

中小河川における重金属の分布および挙動

京都大学工学部 (正) 寺島 泰, (正) 長尾正隆, 杉本剛士
 ○大阪産業大学工学部 (正) 菅原正孝

1. はじめに 河川における重金属を大別すると溶解性と固形性になるが、それぞれがさらに多種多様な存在形態をとっているものと考えられる。本研究においては、都市中小河川水中の溶解重金属についてゲルろ過の手法を用いて分級分画を行なった。

2. 方法 1) 河川水試料: 京都市内を流れる山科川と西高瀬川を対象とした。2) 河川水中重金属濃度の測定: 河川水のSSの分離にはHAミリポアフィルター(0.45 μ m)を使用した。重金属の分析は原子吸光法によったが、Pb・Cd・Cuに関してはジカザンクロロホルムによる抽出操作をあらかじめ行なった。他の重金属はそのまま分析に供した。3) ゲルろ過: ゲルろ過は、セフデックスG-15を充填した管径30mm、高さ900mmのカラムを使用して行なわれた。溶媒には0.05N NaCl溶液を流量2.15ml/minで使用した。溶出液を5mlずつ採取し、それぞれ無処理のまま重金属・TC・IC・UV等の測定に供した。なお、河川水は濃縮された後にゲルろ過されたが、その濃縮は温度40℃における減圧濃縮法によって行なわれた。この濃縮液10mlをカラムに投入した。

3. 結果および考察 まず河川水中での重金属の実態を知るべく山科川の4地点において採取した試料に対して、溶解性と固形性のそれぞれの重金属量を調査・分析した。結果を表-1に示す。これによると、FeではそのほとんどがSSとして存在しており、Pbについても4地点を際けずSS中に占める割合が高く、ろ過水中では少なくなっている。これに対して、Zn・Mn・Cu・Cdではろ過水中での存在比が高くなっており、なかには50%を越えているものもある。

つぎに、ゲルろ過の結果について述べる。対象河川は山科川より汚染度の高い西高瀬川とし、2ヶ所下採水した。なお、金属イオンその他の標準物質のゲルろ過溶出位置を図-1に示す。これから分かるように各金属イオンの溶出位置は水和半径のみで論ずることはできない。

まず、試料E(濃縮倍率350倍)の分画結果を図-2に示す。TCでは明瞭な3つのピークとやや小さい1つのピークが現われている。しかし、カ2・3のTCピークが同時にICのピークともその位置を同じくしている。そこで同図にはTOCも併せて記したが、ピーク位置とその数はTCとは変わらずほぼ同じである。カ1・2の両ピークはほぼ黄色ないしは黄かっ色に着色していた。カ3ピークは色々のものは薄かった。こ

表-1 河川水1L中のろ過水またはSS中の存在する重金属量 (Fil: 3過水, SS: SS)

金属種	地点	A	B	C	D
Fe	Fil	0.05	0.16	0.00	0.05
	SS	0.38	0.78	0.71	1.39
Mn	Fil	0.04	0.04	0.01	0.12
	SS	0.02	0.07	0.13	0.02
Zn	Fil	0.15	0.04	0.09	0.08
	SS	0.09	0.04	0.08	0.03
Cu	Fil	18	77	35	17
	SS	25	196	25	19
Pb	Fil	1.2	1.1	0.7	3.5
	SS	7.2	7.1	2.4	2.4
Cd	Fil	0.22	1.20	0.10	0.04
	SS	0.20	0.15	0.11	0.05

