Note

底泥中の銅の再溶出に及ぼす水中有機物の影響の銅(II) 錯化容量による推定

内山征洋・赤岩英夫

Effects of Organic Materials in Water on the Desorption of Copper from Bottom Muds as Inferred from Copper (II) Complexing Capacity

Masahiro UCHIYAMA and Hideo AKAIWA

Abstract

There are numerous organic materials in natural water which might play an important role in desorbing metals from bottom muds. However, only a few materials, such as humic acid, EDTA and nitrilotriacetic acid have so far been studied. Some indices of organic materials which can remove metals from bottom muds are needed. In this report, copper (II) complexing capacity (CuCC) measured by the back extraction method was proposed as an index for evaluating the effect of organic materials on the desorption of metals from bottom muds.

Key words : Desorption of metals, Bottom muds, Copper (II) complexing capacity.

1. 緒 言

底泥にいったん蓄積された重金属が再び水相へ移動する要因としては、水流、攪はんなどによる底泥粒子の水相への拡散に代表される物理的なもの、あるいは底泥ないしは水相の雰囲気の変化による底泥からの溶出のような化学的なもの、更には、生物を介して水相への移動などが考えられるが、これらの要因が単独で作用するのではなく相互に関連し合い、その機構はかなり複雑なものであろう。これらのうち、化学的な要因に関する従来の報告をまとめたもの(日本水質汚濁協会, 1985)によれば、ひ素に関し、底泥ないしは水相の雰囲気の変化に伴う再溶出について比較的よく検討されていることがわかる。化学的要因のうち、水中に存在する有機物の影響については、JACKSON and SKIPPEN (1978) は、フミン酸が底泥からの金属の再溶出に影響を与えることを報告し、KOSTA ら (1978) は、トリポリリン酸およびEDTAの影響、またBANAT ら (1974) はニトロロ三酢酸の影響に関して実験している。しかしながらこれらはいずれも、特定の試薬を用いた実験にすぎず、実際の環境中でおこる現象からはかけ離れているといわざるを得ない。

ところで、環境水中の金属の溶存状態を検討する中

で、錯化容量の概念が導入されてきた(DAVY *et al.*, 1973; SHUMAN and WOODWARD, 1973)。天然水の金属錯化容量の測定法については、すでに総説がある(HART, 1981; NEUBECKER and ALLEN, 1983)。著者らは、これまでに報告されている方法が、多数の試料水を迅速に処理するには適当でないことを考慮し、簡便かつ迅速に銅(II)錯化容量(CuCC)を測定し得る方法として、キレート抽出系での逆抽出を利用する方法を開発、報告し、(AKAIWA *et al.*, 1986; 赤岩ら、投稿中)天然水のCuCCの検討を行なってきた(内山ら、投稿中)。

先に述べたように、底泥中の重金属の水相への再溶出に際しての水中有機物の影響に関しては、ある特定の物質の影響をみるに止まっていた。これは一つには、底泥中の重金属の水相への再溶出に関与する有機物は、多種多様であると考えられるが、それを総合的に評価しうる指標が見出せなかったことによるものと考えられる。著者らは、CuCCが、このような指標に成り得るものと考え、その可能性について検討を行なった。

2. 実験方法

2-1. 銅(II)錯化容量, CuCCの測定

ビス(ベンゾイルトリフルオロアセトナト)銅(II)

{Cu(bfa)₂} による逆抽出法 (AKAIWA *et al.*, 1986) を用いて測定した。概要は、次のとおりである。

ミリポア HA フィルター (孔径 0.45 μm) でろ過した試料水 20.0 cm³ を 100 cm³ スキープ形分液ロートにとり、これに、 $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cu(bfa)}_2$ のベンゼン溶液 20.0 cm³ を加えて 30 分間振り混ぜた。静置して分相した後、水相を 5 C ろ紙でろ過し、ろ液中の銅 (II) 濃度を、原子吸光分析法により測定した。試水の CuCC は

$\text{CuCC} = \text{試水へ逆抽出された銅 (II) 濃度}$

と定義する。

2-2. 底泥について

底泥試料として、次の二種類を使用した。一つは、渡良瀬川の上、中、下流において採取し風乾後、それぞれを同量ずつ混ぜ、ボールミルにて粉碎混合したものであり、もう一つは、多摩川 (丸子橋付近) の底泥を渡良瀬川の底泥と同様に処理したものである。それぞれの底泥の銅の形態別の含有量を Table 1 に示した。底泥重金属の抽出剤の相違による分別定量については種々の方法があるが、ここでは、伊藤 (1982) の方法を参考にして、(1)イオン交換により溶解するもの (0.1 M 酢酸緩衝液-pH 5.0)、(2)キレート生成により溶解するもの (5×10^{-2} M EDTA 溶液)、(3)酸により溶解するもの (0.1 M 塩酸) の 3 種について測定した。

