

(15) 池沼における微量重金属の挙動

岡山大学工学部 青山 勲
京都大学工学部 ○浅野 守彦
井上 頼輝

1. はじめに

有毒物質としての重金属による環境汚染を管理、制御する立場からはその発生源対策が最も重要であるが、重金属が生物や環境内に長期蓄積する性質からは、その環境中における挙動を生態学的、地球化学的に把握することも前者との関連において事前あるいは事後の対策を考える上で重要な課題である。水圏環境中における重金属の挙動は多くの複雑な過程から成っており、これらの素過程の解明とともに、実際の環境の分析を通じてのマクロな把握も課題の性格上必須な研究方法と考えられる。物質の流送が顕著な河川と異なり、湖沼のような水流の小さい停滞水域では、水中溶存成分は化学平衡に達し、溶存重金属の一部は流入する懸濁粒子や難溶性化合物とともに沈降すると考えられる。また水中には植物プランクトンを主とする生物が重金属を摂取、濃縮し、その死後、池底に堆積する。このような池沼内での重金属の循環モデルをFig. 1に示す。重金属の挙動はFig. 1に示したいくつかの要素の量的・質的性質により影響を受ける。

本研究は、池沼において、富栄養化段階の推移が重金属の挙動に及ぼす影響を、植物プランクトンの動向および物理化学的条件の変化の2つの視点からみることにより、池沼内での重金属の挙動について考察を行なったものである。

2. 調査地の概況と測定項目

試料は京都市近郊の2つの池で採取した(京都市右京区広沢池、宇治市木幡池)。広沢池は面積約10haで、

その流入水は主に農地灌漑水であり有機物質荷は小さいが、池内では藍藻を中心とする植物プランクトンの発生が多く、富栄養状態と思われる。木幡池は約8haの広さで都市下水の流入が多く、底泥は黒色ヘドロ状で硫化水素臭があり、有機物汚染の激しい池である。両池とも水深は浅く、最深部でも1.5m以内である。

試料採取は1976年10月~1977年7月にかけて、水・底質ともおよそ1~2カ月おきに行ない、必要に応じて流入水も採取した。採取地点は広沢池で5カ所、木幡池で3カ所である。

測定項目と測定方法は次の通りである。水については1)水温(電気水温計)、2) pH(ガラス電極)、3) 酸化還元電位(塩化銀電極)、4) DO(ウインクラ法)、5) 濁度、6) SS、7) アルカリ度、8) 塩素イオン(硝酸銀による滴定)、9) 硫酸イオン(比色法)、10) リン酸、11) 重金属(鉄、マンガン、銅、鉛、亜鉛)の11項目で、重金属については原水およびそれを0.45μmメンブランフィルターで濾過した濾液を濃縮、湿式分解して、酸性水溶液を原子吸光光度法で定量し、濾液中の重金属を溶存重金属とした。ただし鉄、マンガンは比色法によった。底質については、試料を3,000rpmで20分間遠心分離したものを基準泥湿とし、水分(105℃乾燥)、強熱減量(600℃4時間加熱)、重金属濃度(原子吸光光度法)を測定した。底質採取時、pH、酸化還元電位の測定も行なった。

3. 重金属の挙動に及ぼすSSの影響

池沼水中に溶存または浮遊している物質の大きさは水和イオン(10^{-8} cm)からマクロな浮遊物まで広範囲にわたる。水中の重金属の一部は懸濁物質(SS)に吸着、吸収され、特異な挙動をとると考えられる。こ

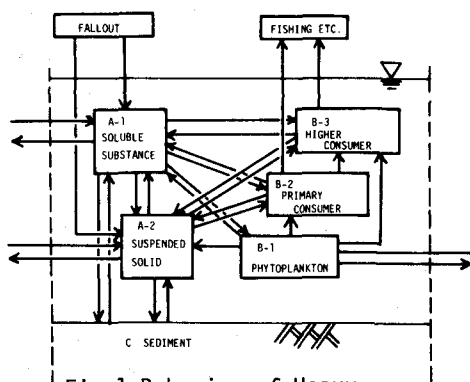


Fig.1 Behavior of Heavy Metals in a Pond

ここでは水中の重金属を孔径 0.45μ のメンブランフィルターによる濾過によって、SS状 (Particulate) と溶存状 (Soluble)

