

有田川における水質汚濁原因物質の究明について

(蛍光X線分析による軽金属及び重金属からの考察)

水質課 古賀鉄也・小林孝弘・村山卓雄・山口満秀*

1 はじめに

昭和56年12月、有田川流域において、原因不明の白濁した水質汚濁が間欠的に観察された。元來有田川上流域には、有田焼を中心とした窯業関係工場が多く、土砂、シルト等による河川汚濁は、しばしばみられていたが一過性的な濁りで、原因物質の究明までは至ってなかった。今回はこの白濁原因物質の究明を 蛍光X線分析法により軽金属及び重金属の定性分析を行うことにより、原因物質の究明を行うことができたので報告する。

2 有田川河川汚濁の概要

有田川は、県西部にあって、黒髪山系を水源として窯業の町、有田町を貫流し、途中数河川を合流しながら伊万里湾へ流入している1級河川である。途中かんがい用水や、水道用水への利用の多い河川である。上流域には窯業工場や市街地の関係で上流域を水質環境基準Bに、下流域をAにそれぞれ類型指定を行っている。今回の白濁による水質

汚濁は、図1に示すとおり下流域の長井手橋附近で発見された。流水は清澄な河川であるにもかかわらず深みの河床は白濁していることから非常に微細な物質によるものと考えられた。

3 調査方法

(1) 予備試験

有機性汚濁物質の有無を確認するため、検体について 生活環境項目 (pH, SS, COD, 油分 (赤外吸収法)) 及びSS中の軽金属について定性試験 (蛍光X線分析法による) を行った。

(2) 蛍光X線分析法による検査

検体及び対照水中の試料として 蛍光X線分析法により、軽金属及び重金属について定性試験を行った。

※① 対照水

有田川下流域の通常の河川水 (監視のため白濁3日前に採水冷蔵保管していたもの) を利用

(3) 測定条件

Spectrum	Al (K α)	Si (K α)	Cl (K α)	K (K α)	Ca (K α)	Ti (K α)	Mn (K α)	Fe (K α)	Cu (K α)	Zn (K α)	Ba (L α)
分光結晶	ADP					Li F					
検出器	ガス7D-型比例計数管					S. C (シンチレーション計数管)					
X線管球	W 27 KW										
電圧, 電流	40 KV - 40 mA										
Mode	0.5 time C.										
Multiplier	X 1										
X線通路	Vacuum										
波高分析器	Differential										

* 山口満秀 (佐賀保健所)

※② 試料

検体及び対照水 100 ml 中の SS (0.45 μ ミリポアフィルター) 吸引ろ過したもの

③ 蛍光 X線分析法

(i) 測定機種～蛍光 X線分析装置 (CAT No. 3134)

(4) 分析の原理

X線管球から一次 X線を試料に照射すると、試料中の含有元素は励起され、元素特有の特性 X線 (蛍光 X線) を発生する。この蛍光 X線の波長を分析することによって試料中の元素が分析できる。また特性 X線の強度から含有元素を定量することができるが主に定性分析に使用している。

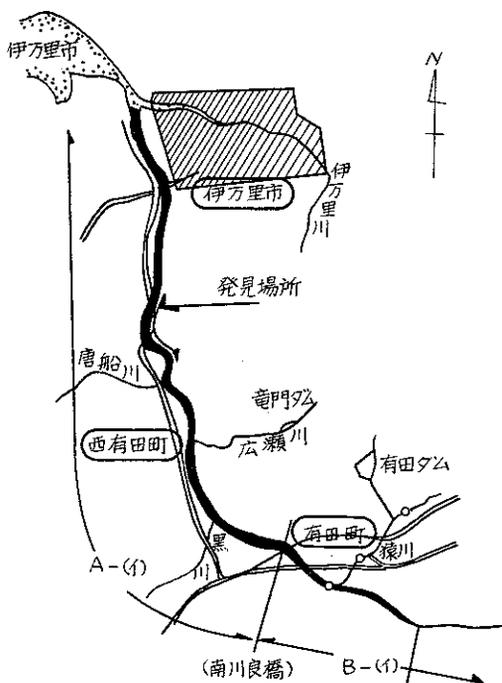


図1 有田川流域概要図

表1 生活環境項目試験結果

項目 \ 区分	白濁河川水 (56.12.10採水)	対照水 (56.12.7採水)
透視度	30以上	30以上
pH	7.2	7.2
SS ppm	7.0	1.1
COD ppm	3.3	3.1
油分 ppm	nd	-

