

消費にともなう金属の排出と蓄積に関する研究 (そのI 亜鉛の消費と底泥中の現存について)

大阪大学 環境工学教室 ○ 盛岡 通
末石 昌太郎

1. はじめに

特定の工場廃水中の重金属による汚染とは別に、最近の金属による汚染には新しい特徴がみられる。第一に、各種製品の形態で人間の人工環境内に多量の金属が蓄積されつつある。第二に、消費物質に含まれている金属に起因する自然環境中の金属量が増加する傾向がある。第三に、降雨や道路面の負荷にみられる不明瞭な汚濁源が生まれつつある。第四に、新規の汚濁負荷の排出に対して自然環境内の蓄積の効果が無視できない。このため、金属を対象とする汚染制御もより総合的かつ計画的にすすめないと十分に有効となりえない。本文では、環境汚泥 (aquatic sediment in natural environment) 中の亜鉛量の分析によって第二、第三の特徴の一端を示し、ついで、亜鉛の用途別供給量の変化をとりあげて人工環境内の蓄積を論じる。

2. 近郊農村地域の環境汚泥中の亜鉛量

著者らは近郊農村地域における環境汚泥の現存特性について調査研究を実施し、いくつかの知見を得ている。亜鉛分析に供した試料の約半分は既報¹⁾の調査地域で採取した試料と共通である。この調査地域(I)の面積は約20 km²で、約40地点の試料を分析に供した。調査地域(II)は面積200 km²で、20数地点で採泥して分析した。調査条件、分析条件は表1のとおりである。このうち、表面汚泥は深さ0~5 cmの混合試料として、柱状汚泥は各層の中央部を取りだして乾燥させた。図1は亜鉛分析に供した汚泥の採取地点を示す。

有機性の汚泥の現存にはいくつかの特徴¹⁾がみられた。

- i) 平野部の農業用ため池や内湖には細粒の有機性汚泥が多量に蓄積されており、汚濁防止と農業への汚泥再利用にとって重要な場所となっている。亜鉛もここに蓄積されやすいと推定された。
- ii) 農業用排水路や村落の側溝にもしばしば多い汚泥が存在し、人間活動の影響は顕著であった。
- iii) 有機物指標に加えて、保存量を指標とする調査研究の必要性が感じられた。

次頁の図2は、有機物指標としての環境汚泥の強熱減量と亜鉛含有量との関係を示したものである。一般に、有機物量が多い汚泥ほど亜鉛含有率も高いが、この理由としてかたづけられる。有機物の多い汚泥は微細で粒子表面積あたりの金属吸着量も大きいこと、ならびに、有機物の多い汚泥は人間活動の影響を強く受けているた

表1 環境汚泥の現存調査と分析の条件

調査地域	(I) 琵琶湖東岸家棟川流域、(II) 同、愛知川流域
採泥法	エックマン採泥器、簡易柱状採泥
参考項目	水深、流速、SS、(浮遊量、底面掃流量) 水利用、泥さらいの有無、その他
微細泥率	53μmのふるいを通過した粒子の重量割合、乾泥
強熱減量	105°C 4時間 乾燥汚泥を強熱、 マッフル炉で 550°C 4時間で灰化
亜鉛	乾泥：硝酸5mL+硫酸3mL加熱分解、 強熱泥：硝酸3mL加熱 原子吸光分析
フミン酸類	0.5N-NaOH、48時間浸出、塩酸酸性(還元条件)にて煮沸後 EDTA添加、pH10、420nm吸光

