

II—21 重金属形態分析による底質汚染現象の解析—都市内河川について—

北海道大学工学部 正会員 橘 治国
日立プラント 大沼 務

1. 緒言

底質の汚染は、水利用に対し水質の場合ほど直接的な被害を生じないが、水生生物の分布や生息状況を左右し、また溶出現象や舞い上がりによって、間接的には水質にも影響を及ぼす。しかしこのような底質の汚染現象については、鉱山や工場からの排水によって「重度」に汚染された場合を除くと、研究例の少ないのが現実である。著者らは、一つの例として、生活環境として身近な都市内の小河川を対象に、重金属の形態を分析し、汚染底質の化学的特徴や供給源について検討した。重金属の形態は、河川には多種多様な重金属を含有する物質が存在することを考慮し、溶媒への溶出特性によって分画することとした。若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 重金属形態の分画

2. 1 分画方法について 底質は、砂やシルト・粘土などの岩石や鉱物の風化物（一次堆積性）や付着微生物やデトリタスなどの有機物さらには人為起源の様々な物質（二次堆積性）より構成されている。したがって含まれる重金属の形態も構成物質の化学組成さらには環境条件に対応して存在する。著者等は、底質中の重金属の存在形態を、Guy等¹⁾の手法を参考に、溶媒抽出法によって分画することを試みた。分画対象とした重金属は、一般成分としての鉄(Fe)、マンガン(Mn)と、存在が汚染と関連する場合の多い亜鉛(Zn)、銅(Cu)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)である。カドミウムと鉛は存在量が少ないため、必要に応じて研究対象とした。予備実験の結果、以下の4種の溶媒抽出による分画が有効と認められた。分析方法のチェックに用いた底質試料は、1978年8月5日札幌市内の新川St. S2(3.1参照)より採取したものである。分画後の重金属定量法は3.2で述べる。

(1) フッ化水素—塩酸—過酸化水素(HF—HCl—H₂O₂)分解: Sanzolon等²⁾の手順に従い、全含有量測定を目的とした。

(2) 過酸化水素(H₂O₂)抽出: 有機物に含まれているもの、あるいはキレート形成しているものを、過酸化水素で溶出することとした。表1が、予備実験の結果決定した分画の基本フローシートである。過酸化水素の濃度は底質分解に通常用いられる6%とした。15%溶液を用いた場合も鉄を除いて顕著な差は認められなかった。抽出時間についても設定した2時間と4時間経過後の値と比較したがこれについても差はほとんどなかった。本法によって、抽出重金属含有量(Mn、Zn、Cu)と過酸化水素抽出処理前後の強熱減量の変化量の関係を調べたところ、図1のように両者に正の良好な相関関係があり、本法が有機物結合態の分画定量に有効であることがわかる。なお標準溶液(pH3: Fe 100mg/l、Mn・Pb 5mg/l、Zn 10mg/l)の分析結果(表2)に示す通り、Feについては定量値がかなり小さくなることが明らかとなった。他の金属の共存状態でこの傾向が著しいようである。したがって本抽出法はFeを除く重金属に適用することとした。

(3) 酢酸(HOAc)抽出: 弱酸可溶性や吸着態の重金属を分画するために本抽出法を採用した。基本フローシートを表3に示す。酢酸による重金属抽出量はその濃度に影響を受ける。図2は、底質試料10gに2.5, 5, 10, 25%の酢酸溶液100mlを添加し、一昼夜放置後の抽出量を比較したものである。抽出量は24時間経過後ほぼ一定量になる。(実験資料省略) Cuは5%、MnとZnは10%で一定量になることが認められる。Feは25%でも増加傾向にある。そこで本法での酢酸濃度を10%として、Feについては適用しないこととした。なお10%酢酸溶液添加後のpHは2.1~2.6である。