油分(赤外吸収法) nd は 0.5 ppm以下

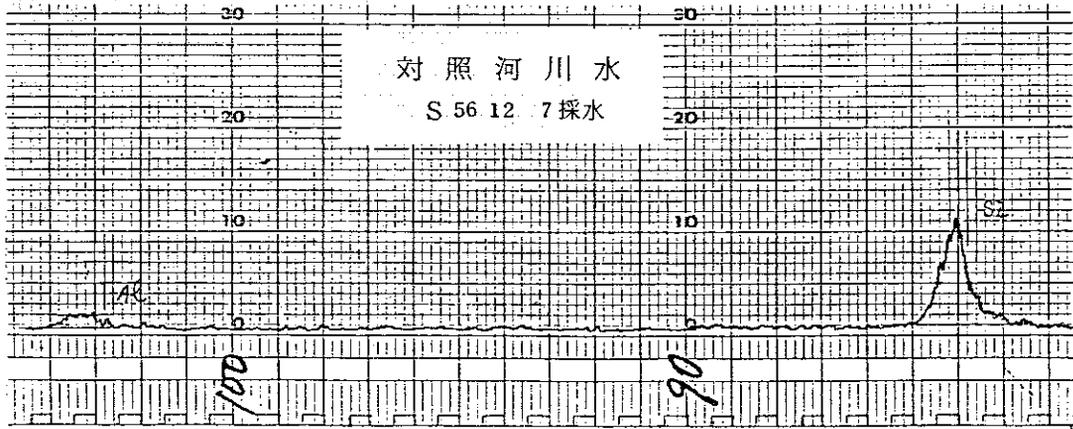
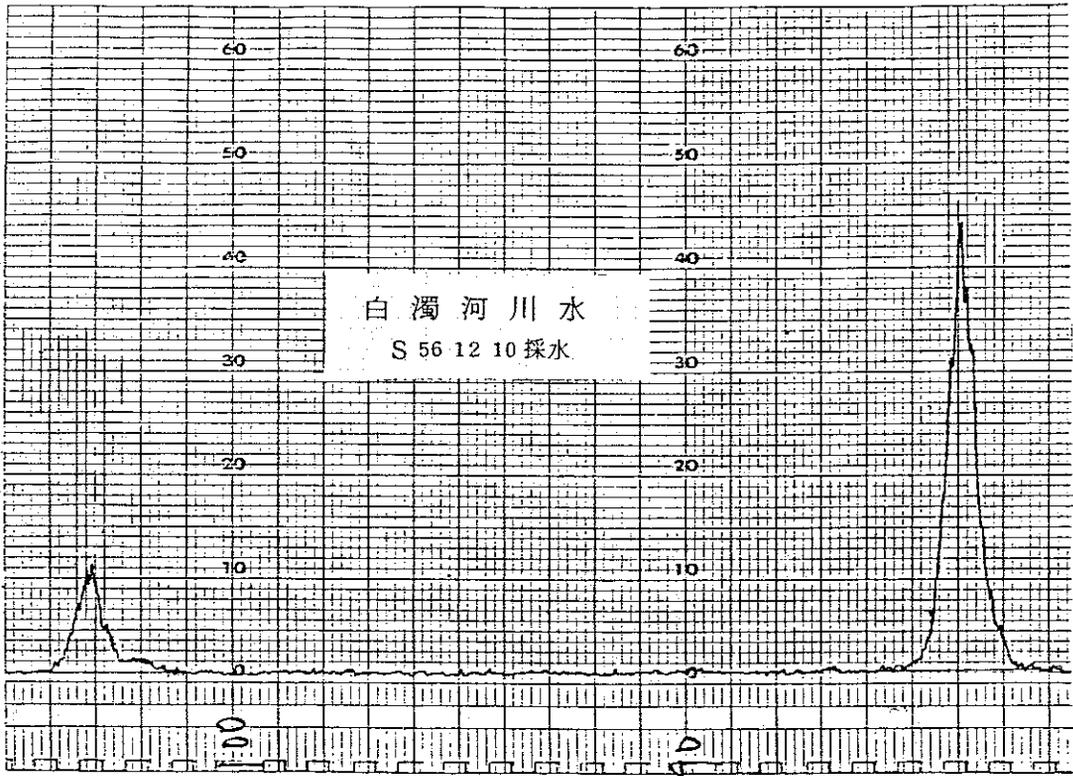
4 調査結果及び考察