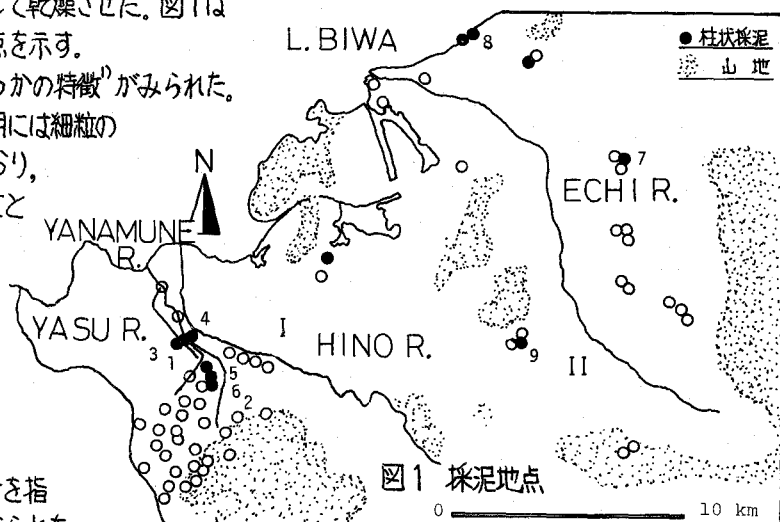


図1 採泥地点

めに亜鉛と遭遇する確率が高いことである。

図3, 4は調査地域(Ⅱ)の試料についてフミン酸濃度と微細泥率のそれぞれに対する亜鉛含有量の関係を示したものである。微細泥率は粒径分布をあらわす ϕ_m (平均粒径)や ϕ_σ (粒径偏差)などの代用指標である。大きい局所的効果を与えるような汚濁排出源がないときには、従来から言われている²⁾ように、底質の微細泥率と亜鉛濃度とは正の相関を有する。フミン酸は有機物分解の最終生成物とのかかわりが強く、同じ強熱減量であっても無生物への転化の時から経過時間によってその濃度は異なる。陸水の富栄養化の極相的状态の指標物質とも考えられるフミン酸濃度が、有機物とともに流入してきた亜鉛の保持量と正の相関を示すことも当然である。

