムとの間には正の相関があることが確認され、t検定により相関係数 ( $r^2$ ) の有意判定を行った結果、危険率1%で有意であることが分かった。

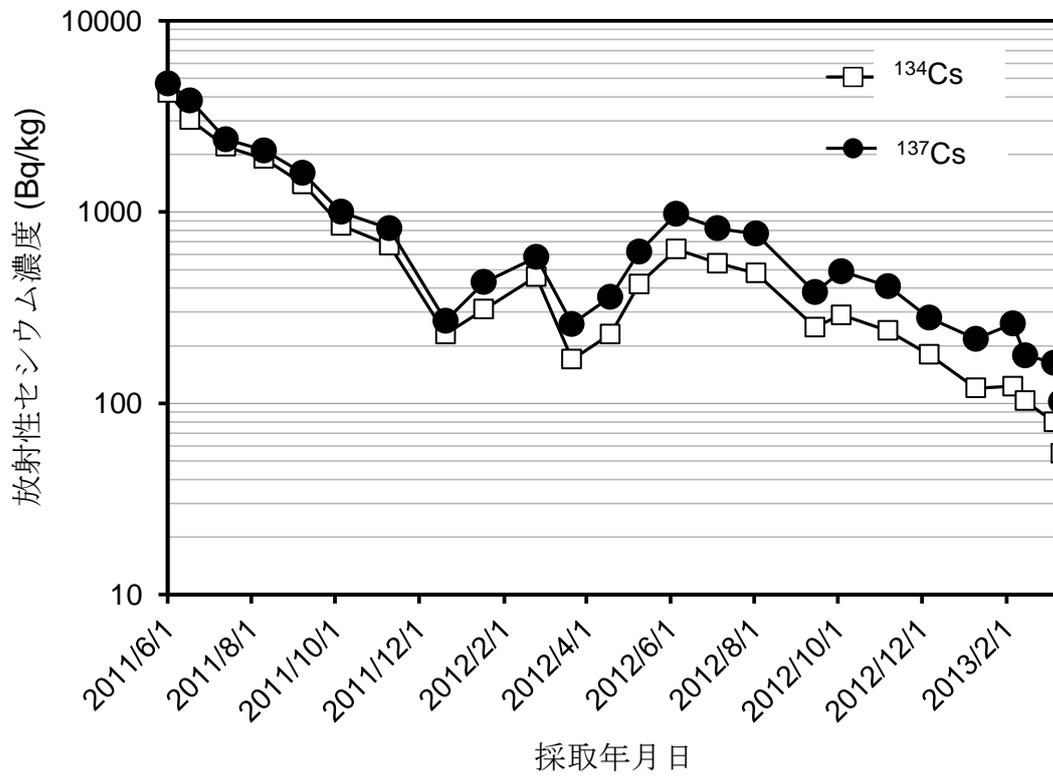


Fig. 4.2 浄水発生土中の放射性セシウムの経月変化

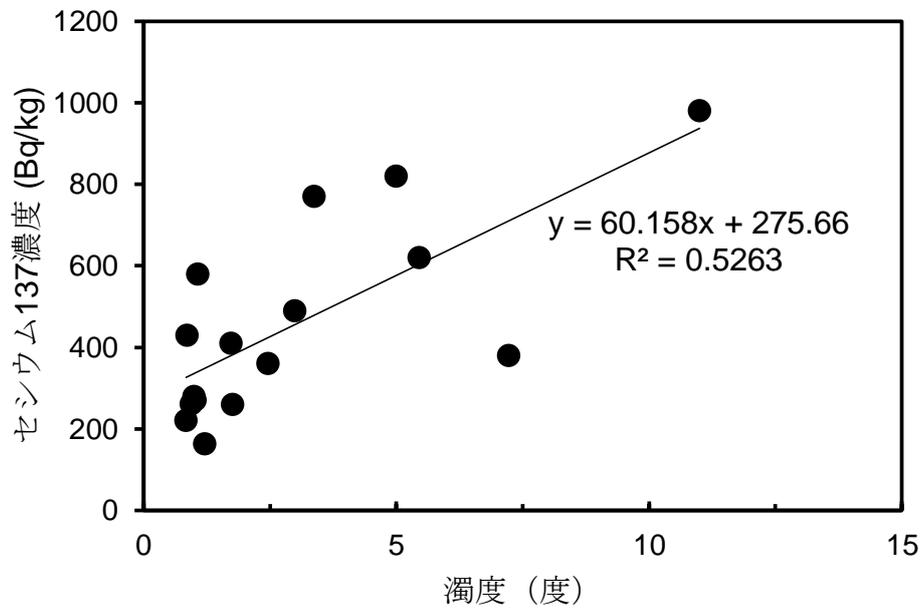


Fig. 4.3 原水濁度と浄水発生土中の放射性セシウムの関係  
(2011年12月～2013年3月)

#### 4.3.3 取水口上流域における渡良瀬川本川及び支川底質の

##### 放射性セシウム濃度

発生土の放射性セシウムの動態を調査する上で、原水への供給源となる取水口上流域の河川やダム湖の底質中の放射性セシウム濃度を把握することは重要である。このため、最上流の足尾ダムから取水口までの主要な支川及びダム湖の11地点について底質調査を行った (Fig. 4.4)。また、足尾ダム3地点と草木湖の堰堤付近については採取時期を変え、それぞれ2回調査を実施し、その結果をTable 4.1にまとめた。なお、表中の試料番号はFig. 4.4の採取地点の番号を示す。これより、足尾ダム(砂防ダム)及び支川の底質の性状はそのほとんどが砂状であることから、放射性セシウム濃度は各地点とも比較的低い値を示した。一方、草木湖堰堤付近の底質及び小黒川ダムの底質については、その性状がシルト状あるいは粘土状を呈し、支川に比べ高い値を示した。これらの結果は河川周辺の山林や沿岸の土壌などに沈着された放射性セシウムが降雨時に土壌懸濁態として河川に流出し、流速の遅いダム湖で沈降し堆積したものと推察される。加えて、採取時期を変えて行った足尾ダム付近及び草木ダム付近の底質中の放射性セシウムの濃度には大きな変化は認められなかった。

