

金沢大学 正員 寺島 泰
金沢大学 学生員 ○長山 明
金沢大学 学生員 佐藤民治

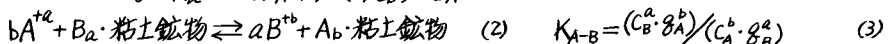
1. はじめに

水系に排出されるあるいは移行してくる重金属元素の物理・化学的形態は多様であり、河川水と混合されることによりさらに複雑に変化する。形態は以後の水系中諸移行を支配する主要な特性であるが、pH, ORP, 炭酸塩他の化学成分、濁質成分などの環境条件や、金属については溶解度積や有機物との配位化合物安定性などによって変わり、個々の金属種について変化を追求することは困難である。物理形態のみをみれば環境水は一般に中性で重金属の水酸化物や炭酸塩には溶解度積の小さいものも多く、粗大吸着コロイドや濁質吸着状態で沈降性のものと、イオンないしコロイドとして非沈降性(マクロには溶存状態とみる)のものがある。極微量金属としての放射性核種については、粒径別濁質への親着性の時間変化(寺島)、イオン、コロイド、粒子状の存在比(井上と青山, Greendale と Ballou, Freiling と Ballou)などの研究があるが、有害重金属を対象とした検討は、河水のろ別による粒径別分別例(Berhac)のほか少ない。そこで今回はまず濁質への移行(沈降性金属への変化)について検討する。溶存状の金属は対流・拡散輸送の過程で底質にも吸着される。生物も含めた底質の微量金属に対する機能については、放射性核種を対象に大規模な実験研究(Gloyna他)が行なわれているが、次に我々は、まず一般階として比較的単純化した条件下における吸着保持機能の定量化に主眼をおいて検討を加える。

2. 濁質による吸着性について

粗粒子状への転移については粘土、シルト等の無機濁質、腐植微粒子その他の有機濁質の役割が大きい。粘土鉱物を主体とする無機濁質はイオン交換吸着性能を持つほかコロイドの吸着核にもなる。有機濁質もカルボキシル基による交換性能を示しうるほか、錯化合物を形成する場合もある。そこで通常の環境条件を想定して水中における濁質への吸着性を測定し、(1)式のような分配関係の係数(分配係数)を求めた(表-1)。水は貯水池水(pH 7.7,

$$q = K_d C \cong (K_{A-B})^{1/6} (g_B/g_A)^{2/3} C_A \quad (1)$$



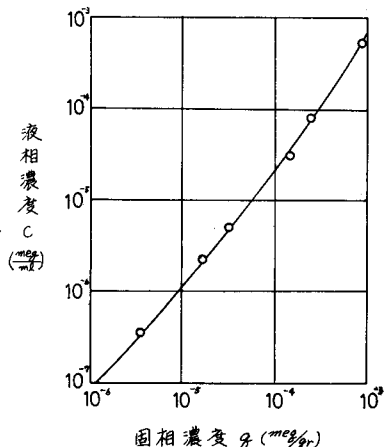
pH 7.7) を 50°C として過したものに、重金属は健康項目である Hg, Cd, Cr, Pb についてこれらの初期濃度を非 K 基準濃度(Hg は 0.01 ppm) にとり、4 種の粘土鉱物および有機腐植を含む池泥、水田土壌(いずれも 170 メッシュ以下)を 200 ppm に分散させた。測定には ^{203}Hg , ^{115m}Cd , ^{51}Cr , ^{210}Pb などをトレーサーとして用い、 ^{210}Pb は液体シンチレーション法により、他は通常の γ -ray 測定によった。

3 種のイオン Cr の吸着性が高く、Schulze-Hardy の法則に従うほか、濁質別にみると有機腐植を含む池泥およびイオン交換容量の高い Vermiculite への吸着性が高い。池泥については配位化合物の安定性の順位と比較してみると Hg > Cd > Glauconite となっており興味がある。水田土壌

表-1 粘土鉱物への吸着に関する分配係数 (mg/g)

金属イオン 初期濃度 (ppm)	Hg ⁺² 0.01	Cd ⁺² 0.1	Cr ⁺³ 0.5	Pb ⁺² 1	Na-Ca 交換容量 (meq/100g)
Kaolinite	1090	121			0.15
Bentonite	363	930	2425	5870	0.87
Vermiculite	537	1250	4106	8927	1.23
Glauconite	617	587			0.22
池泥	2644	1200	2960	5919	
水田土壌	1533	843			

図-1 砂への Cd イオンの吸着



3. 底質の吸着保持機能について

粘土, シルト, 砂, 腐植, デトリタスなどから成る底質は, 濁質と同様に微量金属を吸着保持して水質を低減させるほか, 底棲動物や植物への生態学的転移の場を提供する。底質は面のみならず層として保持能を示し, 拡散で侵入した金属は内部の底質粒子表面に吸着されるが可逆的でもある。河川でいえば平水時に金属を吸着した底質は高水時に移動し, その過程あるいは底質化の後に吸着金属を脱着させる可能性もある。ここでは一様で時間的变化のない底質を想定, モデル化し, 金属吸着保持量の近似的定量化の一つの考え方を検討する。

