

河川水, 海水の Cu, Pb, Cd, Zn の分布と, その河口域における挙動の予察的研究

佐藤 修*

**Preliminary observations on the distribution of Cu, Pb, Cd and Zn
in river and sea waters and behaviour of them in estuary.**

by
Osamu SATO

(Abstract)

This report describes the distribution and speciation of Cu, Pb, Cd and Zn in natural waters and the laboratory experiments to examine the effects on river water of NaCl. Samples were collected from Tenpaku River, Kiso River, Toyo River and Atsumi Bay.

The distribution of labile and total metals were determined by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) before and after u. v. irradiation. Complexing capacity was determined by the method proposed by CHAU (1974). Analysis of Tenpaku River water gave an apparent complexing capacity of 4×10^{-8} M Cu equivalent as shown in Fig. 2. Complexing Capacity of Kiso River waters ranged from 1 to 2×10^{-8} M Cu equivalent.

To Examine the effects on river water of NaCl, 3% NaCl was added to every 100 ml water samples. After standing for 24 hr. the mixtures were filtered through 0.45μ membrane filters (Millipore corp.) to separate the resaluting flocculants. The acidified filtrates were irradiated by u. v. for 5 hr. and measured by DPASV for Cu, Pb, Cd and Zn. The extent of removal, relative to the river water, was 62-94% for Zn, approximately 100% for Pb and 74-100% for Cu.

The ranges of metal ion concentrations in river waters were ($\times 10^{-8}$ M) 0.6-5.8 for Cu, 0.4-3.1 for Pb, trace for Cd and 4.2-42 for Zn, and in sea waters 0.4-2.7 for Cu, 0.5-2.2 for Pb, trace for Cd and 1.8-8.7 for Zn (Table 1). The labile metal ion concentrations were determined as ($\times 10^{-8}$ M) 0-0.4 for Cu, 0-1.6 for Pb and 0.3-2.2 for Zn. There is no clear relationship between total ion concentrations and chlorinity as shown in Fig. 3. The labile Cu and Pb could not be detected in many fresh water and sea water samples, while labile Zn was found in all samples (Table 1).

These results may be explained by the order of stability for divalent metal ions proposed by IRVING and WILLIAMS (1948). The results obtained in this work support the proposal of SHOLKOVITZ and his co-workers which the flocculation of dissolved organic and inorganic

* 新潟大学積雪地域災害研究センター

matter during the mixing of river water and sea water may play an important role in the chemical mass-balance between the rivers and the ocean.

I 序

天然水中の重金属は水生生物に強い毒性がある。水の中の重金属は水生生物に害があるだけでなく、水生生物にとりこまれた重金属が栄養段階の上級のものへ食物連鎖によって移動してゆく過程でしだいに濃縮され、ついには人間にまで災害をもたらすことがある。人間が地中からとりだした重金属を多量に使用することは、今後もしやられないことである。地表にとりだされた重金属は多様な経路を経て、最終的には河川によって海にはこぼれることになる。ところが水圏における重金属の分布、挙動に関する知見は乏しい。重金属によって起こされる災害を未然に防ぐためには、重金属の天然水における分布と挙動を明らかにすることが必要である。

河川から供給される重金属、有機物の量と海水に溶けている重金属、有機物の均合いから考えて、有機物と重金属は海洋のどこかで除去されているものとされている。SHOLKOVITZ (1978) は河川の有機物、鉄コロイド等が海水の塩類によってフロック生成を起こし、河口域で除去され、その時重金属類も行動を伴いすると考えた。彼が研究に用いたのはスコットランドの泥炭地帯を流下する水で、腐植物質や、鉄に富む、腐植栄養の水である。近年人為的汚染によって我が国の河川水は多量の有機物を含むようになってきているとはいえ、本来清澄な水であり、腐植物質や鉄を多量に含む水とは性質が異なっている。そのため、我が国の河川水への SHOLKOVITZ の結論の適用の妥当性については改めて検討することが必要である。

本報は、我が国の普通の河川水について重金属の分布と河口域での重金属の挙動を明らかにする手がかりを得る目的で行った予備的研究の結果である。

II 試料

試水は以下の地点で採取した。

1. 天白川、名古屋市天白区平針神田
2. 本曾川、(1)三重県桑名郡長島町名四国道上流 50 m, (2)愛知県海部郡弥富町関西線の橋上流 100 m, (3)愛知県海部郡立田村渡し場(図 1-A)。
3. 豊川川口、渥美湾内(図 1-B)。