(1) 予備試験結果

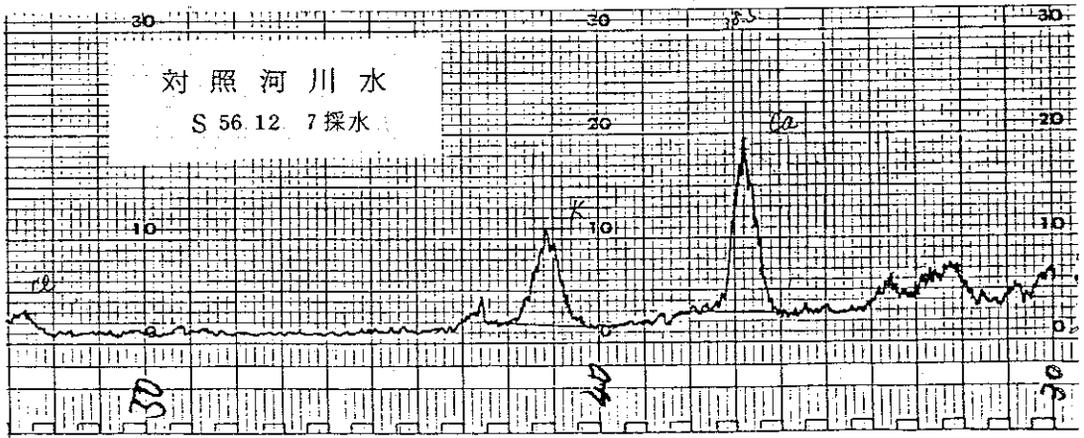
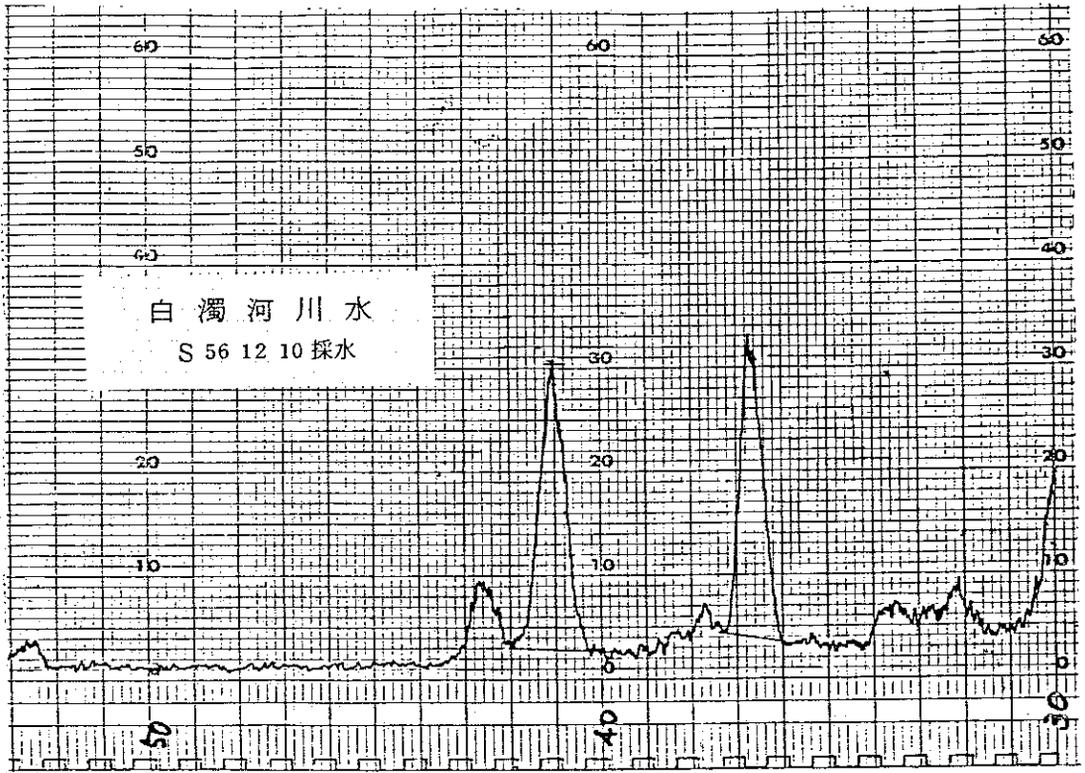
COD, 油分等調査結果より有機性汚濁ではない(表1参照)。蛍光 X線分析による定性試験の結果では Al で 8 倍, Si で 4 倍程度対照水に比べて多く検出(図2)されている。このことから土砂, シルトのような無機質的な汚濁物質であることがわかった。

