〈論 文〉

河川底質の水銀汚染について (Ⅲ)

— 底質中の水銀濃度と底質粒子の比表面積との関係 —

Mercury Pollution of River Sediments (III)

— Relationship between Mercury Concentration and
Specific Surface Area of Bottom Sediments —

下 川 洪 平* 高 田 英 明* 加 藤 邦 夫* 森 仁*
Kohei SHIMOKAWA Hideaki TAKADA Kunio KATO Hitoshi MORI
渡 辺 憲 人* 高 橋 寛* 安 田 裕* 小 瀬 洋 喜**
Norito WATANABE Hiroshi TAKAHASHI Yutaka YASUDA Youki OSE

Abstract

The bottom sediments from the Suimon River polluted by the effluent of a chemical plant were analyzed for mercury and other heavy metals, and the surface areas of sediments were measured. The relationship between mercury concentrations and specific surface areas of sediments in each sampling station could be represented by the following equation.

$$M = C \exp(kS)$$

where M is mercury concentration, S is specific surface area, and C and k are the constants. Concentrations of cadmium, lead and copper also correlated significantly to specific surface areas of sediments. The C-value became larger with increase of ignition loss, and it was in the order copper > lead > mercury > cadmium for sediments rich in ignition loss. The k-value decreased with increase of ignition loss, and it was in the order mercury > cadmium ≥ lead > copper for sediments poor in ignition loss. But there were little differences of k-value among the metals in sediments rich in ignition loss.

1. 結 言

既報^{1,2)}において、過去にアセトアルデヒド製造工場の排水により水銀汚染を受けた岐阜県水門川の底質の汚染状況を解析し、底質試料の採取場所が近接していても底質中の水銀濃度にはかなり変動があり、この変動は微細泥率の変動によることを示し、底質の水銀汚染の評価には、水銀濃度の測定のみではなく粒度分布、強熱減量等の測定が必要であることを示した。

底質中の重金属濃度と粒子径との関係について調査した諸報告は、いずれも小粒径部分に高濃度であることを示し、水銀についての調査^{3~11)}も同様な結果を示している。底質の小粒径部分に水銀濃度が高い理由としては、小粒径底質は、単位質量当りの表面積(比表面積)が大

きいこと、また、概して有機物含量が多いことなどによると言われている。¹²⁾

しかしながら、底質中の水銀濃度と粒子表面積との関係について調査した報告例は少ない^{3, 4, 10)}しかし、これらの報告では、粒子表面積を求める方法として、Cranstonら³⁾は、カナダ Lahave 川の底質を沈降法を用い粒径別に分級、得られた各フラクションにつき平均比重を用いて表面積を算出し、Oliver⁴⁾は、カナダ Ottawa 川等の底質につき B E T 法により表面積を求め、市村ら¹⁰⁾は、奈良県宇陀川の底質を、ふるい法を用いて分級し、得られた各フラクションについて Cranstonら³⁾と同様な方法で表面積を算出している。これらの底質粒子表面積の求め方を検討すると、Cranstonら³⁾市村ら¹⁰⁾

* 岐阜県公害研究所 〒500 岐阜市葦田 8-58 Gifu Prefectural Research Institute for Environmental Pollution (8-58, Yabuta, Gifu-shi, Japan 500)

** 岐阜薬科大学 〒502 岐阜市三田洞東 5-6-1 Gifu College of Pharmacy (5-6-1, Mitahora-higashi, Gifu-shi, Japan 502)

の方法は、表面積の概略的な値しか得られないという難点があり、Oliver⁴⁾は、B E T法の実施の必要上から試料の乾燥操作を行っており、また、市村ら¹⁰⁾も試料の分級の際、乾式ふるい法を用いているが、このような操作においては、試料の乾燥過程における増粒、粉碎過程における微粒化などにより、実際の粉径分布、表面積の状態と異なってくるおそれがある。このように底質粒子の表面積を測定することは極めて困難であるため、底質の粒子表面積と水銀量との関係は、従来明確には示されなかった。

