ICP 質量分析法で定量した日本の河川、 湖沼におけるインジウム、タリウム、 ビスマスの濃度と外国の測定値との比較

宮崎 章, 木村 明, 田尾 博明

産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 (〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1)

[平成20年7月31日受付, 平成20年12月1日受理]

Concentration of Indium, Thallium and Bismuth in River and Lake Waters in Japan Determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and its Comparison with the Results of Foreign Countries

Akira MIYAZAKI, Akira KIMURA and Hiroaki TAO

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Research Institute for Environmental Management Technology
(16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569)

[Received July 31, 2008; Accepted December 1, 2008]

Summary

The concentrations of indium(In), thallium(Tl) and bismuth(Bi) in rivers and lakes in Hokkaido, Kanto area, Tokai area, Shinetsu area and Kyusyu area of Japan were analyzed by ICP-MS. Five hundreds ml of samples were filtrated with 0.45 μm membrane filter. The concentrations of the three elements in the filtrate were shown as soluble In, Tl and Bi. The concentrations of the three elements in the residue on the membrane filter of 0.45 μm pore size were shown as filtration residue In, Tl and Bi. The averages and standard deviations (unit: ng/ ℓ) of the soluble elements were In 2.3 ± 5.1 ($n=195$), Tl 8.4 ± 17.1 ($n=195$), and Bi 1.2 ± 4.2 ($n=159$). Those for filtration residues were In 9.3 ± 36.1 ($n=177$), Tl 30.0 ± 112.3 ($n=177$), and Bi 31.0 ± 118.7 ($n=159$), respectively. Although, these samples were collected in various seasons and sampling dates, the average concentration might indicate the representative concentrations of In, Tl and Bi in rivers and lakes in Japan. The results for Japanese samples were compared with the results of foreign countries.

Key words: indium, thallium, bismuth, river and lake waters of Japan, concentration in foreign countries

1. はじめに

インジウム (In), タリウム (Tl), ビスマス (Bi) は、それぞれ周期表の13族 13族 15族に属す微量元素であ

るが、近年いろいろな分野で用いられている。日本の In 地金の需要は世界最大であり、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどに用いられる透明電極製造用 ITO (Indium Tin Oxide, 酸化インジウムスズ) ターゲット材

への利用の増加により、2006年の国内需要量は905tで2000年の需要量337tの約2.7倍となっている¹⁾。Tlは国内需要が1986年の3.5tから2006年の800kgと減少しているが、低融点ガラス、高屈折光学ガラスなど（2006年使用量、300kg）や殺鼠剤（2006年使用量、300kg）として使われている²⁾。また、Biは2006年の国内需要量が前年比4.6%増の1,391tであるが、アルミ合金や銅合金の快削材料として使われている鉛に対して国際的な規制が強まっているため、その代替金属としての利用が期待でき、堅調に需要が推移すると予測されている³⁾。

これらの金属はそれぞれ有害で、Inは腎臓障害などを引き起こすほか、その粉末を吸い込むと間質性肺炎の原因となる。Tlは、殺鼠剤として使われるほど毒性が強い。また、Biは大量に摂取すると刺激作用があり、呼吸不全を起こすことが知られている。American Conference of Industrial Hygienist (ACGIH)⁴⁾が定めた1日8時間労働で、週40時間働いた場合の許容濃度(TLV-TWA)は、Inで0.1mg/m³、Tlで0.1mg/m³、テルル化ビスマス(Bi単独では許容値が報告されていない)でセレンの添加が無い場合10mg/m³、添加が有る場合5mg/m³、とされている。ちなみに、最近 Rohs 指令などで国際的な規制が強まっている鉛は、無機化合物で鉛として0.05mg/m³とされているので、In、Tlでは鉛より毒性がやや低いことになる。

これらの元素を含む製品が十分な管理が行われずに廃棄されると、これらの元素が放出されて水環境が汚染され、環境に悪影響を及ぼすおそれがある。未だ国内ではこれらの元素による水環境の目立った汚染は少ないと考えられるため、バックグラウンド濃度を測定し汚染の兆候の把握などに役立てることは意味があるといえる。

国内河川のInについては、高橋ら⁵⁾、D.S. Aliboら⁶⁾、Nozakiら⁷⁾、宮崎ら⁸⁾の報告がある。Tlについては、高橋ら⁵⁾、A. Miyazaki、H. Tao⁹⁾、宮崎ら¹⁰⁾、清水ら¹¹⁾、宮崎ら⁸⁾の測定結果がある。Biについては、高橋ら⁵⁾、H. Matsuiら¹²⁾の報告がある。しかし、これらの測定結果は、地域的にも限られた試料についての結果であり、試料の測定数もあまり多くなく、日本の河川、湖沼中のIn、Tl、Biの平均濃度を求めるためには不十分である。

ここでは、ICP質量分析法(ICP-MS)で定量した北海道、関東地方、東海地方、信越地方、及び九州の主要河川、湖沼中のIn、Tl、Biの濃度について述べ、日本の河川、湖沼における平均濃度を求めるとともに諸外国の測定例と比較した。

2. 試料と測定

2.1 試料の採取と処理

試料水は、ナイロン製のロープがついたポリバケツで

採取し、その日のうちに、その500mℓをメンブレンフィルター(0.45μm)でろ過してろ液に超高純度硝酸(関東化学、東京)7.0mℓを加え、ポリエチレン瓶に入れ密栓した。河川のサンプリング地点で橋の有るところは、橋の中央からポリバケツを下ろし河川の中央部の水を採取した。ポリバケツは使用の前に硝酸(1+5)ですすいだ後、精製水(ミリポア社、Milli-RX12α、水の比抵抗18MΩ・cm)で洗浄し、水の採取の際は採取ポイントの水を1度汲み上げバケツを洗浄してから使用した。また、ポリエチレン瓶は洗浄剤(Meck社 Extran MA-03)に少なくとも2日間以上漬けた後、硝酸(1+5)を容器の1/5程度まで入れよく振った後2日間ほど放置した。その後蒸留イオン交換水(Yamato化学WG510)で洗浄後、上記の精製水で洗浄して使用した。ろ過装置(アドバンテック東洋(株)、メンブレンフィルター用減圧濾過器)、プラスチック製のろ紙入れ、後述のテフロンピーカー類なども上記の洗浄剤に少なくとも2日間漬けた後、蒸留イオン交換水、硝酸(1+5)で洗浄し、さらに上述の精製水で洗浄して使用した。また、河口部などで橋のないところでは、岸から5m程度までポリバケツを投げ入れて採水した。湖沼の試料も橋の有るところでは、橋の中央部からポリバケツを下ろし採水した。橋のないところでは、河川と同様にポリバケツを投げ入れて採水した。また、ダム湖ではダムの上部にある通路の中央からポリバケツを下ろし採水した。ろ過残渣は、ろ過後直ちにプラスチック製のろ紙入れに入れた。ろ液の入ったポリエチレン瓶と、ろ過残渣の入ったろ紙入れは、プラスチック製の容器に入れ容器のふたと本体の間の部分にテープを巻いて外からチリなどが入らないようにして研究室に運搬した。プラスチックの容器は、冷暗所(夏でも最高20℃程度)に保存した。保存期間は、最も長い期間で2ヶ月以内であった。なお、ポリエチレン瓶に精製水で調製した0.2M硝酸溶液を入れ、密栓して1ヶ月間放置してIn、Tl、Biを測定し容器からの汚染を検討したが定量下限値未満であった。ろ過残渣は、テフロン製ピーカーに移し超高純度硝酸1mℓ、超高純度過塩素酸(関東化学、東京)3mℓを加え、ほとんど蒸発乾固まで加熱してメンブレンフィルターなどを分解した後、0.2M超高純度硝酸3mℓを加え溶解した。しばらく放置後、溶液を5mℓのメスフラスコに移し、0.2M超高純度硝酸で定容とした。ろ液並びにろ過残渣を処理した溶液を、それぞれ溶存体、ろ過残渣の測定試料とした。ろ過残渣の処理における空試験値は、In 1.2ng/ℓ、Tl 1.1ng/ℓ、Bi 2.2ng/ℓであった。

