

京都大学工学部 正員 井上頼輝, 青山 勲
 学生員 橋本徳昭

はじめに

水俣病, イタイイタイ病の例を見るまでもなく, 微量重金属による環境汚染は, わが国のみならず, 世界的な問題となっている。また原子力利用・開発の進展に伴って, 環境中に放出される放射性核種もまた, その放射能という特性を別にすれば, 極微量重金属として, その挙動が注目される。環境中に放出されたこれらの微量重金属は, 種々の生態学的要因に規制されながら, 食物連鎖を経て, 人間に経口摂取される場合が多い。この環境中での移行過程における微量重金属の挙動は, その物理化学的存在形態に強く制約される。例えば, 重金属がイオン状態で存在していると, 水系では, 水の動きと同じように挙動し, 一般には水産生物に摂取されやすい。土壌中では, 中に含まれる鉱物とイオン交換反応を受けながら, 土壌中を流れる水を媒介として, やつくりと移動する。又, コロイド状であると, 水系では水中懸濁物に吸着されやすく, 沈降速度も早い。土壌中では, コロイドの粒径が空隙の孔径より小さい時には, 水によって容易に運ばれ, 大きい時には物理的に保持される等の微量重金属の環境中での挙動の差が予想される。本研究では, このような観点から, 環境条件によって異なる微量重金属の物理化学的存在形態を, 放射性核種をトレーサとして, 実験的な研究を行なった。

実験材料および実験方法

水中での微量重金属の物理化学的存在形態を研究する方法は, 透析法, 吸着法, 遠心分離法, 電気透析法, イオン交換法, 等いろいろあるが, 後の二つは実験中に試料水のpHが変わり, 自然の状態を把握するには適していない。遠心分離法はよく使われる方法であるが, 実験の操作に伴うと思われるデータのバラツキが大きく正確な値を得るのはむずかしい。本研究では, 最も手軽に実験が行えて, また比較的データの再現性も良いと思われる, 更になるべく自然の状態を変えないで実験の行なえる前二者の方法を主として行ない, 一部遠心分離による方法も採用した。本研究に用いた放射性核種は, ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{90}Sr , ^{110m}Ag である。

(実験1) 透析法

試料水として河川水(京都 鴨川で採水)を用いた。河川水に浮遊する粗大ゴミおよび藻類等の放射性核種の吸着の影響を取り除くため, 試料水を予めガラスウール, および1, 2, 4のミリポアフィルターで濾過した。この濾液をポリビニルに移し, これに上記の放射性核種をそれぞれ投入し, 化学的に安定になるまで数時間〜数日間放置した。この試料水25mlを袋状にした透析用セルローズチューブ(孔径24Å)に入れ, 250mlの放射能を含まない試料水中に浸漬させた。浸漬液はマグネットスターラで実験期間中絶えず攪拌された。浸漬液1mlを定期的にサンプリングし, ガスフローカウンターで放射能を測定し, 経時的な変化を観測した。

この方法は, 微量重金属がイオンとして存在するか, コロイドとして存在するか容易に分離, 識別できる方法である。対象とする重金属がイオン状態で存在しておれば, 透析膜内外の化学ポテンシャルの差(浸透圧)によって, 内外のイオン濃度が一定になるまで透析膜を通過するが, 24Å(透析膜の孔径)以上の粒径をもつコロイド, あるいはそれ以上の大きさの粒径を持つ懸濁物に吸着している場合には, 透析膜の内部に保持される。吸着損失を無視すると, 透析膜内外の放射能の和は, 初めに透析膜の内部に入れた放射能と等しいはずであるから,

$$A_{in} + A_{ou} = A_0 \quad (1)$$

透析膜の内外における放射能濃度および容積をそれぞれ, C_{in} , C_{ou} , V_{in} , V_{ou} と表わすと, イオン百分率は

$$\frac{C_{0u} \times (V_{in} + V_{ou})}{A_0} \times 100 \quad (\%)$$

(2)

で表わされる。

〔実験 2〕 吸着法

実験 1 と同じ試料水をガラスウールおよび 5 μm の孔径を持つミリポアフィルターで濾過し、種々の pH に調整する。これに上記の放射性核種をそれぞれ適量投入し、一定期間放置する。5.0, 1.2, 0.8, 0.45, 0.22, 0.10, 0.05, 0.025 μm の孔径を持つミリポアフィルターを、それぞれ、支持台に縦方向に一列に保持し、上部から 550 ml の試料水を通し、濾過してそれぞれの粒径毎に分画する。分画後放射能を測定した。

〔実験 3〕 遠心分離法

試料水の調整は、実験 1, 2 と同じである。分離用遠心機（日立製）を用い、アングルロータ RP65 を使用した。65,000 rpm (36,840 g) の回転数で、1 時間および 3.5 時間連続回転させることにより、前者では 200 Å 以上の、後者では 100 Å 以上の粒子を沈降させることができる。遠心分離機槽内の温度は 10.5 °C ~ 11.0 °C に保たれた。

実験結果および考察

実験 1 および実験 3 の結果の一例を図 1 ~ 図 3、表 1 に示す。

水中における微量重金属の存在形態は pH や、共存塩の影響を受け、同じ pH であっても重金属の種類によって存在形態の比率は大きく異なるので、重金属による環境の汚染度を調査する場合十分な考慮が必要である。筆者らは他に電気透析機やイオン交換カラムを使った実験も行なったが、実験中に pH が変化するので、自然な状態での形態を把握することができない。結果についての詳細は講演時に発表する。

表-1 放射性核種の粒径別存在形態

核種	透析法		遠心分離法		pH
	イオン (24 Å 以下)	コロイド (24 Å 以上)	100 Å 以上	200 Å 以上	
⁶⁵ Zn	81.1 (%)	18.9 (%)	11.0 (%)	11.0 (%)	6.4
¹³⁷ Cs	94.2	5.8	12.7	13.6	6.4
⁶⁰ Co	84.2	15.8	43.3	26.2	6.7
⁵⁹ Fe	3.1	96.9	95.8	88.9	6.4
^{110m} Ag	43.9	56.1	4.7	19.3	6.4
⁹⁰ Sr	35.3	64.7	21.4	42.3	6.6

