

河川底質中のバナジウムと他の重金属元素の関係*

江 場 弘 樹**

1. はじめに

バナジウムは地殻中にひろく存在する元素であり、その平均存在量は 135 ppm¹⁾である。火成岩においては酸性岩よりも塩基性岩に濃縮し²⁾その原子価は+3価である³⁾。この元素は化石燃料中にも微量元素の中では比較的多量(数10~数100 ppm)に存在し、原油中ではその原子価は+4価であるといわれている⁴⁾。バナジウムは化石燃料の燃焼により酸化され五酸化バナジウムとして大気中に放出されるが、村田⁵⁾によればわが国では年間約2万t大気中に拡散しており、年々環境中に蓄積されている。

バナジウムは地球化学的特性としては親石元素に属する元素である。これが岩石の風化により粉碎、溶脱され水系に沈積した場合、他の元素と比較してどのような挙動を示すかについて検討をおこなった。

2. 試料

2・1 試料の採取

1978年4月および9月に愛知県犬山市内五条川水系で河川底質試料を21地点について採取した。あわせて水田土壌試料も同地内の水田で採取した。採取地点を図1に示す。採取方法は流れのゆるやかな堆積土の溜っている

地点を選んで、アクリル製円筒採泥器を用いて表層より約10cm採取した。図1において◎印は柱状コアを採取した地点で、深さ約30cmを上中下層の3層に分けた。

水田土壌についても同様に採取した。採泥におけるバラツキを減少するため、試料はすべて1地点につき3回採取し、それを混合して分析に供した。今回実験に用いた試料数は底質38、水田土壌81である。

2・2 採取地点の概況

試料の採取をおこなった五条川水系は、農業用ため池として造成された入鹿池(周囲16km、面積1.7km²)を源とし、約3km下流の図1の9番地点で3方向に分岐し、それぞれ農業用水路として取水されている。この川の流量は6番地点で平均3.2m³/secである。

この水系の上流部においては近年碎石場が各所で開発をおこない、また大規模な団地造成工事がおこなわれるなど、水系に対する開発行為による寄与が大きい。この地域の地質は全体としてチャートおよび粘板岩を主体とする秩父古生層よりなり、一部、花崗岩の貫入によりホルンフェルス化し重金属の濃縮がみられる。図1の13番地点より西の下流水田地域は第4紀の段丘層よりなり、砂礫、粘土におおわれている。

底質中の重金属元素は主として微細粒子に濃縮していることが知られている。この水系における微細粒子の鉦

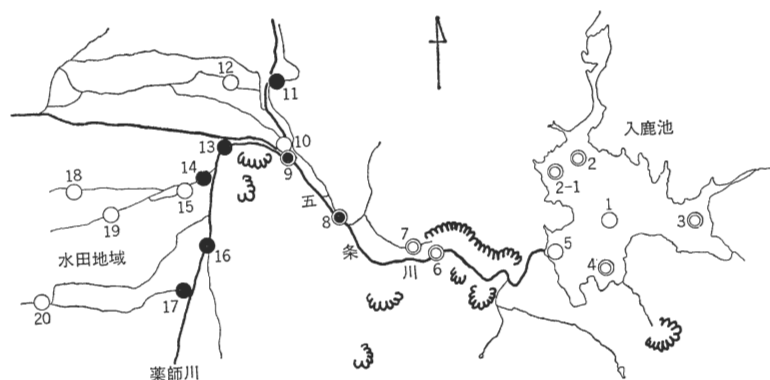


図1 試料採取地点(1~20:採取地点番号)(1:25,000)

* Relationship between Vanadium and Other Heavy Metals in River Sediment.

