研究速報

河川底泥の水銀除去量と腐植の関係

Relationship between Mercury Removal
and Humus by River Sediment

渡 辺 紀 元*・岸 政 美**

1. はじめに

近年、環境に対する重金属汚染、なかでも水銀汚染が世界各地で問題になっている。水銀は配位数2および4の錯体を形成する。土壤中では水銀の大部分が有機炭素と難溶性の錯体を形成して土壤に保持されることが多くの研究者により支持されている¹⁾²⁾。従来、汚濁の著しい河川水の浄化対策の一つの方法として底泥中に蓄積されたヘドロ状物質の排除が行われてきた。しかし、ヘドロ中には各種の有機化合物が含まれ、それらが微生物分解により腐植物質として蓄積されると考えられる。

本報告では汚濁度の異なった河川水の底泥を供試し、底泥による2価水銀(Hg)除去量と底泥腐植の関係を明らかにし、水質浄化に及ぼす底泥の機能を再検討することにある。

2. 実験方法

2.1 供試底泥

供試底泥は札幌市内の発寒川、豊平川、石狩川、荻戸川、新川の6河川から採取した。底泥は風乾後、径2mmの篩で通したものを乳鉢で粉碎し各種実験に使用した。なお、底泥と同一採水地点で1982年8月～1983年1月の期間、毎月1回河川水を採水した。採水河川水につき、pH、EC、DO、Total P、NO₃-N、NH₄-N、CODおよびBODの定量を行った。

2.2 脱腐植処理

1) Na₄P₂O₇抽出法

底泥5gを50ml遠沈管に入れ、これに0.1M Na₄P₂O₇ 50ml加え沸とう水浴中で3時間抽出した。遠心分離により抽出液を除いた残渣は飽和NaCl 30mlで4回洗浄した。洗浄後の残渣はブフナーロート上に移し、

500 mlのH₂Oで洗浄した。

2) H₂O₂分解法

底泥20gを1ℓビーカーに入れ、これに5% H₂O₂ 400 ml加え底泥上澄液の着色が完全に無色になるまで温浴上で分解した。残渣はブフナーロート上で滲液の電気伝導度が10 μ₀cm⁻¹以下になるまでH₂Oで洗浄した。

3) 加熱法

底泥を600℃電気炉中で7時間加熱した。以上の3方法により脱腐植処理した底泥は風乾後、再び乳鉢で摩砕し使用した。

2.3 吸着実験

無処理および脱腐植処理の各底泥1gを三角フラスコにとり、これにHgとして100 ppmのHgCl₂溶液、100 ml加え30℃で48時間保った。インキュベーション後の上澄液につき、Hg濃度の定量を行った。

Hg除去量は添加溶液とインキュベーション後の溶液の濃度差から求めた。

2.4 腐植液のゲルクロマトグラム

創成川、荻戸川、石狩川の3種類の底泥を供試した。底泥1gに100 ppm HgのHgCl₂溶液100 ml加え、30℃で48時間保った。遠心分離により上澄液を除いた後H₂O 25mlで洗浄した残渣をHg固定底泥とした。固定底泥に0.1 M Na₄P₂O₇ 50ml加え沸とう水中で3時間抽出した。抽出液は10mlに濃縮し、ゲル滲過用の試料とした。ゲル滲過は試料5mlを用い、1 ml/minの流速で10mlづつ30画分採取した。各画分につき、Hg、色度、Al、Fe、Ca、Mg、Mn、CuおよびZnの定量を行った。

3. 実験結果および考察

河川底泥の特性を表1に示した。腐植に起因する強熱減量、全炭素、色度および全窒素含有率を比べると創成川>石狩川>荻戸川>新川>発寒川>豊平川の順

北海道工業大学 化学教室

*Norimoto WATANABE **Masami KISHI

表1 供試底泥の特性

底 泥	pH (H ₂ O)	水分 %	強熱減量 %	全炭素 [*] C%	色度 ^{**}	全窒素 ^{***}	CEC ^{****} meg/100g	採取地点
発寒川	6.23	1.70	2.18	0.28	30	0.030	11.8	発寒橋
豊平川	6.53	0.63	1.18	0.12	21	0.018	9.9	東橋
石狩川	5.49	1.79	4.16	0.58	208	0.078	9.5	下福移
創成川	6.35	0.97	5.13	1.72	271	0.109	13.9	北5番橋
茨戸川	6.78	1.38	1.74	0.46	120	0.059	10.2	観音橋
新 川	5.27	1.64	3.22	0.19	62	0.027	6.4	第一新川橋

