
水圏の種々の物質の行動に与える粘度鉱物およびフミン質の役割

The role of clay minerals and humic substances on the behavior of organic and inorganic compounds in hydrosphere

代表研究者	東京都立大学理学部助手	小 椋 和 子	
	Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University		Kazuko OGURA
協同研究者	東京都立大学理学部助教授	石 渡 良 志	
	Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University		Ryoshi ISHIWATARI
	東京都立大学理学部助手	福 島 和 夫	
	Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University		Kazuo FUKUSHIMA

Interaction between trace organic compounds or metallic ions, dissolved in fresh water, and fine particles of minerals and/or humic acids which are both major constituents in the natural water, as inorganic materials and organic substances, was studied.

Lipids such as sterol and fatty acids, were taken up by montmorillonite and sediments from water of very low lipids concentrations. The percent uptake of fatty acids seemed not to be affected by equilibrium concentration, montmorillonite concentration and fairly affected by organic compounds associated with particles. Those lipid materials seemed to be intercalated to the basal spacing of the clay mineral.

Alkyl benzene sulfonates (ABS) anion surfactants also adsorbed on the minerals but they associated with organic compounds covered the minerals.

The value of the partitioning of above substances between solid and water phase was dependent on their solubilities in water, though their major adsorbing sites were different.

The adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} by montmorillonite relating to dissolved organic carbon was also studied.

Several sample waters with different organic carbon concentrations were prepared by ultrafiltration and addition of starch and albumin. Organic compounds dissolved in natural river water tend to decrease the uptake of metallic ions except for Cd^{2+} . The results were explained on the formation of complexes between dissolved organic compounds and metallic ions which were dissolving in water.

However, only 10% of total uptake of metallic ions except for Cd^{2+} by mineral surface was affected by dissolved organic compounds. The partitioning between solid and water phase decreased in the order, $\text{Ni} \geq \text{Cu} > \text{Zn} \gg \text{Cd}$ at about 2 ppm of metallic ions and 2.25 ppm of dissolved organic carbon.

Surface sediments and core sediments of Lake Biwa were fractionated in particle sizes with micromesh sieves and Shodex-PS. The organic compounds and copper and zinc were concentrated in the fine particle fraction ($< 5 \mu\text{m}$) of sediments.

はじめに

水中に溶存している有機物や無機物が、除去される過程での粘土鉱物などの微細粒子の役割について検討を加えることは、水環境保全の観点でも重要なことである。

ここでは主として、陸水環境で物質が粘土鉱物に取り込まれる量的・質的問題について実験した結果を述べる。

なお、堆積物については、琵琶湖の水深 67 m で掘削した柱状試料の一部ならびに表層堆積物を

粒度分画し、微細粒子 (5 μm 以下) に有機物および銅、亜鉛などが濃縮されていることを明らかにしたが (発表論文 10), 本報告では省略する。
研究結果ならびに検討

I. 粘土鉱物および微細粒子への有機物および金属イオンの吸着

1. 有機物

(1) ステロール

低濃度の有機物の吸着を検討するために, ^{14}C をラベルしたステロールのモンモリロナイトによる吸着を多摩川水, および外洋水を用いて検討を行なった。本研究の実験方法の詳細は省くが, 本研究では 50 ml のガラス製の遠沈管を用いてモンモリロナイトを河川水, 外洋水および混合水の中に懸濁させ, ^{14}C -コレステロールを加えて一定時間 (通常 15 時間) 接触させた後, 遠心分離し, 上澄み水とモンモリロナイトを別々に取り出し, 両方の放射能を測定し, 粘土鉱物に対するコレステロールの吸着率を測定した。

使用した河川水, 外洋水はともに whatman GF/C で濾過し, 懸濁物を除去した。河川水はさらにコレステロールなどの脂質・フミン酸の一部を除去するために XAD-2 を通過させた。除去

された有機炭素量は濾過液中のその 19% である。外洋水および上に述べた処理河川水の有機炭素量 (DOC) はそれぞれ 1.4 および 1.7 ppm であった。

モンモリロナイト (以下粘土鉱物とする) の濃度を一定とするときの吸着等温曲線は, 図 1 に示されるように塩分濃度により著しく変化した。塩分の増加とともに吸着も増加した。この吸着等温曲線は Langmuir らの吸着式の低濃度域での現象を示している。

次にコレステロールの濃度を一定として粘土鉱物の濃度を変化させると, 図 2 にみられるように粘土鉱物の濃度が低いほど, 粘土鉱物の重量に対して吸着量は増加し, $Y=bX^{-a}$ の式が与えられた。 Y は粘土鉱物の 1g に対する吸着量, X は粘土鉱物の水中の濃度である。 a の値が 1 であることは, 水中から粘土鉱物により除去される量は粘土鉱物の濃度に関係がないことを示す。実験では, a は塩分濃度 34‰ (外洋水) で 0.84, その他で 0.7 を示し, 1 に近い値を示した。したがって, 水中から除去される量は粘土鉱物の濃度にあまり依存しないで水中と固相表面との分配で決定されることがわかった。

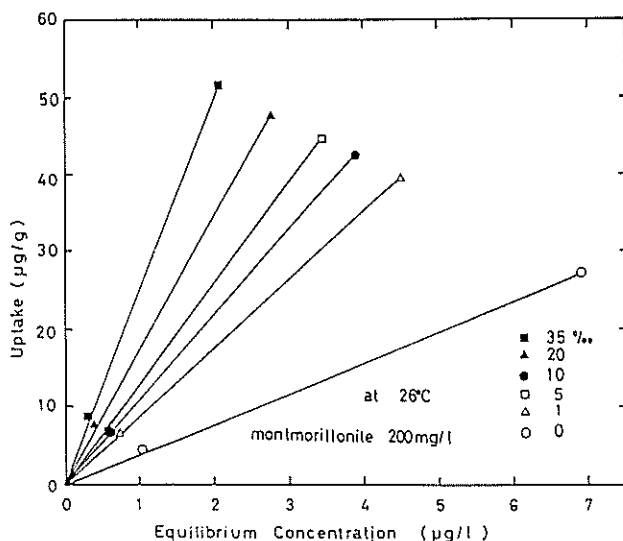


Fig. 1. Uptake isotherms of cholesterol from mixed solutions of river water and sea water (0, 1, 5, 10, 20, 34.5‰ in salinity) at 26°C and 7.6-7.8 in pH.