試料はポリエチレンビンに採取し、採取後12時間以内にあらかじめ酸洗浄した0.45 μ のメンブランフィルター(Millipore corp. HA45)でろ過し以下の実験に供した。

III 実験

装置：微分パルス陽極溶出ボルタンメトリー(DPASV)にはボルタメトリックアナライザー(柳本製作所, P 100型)にマイクロ吊下水銀滴電極(Metrohm E 140)、白金電極、カロメル電極をつけて測定した。記録にはXYレコーダー(渡辺測器W×4001型)を用いた。セルの温度はウォータージャケットに恒温機より水を送って25 \pm 0.1 $^{\circ}$ Cに保った。標準液の滴定にはマイクロピペット(pipetman P 200, P 1000 Gilson製)を用いた。

測定条件：CHAU等が湖水の重金属の測定のために定めた条件に準じ次の条件で測定を行った。測定電

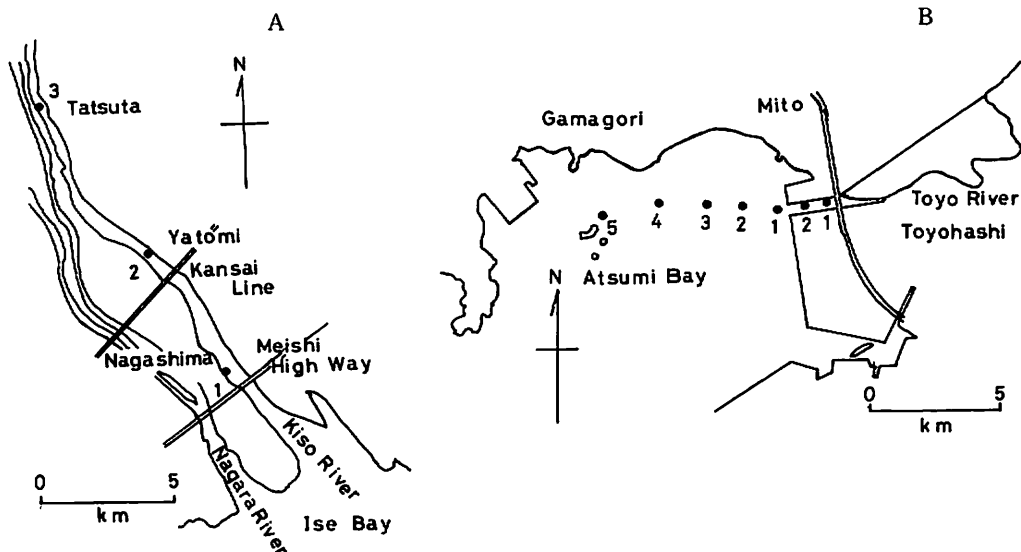


図-1 試料採集地点・木曾川(A)，豊川および渥美湾(B)。

Fig.1 Sampling stations for Kiso River (A) and Toyo River and Atsumi Bay (B).

流範囲 $2\mu\text{A}$ ， $0.5\mu\text{A}$ ，パルス間隔 0.5 秒，モジュレーションアンプ 25 mV，電極電位 -1.20V vs SCE ，前電解は -1.20V vs SCE で 2.5 分間マグネチックスターラーで攪拌しながら行い，スターラーを止めて 0.5 分間電解を続ける。前電解終了後ただちに -1.20V vs SCE から 0.2V vs SCE まで 5mV/秒 の速さで電位走査を行った。

試薬：酢酸ナトリウムは E. Merck の Suprapur を使用した。その他は和光純薬の重金属分析用の試薬を用いた。ただし添加実験に用いた塩化ナトリウムは特級試薬である。脱気用の N_2 ガスは高純度のものを使用した。

酢酸緩衝液は無水酢酸ナトリウム 32.68 g と酢酸 1.5 ml を三回蒸留水 100 ml に溶解して調製した。

比較的遊離しやすい状態の金属イオン (Labile ion) の定量：試水 50 ml に酢酸緩衝液 0.5 ml を加え電解セルに入れる。マグネチックスターラーで攪拌しながら N_2 ガスを 5 分間通じて酸素を除く。吊下水銀電極に水銀滴 (表面積約 2.6mm^2) を吊り下げる。以下上記の測定条件で電流電位曲線を記録した。定量は，Cu，Pb，Cd，Zn の $2 \times 10^{-4}\text{M}$ 混合液を一定量ずつ添加する標準添加法によって行った。

