

河川における汚染物質の拡散の研究(第二報)

—多摩川底質によるカドミウムの吸着実験—

Sorption of Cadmium by the Sediment of Tama River

鈴木基之*・山田敏雅*・河添邦太朗*

Motoyuki SUZUKI, Toshimasa YAMADA and Kunitaro KAWAZOE

I. はじめに

著者らは前報告¹⁾において、多摩川の羽村堰以下多摩川大橋に到る迄の支流(浅川、府中用水、野川)の各数点を含む16点における水質及び底泥に関して三回にわたって行った調査の結果を報告した。その結果、重金属の挙動を知るための典型的な例として取り上げたカドミウムに関しては次の様な事が認められた。

1) 底質中と水中のカドミウム濃度が平衡にあるとして、水中濃度が検出されている点においてこれらを比較することにより、底質中に約500倍の濃縮が生じているように見えること。これは亜鉛、銅等に比し約1/20の濃縮係数に対応する。

2) 底質サンプル中のカドミウムと亜鉛濃度の間には本流部分において相関を有し $Cd = Zn/150$ となる。これは天然における存在比 $Cd = Zn/270$ と比し約1.8倍となる。

3) 底質サンプル中のカドミウム濃度は底質中の灼熱減量(I.L.)との間に良い相関を有する。本流部分においては、灼熱減量1g当たりに約35μgのCdが濃縮されている。

4) 多摩川本流部分の底質中の全灼熱減量を推算することにより、丸子橋上流部分の底質中に約0.59ton、丸子橋より下流の感潮域に約1.2tonのカドミウムが蓄積されていると推測される。

5) 多摩川流域に排水口を有する事業所は多いが、カドミウム規制を受ける事業所(総排水量4.7万m³/日)及びそれ以外に亜鉛規制を受ける事業所(総排水量2.86万m³/日)からの排水にカドミウムが含有される可能性を有し、前者は規制濃度0.1mg/lとして、カドミウム負荷は4.7kg/日、後者は亜鉛規制濃度5mg/l中に天然存在比(1/270)によりカドミウムが存在するとして約0.5kg/日の負荷を与えることが推測された。

以上の結果をもとに、上流域で排出されたカドミウムが河川を通じて、どのような形で運搬されるのかを推定するためには、さらに底質と水との間のカドミウムの交換についての正確な情報を必要とする。すなわ

ち、比較的ミクロな問題として(a)底質はカドミウムの濃縮媒体としてどれ程の容量を要するか、その濃縮の構造はどのようなものか、(b)底質と水との交換の速度はどれ位のものであって、どの移動過程が律速となっているか、さらに少しきずの大きな移動現象として(c)底質と流水との間の交換速度を律する因子は何か(d)底質の流動はどの程度と見積るのが適当か等が問題となり、以上が或る程度明確にされることによって流域のモデル化が可能となるであろう。

本报においては、野外の測定から現象論的に抽出した前記1), 3)の結果を、実験室におけるカドミウムの吸着測定と比較することによって、主に(a)(b)に示した問題の定式化を目指したものである。

2. カドミウム(Cd)吸着実験

a) 吸着平衡

使用した底質試料は多摩川本流では大橋(A)、水道橋(E)から採取したものの一部、支流では、野川(D)、府中用水(F)、秋川(H)より採取したもの用いた。使用した各試料の灼熱減量、粒度は平衡実験の結果と共に表1に示す。

実験は、底質試料が既に含んでいるCdのバックグラウンドが無視出来る範囲を主として測定範囲を選択することを目的として、初濃度15mg Cd/lのCd水溶液(CdCl₂を蒸溜水に溶解して作成)各200mlを4~5本の300mlフラスコにとり、各試料について湿潤底質を種々の割合でフラスコ中に加え、振盪させて、48時間後の液中のCdを原子吸光法により測定する方法をとった。予め湿潤底質含水量が解っているため、液中のCdの濃度変化から乾泥当りのCd吸着量q(mg Cd/g乾泥)が算出される。平衡水溶液濃度C(mg Cd/l)とqの間には各底質について

$$q = KC^{1/n} \quad (1)$$

なるFreundlichの関係が成立すると仮定し、K及び1/nを求めた。qとCの関係は図1に示すように、ほぼ(1)式の関係を満たし、nは1.5~2.0程度の値となる(表1)。

