

京大工学部 学 ○小池 哲夫
京大工学部 学 井上 徳宣
京大工学部 正 青山 勲

(1) はじめに.

水系における重金属汚染の機構の評価にあたって、底質土壌と水とのあいだの重金属の交換が重要な問題のひとつとなるが、この場合、それぞれの重金属の、水中での存在形態、土壌との結合状態などが問題となる。一般に、微量元素の土壌中の存在形態は、水溶性、イオン交換性、還元性、土壌有機物との結合性、Fe・Mnなどの酸化物との結合性、鉱物結晶格子への貫入などに分類される。本研究では、神通川の、鉱山より上流の河川水と河川底質土壌（以下、上流底質と記す）、および、下流のダム底質土壌（以下、ダム底質と記す）を用いて、それらの土壌中の重金属の吸着特性と存在形態についての実験をおこなった。ここではその結果のうち、Pbに関するものについてのべる。

(2) 実験方法

それぞれの底質を105°Cで真空乾燥したのちふるいわけた。両者の粒径分布を表1に示す。ダム底質は、ふるいわけてのち、各10grを、上流河川水、1M・CH₃COONH₄、0.1M (COOH)₂+0.2M (COONH₄)₂、0.01M EDTA それぞれ100mlで重金属を抽出した。また、上流底質は、ふるいわけてのち各5grを、トレーサーとして²¹⁰Pb(約0.24μCi)を投入し、担体(Pb(NO₃)₂)濃度が約0.1ppm(環境基準値)となるように調整した上流河川水約300ml(pH約4.0)に投入し、その後適当な時間間隔で1mlずつ採水して²¹⁰Pbの水中濃度変化を調べた。平衡に達したとみられる時点でこれらの底質を上と同様の方法で²¹⁰Pbを抽出して、抽出量を測定し、その吸着量との比較、および下流底質からのPbの抽出量との比較を行なった。抽出は連続振とう(6時間)によって行ない、²¹⁰Pbはガスフローカウンターによってβ線計測し、ダム底質からの重金属溶出量は原子吸光分析法により計測した。

(3) 実験結果と考察

(3)-1. ²¹⁰Pbの上流底質への吸着特性

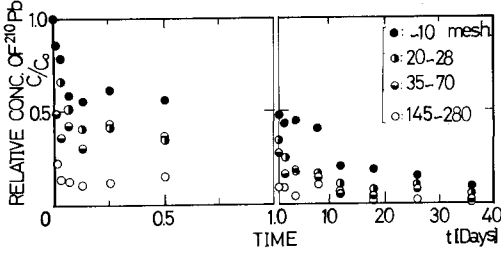
図1・2は、それぞれの粒径の底質を投入したのち、水中の²¹⁰Pb濃度変化と粒径番号(表1参照)1, 3, 5, 7について表わしたものである。吸着の初期段階(開始後4時間付近まで)における急速な水中濃度の減少にフツいて、ゆるやかな濃度の減少が見られ、ほぼ平衡に達していると思われる36日目には、水中の²¹⁰Pbの濃度は初期濃度C₀の10%以下となった。また、粒径が小さいものほど初期の濃度減少が大きく、平衡濃度も小さいが、初期の減少にフツくゆるやかな減少の速度は、粒径による変化が小さい。初期吸着速度と粒径との関係についてみると、

No.	Mesh	上流底質	ダム底質
1	—10	3.7%	—
2	10—20	23.9	11.7%
3	20—28	24.1	29.8
4	28—35	18.1	26.8
5	35—70	18.9	15.5
6	70—145	7.2	5.5
7	145—280	2.7	5.4
8	280—	1.5	5.3

[表1] 各底質の粒径分布

粒子の表面吸着が全体を律速し、表面の状態が粒径のちがうによって変化しないものとするば、底質の表面吸着による水中濃度Cの減少速度は、界面の物質移動係数k、平衡濃度C*として、①式のようにあらわされ、これを解けば②式となる。

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= -k(C - C^*) \quad \text{I.C. at } t=0, C = C_0 \dots \textcircled{1} \\ \frac{d(C/C_0)}{dt} &= -k(C/C_0 - C^*/C_0) \\ \text{I.C. at } t=0, C/C_0 &= 1 \dots \textcircled{1} \\ C/C_0 &= (C^*/C_0)(1 - e^{-kt}) + e^{-kt} \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$



[図1] ²¹⁰Pbの水中相対濃度の時間変化 (1)

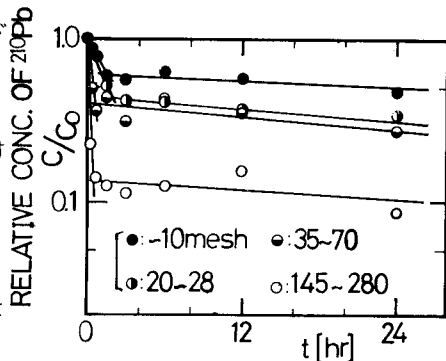
②は初期段階で $1 - e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}$ のとき、近似的に②式とすることができ、④が成立する。

$$C/C_0 = e^{-k_1 t} \dots \textcircled{3} \quad -\frac{d[\ln(C/C_0)]}{dt} = k_1 \dots \textcircled{4}$$

k_1 は、底質 1 gr あたりの全表面積 S_T に比例し、また粒子が球形であるとするれば $S_T = 6/pd$ (p : 粒子の比重、 d : 粒径) なので、⑤式が成立する。