* チューリン法

** 底泥 0.2g に 0.1M Na₄P₂O₇ 20ml で沸とう水中で1時間抽出後、白金・コバルト色度標準液による測定

*** ミクロケルダール法

**** BaCl₂-NH₄OAc法

であった。CECは腐植と同じく創成川で最大であるが各底泥とも10meg/100g前後と小さかった。

河川水の水質分析結果の平均値を表2に示した。汚濁指標因子である窒素、リン、COD、BOD値は、創成川、茨戸川、新川>石狩川>豊平川、発寒川の順に大きく一方、DOは上記と逆に創成川、茨戸川、新川で低く、豊平川および発寒川では飽和濃度を保った。したがって、創成川、茨戸川、新川は富栄養化の進行した汚濁の著しい河川水であり、一方、発寒川および豊平川は窒素、リン濃度の低い貧腐水性水域の河川水と考えられる。

底泥の脱腐植処理とHg除去率の関係を図-1に示した。無処理間の比較では、低濃度(10ppm Hg)および高濃度(100ppm Hg)添加区とも汚濁度の高い河川底泥の除去率が大きく、10ppm Hg区で95%以上に達した。一方、汚濁度の比較的低い石狩川、発寒川、豊平川では前者の除去率より10~20%小さく、底泥のHg除去率は河川水の水質汚濁度の順とよく一致した。

図-1 底泥の脱腐植処理と水銀除去率の関係

表2 各種河川水の水質分析結果*

河 川 水	pH	EC $\mu\text{v} \cdot \text{cm}^{-1}$	DO $\text{O}_2 \text{ mg} / \ell$	Total P $\text{O}_2 \text{ mg} / \ell$	NO ₃ -N mg / ℓ	NH ₄ -N mg / ℓ	COD $\text{O}_2 \text{ mg} / \ell$	BOD $\text{O}_2 \text{ mg} / \ell$
発寒川	7.15	148	12.01	0.016	1.084	0.021	1.96	2.52
豊平川	7.25	257	11.49	0.013	1.464	0.023	3.24	3.07
石狩川	7.20	290	10.35	0.054	2.582	0.898	5.71	4.08
創成川	7.13	514	5.37	0.138	4.392	5.709	8.19	6.07
茨戸川	7.33	1082	7.82	0.097	6.432	2.478	10.01	6.09
新 川	7.26	399	6.89	0.446	5.023	4.782	11.51	5.07

* 1982年8月~1983年1月の6カ月間、毎月1回の水質分析結果の平均値

しかし、底泥の腐植含有率については、汚濁の著しい茨戸川、新川より石狩川が高いため、腐植含有率とHg除去量は必ずしも一致しなかった。(表1)。Hg除去率を脱腐植処理間で比べると、無処理>Na₄P₂O₇抽出>H₂O₂分解>600℃加熱の順であり、脱腐植量の高い処理ほどHg除去率は低下する傾向がある。すなわち無処理のHg除去率に対する脱腐植処理の除去率でみると各底泥とも10ppm Hg区は600℃加熱で50%以下