さきに著者らは、湿式ふるい法および比重計法あるいはアンドレアセンピペット法を併用することにより、河川底質の粒度分布の広範囲にわたる測定が可能であることを確かめ¹³⁾また、この方法を用いて各種河川の粒度分布を調べ、それらがいずれも Rosin-Rammler 分布に適合することを見出した。¹⁴⁾ Rosin-Rammler 分布を示す粒子群においては、Rosin-Rammler 線図を用いる方法¹⁵⁾により容易に表面積を求めることができる。この方法によるときは、上記各方法の欠点を克服し、表面積を比較的正確に求めることができる。

そこで、岐阜県水門川の数地点より採取した底質試料につき、これらの方法で粒度分布、表面積を求めることにより、底質中の水銀濃度と比表面積との関係について検討を行ない、両者の関係を明確なものとした。

2. 調査方法

Fig. 1 Map of location of sampling stations

2-1 試料

岐阜県水門川の既報¹⁾における調査地点のうち、比較的高濃度の水銀が検出された高橋 (St. 1)、二水橋 (St. 2) および無名橋 (St. 3) の3地点を試料採取地点とした。その位置を Fig. 1 に示す。底質試料は、各地点において河岸より約 1 m の位置で、河流に沿って約 2 m おきに10箇所から、1978年6月に採取した。試料の採取および調整は、既報¹⁾と同様の方法によった。

2-2 実験方法

(1) 重金属の定量

水銀は既報¹⁾と同様に、還元気化-フレイムレス原子吸光法により測定した。カドミウム、鉛、銅およびニッケルは環境庁の示す方法¹⁶⁾により測定した。すなわち、試料10gを精秤し、王水10mlで分解した後、DDTC-酢酸ブチルで抽出し、溶媒層につき原子吸光を用いて測定した。亜鉛および鉄は上記分解液について原子吸光法を用いた。測定結果は、いずれも、同一試料を用いて別に測定した水分値から乾物当りの濃度に換算した。

(2) 強熱減量の測定

既報²⁾と同様に、650℃加熱の方法によった。

(3) 粒度分布の測定

既報¹³⁾の方法により、湿式ふるい法と比重計法を併用して底質粒子の粒度分布を求めた。

(4) 比表面積の測定

上記粒度分布の測定結果から、底質粒子が Rosin-Rammler 分布をすることを確認した後、Rosin-Rammler 線図を用いる方法¹⁵⁾により比表面積を求めた。

3. 結果および考察

3-1 底質中の水銀濃度と比表面積との関係

St. 1 および St. 2 から採取した各10個の底質試料について、水銀濃度、強熱減量および比表面積の測定結果を Table 1 に示す。なお、水銀以外の各種重金属の測定結果も併示した。

水銀濃度と比表面積との関係は、Fig. 2 に示すように、同一地点の底質試料中の水銀濃度の対数値は、比表面積の増加に伴ない直線的に増加した。この相関関係は、いずれの地点においても危険率1%で有意であった。この関係は、水銀濃度を M ($\mu\text{g/g}$)、比表面積を S (cm^2/g) とすると、次式で表わすことができる。

$$M = C \exp (kS) \quad (1)$$

St. 1、St. 2 および St. 3 における底質試料中の水銀濃度と比表面積との関係式は、それぞれ $M = 13.8 \exp (0.00248 S)$ 、 $M = 4.81 \exp (0.00149 S)$ 、 $M = 0.263 \exp (0.0193 S)$ となった。(1)式における C は比表面積が0のときの水銀濃度に相当し、比表面積とかわりがない要因による水銀濃度を示すものと考えられる。St.

Table 1 Concentrations of mercury and other heavy metals, contents of ignition loss and apecific surface areas of bottom sediments from Suimon River *