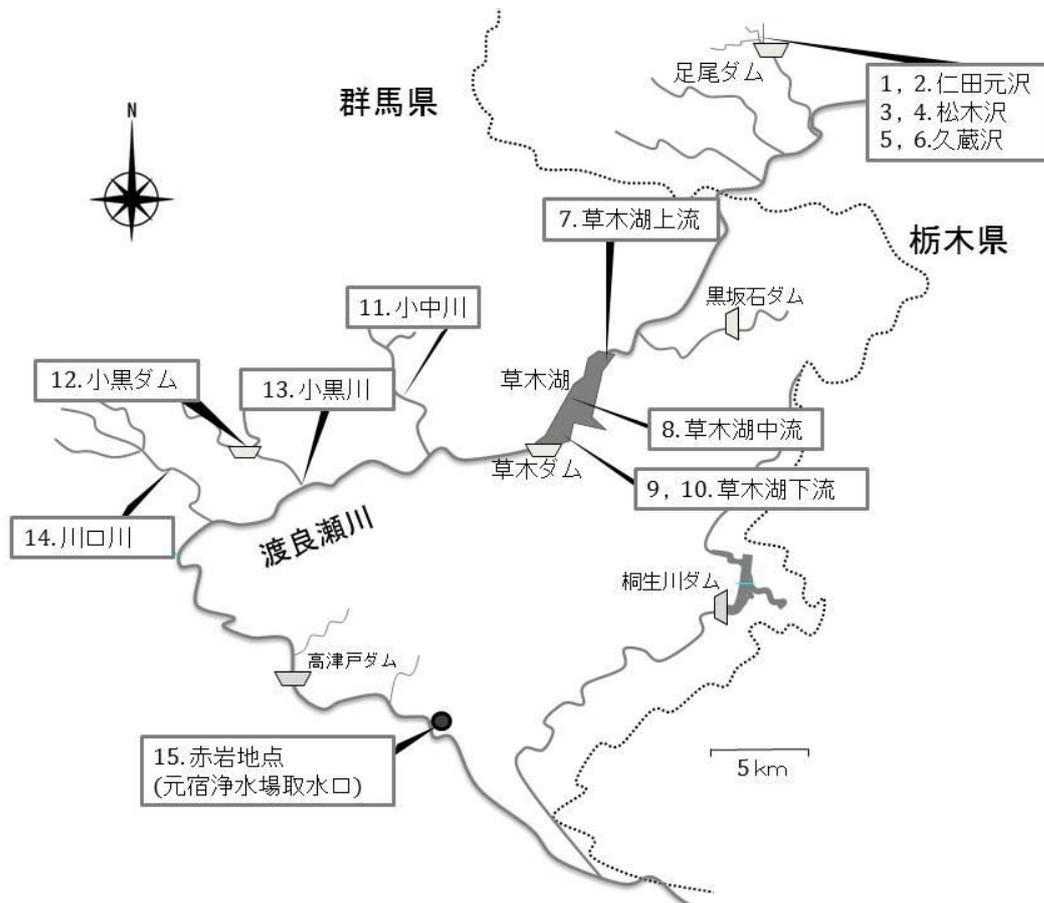


Fig. 4.4 渡良瀬川本川及び支川底質の採取地点

Table 4.1 渡良瀬川本川及び支川底質の放射性セシウム濃度

No.	サンプリング地点	サンプリング年月	測定日年月日	底質の性状	$^{134}\text{Cs}$ , Bq/kg. Dry	$^{137}\text{Cs}$ , Bq/kg. Dry
1	足尾ダム (仁田元沢)	2012/7/2	2012/8/1	砂	45	68
2	足尾ダム (仁田元沢)	2012/11/14	2012/12/6	砂	125	190
3	足尾ダム (松木沢)	2012/7/2	2012/8/1	砂	41	69
4	足尾ダム (松木沢)	2012/11/14	2012/12/6	砂	96	166
5	足尾ダム (久蔵沢)	2012/7/2	2012/8/1	砂	34	55
6	足尾ダム (久蔵沢)	2012/11/14	2012/12/6	砂	31	48
7	草木湖 (上流)	2012/7/2	2012/7/18	砂	120	241
8	草木湖 (中流)	2012/7/2	2012/7/18	砂	150	232
9	草木湖 (下流)	2012/7/2	2012/7/18	シルト, 粘土	602	924
10	草木湖 (下流)	2013/2/13	2013/2/20	シルト, 粘土	488	927
11	小中川	2012/7/2	2012/8/1	砂	134	211
12	小黒ダム	2012/7/2	2012/8/1	シルト	455	644
13	小黒川	2012/9/5	2012/12/1	砂	81	121
14	川口川	2012/7/2	2012/8/1	砂	21	26
15	赤岩 (取水口)	2013/1/28	2013/2/7	砂	37	62

#### 4.3.4 溶出試験結果

発生土の埋め立て処分を行う場合、pH や酸化還元電位の変化、微生物の影響などによって重金属等が再溶出する可能性がある<sup>14)</sup>。例えば、酸性雨等による水及び土壌中の金属イオンの酸溶出、地下のコンクリート打設などによって生じるアルカリ溶出が挙げられる。

通常、土壌からの金属イオンの溶出の評価は、溶出試験法<sup>6)</sup>によって行われる。この溶出試験法に用いる溶媒は、純水あるいは純水に水酸化ナトリウムまたは塩酸を用いて pH5.8~6.3 に調整した中性溶媒を用いることが規定されている。しかし、本研究での分析対象である放射性セシウムについては、これまで溶出試験の目的とされてきた重金属に比べ、国内での処理経験も少なく、幅広い環境設定の下、極微量の濃度レベルを評価する必要がある。そのため、本研究では、住田らが行った多段階の pH 調整溶媒を用いる重金属の溶出試験<sup>15)</sup>、並びに重金属の不溶化処理土壌の試験方法として適用されている「重金属不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法」(GEPC 技術標準 2)<sup>16)</sup>を適応し、pH10, pH7, pH4, pH2 の 4 段階の pH 調整溶媒を用いて溶出量を評価した。その結果を Table 4.2 にまとめて示す。これより、放射性セシウムについては、いずれの pH 調整溶媒を用いた溶出試験においても、検出限界値の 0.1Bq/kg 以下であったため pH 間の溶出量の変移を確認することは出来なかった。なお、本研究で設定した検出限界値 0.1Bq/kg は、現行の水道水の基準値(10Bq/kg)の 1/100 のレベルである。