蓋つきのポリエチレン製遠心管に試料底泥 3.0 g をとり、各抽出剤 50 cm³ を加え、時々振り混ぜて 20°C で、3 日間抽出した後、遠心分離後、上澄水中の銅濃度を測定した。銅濃度の測定は、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム-メチルイソブチルケトン (DDTC-MIBK) 抽出後、原子吸光分析法で行なった。

2-3. 抽出実験

試料底泥 3.0 g を 200 cm³ 蓋つきポリエチレン製遠心管にとり、試料水をミリポア HA フィルター (孔径 0.45 μm) でろ過したろ液 50 cm³ を加え、蓋をした後、20°C 恒温槽に入れ、時々振り混ぜを行なった。一定時間後、遠心分離を行ない、上澄中の銅濃度の測定を行なった。銅濃度の測定は、DDTC-MIBK 抽出後、原子吸光分析法で行なった。

一方、試料水をミリポア HA フィルターでろ過したろ液の一部をとり、逆抽出法により CuCC の測定を行なった。なお、抽出実験はすべて三回繰返し行なった

が、いずれも再現性は良好であった (変動係数: 1~5%)。

3. 結果および考察

Figure 1 に抽出時間と銅抽出量 (3 回繰返しの平均値) の関係を示した。渡良瀬川および多摩川底泥について、いずれも下水処理場の流入水を用いて抽出時間の検討を行なった。ただし、両実験に用いた下水処理場流入水は同一でなく、その CuCC は渡良瀬川底泥による実験の場合が $4.9 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であり、多摩川底泥による実験の場合は $5.2 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であった。図より、この条件においては、短時間で銅の抽出量は平衡に達し、抽出時間が 24 時間程度までは一定であり、以後、減少することがわかる。このことから、本実験における抽出時間を 24 時間とした。

Figure 2 は、CuCC の異なる種々の水を用いて、渡良瀬川および多摩川の底泥からの銅の抽出量を検討した結果である。

リン酸酸性一過硫酸カリウムにより 2 回蒸溜する方

Fig. 1. The relationship between the extraction time and the amount of extracted copper.

○: muds of Watarase River.

CuCC of the extracting water $4.9 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

●: muds of Tama River

CuCC of the extracting water $5.2 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Table 1. Content of various forms of copper in bottom mud samples.

Leaching solution	Copper extracted, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry mud			Ignition loss (%)
	0.1 M sodium acetate solution (pH 5.0)	5×10^{-2} M EDTA solution (pH 4.8)	0.1 M HCl (pH 1.0)	
Watarase River	0.48	35.8	54.3	1.5
Tama River	0.14	5.0	7.1	1.6

Fig. 2. The relationship between CuCC and the amount of extracted copper.

○: muds of Watarase River

extracting water; 1. sewage 2. lake water 3. effluent of sewage treatment works 4. pond water 5. natural humic coloured water 6. 7. influent of sewage treatment works

●: muds of Tama River

extracting water; 1. sewage 2. effluent of sewage treatment works 3. pond water 4. natural humic coloured water 5. influent of sewage treatment works

法 (MENZEL and VACCARO, 1964) により作製した純水 (CuCC=0) を用いて、渡良瀬川および多摩川底泥の抽出を行ない抽出された銅の量 (それぞれ $0.8 \mu\text{g}$ および $0.4 \mu\text{g}$) を求め、実際の水を用いての実験結果からこの量を差引いた値を Figure 2 には示してある。図より、各種試水の CuCC と抽出される銅との間には良好な直線関係が認められた。渡良瀬川と多摩川とで、その抽出量がかかなり異なるが、これは、Table 1 に示したように、両底泥の銅含有量に差があることによるものと考えられる。