とに分離し、SSが水中の重金属の挙動に及ぼす影響を考察する。Figs. 2~5 にSS濃度 S_T と水中重金属全濃度 (SSを含む水1ℓ中の重金属量) C_T との関係を示した。

広沢池ではFe, Mn, Cu, Pbについて、 S_T と C_T の間にはほぼ直線関係があった。図には相関係数と C_T と S_T の間の回帰式を示した。

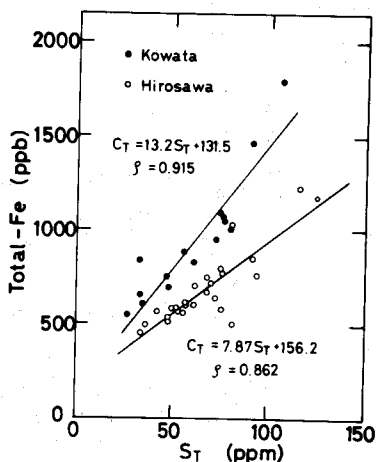


Fig. 2 Relation between the Concentration of SS and Fe in Water Phase

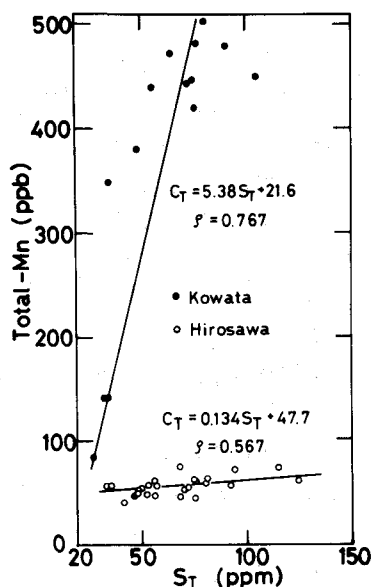


Fig. 3 Relation between the Concentrations of SS and Mn in Water Phase

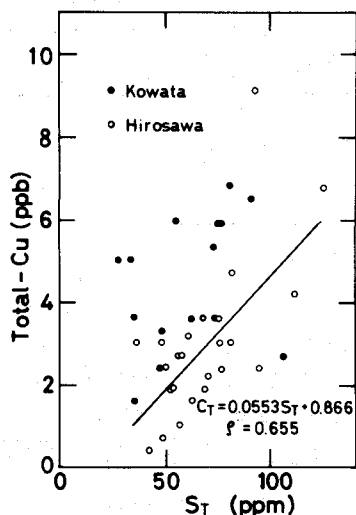


Fig. 4 Relation between the Concentrations of SS and Cu in Water Phase

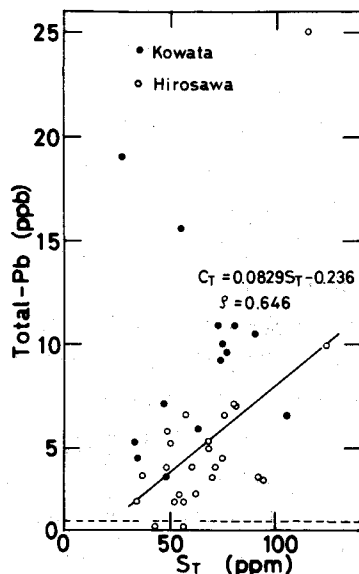


Fig. 5 Relation between the Concentrations of SS and Pb in Water Phase

SSを構成する物質は1つのカテゴリーとして無機物と有機物に大別される。前者には一次鉱物、モンモリロナイトなどの粘土鉱物や水中で過飽和となって生じる化学沈澱物 (水和酸化鉄(III)やマンガノ酸化物など) があり、後者には主に植物プランクトンや植物遺骸の細片、未分解の腐植質などが含まれる。いま懸濁物

