人造湖における新生沈殿物中重金属元素の存在形態

大 塚 治 子

Forms of Heavy Metals in the Settling Matter from a Man-made Lake

Haruko OTSUKA

Abstract

Forms of heavy metals within settling matter collected about once a month for 18 months, at each depth of water in a productive man-made lake, were examined by selective extraction using hydroxylamine—acetic acid (HA), hydrogen peroxide (HO), and hydrofluoric acid—nitric acid—perchloric acid (HF).

The largest portion of the metals was extracted with HA except for Fe, of which more than 80% was with HF. The amount extracted with HO was relatively small except for Cu. These amounts varied seasonally, showing distinctive patterns among fractions or metals.

These results and relationships among parameters suggest that the most important form is “adsorbed or coprecipitated on organic matter and hydrous Fe/Mn oxides.” Zn, Ni, and Cd are more associated with organic matter and Mn oxides, whereas Cu is more associated with Fe and Mn oxides. In case of Cu, firm bonding to organic matter is also significant.

The sedimenting processes of metals were suggested to be closely related to the cyclic behaviors of organic matter, Fe, and Mn within the lake.

1. はじめに

天然水中の微量重金属元素は懸濁物質あるいは底泥中へと移行しやすいことが知られている。このような重金属元素の水中からの除去の機構については、化学的沈殿、水中微粒子との界面・コロイド化学的相互作用、生物による濃縮など物理化学的あるいは生物学的ないくつかの作用が考えられている (KRAUSKOPF, 1956; LELAND *et al.*, 1973; BREWER, 1975)。なかでも GOLDSCHMIDT (1937), GOLDBERG (1954), KRAUSKOPF (1956) らが指摘して以来、一般に、水中微粒子との界面・コロイド化学的相互作用、いわゆる収着反応 (吸着、共沈、イオン交換等) が重視されている。有機物 (腐植物質)、鉄・マンガン酸化物、粘土鉱物等を対象とした収着実験 (KRAUSKOPF, 1953; CHESTER, 1965; LOGANATHAN and BURAU, 1973; RASHID, 1974; GARDINER, 1974; MURRAY, 1975; GUY *et al.*, 1975) が多く試みられている。

一方、実際の環境水中では種々の要因に支配されるため、その過程は複雑、多様と考えられるが、このような環境水中での実測研究は Amazon・Yukon 川における輸送形態を研究した GIBBS (1973) の研究等を除くと比較的少ない。

半閉鎖水域である湖沼、貯水池等ではその底泥中に

しばしば高濃度の重金属元素が見い出されている。これらの湖沼、貯水池においては様ざまな外来生物質が流入するとともに、有機物の生産と分解等の固有の物質循環系もみられ、重金属元素の除去過程はそれらとも複雑に関連し合っていることが予想される。

本報告では、富栄養化した人造湖 (入鹿池、愛知県) を対象に、このような環境水中における重金属元素の除去過程について知見を得るため、新生沈殿物質中重金属元素の存在形態を化学分別を行ない検討した。

2. 研究水域

入鹿池は、愛知県北部丘陵地帯 (犬山市) に位置する、容積約 $15 \times 10^6 \text{ m}^3$ 、最大水深約 19.4 m、湖面積約 1.66 km^2 の灌漑用貯水池である。透明度は周域からの粘土分の供給も多いため約 2 m、pH は 6~7、導電率は 50~60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となっており、夏季には顕著な水温・化学成層の発達する富栄養湖に属している。

集水域 (約 32.5 km^2) の約 80% は丘陵樹林池であり、他は農耕地、宅地、観光施設、採石地等となっている。地質は主に新生代砂礫層、第三紀層および古生層からなるが、古生層の一部には花崗岩との接触変成によるホルンフェルス鉱床も分布している。このため流入水中には硫酸酸性の沢水もあり、量は少ないが湖への重金属元素の負荷源の一つとなっている。

3. 研究方法

3-1. 試料の採取

沈殿物の捕集は、岸からの距離約 300m の湖中央部（満水時水深約 14 m）において行なった。水中の各深度にポリエチレン製ロート（口径約 24 cm）に連結したフラスコ（容積約 200 ml）を設置し、これを約一ヵ月毎に回収した。回収時には各層の湖水も採取した。観測期間は 1975 年 2 月～1976 年 8 月である。

3-2. 化学分析

回収した沈殿物はフラスコ内の湖水とともに密封、冷温保存して持ち帰り、その日の内に遠心分離して大部分の水を除き、減圧乾燥した。通常このようにして得られた試料量は 0.5～1.0 g（乾重量）であった。これを軽く粉碎し、下記の方法に従って、重金属元素、有機態炭素・窒素を測定した。