一方、放射性セシウムの溶出特性を推定するために行った、安定同位体セシウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム及び重金属イオンの溶出試験結果を Table 4.2 にまとめて示す。これより、pH2 調整溶媒において重金属イオンと同様、セシウムイオンも酸性側では高い溶出性を示し、セシウムと同族となるカリウム、及びマグネシウムやカルシウムとの比較においては、これらの金属元素が pH 変化に対し酸性側の溶出条件である pH4 から pH2 に移行することによって、3~6 倍程度の溶出濃度の上昇を示したのに対し、セシウムは 20 倍以上の

溶出濃度の上昇が見られ、セシウムが重金属（60～90 倍）に近い溶出特性を示していることが分かった。

また、発生土に pH4, 7 及び 10 の pH 調整溶媒を通した後の溶出液を回収すると、その pH は中性域（7.01～7.23）を示したことから、発生土の緩衝作用によって水への溶出は抑えられているものと推察される。

なお、環境省平成 21 年度酸性雨調査結果から、降雨の pH の平均値は pH4.50～5.18 の範囲であり<sup>17)</sup>、このことから、発生土中の放射性セシウムは酸性雨等の自然水による堆積場侵入水に対しては、発生土の緩衝作用によって、水への溶出は抑えてられ安定化しているものと推察される。

Table. 4.2 pH 調整溶媒を用いた放射性セシウム及び金属類の溶出試験結果

		調整溶液 pH				
Unit		10.0	7.0	4.0	2.0	
放射性同位体	$^{134}\text{Cs}$	Bq/kg	ND <sup>b</sup> (<0.1)	ND (<0.1)	ND (<0.1)	ND (<0.1)
	$^{137}\text{Cs}$	Bq/kg	ND (<0.1)	ND (<0.1)	ND (<0.1)	ND (<0.1)
安定同位体	Cs	$\mu\text{g/L}$	0.011	ND	0.047	1.02
	K	mg/L	0.690	0.710	0.750	1.91
	Mg	mg/L	0.670	0.700	0.840	3.69
	Ca	mg/L	6.80	7.17	8.73	57.2
	Cu	$\mu\text{g/L}$	4.25	3.02	2.71	203
	Zn	$\mu\text{g/L}$	5.94	7.48	13.0	1210
	As	$\mu\text{g/L}$	0.372	0.207	ND	215
	Cd	$\mu\text{g/L}$	ND	ND	ND	11.9
	Pb	$\mu\text{g/L}$	0.119	0.217	0.273	16.6

#### 4.3.5 逐次抽出試験によるセシウム及び重金属の化学形態別分析

底泥中の重金属の測定は、通常はその総量について行われる。しかし、その存在形態は一様ではなく、濃度が同レベルであっても化学形態によって環境に与える影響は異なる<sup>9)</sup>。そこで、ここでは異なる溶媒を用いて試料を逐次抽出することにより、発生土中の放射性セシウムの化学形態を推定し、その再溶出に対するリスク評価を試みた。また、参照として発生土(2013年2月14日)を用いて安定同位体セシウム及び重金属(Cu, Zn, As, Cd, Pb)の化学形態別分析も行った。

試料には、採取時期の異なる発生土3検体(2012年4月25日, 2012年12月12日, 2013年2月14日採取)に加え、発生土の原料となる沈砂池泥3検体(2012年5月2日, 2012年12月12日, 2013年1月25日採取)及び凝集沈殿池泥2検体(2012年5月2日, 2012年12月12日採取)をそれぞれ用いた。各試料の化学形態別分析の結果について、放射性セシウム濃度の内訳をTable 4.3に、発生土の重金属濃度の内訳をTable 4.4に示す。また、これらの各フラクションの割合をまとめたものをFig. 4.5及びFig. 4.6に示す。Table 4.3に示すように、いずれのフラクションにおいても放射性セシウムの存在が確認された。これは、前項の溶出試験で用いる抽出溶媒と比較し、各フラクションで用いた抽出試薬のイオン強度が高く、金属イオンに対する溶出力が強いためであると考えられる。また、発生土のセシウム濃度は、沈澱池及び沈砂池よりも低い値を示しており、そのほとんどが最も溶出しにくい残留物態(F5)に存在していることが分った。Fig. 4.5に示すように、フラクションの割合を見た場合、いずれの検体においてもF5の残留物態が全体の90%を占め、残りの5%程度はF3の酸化物態、その他がイオン交換態(F1)、炭酸塩態(F2)、有機物・硫化物態(F4)で構成されていることが分かった。F1~F4の画分で除かれた残留物であるF5は、結晶構造中に重金属を保持した一次及び二次鉱物である。従って、通常の世界で遭遇する一般的な条件下において、重金属のリスク評価を行う際に用いる人の生涯時間などの合理的な時間間隔では、溶液中に離脱する可能性は低いも

のと考えられている<sup>9)</sup>。一方、今回対象としている放射性セシウムの場合は、原子力発電所事故により原子炉から環境中に放出され、イオン交換態として雨に溶けた状態で降下し、土壤に吸着したものと考えられる。一度土壤に吸着した放射性セシウムは、時間の経過に伴い土壤により強く保持され、土壤溶液に再分配される割合は非常にわずかであることが知られている<sup>18)</sup>。このことから降雨などにより沿岸部から土壤粒子と共に河川に流出した放射性セシウムは、土壤の表面に留まり河川を流下する過程で、イオン交換態は水側に移行しているものと考えられる。このため粘土鉱物と比較的強固な結合態を形成している放射性セシウムが、濁質成分として浄水施設まで流達し、発生土を構成しているものと推察される。また、F4の有機物・硫化物態は沈砂池泥からはほとんど抽出されていないものの、沈澱池泥及びその集合体である発生土からわずかに抽出されていることが分かった。原水中に存在するコロイド粒子のほとんどは、負の電荷を帯びており、相互の電荷によって反発しあい、安定な分散系を構成している。また、ろ過池では、それらを捕えることができない<sup>19)</sup>。そのため、現在の浄水処理工程では、凝集とフロック形成の過程を経て、コロイド状の濁質の性状を変え、沈澱、ろ過処理を行っている。原水中の有機物などのコロイド粒子に吸着している放射性セシウムについても凝集とフロック形成を経て初めて沈澱池で沈降分離することが可能となることから、沈砂池泥からは検出されていないものと考えられる。一方、F3の塩酸ヒドロキシルアミンを用いた抽出操作からは、各検体とも5%程度の放射性セシウムの溶出が確認された。これは実験条件下の強制的な還元溶出によるものであり、堆積場内での自然条件下で同様の離脱が起きることを想定することは難しい。しかし、堆積場内では浸透水や地下水と土壤粒子は長時間に亘り常時接触しており、堆積場深部で接触水の溶存酸素の有無により溶出挙動に変化が生じる可能性が示唆される。