Station	Metal concentration, dry basis							Ignition loss ** (%)	Specific surface area *** (cm ² /g)
	Hg (μg/g)	Cd (μg/g)	Fe (μg/g)	Cu (μg/g)	Ni (μg/g)	Zn (μg/g)	Fe (%)		
1	17.0	0.65	32.0	68.6	20.0	740	2.04	2.7	80
	19.1	0.90	52.2	52.0	23.1	1,010	2.61	2.6	95
	19.3	0.72	65.0	48.0	29.3	1,100	2.31	3.6	190
	21.9	1.10	57.9	119	26.0	1,090	1.89	2.6	185
	21.9	1.29	62.8	109	33.1	1,090	2.41	5.4	219
	22.6	1.05	46.0	145	24.2	1,330	1.78	4.4	190
	23.1	0.88	60.9	89.1	24.0	812	2.18	4.8	193
	26.0	1.09	72.9	109	26.0	820	2.09	6.0	245
	28.0	1.10	69.1	108	25.9	833	2.73	13.9	300
	40.0	1.87	112	219	33.7	1,210	2.58	15.0	407
2	(23.9)	(1.06)	(63.0)	(106)	(26.5)	(1,000)	(2.26)	(6.1)	(210)
	4.20	1.34	33.1	62.0	100	445	2.10	4.0	160
	5.58	1.19	40.0	54.0	35.8	379	2.61	3.9	140
	7.92	1.59	40.8	57.9	55.7	459	2.29	4.4	310
	9.58	2.20	52.9	83.0	47.9	658	2.69	7.1	710
	9.97	2.91	76.5	39.5	145	440	3.35	7.2	600
	11.0	1.90	46.9	68.0	105	720	3.01	8.7	280
	11.9	2.36	53.5	89.1	64.7	757	2.91	6.9	390
	16.1	3.70	53.5	75.0	80.0	1,100	2.43	8.5	970
	21.0	3.82	92.7	163	138	580	2.10	12.1	780
3	38.0	3.42	101	164	120	992	3.20	14.2	1,300
	(13.5)	(2.44)	(59.0)	(85.5)	(89.2)	(653)	(2.60)	(7.7)	(560)
	0.47	0.59	9.7	32.4	23.3	220	2.09	2.0	38
	0.49	0.55	12.2	49.4	29.3	314	2.50	2.7	59
	0.54	0.74	11.7	42.7	38.4	148	2.75	2.1	52
	1.09	0.67	15.9	70.1	36.9	219	2.50	2.0	70
	1.69	0.87	15.9	38.8	43.8	230	2.20	2.4	100
	1.73	0.85	15.6	57.1	24.6	366	2.38	4.3	73
	1.82	0.65	13.9	36.5	39.2	352	2.20	3.2	60
	1.89	0.88	17.9	46.0	54.0	249	2.09	2.4	92
	1.12	1.35	24.1	63.4	53.5	404	2.80	3.1	110
	5.81	1.69	30.8	72.2	46.9	391	2.50	5.2	150
	(1.66)	(0.88)	(16.7)	(50.8)	(38.9)	(289)	(2.40)	(2.9)	(80)

* Figures in parentheses denote the mean at each sampling station.

** Weight loss by Ignition to 650 °C.

*** Calculated by the method of Rosin-Rammler diagram.

1 および St. 2 の C 値は、St. 3 に比してかなり高い値を示しているが、Table 1 に見られるように、St. 1 および St. 2 の強熱減量は St. 3 に比して明らかに高い。この事実は、C 値が、有機物質と水銀との錯結合形成に関連することを示していると考えられる。なお、St. 1 と St. 2 の強熱減量が同程度であるにもかかわらず、St. 1 の C 値が St. 2 に比してかなり高いのは、St. 1 が汚染源により近い位置にあり、したがって、より濃厚な汚染を受けているためと考えられる。

一方、(1)式における k 値は、比表面積と水銀濃度との関係の大きさを示し、底質粘土粒子表面における水銀の保持の傾向の強さを示すものである。St. 3 の k 値は、他の 2 地点に比してかなり高い値を示しているが、前述

のように、St. 3 は他の 2 地点に比して強熱減量の値が小さく、有機物含量が少ないため、底質の水銀の取り込みにおける粘土粒子表面への吸着の要因の寄与率が相対的に高くなっているものと解される。

以上のように、本調査においては、 $10^{-1} \sim 10^2 \mu\text{g/g}$ の濃度範囲において、底質中の水銀濃度と比表面積との間に、(1)式で示されるような関係が成立することを認めたが、Oliver⁴⁾は Ottawa 川等の調査から、底質中の鉛、亜鉛、銅、ニッケル等の重金属濃度と比表面積とに有意の相関は認められるが、水銀では認められないとしている。この調査では、河川各地点から採取された試料全体の間で両者の関係を検討しており、また、他の重金属が $10 \sim 10^2 \mu\text{g/g}$ の濃度レベルにあるのに対し、水銀は