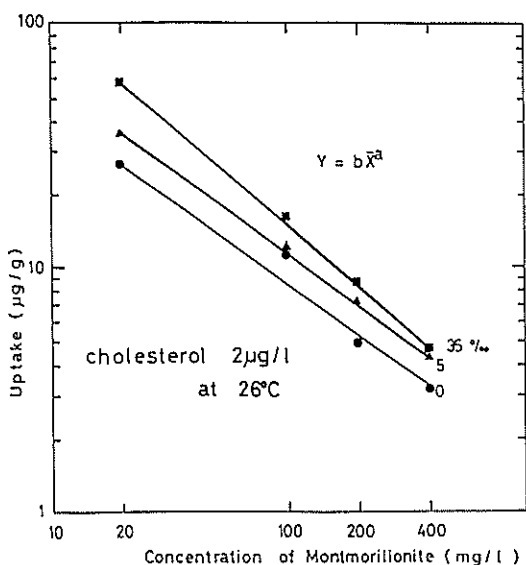


Fig. 2. Relation between amount of uptake of cholesterol per unit of weight of montmorillonite, and the concentration.

吸着機構として最も考えやすいのは粘土鉱物の層間への挿入であるが、粘土鉱物の表面積に対して圧倒的に少ない濃度で実験を行なっているために、その証拠を見いだすことは困難である。しかしながら、接触時間を増すと塩分濃度が0%に近い河川水の場合は吸着量が増加するのに対して、10%の場合は吸着量が減少することが見いだされ、層間にマグネシウムなどの多価イオンが挿入したために格子間隔がせばまれ、吸着されたコレステロールが離脱したと考えると、大部分の吸着コレステロールは層間にあるといえる。

本実験で、感潮領域に当たる塩分濃度0~10%で吸着、脱着の変動が激しく、同域での物質の行動の複雑さが示唆された。

次にし尿処理排水中の溶存有機物をXAD-2により抽出し、添加して溶存有機物（主としてフミン酸）のコレステロールの粘土鉱物への吸着に与える影響を検討した結果を簡単に報告する。

Whatman GF/Cで濾過したし尿処理排水をXAD-2を通過させ、XAD-2に吸着した有機物をメタノール：アンモニア溶液で溶離し、減圧濃縮した後、水酸化ナトリウム少量で溶解し、塩酸で中和した。この試料を蒸留水50 mlに加えて、塩

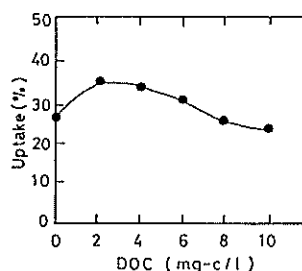


Fig. 3. Effect of organic concentrations on the uptake of ^{14}C -cholesterol from solutions mixed with the extracts.

素イオンとして110 ppmになるように塩化ナトリウムを加え、塩分濃度を調節した溶液中で溶存有機物と吸着量の変化をみた。その結果を図3に示す。図3に示されるように一定の方向性はないが、溶存有機物の濃度が2および4 ppmで最大の吸着量を示した。更に、溶存有機物の濃度を増加させると再び、吸着量は増加することがラベルしていないステロールによる別の実験で明らかになっている。この現象は、コレステロールと粘土鉱物、コレステロールと溶存有機物、溶存有機物と粘土鉱物の相互作用により、液相と固相への分配が変化することを示している。

吸着と関連して水相からの物質の除去に関連して重要なのは、微細粒子の沈降速度である。

^{14}C をラベルしたコレステロールを使用して、上記実験に使用したモンモリロナイトの沈降速度を測定した。その結果を図4に示す。Whitehouse (1960)によって得られた結果とほぼ同じ値であるが、塩分濃度が低い(5%以下)溶液中では本結果の沈降速度が大きく、また、外洋水に近い濃度(34%)では本結果の方が速度は小さい。

この違いは、存在する有機物の濃度に依存していると考えられる。河川水中の有機物が粘土鉱物の凝集をうながし、沈降速度を早めていると考えられる。

実際の河川では、溶存有機物の他に懸濁有機物が多く存在するので、感潮領域では有機物自体の塩析作用と相乗作用もあり、同領域での凝集沈殿が進行する。今回行なったモンモリロナイトは、他の粘土鉱物、たとえばカオリナイトなどに比較

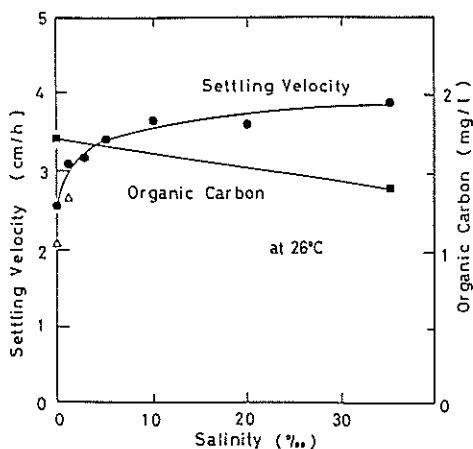


Fig. 4. Settling velocities of montmorillonite of different salinities. Amount of uptakes in salinities of 0 and 1‰ of this study are slightly different with previous results in Fig. 1. Δ showing the results in calculations using the amount of uptakes of previous results.

すると、沈降速度は小さいために、河口より遠くまで運ばれる。

(2) 脂肪酸

脂肪酸は水中に溶存している脂質成分のうち構造が明らかになっている部分の大半を占めている。

脂肪酸の水中に懸濁している微細粒子への取り込みについては、既に Meyers と Quinn および Hedges らが粘土鉱物、堆積物、炭酸塩を対象として検討を行なっているが、得られた結果から天然に存在する堆積物中の脂肪酸の量を説明するには不十分であった。今回、ステロールによる吸着実験を応用して実験方法の改良をはかり、天然の水域に存在する有機物・無機物・懸濁物量に近い値で実験をすることができた。

^{14}C をラベルしたパルミチン酸 (C_{16}) およびステアリン酸 (C_{18}) を whatman GF/C で濾過した多摩川水中に極微量 ($2\ \mu\text{g/l} \sim 100\ \mu\text{g/l}$) 溶解し、モンモリロナイト・および多摩川底泥を粒度分画した $3\ \mu\text{m}$ 以下の画分を用いて、脂肪酸の取り込み実験を行なった。懸濁物と水相の分離は遠心分離 ($6000\ \text{rpm}$, $10\ \text{分}$) で行ない、水相、懸濁物の放射能を Insta-Gel を用いて、液体シンチレー

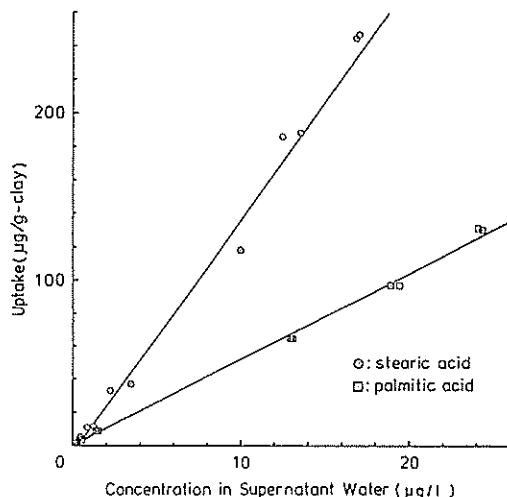


Fig. 5. Uptake isotherms of stearic acids and palmitic acid by montmorillonite at 20°C .