重金属元素は、0.25 M 塩酸ヒドロキシルアミン-25%酢酸溶液（CHESTER and HUGHES, 1967）、30%過酸化水素水、およびフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸による逐次処理（PRESLEY, 1969）によって分別した。すなわち、試料 0.5～1.0 g にヒドロキシルアミン-酢酸溶液 40 ml を加え室温で 4 時間振とうする。デカンテーションしながら遠心分離し、溶出液を回収する。沈底した固形物にはついで過酸化水素水 30 ml を加熱しながら数回に分けて加え、反応を完了させる。先と同様に遠心分離して溶出液を回収し、固形物は最後にフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸で完全に分解する。各溶出液はガラス繊維濾紙（Whatman GF/F）で濾過した後、少量の硝酸を加え蒸発乾固し、再溶解して希塩酸溶液とする。重金属元素の定量は原子吸光法による。鉄、マンガン、銅、亜鉛は適宜希釈した溶液を直接噴霧し、ニッケル、カドミウム、鉛はジエチルジチオカルバミン酸錯体を酢酸 *n*-ブチルで抽出し、抽出溶媒相を噴霧した。再現性は溶出相、元素等によって異なるが、おおむね $\pm 15\%$ 以内であった。以上の各処理で溶出するとされる形態の概要を以下に示す（CHESTER and HUGHES, 1967; PRESLEY, 1969）。

塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液（以下 HA と略記）可溶部：炭酸塩、水酸化物、硫化物の一部等の弱酸可溶性塩類、鉄・マンガン酸化物、および吸着・イオン交換態のもの。

過酸化水素水（以下 HO と略記）可溶部：有機物中のもの、および硫化物。

フッ化水素酸-硝酸-過塩素酸（以下 HF と略記）可溶部：ケイ酸塩鉱物中のもの。

有機態炭素・窒素の測定は CHN コーダー（柳本 MT-2 型）によった。またこの測定後（900°C、10 分）の減量を灼熱減量とした。

酸性保存した湖水は、1～2 l を赤外ランプ下で濃縮後、硝酸-過塩素酸で分解処理し、希塩酸溶液とし

た。これについて、沈殿物の場合と同様に原子吸光法で重金属元素を測定した。

沈殿物中の濃度は沈殿物乾重量当りの濃度で表わした。また測定値の頻度分布はほぼ対数正規分布に従ったため、因子分析等の統計計算には主として対数変換値を用いた。なお今回の検討には豪雨による濁水の影響が予想された試料は入れなかった。

4. 結果と考察

4-1. 湖水中の重金属元素濃度

湖水中の鉄、マンガン以外の元素の濃度には顕著な季節変動はみられず、その平均濃度は Table 1 のようであった。人為汚染の少ない流入河川に比べるといずれも若干高目の値であり、先述のような沢水の影響が考えられるが、他の水域に比べて極端に高い値はみられない。

Table 1. Metal concentrations in waters from Lake Iruka (Feb. 1975-Aug. 1976).

Element	Number of observation	$\mu\text{g/l}$		
		Minimum	Maximum	Mean
Cu	69	2.4	33.0	4.8
Zn	69	9.5	72.0	34.0
Ni	42	1.4	8.0	3.8
Cd	42	0.15	0.83	0.39
Pb	42	0.21	0.40	0.30

鉄、マンガンの濃度には、過去の観測結果（大塚・古田, 1974）とも一致して、溶存酸素量に対応した顕著な季節変動が認められた。すなわち溶存酸素量が飽和状態に近い夏季停滞期の表水層中や冬季全循環期には総濃度で鉄 0.07～0.25 mg/l、マンガン 0.02～0.13 mg/l であるが、貧酸素状態の卓越する夏季停滞期の深水層中では、鉄は二価イオン（ジピリジル比色法による）として最高 3.4 mg/l、マンガンは溶存態（0.45 μm メンブランフィルター通過量）として最高 2.2 mg/l が観測された。

4-2. 沈殿物中の重金属元素濃度

(1) 各フラクションにおける平均濃度と溶出率

沈殿物中重金属元素の各フラクションにおける平均濃度を、後述のように高濃度を含む 10 月～11 月の試料を除いたものについて算出し、Table 2 に示す。総濃度はそれぞれ、鉄 32.2 mg/g、マンガン 2.63 mg/g、銅 283 $\mu\text{g/g}$ 、亜鉛 701 $\mu\text{g/g}$ 、ニッケル 94.8 $\mu\text{g/g}$ 、カドミウム 9.48 $\mu\text{g/g}$ 、鉛 48.0 $\mu\text{g/g}$ であった。このうち各フラクション中濃度の占める割合（溶出率）は、概略以下のようにになっている。すなわち、鉄は HF 可溶部が 80% 以上を占め最も多いが、他の元素はいずれも HA 可溶部が最も多く総濃度の 50～90% を占める。特にその率はマンガン、カドミウムで高く、

Table 2. Average metal concentrations in three separated phases of settling matter from Lake Iruka (Feb. 1975-Aug. 1976).