(4) 塩酸(HCl)抽出: 多田ら³⁾が汚染土壌について、非鉱物性と鉱物性重金属を区分するために提案した方法である。本研究では多田等の手順を参考に、試料15gに0.5NHClを100

ml 加え、37℃で1時間抽出することとした。

2.2 各抽出法の比較と測定意義

4種の抽出法を現実の底質分析に適用し、その結果の比較から測定意義について検討した。図3に、HCl抽出量とH₂O₂およびHOAc抽出量ならびにその合計量の関係をMn、Zn、Cuについて示した。全般的には各抽出量間にかなりの相関が認められるが、H₂O₂抽出したZnとHOAc抽出したCuがHCl抽出との間にはあまり相関関係がないようである。HCl抽出量とH₂O₂抽出およびHOAc抽出の合計量との間に相関関係があり、またその量がほぼ等しいことは、HCl抽出で二次堆積性の重金属を把握でき、そのうちH₂O₂抽出で有機物結合態をHOAc抽出で無機態が分画できることを意味している。

3. 研究方法

3.1 対象水域と調査方法

都市活動による重金属汚染の特徴を把握できるように、札幌市内の住宅地域を流れる新川（流路延長12km）と伏古川（流路延長15km）を調査対象とした。流域の概況は図4に示したとおり、両河川とも上流部に札幌市下水終末処理場放流水が流入している。（日平均流入量：新川下水処理場 200,600m³/日、伏古川下水処理場 75,600m³/日）調査地点は、新川ではS1～S4の4地点、伏古川は、F1～F5の5地点である。調査日は、新川で1978年10月16日と12月16日、伏古川で10月23日と12月16日と計4回実施した。

（水質の概況） 水質の概況を、12月16日を例に代表成分について図5に示した。図に省略したが、pHは新川で7.0～7.2、伏古川で6.8～7.0、溶存酸素は新川で85%以上、伏古川で60%以上であった。COD（Cr）は両河川とも10～30mg/lで、有機汚濁がかなり進行しているといえる。新川St、S2で32.6mg/lと高くなるが、処理場放流水の影響である。重金属元素については、Feが懸濁態で、Mnが溶存態で存在し、Znについては地点によって両者の割合の変化する共通した特徴がある。またZnについて、St、S2で増加する特徴があるが、これはこの集水域での人為活動と関連しているものと推察される。伏古川下流部でFe、Mn濃度が増加するが、これは周囲の下水道未整備地区や泥炭地からの流出水の影響と考えられる。Cu、Cd、Pbは原子吸光分析での検出限界以下であった。

3.2 試料の採取と分析方法

底質について述べる。水質については省略するが、主に水の分析4)に従った。

（1）底質の採取： 採取位置はなるべく河川中央部表面下5cm以内とし、スコップまたはエクマンバージ型採泥器を使用した。

（2）試料の前処理： 採取した底泥は、粗大ゴミを取り除いたあと赤外線ランプで乾燥させ、2mm以下のものを試料とした。粒径区分を行なう場合は、粗粒砂（2～0.5mm、必要に応じてI型（2～1mm）とII型（1～0.5mm）に区分）、中粒砂（0.5～0.25mm）、細粒砂（0.25～0.063mm）およびシルト・粘土（0.063mm以下）に分類した。

（3）物理・化学分析： pH（H₂O）、含水率（WC）、強熱減量（IL）等は常法、例えば文献5)に従った。重金属の溶媒抽出法は、2.1で述べたが、最終的な重金属濃度の分析は原子吸光法（Parkin-Elmer 403型）によった。

4. 結果および考察

4.1 河川底質の物理的性状

対象河川底質の物理的性状を表4に示した。pHは両河川を通じて、6.5～7.4で、特異な地点は認められない。WCは、新川St、F2、伏古川St、F2、F5で50%程度で幾分高いが、その他の地点は20～30%である。ILもWCに対応して同じ3地点が5.7～8.0%と高く、その他は2～3%である。橘6)の尻別川の調査を参考にすると、有機質の少ない細砂や泥質砂で構成されていると考えられる。新川St、S2でWCとILの高いのは3.1で述べたように、COD（Cr）の高い下水処理場放流水の流入の影響である。