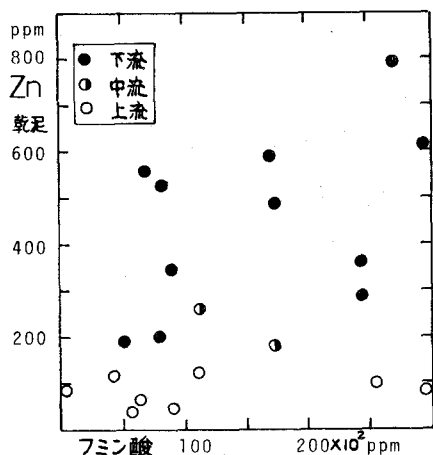


図3 汚泥の亜鉛濃度とフミン酸量との関係

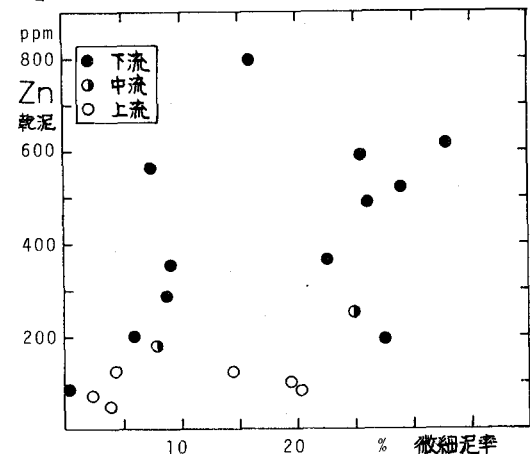


図4 汚泥の亜鉛濃度と微細泥率との関係

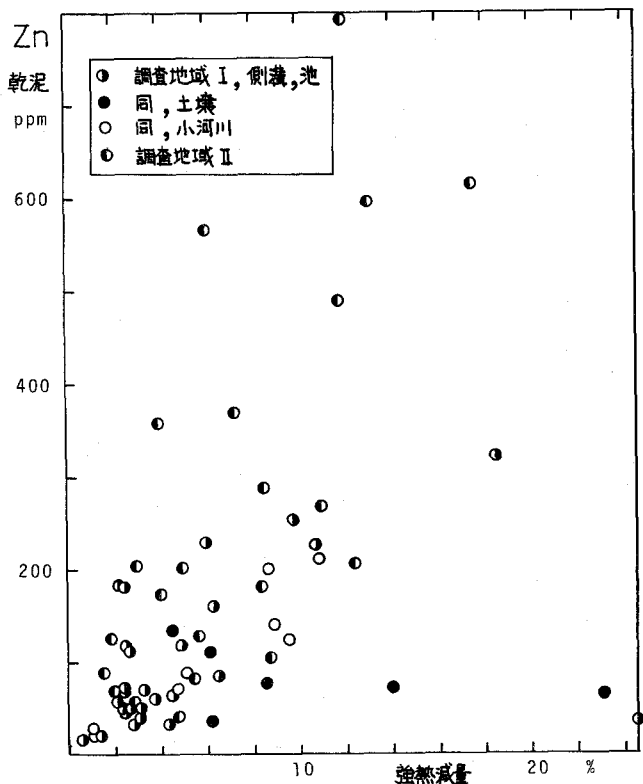


図2 汚泥の亜鉛濃度と強熱減量との関係

図5は汚泥の亜鉛含有率の非超過確率を示したもので、○印は小川、●印は側溝と池、●印は土壌を意味する。い

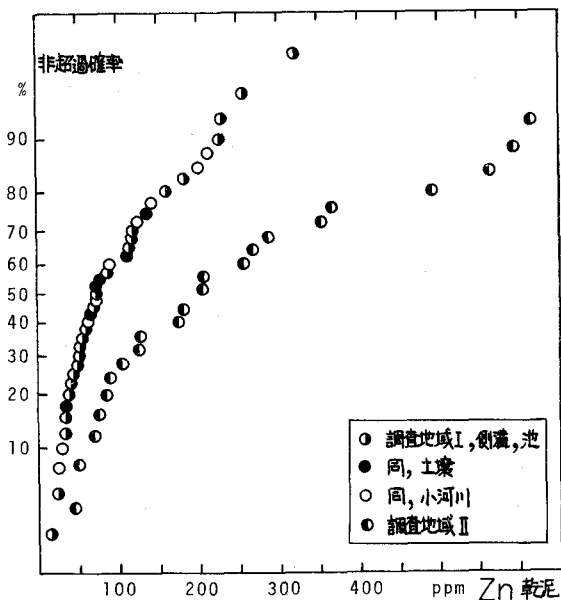


図5 汚泥の亜鉛濃度の非超過確率

ずれの地域も琵琶湖周辺の沖積平野であり、背後の山地の地質は火成岩（Ⅰでは花崗岩類、Ⅱでは流紋岩類）と古生層の砂岩、頁岩、チャートなどから構成されている。地域（Ⅱ）では段丘層と古琵琶湖層群が規則的に存在する。火成岩の亜鉛含有量は通常 50～150 ppm の範囲にあるが、この地域では、谷頭のため池や山地土壌の分析結果から、自然の地質に起因する底泥中の亜鉛濃度は乾燥基準で 50 ppm 程度と推定される。砂質粒子を主体とする底質では、人間活動によって排出された亜鉛を間引き水中あるいは粒子表面に少量しか保持できないため、亜鉛濃度は低い。

地域（Ⅰ）を三つに分割し、それぞれに蓄積されている環境汚泥の総量と亜鉛蓄積量の推定値を示したのが表 2 である。このうち、水系の底泥（bottom sediment）として蓄積されている量は合計で約 20 ton、さきに推定した自然流出分を超える超過分は約 13 ton であり、水面積あたり約 300 kg / ha、200 kg / ha となっている。