間隙率 f , 真比重 ρ_s の底質内における保存は(4)式, 吸着速度は一般に(5)式で表わされるが, 層内の移動が拡散

$$\frac{dc}{dt} + (1-f)\rho_s \frac{dq}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots\dots (4) \quad \frac{dq}{dt} = \alpha(KC - q) \dots\dots (5) \quad q = KC \dots\dots (6)$$

によるのみであるから concentration front において平衡吸着を想定すると(6)式が適用できる。金属は微量成分であるから, (2),(3)式のイオン交換平衡において質量作用定数 K_{A-B} と主成分イオン(Ca^{2+} など)の g_B, C_B の恒常性を前提としている。(6)式を適用すると(7)式が得られ, (9), (10)の条件では濃度分布(11)式が, これより単位面積の柱状の

$$\frac{dc}{dt} = D_b \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots\dots (7) \quad D_b = D/\beta, \quad \beta = 1 + (1-f)\rho_s K_A \dots\dots (8) \quad C(z, 0) = 0 \dots\dots (9) \quad C(z, t) = C_0 \dots\dots (10)$$

$$C = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{C_0(t - z^2/4D_b u^2)}{\sqrt{t}} e^{-u^2} du \dots\dots (11) \quad M = \int_0^{\infty} f D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} |_{z=0} dt \dots\dots (12) \quad M = 2C_0 f \sqrt{D \beta \pi}, \quad f(t) = C_0 \dots\dots (13)$$

底質が保持する金属量は(12)で求まる。 $C_0(t) = C_0$ の場合の M は(13)式となるが, これによれば吸着能を持たず間隙のみに保持する場合の $\beta^{1/2}$ 倍を保持する, また同量を吸着保持するに要する時間は $1/\beta$ 倍である。

底質内拡散係数 D や β を実験的に求めるには, じゅうぶんな深さの底質層の上部に一定容積の水をおき, 非吸着性のイオンや金属イオンの濃度変化 $C_u(t)$ を測定する方法を用いるとよい。金属イオンの場合, 基礎式は(7)式, 条件式は(9), (10)の他に(4)式が加わり, これらより上層液濃度変化 $C_u(t)$ は(14)式のようになる。 S は底質層の上面積

$$-SD_b \frac{dc}{dt} |_{z=0} = V \frac{dC_u}{dt} \dots\dots (14) \quad C_u/C_0 = e^{-T} (1 - e^{-T/\beta}) \dots\dots (15) \quad T = D_b f S t / V \dots\dots (16)$$

V は上層液の体積, C_0 は上層液中の非吸着性イオンや金属の初期濃度である。

図-1は砂への Ca イオンの吸着について29ppmの Ca イオン共存下で分配関係を調べたものだが, 液相依濃度領域では(1), (6)式の直線関係が認められる。次に豊浦標準砂, 297~590 μ (砂A) および590~1000 μ (砂B)の砂を用い, これを断面積 $S=47cm^2$ の円筒に約15cmの長さ詰め, 上層水を $V=50ml$ とし20°C下で上層水に加えた 3H_2O の濃度変化を液体シンチレーション法により測定した。約140時間内の測定値を用い, それぞれ $f=0.63, 0.58, 0.43$ の砂層に対して内部拡散係数 D の平均値として $0.99 \times 10^{-6}, 1.55 \times 10^{-6}, 1.67 \times 10^{-6} cm^2/sec$ の値を得た。さらに同一の砂を用い, $V=200ml, S=65.3cm^2$ として初期濃度 $C_0=0.1ppm$ の Hg イオンの濃度変化を還元気化法により測定した(図-1)。水は $Ca^{2+} 29ppm$ を含む地下水である。吸着性のない 3H_2O の濃度変化(計算値)に比べて Hg の濃度変化は急激である。サンプリング量が1mlでもあり, 測定の際のばらつきが大きく, 3種の砂層(種類と比表面積が異なる)における吸着の差異は明らかでない。測定値をもとに見かけの拡散係数 D_b を求めると, 標準砂, 砂A, 砂Bに対して平均値として

$1.46 \times 10^{-9}, 1.44 \times 10^{-9}, 1.18 \times 10^{-9} cm^2/sec$ がえられた。これより β, K を求めるとそれぞれ82, 87, 119, および49, 42, 32 cm^2/g となった。 K は分散系の K_d と比べると小さい。図-2には理論の妥当性を見るため, D_b の平均値を用いて無次元時間 T に対する C/C_0 の変化を示した。

図-2 上層液中 $Hg, ^3H_2O$ の変化

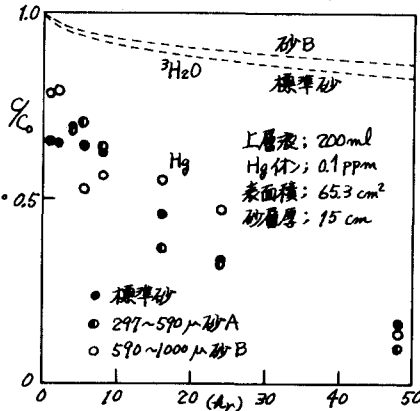


図-3 T に対する C/C_0 の変化