ションカウンターにより測定した。

モンモリロナイトによる吸着は図5に示すように脂肪酸の平衡濃度に無関係に一定であった。この結果はコレステロールによって得られた結果と同じである。同じ脂肪酸でも、水に対する溶解度の低いステアリン酸 (溶解度: $2.9\ \text{mg/l}$, 25°C) がパルミチン酸 ($7.2\ \text{mg/l}$, 25°C) より吸着率が大きかった。次に多摩川の底泥に対する取り込みをみると、図6に示すように、過酸化水素で有機物を除去した底泥試料 (有機炭素量: 0.24%) の方が処理しない試料 (有機炭素量: 8.02%) より吸着率は高かった。モンモリロナイトの有機炭素量は 0.17% であるが、過酸化水素処理した底泥と、しない底泥の中間にモンモリロナイトへの吸着量が位置する。

一方、榛名湖の堆積物から取り出したケロジェン (無機および有機溶媒に不溶の有機物) を水に懸濁させ、ラベルしていない脂肪酸 (炭素数: C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{18} , C_{19}) の取り込みを検討した結果、脂肪酸はケロジェンにもよく取り込まれることがわかった。その取り込みは粘土鉱物に対する傾向と異なり、炭素数の低い脂肪酸ほど吸着率は高い。しかしながら、天然の堆積物中の有機物含量と脂肪酸濃度との関係を見ると、脂肪酸の取り込みは、有機炭素量に依存せず、脂肪酸が水中で粒

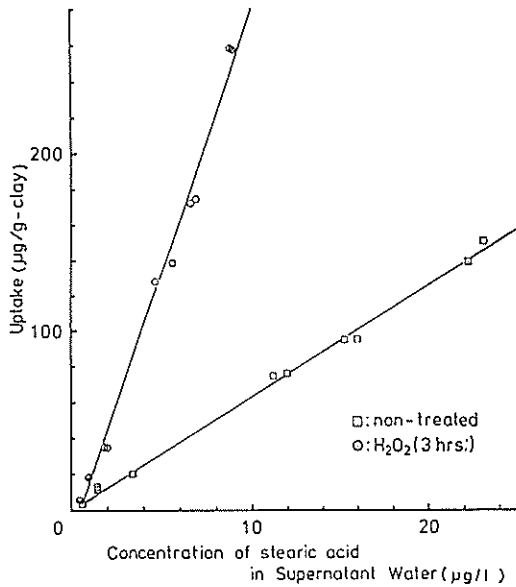


Fig. 6. Uptake isotherms of stearic acid by fine particles (<3 μm) of Tamagawa River sediment treated with H₂O₂ and not treated at 20°C.

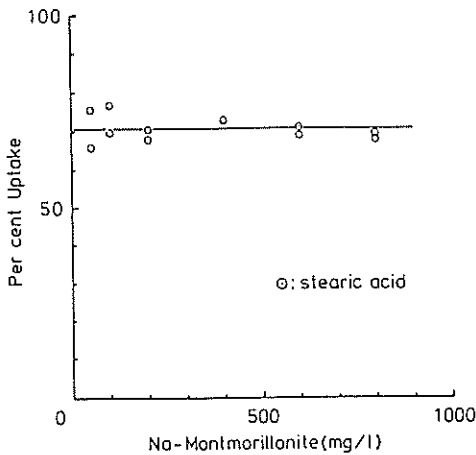


Fig. 7. Changes of percent uptake of stearic acid by montmorillonite with the concentrations of the clay mineral at 20°C.

子に取り込まれる機構は、有機物、無機物との相違よりも、むしろ表面の大きさに関係していることがわかる。したがって、過酸化水素で処理した底泥の方が、しない底泥より吸着しやすいのは、粒子の表面積の増加により、結合し易くなるものと考えられた。

Table 1. Desorption of stearic acid uptaked on Na-Montmorillonite by resuspensions in river water

Equil. conc. (μg/l)	Resuspension number	Uptake (μg/g)	Retained (%)	Desorbed (%)
0.63	0	9.66	100	—
	1	9.27	96.0	4.0
	2	8.85	91.7	4.3
	3	8.38	86.8	4.9
0.65	0	9.62	100	—
	1	9.19	95.6	4.4
	2	8.63	89.7	5.9
1.05	0	11.03	100	—
	1	10.60	96.1	3.9
	2	10.11	91.6	4.5
1.07	0	10.76	100	—
	1	10.70	99.4	0.6
	2	10.27	95.4	4.0
1.94	0	24.28	100	—
	1	23.46	96.6	3.4
	2	22.52	92.7	3.9
2.10	0	24.42	100	—
	1	23.61	96.7	3.3
	2	22.67	92.9	3.8
	3	21.99	90.1	2.8

次に、図7に示すように多摩川水中の粘土鉱物の濃度を変化させた時の取り込みを検討した。ステアリン酸の結果と同じように、粘土鉱物の濃度に吸着量は影響されないことがわかった。

日本の河川のように懸濁物量が小さい場合には、単位重量当たりの懸濁物の吸着量は非常に大きく、実際の堆積物に存在する脂肪酸の量を微細粒子による取り込みで説明することができた。

¹⁴C-ステアリン酸を吸着させた粘土鉱物を多摩川水に懸濁させ、脂肪酸の溶出を検討した結果を表1に示す。それぞれの平衡濃度 (0.63 μg/l~2.10 μg/l) で取り込ませた粘土鉱物からのステアリン酸の溶出率は1回につき、0.6~5.9%であることがわかった。

今回の実験では、多摩川水中に本来溶存しているステアリン酸などの脂肪酸が完全に除去されていないので、溶出率は溶存しているラベルされて

いない脂肪酸との交換反応とも考えられる。いずれにしても溶出してくる量は吸着された量の数%であり、いったん取り込まれた脂肪酸は同じ水域では容易に溶出しないことが明らかとなった。また、粘土鉱物へ取り込まれた脂肪酸の分解について検討を行なったが、沕過した河川水での分解は化合物の変化はあったとしても、放射能の量としては認められなかった。

(3) ABS (LAS)

河川水で検出される有機物の中で、タンパク質、炭水化物に次いで高い濃度を示す ABS は、溶解度が脂質成分と異なり高い。このような有機物の堆積物への吸着を検討することは、水溶性の有機物の行動を推定する上でも重要と思われる。

実験は LAS (C_{10} ~ C_{13} の混合物) を蒸留水に懸濁した多摩川の堆積物、懸濁物 (多摩川水を whatman GF/C によって沕過した残留分)、粘土鉱物 (カオリナイト・モンモリロナイト) に添加し、それぞれの固相への LAS の取り込みを検討した。また、TEAE セルロースカラムを通し、LAS を除去した多摩川水に堆積物を懸濁させ、LAS の取り込みを検討した。