Phase		Fe mg/g	Mn mg/g	Cu μg/g	Zn μg/g	Ni μg/g	Cd μg/g	Pb μg/g
0.25M NH ₂ OH HCl in 25% AcOH sol. (n=44)	$\bar{x}g$	4.82	2.25	136	432	46.2	8.33	25.3
	sg	1.71	1.64	1.59	1.76	2.40	1.85	1.27
30% H ₂ O ₂ sol. (n=44)	$\bar{x}g$	0.54	0.10	79.7	88.6	16.3	0.68	1.49
	sg	3.32	1.70	1.71	1.80	1.90	2.00	2.88
HNO ₃ , HF and HClO sol. (n=46)	$\bar{x}g$	26.8	0.28	70.4	180	32.3	0.47	21.2
	sg	1.31	1.40	1.44	1.32	1.36	1.65	1.65
Total element concentration		32.2	2.63	285	701	94.8	9.48	48.0

n=number of samples, $\bar{x}g$ =geometric mean, sg=geometric standard deviation.

80～90%に達している。また、ついで溶出率が多いのは一般に HF 処理であり、HO 可溶部は銅の約30%を除くと概して少ない。鉄を除くと溶出率の順位はおおむね HA ≧ HF > HO となっている。

ところで液-固相間の物質の局在性を示す指標の一つに分配係数があるが、HA および HO 可溶の各元素の湖水中濃度 (Table 1) との比 ($\times 10^3$) は次のようになっている。

	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb
HA	28	12	12	21	84
HO	17	2.6	4.3	1.7	5.0

HA 可溶の各元素とともに HO 可溶の銅が比較的高い存在比を示している。

(2) 濃度の季節変動

各フラクション中の濃度にはそれぞれ湖水の季節循環に対応した特徴的な変化が認められた。試料を大きく、夏季停滞期 (4月～9月) の表水層 (通常は水面下4mまで) と深水層、また秋季部分循環期 (10月～11月、ただし HA 可溶部の濃度の増加が特徴的な上層の3試料のみをとった、Fig. 1) と冬季全循環期 (12月～3月) のものに分け、それぞれにおける平均濃度をフラクション毎に整理して Table 3 に、同様に有機性成分について Table 4 に示す。

沈殿物中の有機態炭素・窒素含量、灼熱減量はいずれも夏季停滞期の表水層中で多く、冬季循環期に少なくなっている (Table 4)。このような湖水の季節循環に対応した有機性成分量の変化は過去に西条ら (1954) が中沼で観測したものともほぼ同様であり、主として湖内における藻類の生産とその分解過程を反映すると考えられる。

各フラクションにおける重金属元素濃度の変化は概略以下のようなものである (濃度差の有意水準は5%とした)。

HA 可溶部：元素によって異なっている。鉄の濃度は夏季停滞期の表水層中で低く、夏季停滞期の深水層

中や秋季部分循環期に高い。またマンガン、亜鉛、ニッケル、カドミウムの濃度は夏季停滞期の深水層中や冬季全循環期に低く、停滞期の表水層中、および秋季部分循環期に高くなっている。銅もやはり秋季に高濃度を示すが、他の時期には濃度差が少ない。また鉛は全期を通じて濃度差が少なくなっている。これらの分布変化の一部を Fig. 1 に示した。特に10月～11月における鉄、マンガンの濃度の増加が顕著である。

HO 可溶部：HA 可溶部に比べると濃度差が小さくバラツキが大きい。大部分の元素の濃度が冬季に比べて夏季、特にその表水層中で高くなる傾向を示している。

HF 可溶部：濃度差は大きくないが、大半の元素の濃度が夏季停滞期の表水層中で低く、冬季循環期に高くなっている。

4-3. 濃度相関と因子分析

以上のような濃度変動について成分相互の相関関係を整理考察するため因子分析 (BMD computer programs, 1964) を行なった。計算結果から、相関係数行列、累積寄与率が70～80%となる範囲の因子、絶対値で0.4以上の因子負荷量をフラクション毎にまとめ Table 5～7 に示す。なお HA 可溶部のみは濃度変化の動向から成層期 (4月～9月) と、10月～11月を含む循環期 (10月～3月) に分けて計算した。

HA 可溶部：(a) 成層期 (Table 5a) 第一因子にはマンガン、炭素とともに亜鉛、ニッケル、カドミウムが、また第二因子には鉄とともに銅、鉛が大きな負荷を示す。このことから元素によって分布はほぼ二分され、前記の元素はマンガン、炭素と、また後記の元素は鉄とそれぞれ対応した分布変化を示していることがわかる。(b) 循環期 (Table 5b) 鉛はやや小さいがほぼ全元素が鉄、マンガン、炭素とともに第一因子に大きな負荷を示す。これは、Fig. 1 にもみられるようにこの間の炭素量の変化はそれほど大きくないので、主として各元素の分布が10月～11月に顕著な濃

Table 3. Variations in average metal concentrations in three separated phases of settling matter from Lake Iruka, among some divided seasons.