図 6 は柱状に採取した汚泥の亜鉛含有量を示している。一部の試料は強熱後に硝酸処理したために若干の揮発分と不溶化分が定量化されていない。汚泥の深さとともにわずかに減少する傾向もみられるが、有意義な差と断定するには分析数が少ない。亜鉛の含有量が底泥の上層下層で極端に異ならないとしても、このことが「水-汚泥」系への亜鉛の供給量がほぼ一定であったことを意味するとはいえないようである。従来より論じられているように、底質内部での拡散と液相との平衡によって、長期間のうちに亜鉛が分配された効果も無視できない。さらに、図 7 は亜鉛濃度と地形区分・地形勾配との関係を示したものである。平野部の水路や都市排水路での値が高い傾向がある。地域（Ⅰ）、（Ⅱ）とも全域的には近郊農村であって、点在する都市も非工業型である。亜鉛華使用工場や亜鉛メッキ工場もみあたらないので、以上に示した亜鉛の少し高い濃度も消費物質中の亜鉛に起因する割合が大きいであろう。水系や環境汚泥への亜鉛の供給源としては、都市消費系ではトンに代表される亜鉛鉄板とタイヤに混入されている亜鉛華、塗料の材料である硫化亜鉛がとくに重要であり、農村系では亜鉛ボルドー（農薬）が重要である。

表 2 環境汚泥の総量と亜鉛蓄積量

地域 I	区分	面積 10 ⁴ m ²	有機物量 10 ² t	亜鉛量 t
小河川	1	8.2	18.5	3.0
	2	6.0	12.6	2.0
	3	3.3	1.0	0.2
側 溝	1	5.6	0.7	0.2
	2	8.8	2.5	0.7
	3	13.0	5.9	1.6
池	1	13.3	29.2	8.0
	2	1.8	3.9	1.1
	3	4.1	8.2	2.2
土 壌	1	1186.	1448.	97.0
	2	1374.	4577.	306.7
	3	916.	1903.	127.5

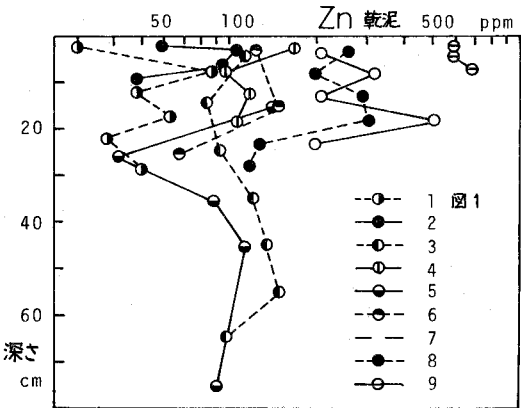


図 6 底泥の亜鉛濃度の鉛直方向変化

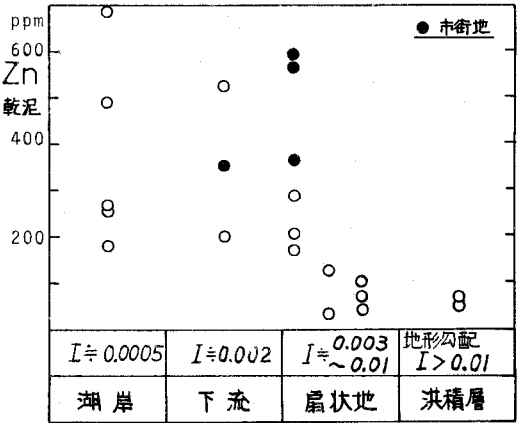


図 7 汚泥の亜鉛濃度と地形区分との関係

環境汚泥中の亜鉛の現存状態は、理化学的要因だけではなく、人間活動によって直接の影響を受ける。そこで、物質利用に着目して、亜鉛の用途別供用の実態から環境への排出の過程を検討することとする。人間活動の介在するこの種の過程では本質的に平均値まわりの幅を有しており、平均的取扱いからの隔りをも考慮しなければならないが、ひとまず課題として残しておく。

3. 亜鉛製品の用途別供用と人工環境内の蓄積

亜鉛が金属単体として用いられるのは亜鉛電極を除くとまれである。防食のために鋼板に表面鍍金されるのが最大の用途であり、合金や酸化物の粉末として用いられるのがそれにつぐ、表3は1967～1973年の間の加工品目別の平均的な供用割合と亜鉛含有率を示す。環境に与える効果でみると、揮発性が高い(沸点 930℃)ので燃焼による大気中への飛散が無視できないこと、塩基性炭酸亜鉛と硫化亜鉛を除くほとんどの塩、水酸化物が可溶性であるために水系への移動が比較的容易であることが亜鉛の特徴である。