2.2 測定方法と定量限界

測定に用いたICP質量分析装置は、横河アナリティカルシステムズ(現在Agilent Technology)の7500aと

7500cである。ICP-MSの測定条件と定量下限をTable 1に示す。Inは¹¹⁵Inを、Tlは²⁰⁵Tlを、Biは²⁰⁹Biを用いて測定した。なお、北海道 Yamadori bridgeの試料を7500cを用いて測定した結果は、7500aで測定した結果と同じであった。

¹¹⁵Inには¹¹⁵Snの干渉があるため試料の測定ではSnの濃度も同時に測定し、その値からInの測定値を補正した。Tlには干渉する元素が無かったため、測定値の補正は行わなかった。Biの場合には、²⁰⁸PbHによる妨害が考えられるが、鉛の環境基準である0.01mg/ℓが存在したとしてもBiに与える影響は7500aで0.018ng/ℓ、7500cで0.030ng/ℓであったので測定値は補正しなかった。

In, Tl, Bi濃度の保証値が示された河川水などの標準試料は手に入らなかったため、渡良瀬川のYanaka lakeの試料500mℓにIn, Tl, Biをそれぞれ10ngずつ添加して回収率試験を行った結果は、3元素の回収率はどれも99.4%以上であった。

3. 結果と考察

3. 1 日本の各地方の測定値

Table 2に測定結果をまとめて示す。定量限界未満の値はn.m. (not measurable)と記した。Sampling dateの列のf, c, rは、試料採取時の天候で、それぞれ晴れ、曇り、雨を表している。また、Sampleの列のa, cは、それぞれ7500a, 7500cで測定したことを表している。なお、それぞれの川の採取地点は、上流から下流への順序で示した。また、採取地点の橋の表記は、昭和29年12月の内閣告示第一号「ローマ字のつづり方」に従い、たとえば、利根川大橋はTonegawaôbridgeとした。

3. 1. 1 北海道地方

北海道地方では、In 鉱山として世界有数の鉱山であった豊羽鉱山（2006年3月閉山）の付近を流れる白井川、白井川に合流する右股川、さらに下流の豊平川、及び石狩川の河川の溶存体、ろ過残渣濃度を求めた。これらの

河川では、溶存体でInの最大値が神居橋（Kamui bridge）の2.4ng/ℓ、Tlの最大値が新石狩大橋（Shinishikariôbridge）の9.1ng/ℓ、Biの最大値が新石狩大橋の2.7ng/ℓであった。ろ過残渣では、Inの最大値が白井川、天狗小屋前（In front of Tengu hut）の5.7ng/ℓ、Tlの最大値が神居橋の108.2ng/ℓ、Biの最大値が天狗小屋前の18.2ng/ℓであった。神居橋のろ過残渣Tl濃度が108.2ng/ℓと高いのは、この橋のすぐ下流に、Tlを含む亜鉛鉱山でもあった豊羽鉱山の堆積場からの水出口があり、この水の影響があるためではないかと考えられる。

3. 1. 2 関東地方

湖沼では、霞ヶ浦、北浦、手賀沼の濃度を測定した。これらの湖沼では、溶存体でInの最大値が霞ヶ浦の下高崎（Shimotakasaki）の2.6ng/ℓ、Tlの最大値が手賀沼への堀川の流入点（Meeting point with Hori river）の5.0ng/ℓ、Biの最大値が霞ヶ浦の下高崎の17.5ng/ℓ、ろ過残渣でInの最大値が霞ヶ浦の西の巣岬（Nishinosu cape）の9.2ng/ℓ、Tlの最大値が霞ヶ浦への称名川の流入点（Meeting point with Syomyo river）の66.2ng/ℓ、Biの最大値が称名川の流入点の4.6ng/ℓであった。称名川の流入点でろ過残渣Tlの値が66.2ng/ℓと高い原因は不明である。CODの測定値が全国でも最高の部類に入る手賀沼の溶存体濃度は、霞ヶ浦の濃度と大きな変わりがなかった。また、北浦の濃度は、霞ヶ浦の濃度と比べて総じて低い値となっており、北浦の周辺では、霞ヶ浦の周辺に比べて工場などが少ないためと推察される。

河川では、那珂川、利根川、渡良瀬川（Table 2では、利根川の列に記載している）、荒川、多摩川、綾瀬川、鶴見川、相模川、富士川について測定した。溶存体ではInの最大値が渡良瀬川谷中湖思い出橋（Watarase river Yanaka lake Omoide Bridge）で8.3ng/ℓ、Tlの最大値が利根川の新利根橋（Shintone bridge）で58.0ng/ℓ、Biの最大値が多摩川の府中四谷橋（Fuchuyotsuya bridge）で7.5 ng/ℓであった。また、ろ過残渣では、Inの最大値が那珂川的那珂橋（Naka bridge）で150.7ng/ℓ、Tlの最

Table 1 Operation conditions and measurement limits

ICP-MS instruments	Agilent 7500a, 7500c					
H.F.Power	1.2 kW					
Gas flow rate of plasma	14 ℓ/min					
Auxiliary gas flow rate	0.5 ℓ/min					
Skimmer corn	Cu, 0.5 mm orifice					
Integration time	0.5 sec/point					
Repetition	3					
	Measurement limits					
ICP-MS instruments	Soluble (ng/ℓ)			Filtration reidue(ng/ℓ)		
	In	Tl	Bi	In	Tl	Bi
7500a	0.15	0.27	0.60	0.54	0.92	2.21
7500c	0.55	0.16	0.28	0.67	0.55	2.30