Phase/Period*		Fe mg/g	Mn mg/g	Cu μg/g	Zn μg/g	Ni μg/g	Cd μg/g	Pb μg/g
0.25M NH ₂ OH HCl in 25% AcOH soluble								
E (n=11)	$\bar{x}g$	2.97	3.55	128	977	116	17.7	24.4
	sg	1.93	1.65	2.25	1.42	2.02	1.69	1.49
H (n=19)	$\bar{x}g$	5.72	1.87	140	319	43.2	6.33	24.8
	sg	1.55	1.36	1.37	1.37	2.10	1.49	1.25
C (n=12)	$\bar{x}g$	5.57	1.97	139	311	22.1	6.44	26.0
	sg	1.22	1.63	1.22	1.21	1.31	1.17	1.09
A (n=3)	$\bar{x}g$	10.6	9.38	336	736	152	15.4	28.6
30% H ₂ O ₂ soluble								
E (n=10)	$\bar{x}g$	0.76	0.094	104	134	26.2	1.73	4.72
	sg	3.23	1.75	1.74	2.53	2.62	1.45	2.18
H (n=17)	$\bar{x}g$	0.83	0.086	84.5	84.1	14.2	0.62	1.80
	sg	3.63	1.55	1.74	1.54	1.61	1.58	2.74
C (n=18)	$\bar{x}g$	0.27	0.111	63.3	70.4	13.4	0.43	0.70
	sg	2.31	1.93	1.56	1.42	1.57	1.60	1.71
A (n=3)	$\bar{x}g$	0.81	0.258	117	108	28.3	0.99	1.27
HNO ₃ , HF and HClO ₄ soluble								
E (n=11)	$\bar{x}g$	19.4	0.188	50.1	173	23.2	0.55	18.2
	sg	1.40	1.51	1.80	1.59	1.46	1.76	1.36
H (n=14)	$\bar{x}g$	27.3	0.265	76.1	182	31.9	0.44	20.1
	sg	1.21	1.12	1.19	1.28	1.19	1.53	1.18
C (n=21)	$\bar{x}g$	31.4	0.347	79.9	181	38.8	0.42	22.8
	sg	1.06	1.18	1.16	1.17	1.16	1.45	1.15
A (n=3)	$\bar{x}g$	30.3	0.241	87.0	173	37.0	0.71	19.5
Total element concentration								
E		23.1	3.83	282	1280	165	20.0	47.3
H		33.9	2.22	301	585	89.3	7.39	46.7
C		37.2	2.48	282	562	74.4	7.30	49.5
A		41.7	9.88	540	1020	217	17.1	49.4

n=number of samples, $\bar{x}g$ =geometric mean, sg=geometric standard deviation.

* E: epilimnion, and H: hypolimnion in stagnation period (Apr.-Sept. 1975; Apr.-Aug. 1976), C: in circulation period (Dec. 1975-Mar. 1976), A: in upper layer at autumnal overturn (Oct.-Nov. 1975)

度の増加をみせる鉄，マンガンに対応することを示すと考えられる。

HO 可溶部 (Table 6) : 寄与率はあまり高くないが，第一因子には炭素とともに，マンガンを除く大部分の元素が大きな負荷を示す。各元素ともほぼ炭素と同様の濃度変化を示していることがわかる。

HF 可溶部 (Table 7) : 第一因子には鉄，マンガン，銅，ニッケル，鉛が正の，また灼熱減量が負の大きな負荷を示す。大部分の元素が有機性成分とはほぼ逆の分布変化を示している。

4-4. 重金属元素の存在形態

以上の観測結果に基づいて各元素の存在形態を考察した。

(1) HA 可溶部

熱力学的計算によると湖水中の各元素の濃度 (Table 1) は炭酸塩，水酸化物あるいは硫化物等の飽和溶解度 (SILLÉN and MARTELL, 1964) 以下となっており，今回の沈殿物中にはこれらの弱酸可溶性塩類はあまり多くないことが推定できる。また因子分析の結果にもみられるように溶出した各元素の分布は，

Table 4. Average contents of organic parameters of settling matter from Lake Iruka during stagnation and circulation period (Feb. 1975-Aug. 1976).

Period*	Number of samples		Loss on ignition %	C %	N %
Stagnation period					
Epilimnion	11	$\bar{x}g$	30.1	11.0	1.85
		sg	1.19	1.29	1.43
Hypolimnion	19	$\bar{x}g$	19.7	5.55	0.80
		sg	1.16	1.30	1.40
Circulation period					
	18	$\bar{x}g$	15.6	3.50	0.47
		sg	1.05	1.08	1.08
Whole sample	42	$\bar{x}g$	20.6	5.82	0.76
		sg	1.14	1.24	1.33

$\bar{x}g$ =geometric mean, sg =geometric standard deviation.

*same as in Table 3. except that the period of autumnal overturn is included in circulation period.

Fig. 1. Time variations in concentrations of hydroxylamine-acetic acid soluble metals, content of organic carbon and C/N in settling matter from Lake Iruka.