以上の実験結果をまとめてみると、吸着は Freundlich の吸着式に適合し、1 層吸着することが判明した。また、蒸留水における吸着量は図 8 に示すように懸濁物>堆積物>カオリナイト>>モンモリロナイトの順に減少した。LAS の同族体間での吸着量に差がみられ、炭素数の大きい LAS ほど吸着量が大きかった。

以上の結果から、河川水中に存在する LAS が市販のものに比べて炭素数の短い同族体が多いことを、堆積物などへの長い同族体の選択的吸着によって除去されることで説明できた。

また、吸着の機構としては、固相中の有機炭素含量の多い順に吸着量が増加していることから、(懸濁物: 5.7% C, 堆積物: 2.7% C, モンモリロナイト: 0.17% C) 層間への吸着よりもむしろ、固相表面の有機物に疎水結合していると考えられた。このことは吸着が 1 層吸着で示されたことと合致している。

以上述べたように、水に対する溶解度の異なっ

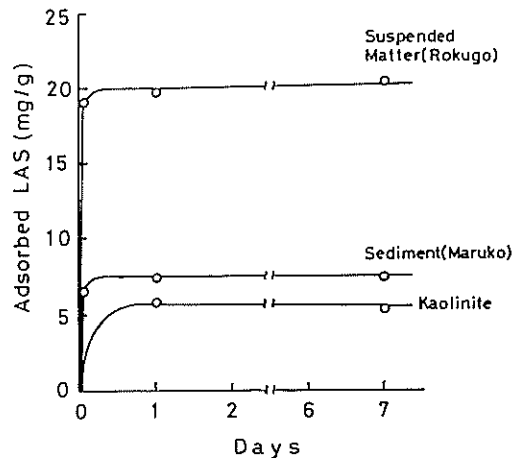


Fig. 8. Rates of adsorption of 1 mg/5 ml LAS from aqueous solution on 40 mg/5 ml of the sediment, the suspended matter and kaolinite, at 25-28°C.

た 3 種類の化合物について吸着実験を行なった。脂質成分であるステロール・脂肪酸は溶解度以上の濃度があれば当然、固相に吸着するが、今回行なったように溶解度よりはるかに濃度の低い場合でも吸着が起こり、固相としては有機物・無機物を問わないことが明らかである。一方、ABS のように親水基と疎水基を同時に持つ化合物は、水中では疎水基を固相に結合し、安定した 1 層吸着を形成する。脂肪酸も LAS よりは親水性が小さいが、この傾向があると推測されたが、低濃度域での実験の結果では、有機物との結合では説明できなかった。水中における疎水基をもった有機物の、固相への吸着を決定づける因子は、以上述べたことからわかるように、水に対する溶解度である。ステアリン酸の吸着に関する温度依存性を代表例として図 9 に示す。温度が低下するほど、溶解度が低くなるために固相への吸着は増加する。したがって天然で、温度が低いほど、有機物 (とくに疎水基をもつ) が堆積物に多くなるのは、微生物分解が減少することとともに、吸着率の増加によると考えられる。

三つの有機物の吸着量の比較は、実験濃度、イオン強度、共存有機物の違いなど、直接比較はできないが、共通に行なわれたモンモリロナイトへの吸着をみると、 C_{18} 脂肪酸 \geq ステロール $>$ C_{16}

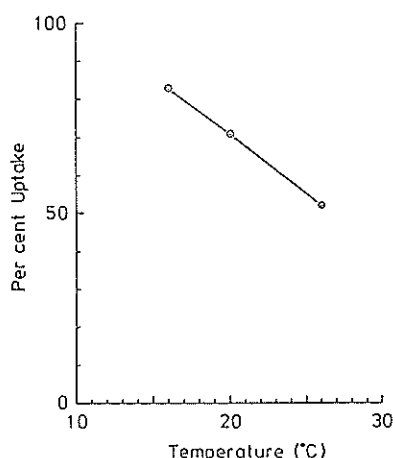


Fig. 9. Change of percent uptake of stearic acid by montmorillonite with temperature.

脂肪酸 \gg ABS (LAS) の順で表される。脂質性化合物の吸着熱は、Meyers と Quinn らが C_{17} の脂肪酸でベントナイトについて行なった結果では -14.6 kcal/mol であり、ステロールについて行なった我々の実験では -7.8 kcal/mol であった。また、水に対する溶解度はステロール ($25 \mu\text{g/l}$, 30°C) < 脂肪酸 (C_{16} : 7.2 mg/l, C_{18} : 2.9 mg/l, 25°C) < LAS (C_{10} : 0.6 g/l, C_{12} : 0.05 g/l, 25°C) である。以上でみられるように、吸着熱からみると脂肪酸の場合は水素結合が卓越し、ステロールの場合は van der Waals 力による結合であることがわかる。したがって、異なった有機化合物の比較には、厳密に言えば溶解度だけでは説明できず、固相、溶質双方の疎水基、親水基の電子エネルギー密度、溶存有機物および溶存無機イオンとの相互作用などが吸着を左右すると考えられる。

しかしながら、天然水域ではごく一般的にいえば、水相と懸濁物の間の溶質有機物の分配は、水に対する溶解度で説明することができる。

2. 金属イオン

遷移元素として比較的似かよったイオン化ポテンシャルをもつ2価の銅、ニッケル、亜鉛、カドミウムの各イオンの多摩川水中でのモンモリロナイトへの取り込みについて、溶存有機物と関連させて検討を行なった。

実験は有機物について行なったと同様に 50 ml のガラス製遠沈管中で行なった。今回の実験は、吸着した金属イオンは測定せずに、吸着前後の水中の金属イオンの濃度差によって吸着量を算定した。

微量金属イオンの器壁への吸着が懸念されたので、モンモリロナイトを加えた実験と同時に加えない実験を行ない、前者を固相への吸着、後者を器壁への吸着と定義した。

実験はイオン強度を一定に保つことが重要なので、多摩川水を whatman GF/C で濾過した濾過液を連続的に限外濾過し、高分子有機物を排除した溶液を主として使用した。

バイレックスガラス製 50 ml 共栓付遠沈管に試料水を 40 ml, 混合金属イオンを 1 ml 加え、総量を 41 ml とし、 0.1 規定水酸化ナトリウムで中和させた後、モンモリロナイトを 10 mg 加え、 24°C で振とうさせながら吸着実験を行なった。金属イオンの実験初濃度は、銅イオン: $0.98 \sim 1.96$ ppm, ニッケルイオン: $0.98 \sim 1.96$ ppm, 亜鉛イオン: $0.2 \sim 4.0$ ppm, カドミウムイオン: $0.21 \sim 4.2$ ppm である。

金属イオンの測定は試料を 3000 rpm で 15 分遠心分離した水相を 50 ml の共栓付三角フラスコに移し、GF/C 濾過した多摩川水に溶解させた金属の標準溶液を使用し、原子吸光法によって行なった。