4.2 底質の粒径と形態別重金属含有量

底泥が微細粒子になると、有機物に結合したり吸着態あるいは酸化態のいわゆる二次堆積性の重金属の含有量が増加するものと推察される。各溶媒に抽出

される重金属含有量や存在割合を底質の粒径別に調査した。ここでは、新川 St. S1 についての分析結果を例に述べる。図 6 は、Fe、Mn、Zn、Cu についての粒径別含有量と全含有量に対する割合を示してある。重金属含有量はシルト・粘土でかなり多く二次堆積性の割合の高いことがわかる。しかし全含有量に対する割合は、3.2~7.8%と少ない。各粒径画分について、各抽出法での全含有量に対する割合(Mn、Zn、Cuについて)を図 7 に示したが、粒径別の分布パターンにはあまり差異が認められない。土地利用形態による汚染の影響は底質全体に及ぶことがわかる。同じような傾向は他の地点および重金属にも認められた。

4.3 溶媒抽出法による重金属分画結果からみた都市河川底質の特徴 シルト・粘土は多量の重金属を含むがその存在割合は低いので、これからは無分画の試料(2mm以下)についての分析値で議論することとする。表 5 に分析結果を示したが、次のような特徴を整理することができる。

- ① 平均的な全含有量に対する各抽出量の比率には、各重金属に一定の傾向が認められるが、二河川の差は顕著ではない。Zn の各抽出割合が新川で若干高い程度である。
- ② HCl 抽出性重金属はほぼ H_2O_2 抽出性と HOAc 抽出性分の合計量に近く、二次堆積性の全量を示しているようである。この HCl 抽出性画分は Zn、Cu、Pb で 30~60%と割合が高く、都市排水由来の二次堆積性の可能性が強い。
- ③ 一般に HOAc 抽出分が H_2O_2 抽出分より多いが、Cu については H_2O_2 抽出性分の割合が高く、有機物の挙動との関連が注目される。
- ④ Cd、Pb は、 H_2O_2 や HOAc に抽出される分が、HCl 抽出分に比較すると非常に少ない。化学的性状を含め、その形態についての検討が必要である。

4.4 各形態別重金属の供給源と挙動 前項で述べたように底質中の重金属はそれぞれ固有の性質を持っているようである。そこで IL を含めた各抽出成分の相関関係からその供給源や底質への移行過程について検討した。表 6 に HCl 抽出分を除いた相関係数マトリックスを示す。また図 8 には、代表成分(Mn、Cu)についての IL と各溶媒で抽出した含有量の関係を示し参考とした。まず全含有量(A)について相関係数の高いグループとして、Fe と Mn および Zn、Cu、Cd、Pb の二つに分類できる。前者のグループは IL との関わりがなく、(全含有量 - HCl 抽出分)との相関係数が 0.89 となることから(表には省略)、底質の母体となる岩石の風化成分(一次堆積物)が主体となっているものといえる。河床として本来存在していたものや、流域から降雨増水期に流出してきたものであろう。後者のグループは IL との相関も高く、Zn、Cu については存在割合が比較的高い H_2O_2 抽出分(C)の相関も高いことから有機物に結合したものあるいは有機物と挙動を同じくするものといえる。都市排水や廃棄物に由来するものであろう。以上のマクロ的解釈のほか、 H_2O_2 抽出分のみについてみると(分析が不可能であった Fe、Cd、Pb を除く)、いずれも IL と また相互に相関が高く、底質には有機物に含有されて流出してくる汚染性重金属が多く存在していることがわかる。HOAc 抽出分(B)は存在割合が高いものの他との相関性は低く、無機態の二次堆積性重金属の供給源と挙動は河川環境に微妙に支配されるものと考えられる。(図 8 は理解を助ける。) HCl 抽出分相互については、 H_2O_2 抽出分相互間の相関係数より若干低い値であったが、紙面の都合で省略する。ただ Cd、Pb についても他成分とかなりの相関関係が認められ、HCl 抽出画分が二次堆積成分であることが明らかであった。なお本項での要約は、結論の(2)に示したのでここでは省略する。