元素, 季節による差はあるもののいずれも鉄やマンガン, あるいは炭素と対応する傾向が強いことから, これらは主として鉄・マンガン酸化物や有機物に保持された収着態のものと考えられる。

元素, 季節による鉄, マンガン, 炭素との対応の差は, 収着の主要な担体がそれぞれ異なることを暗示し

ている。

成層期には, 亜鉛, ニッケル, カドミウムは炭素, マンガンと, また銅, 鉛は鉄とそれぞれ分布が対応する傾向が強く (Table 5a), 前者の場合は有機物あるいはマンガン水和酸化物, また後者の場合は水和酸化鉄への収着態が多いことを暗示している。一方循環期

Table 5a. Correlations and factor analysis for hydroxylamine—acetic acid soluble metals in settling matter from Lake Iruka, during stagnation period (n=30).

Correlation coefficient							
Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	C
	−0.27	0.71	−0.62	−0.28	−0.41	0.53	−0.67
		0.27	0.62	0.58	0.80	0.13	0.47
			−0.23	0.02	0.07	0.43	−0.35
				0.62	0.82	−0.10	0.89
					0.74	0.16	0.51
						0.11	0.67
							−0.17
							C
Factor analysis							
Lodings (higher than 0.4 in absolute)							
Factor 1 (51.2)*		Factor 2 (27.1)*		Factor 3 (8.3)*			
Zn	0.94	Cu	0.84	Pb	0.59		
Ni	0.74	Pb	0.75				
Cd	0.89	Fe	0.63				
Mn	0.72	Mn	0.48				
C	0.88						
Fe	−0.71	*():percentage of variation accounted for by each factor					

Data analyzed are all in logarithmic form.

Table 5b. Correlations and factor analysis for hydroxylamine—acetic acid soluble metals in settling matter from Lake Iruka, during circulation period (n=21).

Correlation coefficient								
Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	C	
	0.73	0.79	0.45	0.73	0.45	0.14	0.35	Fe
		0.92	0.85	0.92	0.83	0.53	0.65	Mn
			0.73	0.86	0.70	0.39	0.57	Cu
				0.91	0.90	0.59	0.74	Zn
					0.78	0.52	0.77	Ni
						0.46	0.46	Cd
							0.52	Pb
								C
Factor analysis								
Lodings (higher than 0.4 in absolute)								
Factor 1 (71.0)*		Factor 2 (13.0)*						
Fe	0.70	Pb	0.63					
Mn	0.97	Fe	−0.63					
Cu	0.90							
Zn	0.93							
Ni	0.97	*(): percentage of variation accounted for by each factor						
Cd	0.85							
Pb	0.60							
C	0.75							

Data analyzed are all in logarithmic form.

Table 6. Correlations and factor analysis for hydrogen peroxide soluble metals in settling matter from Lake Iruka (n=44).

Correlation coefficient								
Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	C	
	0.35	0.61	0.61	0.54	0.47	0.81	0.42	Fe
		0.53	0.53	0.60	0.32	0.10	-0.01	Mn
			0.55	0.69	0.60	0.51	0.43	Cu
				0.71	0.68	0.55	0.51	Zn
					0.64	0.54	0.43	Ni
						0.63	0.85	Cd
							0.66	Pb
								C
Factor analysis								
Loadings (higher than 0.4 in absolute)								
Factor 1 (62.1)*		Factor 2 (15.1)*			Factor 3 (8.3)*			
Fe	0.80	Mn	0.72		Cd	0.53		
Mn	0.60	Pb	-0.58		Fe	-0.45		
Cu	0.82							
Zn	0.85							
Ni	0.86							
Cd	0.80							
Pb	0.77							
C	0.71							
*(): percentage of variation accounted for by each factor								

*(): percentage of variation accounted for by each factor

Data analyzed are all in logarithmic form.

Table 7. Correlations and factor analysis for hydrofluoric acid—nitric acid—perchloric acid soluble metals in settling matter from Lake Iruka (n=46).

Correlation coefficient							
Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Ig. loss
	0.87	0.81	0.28	0.69	-0.34	0.42	-0.70
		0.81	0.45	0.76	-0.25	0.48	-0.75
			0.43	0.71	-0.06	0.47	-0.50
				0.24	0.15	0.31	-0.30
					-0.15	0.65	-0.62
						0.05	0.43
							-0.49

*(): percentage of variation accounted for by each factor

Data analyzed are all in logarithmic form.