成分 i についてそのSS濃度を S_i (mg/ℓ), 溶存重金属濃度を C_w ($\mu\text{g}/\ell$) とし、 C_w とSS状重金属は平衡に達していると考えると、

$$C_T = C_w + \sum_i C_w K_i S_i \quad (1)$$

が成立する。ここに K_i (ℓ/mg) は i 成分に関する分配係数で

ある。SSを構成する成分のうち、重金属の挙動を考えるうえで重要な成分は、大きなイオン交換容量を持つ粘土粒子とその表面に凝結して重金属を吸着または共沈除去する水和酸化鉄、マンガノ酸化物、および重金属を表面に吸着するほか、水中から能動的に摂取濃縮する植物プランクトンである。広沢池のSSは顕微

鏡による観察から主成分は植物プランクトンと粘土粒子と考えられる（木幡池では植物プランクトンは少なく、植物遺体の細片のような有機物が多い）ので、SS成分を植物プランクトン（ $i = p$ ）と粘土粒子（ $i = m$ ）の2成分から成るものとする。この時、(1)式は(2)式となる。

$$C_T = C_w + C_w K_p S_p + C_w K_m S_m \quad (2)$$

ここでSSの全濃度 S_T (mg/ℓ) は $S_T = S_p + S_m$ であるから、(2)式は

$$C_T = C_w + C_w K_p S_T + C_w S_m (K_m - K_p) \quad (3)$$

となる。広沢池では、流入水のSS濃度は池内のそれよりもかなり低く、池内ではSSの変動は主に植物プランクトンによると思われるので、(3)式の右辺第一項、第三項を第二項に比べ変動が少ないものとみなせば、(3)式は

$$C_T = a S_T + b \quad (4)$$

(a , b は定数)

のように簡略化でき、 C_T と S_T の関係は S_T のある範囲内で線型関係となる。また水中のSS状重金属濃度を C_s ($\mu\text{g}/\ell$) とすれば $C_T = C_w + C_s$ であるから、(3)式より次のようになる。

$$C_s = C_w K_p S_T + C_w S_m (K_m - K_p) \quad (5)$$

C_T と C_w から C_s を計算し、 S_T との相関をとった結果をTable.1に示した。その回帰式

$$C_s = a' S_T + b' \quad (6)$$

において定数項 b' の値が

鉄、マンガンでは正に、銅

では負になっている。これ

は(5)式と(6)式を比較すると、

$$b' = C_w S_m (K_m - K_p) \quad (7)$$

となり、無機粒子と植物プ

ランクトンによる重金属の

分配係数の大小関係による

ものと考えられる。また、この時SS中の重金属濃度は、(6)式の両辺を S_T で除して、

$$C_s / S_T = a' + b' / S_T = C_w K_p + C_w S_m (K_m - K_p) / S_T \quad (8)$$

となり、 b' の符号、すなわち、分配係数の差により、SS濃度の増加（広沢池では植物プランクトンの増殖とみなすことができる）がSS中の重金属濃度に及ぼす影響

はFig.6に示すような2つのパターンをとるものと考えられる。

なお木幡池についてはSSの組成が複雑なためか、広沢池のような明瞭な関係を見い出せないものが多かった。

4. 池沼中の溶存重金属濃度

前節において、水中重金属濃度 C_T がプランクトン密度の増加とともにほぼ直線的に増加する傾向があることを示したが、一方溶存重金属濃度 C_w とSS濃度とは有意な相関関係が得られなかった。つまり、プランクトンへの濃縮によって水相から除かれた重金属は、その分だけすみやかに底質から供給されていることを示している。

水溶液中の重金属の存在形態を支配する因子としては、温度、圧力、pH、酸化還元電位、配位子濃度など多くが掲げられるが、實際上主変数として重要なのはpHと酸化還元電位である。元素の化学的性質（水溶液中での溶解度、配位子との親和性等）

Table 1 Correlation between the Concentrations of Particulate Metals and Suspended Solid

Metal	No. of Data	Coefficient of Correlation	Regression Equation
Fe	26	0.873(99<)	$C_s = 7.33S_T + 129.8$
Mn	24	0.405(95<)	$C_s = 0.11S_T + 36.97$
Cu	22	0.501(98<)	$C_s = 0.0428S_T - 1.367$