参照として行った浄水発生土3（2013年2月14日採取）に含まれる安定同位体セシウム及び重金属の化学形態分析では、Fig. 4.6に示すように、セシウムのフラクション割合がFig. 4.5の発生土3の放射性セシウムの結果と類似してお

り、その大部分が F5 の最も溶出しにくい形態で存在していることが分かった。また、他の重金属について、ヒ素はセシウムに近い形態をとっているものの、銅については、F4 と F5 が全体の 9 割以上を占めることから、結晶構造中に保持された形態とフミン物質や生物の遺骸などの有機物質と結合した形態で存在することが推定される。また、亜鉛及び鉛については F3 が 4 割以上を占めていることから、Fe/Mn 酸化物に吸着もしくは共沈しているものと推察される。カドミウムについては比較的溶出し易い F1~F3 で全てが溶出していることから、発生土と静電的相互作用により強く結合しているもの、炭酸塩及び Fe/Mn 酸化物として存在しているものと考えられる。

Table 4.3 浄水発生土等のフラクシオン別放射性セシウム濃度

濃度 (Bq/kg)																
浄水発生土 1		浄水発生土 2		浄水発生土 3		沈砂池泥 1		沈砂池泥 2		沈砂池泥 3		沈澱池泥 1		沈澱池泥 2		
Apr. 25, 2012		Dec. 12, 2012		Feb. 14, 2013		May2, 2012		Dec. 12, 2012		Jan. 25, 2013		May 2, 2012		Dec. 12, 2012		
<sup>134</sup> Cs	<sup>137</sup> Cs															
F1	10	11	9.3	9.0	3.2	6.0	8.8	8.5	3.2	3.2	3.3	3.4	12	10	8.3	7.8
F2	9.4	11	9.2	9.2	2.7	6.0	9.9	8.5	3.2	3.2	2.9	6.0	10	11	8.9	8.5
F3	12	28	10	27	10	16	10	25	23	41	26	41	28	49	20	21
F4	12	11	9.0	9.0	4.7	7.0	6.6	10	3.3	5.4	2.5	3.0	25	52	9.5	8.5
F5	330	490	380	660	150	260	990	1460	490	900	370	690	650	890	400	750

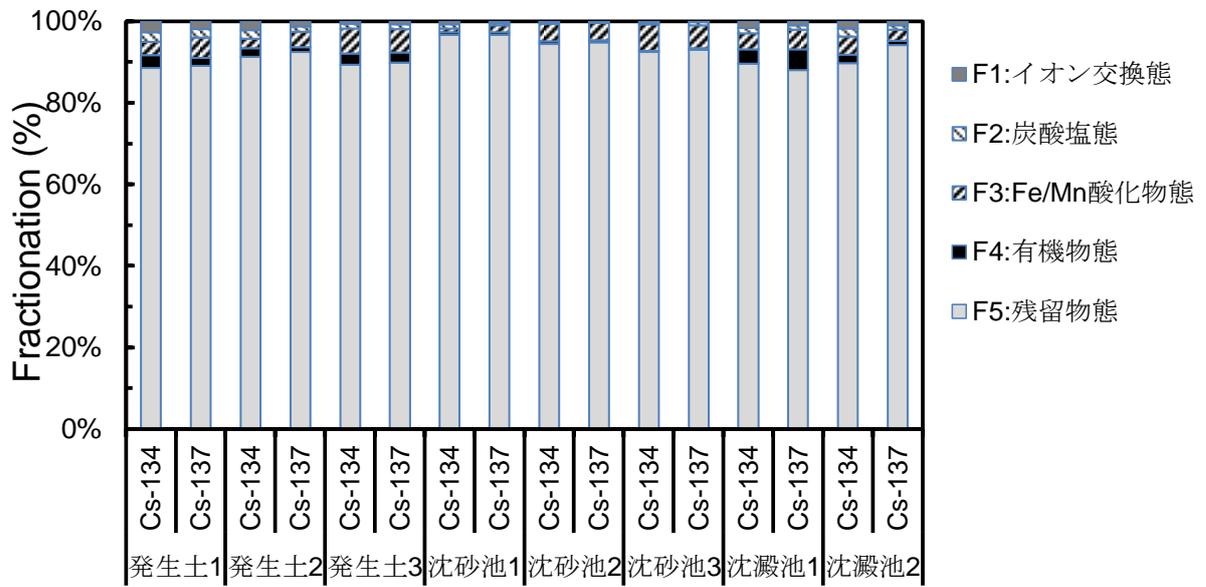


Fig. 4.5 浄水発生土等の放射性セシウム逐次抽出試験結果

Table 4.4 発生土中の重金属等逐次抽出試験結果

	濃度 (mg/kg)					
	Cs	Cu	Zn	As	Cd	Pb
F1	0.037	1.19	3.60	2.35	0.740	0.068
F2	0.074	5.86	16.5	0.372	0.229	0.758
F3	0.325	1.93	76.2	25.5	0.542	9.05
F4	0.143	63.3	5.03	2.97	N.D.	0.954
F5	4.31	76.3	70.8	15.7	N.D.	10.2

\* (2013年2月14日採取元宿浄水場発生土)