野外での調査の結果から、底質に含まれるCd量が、底質の灼熱減量(I.L.)と良い相関を有したことによ

*東京大学生産技術研究所 第4部

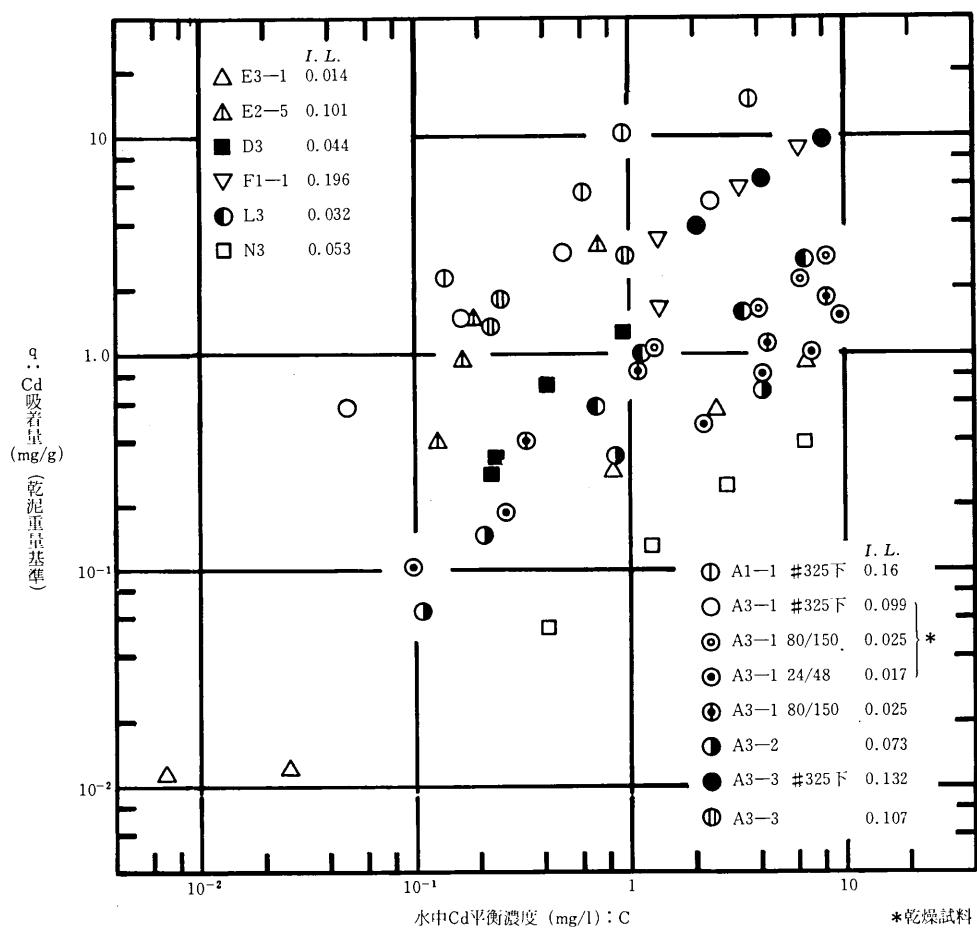


図1 底質試料によるCdの吸着平衡

表1 実験に使用した底質試料*

底質サンプル	採取場所	備考	灼熱減量 I. L. (g/g) × 100	平衡式(1)の定数		図1, 2 の記号
				k ₁	η	
A1-1	多摩川大橋	表層, #325以下に節分	16.0	7.5	2.0	①
A3-1	"	表層, #325以下, 乾燥後	9.9	3.3	2.0	○
		" , #80/150 , "	2.5	0.88	2.0	◎
		" , #24/48 , "	1.7	0.38	2.0	●
		" , #80/150	2.5	0.68	2.0	②
		河岸 0 ~ 5 cm	7.3	3.1	2.0	●
A3-2	"	河岸 5 ~ 10 cm	10.7	3.0	2.0	③