Table 2 Analytical Results

Sample	Element	Sampling date	Dissolved (ng/l)			Filtration residue (ng/l)		
			In	Tl	Bi	In	Tl	Bi
1. Hokkaido								
1.1 Shiroi river								
Yamadori bridge	a	2006.6.23 f	1.7	5.7	2.2	2.5	9.1	11.3
In front of Tengu hut	a	2006.6.23 f	1.7	3.6	n.m.	5.7	15.2	18.2
Migimata river Side of Tengu hut	a	2006.6.23 f	1.1	3.4	2.6	3.2	10.8	11.3
Kamui bridge	a	2006.6.23 f	2.4	4.1	2.5	1.4	108.2	5.2
Shirataki bridge	a	2006.6.23 f	0.8	3.3	0.7	2.7	12.4	14.0
1.2 Toyohira river								
Horohira bridge	a	2006.6.23 f	1.2	7.4	2.4	0.8	8.7	7.9
1.3 Ishikari river								
Shinishikari ôbridge	a	2006.6.23 f	1.5	9.1	2.7	0.8	10.6	6.5
Estuary	a	2006.6.23 f	1.0	8.8	n.m.	2.9	14.3	13.6
2. Kanto area								
2.1 Kasumigaura								
Meeting point with Sakura river	a	2006.8.1 f	0.9	3.3	2.1	0.9	31.3	3.6
Meeting point with Svomvo river	a	2006.8.1 f	n.m.	1.9	n.m.	1.1	66.2	4.6
Nishinosu cape	a	2006.8.1 f	0.8	1.6	n.m.	9.2	n.m.	3.0
Nagavama	a	2006.8.1 f	0.7	2.4	2.8	n.m	n.m.	n.m.
Kasumigaura ôbridge	a	2006.8.1 f	1.1	n.m.	n.m.	7.1	18.3	3.5
Shimotakasaki	a	2006.8.1 f	2.6	2.2	17.5	n.m	n.m	4.1
2.2 Kitaura								
Jingu bridge	a	2006.8.1 f	0.8	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	2.9
Kitaura ôbridge	a	2006.8.1 f	1.1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
2.3 Teganuma								
Meeting point with Hori river	a	2006.7.20 f	0.7	5.0	n.m.	1.1	2.5	n.m.
Tega ôbridge	a	2006.7.20 f	1.2	n.m.	n.m.	0.9	2.1	n.m.
Akebono bridge	a	2006.7.20 f	1.4	n.m.	n.m.	3.3	1.8	n.m.
2.4 Naka river								
Miyama dam	a	2003.12.12 f	n.m.	6.3	n.m.	1.4	67.8	171.0
Bansui bridge	a	2003.12.12 f	n.m.	n.m.	n.m.	1.8	30.7	n.m.
Naka bridge	a	2003.12.12 f	n.m.	4.7	n.m.	150.7	54.9	123.6
Wakaayu bridge	a	2003.12.12 f	1.0	4.0	n.m.	2.7	n.m.	5.7

Table 2 continued

Naka river continued							
Ose hatch place a	2003.12.12 f	n.m.	6.3	n.m.	1.8	12.1	14.4
Kokuta ôbridge a	2003.12.12 f	n.m.	n.m.	n.m.	1.4	10.3	10.5
Kaimon bridge a	2003.12.12 f	n.m.	n.m.	n.m.	3.3	3.4	n.m.
2.5 Tone river							
Jizo bridge a	2003.12.11 f	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	27.1	n.m.
Taisvo bridge a	2003.12.11 f	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	54.0	n.m.
Bando ôbridge a	2003.12.11 f	n.m.	12.6	n.m.	n.m.	162.0	9.2
Swowa bridge a	2003.12.11 f	n.m.	51.3	n.m.	2.4	157.3	87.3
Watarase river Yanaka lake	2003.12.11 f	8.3	54.5	n.m.	74.9	528.8	801.4
Omoide bridge a							
Kanzaki ôbridge a	2003.12.11 f	n.m.	5.4	n.m.	2.3	68.9	n.m.
Shintone bridge a	2003.12.11 f	n.m.	58.0	n.m.	n.m.	68.9	83.5
Shimofusaton bridge a	2003.12.11 f	n.m.	10.5	n.m.	131.8	82.7	n.m.
Otone bridge a	2003.12.11 f	n.m.	23.6	n.m.	n.m.	70.5	73.5
Sakae bridge a	2003.12.11 f	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	71.4	n.m.
Kanzaki ôbridge a	2003.12.11 f	n.m.	13.1	n.m.	2.3	69.2	n.m.
Tonegawa ôbridge a	2003.12.11 f	n.m.	20.7	n.m.	n.m.	48.2	n.m.
Hitachitone river a	2003.12.11 f	n.m.	n.m.	n.m.	3.7	27.0	55.1
Chvoshiôbridge a	2003.12.11 f	n.m.	8.0	n.m.	n.m.	10.7	57.9
2.6 Ara river							
Takenohana bridge a	2004.2.13 f	n.m.	n.m.	n.m.	2.5	13.1	n.m.
Yorii bridge a	2004.2.13 f	n.m.	n.m.	n.m.	2.7	20.0	n.m.
Oashi bridge a	2004.2.13 f	n.m.	n.m.	n.m.	2.4	19.0	n.m.
Kaihei bridge a	2004.2.13 f	n.m.	10.3	5.7	5.0	121.6	70.6
Sasame bridge a	2004.2.13 f	n.m.	n.m.	n.m.	6.9	58.4	7.7
2.7 Tama river							
Mitake bridge a	2004.2.12 f	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	8.8	n.m.
Hamura barrage a	2004.2.12 f	n.m.	15.4	n.m.	n.m.	82.9	17.9
Fuchiyutuya bridge a	2004.2.12 f	3.3	30.4	7.5	6.7	32.1	n.m.
Futago bridge a	2004.2.12 f	n.m.	19.3	n.m.	n.m.	42.3	n.m.
Rokugo bridge a	2004.2.12 f	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	6.0	n.m.
2.8 Avase river							
Matsunami bridge a	2004.2.11 f	6.9	23.0	3.5	21.8	23.3	43.8
Higashikatsushika refuge bridge a	2004.2.11 f	2.2	13.8	n.m.	3.5	7.6	40.6
2.9 Tsurumi river							