(): Significant Level %

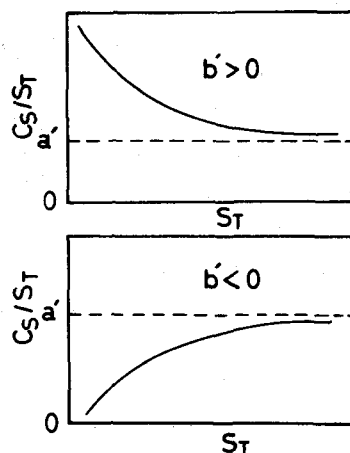
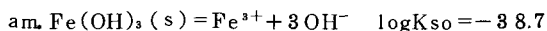


Fig.6 Two Patterns of the Change in the Concentration of Heavy Metals in SS

はその酸化状態（酸化数）によって異なるので、水中の重金属の溶存状態を考える場合には上記2変数の変化による重金属の酸化状態を把握しておくことが必要である。

重金属の存在状態を予測するのに pH 電位図がよく利用される。これは水溶液中の化学平衡を仮定し、平衡時における任意の pH、電位においてどの化学種が卓越するかを描いたものであり、多くの反応を同時に表すことによって平衡定数（自由エネルギーのデータ）を解釈する手だてを与えるところに価値がある。

鉄を例にして H_2O-Fe 系の pH 電位図を Fig.7 に示す¹⁾。図中の点線枠は広沢池、木幡池で測定された pH-電位の範囲である。 H_2O-Fe 系における $Fe(III)$ の固相には無定形 (amorphous) $Fe(OH)_3$ の他、 $\alpha-FeOOH$ 、 Fe_2O_3 などがあるが水溶液からはじめに生成すると考えられる am- $Fe(OH)_3$ を図に示した。Fig.7 より池水中では Fe は 3 価（第 2 鉄）をとることが予測されるので、水中で Fe の溶存濃度を支配する固相を活動度比ダイヤグラムを用いて調べる。第 2 鉄の難溶塩としては、



が主なものであり、これらの固相の活動度（活量）を Fe^{3+} の活動度との比で表わしたものが Fig.8 である。池水中ではほぼ $Fe(OH)_3$ の溶存濃度を支配しているとみなせるので Fe^{3+} の錯形成反応を考慮して溶存鉄濃度 C_w を予測すればよい。配位子を L_i^{m-} とすれば、一般に C_w は、次式で表わされる。

$$C_w = [Fe^{3+}] + \sum_i \sum_k \sum_j [Fe_k(L_i)_j]^{3-k-mj}$$

低濃度では多核錯体は少なく、また、配位子を無機主成分に限定すると

$$\begin{aligned} C_w = & [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3(aq)] \\ & + [Fe(OH)_4^-] + [FeCl^{2+}] + [FeCl_2^+] + [FeCl_3(aq)] \\ & + [FeCl_4^-] + [FeNO_3^+] + [FeHPO_4^+] + \\ & [Fe(SO_4)_2^-] + \dots \end{aligned}$$

錯体濃度は配位子濃度（測定値の平均値を用いた。）pH、および錯体の安定度定数から計算でき、pH の変化に対する Fe の溶解度の変化を Fig.9 に示し、測定値もプロットした。Fig.10 は Cu の計算例と実測値を示す。なお計算結果からはヒドロキソ錯体が C_w のほとんどを占め、クロロ錯体など他の無機配位子との錯体は量的にごく僅かであった。これらの計算結果と実測値を比較すると、 Fe はかなり過飽和、 Cu も過飽和、 Zn はデータが少ないが飽和濃度、 Pb については飽和以下であった。 Fe については、一括して黄色有機酸と呼ばれる腐植酸（フミン酸、フルボ酸）

と強く錯体が形成されることが知られており、Shapiro²⁾ によれば、その Fe 、 Cu との holding capacity は pH 9 ~ 11 において大きく、有機多座配位子が水中の溶存重金属量を支配するうえで重要な役割を果たしていることが予測されるが、詳細は溶存状態と S S 状とを分離する操作の検討を含めた重金属の characterization の研究が必要であろう。未飽和状態（広沢池）と考えられる Pb は土砂へ強い吸着をするため³⁾、池沼のような停滞した水域ではそれら無機粒子に吸着して沈降したと思われるが、その支配機構の定量的な扱いは容易でない。

