〈ノ ー ト〉

豊平川河川底質中のヒ素の形態分布について

Distribution of arsenic fractional forms contained in Toyohira River sediment

早 川 修*
Osamu HAYAKAWA

渡 辺 紀 元*
Norimoto WATANABE

1. 結 言

ヒ素(As)はリン(P)と同様に周期表上第5属典型元素に属しており、AsとPの土壤中における化学的挙動も類似している点が多い。たとえば、土壤中の陰イオン吸着量は特殊火山灰土壌を除き、陽イオンのそれに比べて著しく低いが、陰イオンの中でもヒ酸(AsO_4^{3-})およびリン酸(PO_4^{3-})の吸着量は著しく高く、土壌学では特異吸着現象として理解されている^{1),2)}。また、土壌中に存在するAsの形態では水可溶態が極めて少なく、大部分がアルミニウム(Al)、鉄(Fe)、カルシウム(Ca)または三二酸化物と結合して複雑なヒ素化合物を形成し、難溶化するものと考えられている^{3),4)}。

本報では、土壌中のPをCa型、Al型、Fe型に分画する方法をAsの分画に適用し、上流に金属鉱山および温泉を有し、その底質中にAsが含まれる⁵⁾豊平川底質中のAsの形態分布を明らかにし、さらに、底質中の遊離酸化物との関係について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 試 料

昭和59年7月に豊平川水系の白井川を中心に、Fig. 1に示す14地点の底質土を採泥器またはスコップにより採取した。他に、St. No. 1に隣接する鉱山のスラッジ2点を採泥器により採取した。採取した試料は風乾後、2 mmのふるいを通過したものを乳ばちで粉碎してから分析に供した

2.2 分画方法

Asの分画方法は、関谷・江川らのPの分画方法⁶⁾に準じた。Fig. 2に示すように、試料2.0gを共栓付遠沈管に採取し、2.5%酢酸抽出画分をCa型As、1Mフッ化

アンモニウム抽出画分をAl型As、0.1M水酸化ナトリウム抽出画分をFe型Asとした。

別に、服部・森田らの方法⁷⁾により、試料中の遊離酸化物を形態別に分画後、Fe、Al、Ca、Mgを定量した(Fig. 3)。遊離酸化物とは、概念的には、土壌から独立した形のFe・Al、鉱物の結晶格子に入り込んでいないFe・Alなどが考えられるが、本報では、服部・森田らの考え方にに基づき、次のように形態を分画した。

- 1 M-KClで溶出する形態：置換態(KCl型)
- 6 % H_2O_2 処理後、1 M-KClで溶出する形態：有機物と結合していた形態(H_2O_2 型)
- 脱鉄処理(Citrate-Bicarbonate-Dithionite処理)で溶出する形態：非晶質のFe・Al(CBD型)
- 酸性シュウ酸塩処理(TAMMA液処理)で溶出する形態：アロフェンに属するFe・Al(TAMM型)
- 0.5M-NaOH2.5分間煮沸により溶出する形

Fig. 1 Location of sampling station in Toyohira river.

* 北海道工業大学教養部 〒006 札幌市西区手稲前田419-2, Department of Liberal Arts and Science, Hokkaido Institute of Technology, Teine, Maeda, Nishi-ku, Sapporo, Hokkaido 006 Japan

Fig. 2 Method of arsenic fractionation.

Fig. 3 Method of the sequential procedure of free oxides.

態：結晶性の Fe・Al (NaOH 型)

As は杉山元医科理器製の As 分析付属装置により無炭原子吸光法で、Fe・Al はオキシソクロホルム抽出による同時定量法⁹⁾で、Ca・Mg はストロンチウム添加後原子吸光法で定量した。なお、試料中の全 As (Total-As) は、硝酸・過塩素酸分解後定量し、Al 型 As の定量ではホウ酸によるフッ素の妨害除去の操作を行った。

3. 結果および考察

3.1 As の形態別組成

底質中の Total-As は、鉱山スラッジである No. 15, 16 を除くと、 $27 \sim 215 \mu\text{g} \cdot \text{As} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、St. No. 1 と St. No. 6 で $200 \mu\text{g} \cdot \text{As} \cdot \text{g}^{-1}$ を越えた (Table 1)。一方、3 形態に分画した As の総量 (Ca 型 As + Al 型 As + Fe 型 As, 以下 ΣAs とする) は Total-As の 50% 以下であり、未分画すなわち難溶性形態の As が多く (Fig. 4), 3 形態 As は Fe 型 As, Al 型 As, Ca 型 As の順に少なくなった (Fig. 5)。

各形態 As の川の流れに伴う変化は、Total-As は白井川流域の St. No. 1~5 まで下流に行くにしたがい減少し、白井川と薄別川の合流点である St. No. 6 で急増した。St. No. 8~14 の豊平川流域も下流に行くにしたがい減少する傾向にあった (Table 1)。これらのこと、および鉱山スラッジ (No. 15, 16) が高濃度の As を含有していること (Table 1) から、豊平川河川底質中の As は、上流域の母材が流下・堆積しているものと

Fig. 4 Distributed percentage of ΣAs on the basis of Total-As.