溶存 Cu，Pb，Cd，Zn の定量：試水 50 ml を石英試験管にとり，濃硝酸 1 ml を加えた後重量を測定する。5 時間低圧水銀ランプにより紫外線を照射した後脱塩水を加えて蒸発によってうしなわれた水を補った。得られた分解液について上記と同様操作して電流電位曲線を記録した。

金属錯化容量の測定：CHAU (1974) の記載した方法に従って錯化容量の測定を行った。銅イオンの $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 溶液を $5\mu\text{l}$ ずつ，試水 (50 ml) に添加しつつ Labile イオンの測定法に準じて電流電位曲線を記録して滴定曲線を作成した。滴定曲線の解析により，いわゆる金属錯化容量を求めた。

塩化ナトリウム添加の効果の検討：試水 100 ml に対し，3 g の塩化ナトリウムを加え， $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に静置した。24 時間後，メブランフィルター (0.45μ) でろ過し，溶存金属イオンの定量法に従って Cu，Pb，Cd，Zn を測定した。別に塩化ナトリウムを加えない水を同じように処理して重金属イオンを測定した。両者の差は塩化ナトリウムの添加の影響によるものである。

Ⅳ 結 果

天白川の河川水 50 ml に Cu の 1×10^{-8} M 溶液 5 μ l ずつを滴下して得た検量曲線を図 2 に示した。Cu 濃度が 4×10^{-7} M 以上で Cu の添加量と、電流の増加量が比例している。直線部分を外捜して得られる Cu 濃度軸との交点は図の例では 4.0×10^{-8} M Cu イオン等量であった。これがこの水の金属錯化容量といわれるものである。木曾川の水では $1 \sim 2 \times 10^{-8}$ M の金属錯化容量が得られた (西村, 1974)。

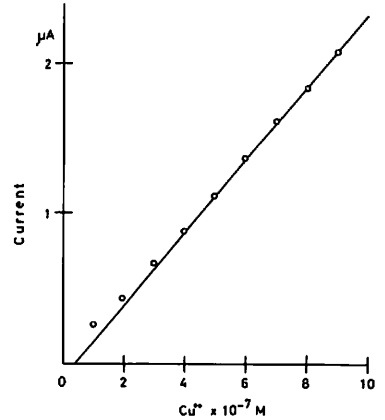


図-2 天白川試水の金属錯化容量測定結果

Fig.2 Determination of the complexing capacity of Tenpaku River water.

河川水、海水の Cu, Pb, Zn の全イオン濃度 (Total) と比較的遊離しやすいイオンの濃度 (Labile) および Labile が全イオン濃度に占める百分率を表 1 に示した。Cd は、DPASV 法では Cu, Pb, Zn と同時に定量できるが用いた試料ではいずれも痕跡ないし認められない程度であったのでこの表には表示しなかった。ろ液について硝酸を添加後、紫外線分解した試料について測定した Total イオンは、Zn については天白川で 42×10^{-8} M, 木曾川の河口部近くで 15×10^{-8} M という高い値が得られた。その他では $1.8 \sim 9.7 \times 10^{-8}$ M の間に入っている。比較的遊離しやすいものはすべての試料に認められ、多いものでは全イオンの 90% がこの状態であった。Pb は Zn に比べて少なく、 $0.5 \sim 3.1 \times 10^{-8}$ M で、比較的遊離しやすいものはほとんどないものが多い。Cu の全イオン濃度は $0.4 \sim 5.8 \times 10^{-8}$ M で、比較的遊離しやすいものはほとんどないものが多かった。

図 3 は豊川の河口域の水と渥美湾の海水について、塩素イオン濃度と、Cu, Pb, Zn の各イオン濃度の関係を示したものである。Zn, Pb, Cu と塩素イオン濃度との間には顕著な相関関係は認められなかった。pH と各イオン濃度との間にも特別な関係は認められない。

表-1 天白川、木曾川、豊川、渥美湾の河川水、海水の比較的遊離しやすい Zn, Pb, Cu 量および Zn, Pb, Cu の総量

Table 1. Analysis of the labile and total Zn, Pb and Cu for Tenpaku River, Kiso River, Toyo River and Atsumi Bay waters.