亜鉛製品の需給関係を検討するにあたって、表3の7つの加工品目ごとに用途別供給割合の平均値を算定し、それぞれの製品の用途別の耐用年数を推定した。供用が工業地域に限定される生産型用途と消費地全体に供給される消費型用途を設定し、製品の廃用が耐用年数を中心としてある一定期間で均等におこなわれるものとした。算定された加工品目別の廃用率関数 $f_i(t)$ を図8に示す。図中の点線は全品目についての平均的な廃用率関数 $f(t)$ であって、7つの品目の $f_i(t)$ の合成によって得られる。一般に廃用率関数は時間きざみと用途の数を増加すればなめらかな曲線となり、しばしば非対称のアーラン分布様の分布となる。

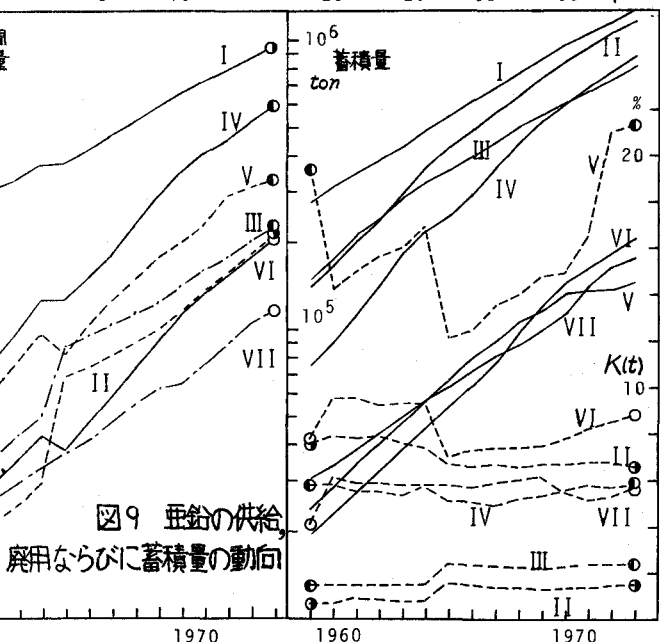
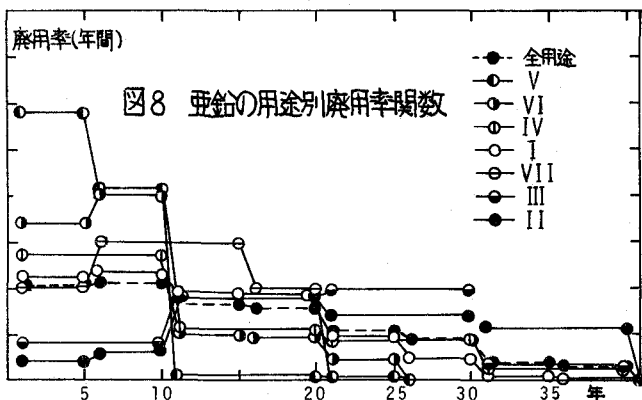
品目別の国内供給量 $I(t)$ に対して、

$O(t) = \int I(t-\tau) \cdot f(\tau) d\tau$ で廃用量を推定した。結果を示したのが図9である。1957年までの供給は、1946～1957年の間の亜鉛の総生産量の80%に相当する量が1964年に供給されたとして計算を簡略化している。蓄積量 $R(t)$ ならびに代謝係数 $K(t) (= O(t)/R(t))$ の値の推移も算出されている。ここでは廃用率関数は