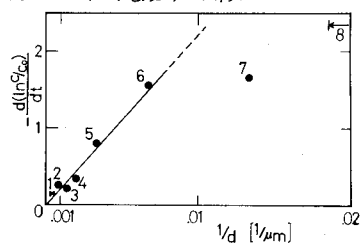
$$-\frac{d[\ln(C/C_0)]}{dt} = k_1 S_T = K \cdot \frac{1}{d} \dots \textcircled{5}$$

ただし、 p は粒径により変化しないみなしている。いま、図 2 より各粒径の $-d[\ln(C/C_0)]/dt$ を求め、 d を各粒径の相乗平均値をとり、これを図示すれば図 3 のようになる。なお、10 Mesh 以上、280 Mesh 以下の粒径のもの



【図2】 ^{210}Pb の水中相対濃度の時間変化 (2)

について、 $1/d$ の存在範囲と $-\frac{d[\ln(C/C_0)]}{dt}$ の値を示した。図 3 によれば、【図2】 ^{210}Pb の水中相対濃度の時間変化 (2) 粒径番号 1~6 では⑤式に示される仮定の妥当性が示されている。また 7~8 については、初期の移行がきわめてすみやかで、データが少なく、 $-\frac{d[\ln(C/C_0)]}{dt}$ の値の信頼性が低いとはいえないこともあり、さらにくわしい検討が必要である。



【図3】各粒径番号での $1/d$ と $-d[\ln(C/C_0)]/dt$ の比較

(3)-2. 底質からの Pb の溶出特性

^{210}Pb を吸着させた上流底質を、前述の方法によって溶出させたときの溶出量の、全吸着量に対する割合を表 2 に示す。また、ダム底質より溶出させたときの溶出量の、全 Pb 量(王水分解による)に対する割合を表 3 に示す。

両者を比較すると、第 1 に、河川水に溶出する Pb や、1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ で溶出する Pb は両者ともほとんど存在しないことがわかった。すなわち、普通の状態では容易に河川水によって再溶出せず、また、底質への Pb の吸着は、イオン交換性のものは少ないものと思われる。この点では両者はよく一致していた。第 2 に、修酸—修酸アンモニウムで溶出する量、EDTA で溶出する量と比較してみると、粒径の大きいところでは、上流底質・ダム底質ともに両者の差は大きくないが、粒径が小さくなるにつれてダム底質では EDTA による溶出量がふえ、修酸による溶出量が減って、その差が非常に大きくなり、上流底質でも、粒径番号 5、7、8 では EDTA 溶出量のものが大きくなっている。また、上流底質とダム底質を比較すると、上流底質の方が修酸による溶出量の、EDTA のそれに対する割合が大きくなり、また、修酸・EDTA とも、各粒径による抽出率の差が、ダム底質のようにはっきりあらわれていない。ダム底質の Pb は自然の条件のもとで吸着したものであり、 ^{210}Pb を人為的に吸着させた上流底質とくらべ、吸着時間、固液の接触形態、pH などの条件が異なっていると考えられるが、Pb の土壌

中での存在形態は両者では大きく異なることがないことがわかった。その他、Cd 等の実験結果については講演時に発表する。本研究の遂行にあたり、適切な指導を賜った井上頼輝京大衛生工学科教授に対し、謝意を表する。

粒径 Mesh	Mesh	10	20	28	35	70	145	280
		—10	20	28	35	70	145	280
^{210}Pb の底質への移行割合 [%]		81	85	84	87	86	84	90
		20496	19141	20874	16977	20107	20476	20499
^{210}Pb の底質への移行量 [cpm]		0.4%	1.4%	0.0%	0.3%	0.2%	0.1%	0.1%
		0.4%	1.4%	0.0%	0.3%	0.2%	0.1%	0.1%
抽出率	1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1.2	4.5	0.0	0.9	0.8	24.7	0.3
	0.2M $(\text{COONH}_4)_2 + 0.1\text{M} (\text{COOH})_2$	39.7	46.8	41.8	50.0	42.1	60.9	32.3
抽出率	0.01M EDTA	35.3	44.1	39.3	42.6	48.7	41.8	43.9
		35.3	44.1	39.3	42.6	48.7	41.8	43.9

【表2】上流底質における ^{210}Pb の底質への移行(吸着)量と、抽出による溶出率

Mesh	Mesh	10	20	28	35	70	145	280
		20	28	35	70	145	280	280
抽出率	底質中の全 Pb 量(王水分解) [ppm]	65.0	86.0	119	162	305	185	205
		65.0	86.0	119	162	305	185	205
抽出率	神通川上流河川水	0.0%	1.3%	8.4%	0.4%	0.2%	1.2%	7.0%
		0.0%	1.3%	8.4%	0.4%	0.2%	1.2%	7.0%
抽出率	1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
抽出率	0.2M $(\text{COONH}_4)_2 + 0.1\text{M} (\text{COOH})_2$	13.5	16.7	8.7	6.9	3.0	4.4	4.0
		13.5	16.7	8.7	6.9	3.0	4.4	4.0
抽出率	0.01M EDTA	27.3	16.0	18.1	17.8	12.8	30.1	37.3
		27.3	16.0	18.1	17.8	12.8	30.1	37.3

【表3】ダム底質における Pb 抽出量の、全 Pb 量に対する割合