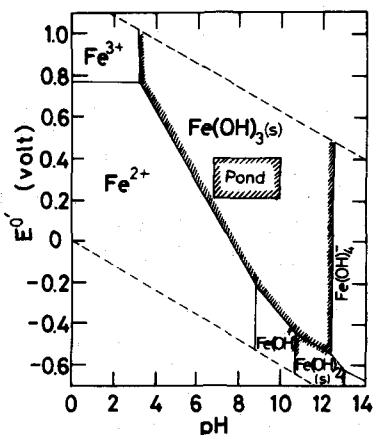


Fig.7 pH- E^0 Diagram for $Fe-H_2O$ System ($Fe_T=10^{-6}M$)

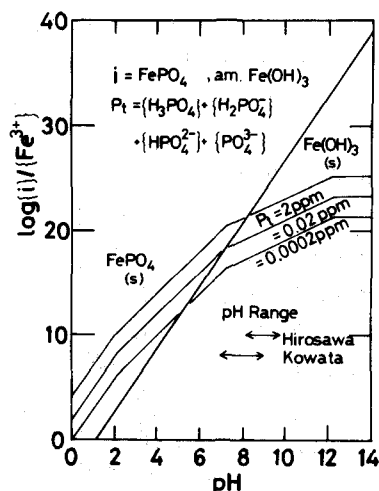


Fig.8 Activity Ratio of Ferric Hydroxide and Phosphate

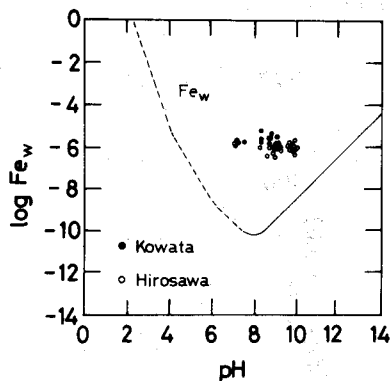


Fig.9 Theoretical Solubility of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and the Observed Concentration of Fe in Water

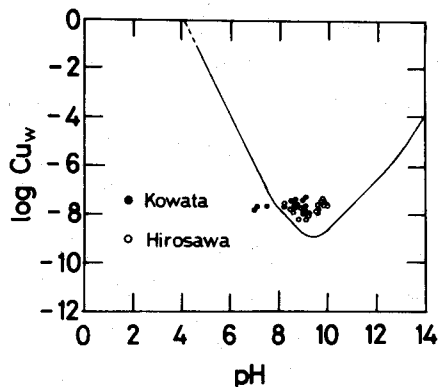


Fig.10 Theoretical Solubility of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and the Concentration of Cu in Water

5. 底泥中の重金属

池沼において底泥は水中に比べ極めて多くの重金属を保有しており、水中への重金属の再溶出を通じて、池沼への流入負荷と同様、水中の重金属存在量に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。ここでは底泥中の重金属の存在状態を水中のそれとの関連でいくつかの視点から検討する。

底泥の構成成分はその起源、性質から下記の3つのカテゴリーに大別できる。

- A. 碎屑堆積物…池沼周辺から岩石の風化、あるいは土壌の流出により流入したものでケイ酸塩鉱物が主体である。
 - B. 化学堆積物…池沼水中で飽和に達した難溶性化合物が沈澱したもので、炭酸カルシウムや鉄(Ⅲ)、アルミニウム、マンガンの水和酸化物などがある。
 - C. 有機性堆積物…プランクトンや水生植物の死骸やその分解生成物としての腐植質などである。
- ここでは対象とする池沼中での重金属の挙動に関して重要と考えられるBとCを中心に考察する。

5-1 強熱減量と重金属濃度

底泥中の強熱

減量（以下ILと略す）と重金属濃度の関係をMnとCuの場合についてFigs. 11, 12に示す。なお図中は河川の流入地点に近く、ILが少なく、河川のフラッシュアウトにより、他地点の通常の池沼底泥とは異なって上記Aの碎屑堆積物が卓越すると