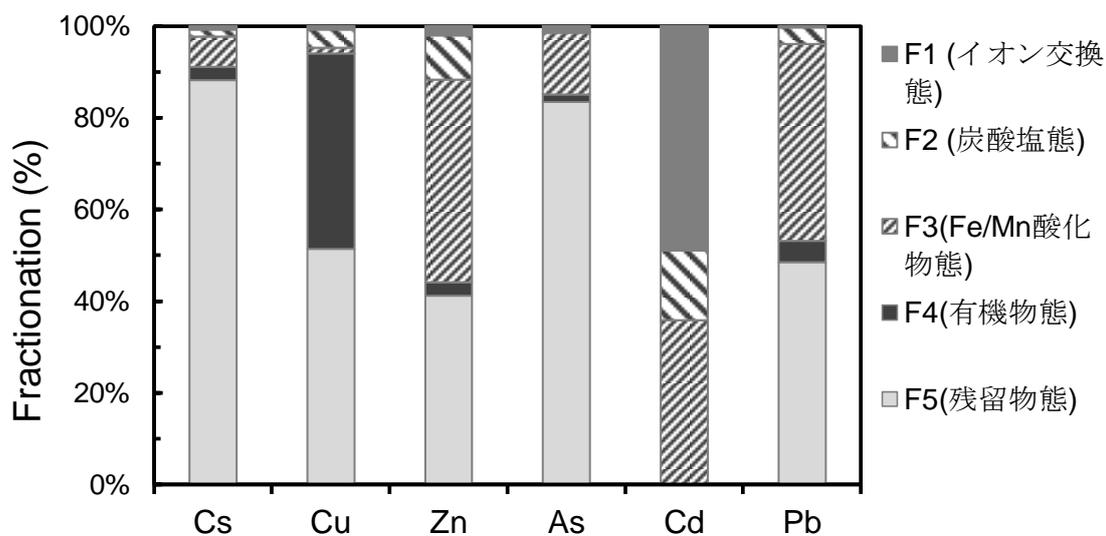


Fig. 4.6 浄水発生土中の重金属等の逐次抽出試験結果

#### 4.3.6 放射性セシウムの溶出可容量の推定

逐次抽出試験で得られた結果から、長期における発生土からの溶出可能放射性セシウムの割合を予測した。中長期的な溶出可容量の予測については、いくつかの方法<sup>8,9,20,21)</sup>があるがここでは、中野ら<sup>8)</sup>並びに貫上ら<sup>21)</sup>が報告した湖底質からの重金属の全含有量と、岩石と土壌に対し結合弱い F1 (イオン交換態) 及び F2 (炭酸塩態) の濃度合計 (溶質可能性画分) との関係から、溶出可容量推定図 (Fig. 4.7) を作成した。なお、図中の直線は、全含有量に対し溶出可能性画分が長期間に 0.1%, 1%, 10% 及び 100% 溶出する場合を示しており、100% は存在している全含有量の全てが長期間に溶出する場合を意味している。浄水発生土中の放射性セシウムについては、溶出可容量は 2~5% と溶出可容量が低い値を示しており、他にも沈砂池泥では 0.4~1.8%, 沈澱池泥では 2.2~3.3% といずれも再溶出する可能性が低いことが示唆される。なお、Table 4.4 から浄水発生土 3 の安定同位体セシウムについて同様の評価を行った場合、溶出可容量は 2.5% となり、放射性セシウム同様再溶出の可能性は低いことが分かった。

なお、本研究の他地域での適用性であるが、発生土の成因は、飲料水の原料である原水中の濁質の集合体である。また、原水水質に関しては、浄水処理工程を経て、全国一律の水質基準を満たすことが重要な水質要件となることから、発生土の物性を考察する場合、地域間での差違は小さいものと考えられる。また、平成 23 年 12 月国立環境研究所の行った、福島県内の浄水処理発生土、下水汚泥焼却灰、森林土壌などの逐次抽出試験結果<sup>22)</sup>では、酸化物態及び残留物態とされる画分が 86~91% を占めていると報告とされてお

り，本研究結果（90.5～93.5%）との類似性も高いことから，発生土中のセシウムについては他地域においても同様の化学形態を示すものと推察される．

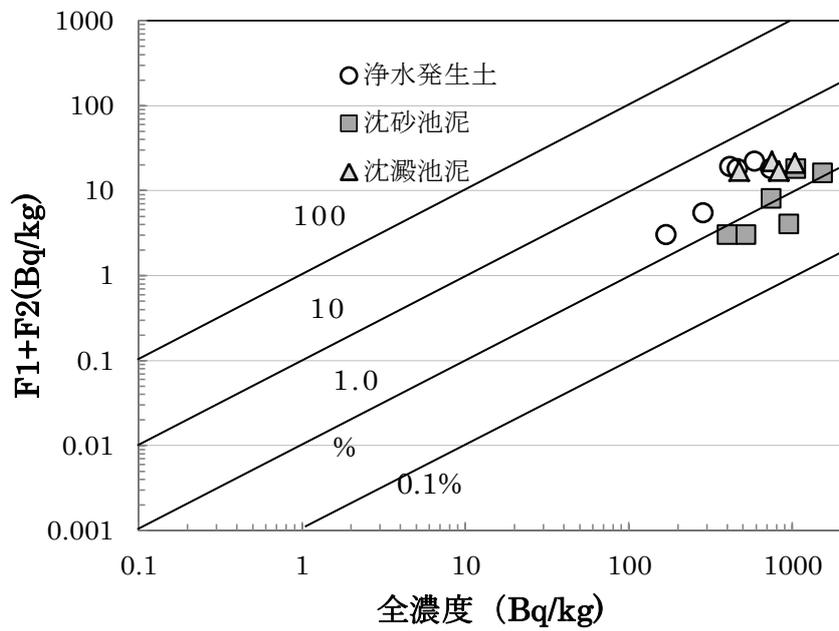


Fig. 4.7 溶出可容量推定図

#### 4.4 まとめ

発生土の放射性セシウム濃度は、震災発生直後に比べると、大きく減少傾向にあることが分かった。また、原水濁度の月間平均値と発生土中の放射性セシウムとの関係を調べた結果、正の相関関係が認められることが分かった。取水口上流域の本川及び支川底質の放射性セシウムの分布状況から、足尾ダム（砂防ダム）及び支川は急流域であることから、底質の性状は砂状であり、放射性セシウム濃度は比較的低い値で推移していることが分かった。また、草木ダム下流部及び小黒川ダム底質等、流れの緩やかな部分の底質は、底質性状がシルト状あるいは粘土状を呈しており、支川に比べ高濃度であることから、今後も洪水時などの浄水処理には十分な注意が必要であることが示唆された。