試料水は、GF/C 濾過水を 1) アミコン社製の限外濾過膜の XM 100A (分子量 10 万), 10 P M 10 (1 万), 5 U M 2 (1000), 5 U M 05 (500) を順次使用し、高分子の有機物を排除した濾過液を使用した。また、2) 10 万以上の有機物が濃縮した上澄をも使用した。さらに、3) 多摩川濾過水にデンプンおよびアルブミンを加え、それぞれ、 20 , 50 , 100 ppm に調整し、高濃度有機物の試料として使用した。

以上の試料を用い、1) 振とう時間と吸着率の検討、2) 金属イオン濃度を一定とし、溶存有機物の濃度および質を変化させたときの吸着率の変化、3) 有機物試料水を一定とし、金属イオンの濃度を変化させたときの吸着率の変化を検討した。

Table 2. Changes of organic carbon in the water, before and after the adsorption experiment (with and without montmorillonite). DOC (ppm)

Water Sample	Without Montmorillonite			With Montmorillonite		
	Before	After	Difference	Before	After	Difference
M.W. <500 Ultrafiltrate	0.65	0.85	+0.2	0.65	0.75	+0.1
<1,000	1.15	1.25	+0.1	1.15	1.25	+0.1
<100,000	2.25	2.73*	+0.48	2.25	2.28*	+0.03
<100,000 30 m/ >100,000 10 m/	4.31	4.65*	+0.34	4.31	3.10*	-1.21
>100,000	10.5	11.0	+0.5	10.5	5.25	-5.25
Starch in GF/C Filtrate						
20 ppm	12.0	12.0	0	12.0	9.0	-3.0
50 ppm	23.5	22.0	-1.5	23.5	20.0	-3.5
100 ppm	42.0	40.0	-2.0	42.0	40.0	-2.0
Albumin in GF/C Filtrate						
20 ppm	11.5	8.5	-3.0	11.5	2.0	-9.5
50 ppm	24.0	19.5	-4.5	24.0	3.0	-21.0
100 ppm	45.0	34.0	-11.0	45.0	5.5	-39.5

* Cu, Ni: 9.8 ppm; Cd: 2.1 ppm and Zn: 2.0 ppm.

表2に吸着実験の際の有機物の濃度の変化を示す。

多摩川水の GF/C 濾過液の溶存有機炭素 (DOC) は 3.11 ppm であり、分子量分布は 10 万以上が 27.7%, 10 万から 1 万が 11.3%, 1 万から 1,000 が 24.1%, 1,000 から 500 が 16%, 500 以下が 20.9% を占めることが DOC によって明らかにされた。

表2からわかるように、モンモリロナイトを加えない時の器壁への吸着は河川水のみでは認められなかったが、モンモリロナイトを加えると 10 万以上が濃縮されている溶液は、溶存有機物の 50% が粘土鉱物へ吸着することがわかる。次に、デンプンおよびアルブミンを GF/C 濾過水に加えると、器壁および粘土鉱物への吸着は増加する。

とくに、アルブミン 100 ppm の場合、粘土鉱物を加えない際の器壁への吸着が 25% もあり、粘土鉱物を加えた時は実に 90% 近くも吸着することがわかった。一方、デンプンは若干吸着するものの、濃度が増加しても吸着量は増加せず、ほとんど溶存状態にあることがわかる。

表3に本実験の結果を示す。各実験において、粘土鉱物を加えない時の器壁への分配 C_{wall}/C_{water} をみると、粘土鉱物を加えた時の粘土鉱物

および器壁への分配 C_{solid}/C_{water} に比較して十分に小さいので、吸着実験によって水相から減少した量をもって吸着量とした。全実験を通じて最も吸着が大きいのは、亜鉛であり、0.2 および 0.4 ppm で水相には残存していなかった。濃度が低いための誤差ではないことが器壁への分配も同じように高いことから明らかである。次に金属イオン濃度を約 2 ppm に一定にしてみると、固相への分配は、溶存有機物が分子量 10 万以下で構成されているときは、 $Ni \geq Cu > Zn > Cd$ の順であり、10 万以上の有機物が共存すると、 $Cu > Zn \geq Ni > Cd$ の順である。

今回実験した濃度範囲で、有機物の濃度を一定にした時の金属イオン濃度と固相への分配の関係は、銅イオンを除き、濃度が増加するとともに減少し、再び増加する傾向をみせている。それに対して、銅イオンは濃度が増加すると、分配は増加する。

次に金属イオン濃度を一定とした時の溶存有機物の分子量、濃度および種類の変化を DOC で表し、固相への分配 C_{solid}/C_{water} の変化を図 10 に示す。カドミウムを除く各イオンは有機物の濃度が増加するとともに固相への分配は減少する。なお、詳細にみると、カドミウムイオンを含む各イオンはともに 10 万以下の河川水で分配が減少し

Table 3-a. Adsorption of Cu²⁺ ion to wall of vessels and solid (montmorillonite and wall).

Cu ²⁺ (ppm)	Sample	Amount of Adsorbed ion to Solid (mg)	$\frac{C_{\text{solid}}}{C_{\text{water}}}$	$\frac{C_{\text{wall}}}{C_{\text{water}}}$	
9.8 (0.4 mg)	Ultrafiltrate				
	M.W.	<500	0.395	74.4	0.061
		<1,000	0.395	84.2	0.037
		<100,000	0.387	30.6	0.021
		<100,000 30 ml	0.392	48.0	0.153
		>100,000 10 ml			
		>100,000	0.386	25.5	0.100
		Starch in GF/C Filtrate			
		20 ppm	0.392	50.6	0.059
		50 ppm	0.388	32.8	0.126
		100 ppm	0.385	25.5	0.126
		Albumin in GF/C Filtrate			
	20 ppm	0.393	55.0	0.471	
	50 ppm	0.392	48.5	0.359	
	100 ppm	0.380	19.0	0.253	
0.98	M.W.	<100,000	0.0363	9.89	0.181
1.96			0.0746	14.1	0.071
9.8			0.387	30.6	0.021
19.6			0.786	58.4	0
0.98	M.W.	<100,000 30 ml	0.0365	10.5	0.167
1.96		>100,000 10 ml	0.0753	16.0	0.120
9.8			0.392	48.0	0.153
19.6			0.787	63.3	0.077

Table 3-b. Adsorption of Ni²⁺ ion to wall of vessels and solid (montmorillonite and wall).