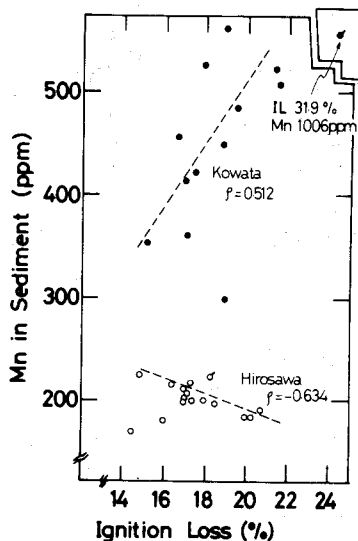


Fig.11 Relation between Ignition Loss and Mn in Sediment

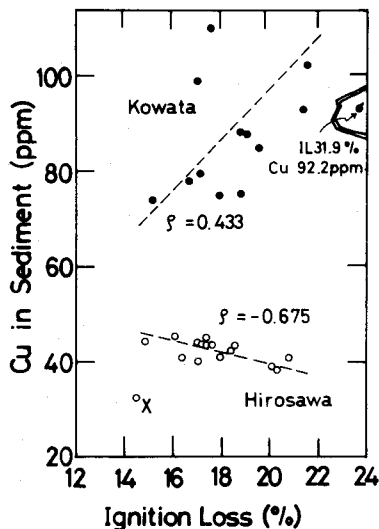


Fig.12 Relation between Ignition Loss and Cu in Sediment

考えられるものである。両者の相関関係は元素によっては必ずしも高い値が得られなかったが、注目されるのは、広沢池と木幡池とで相関関係が逆になっていることである。つまり広沢池ではILの増加に伴って重金属濃度が減少し、木幡池では増加する傾向にある。このことは、底泥中の重金属濃度がIL（主体は有機物と考えられる）の全量に依存するのではなく、底泥中で起る有機物の分解過程に伴う環境条件の変化に起因するものであることが予測される。これについては5-3で考察する。

5-2 鉄、マンガン濃度と他の重金属濃度

水中の鉄やマンガンは過飽和となって水和酸化物を形成し、池底へ沈澱するが、この時銅、鉛などの微量重金属も共沈することが予想される。底泥中の鉄と他の重金属濃度との相関を

Figs.13~15に示す。図に示すように、鉄と他の重金属が正の相関を示すことから、銅、鉛、亜鉛が水中から鉄の水和酸化物と共沈していることが確認された。しかし、マンガンと他の重金属濃度との間には有意な相関は得られなかった。