多段階 pH 調整溶媒を用いた溶出試験から、放射性セシウムは全て 0.1Bq/kg 以下のレベルであり、一般に懸念されている最終処分場での酸性雨等の自然水侵入による放射性セシウムの溶出可能性は低いものと考えられる。

逐次抽出試験による放射性セシウムの化学形態別分析からは、F5の残留物態が全体の90%を占め、残りの5%程度はF3の酸化物態であり発生土の95%は自然界では溶出しにくい形態であったことが明らかとなった。しかし、中長期的な溶出可容量を予測したところ、0.5～5%の範囲で発生土から放射性セシウムの再溶出の可能性が分かった。

なお、現行では堆積場からの滲出（しんしゅつ）水について、専用の排水処理施設で凝集沈殿処理が行われ環境に放流されているが、これまで放流水からの放射性セシウムは検出されていない。ただし、放射性セシウムの動的挙動は、底質、汚泥、河川等の他に周

辺の自然環境及び居住環境の影響を受けることから、今後も継続的な検討が必要である。また、本稿中では言及できなかった群馬県内湖沼底質、渡良瀬川流域沿岸土壌及び上流ダム湖底質など他地域の土壌についての適用性についても今後検討が必要である。

## 文献

- 1) 文部科学省 HP, 放射線モニタリング情報(2011) :  
<http://radioactivity.mext.go.jp/old/ja/>. (2012年12月アクセス)
- 2) 桐生市役所 HP, 放射線関連情報 :  
<http://www.city.kiryu.gunma.jp/>. (2013年3月アクセス)
- 3) 小坂浩司, 島崎 大, 浅見真理, 秋葉道宏 : 水道協会雑誌, **80**, 70(2012).
- 4) 浅見真理, 秋葉道宏 : 保健医療科学, **60**, 306(2011).
- 5) K. Kosaka, M. Asami, N. Kobashigawa, K. Ohkubo, H. Terada, N. Kishida, M. Akiba: *Water Res.*, **46**, 4397(2012).
- 6) 環境庁告示 13号 : 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (1973).
- 7) A. Tessier, P. G. C. Cambell, M. Bisson: *Anal. Chem.*, **51**, 845(1979).
- 8) 中野浩司, 佐藤真弘, 津田綾子, 關谷 悠, 森 勝伸, 板橋英之 : 分析化学, **59**, 829(2010).
- 9) 寒川喜三郎, 日色和夫編著 : “最新の底質分析と化学動態”, 技報堂出版, pp. 135-151(1996).
- 10) 環境庁水質保全局環水管 127号 : 底質調査方法(1988).
- 11) 厚生労働省健康局水道課 : “水道水の放射能測定マニュアル”, pp. 22-24(2011).
- 12) J. A. Cooper: *Nucl. Instrum. Methods*, **82**, 273(1970).
- 13) 国土交通省水文水質データベース HP :  
<http://www1.river.go.jp/cgi-bin/>. (2013年3月アクセス)

- 14) 茅野充男, 斎藤 寛 編: 重金属と生物, 博友社, pp133-134(1988)
- 15) 住田 裕, 石田友紀, 関根康生: “焼却灰からの重金属の溶出防止対策の調査”, 平成 11 年度東京都下水道局技術調査年報, pp. 1-17, (2001).
- 16) 王 寧, 笹木 弘, 加瀬和夫, 片岡昌裕, 佐藤宏士: “重金属不溶化处理土壌の pH 安定性の相対的評価方法について”, 土壌環境ニュース, 31 号, pp. 568-572(2003).
- 17) 環境省 HP, 平成 21 年度酸性雨調査結果:  
<http://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/h21/03.pdf>.  
(2013 年 3 月アクセス)
- 18) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石河覚, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口 敦, 朝田 景, 和頼朗太, 牧野和之, 赤羽幾子, 平館俊太郎: “土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因”, 農環研報 31, pp.75-129(2012).
- 19) 川北和徳, 飯島宣雄, 上野英世, 船井洋文, 松田奉康, 本山智啓著: “上水道工学”, 森北出版, p. 95 (2001).
- 20) H. Ghrefat, N. Yusuf: *Chemosphere*, 65, 2114 (2006).
- 21) 貫上佳則, 毛利光男, 加瀬隆雄: 土木学会論文集, 64, 304(2008).
- 22) (独) 国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター: 放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分 (技術資料), pp17-29(2011/12/2)

## 第5章 総括

本研究では、渡良瀬川流域での有害元素，主に重金属類の環境中での動態について，桐生市水道局が水質管理の一環として長期間に亘り実施してきた，平水時及び高濁度時の渡良瀬川原水の水質試験結果を基に解析し評価した．その結果，「日本の公害問題の原点」と称されている渡良瀬川流域の今日の水質を濁度と重金属濃度の関係から考察することで，内陸鉱山のもたらす環境影響の継続性を評価することが出来た．併せて2011年3月11日の東日本大震災における東京電力福島第一原子力発電所の事故による，放射性Csの環境影響についても，流域の底質等の放射性Cs濃度調査を基に考察した．本論文はその成果をまとめたものであり，以下に各章の結果について総括する．

### 第1章 序論

渡良瀬川研究の背景となる，鉱毒問題についての資料から，江戸期，明治期，大正期そして昭和期と年代順に渡良瀬川の水質に関連する歴史的資料を抜き出し並べて考察することで，渡良瀬川の水質の変移を確認するとともに，第2章から第3章で述べる本研究の位置付けを明らかにした．

第2章 1970年（ヒ素については1967年）から2010年まで実施した，渡良瀬川河川水の定点観測の結果から上流の足尾銅山と密接な関係にある，銅及びヒ素濃度について検討し，以下のことを明らかにした．