Station	pH	Cl ⁻ %	Zinc			Lead			Copper		
			Total $\times 10^{-8}$ M	Labile $\times 10^{-8}$ M	Labile* %	Total $\times 10^{-8}$ M	Labile $\times 10^{-8}$ M	Labile* %	Total $\times 10^{-8}$ M	Labile $\times 10^{-8}$ M	Labile* %
Tenpaku River	6.7	0.02	42	22	52	3.1	0	0	5.8	0	0
Kiso River 1	6.8	3.07	15	6.7	45	0.5	0.2	40	2.4	0.2	8
Kiso River 2	7.4	0.32	9.7	8.7	90	1.0	0	0	0.8	0	0
Kiso River 3	7.2	0.02	9.7	6.3	65	0.7	0	0	1.2	0	0
Toyo River 1	7.9	5.90	5.5	4.4	80	0.4	0	0	0.9	0	0
Toyo River 2	8.2	13.2	4.2	1.4	33	0.4	0	0	0.6	0	0
Atsumi Bay 1	8.3	16.3	1.8	0.3	17	1.9	0.4	21	2.7	0	0
Atsumi Bay 2	8.4	16.8	4.7	2.1	45	1.0	0	0	0.4	0	0
Atsumi Bay 3	8.5	17.4	3.0	2.7	90	2.2	0	0	1.1	0.4	36
Atsumi Bay 4	8.5	17.4	5.2	2.5	48	0.5	0.3	60	2.1	0.2	14
Atsumi Bay 5	8.5	16.7	8.7	6.7	77	1.6	1.6	100	1.5	0.2	20

* Labile per cent = Labile ion / Total ion $\times 100$.

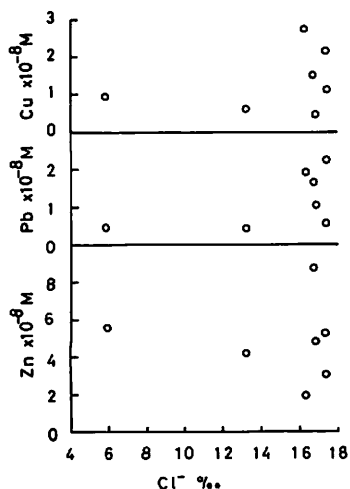


図-3 豊川, 渥美湾の河川水, 海水のCu, Pb, Zn濃度と, 塩素イオン濃度との関係

Fig.3 Relationship between Cu, Pb and Zn concentrations and chlorinity of Toyo River and Atsumi Bay water.

河川水 100 ml に塩化ナトリウム 3 g を加え 24 時間静置して生じたと思われるフロックを除いて得られた溶存態の各イオンの量を, 塩化ナトリウム無添加の場合と対比させて表 2 に示した。Zn では 62-94 % がフロックとして除かれるが, 溶液に残存するものも多い。Pb のほぼ全部がフロックとして除かれた。Cu では天白川と木曾川の Cu の多い試料では 36 % が溶存態として残存したが, 他の始めの Cu の濃度の低いものではフロックに移る Cu の割合が高く溶存態は痕跡しか認められなかった。

V 考 察

本研究でとりあつた河口域の天然水の場合, 含まれている物質の組成, 濃度が不明で, しかもそれらの変動が大きいと予想されるため, DPASV 法でイオンを定量するにあたっては, 検量曲線法よりも, 標準添加法を用いるのが好ましい。しかしながら, 標準添加法を天然水に適用するにあたっては, 天然水は図 3 にもみられるごとく, 金属錯化容量をもっている場合が多く (西村, 1979) 添加した標準物質濃度が低い間は, 電流と添加物量が直線関係を示さない。比較的遊離しやすいイオンの定量に際しては, 標準イオンの添加量と電流値の増大が直線関係にあるような領域を選び検量をしな