Table 1 Fractionation of arsenic in the sediment

No.	River	Station	Ignition loss (%)	Fractional As form ($\mu\text{g} \cdot \text{As/g}$)				
				Ca-As	Al-As	Fe-As	ΣAs	Total-As
1	Shirai river	Toyoha	5.6	0.64	3.6	20.2	24.4	215
2		Yunosawa	3.1	0.36	2.0	7.2	9.6	68
3		Shiraihutamata	3.5	0.36	1.6	6.0	8.0	39
4		Shirai river A	2.5	0.21	1.0	3.0	4.3	27
5		Shirai river B	3.2	0.24	1.6	4.0	5.8	29
6	Usubetu river	The confluence	7.4	2.55	14.7	66.5	83.8	210
7		Zyozankei	2.7	0.65	6.5	17.8	25.0	96
8	Toyohira river	Toyama dam	5.6	0.46	5.7	22.9	29.0	107
9		Misumai dam	2.2	0.43	4.5	9.3	14.2	38
10		Shirakawa	2.3	tr.	1.8	7.9	9.7	31
11		Zyugoshima park	2.5	0.24	3.7	8.8	12.7	33
12		Monami park	1.6	tr.	3.6	5.6	9.2	27
13		Azuma bridge	3.6	0.37	7.0	8.6	15.9	35
14		Kariki bridge	4.2	0.29	5.6	6.5	12.4	29
15		sullage A	8.3	1.37	0.2	132.1	133.7	823
16		sullage B	5.1	6.80	7.9	330.3	345.0	1990

考えられる。なお、St. No. 6で Total-As が急増した原因は、合流点で川の流れが激み、上流域の母材粒子がここで堆積したためと考えられる。

一方、 ΣAs は下流に行くにしたがい Total-As に対

する割合が増加する傾向にあり (Fig. 4), 3 形態 As は白井川流域 (St. No. 1 ~ 5) では下流に行くにしたがい Fe 型 As の割合が減少し Al 型 As の割合が増加する傾向にあり、豊平川流域 (St. No. 8 ~ 14) でもダムの上流で採取した St. No. 8, 9 を除けば白井川流域と同様の傾向があった (Fig. 5)。これらのこと、および、鉱山スラッジを除く河川底質土 14 点の各形態 As 間に高い正の相関が認められたこと (Table 2) から、川の流れに伴ない各形態 As 間で形態変化しているものと考えられる。

3.2 3 形態 As と遊離酸化物の関係

遊離酸化物の主要な形態は、Ca については KCl 型であり、Mg については Tamm 型であり、Al については Tamm 型および NaOH 型であり、Fe については CBD 型および Tamm 型であった (Table 3)。

河川底質土 14 点における 3 形態 As と遊離酸化物の関係を Table 4 に示した。ここで KCl (Ca+Mg) は KCl 処理で溶出した Ca と Mg のグラム当量和であり、 $\Sigma(\text{Ca}+\text{Mg})$ は H_2O_2 処理までに溶出した Ca と Mg のグラム当量和であり、 ΣAl (CBD) および ΣFe (CBD) は CBD 処理までに溶出した Al または Fe のグラム当量和である。

Ca 型 As は $\Sigma(\text{Ca}+\text{Mg})$ と 5% 水準で有意な関係が得られたが、Ca, Mg 単独では有意な関係は認められなかった。

Fig. 5 Distributed percentage of arsenic fraction on the basis of total amount extracted by the sequential extraction.

Table 2 Correlations among the arsenic forms each other (n=14, river sediment only)
*, ** significant at 0.05 and 0.01 level, respectively

	Al-As	Fe-As	ΣAs	Total-As
Ca-As	0.877**	0.946**	0.967**	0.759**
Al-As		0.886**	0.992**	0.601*
Fe-As			0.997**	0.811**
ΣAs				0.786**

Table 3 Fractionation of free oxide in the river sediment (average)

element (mg/g)	free oxide form			
	KCl	H ₂ O ₂	CBD	T _{AMM}
Ca	2.33	0.18	0.0	0.0
Mg	0.36	0.13	0.06	1.26
Al	0.01	0.27	1.04	3.16
Fe	0.003	0.14	13.3	13.0

Table 4 Correlations between the free oxide of each fraction and the arsenic form (n=14, river sediment only)
*, ** significant at 0.05 and 0.01 level, respectively