Table 2 continued

Tsurumi river continued								
Otsuna bridge	a	2004.2.11 f	4.1	8.2	n.m.	4.4	3.7	7.9
Shiotsuru bridge	a	2004.2.11 f	3.7	4.7	n.m.	n.m.	n.m.	5.9
2.8 Sagami river								
Takada bridge	a	2005.8.3 f	0.5	n.m.	n.m.	1.9	5.0	n.m.
Showa bridge	a	2005.8.3 f	n.m.	5.2	n.m.	17.0	5.5	6.0
Tozawa bridge	a	2005.8.4 f	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	5.4	n.m.
Banyu bridge	a	2005.8.4 f	3.6	6.9	n.m.	2.5	5.1	12.9
2.9 Fuji river								
Fuji bridge	c	2006.9.12 r	1.1	7.0	n.m.	11.2	10.8	10.2
Kashima bridge	c	2006.9.13 r	2.3	7.6	2.3	4.2	12.9	20.5
Tomiyama bridge	c	2006.9.13 r	1.0	7.7	n.m.	5.5	11.8	15.5
Minobu bridge	c	2006.9.13 c	0.8	5.6	n.m.	4.3	7.8	10.0
Manei bridge	c	2006.9.13 c	0.7	6.3	n.m.	3.4	13.5	13.2
Shin Fuji ōbridge	c	2006.9.13 r	n.m.	5.4	n.m.	2.2	10.7	14.3
3. Tokai area								
3.1 Hamana lake								
Kosai city near higasi elementary school	c	2008.6.12 r.	n.m.	44.4	n.m.	1.0	1.3	n.m.
near Hamakō marina	c	2008.6.12 r.	n.m.	n.m.	n.m.	1.5	2.9	n.m.
Hamamatsu city muragushi	c	2008.6.12 r.	n.m.	n.m.	n.m.	1.1	1.5	n.m.
3.2 Abe river								
Abekawa ōbridge	c	2006.9.14 r	n.m.	2.5	n.m.	4.3	25.9	15.5
Minamiabekawa bridge	c	2006.9.14 r	n.m.	n.m.	n.m.	6.1	30.2	15.8
3.3 Ōi river								
Shmoizumi bridge	c	2006.9.14 r	n.m.	4.0	n.m.	3.6	25.5	14.8
Sunenn bridge	c	2006.9.14 c	n.m.	3.7	n.m.	0.6	3.5	1.6
Ōigawa bridge	c	2006.9.14 c	n.m.	2.9	n.m.	1.0	8.1	5.1
Taihei bridge	c	2006.9.14 c	2.8	3.6	n.m.	5.6	n.m.	n.m.
3.4 Suwa lake								
Cabin cruiser platform	c	2006.9.16 c	0.6	n.m.	n.m.	1.0	1.2	n.m.
Kamaguchi water gate	c	2006.9.16 c	n.m.	n.m.	n.m.	1.3	1.5	n.m.
3.5 Tenryu river								
Tozawa bridge	c	2006.9.15 f	1.0	4.9	n.m.	5.2	2.8	4.0
Tenryu ōbridge	c	2006.9.15 f	0.6	4.5	n.m.	1.3	3.1	2.7
Ajima bridge	c	2006.9.15 f	n.m.	7.3	n.m.	2.0	3.4	3.2

Table 2 continued

Tenryu river continued								
Tenryugawa bridge	c	2006.9.15 f	1.0	n.m.	n.m.	1.7	10.6	n.m.
Toguchi bridge	c	2006.9.15 f	1.0	n.m.	n.m.	1.4	n.m.	n.m.
Seiri bridge	c	2006.9.15 f	1.1	2.4	n.m.	1.4	6.6	7.5
Hamakita ōbridge	c	2006.9.15 f	0.7	2.4	n.m.	1.5	6.4	7.5
Kaketsuka bridge	c	2006.9.14 c	0.2	5.6	n.m.	2.0	7.1	2.8
3.6 Kiso river								
Nagiso ōbridge	c	2007.6.14 f	1.0	n.m.	n.m.	4.1	1.2	20.0
Iwasaka bridge	c	2007.6.14 f	1.0	n.m.	n.m.	6.2	1.1	290.0
Kawai ōbridge	c	2007.9.15 c	7.7	8.7	3.4	1.8	6.1	13.8
Ota bridge	c	2007.6.14 f	0.9	n.m.	n.m.	1.5	1.0	36.3
Kawashima ōbridge	c	2007.6.15 f	2.0	n.m.	n.m.	4.1	2.3	3.9
Tatsuta ōbridge	c	2007.6.15 f	1.4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
3.7 Hida river								
Gobō bridge	c	2007.6.15 f	0.8	n.m.	n.m.	1.8	1.6	41.7
Hidagawa ōbridge	c	2007.6.15 f	1.0	n.m.	n.m.	2.8	0.9	20.8
Idevu ōbridge	c	2007.6.15 f	0.8	n.m.	n.m.	2.7	1.5	94.9
Shin Yamakawa bridge	c	2007.6.16 f	0.6	n.m.	n.m.	2.2	n.m.	n.m.
3.8 Yahagi river								
Yahagidaiichi dam	c	2007.8.3 f	0.9	3.7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Kamo bridge	c	2007.8.3 f	1.7	n.m.	n.m.	122.8	18.5	1.7
Hirato bridge	c	2007.8.3 f	n.m.	n.m.	n.m.	4.8	1.4	2.7
Yamamuro bridge	c	2007.8.3 f	n.m.	n.m.	n.m.	1.7	1.0	2.8
Tenjin bridge	c	2007.8.3 f	n.m.	n.m.	n.m.	1.5	n.m.	n.m.
Tomoe river		2007.8.4 f	n.m.	n.m.	n.m.	3.7	n.m.	n.m.
Gunkai bridge	c							
Hina bridge	c	2007.8.4 f	1.7	n.m.	n.m.	2.4	n.m.	n.m.
Mivai bridge	c	2007.8.4 f	n.m.	n.m.	n.m.	2.8	n.m.	n.m.
Yahagigawa ōbridge	c	2007.8.4 f	1.3	n.m.	n.m.	2.1	2.3	6.6
3.9 Aizuma river								
Aizuma bridge	c	2007.8.4 f	1.2	2.8	1.7	2.8	0.7	2.6
Minato ōbridge	c	2007.8.4 f	2.9	4.0	n.m.	4.5	8.4	3.1
Heisei ōbridge	c	2007.8.4 f	6.7	11.1	24.8	2.1	3.0	12.7
3.10 Sakai river								
Sakaigawa bridge	c	2007.8.4 f	2.3	9.6	n.m.	4.3	11.8	4.2
Sakai ōbridge	c	2007.8.4 f	3.7	13.4	8.8	1.8	n.m.	2.4

Table 2 continued

Sakai river continued								
Heisei ôbridge	c	2007.8.4 f	11.9	n.m.	9.1	19.6	9.1	40.2
Kinuura ôbridge	c	2007.8.4 f	3.9	n.m.	28.7	3.9	9.1	20.7
3.11 Gokamura river								
Heisei ôbridge	c	2007.8.4 f	20.9	n.m.	13.2	6.3	6.1	16.7
3.12 Minase river								
Minase bridge	c	2007.8.4 f	2.7	6.3	2.7	13.7	2.7	1092.8
3.13 Sawatari river								
Sawatari ôbridge	c	2007.8.4 f	1.9	n.m.	n.m.	0.9	5.8	10.9
3.14 Tenpaku river								
Tenpaku ôbridge	c	2007.9.13 c	5.7	n.m.	17.9	2.9	8.4	60.5
Shinshimada bridge	c	2007.8.5 f	2.0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	3.0
3.15 Nakagawa canal								
Nakagawa bridge	c	2007.9.13 c	1.6	n.m.	n.m.	2.0	n.m.	n.m.
Saruko bridge	c	2007.9.13 c	2.5	n.m.	n.m.	7.9	n.m.	4.8
3.16 Hori river								
Shinhori bridge	c	2007.9.13 c	1.9	12.7	n.m.	4.6	3.0	12.7
Sumiyoshi bridge	c	2007.9.13 c	5.8	n.m.	n.m.	0.8	n.m.	4.3
Minatoshin bridge	c	2007.9.13 c	5.2	n.m.	n.m.	1.1	n.m.	6.2
3.17 Shinhori river								
Uchida bridge	c	2007.9.14 c	3.8	n.m.	n.m.	5.4	n.m.	5.9
Maizuru bridge	c	2007.9.14 c	2.3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	3.6
Mukaeda bridge	c	2007.9.14 c	0.9	n.m.	n.m.	2.5	12.7	n.m.
Higashitukiji bridge	c	2007.9.13 c	3.3	n.m.	n.m.	2.8	1.2	8.0
3.18 Arako river								
Phoenix bridge	c	2007.9.14 c	1.5	n.m.	n.m.	2.7	n.m.	n.m.
3.19 Svounai river								
Kanori bridge	c	2007.9.14 c	1.7	3.8	n.m.	1.3	2.0	7.9
Svounaishinkawa bridge	c	2007.9.14 c	1.7	n.m.	n.m.	1.3	2.3	6.2
3.20 Svogawa								
Svounaishinkawa bridge	c	2007.9.14 c	3.0	n.m.	n.m.	0.9	5.6	12.0
3.21 Shin river								
Hinode bridge	c	2007.9.14 c	3.0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	3.2
3.22 Nikko river								
Tobishima ôbridge	c	2007.9.15 c	1.5	n.m.	n.m.	n.m.	1.0	7.9
3.23 Ikada river								