** Hiroshige Eba (愛知県公害調査センター) Aichi Environmental Research Center.

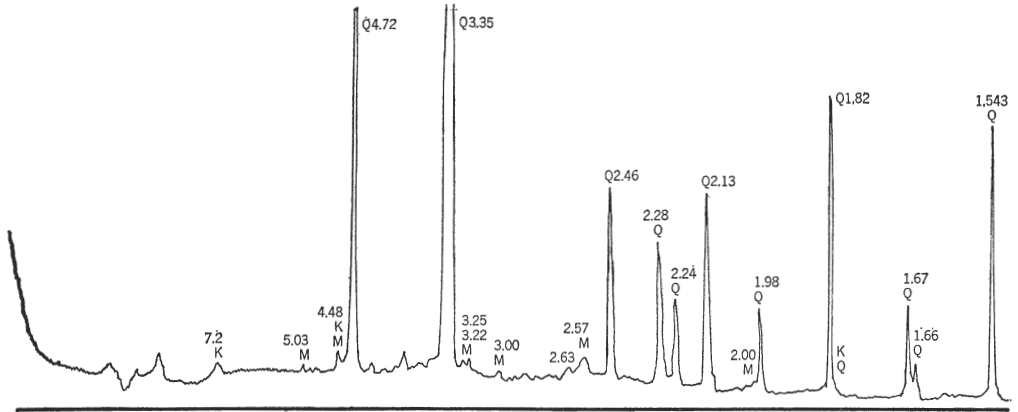


図2 X線回析図(17番試料)

(分析条件) Target : Cu Voltage : 40 KV Full Scale Range : 4000 cps Q : α -SiO₂ Quartz
 Filter : Ni Current : 50 mA Time Constant : 1 sec M : Muscovite
 Scanning Speed : 2°/min. K : Kaolinite

物組成を調べるために、17番地点試料で270メッシュ以下の微細粒子をふるいわけ、これをX線回折した結果を図2に示す。このような微細な試料においても粘土鉱物は比較的少なく、石英に富むことが知られる。このことはこの水域の底質における微細粒子画分は風化生成物としての粘土質は少く、多くはチャートなどの破砕による角礫質微粒砂よりなるものと思われる。

3. 分析方法

試料は風乾したのち1mm目の非金属製ふるいを通し、105°Cで4時間乾燥したのち以下の分析をおこなった。

3.1 金属元素

全分解法⁶⁾——試料0.5gを白金るつばに入れ、過塩素酸8ml、硝酸3ml、フッ化水素酸15mlを加え加熱溶解する。これを蒸発乾固し、6N塩酸2.5mlと水10mlを加え加温溶解し、水を加えて25mlとして検水とした。

強酸抽出法——試料5gに王水30mlを加え加熱後過酸化水素水3mlを加え、東洋汙紙No.5Cで濾過し、濾液を検水とした。すなわち一般的な底質分解法である。

希塩酸抽出法⁷⁾——試料10gに0.5N希塩酸50mlを加え30°Cで1時間、恒温振盪器(振盪速度100rpm)で振盪したのち、汙紙No.5Bで濾過し、濾液を検水とした。

以上の検水を亜酸化窒素・アセチレン炎を用いて直接原子吸光分析した。装置はパーキンエルマー社製403型原子吸光光度計を使用し、バナジウムの他にチタン・ク

ロム・カドミウム・銅・鉛・亜鉛・ニッケルおよびマンガンを定量した。バナジウム・チタン・クロム以外の元素は空気・アセチレン炎を用いて直接原子吸光分析⁸⁾した。

3.2 灼熱減量(I. L.)

恒量にしたるつばに105°Cの乾燥試料5gを精秤し、700°Cの電気炉で2時間強熱し減量を求めた。

3.3 粒度分析

試料200gを自動ふるい器で20分振盪し、35メッシュ以上(1~0.42mm)、60メッシュ以上(0.42~0.25mm)、150メッシュ以上(0.25~0.104mm)、270メッシュ以上(0.104~0.053mm)、270メッシュ以下(0.053mm~)の5段階にふるいわけて各粒度ごとの%を算出した。以後この粒度を粗い順に粒度1~5と呼ぶ。