(2) 蛍光 X線分析による定性試験結果

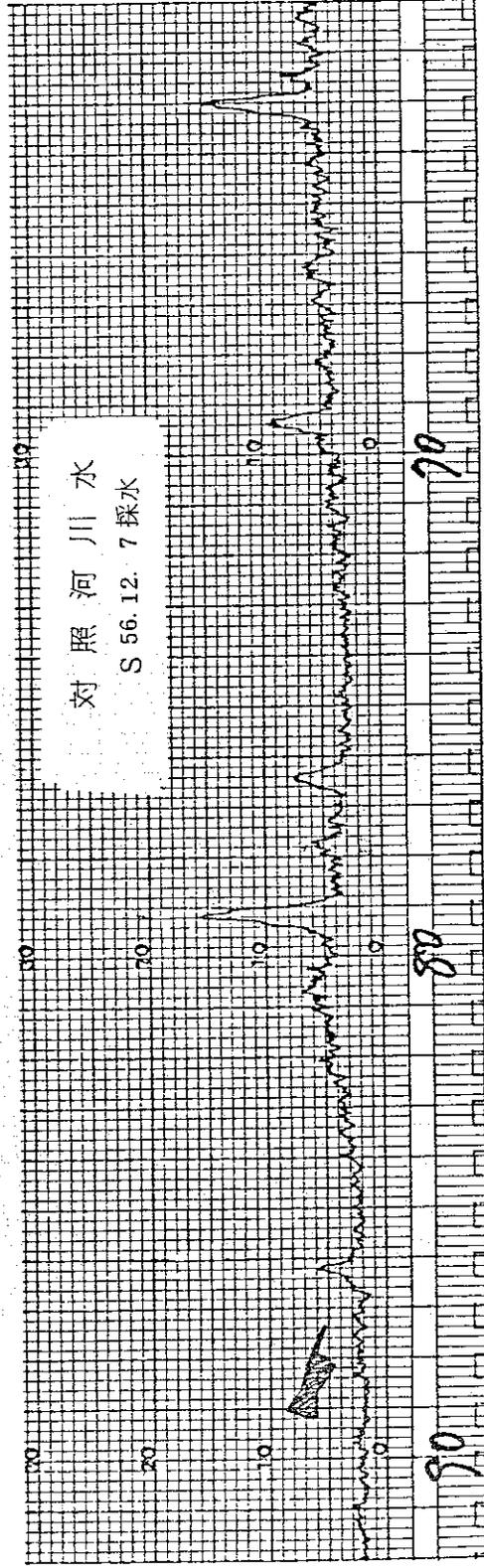
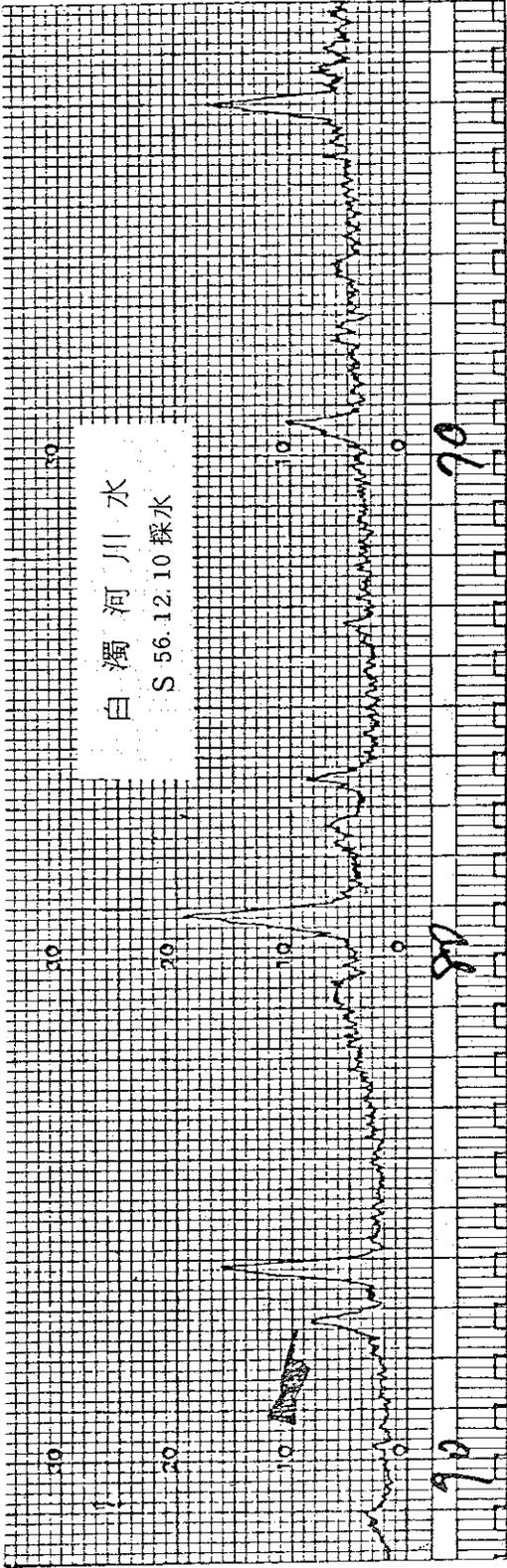
検体及び対照水の試料について軽金属の定性試験の結果は図3のとおりで、軽金属については、対照水と検体とでは特異的な物質は認められなかったが、重金属については、図4に示すとおり Ra, Ba, Bi, Rb, Sc 等が出現する 87.1 ~ 87.4 の角度 (2θ) 間に、対照水にない特異的なピークがみられた。このため、この波長間の標準物質を使って同様定性を行ったところ、このピークの物質は Ba であった(図5)。以上の分析結果より、汚濁原因物質は Ba を含有したものであることがいえる。更に原因を確定するため 上流域に立地する窯業関係工場のうち Ba を原料に使用する K工場⁽⁴⁾から排出されている排水の SS について、同様重金属の定性試験を行ったところ、検体と同じ物質ピークが認められた(図6)。このことから河川汚濁の原因は、K工場からの排水によ