		" , #325以下	13.2	2.6	1.6	●
D3	野川	表層	4.4	1.3	1.5	■
E2-5	水道橋	表層	10.1	4.0	1.6	△
E3-1	"	岸近く表層	1.4	0.32	1.7	△
		" I. L. 除去後	0	0.15	1.7	▲**
F1-1	府中用水(小島町)	表層 0 ~ 10 cm	19.6	2.8	1.5	▽
L3	浅川(平山)	河岸表層	3.2	0.92	2.0	●
N3	秋川(羽村)	河岸表層	5.3	1.1	1.4	□

* 詳細は前報¹¹参照

** 図3のみに示す

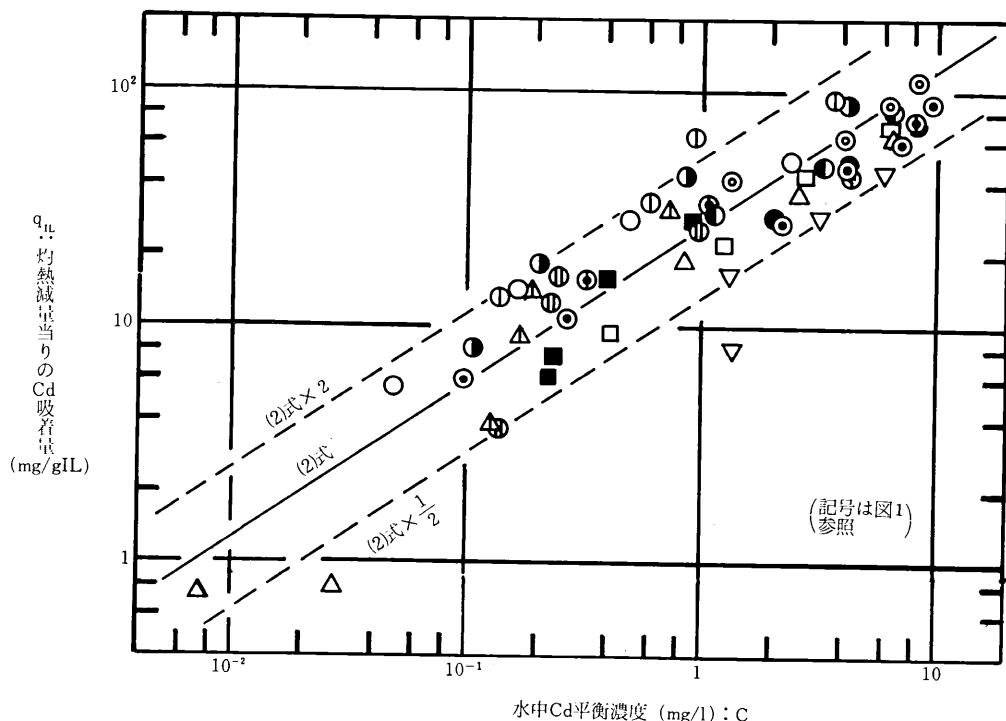


図2 底質試料中灼熱減量によるCdの吸着平衡

目し、I.L. 当りの Cd 吸着量 q_{L} (mg Cd/g.I.L.) を算出し平衡水溶液濃度 C に対して点綴したところ図2に示すように非常に良い相関が得られた。この相関式として図に示す直線は(1)式と同様にして