	Ca-As	Al-As	Fe-As
KCl-Ca	0.246		
KCl-Mg	0.378		
KCl(Ca+Mg)	0.344		
Σ(Ca+Mg)	0.561*		
CBD-Al		0.187	0.417
T _{AMM} -Al		0.121	0.004
NaOH-Al		0.641*	0.584*
ΣAl(CBD)		0.495	0.764**
CBD-Fe		0.489	0.742**
T _{AMM} -Fe		-0.344	-0.316
NaOH-Fe		0.761**	0.596*
ΣFe(CBD)		0.462	0.715**

Al 型 As と Al の関係は、NaOH-Al 以外には有意な関係は認められなかった。しかし、Fig. 6 に示すように、ΣAl (CBD) との関係において St. No. 1～5 の白井川流域と St. No. 9～14 の豊平川流域の二つのグループに大別でき、白井川流域のグループに合流点 (St. No. 6) と砥山ダム (St. No. 8) の 2 点を加え

Fig. 6 Relationship between ΣAl (CBD) and Al-As in the river sediment.

るとその相関係数は0.851であり 5 %水準で有意となった。したがって、砥山ダムより上流の白井川流域の底質では、CBD 処理までに溶出する Al が多ければ Al 型 As が多いという関係が認められた。一方、Al 型 As と結晶性の Al・Fe と正の相関が認められたことから、結晶性の Al・Fe と共に取り込まれていた As (難溶性 As の一部と考えられる) が Al 型 As に形態変化している可能性があると考えられる。

Fe 型 As と Fe の関係は、CBD-Fe および ΣFe (CBD) との間で有意な関係が認められた。したがって、CBD 処理により溶出する非晶質の Fe が多ければ Fe 型 As が多いという関係にあった。一方、Fe 型 As も結晶性の Fe・Al と有意な関係にあったことから、Al 型 As と同様に、結晶性の Fe・Al と共に取り込まれていた難溶性 As が Fe 型 As に形態変化している可能性がある。

3.3 底質中 As の水質への影響

小山ら⁹⁾は、全国 As 汚染土壌中の As の化合形態を調べ、原土では一部土壌を除き Ca, Al, Fe 型として分画される 3 形態 As が土壌中の Total-As の大部分を占めており、また、Ca 型 As が最も作物に対する生育障害が強く、Al 型がこれに次ぎ、Fe 型が最も弱いことを明らかにした。

豊平川水系底質中の As は、Ca 型、Al 型、Fe 型として分画される As は Total-As の 50 % 以下であり、小山らの結果とは著しく異なった傾向を示した。これは、底質中の As が難溶性 As を多量に含む上流域の母材が流下・堆積したためと考えられる。底質中の大部

分を占める難溶性 As を多量に含む上流域の母材が流下・堆積したためと思われる。底質中の大部分を占める難溶性 As は化学的に極めて抽出され難い形態であり、この画分の As は水質には影響を及ぼさないであろう。また、Ca, Al, Fe 型 As が一応純粋な $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, AsAsO_4 , FeAsO_4 として溶解度積¹⁰⁾からその溶解量を算出すると、Ca 型 As は $1.37 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{As} \cdot \text{l}^{-1}$, Al 型 As は $9.48 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{As} \cdot \text{l}^{-1}$, Fe 型 As は $5.66 \times 10^{-9} \text{g} \cdot \text{As} \cdot \text{l}^{-1}$ となり、Ca 型が最も溶解量が大きく、Al・Fe 型 As は極く少量しか溶解しない。作物への生育阻害の大きさから Ca 型 As の水質に及ぼす影響が最も大きく、Al・Fe 型 As の影響は小さいものと考えられる。3 形態 As のうち Ca 型 As の存在量は最も少なく St. No. 6 を除けば $1 \mu\text{g} \cdot \text{As} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下であった (Table 1) ので、底質中 As の実際の水質への影響は小さいものと考えられる (札幌市の調査によれば白川上水場取水口 (St. No. 9 付近) の河川水中 As 濃度は昭和58年度の年間最高値で $0.02 \text{mg} \cdot \text{As} \cdot \text{l}^{-1}$ であり環境基準値以下であった¹¹⁾)。しかし、難溶性 As が形態変化して 3 形態 As の供給源となっている可能性のあることから、底質中 As の水質への影響を全く無視することはできないであろう。

なお、本研究では、調査地点が 14 地点と少なく、また、底質の粒径組成との関係を検討しておらず、難溶性 As の化合形態も不明確であることから、今後さらに検討を加える必要があろう。