5. 結論

人為汚染を受けた都市内河川を対象に重金属を形態分析し、その特徴と各々の河川への供給源について調査・解析した。結果の要約は以下の通りである。

(1) 存在形態別重金属の定量法について

全含有量の定量に加え、人為起源(二次堆積性)の定量を試みた。0.5N 塩酸抽出分がその全量を、6%過酸化水素抽出分が有機態を、10%酢酸抽出分が吸着あるいは酸化物や炭酸塩としての重金属を定量できることを明らかにした。

(2) 重金属の存在形態と供給源

底質中の重金属は、岩石などが風化した砂粒子 (Fe、Mnに富む。) 中の重金属に二次堆積性重金属が環境条件に対応して混在したものといえる。有機物が多く流入すると、有機物に含有あるいはキレート結合した重金属 (Cu、Mn、Zn等) に富み、有機成分が少ない環境に無機性分を主体として重金属が供給される場合は、粘土鉱物への吸着態や幾分かは水酸化物や炭酸塩の形態で存在することになるものと考えられる。

謝辞: 本研究の実施に対し調査に参加していただいた岩波 洋氏、大室 敏氏に謝意を表します。

[参考文献] 1) R. GUY et al Water Research Vol. 12, p24, 1978 2) R. Sanzolon et al Analytica Chimica Acta Vol. 86, p163, 1976 3) 多田 史等 Jap. J. Limnol., Vol. 37, p100, 1976 4) 分析化学会北海道支部編 水の分析 化学同人、1971 5) 土壌養分測定法委員会編 土壌養分分析法、1976 6) 橘 治国等 日本水質汚濁研究会年次学術講演集 (第14回)、p127, 1980

表1 H₂O₂抽出法のフローシート

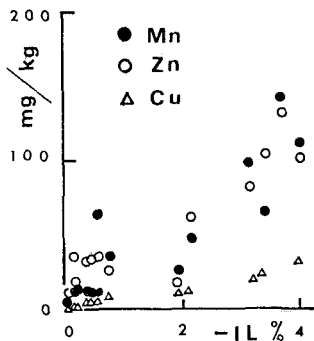
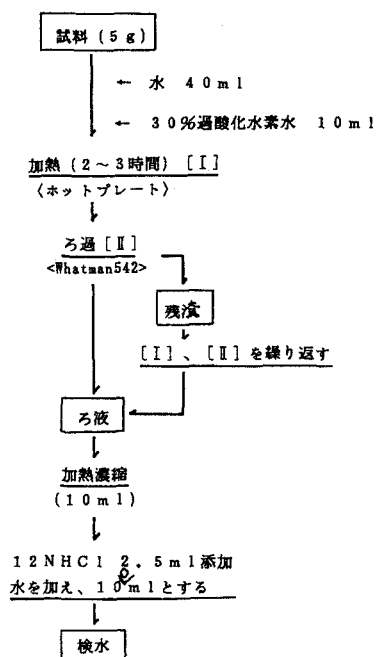


図1 1L減少量とH₂O₂抽出量

表2 標準溶液へのH₂O₂抽出法の適用

	Fe mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l
Fe	55	—	—	—
Mn	—	4.7	—	—
Fe+Mn	3.2	5.1	—	—
Zn	—	—	8.7	—
Fe+Zn	2.4	—	8.7	—
Pb	—	—	—	4.7
Fe+Pb	2.4	—	—	4.9

(標準溶液 pH3: Fe 100mg/l、Mn・Pb 5mg/l、Zn 10mg/l)