Table 2 continued

Ikeda river continued								
Nabeta ôbridge	c	2007.9.15 c	0.9	n.m.	n.m.	1.0	1.0	5.7
3.24 Nagara river								
Okumino ôbridge	c	2007.9.15 c	2.0	n.m.	n.m.	17.5	n.m.	n.m.
Shintachibana ôbridge	c	2007.9.15 c	0.7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Nagaragawa ôbridge	c	2007.9.15 c	1.4	n.m.	n.m.	0.9	1.0	2.7
Ise ôbridge	c	2007.9.15 c	3.2	n.m.	n.m.	3.6	1.2	4.8
3.25 Ibi river								
Inokuchi bridge	c	2007.9.16 r	1.0	n.m.	n.m.	2.2	1.9	n.m.
Imao bridge	c	2007.9.16 r	2.5	n.m.	n.m.	3.3	1.7	2.3
Aburajima ôbridge	c	2007.9.16 r	4.6	n.m.	n.m.	1.2	n.m.	2.4
Nagara ôbridge	c	2007.9.26 r	3.5	n.m.	n.m.	7.3	3.3	8.3
4 Shinetsu area								
4.1 Chikuma river								
Usuda bridge	a	2007.10.18 f	3.8	8.1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Hakevama bridge	a	2007.10.18 f	3.9	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Furufune bridge	a	2007.10.18 f	3.7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Matsushiro ôbridge	a	2007.10.18 f	3.7	3.6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Kashio bridge	a	2007.10.18 f	4.0	2.8	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
4.2 Shinano river								
Asahi bridge	a	2007.10.19 f	3.6	2.1	n.m.	14.8	n.m.	n.m.
Nagao bridge	a	2007.10.19 f	4.1	1.8	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Okozu bridge	a	2007.10.19 f	3.7	1.9	n.m.	n.m.	1.0	n.m.
Nakanokuchi river Fugetsu bridge	a	2007.10.20 f	4.1	7.5	n.m.	n.m.	5.3	11.2
Kosodo bridge	a	2007.10.20 f	3.7	2.9	n.m.	n.m.	1.7	3.7
Shinanogawa bridge	a	2007.10.20 f	3.6	1.2	n.m.	0.9	n.m.	n.m.
Bandai bridge	a	2007.10.20 f	n.m.	15.0	n.m.	0.9	4.6	7.3
4.3 Agano river								
Oaga bridge	a	2007.10.20 f	4.3	10.3	n.m.	6.7	n.m.	n.m.
Matsuhama bridge	a	2007.10.20 f	5.3	34.9	19.1	n.m.	n.m.	n.m.
5 Kyusyu area								
5.1 Chikugo river								
Matsubara dam	a	2004.3.29 f	3.7	70.1	n.m.	2.7	31.7	56.1
Misumiohashi	a	2004.3.29 f	n.m.	59.8	n.m.	20.1	44.3	14.4

Table 2 continued

Chikugo river continued								
Yoakehashi	a	2004.3.29 f	n.m.	61.0	n.m.	27.2	43.7	48.8
Asahaohashi	a	2004.3.30 f	n.m.	54.3	n.m.	34.8	27.8	80.8
Aikawa ōbridge	a	2004.3.30 f	n.m.	43.1	n.m.	79.7	35.8	n.m.
Aokinakatsu ōbridge	a	2004.3.30 f	n.m.	66.1	n.m.	359.8	238.5	339.1
Nitta ōbridge	a	2004.3.30 f	n.m.	17.4	10.1	206.1	357.5	474.6
The characters a and c in the sample line indicate 7500a and 7500c.								
The characters f,c,r in the sampling date indicate fine, cloudy and rain.								
The characters n.m. in the analytical values indicate less than the measurement limits.								

大値が渡良瀬遊水池の谷中湖思い出橋 (Yanaka lake Omoide bridge) 528.8ng/ℓ, Bi の最大値が同じく谷中湖思い出橋で801.4ng/ℓであった。那珂橋のろ過残渣 In の値が高い理由は不明であるが、谷中湖思い出橋のろ過残渣 Tl, Bi 濃度が高い理由は、谷中湖思い出橋は渡良瀬遊水池にあるため、旧足尾銅山の影響があると考えられる。

また、BOD の測定値が全国でも最高の部類に入る綾瀬川の濃度は、溶存体、ろ過残渣とも全体的に高い値を示しており、工場などからの排水の影響が推察される。

3. 1. 3 東海地方

湖沼では、浜名湖と諏訪湖の濃度を測定した。諏訪湖は、地理的には信越地方に存在するが天竜川の水源であるので、ここでは東海地方で記載した。また、河川では安部川、大井川、天竜川、木曽川、飛騨川、矢作川、長良川、揖斐川の大河川と、名古屋近辺に数多い境川などの中小河川の濃度を測定した。浜名湖では、湖西市東小学校近辺で溶存体 Tl の値が高くなっているが、原因は不明である。また 諏訪湖の濃度は 3 元素とも低い値であった。河川では、溶存体で In の最大値は五箇村川の平成大橋 (Heiseiōbridge) で、20.9 ng/ℓ, Tl の最大値は境川の境大橋 (Sakaiōbridge) で 13.4ng/ℓ, Bi の最大値は境川の衣浦大橋 (Kinuuraōbridge) で28.7ng/ℓであった。ろ過残渣では、In の最大値は矢作川の加茂橋 (Kamo bridge) で122.8ng/ℓ, Tl の最大値は安部川の南安倍川橋 (Minamiabekawa bridge) で 30.2ng/ℓ, Bi の最大値は木曽川の弥栄橋 (Iyasaka bridge) で290.0ng/ℓであった。これらの最大値の原因としては、いずれも産業排水が考えられる。特に弥栄橋のろ過残渣 Bi の濃度が高い原因としては、ここから10km ほど西の山中には日本で有数の Bi 鉱山であった恵比寿鉱山 (昭和37年閉山) が有ったことから考えると、このあたりの地質には Bi が多く含まれており、それらが浸食されて木曽川に堆積したということが考えられる。いずれにしても、飛騨川、木曽川では、ろ過残渣の Bi 濃度が他の流域に比べて総じて高い値を示している。