Ni ²⁺ (ppm)	Sample	Amount of Adsorbed ion to Solid (mg)	$\frac{C_{\text{solid}}}{C_{\text{water}}}$	$\frac{C_{\text{wall}}}{C_{\text{water}}}$	
9.8 (0.4 mg)	Ultrafiltrate				
	M.W.	<500	0.301	3.03	0.064
		<1,000	0.299	2.98	0.041
		<100,000	0.261	1.89	0.153
		<100,000	0.239	1.48	0.225
		>1000,00			
		<100,000	0.252	1.71	0.053
		Starch in GF/C Filtrate			
		20 ppm	0.287	2.53	0.030
		50 ppm	0.278	2.29	0.030
		100 ppm	0.282	2.38	0.053
		Albumin in GF/C Filtrate			
	20 ppm	0.271	2.11	0.124	
	100 ppm	0.256	1.77	0.064	
0.98	M.W.	<100,000	0.038	18.6	0.032
1.96			0.075	16.0	0.071
9.8			0.261	1.89	0.153
19.6			0.598	2.96	0.241
0.98	M.W.	<100,000 30 ml	0.034	5.13	0.077
1.96		>100,000 10 ml	0.072	9.05	0.167
9.8			0.239	1.48	0.225
19.6			0.577	2.59	0.441

Table 3-c. Adsorption of Cd²⁺ ion to wall of vessels and solid (montmorillonite and wall).

Cd ²⁺ (ppm)	Sample	Amount of Adsorbed ion to Solid (mg)	$\frac{C_{solid}}{C_{water}}$	$\frac{C_{wall}}{C_{water}}$	
2.1 (0.087 mg)	Ultrafiltrate				
	M.W.	<500	0.030	0.527	0.082
		<1,000	0.031	0.544	0.060
		<100,000	0.027	0.448	0.105
		<100,000	0.035	0.68	0.050
		>100,000	0.038	0.772	0.250
		Starch in GF/C Filtrate			
		20 ppm	0.029	0.505	0.024
		50 ppm	0.028	0.479	0.089
		100 ppm	0.030	0.533	0.186
		Albumin in GF/C Filtrate			
		20 ppm	0.036	0.700	0.280
		50 ppm	0.043	0.963	0.235
	100 ppm	0.046	1.111	0.148	
0.21	M.W.	<100,000	0.008	29	0.50
0.42			0.010	1.4	0.167
2.1			0.027	0.448	0.105
4.2			0.108	1.65	0.05
0.21	M.W.	<100,000 30 m/ >100,000 10 m/	0.008	29	0.167
0.42			0.011	1.8	0.167
2.1			0.035	0.68	0.05
4.2			0.109	1.83	0.035

Table 3-d. Adsorption of Zn²⁺ ion to wall of vessels and solid (montmorillonite and wall).

Zn ²⁺ (ppm)	Sample	Amount of Adsorbed ion to Solid (mg)	$\frac{C_{solid}}{C_{water}}$	$\frac{C_{wall}}{C_{water}}$	
2.0 (0.82 mg)	Ultrafiltrate				
	M.W.	<500	0.076	12.8	0.031
		<1,000	0.075	12.3	0
		<100,000	0.074	9.3	0.111
		<100,000	0.074	9.3	0.176
		>100,000	0.071	6.5	0.087
		Starch in GF/C Filtrate			
		20 ppm	0.075	10.8	0
		50 ppm	0.074	9.3	0.087
		100 ppm	0.074	9.3	0.212
		Albumin in GF/C Filtrate			
		20 ppm	0.075	10.4	0.389
		100 ppm	0.073	8.5	0.227
0.20	M.W.	<100,000	0.008	∞	1.50
0.40			0.016	∞	0.250
2.0			0.074	9.26	0.111
4.0			0.154	15	0.143
0.20	M.W.	<100,000 30 m/ >100,000 10 m/	0.008	∞	0.666
0.40			0.016	∞	0.333
2.0			0.074	9.30	0.176
4.0			0.150	10.4	0.111

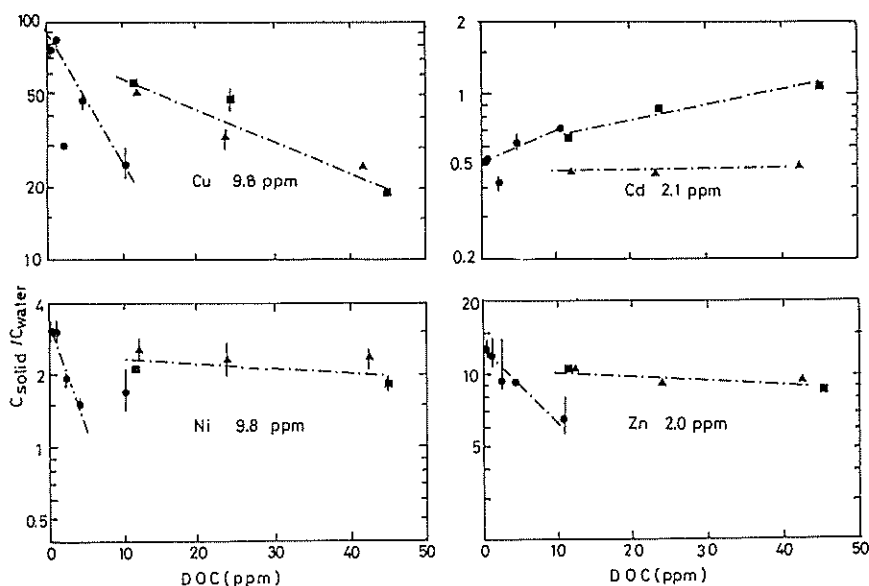


Fig. 10. Changes of the partitioning of metallic ions between solid and water phase ($C_{\text{solid}}/C_{\text{water}}$) with dissolved organic carbon (DOC).

ていることがわかる。この試料水中には 10 万から 1000 までの有機物が約半分を占めており、粘土鉱物へも吸着しないきわめて親水性の有機物である。したがって、この分子量 (10 万から 1000) の有機物は金属と錯体を形成し、粘土鉱物表面への吸着を妨げているものと考えられる。10 万以上の有機物は銅、亜鉛においては、同じ働きを示すが、ニッケルで見られるように逆に増加させる働きもある。溶存有機物の変化からわかるように、10 万以上の有機物の 50% は粘土鉱物へ吸着することからみても、錯体を形成した有機物が粘土鉱物へ吸着し、見掛け上、固相への分配が増加したと考えられる。

次にデンプン、アルブミンを加えた場合であるが、粘土鉱物への吸着が明らかに異なる二つの物質において分配の傾向が変わらない。

デンプンは分子量数万以上であり、アルブミンは単量体で 6 万 7 千である。この二つの異なった高分子有機物の高濃度溶液中で分配の変化がなく、また、河川水よりも吸着量が高いことについては、既に金属と錯体をつくって溶解度が減じた有機物が、選択的に粘土鉱物へ吸着したと考えることができる。

銅イオンにみられる高分子有機物の濃度の増加に伴う急激な減少は、有機物の濃度が高まると、一つにはアルブミンにみられるように、粘土鉱物吸着サイトが有機物で覆われて吸着しにくくなること、および炭水化物にみられるように溶存体の濃度が増加するための錯体-溶存化が起こるといふ、二つの結果の現れをみられる。ニッケルや亜鉛イオンでは、高分子有機物の濃度変化に対して分配の変化は小さい。