表3 HOAc抽出法のフローシート

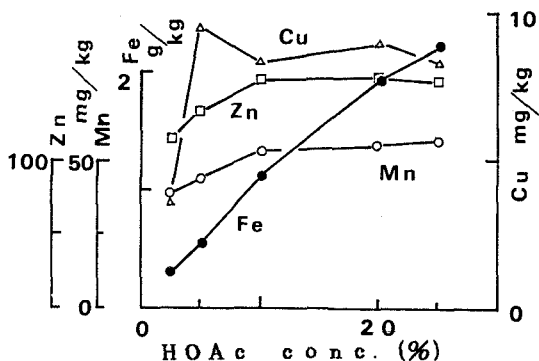
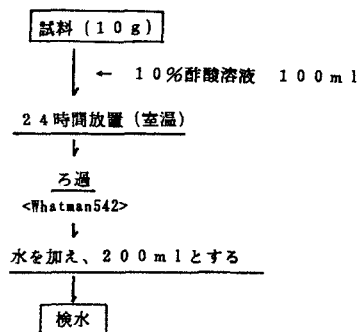


図2 HOAc濃度と抽出量

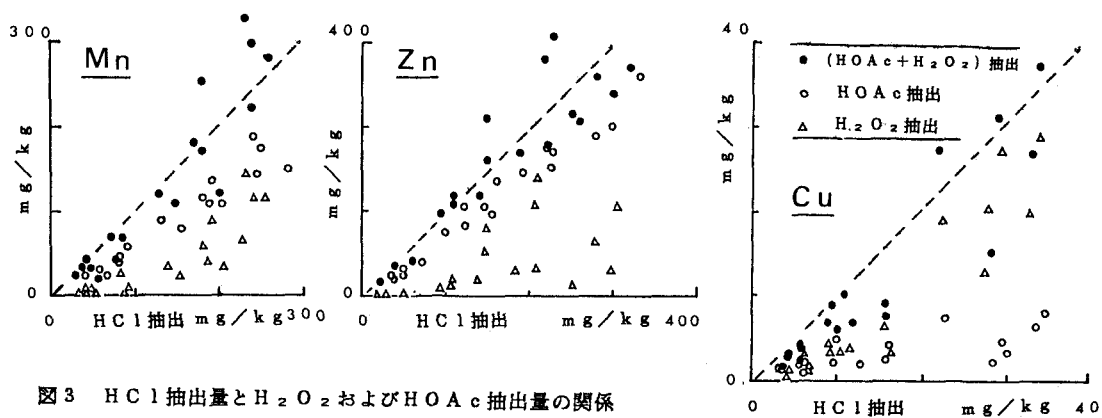


図3 HCl抽出量とH₂O₂およびHOAc抽出量の関係

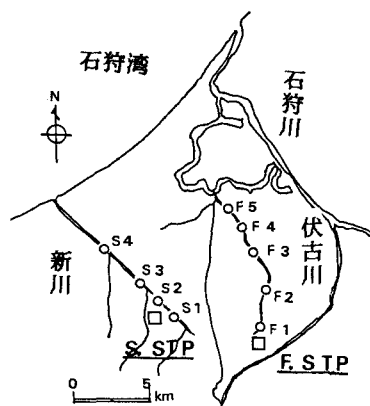


図4 調査水域の概況

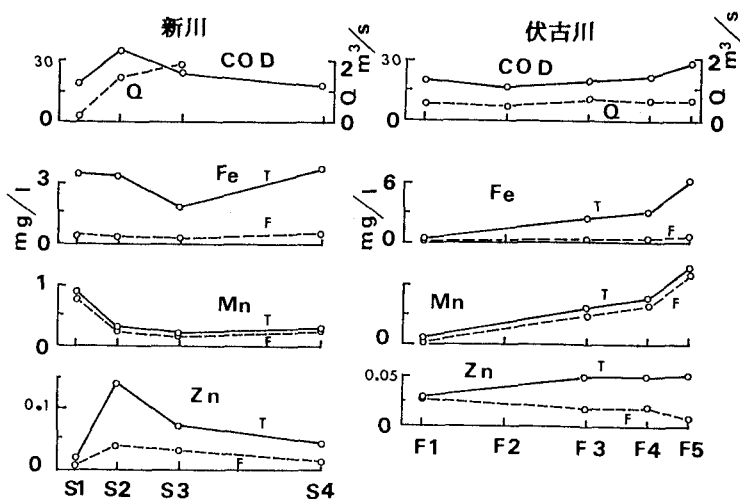


図5 対象河川の水質 (1978年12月16日)