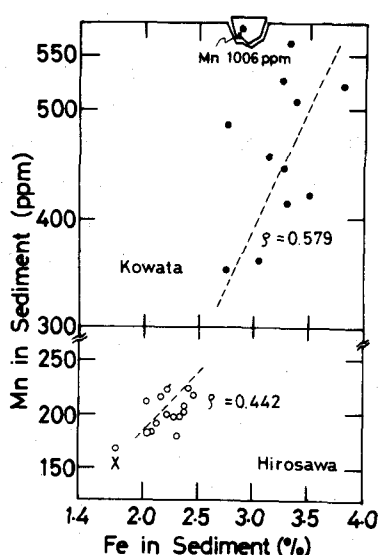


Fig.13 Relation between the Concentrations of Fe and Mn in Sediment

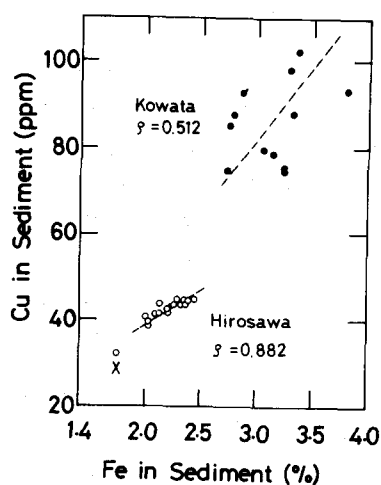


Fig.14 Relation between the Concentrations of Fe and Cu in Sediment

5-3 底泥環境の変化と重金属の挙動に関する考察

池沼の底に堆積したプランクトンの遺骸などの固形有機物は主としてバクテリアによる分解を受け、その結果、間隙水中の溶存酸素を消費する。2つの池とも浅いので底層水にも溶存酸素は存在するが、好氣的な分解速度を越えた堆積速度のために底泥は底層水との接触面を除いて無酸素状態に陥り、有機物の分解も嫌気性になる。底泥中はpHは両方ともほぼ7前後、酸化還元電位は広沢池で $-60 \sim +100$ mV、木幡池で $-50 \sim +100$ mVでありほぼ0 V前後である。このようなpH-酸化還元電位の変化に伴い、鉄やマンガンおよびそれらの水和酸化物と共沈した微量重金属、そして沈澱した植物プランクトンの分解時に遊離する重金属の挙動は影響をうけると考えられる。微生物的活力によって堆積物は次の還元過程をたどるものとされている⁴⁾。

- 1) 溶存酸素の消失
- 2) NO_3^- , NO_2^- の大部分が N_2 に還元される
- 3) Mn(IV) が Mn(II) に還元され溶出する
- 4) Fe(III) が Fe(II) に還元され溶出する

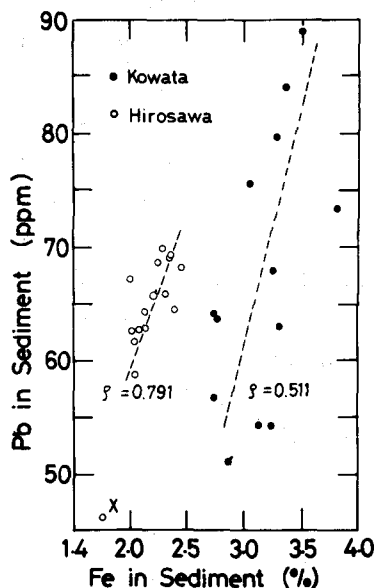


Fig.15 Relation between the Concentrations of Fe and Pb in Sediment

- 5) SO_4^{2-} が $\text{S}(-\text{II})$ に還元される
- 6) CH_4 および微量の H_2 が生成する

実測した底泥中の pH, 酸化還元電位によれば, 2つの池ともこの過程が4)まで進んでいることが pH-電位図から推察されるが, 木幡池では実際に顕著な硫化水素の発生が現場で観察された。硫化物は硫酸塩の還元からだけではなく, 有機物の嫌氣的分解からも発生するので, 木幡池の底泥が黒色を呈していたことから還元段階は実質的に5)の段階まで低下しているとみなされる。広沢池では硫化水素の発生が認められず, 還元は4)の段階までと推定される。上に述べた還元過程は重金属の存在状態・挙動を考える場合, 下記のように改変できよう。

- 1) 溶存酸素の消失
- 2) $\text{Mn}(\text{IV})$ が $\text{Mn}(\text{II})$ に還元されて溶出し, MnO_2 と共沈した重金属とともに溶出する。
- 3) $\text{Fe}(\text{III})$ が $\text{Fe}(\text{II})$ に還元されて溶出し, 2)の場合と同様に微量重金属が溶出する。
- 4) $\text{S}(-\text{II})$ が生じることにより, 重金属は難溶な硫化物となり, 底泥中に保持される。

これら4つのプロセスの仮定から, Figs. 11, 12 に示されているように, 底泥中の IL と重金属濃度の相関が池によって正負逆になる事実は次のように説明できる。つまり, 広沢池では, 底泥中の有機物の増加によって酸化還元状態が上記の 3') まで下がり, 重金属が溶出(あるいは下部へ浸透)する傾向を示し, 一方, 下水の流入によって有機物汚染の激しい木幡池では, 還元がさらに進み, 4') の段階になり, 有機物の増大が硫化物の形成を促進し, 広沢池とは逆に底泥中の重金属濃度が増加するものと思われる。