一方、カドミウムイオンは、有機物の濃度を増加させると吸着量は増加する傾向にある。しかしながら、図で明らかなようにデンプン溶液では吸着量は少ない。カドミウムは炭水化物と錯体を形成し、溶存化しやすいことを示している。一方、アルブミンの場合は、ほとんどが粘土鉱物へ吸着していることを考えると、粘土鉱物を覆ったアルブミンと錯体形成すると考えられる。

以上、有機物との関係を見てきたが、全吸着量をみれば明らかなように、通常の河川水の有機物濃度および質の範囲内では、鉱物への表面に水和して吸着する量 (分子量 500 以下および 1000 以下で示される) が圧倒的に多く、有機物と錯体化し、吸着をまぬがれる量は最大吸着量の 10% 程

度である。それよりもむしろ、デンプンやアルブミンの添加で明らかなように、水中に懸濁している生体成分のかげらに金属イオンは容易に錯体化して吸着することがわかり、分解されずに沈降すれば、堆積物にとりこまれることは明らかである。

II. 榛名湖におけるセジメントトラップ実験

粘土鉱物などの微細粒子に取り込まれた物質の堆積する過程を検討することがこの実験の目的である。初めに述べたように、琵琶湖の中心部で採取された堆積物の粒度分画の結果、微細粒子が有機物や金属を濃縮していることが明らかとなった。本研究は、堆積する中間の過程と考えられる水中にトラップを設置し、そこに捕集された沈殿物と堆積物、および水中の懸濁物との間の質的、量的関係を明らかにしようとするものである。

本来は、当研究は琵琶湖でなされる予定であったが、漁業問題との関連で、水深、面積ともに規模がはるかに小さく、また、人間活動との関連も薄い榛名湖を実験の場として選ぶこととなった。しかしながら、幸いなことに、榛名湖の堆積物について当研究者らが以前から研究を続けていることが、本研究を遂行する上でメリットとなりうる。

予備の実験として 1980 年 10 月から 12 月にかけて約 25 日間、榛名湖心 12 m の水深の位置にセジメントトラップ（直径 14.5 cm、深さ 45 cm の塩ビ製円筒状容器を 2 基つけたもの）を約 10 m ほど離して 2 か所に設置した。

回収後に採集した懸濁物の 12 m までの現存量は 38.6 g/m^2 であった。一方、採集したトラップ試料は、1 日当たり 3.5 g/m^2 であった。これを単純に計算すると 1 日当たり現存量の 9% が沈降したことになる。懸濁態有機炭素の 12 m までの現存量は、 10.7 g/m^2 であり、トラップ試料は、1 日当たり 0.37 g/m^2 である。総重量と同じように計算すると、有機炭素の沈降は 1 日当たり、上層にある有機炭素の 3.5% である。以上でわかるように、総重量の沈降量に対して、有機炭素のそれは小さい。このことは懸濁態有機炭素がプランクトン類を多く含むために、水中でプランクト

ンが分解を受けて無機化し、トラップに沈降しなかったと考えられる。

1 日当たりに懸濁物が沈む速度を知るには、変化する有機物を除いた無機物の量を知ればよい。有機物量は、大まかにいって、炭素の 2 倍であるので、懸濁物の現存量から炭素量の 2 倍量を差し引き、無機物量とした。この無機物量は、総量や有機炭素量が水深によって変化があるのに対して、表層から 12 m までほぼ一定である。無機物の現存量は 12 m まででは、 17.2 g/m^2 であった。トラップ試料でも同じように計算すると、1 日当たりの沈降量は無機物として 2.76 g/m^2 であった。このことから、懸濁物の 1 日当たりの沈降量は 16% であり、水深 12 m を掛けると約 1.9 m になった。

トラップ試料を Shodex-PS によりマイクロソープで分画したところ、粒度の中央値は $8.4 \mu\text{m}$ であり、 $5 \mu\text{m}$ 以下が 42.6%、 $5\sim 10 \mu\text{m}$ が 11%、 $10\sim 32 \mu\text{m}$ が 26.2%、 $32\sim 63 \mu\text{m}$ が 18.5%、 $63 \mu\text{m}$ 以上が 1.7% であった。

一方、有機炭素の分布は、 $5 \mu\text{m}$ 以下が 46.7%、 $5\sim 10 \mu\text{m}$ が 12.2%、 $10\sim 32 \mu\text{m}$ が 23.3%、 $32\sim 63 \mu\text{m}$ が 16.1%、 $63 \mu\text{m}$ 以上が 1.7% であった。

この結果を琵琶湖の堆積物と比較すると、琵琶湖の中央（水深 67 m）の表層堆積物では、粒度 $5 \mu\text{m}$ 以下に重量で 80%、有機炭素として 90% 存在している。これは湖の規模の差、すなわち、粒度の分級が榛名湖では悪いことを示している。

各種有機物の分析結果は他に譲るとして、微量成分であるが、大半が外来性と考えられる炭化水素についてのみここで報告する。

図 11 はノルマルアルカンのガスクロマトのチャートを示している。各層の懸濁物中のアルカンは奇数優位で炭素数 29 を中心として分布し、下層では低い炭素数の割合が減少している。これは、水中における分解が炭素数が低いほど大きいことを示している。炭素数 17 のピークは湖水中の生物によって生産されたものである。一方、トラップ試料および堆積物の炭化水素は、奇数優位性は変わらないが、偶数の炭化水素が堆積物へ行く

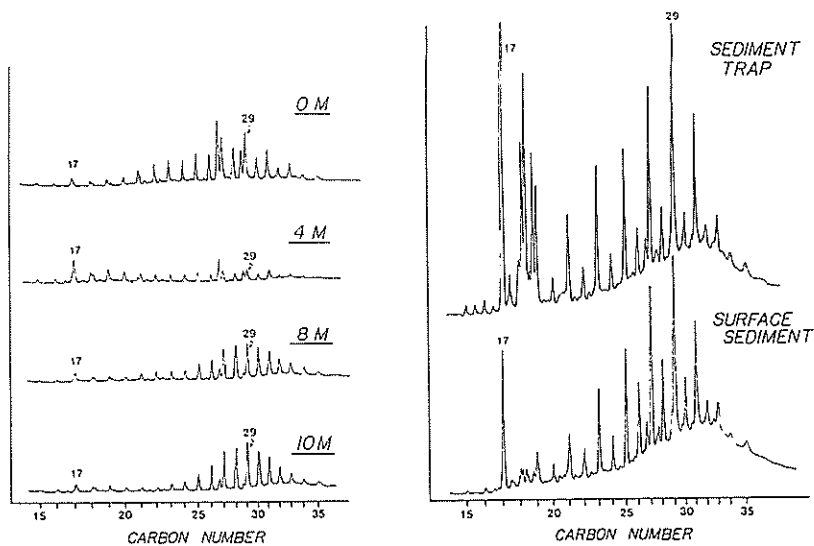


Fig. 11. Mass fragmentogram of *n*-alkane in the particulate (water depth, 0, 4, 8, 10 m), sediment traps and surface sediment ($m/z=57$).