$$q_{L} = k \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

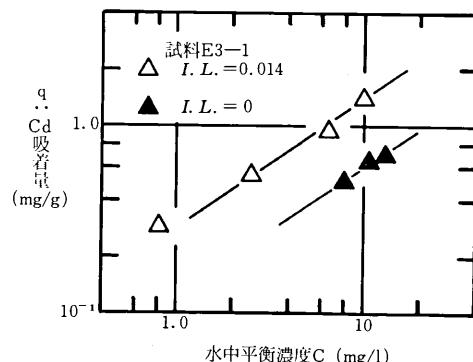
$$n=1.5$$

$$k=27 \quad (\text{mg/g.I.L.})(\text{mg/l})^{-1.5}$$

とおいたものに相当している。ただし $q = q_{L} \times (I.L.)$ である。

野外測定の結果から既に予想したように Cd の底質による吸着（広義の）量は底質中の灼熱減量に極めて強く依存していることが、ここで明らかになった訳である。

灼熱減量はほぼ全量が有機質であると考えられるが、灼熱減量以外の無機成分も Cd の固定にある程度効果的に働いていることは予想される。この事を明らかにするために次の補助実験を行った。底質試料 E 3-1 を用い、原サンプル ($I.L.=0.014$) 及び同試料を大気中で 800°C 4 時間処理を行ったもの ($I.L.=0$) について吸着平衡実験を行った。その結果を図3に示すが、加熱処理による無機成分の変化を無視し、単純に両サンプルの吸着量の差が灼熱減量 ($I.L.$) によるものと考えると、灼熱減量（有機質）と無機質の各単位重量当たりの吸着容量の比として $\{(1.4-0.6)/0.014\}/(0.6/$

図3 灼熱減量 ($I.L.$) の Cd の吸着量に及ぼす影響

$0.986)=94$ 倍という値を得る。

野外調査において水中及び底質の両方において、Cd 濃度が検出されたのは四点に過ぎぬが、これらを各底質試料の $I.L.$ を用いて q_{L} に換算し、式(2)と比較して図4に示す。これらの各点は式(2)よりはるかに下方に位置しており、(2)式の関係は天然の状態を表すのには一見適当でないよう見える。しかしながら、野外調査においては、底質中の Cd が検出されている部分の水中で Cd が検出されていない例が非常に多く、水中の

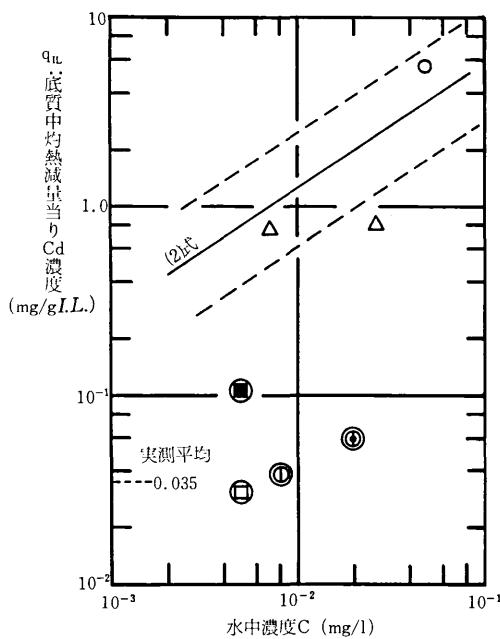


図4 (2)式と野外測定値との比較

Cdの検出限界が、 0.005 mg/l であり、一方、野外調査から明らかとなつたように、底質試料中のCdと灼熱減量(I.L.)の間の相関から $q_{IL}=0.035\text{ mg/g I.L.}$ が得られていることから逆に(2)を用いてこの値から算出される水中の平衡濃度が $C<1.5\times10^{-4}\text{ mg/l}$ 即ち検出限界をはるかに下回る値となることを考えると、むしろ図中に示される四点が例外的に水中濃度が上った場合に相当していると考えるのが適当と思われる。