4. 結果および考察

4.1 統計的考察

4.1.1 代表試料の選別

底質全地点につきカドミウム、銅、鉛、ニッケルおよび亜鉛の定量値を用いて濃度相関マトリックス法⁹⁾による代表試料の選別¹⁰⁾をおこなった。この結果7地点11試料の代表試料を算出し、図1において●印で示した。代表試料とは危険率が0であっても確率的には類似試料が存在するもので、相互に類似した組成をもち全体を代表させ得る。8番および9番地点では上中下層の3層とも代表試料として選別された。このことはこの流域の沈積

物の生成および移動が 30 cm の沈積過程を通して一定であったことを示す。代表試料地点は 8 番地点より下流の主流域にあり、上流および入鹿池にはない。これは 6 番地点付近にある砕石場からの寄与が大きいためであり、8 番地点に至って均質化するものと思われる。事実 6 番および 7 番地点における各元素の定量値はバラツキが大きい。この 6～8 番地点間距離はちなみに約 1200 m である。

4・1・2 クラスタ分析

底質試料および水田土壌試料において各分析法ごとに元素間の相関係数を計算し、それを用いてクラスタ分析をおこなった。この分析法は類似した個体同士をグループ分けするのに有用な方法である。ここでは個体間の距離(d)を $d_{ij}=1-r_{ij}$ とした。r_{ij} は個体 (ここでは各元素) i および j 間の相関係数である。また、組合せ的手法としては最短距離法を用いた。結果の一部を図 3 に示す。図 3・1 は底質の代表試料の強酸抽出法による定量値を用いて計算したもので、左に各元素間の関係を図であらわし右に分類の過程を樹状図 (dendrogram) であらわした。この場合、バナジウムはまずクロムとクラスターを形成し、つづいて銅、亜鉛、カドミウム、灼熱減量 (I. L.) およびニッケルで形成されるクラスターと融

合する。チタンおよびマンガンは他元素との類似度が少ない。図 3・2 は水田土壌の強酸抽出法による定量値を用いて計算したものである。計算に用いたデータ数が同じではないので底質試料との比較は単純にはできないが、チタンおよびマンガン他元素に対する類似度が大きくなり、その他の元素間の類似度は減少している。

4・2 重金属元素の抽出率

重金属元素が底質試料中にどのような形態で存在しているかを調べる目的で、分析法のちがいによる抽出率の変化を検討した。各元素について全分解法、強酸抽出法および希塩酸抽出法による定量値を抽出率としてあらわし図 4 に示した。この結果、各元素は抽出率のちがいにより 4 つのタイプに分類される。まず 1 つのタイプはカドミウムである。カドミウムは希塩酸可溶の形態をとるものが全量の 85% を占め、残りのほとんどが強酸可溶態である。同様にほとんどが強酸可溶態でその約 1/2 が希塩酸可溶態であるのが銅、鉛および亜鉛である。バナジウムはクロム、ニッケルおよびマンガンと同じタイプに属する。すなわち希塩酸可溶態がごくわずかで強酸可溶態が全量の 60% 程度を占める。残りの 40% は強酸によっても抽出されない成分である。チタンにいたってはこの強