には、各元素とも10月～11月に顕著な濃度の増加をみせる鉄、マンガンと分布が対応する傾向が強い (Table 5b) が、この10月～11月における鉄、マンガンの増加は主として夏季停滞期の深水層中に集積していた二価鉄、マンガンイオンが湖水の循環に伴う酸素との接触によって酸化沈殿した結果とみられることから、これに対応する各元素の分布は鉄・マンガン酸化物による scavenge 現象を示すと考えられる。以下に元素毎にこれらの担体との関係を検討してみた。

亜鉛・ニッケル・カドミウム

上記3元素は相互に類似した濃度変動を示しており、その分布は年間を通じてみると炭素やマンガンと対応する傾向が強い。Fig. 2, 3に亜鉛を例にとり、炭素、マンガンとの関係を示す。これによるといずれの場合も成層期と循環期は不連続な分布関係を示し、成層期は炭素と良い対応を示すが、循環期には炭素に対する亜鉛の存在率が高くなりむしろマンガンと良い対応を示す。このことからこれらの元素の保持には有機物とマンガン水和酸化物が、その寄与率を季節的に変えながら共に関与していることが考えられる。次に、各元素の濃度 (M_{HA} , $\mu\text{g/g}$) を目的変数、鉄、マンガンの濃度 (Fe_{HA} , Mn_{HA} , mg/g), 炭素量 (C , %) を選択変数とするステップワイズ重回帰分析 (BMD computer programs, 1964) を行なった結果を以下

Fig. 2. Contents of organic carbon vs. concentrations of hydroxylamine—acetic acid soluble zinc in settling matter from Lake Iruka, during stagnation (○) and circulation (●) period.

Fig. 3. Concentrations of manganese vs. zinc in hydroxylamine—acetic acid soluble phase of settling matter from Lake Iruka, during stagnation (○) and circulation (●) period.

に示す。

	β_0	β_1	β_2	r
Zn	-153.	50.4	81.7	0.897
Ni	-43.6	15.5	11.1	0.649
Cd	-2.66	1.80	1.17	0.780

ここで、 $[M_{HA}] = \beta_0 + \beta_1 [Mn_{HA}] + \beta_2 [C]$, r は重回帰係数、試料数は51である。

ニッケルの相関性がやや低いが、説明変数にはいずれもマンガンの濃度と炭素量が選ばれている。また β_1 , β_2 に示される各元素の存在率はマンガンに対して 0.9～42 mM/M, 炭素に対して 0.001～0.13 mM/g であり、これらは概観した限り既報のマンガン水和酸化物 (LOGANATHAN and BURAU, 1973; GUY *et al.*, 1975; MURRAY, 1975), 有機物 (腐植物質) (GUY *et al.*, 1975; RASHID, 1974) に対する収着実験にみられる値の範囲内にある。これらのことから、亜鉛、ニッケル、カドミウムについては主として有機物とマンガン水和酸化物に保持されており、その関係は β_0 が負になるため更に検討の余地はあるが、おおむね上記の回帰式に近似されていると考えられる。Fig. 4に、マンガン濃度と炭素量の分散図上に β_2/β_1 の比をプロットした結果を示す。これによると、一般に成層期は有機物、また循環期はマンガン水和酸化物に保持される率が高いが、亜鉛は循環期においても有機物に保持さ

Fig. 4. Contents of organic carbon vs. concentrations of hydroxylamine—acetic acid soluble manganese in settling matter from Lake Iruka, with Mn/C ratios (straight lines) in which contributions of organic matter and Mn oxide to holding metals were expected to be equal from regressions (see text).

れる率が高く、より有機物への親和性が強い傾向がうかがえる。

銅

銅は年間を通じてみると炭素とはほとんど対応を示さず、鉄やマンガンと対応する傾向が強い。Fig. 5, 6に鉄およびマンガンの関係を示す。鉄とはバラツキも大きいが一単一の回帰式に近似されるような関係を示し、一方マンガンとは、循環期に限れば鉄とよりも良い対応を示す。これらの図からは鉄、マンガンの相互の関係があまり明かではないが、成層期における因子分析の結果 (Table 5a), 第二因子に鉄とともにマンガンが一定の負荷を示し、成層期においてもマンガン水和酸化物の関与が示唆されていること等も考慮すると、銅の保持に水和酸化鉄の外、マンガン水和酸化物も関与していることはほぼ確かと考えられる。先と同様ステップワイズ重回帰分析を行なった結果を以下に示す。

$$[\text{Cu}_{\text{HA}}] = 42.3 + 10.9 [\text{Fe}_{\text{HA}}] + 19.6 [\text{Mn}_{\text{HA}}]$$

$$r = 0.813$$

説明変数には鉄とマンガンの濃度が選ばれている。また式中の鉄、マンガンに対する銅の存在率はそれぞれ

Fig. 5. Concentrations of iron vs. copper in hydroxylamine—acetic acid soluble phase of settling matter from Lake Iruka, during stagnation (○) and circulation (●) period.

Fig. 6. Concentrations of manganese vs. copper in hydroxylamine—acetic acid soluble phase of settling matter from Lake Iruka, during stagnation (○) and circulation (●) period.