この仮定により本報告の初めに示した前報の結果1), 即ちZn, Cuに対してCdの濃縮係数が異常に低い値を示すように見える現象¹⁾も説明されることとなる。

(2)式に示される平衡関係がこのような低濃度迄拡張出来るか否かは問題として残っているが、 $q_{IL}=0.035\text{ mg/g I.L.}$ 迄拡張すると濃縮比(q_{IL}/C)として $(3\sim20)\times10^5(\text{l/kg I.L.})$ 即ち底質中の 1 kg の灼熱減量がCdに対して水 $(3\sim20)\times10^5\text{l}$ に相当する容量を有することを意味しており、通常、多摩川流中の懸濁固体(SS)が 20 mg/l 、その灼熱減量を $0.5(\text{g/g})$ と見積もっても水流中のCdが懸濁質に含まれる量と水本体中に含まれる量の比として $20\times0.5\times10^{-6}\times(3\sim20)\times10^5=3\sim20$ となり、懸濁固体がCdの拡散担体として大きく寄与していることを示唆することとなる。有機質における濃縮比(q_{IL}/C)が 10^5 程度にあるときに両者の寄与はほぼ等しいものと推定される。

b) 吸着速度

底質試料E 3-1を用い、 1 l の攪拌槽(パイレッ

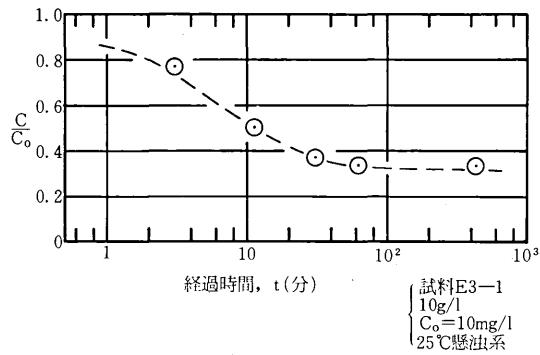


図5 底質によるCd吸着速度実験

クス)において 10 mg Cd/l の CdCl_2 水溶液に底質 10 g/l を加え直ちに 500 rpm で攪拌を開始し、水溶液を $3, 11, 30, \text{ 分}, 1, 7, 24$ 時間経過後 4 ml ずつサンプリングし、直ちに $0.65\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで沪し、沪液中のCd濃度を原子吸光度により測定する。液濃度変化を C/C_0 (C_0 : 初濃度) 対時間 t の形で示すと図5となる。平衡関係は既知であり、さらに底質試料の粒度分布としてE 3-1と同一場所から採取したサンプルについて測定したもの用いて算出した二乗平均半径 $R=102\mu\text{m}$ を採用すると、著者ら²⁾の理論線図を用いて、濃度基準の粒子内拡散係数を求める、粒子密度として $\rho_p=1.5(\text{g/cm}^3)$ を用いて $D_e=1.1\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{sec}$ を得る。Cdの水中の拡散係数は、ほぼ $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$ と推定されるので、この値は粒子内の細孔拡散支配としたときの有効拡散係数として妥当な値と考えられる。

Malcolm and Kennedy³⁾はカリフォルニアのMattole河の砂を用いてBa-Kのイオン交換速度を測定しており、見かけの交換速度として本報で得た値より10倍程度大きい値を得ている。彼らの場合は粒子内のイオン固定機構が無機質によるものであり本報のように有機物による吸着とは異なっていることから、この程度の差を生じるのは納得出来る。

図4から明らかなように、吸着は30分程で完了する。一方一度吸着した粒子からのCdの溶出については日下検討中であるが、純水による溶出実験では、数%のオーダーしか溶出されないことが解っている。すなわち、一旦底質中の有機物により固定されたCdは簡単に純水によっては溶出されず、固定されたまま河底に蓄積するか、懸濁質として河口迄運ばれるものと考えられる。

(1976年1月13日受理)

引用文献

- 1) 鈴木、山田、宮崎、河添：生産研究27, No 3, 10 (1975)
- 2) M.Suzuki and K.Kawazoe : 生産研究26, No 8, 14 (1974)
- 3) R.L.Malcolm and V.C.Kennedy : Journal WPCF, 42, R153 (1970)