以上のことは平衡定数を用いた酸化還元電位変化による活動度比ダイアグラムからも推察できる。Fig. 16 は鉄を例にとり第1鉄イオンに対する活動度比を示したものである。酸化還元電位の低下に伴って, 鉄の溶解度を支配する難溶塩は水酸化物から硫化物へと変化する。このような卓越固相の変化が, 2つの池で底泥中の IL と重金属濃度が逆の相関を生じさせたことを裏付けている。図中 S 点で示された実測された木幡池の平均酸化還元電位 14 mV と黒色を呈する硫化物の形成は, Fig. 16 に示された理論値と一致しなかった。これは底泥中の酸化還元電位の測定法の問題と熱力学的平衡のみを考慮して描いた活動度比ダイアグラムが, 実際の環境中といくぶんのずれがあることを示しており, 炭素・窒素・イオウのように生物的に活性な元素を含む化学種の活動度が平衡定数だけでなく, 微生物活性の関数になっていると考えるべきであろう。したがってこのような場合には, pH や電位のほかに, 化学種の活動度も主変数としてとらえ, 重金属の挙動を考察する必要がある。5)

6. 結 論

対象とした池沼に関して得られた結論をまとめると次のとおりである。

- (1) SS の大部分が植物プランクトンから成ると考えられる広沢池では, SS を含めた水中の重金属濃度はプランクトンの増殖に伴ってほぼ直線的に増加した。このことから, 底泥から水中への重金属の供給はすみやかに起こっているものと考えられる。
- (2) 植物プランクトンの増殖に伴い, 池沼中の SS 濃度は増加するが, その際 SS 中の重金属濃度の変化には増加と減少の2つのパターンがあり, SS を構成する植物プランクトンと無機粒子の重金属分配係数の差違から説明される。
- (3) 木幡池では SS 組成が複雑なために, 上述の点については広沢池のような明瞭な傾向は認められなかつ

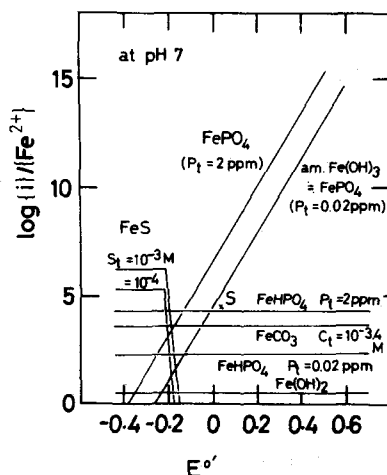


Fig. 16 Activity Ratio of Insoluble Compounds of Fe

た。

(4) 水中の溶存重金属濃度は環境の物理化学的諸条件に支配される。無機錯体を考慮して平衡定数から計算した溶解度と実測値を比較すると、鉄を除き、両者の差は1オーダーの範囲内にあったが、傾向として過飽和であった鉄、銅や未飽和であった鉛については溶存重金属濃度の制御機構として有機多座配位子との吸着も考えられた。

(5) 底泥中の強熱減量と重金属濃度の相関関係は2つの池で逆になっていた。このことは有機物の分解過程における電位の低下が、広沢池では重金属の溶出効果を起こし、木幡池では硫化物の生成によって重金属の保持効果を高めることになったためと考えられ、化学平衡論的にも予測された。

本研究では池沼における重金属の挙動を2～3の視点から考察したが、定量的な把握にまで至らなかった事項があり、特に、重金属の挙動におよぼすプランクトンの役割や底泥の評価についてなお一層の実験的検討が必要である。

参 考 文 献

1) 計算に用いた熱力学定数は次のものから引用した。

G. Charlot(1969) 定性分析化学(Ⅱ), 曾根・田中訳, 共立出版

L. G. Sillen(1971), Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement No-1, The Chemical Society, London

W. Stumm & J. J. Morgan(1970) 一般水質化学(上, 下), 安部・半谷訳, 共立出版

2) J. Shapiro(1964), J. of Amer. Wat. Works Assoc, Aug, 1964, P1062

3) 小池哲夫, 井上徳宣, 青山勲(1977), 第32回土木学会講演概要集Ⅱ, P662-663.

4) 小山忠四郎(1976), 用水と廃水 Vol. 18, No. 4, 59-69

5) R. A. Berner(1971) Principles of Chemical Sedimentology, McMrw-Hill.