表3 亜鉛の用途別供用割合

	供用割合	亜鉛含有率	主要用途
I 亜鉛鉄板	36.4%	5%	建築用、機器
II 溶融亜鉛	17.7	5	機器部品
III 伸 鋼	12.3	30～40	金属製品
IV ダイカスト	19.3	90～95	自動車用
V 亜鉛板	4.6	90～99	乾電池
VI 亜鉛華末	5.3	60～70	ゴム、塗料
VII その他	4.4	—	—

注) 1967～1973年平均



固定されているので、供用後に半量の製品が廃用される期間 T_{50} は時間的に一定であり、非定常指数 U_s ($= T_{50} \times K$) は K によって決まる。⁴⁾ 亜鉛製品の供給と蓄積の様態はつぎのような特徴を有する。

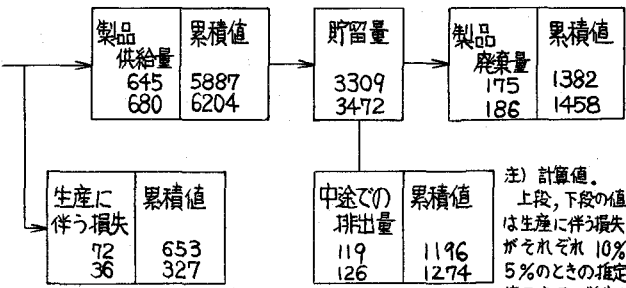
- 1) 亜鉛製品の需給関係は全体として対数増加期にあり、人工環境での新規蓄積量は供給量の約60%に相当する。
- 2) 現在の廃用量と等量の供給がおこなわれたのは、亜鉛板で4年前、伸銅で14年前程度と推定される。
- 3) 亜鉛製品としての人工環境内の亜鉛の貯留量は約45 kg/人で、一人あたり年間供給量の6~7倍に相当する。
- 4) 品目別でもっとも貯留量の多いのは亜鉛鉄板で全体の約27%を占め、ついで溶融亜鉛、ダイカストなどが続く。形態別には、表面鍍金の形で53%、合金の形で36%、亜鉛板の形で3%、無機化合物の形で8%が貯留されている。

以上の計算では各品目の生産にともなう亜鉛の損失や消費過程での部分的な消失を考慮していない。まず、生産過程での損失は製品中の平均亜鉛量と製品生産量ならびに品目別の亜鉛需要量とから推定することが可能で、たとえば亜鉛鉄板では需要量の5%程度の水準である。供用の中途での部分的廃用には品目に応じて三つのパターンがある。それは、
 ⅰ) 表面鍍金のほぼ一率的な腐食と剝離、
 ⅱ) 中途での消耗の少ないダイカスト・合金類、
 ⅲ) 混入されている製品そのものが消耗品として廃棄されるもの、である。表面鍍金については実験⁵⁾に基づく正確な値が得られるが、他の部分的廃用を推定するには大胆な仮定をしなければならない。ここでは表4のような近似値を与えるにとどめる。図10は部分的廃用を組み入れた「供用-蓄積-廃用」関係を示したものである。

表4 生産にともなう損失と消費過程での部分的排出の割合

	生産にともなう損失割合(%)	消費過程での部分的排出割合(%)
亜鉛鉄板	5% 加工屑。工場内でも再利用は願望ではない。クロム化	3% 塩基性炭酸亜鉛などとして、雨水により水系に供給される。
溶融亜鉛	5 加工屑とメッキスラッジクロム化の傾向	3 やや室内で利用される割合が高い。
伸銅	5 合金屑 不明な点欠、概略値	2 供用開始後、大きく量を変えない。最終加工の屑。
ダイカスト	5 鋳物屑 不明な点欠、概略値	2 伸銅に同じ、やや大きく見積りすぎである。
亜鉛板	5 加工屑 不明な点欠、概略値	3 蓄電池内部液の漏れ、印刷時の損失。
亜鉛華末	5 粉体飛散 不明な点欠、概略値	5 ゴムタイヤの摩耗、塗料の剝離など。
その他	5 -	5 少量で多用途。排出率は大きいと推定される。

(推定値)