4. 要 約

豊平川水系 14 地点の底質中の As を Ca 型・Al 型・Fe 型に分画し、さらに、底質中の遊離酸化物との関係を検討し、次の結果を得た。

1) 各形態 As の川の流れに伴う変化から、上流域の母材の流下・堆積が底質中に As が集積している原因と考えられる。

2) Ca, Al, Fe 型として分画される 3 形態 As は、Total-As の 50% 以下であり、未分画 (難溶性) の As が大部分を占めた。

3) 各形態 As 間に正の相関が認められたこと、および、結晶性 Fe・Al と Al 型 As・Fe 型 As との間で

正の相関が認められたことから、難溶性 As が形態変化し、3 形態 As に移行している可能性がある。

4) 底質中の As は、各形態 As の存在量、および、その溶解性から、水質への影響は小さいものと考えられる。

なお、本研究は、著者の一人 (早川) が昭和59年度北海道科学研究費の補助金を受けて遂行された。

(原稿受理 昭和61年10月3日)

引 用 文 献

- 1) 和田光史 (1981) 土壌の吸着現象, p 5-51, 博友社.
- 2) Parfitt, R.L. (1978) Anion adsorption by soils and soil materials. *Advances in Agronomy*, **30**, 1-50.
- 3) 小山雄生 (1975) 土壌・作物系のヒ素 (As) の挙動 (総説), 日本土壌肥科学雑誌, **46**, 491-502.
- 4) 平井敬三・菅野一郎 (1938) 土壌中の微存化学成分 (その 2) Arsenic の分布および含量について, 日本土壌肥科学雑誌, **12**, 282-286.
- 5) 湯浅正和ら (1981) 河川底質調査 (第 2 報) 濃度相関マトリックス法による札幌市内河川底質の検討, 札幌市衛研年報 9 号, 98-104.
- 6) 関谷宏三 (1970) 土壌養分分析法, p235-238, 養賢堂.
- 7) 服部共生, 森田修二 (1966) 近畿地方のくろぼく土壌の二, 三の化学的性質について—近畿地方のくろぼく土壌に関する研究 (第 2 報) 一, 日本土壌肥科学雑誌, **37**, 189-193.
- 8) 日本規格協会 (1981) JIS K0102.
- 9) 小山雄生・栗野博夫・渋谷政夫 (1976) 土壌中の As と水稻生育との関連に関する研究 (第 1 報) As 化合形態と水稻の生育阻害について, 日本土壌肥科学雑誌, **47**, 85-92.
- 10) 日本化学会編 (1975) 化学便覧基礎編, p800-801, 丸善.
- 11) 札幌市公害局編 (1985) 札幌市の公害の現況と対策 (昭和59年度版), p25.

河口感潮部における SS の挙動について

海田 輝之* 楠田 哲也** 栗谷 陽一** 二渡 了** 古賀 憲一***

* 岩手大学工学部土木工学科, ** 九州大学工学部水工土木学科, *** 佐賀大学理工学部建設工学科
 〈水質汚濁研究 Vol.10 No.1 (1987) pp.48~55〉

河口感潮部のように底面剪断応力が周期的に変動する場合での SS の挙動について、底泥の巻き上げと SS の沈降を考慮して検討した。

まず、円形回転水路を用いて室内実験を行ない、移流の影響がない場合について、1 周期内での SS の挙動が 4 つの限界剪断応力 τ_{ce1} , τ_{ce2} , τ_{cd1} , τ_{cd2} を導入する事により説明できる事を示した。また、これらの限界剪断応力の大小関係を考慮する事により、SS の挙動をモデル化した。次に、筑後川河口感潮部での SS 等の実測資料より、河口感潮部では高濃度 SS 塊が潮汐により上・下流部へ移動しつつ、巻き上げと沈降を繰り返している事を示した。また、SS についての物質収支の観点から、底泥の巻き上げ及び SS の沈降量を算定し、これらと底面剪断応力の時間変化との関係を求めた。その結果、両者の関係は室内実験で得られた結果と同様の傾向を示した。

豊平川底質中のヒ素の形態分布について

早川 修* 渡辺 紀元*

* 北海道工業大学教養部

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.1 (1987) pp.56~60〉

札幌市内を流れる豊平川の底質土 14 点を採取し、無機態 P の分画方法を As の分画に適用して、底質中の As を Ca 型, Al 型, Fe 型に分画し、さらに底質中の遊離酸化物との関係を検討した。

底質中に As が含まれる原因は、難溶性の As を多量に含む上流域の母材が流下・堆積したためと考えられ、底質中の Ca 型, Al 型, Fe 型として分画される 3 形態 As は Total-As の 50% 以下であったが、難溶性 As が形態変化し 3 形態 As に移行している可能性が示唆された。また、各形態 As の存在量および溶解性から、底質中 As の水質へ及ぼす影響は小さいものと考えられた。