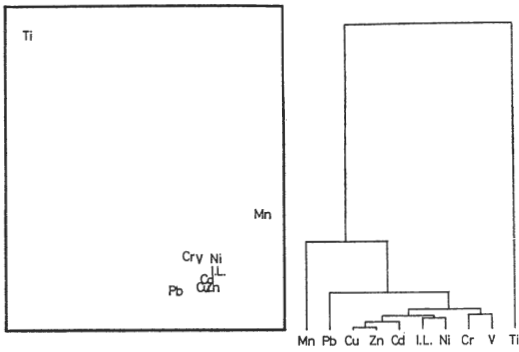


図 3-1 底質中重金属元素のクラスタ分析図

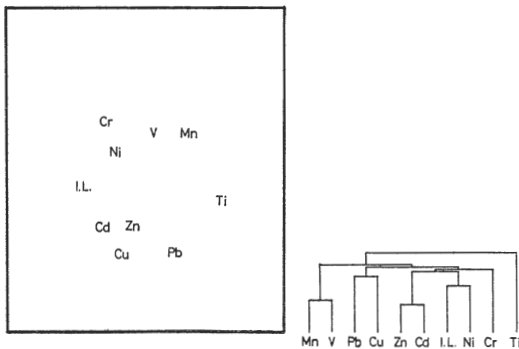


図 3-2 土壌中重金属元素のクラスタ分析図

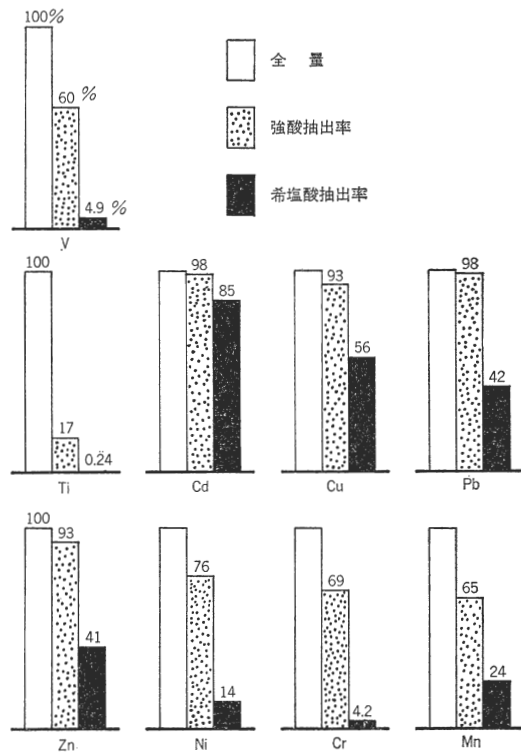


図 4 重金属元素の抽出率

酸によっても抽出されない成分が全量の83%にもなり、希塩酸抽出態はほとんど存在しない。この強酸によっても抽出されない成分としては強固な酸化物である可能性もあるが、おそらく造岩鉱物の結晶格子に配位したものであろう（以後この成分を**鉱物性成分**と呼ぶ）。造岩鉱物の主成分元素の1つであるチタンにこの成分が多いこともこのことを示唆する。これに対し希塩酸に可溶性成分は有機物に吸着されたり、キレートをつくっている。いわゆる弱い結合をした金属が多いといわれている⁷⁾

（以後この成分を**弱い結合をした成分**と呼ぶ、これに対し強酸で抽出される成分のうち希塩酸で抽出される成分を差引いた残りを**強い結合をした成分**と呼ぶ）。有機物量が大きく底質が嫌気状態になると金属は硫化物となって沈殿する¹¹⁾。これら金属の硫化物は硫化亜鉛および硫化マンガン以外は希塩酸に難溶性であるが、試料を乾燥すれば酸化物となるものもあり、これらの金属も希塩酸可溶性成分となる。

4・3 灼熱減量と重金属元素

重金属元素、特にカドミウムと灼熱減量との間に正相関関係がみられることは多くの報告にあるが、前記の3成分すなわち**鉱物性成分**、**強い結合をした成分**および**弱い結合をした成分**と有機物量の指標である灼熱減量との間にどのような関係があるかを検討した。表1に両者の相関係数を示す。このうち1%有意水準で相関の認められるものをアンダーラインで示した。これによれば灼熱減量と正相関をなすのは**弱い結合をした成分**ではバナジウム、カドミウム、銅、ニッケル、亜鉛およびクロムである。このうちバナジウムの例を図5に示す。**強い結合をした成分**については表1から知られるようにクロム以外は有意の相関が認められない。**鉱物性成分**についてはどの元素も灼熱減量と有意の相関が認められないこと