1) 調査を開始した1970年から10年間の銅とヒ素との濃度推移を

比較すると銅の濃度は1975年から1980年の間で大きく減少していたのに対し、ヒ素の濃度は1970年から既に減少をしていた。

2) 1970年から2010年まで10年ごとの渡良瀬川赤岩地点におけるバックグラウンド値を求めた結果、40年間で銅及びヒ素のバックグラウンド値は10分の1以下まで低下していることが分かった。

第3章 渡良瀬川赤岩地点から取水する元宿浄水場原水の濁度が台風等の影響によって100度を超える、いわゆる高濁度時での原水の濁度、懸濁物質(SS)及び重金属(銅、亜鉛、ヒ素、鉛)濃度の推移並びに相互の関係を基に、渡良瀬川水系の環境変化について検討し以下のことを明らかにした。

1) 1971年から2011年まで28回発生した台風、集中豪雨等を原因とする高濁度時において、2時間おきに実施された水道原水の水質検査結果から、各高濁度発生時での最大濁度当りの重金属濃度が経年変化に伴い半減していたことが分かった。

2) 高濁度時での各重金属濃度と濁度との相関は、毎日検査で行われた平水時の重金属濃度と濁度の相関と比べて強く、経年変化に伴いその相関を維持しながら減少していた。

3) 渡良瀬川における高濁度時の重金属の流下特性は、足尾鉍山廃棄施設堆積物である廃石、精錬カラミ等に由来していることが推定され、その濃度は様々な行政施策によって確実に減少していた。

4) これより、高濁度時においても水質が改善傾向にあり、本研究を通して河川高濁度時における水質管理の有効性が示された。

第4章 群馬県では北部、西部の山間部を中心に、福島第一原子力発電所事故による放射性セシウムが降下していることが、国や県等

の調査により明らかとなったことから、浄水発生土の放射性セシウムの調査とともに取水口上流の湖沼や河川底質の調査を実施した。また、浄水場の浄水発生土について、pH 調整溶媒による溶出試験と逐次抽出法による化学形態別分析を行い、浄水発生土からの放射性セシウムの再溶出の可能性を調査した。これらの検討から以下のことを明らかにした。

- 1) 発生土の放射性セシウム濃度は、震災発生直後に比べ減少傾向にある。
- 2) 原水濁度の月間平均値と発生土中の放射性セシウムとの間に正の相関がある。
- 3) 多段階の pH 調整溶媒を用いた溶出試験より、最終処分場において酸性雨等の侵入による再溶出の危険性は低い。
- 4) 逐次抽出試験による放射性セシウムの化学形態別分析より、発生土のほとんどは自然界には溶出されにくい残留物態あるいは酸化物態の形態で存在している。

以上、本研究では、平水時及び高濁度時の水質検査結果を通して、1970年代から2010年代の渡良瀬川の姿を浮き彫りにし、後世の歴史資料とすることを追究してきた。この研究過程で、福島第一原子力発電所事故が発生したことから、放射性セシウムによる水源域の汚染状況の調査及び浄水発生土中の放射性セシウムの安定性に関する研究を加え考察した。

最後に、本研究は一浄水場での長期間にわたる日々の検査を通して積み重ねてきた検査結果を解析し評価したものであるが、「鉍毒の川」と言われてきた渡良瀬川の今日の姿を数値データとして後世に残すことにより、次代の渡良瀬川研究者にとっての Bench mark として活用されることを希求する。

## **ABSTRACT**

### **Environmental behaviors of heavy metals and radiocesium in Watarase river basin**

**Yoichi SAITO**

This thesis describes on the environmental behaviors of heavy metals and radiocesium in Watarase river basin, which is a major river in the northern Kanto region of Japan. The river gave the environmental disaster that occurred as a result of the Ashio mining operations in the late 19th and early 20th centuries. The pollution of the river has been largely reduced by the cleanup of the facility and upgrading of the surrounding environments by implementing administrative policies after 1970. However, the investigations to clear the reasons how the changes in the heavy metal concentrations were related to those in turbidity and suspended solids in the river water were not obtained though there are many data of the water quality.

Accordingly, I investigated recent conditions on environmental behaviors of heavy metals in the upstream basin of the Watarase River after 1970. In addition, I attempted clarifying the impact of radiocesium in sludge of water purification plant in the Waterworks Bureau damaged from Fukushima Daiichi nuclear power plant accident.

## **Chapter 1**

### **Introduction**

This chapter describes the impact of the heavy metal pollution in Ashio mine to water quality of Watarase River, investigating the historical materials from Edo period to Showa period. These investigations could recognize the changes in the water quality of Watarase River. Also, this chapter provides the place of a series of studies discussed from Chapter 2 to Chapter 4.

## **Chapter 2**

### **Relationship between Copper and Arsenic Concentrations and Turbidity in the Surface Water of Watarase River from 1970 to 2010**

The aim of this study is to determine the relationship of the variation in the concentrations of copper (Cu) and arsenic (As) to the turbidity in water samples collected from 1970 to 2010 at Akaiwa along Watarase River, including data from 1967 to 1969 for As. The relationships were evaluated by the correlation coefficients obtained from the approximations of the metal concentrations to the degrees of turbidity. The variations in the concentrations of Cu and As in the river water samples for 40 years were related to the turbidity. However, the reductions of the concentrations were somewhat different between Cu and As. Cu had significantly reduced since Kusaki dam began storing water in 1976. In contrast, As had reduced before this event. From 1980 to 2010, the average Cu and As concentrations have been stable at values  $< 0.014$  mg/L and  $< 0.004$  mg/L, respectively, and the turbidity has been lower than 17. However, the events of high turbidities and the

high concentrations have occurred irregularly in several years, especially in 1990. These affected the discharge of water from Kusaki-dam after the typhoons in August and/or September in the corresponding years.