れ, 9.6 mM/M, 17 mM/M であり, これらは先の場合とも同様, ほぼ水和酸化鉄, マンガン水和酸化物の収着能 (KRAUSKOPF, 1956; STUMM and MORGAN, 1970; LOGANATHAN and BURAU, 1973; GUY *et al.*, 1975; MURRAY, 1975) の範囲内にある。これらのことから銅については主として水和酸化鉄とマンガン水和酸化物に保持されていると考えられる。またその関係は上記の回帰式におおむね近似されている可能性が強いが, 上述のように鉄, マンガンとの相互の関係が具体的にはあまり明らかでないことから, 今後他の方法による検証も必要である。また湖水の季節循環に呼応した時どきの湖水の理化学的性状や鉄・マンガン酸化物の生成状態などとの関連からも検討を加えていく必要がある。

以上, 主に収着態と考えられる HA 可溶の各元素のうち, 亜鉛, ニッケル, カドミウムは主として有機物とマンガン水和酸化物, また銅は主として水和酸化鉄とマンガン水和酸化物に保持されていると考えられる。なお分布変化に特徴が少ない鉛については今回詳しい検討は行なわなかった。

(2) HO 可溶部

既述のように今回の沈殿物中に硫化物が多く含まれる可能性は少ない。また因子分析の結果 (Table 6) にもみられるように溶出した各元素はおおむね炭素と対応した分布変化を示していることから, これらは主として有機物中のものあるいは有機物と強く結合したものと考えられる。

ところで銅はこのフラクションでの溶出率が比較的高く, その湖水中濃度に対する比も他の元素に比べて高い傾向を示していた。Table 8 に試みに, 平均濃度 (Table 2) について, 沈殿物中有機物の起源の一つに考えられるプランクトンの 2, 3 の分析例と, 炭素単位重量当りの濃度で比較した結果を示す。この場合もほぼ同様の濃度レベルを示す鉄, マンガン, 亜鉛, ニッケルに対し, 銅は相対的に沈殿物中存在率が高い傾向を示し, 銅は生物濃縮以外の何らかの機作で有機物に選択的に保持されていることが考えられる。RASHID (1974) は土壌腐植物質への収着実験におい

て, 一担収着された銅が他の元素ほどにはイオン交換されないことを示している。したがって上記のような銅の高い存在率もこれらの収着過程における銅と有機物との相互作用の強さによって説明できる可能性があるが, 確かなことはわかっていない。

(3) HF 可溶部

HF 可溶の各元素は主として造岩ケイ酸塩鉱物中のものと考えて良く, このことは溶出した各元素が有機性成分とはほぼ逆の分布変化を示す (Table 7) ことから裏付けられる。またその濃度も砂岩, 頁岩等堆積岩中の値 (BOWEN, 1966) に近く, 周域の地質環境ともほぼ一致している。

以上の検討結果を平均濃度 (Table 2) について概括した結果 (%) を以下に示す。なお HA 可溶部のうちわけは先の回帰式から概算した。

	Cu	Zn	Ni	Cd
収着態				
マンガン水和酸化物	15	12	17	33
水和酸化鉄	18	...	...	...
有機物	...	50	32	55
有機物と強く結合	28	13	17	7
造岩鉱物中, その他	39	26	34	5

このように今回の沈殿物中では有機物, 鉄・マンガン酸化物に保持された収着態のものが多い。このことは緒言で紹介したような収着現象に関する指摘を裏付けており, 同時にその中で果す有機物, 鉄・マンガン酸化物の役割の重要性を示す結果となっている。またこれらは, 環境条件の大きな違いにも係わらず, Amazon・Yukon 川における GIBBS (1973) の観測結果と近いものともなっている。一方, 元素による挙動の違いも示している。すなわち, マンガン水和酸化物への収着態を除くと, 亜鉛, ニッケル, カドミウムは有機物への収着態が多いのに対し, 銅は水和酸化鉄への収着態が多い。また銅は有機物に脱着困難な形態で保持される率も他の元素に比べ高い。この機構の解明は今後の興味ある課題の一つに考えられるが, 背景には, 元素・担体による物理化学的性質や収着特性の違い, また湖内における元素-担体間の競合作用など複合したいくつかの要因が考えられる。

Table 8. Comparison of metal concentrations in hydrogen peroxide soluble phases of settling matter and those in some planktons from Lake Iruka (in per g of carbon).

Sample	Fe mg/g	Mn mg/g	Cu μg/g	Zn μg/g	Ni μg/g
Phytoplankton (July 1976)	18.4	3.44	260	1100	290
Zooplankton (June 1976)	9.56	0.56	210	760	140
Zooplankton (Dec. 1976)	6.93	0.68	290	560	150
Settling matter, digested with 30% H ₂ O ₂ (mean of 44 samples)	9.24	1.72	1370	1530	280

以上のように沈殿物中重金属元素の分別定量結果は、有機物、鉄・マンガン酸化物との結合態が多いことを示し、湖内における重金属元素の除去過程は、既述の各フラクション中濃度の変化、特にHA可溶部のそれにもうかがえるように、有機物、鉄、マンガンの物質循環系とも密接に関係していることが指摘できる。これらの寄与を定量的に把握するためには、更に、湖内外の重金属元素の収支の解明とともに、沈殿物に及ぼす出水や底泥の舞い上りの影響、また捕集期間中の沈殿物の変化等について検討が必要である。