ほど多いことがわかる。しかもベースラインの炭素数 31 を中心とした山は、油汚染を示している。懸濁物とトラップ試料および堆積物にみられるパターンの違いは、懸濁物中の有機物がかなり分解を受けて残りが吸着沈殿していることで説明できる。油汚染のパターンが懸濁物にみられないのは、懸濁物質に占める油汚染の割合が小さく、グラフにあらわれないこと、また、油汚染物質が溶解態でなく、大きな粒子が流入したため、沈降速度が異なったこと、などで説明することができる。

芳香族炭化水素について同じように検討した結果、懸濁物にみられた相対的に多いフェナンスレンやクリセンに対して、トラップ試料ではベンズアンスラセンが多く、また、堆積物ではペリレンが多く存在していた。ペリレンを除くこれらの炭化水素は大気降下物由来と考えられ、水中で低分子の物質は分解を受け、堆積物には高分子のものが相対的に蓄積したと考えられた。

1981年7月から8月にかけて13日間、8mおよび11.3mの水深に、10月から11月にかけて8日間、4mおよび8mの水深にセジメントトラップを設置した。

これらの試料の有機化合物の分析が終了してい

ないので詳細は別の機会に報告したい。

1980年のトラップ実験の結果では、設置期間が25日と長期にわたったためか、トラップ試料は懸濁物と堆積物における中間段階を示していたことは確かであったが、炭水化物にみられるように、堆積物に近い濃度やパターンを示していた。1981年の実験は期間が短いので、微生物分解の影響は1980年の試料に比べて少なく、懸濁物からの寄与を明らかにすることができると予想している。

関連研究発表

- 1) 小椋和子, 山本浩司, 福島和夫, 石渡良志: 水圏における種々の物質の行動に与える粘土鉱物およびフミン配の役割 I. “現存堆積物中の微細粒子, その存在量と組成,” 日本地球化学会年会 (1979年10月, 静岡).
- 2) 小椋和子: 水中有機物の輸送に果す微細粒子の役割, “堆積物における有機物の続成的変質機構に関するシンポジウム” (1979年12月, 東京).
- 3) 本波裕美, 山本修一. “半谷高久: 水環境中のABSの挙動” 日本地球化学会年会 (1979年10月, 東京).
- 4) 本波裕美: 水環境におけるABSの組成変化, “堆積物における有機物の続成的変質機構に関するシンポジウム” (1979年12月, 東京).
- 5) 本波裕美, 山本修一, 半谷高久: 水環境におけるABSの組成変化, 地球化学, 13, 51~55 (1979).
- 6) Ogura, K.: The role of clay minerals and hu-

- mic substances on the behavior of organic and inorganic compounds in fresh water. SIL Congress XXI, KYOTO, (August. 1980).
- 7) 松下景太, 山本修一, 福島和夫, 石渡良志: 堆積高分子有機物による有機物のとりこみ現象 III. 脂肪酸について, 日本地球化学会年会 (1980年10月, 鹿児島).
 - 8) 岩田晴夫, 小椋和子: 水圏における種々の物質の行動に与える粘土鉱物およびフミン質の役割 II. 堆積移行過程における微細粒子と脂肪酸の相互作用, 日本地球化学会年会 (1980年10月, 鹿児島).
 - 9) 内藤康司, 小椋和子: 水圏における種々の物質の行動に与える粘土鉱物およびフミン質の役割 III. 粒度分画した琵琶湖堆積物中のステロールの分布, 日本地球化学会年会 (1980年10月, 鹿児島).
 - 10) Ogura, K., Yamamoto, K., Naitoh, Y., and Fukushima, K.: The role of clay minerals and humic substances on the behaviour of organic and inorganic compounds in fresh water. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 21, 545-549 (1981).
 - 11) Ogura, K., Sakaki, H., Kawamura, K., Fukushima, K. and R. Ishiwatari: Geochemical characterization of the 1,000 M core sample of Lake Biwa II. Grain size, minerals, carbon, nitrogen and organic substances. in *Paleolimnology of Lake Biwa and the Japanese Pleistocene*, 8, 167-186 (1980).
 - 12) 小椋和子, 落合正宏, 河村公隆, 福島和夫, 塩谷真, 山本修一, 石渡良志: 榛名湖における有機物の水中から底泥への移動 I. 方法, 湖の状態, 日本陸水学会 (1981年9月, 東京).
 - 13) 山本修一, 落合正宏, 小椋和子, 福島和夫, 河村公隆, 塩谷真, 石渡良志: 榛名湖における有機物の水中から底泥への移動 II. アミノ酸, 日本陸水学会 (1981年9月, 東京).
 - 14) 落合正宏, 石渡良志, 小椋和子, 河村公隆, 塩谷真, 山本修一, 福島和夫: 榛名湖における有機物の水中から底泥への移動 III. 炭水化物, 日本陸水学会 (1981年9月, 東京).
 - 15) 河村公隆, 小椋和子, 落合正宏, 福島和夫, 塩谷真, 山本修一, 石渡良志: 榛名湖における有機物の水中から底泥への移動 IV. 脂肪酸, 日本陸水学会 (1981年9月, 東京).
 - 16) 石渡良志, 尹順子, 落合正宏, 小椋和子, 福島和夫, 河村公隆, 塩谷真, 山本修一: 榛名湖における有機物の水中から底泥への移動 V. 炭化水素その他, 日本陸水学会 (1981年9月, 東京).
 - 17) 林秀剛, 呂田明子, 森田真, 石渡良志, 小椋和子: 榛名湖における有機物の水中から底泥への移動 VI. 細菌群の現存量, 日本陸水学会 (1981年9月, 東京).
 - 18) 小椋和子, 榊裕子, 福島和夫, 石渡良志: 琵琶湖 1,000 m 柱状堆積物中の有機物と粒度, 有機地球化学シンポジウム (1981年8月, 北海道).
 - 19) 小椋和子, 落合正宏, 河村公隆, 福島和夫, 塩谷真, 山本修一, 石渡良志: 榛名湖における初期統成作用 I. 脂肪成分, 日本地球化学会年会 (1981年10月, 静岡).
 - 20) 落合正宏, 小椋和子, 河村公隆, 福島和夫, 塩谷真, 山本修一, 石渡良志: 榛名湖における初期統成作用 II. 炭水化物, アミノ酸, 日本地球化学会年会 (1981年10月, 静岡).
 - 21) 小椋和子, 榊裕子, 福島和夫, 石渡良志: 琵琶湖 1,000 m 柱状堆積物中の有機物と粒度について, *Res. Org. Geochem.*, 3, 50-57 (1982).
 - 22) 小椋和子, 本波裕美: 河川水中の粘土鉱物による金属の取り込み量と有機物濃度について, 日本地球化学会年会 (1982年10月) 予定.