緒言において述べたように、底泥からの金属の再溶出に及ぼす水中有機物の影響については、これまでに、いくつかの報告があるが、これらは、いずれも、単一の有機化合物について実験されているにすぎなかった。実験に用いられた、フミン酸、EDTA、ニトリロ三酢酸、トリポリリン酸等は、これらが水中に存在する場合は、底泥からの金属の再溶出に影響を与えるであろう。しかしながらわれわれは、水中有機物の金属錯化容量について種々検討する中で、天然水中には金属と錯体を形成し得るような有機物が多数あることを認めた。したがって、底泥からの金属再溶出に及ぼす溶存有機物の影響を検討する場合、個々の有機化合物について別々に行なうのではなく、影響を与える有機物を総合的に評価し得る指標が必要となってくる。

今回は CuCC を指標としたため銅のみについて実験

を行なったが、CuCC が、このような指標に成り得ることが示された。他の金属についても同様な結果が得られるものと考えられるが、さらに検討する必要がある。

Table 1 から明らかなように、今回使用した底泥は、いずれも、強熱減量が小さく、有機物含有量が低い試料であった。したがって、水による金属の抽出操作において、底泥から溶出される有機物はごく少ないと考えられる。しかしながら、有機物含有量の高い底泥の場合は、金属の溶出操作に際して、これら有機物が水中へ溶出して金属の再溶出に影響を与える可能性があり、これについては更に検討する必要がある。

謝 辞

今回の実験に使用した多摩川底泥は神奈川県公害センターの吉見 洋氏より提供していただいたものである。記して感謝いたします。

摘 要

底泥中の金属が水中へ再溶出する際の溶存有機物の影響については、これまでに、いくつかの報告がなされているが、いずれも特定の物質について試薬を用いての検討にすぎなかった。理由は、底泥中の金属の再溶出に關与する有機物は多種多様であると考えられるが、それらを総合的に評価し得る指標が見出せなかったことによるものと考えられる。著者らは、CuCC がこのような指標に成り得るものと考え検討を行ない良好な結果を得た。

文 献

- AKAIWA, H., KAWAMOTO, H. and OGURA, H. (1986): A new method for the measurement of copper (II) -complexing capacity of natural waters by back-extraction technique. *Chem. Lett.*, 605-608.
- 赤岩英夫, 川本博, 内山征洋 (投稿中): 2-テノイルトリフルオロアセトンを用いた銅(II)錯化容量の測定法.
- BANAT, K., FORSTNER, U. and MULLER, G. (1974): Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid. *Chem. Geol.*, 14: 199-207.
- DAVEY, E. W., MORGAN, M. J. and ERICKSON, S. J. (1973): A biological measurement of copper complexation capacity of seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 993-996.
- HART, B. T. (1981): Trace metal complexing capacity of natural waters. *Envir. Technol. Lett.*, 2: 95-110.
- 伊藤和男 (1981): 河口域底泥中の金属の化学形に基づく選択的溶解, *分析化学*, 30: 518-524.
- JACKSON, K. S. and SKIPPER, G. B. (1978): Geo-

- chemical dispersion of heavy metals via organic complexing: A laboratory study of copper, lead, zinc and nickel behaviour at a simulated sediment-water boundary. *J. Geochemical Exploration*, 10: 117-138.
- KOSTA, L., PIHLAR, B. and DERMEJ, M (1978): Interactions of foreign substances in the environment. *Trace Subst. Environ. Health*. 12: 309-316.
- MENZEL, D. W. and VACCARO, R. F. (1964): The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 9: 138-147.
- NEUBECKER, T. A. and ALLEN, H. E. (1983): The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Res.*, 17: 1-14.
- 日本水質汚濁研究協会 (1984): 昭和 59 年度環境庁委託業務結果報告書底質汚濁改善対策調査一文献調査一
- SHUMAN, M. S. and WOODWARD, G. P. (1973): Chemical constants of metal complexes for a complexometric titration followed with anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 45: 2032-2035.
- 内山征洋・中島 右・富沢恒夫・赤岩英夫 (1988): 榛名湖の銅 (II) 錯化容量 (印刷中).
- (著者: 内山征洋, 群馬県衛生公害研究所, 〒 371 前橋市岩神町 3-21-19; 赤岩英夫, 群馬大学工学部応用化学科, 〒 376 桐生市天神町 1-5-1; Masahiro UCHIYAMA, Gunma Institute of Health Science and Environmental Science, Iwagami-cho, Maebashi, Gunma, 371, Japan; Hideo AKAIWA, Department of Chemistry, Faculty of Technology, Gunma University, Kiryu 376, Gunma, Japan)

1987 年 8 月 4 日 受付

1987 年 10 月 13 日 受理