Fig. 2. Plot showing correlation between mercury concentration and specific surface area of bottom sediments

$10^{-1} \mu\text{g/g}$ 以下の限られた濃度範囲であり、逆に比表面積（乾燥試料）は $10^5 \text{cm}^2/\text{g}$ にも及んでいる。Cranston ら³⁾は、Lahave 川底質につき、同一試料を粒径別に分

級して得た各フラクション間において両者の関係を調べているが、測定例数が4例と少なく、水銀濃度の変化の巾も小さく、相関関係は認め難い。市村ら¹⁰⁾は、宇陀川の調査において、Cranston ら³⁾と同様に、同一試料を粒径別に分級した各フラクションについて調べ、単位表面積当りの水銀量の対数値は、粒径の対数値と共に直線的に増加することを報告しているが、この報告では、表面積は底質の粒径値から算出されているので、同報告で述べられている水銀濃度の対数値は粒径の対数値の減少に伴ない直線的に増大するという事実と同じことである。

3-2 底質中の水銀以外の重金属の濃度と比表面積との関係

水門川各地点における底質中のカドミウム、鉛、銅、亜鉛および鉄の各濃度の測定結果は Table 1 に示すとおりであるが、これらのデータに基づき(1)式で示される各重金属の濃度と比表面積との間の相関関係を調べた結果を Table 2 に示す。カドミウムおよび鉛は1%の危険率で、銅は5%の危険率で、亜鉛およびニッケルは一部の地点を除いて5%の危険率で、それぞれ有意の相関があり、いずれも(1)式で示される関係の成立することが認められた。鉄の場合は相関関係が認められなかった。

各重金属濃度と比表面積との間の回帰式 (Table 2) において、C値は、水銀で $\text{St. 1} > \text{St. 2} > \text{St. 3}$ の大きさの順位になっているのに対し、他の重金属ではおおむね $\text{St. 2} > \text{St. 1} > \text{St. 3}$ の順位である。Fig. 1 に示す中江川流域には、機械・金属関係工場が集中しており、

Table 2 Relationship between heavy metal concentrations and specific surface areas of river sediments

Heavy metal	Regression equation*		
	St. 1	St. 2	St. 3
Hg	$M = 13.8 \exp (0.00248 S)$ $r = 0.961^{**}$	$M = 4.81 \exp (0.00149 S)$ $r = 0.890^{**}$	$M = 0.263 \exp (0.0193 S)$ $r = 0.824^{**}$
Cd	$M = 0.587 \exp (0.00263 S)$ $r = 0.837^{**}$	$M = 1.32 \exp (0.000956 S)$ $r = 0.862^{**}$	$M = 0.365 \exp (0.0102 S)$ $r = 0.932^{**}$
Pb	$M = 31.6 \exp (0.00306 S)$ $r = 0.892^{**}$	$M = 35.5 \exp (0.000789 S)$ $r = 0.810^{**}$	$M = 7.15 \exp (0.00991 S)$ $r = 0.961^{**}$
Cu	$M = 44.8 \exp (0.00368 S)$ $r = 0.752^{***}$	$M = 49.7 \exp (0.000784 S)$ $r = 0.651^{***}$	$M = 32.2 \exp (0.00524 S)$ $r = 0.620^{***}$
Ni	$M = 21.2 \exp (0.00117 S)$ $r = 0.621^{***}$	$M = 60.8 \exp (0.000514 S)$ $r = 0.411$	$M = 22.9 \exp (0.00613 S)$ $r = 0.630^{***}$
Zn	$M = 873 \exp (0.000588 S)$ $r = 0.282$	$M = 415 \exp (0.000697 S)$ $r = 0.731^{***}$	$M = 183 \exp (0.00513 S)$ $r = 0.520^{***}$
Fe	$M = 19,800 \exp (0.000609 S)$ $r = 0.393$	$M = 24,700 \exp (0.000115 S)$ $r = 0.261$	$M = 22,9000 \exp (0.000199 S)$ $r = 0.393$

* $M = C \exp (kS)$, where M and S represent the heavy metal concentration ($\mu\text{g/g}$) and the specific surface area (cm^2/g) respectively, and C and K are the constants.