表4 河川底質の物理的性状

R.Shinkawa									
DATE	10/16/78				12/16/78				
St.	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	
pH	7.0	7.0	6.8	6.6	6.9	6.6	7.3	6.8	
WC %	27	53	24	26	25	37	33	27	
IL %	2.6	6.6	2.9	2.4	3.1	5.7	3.9	2.7	

R.Fushiko									
DATE	10/23/78					12/16/78			
St.	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4
pH	7.4	7.3	7.2	7.2	7.4	6.7	7.1	6.5	7.3
WC %	24	61	25	31	52	21	30	22	28
IL %	2.4	6.9	2.5	3.0	6.1	1.8	3.8	1.9	2.6

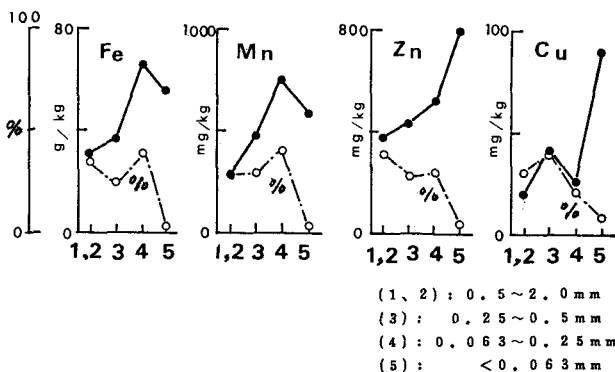


図6 粒径別含有量とその全含有量に対する割合 St. S1

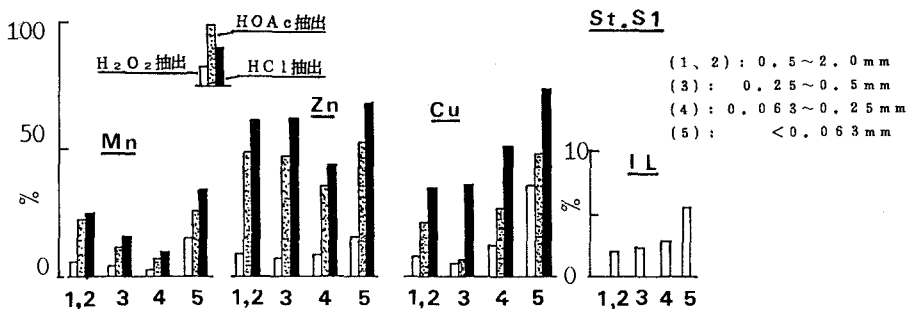


図7 各粒径区分における各溶媒抽出量の割合 (全含有量を100%とする。)

表5 各溶媒抽出法による抽出率 (全含有量を100%とする。)

Notes) Total(T): HF-H₂O₂-HCl digest(100%)
(A) HCl extract (B) HOAc extract (C) H₂O₂ extract
DATE: (1) 10/6/78 (2) 10/23/78 (3) 12/16/78

R.Shinkawa									
St.	S1		S2		S3		S4		ave.
DATE	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	
Fe(T) g/kg	51	45	55	46	74	55	52	64	
(A) %	11	19	14	18	6	15	9	12	13
Mn(T) mg/kg	660	730	780	720	1060	810	620	720	
(A) %	19	33	22	25	15	25	12	11	20
(B) %	13	22	15	16	8	14	7	7	13
(C) %	15	9	8	6	3	4	4	2	5
Zn(T) mg/kg	250	240	550	370	260	330	450	410	
(A) %	55	78	57	75	37	69	56	73	63
(B) %	42	59	47	52	32	46	47	49	47
(C) %	8	14	20	18	6	11	3	9	11
Cu(T) mg/kg	24	20	67	49	26	30	21	18	
(A) %	68	51	49	56	36	51	28	35	47
(B) %	18	12	10	5	21	10	6	3	11
(C) %	18	16	30	27	12	20	14	9	18
Cd(T) mg/kg	2.0	3.5	4.6	3.9	4.0	3.5	3.6	3.2	
(A) %	17	16	22	18	12	20	21	18	18
(B) %	8	10	11	11	3	8	7	9	8
(C) %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb(T) mg/kg	42	32	70	64	41	51	31	19	
(A) %	48	32	50	53	44	45	29	40	43
(B)(C)%	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