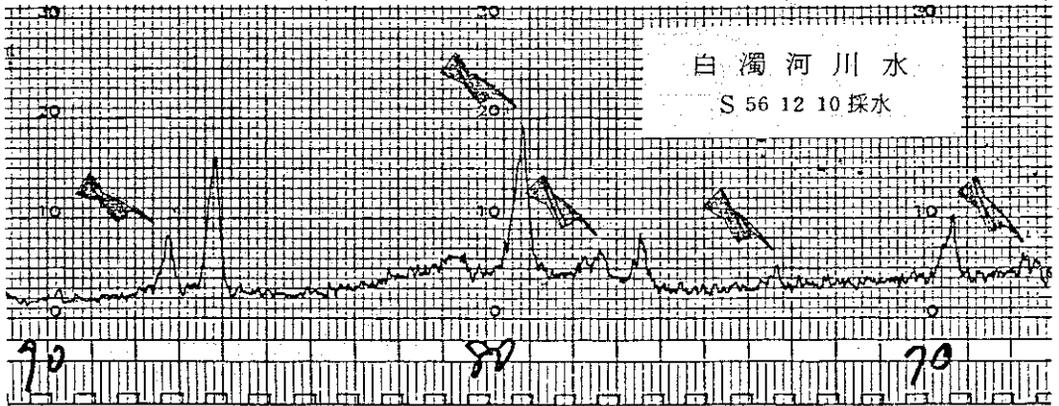
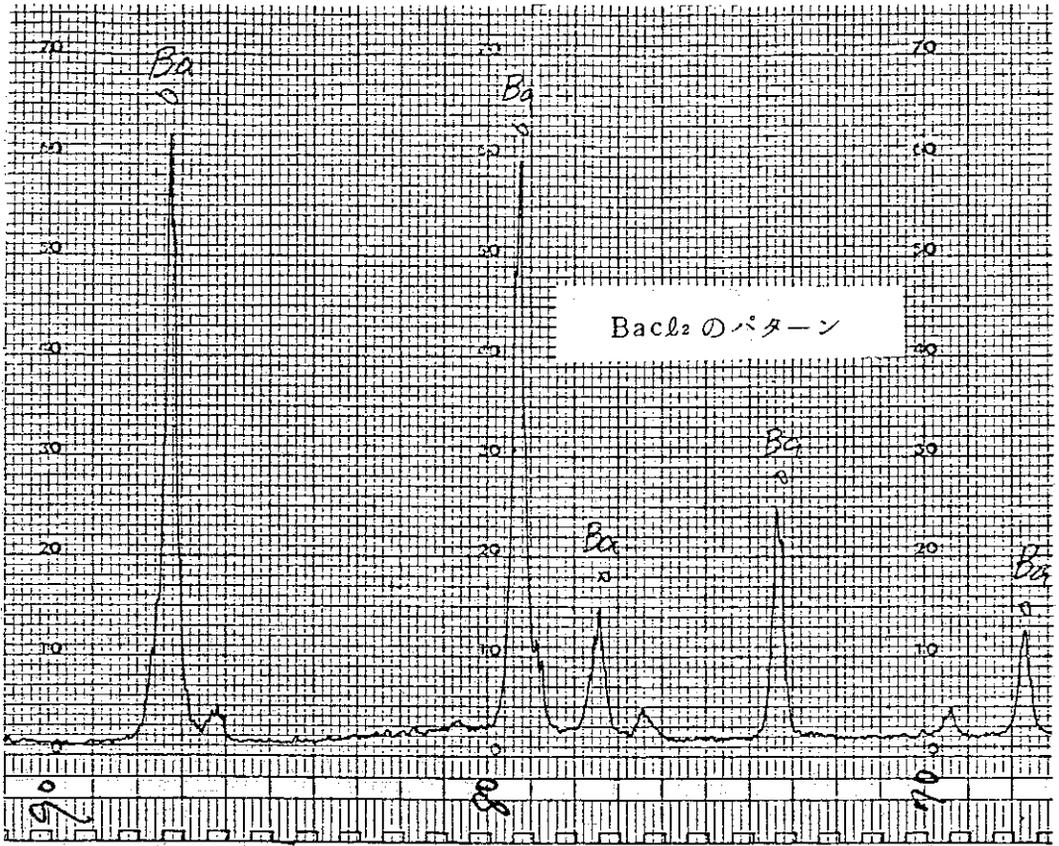


