

水中における微量重金属の存在形態と底質汚染

京都大学工学部 正員 井上 頼輝

京都大学工学部 正員 青山 勉

京都大学工学部 学生員 西井 孝志

1. 研究目的

環境水中に放出された重金属元素は多様な物理・化学的形態で存在し、その存在形態により、当然水中における挙動も違ってくる。またその存在形態自体も pH, ORP^{*}, その他環境水の諸性質等の因子により、変化してゆく。本研究では、重金属元素の内、Cd, Pb について海水中での挙動を検討しようというものである。従来、重金属元素の底質への移行の現象は (1) 式のような拡散方程式において、ヘンリー型吸着式を用いて説明されることが

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{f} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho(1-f)}{f} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \text{----- (1)}$$

C: 濃度, t: 時刻, D_e : 有効拡散係数, f: 空隙率
 ρ : 砂の密度, θ : 吸着量.

多か、た。しかし、先にも述べたように存在形態による挙動の変化、砂層-表層の界面における表面吸着の卓越性、あるいは界面における拡散係数の値の変化等、種々の問題点が考えられる。本研究では、実験結果と計算結果の食い違いから、それぞれの重金属種特有の底質移行の機構を解明することを目的としている。

2. 海水中における重金属の錯体形成

海水は一種の電解質溶液なので、重金属と錯体を形成し得る配位子イオンが多く存在している。金属錯体平衡論を用いて、海水中における重金属の化学種を検討してみた。Cd, Pb について配位子として OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} を想定して計算を行なうと、海水の pH(8.1) では Cl^- が配位子として最重要であることがわかった。ので、Cd, Pb について Cl^- を配位子として、その化学種の存在分率を試算すれば Cd については、 $\text{Cd}^{2+} = 1\%$, $\text{CdCl}^+ = 13\%$, $\text{CdCl}_2 = 50\%$, $\text{CdCl}_3^- = 31\%$, $\text{CdCl}_4^{2-} = 5\%$, Pb については $\text{Pb}^{2+} = 7\%$, $\text{PbCl}^+ = 24\%$, $\text{PbCl}_2 = 40\%$, $\text{PbCl}_3^- = 29\%$ なる結果が得られた。この理論値を基として、次の実験を行なって、海水中における Cd, Pb の存在形態をつかみ、その上で底質砂への移行現象について検討する。

3. 実験方法

実験①: まず Cd, Pb の海水中における粒度分布(イオン状・コロイド状・粒子状), およびその荷電状態を見るために次の実験を行なった。①孔径 24 Å の透析膜による透析実験, ②メンブランフィルターによるろ過実験, ③陽・陰両イオン交換樹脂の分配係数のバックグラウンドによる測定。これらの実験に用いた海水は若狭湾沿岸で採取したものを孔径 0.45 μm のフィルターでろ過したものであり、これに Cd, Pb の濃度が環境基準値になるようにそれぞれの塩化物を加えて試料海水とした。なお Cd, Pb の濃度が非常に低いため、測定には ^{109}Cd , ^{210}Pb をトレーサーとして用い、ガスフローカウンターでその放射能を測定した。また pH の変化による存在形態の変化を見るために、pH を 6, 9 で段階に調整して実験を行なった。

実験②: Cd, Pb の底質への移行の機構を検討するために次の実験を行なった。① Cd,

Pbの底質砂に対する分配係数のバッチ法による測定、②水槽(縦10cm,横10cm,底質砂層8.5cm,上層水厚5cm)によるCd, Pbの底質砂層への収着分布および間隙水中の濃度分布の測定、③同様の水槽を用いて H_2O をトレーサーとして用いて海水自体の収着の様子を見る。これらの実験には3週を行なっていない、またpHも無調整の天然の海水を用いた。なお測定には実験①と同様に放射性同位体をトレーサーとして用いた。

4. 結果および考察

Cdについては表-1の結果からpHの変化に対してほとんど変化なく、約100%がイオン状態で存在している。一方陰イオン交換樹脂の分配係数の値から、かなりの部分が負に帯電していることがわかる。このことからCdがCl錯体として存在していることが裏づけられる。この結果と、底質砂が陽イオン交換能を持っているということとから、Cdの砂に対する分配係数が小さいことを説明することができた。一方、この結果から想像される通り、Cdはかなり砂層の間隙水中を拡散しているっており、従来の拡散方程式でかなり良く説明し得るようである。

一方Pbについては表-2に示したようにpHの増加に伴い、特にpHが8以上になると急激にイオン状態の存在率が小さくなり、コロイド状・粒子状の存在率が大きくなる。これは、この段階がCl錯体からOH錯体への移行段階にあり、pH9の付近では水酸化物として沈殿をはじめられると思われる。さらに底質砂に対する分配係数が大きく(表-4) 収着性が大いことから、海水中の懸濁物を収着して沈降性を示すという面もあると思われる。一方、水槽実験の結果(図-2)からほとんどの部分が砂層表層で収着保持されており、表面0.5cm以下ではほとんど底質砂には収着していないが、一方間隙水中による重量が表面0.5cm以下の所にも保持されており、従来からこの種の研究に用いられてきた拡散方程式による解析の方法が決して有効ではないことを物語っている。

表-1 Cdの存在形態

pH		6.5	7.4	8.1	8.4	9.6
透析率(%)		86	95	93	90	77
メタン	1.2 μ	0.44	0.91	0.55	3.8	36
アルミナ	0.22 μ	0.47	0.85	0.70	3.7	27
収着率(%)	0.025 μ	0.47	1.3	0.66	2.9	28
イオン交換樹脂の分配係数	陽	5	3	3	2	3
	陰	958	1366	1395	1248	541

表-2 Pbの存在形態

pH		6.4	7.4	7.9	8.2	8.8
透析率(%)		79	75	71	50	7
メタン	1.2 μ	8.8	13	12	9.5	37
アルミナ	0.22 μ	11	22	20	13	57
収着率(%)	0.025 μ	15	27	19	23	54
イオン交換樹脂の分配係数	陽	41	50	63	53	175
	陰	261	256	393	401	355

図-1 Cdの底質層における収着分布

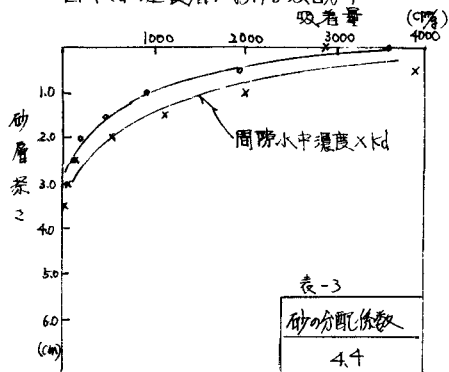


図-2 Pbの底質層における収着分布