** Significant at 1% level. *** Significant at 5% level.

これらの排水の流入による影響が St. 2 に現われているものと推定される。ニッケルは、とくに St. 2 が高く、

Fig. 3 Plot showing correlation between concentrations of cadmium, lead and copper and specific surface area of bottom sediments.

Fig. 4 Relationship between k-value* and ignition loss**

*The data listed in Table 2.

**The data listed in Table 1.

しかも他の重金属の場合すべて $St. 1 > St. 3$ の関係にあるのに対し $St. 1 \leq St. 3$ となっているが、これは新規川と中之江川に挟まれた地域に集中して所在しているメッキ工場の排水の影響が大きいと考えられる。

つぎに k 値、すなわち、回帰直線の持つ勾配は、各重金属のうちカドミウム、鉛および銅では、Fig. 3 に見られるように、重金属の種類に関係なく、各地点ごとに極めて近似した値を示している。水銀についても、Fig. 2 に見られるように、まったく同様な傾向にあり、これら重金属の底質への取り込みにおいては、粒子表面への吸着のパターンにはほとんど差異のないことを示している。

Fig. 4 に、各地点の k 値と強熱減量の平均値との関係を示した。いずれの金属も、 k 値は強熱減量の増加に伴ない低下が認められる。 k 値は重金属の種類に関係なく地点ごとに近似した値を示すが、St. 3 のみは他の2地点に比べ、各重金属間の k 値の差異の大きいことが特徴的である。 k 値の大きさは $Hg > Cd \geq Pb > Cu$ の順位にあり、この順位はモル濃度換算によっても変わらない。これは Irving ら¹⁷⁾ の示した有機キレート剤による錯形成に関する安定度順位、Schnitzer ら¹⁸⁾、武長ら¹⁹⁾ の示した各種土壌における腐植酸と重金属との錯形式の安定度順位、成瀬ら²⁰⁾ の示した重金属の都市河川底質への親和力の順位などと逆の関係にある。(ただし pH 条件はいずれも中性付近) これは、たとえば、上記諸報告においてほとんど例外なく順位の首位にあげられている銅では、底質への取り込みにおいて、有機物質による錯結合同形成の寄与率が、他の重金属に比べて最も大きいため、逆に底質粒子表面への吸着の寄与率が最も小さくなり、したがって、 k 値はこれら重金属の中で最低になっているものと考えられる。これに対し、St. 1 および St. 2 は、いずれも強熱減量すなわち有機物質の含量が多いため、錯結合同形成の寄与率が大きく、底質粒子表面への吸着の寄与率は全般的に小さくなり、その結果 k 値は各重金属間において縮小、接近してしまっているものと解される。

4. 結 言

アセトアルデヒド製造工場からの排水により水銀汚染を受けた岐阜県水門川の上流部、中流部および下流部の3地点 (St. 1, St. 2 および St. 3) より採取した底質試料につき、水銀および各種重金属の濃度と、Rosin-Rammler 線図法¹⁵⁾ で求めた比表面積との関係につき検討を行ない、次の結果を得た。

- (1) 底質中の水銀濃度を M ($\mu g/g$)、比表面積を S (cm^2/g) とすると、各地点の底質試料につき $M = C \exp(kS)$ の関係が成立した。(危険率 1%)

(2) 上記関係を各種重金属について適用した結果、カドミウムおよび鉛では危険率1%で、銅は危険率5%で、亜鉛およびニッケルは一部の地点を除いて危険率5%で、それぞれ有意の相関があった。鉄では相関は認められなかった。

(3) 前記関係式のC値は、強熱減量の多いSt.1およびSt.2で高く、強熱減量の少ないSt.3では低かった。

(4) 前記関係式のk値は、強熱減量の増加に伴ない低下する傾向があり、また、強熱減量の多いSt.1およびSt.2では、重金属の種類に関係なく近似した値を示した。

(原稿受理 昭和57年11月16日)