なければならない。

天白川の Zn, Pb, Cd はいずれも他の水よりも高い値を示している。天白川は小河川であるのに採水地点より上流でいくつかの市街地からの下水を受けいれており, しかも採水地点上流 1 km の地点で下水処理場からの排水を混入しているなど, 汚染のはげしい水であるため, 重金属が多かったと考えられる。他の河川水と海水の Zn, Pb, Cu の濃度の間には著しい差異はなく, その値は, 従来水圏で報告されている値の範囲に入るものである (ANDELMAN, 1974)。河川水と海水で差のないことは豊川から渥美湾に流入しさらに湾流によって拡散されると考えられる一連の試料について, 塩素イオン濃度と Cu, Pb, Zn の濃度の間の関係をみた図 3 からもうかがえる。河川水に海水よりも高濃度の重金属イオンが含まれていれば, 塩素イオン濃度と, 重金属イオン濃度の関係を解析することにより, 重金属イオンの挙動を推察することも可能である (杉浦, 1978)。しかしながら, 豊川河川水-渥美湾海水の系では両者の間に重金属濃度に顕著な差がないのだから, この方法を適用することは困難である。それ故, 本研究では, イオンの状態を観測し, さらに河川水に塩化ナトリウムを添加して, 海水と河川水が混合したときの重金属の挙動を推定した。

河川水によってはこぼれる金属イオンの形態を明らかにすることは, 生物に対する影響を考えるためばかりでなく, 河口域での重金属の除去機構を考えるためにも極めて重要である。この形態を知る方法がいくつか提案されている (FLORENCE, 1977)。本研究では FLORENCE (1976) や CHAU (1974) 等の提案に従って, 紫外線分解と DPASV 法を組み合わせ, いわゆる Labile 金属イオン量を測定した。Cu と Pb ではほとんど labile なものが観測できないものが多かったが, 亜鉛では 17-90 % が Labile なものとして測定された。DPASV 法による Labile 金属イオン量は Labile イオンの量を正しく反映していないと

の批判がだされている (BREZONIC等, 1976)。この批判は、有機物が水銀滴電極に吸着されるため本当の Labile なイオンを過小に評価することを指摘するものである。本研究の試料でもその可能性は充分にあり、全イオンと Labile イオンの差を強く結合しているイオンとして表示しなかったのはこの理由による。この批判は Labile イオンを過小に評価することを主張するのであるから、本研究の Zn の場合のように、Labile イオンが認められたものでは、確かに Labile イオンが存在すると考えてよい。

もし、Zn が Labile なものが多く、Cu や Pb では Labile なものが少ないならば、これらの金属が海水と出合ったとき、Zn と Cu、Pb では挙動が異なっていることが予想される。

河川水の有機物や重金属が海水と混合した時の挙動を実験室で研究するためには、SHOLKOVITZ, 1978, ECKERT等, 1976, SHOLKOVITZ, 1976 が行ったように、海水と河川水を混合するのが一番天然に近いモデルといえる。だが、渥美湾の海水の重金属濃度が比較的高く、混合した後の解析が困難であるので、本研究では海塩の主成分である塩化ナトリウムを添加して、重金属イオンの挙動を検討した。

河川水に3%の食塩を加えて一夜放置後、0.45 μ のメンブランフィルターでろ過することにより、フロック生成をした物質はのぞかれることになる。Pbではほとんど全部、Cuでは100~64%、Labileの多いと予想されたZnでも92~62%がフロックの生成をおこした画分にとりこまれた。腐植物質や鉄コロイドを多量に含む赤褐色の水ではない木曾川や天白川の水でも、SHOLKOVITZ (1978)の主張するフロック生成による金属イオンの除去機構が働くことは明らかである。フロックにとりこまれるのは強く結合しているイオンばかりでなく、ZnのLabileイオンの一部もフロックにとりこまれる結果が得られた。

ここに明らかにした、Labileイオンの存在割合と、フロック形成時のイオンの挙動は、二価イオンの錯形成の安定度についてのIRVING-WILLIAMS(1948)の系列によってよく理解される。すなわち、安定度の低いものはフロックにとりこまれにくく、安定度の高いものがフロックにとりこまれて水から除去される。

本研究では塩化ナトリウムを用いたが、天然の海塩は二価のイオンを多量に含み、フロックの生成には一層効率が高いと予想される。

河口域での有機物、重金属の複合体の挙動を解明するためには、今後メンブランフィルター上の金属の量、有機物の質と量、ろ液の有機物の質と量等を検討してゆくと同時に、フロックの大きさ、形状、沈降速度等を研究することが必要である。