表1 灼熱減量との相関関係

		I. L.		I. L.		I. L.		
鉱物性成分	V	-0.136	強い結合をした成分	V	0.492	弱い結合をした成分	V	0.792
	Ti	0.329		Ti	-0.383		Ti	0.435
	Ni	0.138		Cu	0.321		Cd	0.701
	Cr	-0.018		Pb	0.211		Cu	0.617
	Mn	-0.351		Ni	0.499		Pb	0.489
				Cr	0.574		Ni	0.787
		Zn	0.482	Cr	0.621			
		Mn	0.160	Zn	0.742			
				Mn	0.503			

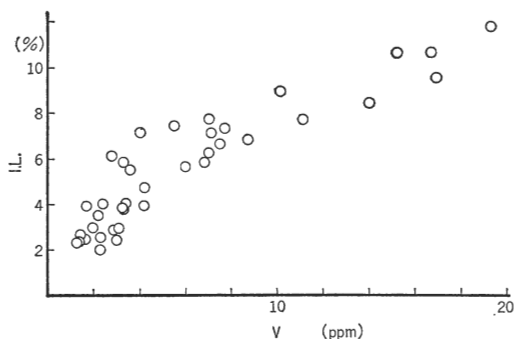


図5 希塩酸抽出バナジウムと灼熱減量

表2 粒度分布との相関関係

		粒度1	粒度2	粒度3	粒度4	粒度5
鉱物性成分	V	0.060	0.197	-0.153	-0.109	-0.100
	Ti	-0.237	-0.475	0.286	0.418	0.401
	Ni	-0.581	-0.071	0.547	0.460	0.325
	Cr	-0.262	-0.118	0.126	0.339	0.260
	Mn	0.141	-0.043	-0.148	-0.087	0.004
強い結合をした成分	V	-0.363	-0.423	0.024	0.657	0.708
	Ti	-0.089	-0.023	0.070	0.057	0.110
	Cu	-0.449	-0.321	0.156	0.611	0.677
	Pb	-0.253	-0.374	-0.058	0.484	0.689
	Ni	-0.558	-0.289	0.297	0.744	0.532
	Cr	-0.252	-0.386	-0.081	0.535	0.660
	Zn	-0.241	-0.529	-0.075	0.548	0.829
	Mn	-0.111	-0.276	-0.091	0.458	0.194
弱い結合をした成分	V	-0.382	-0.455	0.216	0.567	0.672
	Ti	0.196	-0.368	-0.320	0.121	0.292
	Cd	-0.139	-0.462	-0.013	0.372	0.600
	Cu	-0.572	-0.446	0.300	0.769	0.786
	Pb	-0.139	-0.465	-0.120	0.412	0.702
	Ni	-0.458	-0.280	0.343	0.597	0.380
	Cr	-0.364	-0.409	0.006	0.617	0.772
	Zn	-0.106	-0.359	-0.022	0.290	0.476
	Mn	-0.411	-0.455	0.104	0.739	0.653
	I. L.	-0.454	-0.424	0.226	0.673	0.654

表3 バナジウムと他の重金属元素との相関関係

V	Ti	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn	Mn
鉱物性成分	-0.339	—	—	—	0.207	0.449	—	0.380
強い結合をした成分	0.374	—	0.733	0.661	0.795	0.862	0.760	0.540
弱い結合をした成分	0.497	0.701	0.609	0.621	0.484	0.641	0.705	0.410

から、弱い結合をした成分（希塩酸可溶成分）が有機物となんらかの形で関連していることが知られる。

4・4 粒度分布と重金属元素

重金属元素が底質の微細粒子に多く濃縮していることはすでに知られている。この場合どのような存在形態であるかを推定するため、底質試料を3・3に述べたごとく5段階に分けて粒度分析し、各粒度ごとの粒度分布%と重金属元素の3成分との関係を調べた。表2に両者の相関係数を示す。表からわかるように粒度5の微細粒子と有意の正相関関係にある元素は弱い結合をした成分ではバナジウム、カドミウム、銅、鉛、クロムおよびマンガングである（これらの元素は粒度が細かい程相関も良くなる傾向にある。粒度別の全分解分析をおこなった結果もそれを裏づける）。ニッケルは粒度4の粒子と有意の相関を示し、チタンおよび亜鉛はいずれの粒度についても有意の相関関係はみられない。