R.Fushiko													
St.	F1		F2		F3		F4		F5				
DATA	(1)	(3)	(1)	(3)	(1)	(3)	(1)	(3)	(1)	(3)			ave.
Fe(T) g/kg	47	73	65		61	52	51	47	57	55			
(A) %	8	8	14		4	11	11	20	23	38			15
Mn(T) mg/kg	580	1040	920		730	700	430	520	520	600			
(A) %	7	5	26		4	8	10	14	35	38			16
(B) %	6	3	20		3	3	7	7	28	31			12
(C) %	1	1	12		ND	ND	ND	1	18	24			
Zn(T) mg/kg	230	270	410		140	150	150	150	290	330			
(A) %	50	43	54		15	26	25	41	53	68			42
(B) %	47	32	42		12	16	22	27	45	50			33
(C) %	6	9	26		ND	1	1	2	30	52			
Cu(T) mg/kg	35	27	62		23	17	21	21	45	46			
(A) %	32	33	54		18	25	20	31	50	64			36
(B) %	19	9	13		8	10	8	9	18	9			11
(C) %	10	15	46		1	ND	3	5	43	60			20
Cd(T) mg/kg	3.7	3.5	4.5		3.5	2.8	3.4	2.8	4.3	3.2			
(A) %	14	12	28		7	10	12	15	27	36			18
(B) %	5	6	14		ND	5	ND	10	15	27			
(C) %	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND			ND
Pb(T) mg/kg	39	44	67		34	19	25	38	44	51			
(A) %	28	29	54		15	20	8	13	36	45			36
(B) %	ND	ND	5		ND	ND	ND	ND	8	8			ND
(C) %	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND			ND

表6 各抽出成分含有量についての相関係数マトリックス

(17 試料)

	IL	Fe(T)	Mn(T)	(B)	(C)	Zn(T)	(B)	(C)	Cu(T)	(B)	(C)	Cd(T)	Pb(T)
IL	1.00												
Fe(T)	-0.04	1.00											
Mn(T)	-0.05	0.77	1.00										
(B)	0.85	-0.06	0.09	1.00									
(C)	0.90	-0.00	-0.01	0.94	1.00								
Zn(T)	0.55	0.14	0.29	0.47	0.45	1.00							
(B)	0.57	-0.05	0.16	0.57	0.52	0.96	1.00						
(C)	0.96	0.06	0.07	0.85	0.91	0.64	0.67	1.00					
Cu(T)	0.87	0.04	0.13	0.67	0.69	0.63	0.60	0.86	1.00				
(B)	0.57	0.18	0.13	0.54	0.57	0.29	0.26	0.58	0.74	1.00			
(C)	0.96	0.09	0.07	0.83	0.91	0.57	0.56	0.97	0.90	0.67	1.00		
Cd(T)	0.57	0.29	0.31	0.48	0.45	0.78	0.73	0.61	0.60	0.53	0.55	1.00	
Pb(T)	0.77	0.10	0.29	0.63	0.58	0.90	0.62	0.77	0.57	0.53	0.72	0.68	1.00

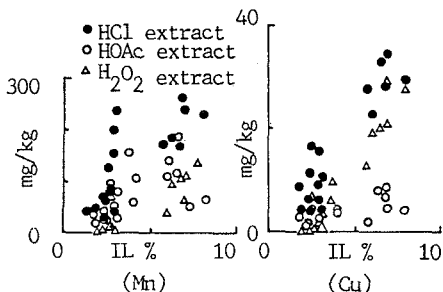


図8 ILと各溶媒抽出量の関係