VI 要 約

1. 天白川、木曾川、豊川の河川水の重金属イオン濃度はCu, $0.6 \times 5.8 \times 10^{-8}$ M, Pb $0.4 - 3.1 \times 10^{-8}$ M, Cd, 痕跡, Zn $4.2 \sim 42 \times 10^{-8}$ M, 渥美湾の海水では、Cu $0.4 \sim 2.7 \times 10^{-8}$ M, Pb $0.5 \sim 2.2 \times 10^{-8}$ M, Cd, 痕跡, Zn $1.8 \sim 8.7 \times 10^{-8}$ Mであった。
2. 比較的遊離しやすい状態のイオン量はCu $0 \sim 0.4 \times 10^{-8}$ M, Pb $0 \sim 1.6 \times 10^{-8}$ M, Zn $0.3 \sim 2.2 \times 10^{-8}$ Mであった。CuとPbではこの状態のイオンがほとんど認められない試料が多かった。
3. 重金属イオン濃度とCl⁻濃度の間には相関関係は認められなかった。
4. 金属イオン錯化容量は天白川の河川水で 4×10^{-8} M Cuイオン等量で、木曾川の水では $1 \sim 2 \times 10^{-8}$ M Cuイオン等量の値が得られた。
5. 河川水に塩化ナトリウムを100 mlの水に3 g加えて24時間静置すると、Pbはすべて、Cuは74 -

表-2 塩化ナトリウム添加による溶存金属イオン濃度の変化

Table 2. Remaining dissolved heavy metal ion compositions after standing 24 hr. with or without addition of NaCl.

Metal	NaCl added	Tenpaku River	Kiso River 1	Kiso River 2	Kiso River 3
	g/100ml				
Zinc $\times 10^{-8}$ M	0	41	15	1.0	9.6
	3	13	5.7	0.6	0.8
Remaining Zn %		32	38	6	13
Lead $\times 10^{-8}$ M	0	2.8	0.5	0.8	0.6
	3	Trace	Trace	Trace	Trace
Remaining Pb %		~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
Copper $\times 10^{-8}$ M	0	5.8	2.2	0.8	1.1
	3	2.1	0.8	Trace	Trace
Remaining Cu %	0	36	36	~ 0	~ 0

100%, Znは62-94%がフロックの方にうつり, 溶存状態のCu, Pb, Znは著るしく減少した。河川水の重金属イオンは, 海塩によって有機物等とフロキュレートを生成して河口域で除去されると推定した。

文 献

- ANDELMAN, J.B. (1974): Incidence, variability and controlling factors for trace elements in natural fresh waters, in Trace metals and metal-organic interactions in natural waters, Singer, P.C., ed. 57-88 Ann Arbor Science, Michigan.
- BREZONIK, P.L., BRAUNER, P.A. and STUMM, W. (1976): Trace metal analysis by anodic stripping voltammetry: Effect of sorption by natural and model organic compounds, *Water Research*, 10, 605-612.
- CHAU, Y.K. and LUM-SCHUE-CHAN, K. (1974): Determination of labile and strong bound metals in lake water, *Water Research*, 8, 383-388.
- CHAU, Y.K. (1974): Determination of the apparent complexing capacity of lake waters, *J. Fish. Res. Board Can.*, 31, 1515-1519.
- ECKERT, J.M. and SHOLKOVITZ, E.R. (1976): The flocculation of iron, aluminum and humates from river water by electrolytes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 847-848.
- FLORENCE, T.M. and BATLEY, G.E. (1976): Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, *Talanta*, 23, 179-186.
- (1977): Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead cadmium and zinc, *Talanta*, 24, 151-158.
- IRVING, H. and WILLIAMS, R.J.P. (1948): Order of stability of metal complexes, *Nature*, 162, 746-747.
- 西村雅吉 (1979): 天然水の金属錯化容量 - 一環境水へ排水された重金属イオンの安定化, 化学の領域, 33, 535-540.
- SHOLKOVITZ, E.R. (1976): Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during

- mixing of river water and sea water, *Geochim Cosmochim Acta*, 40, 831-845.
- SHOLKOVITZ, E. R. (1978) : The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing, *Earth. planet. Sci. Lett.* 41, 831-845.
- 杉浦吉雄 (1978) : 沿岸海域における二, 三の問題・水汚染の機構と解析, 日本地球化学会編, 245-270, 産業図書, 東京.