3. 1. 4 信越地方

ここでは、千曲川、信濃川、阿賀野川について測定した。Table 2 では、信濃川から分流されている中ノ口川

は、信濃川の列に記載した。溶存体では、In, Tl, 及び Bi の最大値は阿賀野川の松浜橋 (Matsuhama bridge) で、それぞれ5.3ng/ℓ, 34.9ng/ℓ, 19.1ng/ℓであった。この試料は、ろ過残渣ではいずれも n.m. であったが、産業排水の影響が考えられる。また、信濃川水系にあたる千曲川、信濃川の溶存体 In 濃度は、万代橋 (Bandai bridge) を除いてほぼ同じ濃度であり、試料の平均値と標準偏差は、 3.8 ± 0.1 であった。

3. 1. 5 九州地方

ここでは、筑後川水系について測定した。溶存体で、In の最大値は松原ダム (Matsubara dam) で3.7ng/ℓ, Tl の最大値は同じく松原ダムで70.1ng/ℓ, Bi の最大値は新田大橋 (Nittaōbridge) で10.1 ng/ℓであった。ろ過残渣では、In の最大値は青木中津大橋 (Aokinakatsuōhashi) の359.8ng/ℓ, Tl の最大値は新田大橋 (Nittaōhashi) の357.5ng/ℓ, Bi の最大値は新田大橋の474.6ng/ℓであった。この地方の石炭中の In, Tl, Bi 濃度に関する詳しい報告は見あたらないが、J. Swaine¹³⁾ によるオーストラリア、アメリカ、ドイツなどの石炭中の In, Tl, Bi 濃度の値から計算した平均値は、In 0.11ppm (10試料), Tl 1.03ppm (23試料), Bi 0.33ppm (6 試料) であった。国内炭の濃度もこの平均値から大きくは異なっていないと考えられるから、九州地方のろ過残渣の濃度がこのように高いのは、この地方が日本有数の炭田地帯であったため石炭中の In, Tl, Bi が影響していると考えられる。

3. 2 日本の河川、湖沼の In, Tl, Bi の平均濃度

既報⁷⁾の中国地方の河川の結果も含めた測定結果から、日本の河川、湖沼の In, Tl, Bi の平均濃度を求めた。また、結果の n.m. は定量限界の1/2の濃度を代入して計算した。これらの測定結果は一時的なものであり、試料を採取した季節も一定ではないから平均濃度にもこのような限界があるが、測定点が150以上あり、試料をいろいろな季節で採取しているので、ある程度日本の河川、湖沼の代表的な平均値を示していると考えられる。溶存体では In 2.3 ± 5.1 (n=195), Tl 8.4 ± 17.1 (n=195), Bi 1.2 ± 4.2 (n=159), ろ過残渣では、In 9.3 ± 36.1 (n=177), Tl 30.0 ± 112.3 (n=177), Bi 31.0 ± 118.7 (n=

159)であった。ろ過残渣の方が平均値が高く、標準偏差も大きくなっている。ろ過残渣における標準偏差が大きい理由は、産業排水中のこれらの元素が沈積しているためと考えられる。事実、Inでは、那珂川那珂橋(Naka bridge)、利根川下総利根橋(Shimofusato bridge)、矢作川加茂橋(Kamo bridge)、筑後川青木中津大橋(Aokinakatsuôbridge)、新田大橋(Nittaôbridge)で、Tlでは、妹尾川の倉敷川との合流点⁸⁾(Senou river meeting points with Kurashiki river)、高梁川河口左岸土手⁸⁾(Takashshi river left bank of estuary)、白井川神居橋(Kamui bridge)、荒川開平橋(Kaihei bridge)、渡良瀬川谷中湖思い出橋(Yakaka lake Omoide bridge)利根川昭和橋(Syowa bridge)、利根川坂東大橋(Bandoô bridge)、筑後川青木中津大橋、新田大橋で、また、Biでは、那珂川深山ダム(Miyama dam)、那珂川那珂橋、渡良瀬川谷中湖思い出橋、木曽川弥栄橋(Iyasaka bridge)、皆瀬川皆瀬橋(Minase bridge)、筑後川青木中津大橋、新田大橋で、100ng/ℓを超える濃度を示している。

3. 3 外国の例との比較

河川、湖沼中の著者らの報文及び1990年以降の文献を検索した結果をTable 3に示す。

Inは中国の揚子江及びタイのChao Phraya川の例があり、中国の例では6,408.5ng/ℓという高い値が報告されている。また、タイの河川は、バンコック付近を流れる川で、その最高値の47.5ng/ℓは、高梁川河口左岸土手(55.4ng/ℓ)に匹敵する値である。高梁川では、水島工業地帯の影響と考えられるから⁸⁾、タイの川でも産業排水の影響であろうと推測できる。なお、筆者が測定したアメリカのオンタリオ湖(ナイアガラオンザレイクで2008年1月9日採取)の溶存体、ろ過残渣のIn濃度は、それぞれ1.2ng/ℓ及びn.m.で、日本の河川、湖沼と同じくらいの濃度であった。

また、Tlはヨーロッパ、ロシア、アメリカ、カナダ、インド、ブラジル、スーダン、日本の例がある。Totalと記したのは、溶存体とろ過残渣を合計したと考えられるもので、インド、ムンバイのThane Creekで1.7×10⁵ ng/ℓ、Sabarmari川で2.5×10⁴ng/ℓという高い値が報告されている。10⁵ng/ℓレベルのTl濃度は、筆者らが測定した東北地方の河川(鉛川、1980年及び1989年に採取)の試料⁹⁾でも観察された。この試料には、鉱山排水の影響があったと推測されているので、ムンバイなどの試料でも何らかの産業排水の影響があると考えられる。また、ポルトガルのTagus川、米国のRaison川、Huron川、オンタリオ湖と繋がっているHamilton港でも高い濃度が報告されている。Tlの確認埋蔵量はアメリカが1.2億トンで全世界の18.5%を占め(世界第1位)、その他の国

Table 3 Concentration of samples in foreign countries and Japan (ng/ℓ)