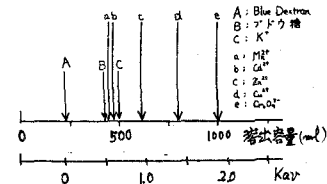


図-1 標準物質の溶出位置

Yutaka Terashima Shogo Nagao Takeshi Sugimoto Masataka Sugahara

れはその特性からみてフミン酸であると考えられる。フミン酸と各種重金属の溶出位置をみてみる。CuについてはTOCのカ1.2のピークと重なっている。Cuがイオン状で存在する場合、図-1で示したようにその溶出位置は必ずと後方であるので、この位置から判断してCuは有機物となんらかの結合状態にあると推測される。さらにCuでは2大ピーク(カ1・カ4)の間にも2つのローブがあるが、これも濃度が低いが存在しているTOC成分と関連していると思われる。Cd, Mnに関しては、ともに標準溶出位置よりも前方に多量に検出されており、しかもそれらの位置がCuのカ2・3・4のピークの位置と一致している点に興味深い。標準ピークの位置はCdではカ5ピーク、Mnではカ4ピークに対応する。

Crについては河川水中での存在量が小さいのでF試料水(濃縮率250倍)に標準物質を添加して分析を行った。なお、同時にCdも添加し、添加によって溶出位置に変化がないかどうかを調べる。これらの結果を図-3に示す。Crの溶出位置は標準の位置よりかなり前方に移動し、TCのカ3ピークに位置している。Cdについては添加の結果、濃度は当然高くなるが、その溶出位置は無添加のものとはほとんど変わっていないことが図からもわかる。

以上のようにゲルろ過を通じて河川水中の重金属は有機物と強く関連していると考えられる。そこでつぎに有機物の分解にともなう重金属溶出位置の変化から有機物と重金属との関連をより明確にしようとした。実験にはG試料(250倍濃縮)を用いた。なお、分解は硝酸と過塩素酸添加の加熱処理方式による。有機物分解前と分解後の各試料水の溶出曲線を図-4および図-5に示す。分解によってすべての重金属の溶出位置が K_{av} として0.5と0.7の近傍に集中し、未分解試料のそれと比較するとかなり低分子側に移行する。有機物の分解が不完全であったためにTOCが検出されているが、 $K_{av}=0$ の最大ピークはほとんどと消滅し、低分子の若干の小ピークが存在するにすぎない。

4. おわりに 本研究では、都市河川水中の溶存重金属についてゲルろ過法を用いて若干の検討を加えた。定性的ではあるが、多様な有機物を含む都市中小河川における重金属の分布・挙動に関する一側面を把握することはできた。なお、本研究は、昭和53年度文部省科学研究費一般研究(B)(No.246128)の一部であることと付記する。

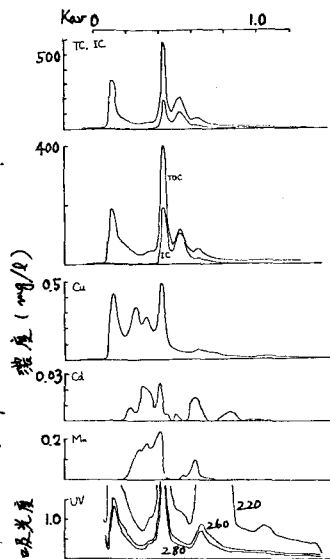


図-2 試料Eの溶出曲線

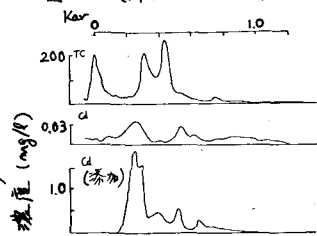


図-3 試料Fの溶出曲線

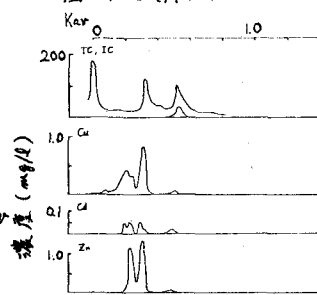


図-4 試料Gの溶出曲線

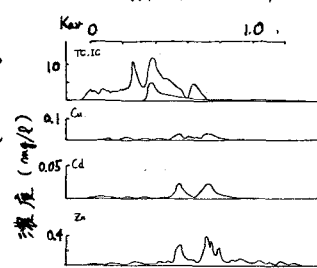


図-5 有機物分解後の試料