強い結合をした成分ではバナジウム、銅、鉛、ニッケル、クロムおよび亜鉛が粒度4および5の粒子と正相関をなす。鉱物性成分ではニッケル以外には有意の相関関係がみられない。灼熱減量の粒度分布との関係では粒度4および5の微粒子と有意の相関関係にあるので、有機物がこれらの微粒子に多いことは明らかである。

ここで鉛が微細粒子とのみ正相関関係にあり灼熱減量とは有意の相関関係がみられないことは鉛が有機物とは関係のない形態で微細粒子に存在しているとも考えられる。チタンはいずれの成分においても粒度分布とは有意の相関関係がみられない。

4・5 バナジウムと他の重金属元素

バナジウムと他の重金属元素との相関係数を表3に示した。鉱物性成分においては有意の相関関係はみられない。強い結合をした成分では銅、鉛、ニッケル、クロム、亜鉛およびマンガングとバナジウムは正相関関係にある。このうちマンガングを除いた6元素は互に正相関関係にあり、灼熱減量および粒度分布との関係も似ていることから、これら6元素は強い結合をした成分において似かよった挙動をしているものと考えられる。弱い結合をした成分ではバナジウムはカドミウム、銅、鉛、亜鉛お

よびクロムと正相関関係にあるが、これらの元素間の関係は明瞭ではない。しかしながら灼熱減量および粒度分布との関係、またクラスター分析をおこなった結果から弱い結合をした成分ではバナジウムはクロムと似かよった挙動を示す。

5. おわりに

バナジウムおよびその他の重金属元素について底質中の存在形態を調べる目的で統計処置（クラスター分析・濃度相関マトリックス法）および分析法のちがいによる抽出率の変化を検討した。また、灼熱減量および粒度分布との関係も調べた。

その結果、弱い結合をした成分（希塩酸可溶成分）においては、バナジウムはクロムと似た挙動を示す。また、バナジウムは灼熱減量と良い正相関関係にあり粒度の細かい方に濃縮する傾向にある。強い結合をした成分（強酸可溶成分と希塩酸可溶成分との差）においては、バナジウムは銅、鉛、ニッケル、クロムおよび亜鉛と互によく似た挙動を示す。鉱物性成分（全量と強酸可溶成分との差）においては、バナジウムはどの元素とも似た挙動を示さない。

終りに、試料採取にあたり御協力いただいた愛知県環境部水質保全課の辻井邦世技師、市川清彦技師、酒井完二技師、農地林務部耕地課の木村鉄男主査ならびに一宮農地開発事務所の福田昇技師に深謝の意を表します。

— 参 考 文 献 —

- 1) S. R. Taylor : Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 28, 1273 (1964)
- 2) L. R. Wager and R. L. Mitchell : Ibid. Vol. 1, 129 (1951)
- 3) B. Mason : "Principles of Geochemistry" 3rd Ed., p. 133 John Wiley and Sons, New York, 1966
- 4) 垣山仁夫 : ぶんせき, Vol. 48, 889 (1978)
- 5) 村田徳治 : 公害と対策, Vol. 14, 1117 (1978)
- 6) 寺島滋 : 分析化学, Vol. 22, 1317 (1973)
- 7) 多田史, 山崎清子, 高島斗成, 鈴木静夫 : 陸水学雑誌, Vol. 37, 100 (1976)
- 8) 江場弘樹 : 「全国公害研究会誌」 Vol. 2, 87 (1977)
- 9) O. V. Anders : Anal. Chem. Vol. 44, 1930 (1972)
- 10) 村上剛, 貴田晶子, 中井美代子, 松永昭二 : 衛生化学, Vol. 21, 275 (1975)
- 11) J. Gavis and J. Ferguson : Water Research. Vol 16, 989 (1972)