注) 計算値。
 上段、下段の値は生産に伴う損失がそれぞれ10%、5%のときの推定値である。単位は 10^3 t/年、 10^3 t である。

図10 亜鉛の供用、蓄積と廃用との量関係

以上のようなフローとストックの設定によ
 って、人間の利用にともなう亜鉛のサイクルの特徴は次のようにまとめることができる。
 1) 生産過程での亜鉛の損失が品目別の亜鉛需要量の5%、あるいは10%とすると、その損失量と部分的廃用量、製品の廃棄にともなう廃用量との比は1:3.5:5.2、あるいは1:1.7:2.5である。
 2) 最大の供給量を示す品目である亜鉛鉄板は1958年以前の総供給量が30万トンを超えており、それに由来する部分的廃用量、製品廃用量が現在でも相当に多い (1.9×10^3 ton/年 ならびに 1.7×10^3 ton/年)。
 3) 表面鍍金、合金、無機薬品のそれぞれについて亜鉛の排出負荷量を示すと表5のとおりである。部分的廃用量、製品の廃棄にともなう廃用量とも亜鉛鉄板が多い。
 4) 基幹物質である鉄鋼の供給量 (7×10^7 ton/年)、貯留量 (5×10^8 ton)、廃用量 (2.5×10^7 ton/年⁴⁾) に比較すると、量的にはそれぞれ 1/100、1/140、1/90 の水準である。亜鉛は鉄よりも用途が限定されているために、亜鉛のサイクルに介するアクティビティを特異的に表現するための指標物質として好都合である。

表5 品目別の亜鉛の排出負荷量 10^2 t/年

	亜鉛鉄板	溶融亜鉛	伸銅	ダイカスト	亜鉛板	亜鉛華末	その他
生産過程での損失	112	70	50	77	19	19	12
	182		146		31		
部分的廃用量	371	338	157	170	41	97	86
	709		268		183		
製品廃棄に伴う排出量	667	109	146	454	275	139	65
	776		875		204		

4. 亜鉛の排出と環境内の蓄積に関する二、三の考察

金属汚染の系統的な制御のためには、食物連鎖などのサイクル後半部の挙動の定式化に加えて、環境中の金属の現存特性を決定するような物質の利用ならびに排出様式のプログラムが必要である。ここではその全体を検討することはできないので、制御に関連する二、三の課題に言及する。

1) 道路面の負荷は都市型の消費過程からの負荷の代表である。図11は路面の亜鉛量の実測値を示したもので、10~100 mg/m²のオーダーであり、粒径による濃度差も小さくない。これらは雨水とともに公共用水域に供給されるが、現状の基底量として一定容量から割引くこともありうる。

2) 三つの地域の河川水中の亜鉛濃度を対数正規確率紙上にプロットすると図12が得られる。面的な値の変動を考慮した環境基準とするためには水質文学的取扱いが有用で、集積されつつある水質・底質の分析値の整理が望まれる。

3) 農村地域であるために生産資材による排出分を差し引いたとしても、調査地域Iで年間に排出される亜鉛量は消費過程の中間段階で約 10 ton、製品廃棄にともなう約 15 ton と推定される。前者の量が平均雨量(1700 mm/年)に完全混合されたとすると 0.3 ppm 程度になる。

4) 底質環境基準を定めるとすれば、基準粒径の概念が有効である。初歩的には金属吸着量が粒子表面積に比例するものとして、基準粒径に対する中央粒径の比で修正すればよい。さらに、もう少し大きい特性である粒子を司む媒体の種類、大きさの決定がその良否を左右すると考えられ、マクロな水理量も指標となる。

5) 米国における亜鉛再生は自家発生屑(再生率 70%)から始まり、タイカストの廃棄スクラップも 10% 以上再生されている⁷⁾。日本でも再生の方向にあるが、再利用には資源有効利用型と環境保全型があり、亜鉛のバランスシートなしではその効果も評価しがたい。亜鉛メッキ鋼材の鉄屑としての再利用は亜鉛の排泄中への移行をまねくが、その量は再生率 10% で年間数千トンを超える。