図-2 無処理底泥の水銀除去量に対する脱腐植処理の水銀除去率

図-3 水銀固定の創成川底泥より抽出した腐植液のゲルクロマトグラム

になり、100ppm Hg区ではH₂O₂分解および600℃加熱処理とも20%以下と著しく低下した(図-2)。

腐植含有率の比較的高い創成川、茨戸川および石狩川のHg固定底泥から抽出した腐植液のゲルクロマトグラムを図-3～図-5に示した。各底泥ともHgと色度

図-4 水銀固定の茨戸川底泥より抽出した腐植液のゲルクロマトグラム

図-5 水銀固定の石狩川底泥より抽出した腐植液のゲルクロマトグラム

の溶出推移はほぼ一致した。すなわち、No 12とNo17～20の両画分に極大があり、分子量 1500 以上のNo 12とNo17～20の両画分に極大があり、No 12で最大ピークを示した。このことはHg と腐植が高分子有機錯体として底泥中に固定されることが示唆される。一方、腐植中のAl, Fe, Ca, Mg, Mn, Cu, Znの金属イオンの極大は一ヶ所で大部分がNo16～18画分に認められた。ただし、茨戸川ではFeのみNo12で最大ピークを示し、Hg および色度のピークと一致した。以上のことから、Hg と腐植の錯化能に及ぼす金属イオンの影響は極めて小さく、河川底泥腐植はHg 除去能および錯化能と密接な関係をもつことが示唆された。

4. 要 約

札幌市内の6河川の底泥を供試し、河川底泥によるHg 除去について底泥腐植に注目し検討した。

1) 底泥のHg 除去量は水質汚濁度の高い河川の底泥ほど大きく、底泥の腐植含有率とは必ずしも一致しなかった。

2) 底泥の脱腐植処理によりHg 除去量は低下した。とくにH₂O₂ 分解および600℃加熱処理により100ppm Hg 区では、無処理に対して20%以下の除去率であった。

3) Hg 固定底泥から抽出した腐植液のG15ゲルクロマトグラム結果ではHg と色度の溶出推移が一致しNo.12画分で最大ピークを示した。

以上の結果から、河川底泥腐植はHg 除去能およびHgの錯化能と密接な関係をもつと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Gotoh, S., Tokudome, S., and Koga, H.: Soil Sci. Plant Nutr., 24, 391 ~ 406 (1978)
- 2) 後藤重義: 土肥誌, 53, 550 ~ 555 (1982)

ソ連で開かれる 1983年の環境関連の見本市

1983年にソ連において、全部で19の国際見本市が開催される。内訳をみると大規模な見本市が4、専門的なものが14、コメコン加盟国だけの見本市がひとつある。それらの中から環境関連の見本市を拾ってみると次のようである。大型見本市としては、

「83' 自動化展」期間5月25日～6月8日 場所：モスクワ

この見本市の目的は、最新の自動化システム、コンピュータ、自動化機器を展示し、各国の専門家の交流を拡大することにある。国外から30以上の企業や機関が参加する予定である。

ソ連の企業、機関の展示は、連続及び断続工程の自動管理システム、機械工業、非工業部門、医療の自動管理システム、科学研究の自動化、環境保全自動システム、農工コンプレクス用検査測定自動システムなどの部門に分かれる。

ソ連の専門家は環境保全面での自動化に大きな注意を払っている。ソ連が出品するのは、大気汚染自動監視システムと水質汚濁自動監視システム、天然ガス・パイプラインや交通量の多い道路での爆発の危険のあるガスや有害ガスの許容濃度を監視する自動システム、石油製品による水質汚染を監視するシステム

などである。近い将来には大都市の環境状態を予知し、管理することが予定されている。

「83' 石炭展」期間8月28日～? 場所：ドネツク市。
ソ連からは400点余り（うち330点が実物）を出展する予定である。石炭掘技術関連の機器・装置、自動化機器、通信機器、測地・測量器、選炭技術などのほか、環境保全の設備も展示される。

「83' 科学展」(研究用器具・装置) 期間9月6日～20日 場所：モスクワ・リコーニキ公園。

これまでソ連で実施された科学展とちがって、自然科学のほとんどすべての部門をフォローしているのが今回の特徴である。ソ連からは、ソ連科学アカデミーのほかに、これらの器具・装置を生産・利用している省庁、企業、研究所が出品する。

専門別見本市としては、

「83' 土地改良展」(第2回土地改良・水利機械・設備・器具・資材国際見本市) 期間10月14日～23日、場所：モスクワ。

「83' 土壌浸食防止展」期間3月10日～19日、場所：レーニングラード。

等がある。