5. 摘 要

富栄養化した人造湖（入鹿池，愛知県）を対象に新生沈殿物中重金属元素の存在形態を化学分別を行ない検討した。

捕集期間約一カ月の沈殿物を周年的に求め、塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液（HA），過酸化水素水（HO），フッ化水素酸-硝酸-過塩素酸（HF）の逐次処理によって分別した結果、平均値についてみると、鉄を除く各元素のそれぞれ、50～90%がHA，2～30%がHO，また5～45%がHFで溶出した。鉄は80%以上がHF可溶であった。

HA可溶部は濃度変動の炭素，マンガン，鉄との対応から主として有機物や鉄・マンガン酸化物への収着態と推定された。このうち亜鉛，ニッケル，カドミウムの濃度は有機態炭素量とマンガン濃度，また銅の濃度は鉄とマンガンの濃度を変数とする重回帰式によって近似でき、平均値についてみると、前者の元素の30～50%が有機物，10～30%がマンガン水和酸化物，また銅の約20%が水和酸化鉄，約15%がマンガン水和酸化物への収着態と推定された。HO可溶部は有機態炭素との対応から主として有機物中のものと推定された。銅はこのフラクション中での存在率が高く（約30%），有機物に選択的に保持されていることが考えられた。

有機物，鉄・マンガン酸化物に結合した重金属元素が多く，湖内における重金属元素の除去過程は，有機物，鉄，マンガンの季節サイクルとも密接に関係していることが推察された。

謝 辞

本研究を実施するに当り多大な御援助を頂いた愛知県公害調査センター古田正次技師，並びに水質第一科の皆様へ深謝します。また本稿をまとめるに当り，御助言と御校閲を頂いた名古屋大学水圏科学研究所西条八束教授に感謝の意を表します。

文 献

- BOWEN, H. J. M. (1966) : *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press.
- BREWER, P. G. (1975) : Minor elements in sea water, p. 415-496. In: J. P. RILEY and G. SKIRROW (ed.), *Chemical Oceanography*, Vol. 1. Academic Press.
- CHESTER, R. (1965) : Adsorption of zinc and cobalt on illite in sea-water. *Nature*, 206: 884-886.
- CHESTER, R. and M. J. HUGHES (1967) : A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals, and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, 2: 249-262.
- DIXON, W. J. (ed.) Biomedical Computer Programs (1964) : Health Sciences Computing Facility, Univ. California.
- GARDINER, J. (1974) : The chemistry of cadmium in natural water II. The adsorption of cadmium on river muds and naturally occurring solids. *Water Res.*, 8: 157-164.
- GIBBS, R. J. (1973) : Mechanism of trace metal transport in rivers. *Science*, 180: 71-73.
- GOLDBERG, E. D. (1954) : Marine geochemistry I. Chemical scavengers of the sea. *J. Geol.*, 62: 112-153.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1937) : The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.*, 1937: 665-672.
- GUY, R. D., C. L. CHAKRABARTI and L. L. SCHRAMM (1975) : The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter. *Can. J. Chem.*, 53: 661-669.
- KRAUSKOPF, K. B. (1955) : Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9: 1-32B.
- LELAND, H. V., S. S. SHUKLA and N. F. SHIMP (1973) : Factors affecting distribution of lead and other trace elements in sediments in southern Lake Michigan, p. 89-129. In: P. C. SINGER (ed.), *Trace Metals and Metal-Organic Interactions*. Ann Arbor Sci.
- LOGANATHAN, P. and R. G. BURAU (1973) Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1277-1293.
- MURRAY, J. W. (1975) : The interaction of cobalt with hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 635-647.
- 大塚治子・古田正次 (1974) : 入鹿池における水温成層と鉄・マンガンの垂直分布季節変化。愛知県公害調査センター所報，2: 83-91.
- PRESLEY, M. A. (1969) : *Chemistry of Interstitial Water from Marine Sediments*. Ph. D. Thesis, Univ. California.
- RASHID, M. A. (1974) : Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids. *Chem. Geol.*, 13: 115-123.

西条八束・辻本 昭・市村俊英・高田和男 (1954) : 湖底堆積物の研究 (第 2 報)——茨城県中沼の新生沈殿物——. 地理学評論, 27, 2 号: 69-76.

SILLÉN, L. G. and A. E. MARTELL (1964) : *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. Marcel Dekker.

STUMM, M. and J. J. MORGAN (1970) : *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience.

(著者: 大塚治子, 愛知県公害調査センター, 名古屋市北区辻町; Haruko OTSUKA, Aichi Environmental Research Center, Tsuji-machi, Kita-ku, Nagoya 462)

1980 年 7 月 30 日 受理