Element, Sampling point		Reference
In		
In(suspended) Yangtz river, China	6293.9	15)
In(suspended) Yangtz river, China	6408.5	15)
In(suspended) Yangtz river, China	5520.0	15)
In(soluble) Chao Phraya river, Thailand	15.06~47.50 (9 samples)	16)
In (soluble) Lake Ontario, Niagara on the Lake, Canada	1.2	17)
In(suspended) Lake Ontario, Niagara on the Lake, Canada	n.m.	17)
Tl		
Tl(dissolved) Lake Ontario, Niagara on the Lake, Canada	6.4	17)
Tl(suspended) Lake Ontario, Niagara on the Lake, Canada	4.1	17)
Tl(dissolved) Raison river, U.S.A.	17±3	18)
Tl(total) Raison river, U.S.A.	43±2	18)
Tl(dissolved) Huron river, U.S.A.	20±4	18)
Tl(total) Huron river, U.S.A.	40±12	18)
Tl(unfiltered) Hamilton Harbor, connector to Lake Ontario, Canada	32.71±1.74	19)
Tl(unfiltered) Lake Ontario nearshore, Canada	7.47±0.42	19)
Tl(filtered) Lake Ontario-33 m, Canada	6.42±0.35	19)
Tl(filtered) Macfarlane lake-4 m, Canada	7.62±0.65	19)
Tl(unfiltered) Macfarlane lake-4 m, Canada	7.48±0.65	19)
Tl(total) Rhine river, Lobith, Netherlands	75.1	20)
Tl(total) Viskan river, Sweden	56±11	21)
Tl(total) Stora Nedern river, Sweden	13±3	21)
Tl(total) Göta älv lake, Sweden	24±6	21)
Tl(total) Landvettersjön lake, Sweden	24±7	21)
Tl(total) Rådasjön lake, Sweden	20±6	21)
Tl(total) Stora Kåsön lake, Sweden	16±4	21)
Tl(total) Lilla Delsjön lake, Sweden	18±4	21)
Tl(total) Amzon river, Macapa, Brazil	16.4	22)
Tl(total) Danube river Gutmadingen, Germany	16.0	22)
Tl(total) Doubs river, Saint Ursanne, Switzerland	3.36	22)
Tl(total) Eder river, Birkenbrinhausen, Germany	1.93	22)
Tl(total) Klix river, Kamlunge, Sweden	1.31	22)
Tl(total) Nahe river, Bad Kreuznach, Germany	7.03	22)
Tl(total) Nidda river, Schotten, Germany	1.67	22)
Tl(total) Nidder, Burkhardt, Germany	2.85	22)
Tl(total) Nile river, Atbara, Sudan	3.13	22)
Tl(total) Rhine river, Rueun, Switzerland	3.61	22)
Tl(total) Rhine river, Laufenburg, Switzerland	4.04	22)
Tl(total) Rhine river, Speyer, Germany	5.35	22)
Tl(total) Rhine river, Bingen, Germany	6.71	22)
Tl(total) Rone river, Vouvry, Switzerland	6.54	22)

が5.3億トンで81.5%となっている¹⁰⁾。従って、アメリカにはTlが多く含まれている地層があり、これらが河川、湖沼に影響を与えていることが考えられる。筆者が測定したオンタリオ湖の濃度は、溶存体で6.4ng/ℓ、ろ過残渣で4.1ng/ℓであったが、この試料を含めてヨーロッパのほとんどの試料、カナダの試料、スーダンのNile川の試料は、日本の試料とほぼ同じ濃度レベルにある。ただ、オランダのRhine川やスウェーデンの試料、ブラジルのAmazon川の試料は、ドイツ、スイスや日本の多くの試料に比べて高い値を示しており、産業排水などの影響が考えられる。スウェーデンには、タリウム鉱物であるクルークス鉱が世界で初めて発見されたスクリケルム銅山があるなど、Tlの濃度が高い地域がある。

Table 3 continued

Tl(total) Volga river, Samara, Russian Federation	1.60	22)
Tl(I) (total) Sabarmari river, Ahmedabad, India	25000	23)
Tl(total) (I) river Tagus, Portugal	2200±100	24)
Tl(dissolved) Rhine river, Rueun, Switzerland	3.61±0.06	25)
Tl(toatal) Thane Creek, Mumbai, India	1.7×10 ⁵	26)
Tl(dissolved), Kinu river, Japan	6.49±0.53	27)
Tl(total), Kinu river, Japan	7.90±0.35	27)
Tl(total), Namari river, Miyagi, Japan	4.4×10 ³	28)
Tl(total), Namari river, Miyagi, Japan	1.58×10 ⁵ ±6.5×10 ³	29)
Tl(total), Namari river, Miyagi, Japan	2.70×10 ⁵ ±1.15×10 ⁴	29)
Tl(total), Senba lake Ibaraki, Japan	200	29)
Tl(total), Namari river, Miyagi, Japan	1.80×10 ⁵ ±8×10 ³	30)
Tl(total), Namari river, Miyagi, Japan	2.70×10 ⁵ ±1×10 ⁴	30)
Tl(total), Namari river, Miyagi, Japan	2.8×10 ³ ±1×10 ³	30)
Bi		
Bi(dissolved) Lake Ontario, Niagara on the Lake, Canada	<1.98	17)
Bi(suspended) Lake Ontario, Niagara on the Lake, Canada	<1.98	17)
Bi(total), Namari river, Miyagi, Japan	4.88×10 ³ ±1×10 ³	19)
Bi(soluble) river water, Iran	300	31)
Bi(soluble) river water, Xuzhou, China	530	32)
Bi(total) river water, China	420	33)
Bi(total) river water, China	670	33)
Bi(dissolved) river water, China	13	34)
Bi(dissolved) St. Lawrence river Canada	0.7±0.3	35)

Biについては、中国、カナダ、イランの例があり、中国、イランでは、湖水、河川でいずれも数百 ng/ℓと高い濃度を示している。宮城県の前川以外の日本の河川、湖沼と同じ濃度レベルの試料は、カナダのLawrence川と、筆者が測定したオンタリオ湖の試料のみである。前川の試料は、先述のように鉱山排水の影響があると考えられている。

以上示したように、産業排水などの影響が少ないと考えられる試料採取地点の元素の濃度は、欧米の結果と大きな変わりはない。しかし、中国やインド、イラン、ポルトガル、日本ではこれらの3元素のうち、濃度が300ng/ℓ以上のものが見られた。特に中国ではIn、Biの値が高いものがあった。中国はIn、Biの確認埋蔵量がそれぞれ130万トン、4.7億トンであり、世界の埋蔵量の21.7%（世界2位）及び72.7%（世界1位）を占めている¹⁴⁾。従って、産業排水の影響が考えられるとともに、In、Biに富んだ地層が多いため、河川中のIn、Bi濃度が高くなることも考えられる。

4. 終わりに

以上、日本の北海道地方、関東地方、東海地方、信越地方、九州地方の主な河川、湖沼中のIn、Tl、Bi濃度を測定し、平均濃度を求めるとともに、外国の例とも比較した。今後、他の地域の主な河川及び湖沼や、今までに測定した地方で未だ測定していない主要河川、湖沼の値を測定し、日本全体におけるこれらの元素の平均濃度を