☒ - 2

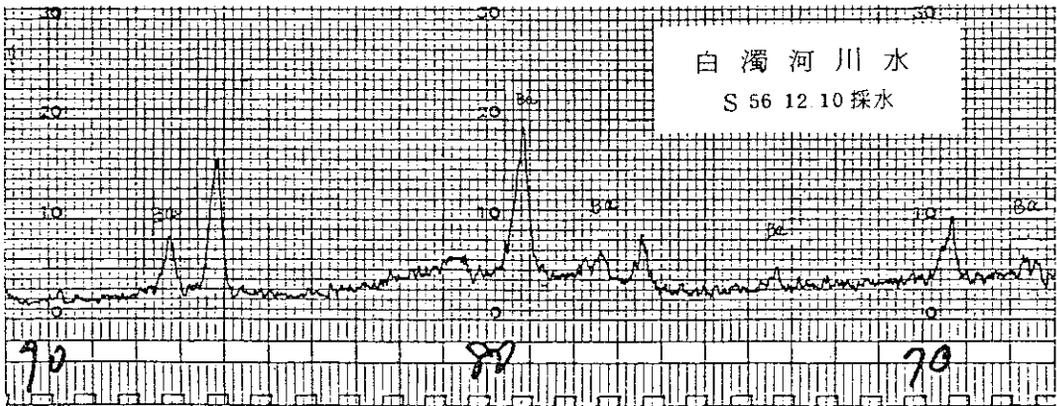
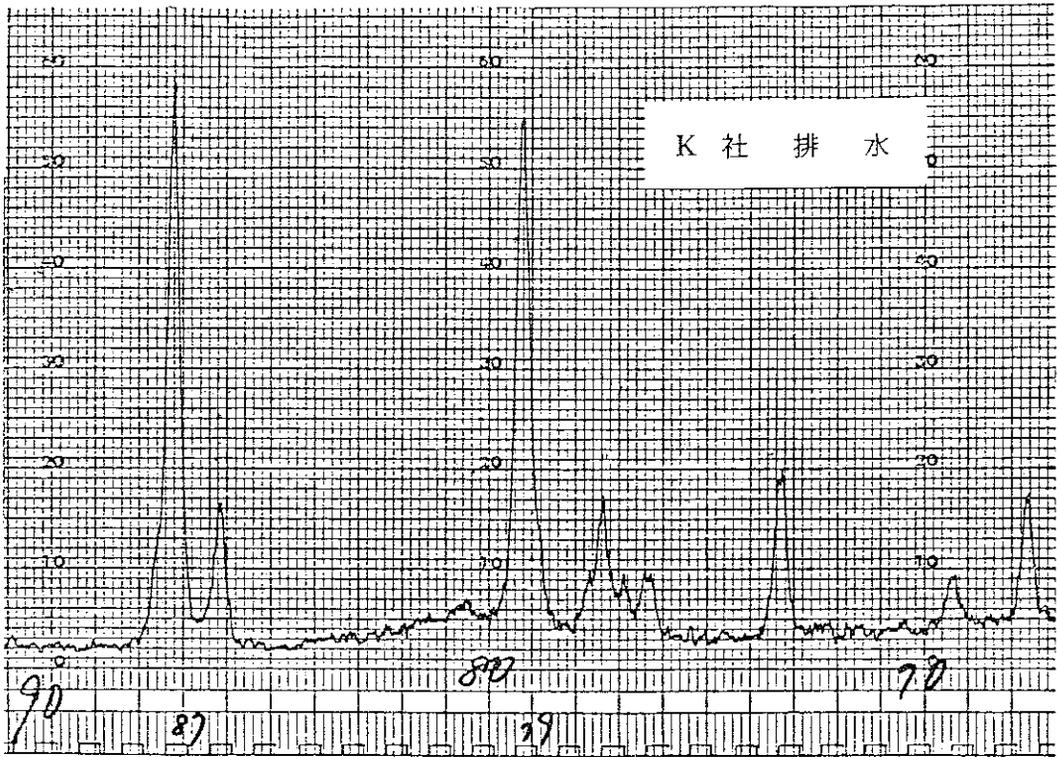


☒ - 3 - (2)





☒ - 5



☒ - 6

るものであることがわかった。

※④ K工場

業種は、窯業原料精製業でICセラミックス電子棒を製造している。陶土原料に炭酸バリウム、アルミナ等が混入されている。最近のIC業界の伸びもあって生産増になり排水処理施設（沈殿）の能力不足のため、未処理放流していた。

水質汚濁防止法違反として勧告の行政措置が行われた。

5 考察

(1) 今回、河川水中の重金属を、蛍光X線分析法によって定性試験を行い、河川白濁物質の究明ができた。この結果は同河川について白濁3日前に採水した検体があったこと、また汚濁原因物質

が、通常河川で検出される一般的な金属類でなく、重金属のBaであったことが迅速に原因物質の究明ができたものと考ええる。

(2) 窯業関係の立地する流域では、今回の事例のように、土砂やシルト等による無機質的な物質による河川汚濁が考えられるため、通常河川における軽金属や重金属について蛍光X線分析法により、定性試験を行っておくことで、河川汚濁原因究明の一考とすることができると考える。

文献

- JIS KO119-69 蛍光X線分析方法通則
日本規格協会
- 広川吉之助 分析 1 1977
大野 勝美 分析 7 1978