### **Chapter 3**

#### **Changes of Turbidity, Suspended Solids and Heavy Metals During High-Turbidity Phenomena in Watarase River From 1971 to 2011**

This study was conducted to elucidate the changes of turbidity and concentrations of suspended solids (SSs) and heavy metals (Cu, Zn, As, and Pb) in Watarase River at Akaiwa during the rapid elevation in turbidity from 1971 to 2011, which was the result of typhoons and local heavy rainfalls. In this study, high-turbidity phenomena correspond to turbidity of over 100 in river water. In the Watarase River, high-turbidity phenomena observed 28 times from 1971 to 2011. The Kiryu City Waterworks Bureau of Waterworks measured the turbidity, and the concentrations of SSs and heavy metals in raw water samples collected every 2 h. The relationships between turbidity and SS concentration and between turbidity and heavy metal concentration during the high-turbidity phenomena were considerably stronger correlations than those at normal turbidity, although the slopes of the approximations decreased with the passage of time. Furthermore, the source of heavy metals were expected to mainly be waste materials from the Ashio mine sediment-disposal facility, because the concentrations of the heavy metals, as well as the turbidities and SSs, reduced after the cleanup of the facility and upgrading of the

surrounding environments by implementing administrative policies.

## **Chapter 4**

### **Assessment on Stability of Radiocesium in Sludge from Water Purification Plant by Leachate Test and Sequential Extraction**

#### **Method**

Radiocesium released by the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident had fallen in mountainous areas located in northern and western of Gunma Prefecture. Therefore, several research groups have measured the radiocesium in sediments in lakes and rivers, and soils around rivers, lakes and mountains. In this study, we have investigated not only concentration of radiocesium contained in the wasted-sludge sample from water purification plant but also the leachate behaviors from the sludge to water. The concentrations of radiocesium in wasted-sludge samples collected from water purification plant at Kiryu Bureau of Waterworks on 2013 were obviously lower than that on 2011. Additionally, the degrees of radiocesium concentrations were related on those of turbidities in raw water of water supply. Through leachate test of radiocesium using aqueous solutions adjusted from pH 2 to pH 10, the risk leaching from the wasted-sludge to water were considered to be low without regarding to pH values of the solutions. Furthermore, the chemical forms of radiocesium in the sludge by sequential extraction method were expected to mainly exist as residue and oxide forms, which are classified as fractions hardly eluted in nature.

## **Chapter 5**

### **Summary**

From the results in chapters 2-4, the summary of this thesis is described as follows:

- a) Chapter 2 discussed the relationship between the variation of Cu and As concentrations and degree of turbidity in water samples dairy collected at Akaiwa point in Watarase River from 1970 to 2010, including data from 1967 to 1969 for As. The background values of Cu and As for 40 years was decreased from 42.7 $\mu\text{g/L}$  to 3.50  $\mu\text{g/L}$ , and from 28.8 $\mu\text{g/L}$  to 2.60 $\mu\text{g/L}$ , respectively, relating on the decrease of the turbidity.
- b) Chapter 3 discussed changes of turbidity, SSs and heavy metals during high-turbidity phenomena in the Watarase River from 1971 to 2011. The relationships between turbidity and SS concentration and between turbidity and heavy metal concentration in the high-turbidity phenomena were considerably stronger correlations than those at normal turbidity, though the slopes of approximations decreased with the passage of time.
- c) Chapter 4 discussed stability of radiocesium in sludge from water purification plant by leachate test and sequential extraction method. The risk of re-elution of radiocesium with acid rain was found to be very low from the leaching test for the water purification wasted-sludge. Also, the main chemical form of radiocesium in the sludge by sequential extraction test was predicted to be an oxide or a residue states hardly eluted in nature.

## 謝 辞

本研究の遂行，論文をまとめるにあたり，終始暖かい激励とご指導、ご鞭撻を賜りました，群馬大学大学院工学研究科 板橋 英之 教授並びに 森 勝伸 准教授に心より感謝を申し上げます。地方公務員として約 40 年間の長期に亘り携わらせていただきました，渡良瀬川の水質試験データを散逸させることなく，後世の研究者に残す方法をご相談させていただきました際に，即座に社会人ドクターとして大学で研究論文としてまとめることをお勧めくださいました板橋教授に対し，重ねて感謝申し上げます。

また，森准教授には，学生の指導から学会業務と真に目が回る程のお忙しい中，試験データの解析の手法から論文のまとめ方まで，終始懇切なご指導をいただきました。心より感謝申し上げます。

本研究は東日本大震災の発生という予期しない状況の下にもかかわらず，社会人博士課程への入学を快くお許し頂きました，亀山豊文桐生市長のご理解と格別なご配慮をいただく中で，実現することが出来ました。改めてこの場をお借りしまして，心より感謝申し上げます。

放射性セシウムに関する研究においては，相澤省一教授および角田欣一教授には貴重なご助言とご指導をいただきました。この場を借りて，深く感謝申し上げます。

桐生市水道局水質センター中島信洋所長，矢島 修主査，竹沢英紀主査，松島 亮主任には，河川底質のサンプリングから重金属及び放射能測定まで多岐にわたり協力を頂きました。また，群馬大学大学院工学研究科環境化学研究室，博士研究員（現マレーシア・パハン大学講師）の小崎大輔博士，修士課程の小池優子さん及び卒業

生の伏見紅李さんには、土壌のサンプリング及び形態分析の多くの部分を協力して頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。

本研究の大部分は、水道水の水質管理の為に桐生市水道局の業務として行ってきた、渡良瀬川の水質試験結果をまとめ、解析し考察したものです。私が直接この検査に携わった期間は、1985年以降であり、それ以前のデータについては、今日の桐生市水道局の水質センターの基盤を構築しました、元桐生市総務部長の村上俊幸氏の功績に依るところが大であります。ここに改めて感謝申し上げます。

社会人博士課程への入学に際し、本研究室 0B で前桐生市水道局水質顧問の井上定夫先生、元 JFE エンジニアリングの伊藤公明博士には度々貴重なご助言や激励をいただきました。この場を借りて、厚く御礼を申し上げます。

また、それぞれの水質試験結果は、その時代に直接なり間接なり、検査に携わった多くの桐生市水道局関係者の日々の努力の賜物であります。ここに個々のお名前を記すことは叶いませんが、改めてこの場を借りて関係諸氏に対し深く感謝申し上げます。

初代桐生市水道局水質センター所長・秋山治樹様(故人)からは、在任中に渡良瀬川研究に携わる技術者の責務と心構えをご指導いただきました。秋山様の教えが研究を継続する上での大きな力となりました。改めてここに記し、感謝の意を表します。

最後に、博士課程入学を快く承諾し、本研究の遂行を物心両面から全面的に応援してくれた、妻に心から感謝します。