求める予定である。

要 約

北海道、関東地方、東海地方、信越地方、九州地方の主要河川、湖沼中のインジウム（In）、タリウム（Tl）、ビスマス（Bi）の濃度をICP質量分析法で測定した。0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の濃度を溶存体、ろ過残渣を酸処理して測定した濃度をろ過残渣として表示した。今回求めた結果に既報の中国地方の結果⁸⁾を含めた濃度の平均値と標準偏差（ng/ℓ）は、溶存体ではIn 2.3±5.1（n=195）、Tl 8.4±17.1（n=195）、Bi 1.2±4.2（n=159）、ろ過残渣ではIn 9.3±36.1（n=177）、Tl 30.0±112.3（n=177）、Bi 31.0±118.7（n=159）であった。また、これらの結果を外国の報告例と比較した。濃度が高い試料の測定値は、産業排水や地層などの影響があると推測された。

文 献

- 1) (独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、金属資源情報センター 鉱物資源マテリアルフロー 平成19年度版 35 インジウム（2008）
- 2) 文献1) の38 タリウム（2008）
- 3) 文献1) の34 ビスマス（2008）
- 4) American Conference of Industrial Hydentists (ACGIH): 2007 TLVs and BEIs, pp 14-56 (2007)
- 5) 高橋 徹、宮崎 章、番匠賢治：溶媒抽出-誘導結合プラズマ発光分析法による水中微量ビスマス、タリウム、インジウムの定量、公害、22, 329-339 (1987)
- 6) Alibo, D.S., Amakawa, H. and Nozaki Y.: Determination of indium in natural waters by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet Sci.)*, 107, 359-366 (1998)
- 7) Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S. and Tsutsumi, M.: Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3975-3982 (2000)
- 8) 宮崎 章、木村 明、田尾博明：ICP質量分析法による日本の河川水中のインジウム、タリウムの定量-中国地方3県の河川-、環境化学、15, 597-602 (2005)
- 9) Miyazaki, A. and Tao, H.: Trace Determination of thallium in water by laser enhanced ionization spectrometry using electrothermal vaporizer as a sample introduction system. *Anal. Sci.*, 7, 1053-1056 (1991)

- 10) 宮崎 章, 三瓶貴弘, 田尾博明, 長瀬多加子: 溶媒抽出/誘導結合プラズマ発光分光分析法による天然水中微量タリウムの定量, 日化, **1992**, 307-311 (1992)
- 11) 清水得夫, 小澤 聡, 川口 浩, 四條好雄: 溶媒抽出-逆抽出/黒煙炉原子吸光法による天然水中の超微量タリウムの定量, 日化, **1998**, 247-251 (1998)
- 12) Matsui, H., Yatsuya, Y. and Hiraide, M.: Admicelle-mediated collection followed by flotation for the preconcentration of trace metals in fresh waters. *Anal. Chim. Acta*, **588**, 82-87 (2007)
- 13) Swain J.: Trace elements in coal, pp83-160, Butterworth (1990)
- 14) 東北経済産業局: 東北非鉄金属プラン報告書の公表について, www.tohoku.meti.go.jp/kankyo/recycle/date (2006)
- 15) Xiang, C., Zou, C., Xie, J., Fei, X. and Li, J.: Naflon-modified glassy carbon electrode for trace determination of indium. *Anal. Lett.*, **38**, 2045-2055 (2005)
- 16) Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S. and Snidvongs, A.: The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3975-3982 (2000)
- 17) Miyazaki, A., unpublished data
- 18) Lin, T-S. and Nriagu, J.O.: Thallium speciation in river waters with chelex-100 resin. *Anal. Chim. Acta*, **395**, 301-307 (1999)
- 19) Cheam, V., Lechner, J., Desrosiers, R. and Sekerka, I.: Direct determination of dissolved and total thallium in lake waters by laser-excited atomic fluorescence spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **63**, 153-165 (1996)
- 20) Cleven, R. and Fokkert, L.: Potentiometric stripping analysis of thallium in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, **289**, 215-221 (1994)
- 21) Axner, O., Chekalin, N., Ljungberg and P., Malmsten, Y.: Direct determination of thallium in natural waters by laser induced fluorescence in graphite furnace. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **53**, 185-193 (1993)
- 22) Nielsen, S.G., Rehkämper, M., Porcelli, D., Andersson, P., Halliday, A.N. and P.W. Swarzenski: Thallium isotope composition of the upper continental crust and rivers-An investigation of the continental sources of dissolved marine thallium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **19**, 2007-2019 (2005)
- 23) Jain, V.K., Panya, R.A., Pillai, S.G., Shrivastav, P.S. and Agrawal, Y.K.: Merrifield Resin supported chelating forming calix[4]arene-o-vanillinthiosemicarbazone resin of Cr(VI), As(III) and Tl(I) in water sample. *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 123-147 (2006)
- 24) Jorge, E.O., Neto, M.M.M. and Rocha, M.M.: A mercury-free electrochemical sensor for the determination of thallium(I) based on the rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*, **72**, 1392-1399 (2007)
- 25) Nielsen, S.G., Rehkämper, M., Baker, J. and Halliday, A.N.: The precise and accurate determination of thallium isotope compositions and concentrations for water samples by MC-ICPMS. *Chem. Geol.*, **204**, 109-124 (2004)
- 26) Bagat, R.D. and Turel, Z.R.: Separation and quantitative determination of Tl and Ba from environmental samples by thermal neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **226**, 275-277 (1997)
- 27) 清水得夫, 小澤 聡, 川口 浩, 四條好雄: 溶媒抽出-逆抽出/黒鉛炉原子吸光法による天然水中超微量タリウムの定量, 日化, **1998**, 247-251 (1998)
- 28) 高橋 徹, 宮崎 章, 番匠賢治: 溶媒抽出-誘導結合プラズマ発光分析法による水中微量ビスマス, タリウム, インジウムの定量, 公害, **22**, 329-339 (1978)
- 29) Miyazaki, A. and Tao, H.: Trace determination of thallium in water by laser enhanced ionization spectrometry using electrothermal vaporizer as a sample introduction system. *Anal. Sci.*, **7**, 1053-1056
- 30) 宮崎 章, 三瓶貴弘, 田尾博明, 長瀬多加子: 溶媒抽出/誘導結合プラズマ発光分光分析法による天然水中微量タリウムの定量, 日化, **1992**, 307-311
- 31) Khaloo, S.S., Ensafi, A.A. and Khayamian, T.: Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry coupled with continuous wavelet transform. *Talanta*, **71**, 324-332 (2007)
- 32) Wu, H., Du, B. and Fang, C.: Flow injection on-line preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for ultra-trace amounts of bismuth determination in biological and environmental water samples. *Anal. Lett.*, **40**, 2772-2782 (2007)
- 33) Guo, H., Xiao, P., Li, Y. and He, N.: Determination of trace amount of bismuth(III) by adsorptive anodic stripping voltammetry at carbon paste elec-

- trode. *Anal. Chim. Acta*, **534**, 143–147 (2005)
- 34) Matsumi, H., Yatsuya, Y. and Hiraide, M.: Admicelle-mediated collection followed by flotation for the preconcentration of trace metals in fresh waters. *Anal. Chim. Acta*, **588**, 82–87 (2007)
- 35) Gobeli, C., Rondeau, B. and Beaudin, L.: Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence river. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 456–464 (2005)