一 引 用 文 献 一

- 1) 下川洪平, 高田英明, 加藤邦夫, 森 仁, 渡辺憲人, 高橋 寛, 小瀬洋喜 () 河川底質中における水銀の挙動(I)—水門川底質の水銀汚染—, 水質汚濁研究, Vol. 6, No.1 P.15-22.
- 2) 下川洪平, 高田英明, 加藤邦夫, 森 仁, 渡辺憲人, 高橋 寛, 小瀬洋喜 () 河川底質中における水銀の挙動(II)—水門川底質中の水銀濃度の経年変化—, 水質汚濁研究, Vol. 6, No.3 P.35-40.
- 3) Cranston, R.E. and Buckley, D.E. (1972) Mercury pathways in a river and estuary, Environ. Sci. Tech., 6 (3), 274-278.
- 4) Oliver, B.G. (1973) Heavy metal levels of Ottawa and Rideau River sediments, Environ. Sci. Tech., 7 (2), 135-137.
- 5) Smith, J. O., Nicholson R.A. and Moore, P. J. (1973) Mercury in sediments from Thames estuary, Environ. Pollut., 4 (1), 153-157.
- 6) Rust, R.B. (1975) The distribution and transport of bed sediments and mercury in the Ottawa River, Ottawa River Project Report, No. 3, 2-29
- 7) 園田洋次, 前田光浩, 原 徹夫, 岩井 敏 (1975) 土壌・作物系における重金属の挙動について V. 河川底質土における水銀の結合母体, 岐阜農研報, 38, 143-149.
- 8) Cranston, R.E. (1976) Accumulation and distribution of total mercury in estuarine Sediments, Est. Coast. Mar. Sci., 4, 695-700.
- 9) Kudo, A., Miller D.R. and Tausend, D.R. (1977) Mercury transport interacting with bed sediment movements, Prog. Wat. Tech., 9, 923-935.
- 10) 市村国俊, 溝渕脩彦, 池田憲弘, 兎木文照, 田中 憲, 杉浦洋文, 笠野光夫, 清水敏男, 武田耕三, 阪口 重, 板野龍光 (1979) 水銀鉱床による奈良県の環境汚染 (第1報) 河川水および河川底質中の水銀, 日本公衛誌, 26 (3), 263-269.
- 11) 井上恒則, 安藤和夫 (1980) 河川中の水銀の挙動について, 第14回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集, p. 83.
- 12) 工藤 章, 赤木洋勝 (1978) 生物濃縮, p. 222, 産業図書, 東京.
- 13) 下川洪平, 高田英明, 安田 裕, 渡辺憲人, 小瀬洋喜 (1979) 河川底質の粒度分布について(I)—底質の粒度分布測定法の比較—, 水質汚濁研究, 2 (2), 85-88.
- 14) 下川洪平, 高田英明, 渡辺憲人, 安田 裕, 小瀬洋喜 (1979) 河川底質の粒度分布について(II)—河川底質の粒度分布の規則性—, 水質汚濁研究, 2 (3), 152-156.
- 15) 井伊谷鋼一編 (1967) 粉体工学ハンドブック, p. 51, 朝倉書店, 東京.
- 16) 環境庁水質保全局 (1973) 底質調査方法.
- 17) Irving, R. and Williams, T. P. (1953) The stability of transition-metal complexes, J. Chem. Soc., 3193-3210
- 18) Schnitzer, M. and Skinner, S. I. M. (1967) Organo-metallic interaction in soils: 7. Stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mo-fulvic acid complexes, Soil Sci., 104 (4), 247-252.
- 19) 武長 宏, 麻生末雄 (1975) フミン酸の肥効発現に関する研究 (第9報) ニトロフミン酸金属キレート不安定度定数について, 土肥誌, 45 (8), 349-354.
- 20) 成瀬洋次, 安藤 良, 土山ふみ, 伴野勝也 (1980) 市内河川の水銀汚染について (第4報) 底泥への重金属の吸着について, 名古屋公害研究所報, 10, 27-30.