本報は物質の利用・循環と物的環境との関係を論じる研究の一環であり、論旨に強弱のあることを付記しておく。なお、研究の遂行にあたり、(財)都市科学研究所、阪大環境工学教室第6講座の多くの方々の援助を受けた。

参考文献 1) 盛岡, 山田, 末石: 現存特性からみた汚染環境に関する基礎的研究, 水処理技術 Vol. 16 No. 9 (1975)

2) たとえば, 奥細: 播磨底土における重金属分布, 水産学会年次講演会 (1972)

3) 通産省: 非鉄金属製品統計年報, 非鉄金属等需要統計年報

4) T. MORIOKA: Urban Metabolic Analysis on Obsolescence of Environmental Constituent, TECHNOLOGY REPORTS

5) Battelle Memorial: Zinc: Its corrosion resistance, 日本鉛亜鉛需要研究会 訳 (1971)

6) 室谷, 盛岡: 路面負荷に関する調査研究(未発表) OSAKA UNIV. Vol. 26 (1976)

7) Battelle-Columbus (日本鉛亜鉛需要研究会訳) 米国における再生亜鉛の現況, 鉛と亜鉛 No. 64

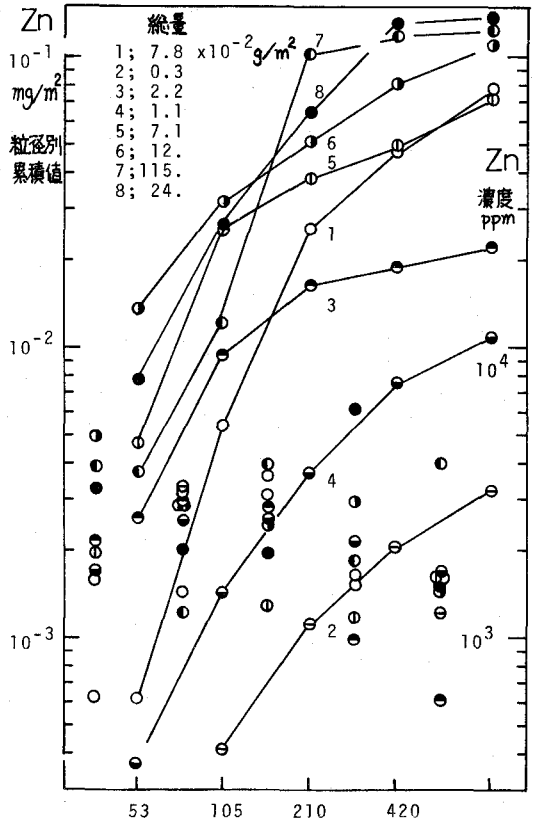


図11 道路面上の亜鉛量⁶⁾

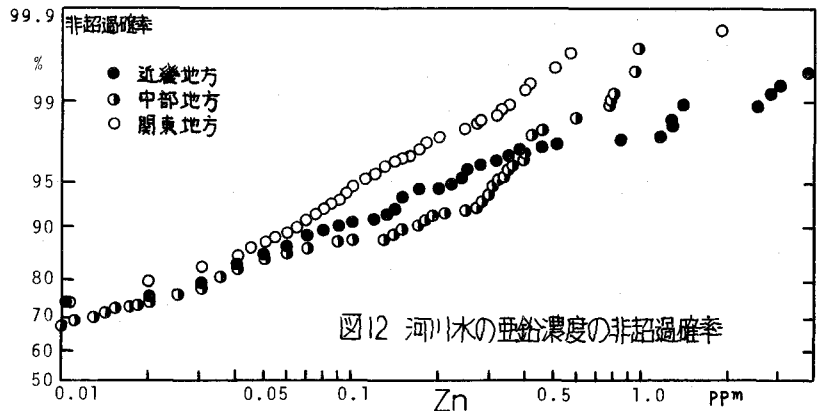


図12 河川水の亜鉛濃度の非超過確率