河川の底質中の重金属について

下川洪平, 加藤邦夫, 渡辺憲人

岐阜県公害研究所

Heavy Metals in Fluvial Sediments

KOHEI SHIMOKAWA, KUNIO KATO,
and NORITO WATANABE

*Gifu Prefectural Research Institute for
Environmental Pollution, Yabuta
5-85, Gifu 500, Japan*

Recently the amounts of various kinds of wastes have increased, as the industrial production has increased and the living standard has elevated in our country. Consequently, the environmental pollutions have advanced all over the country. In an investigation of the environmental pollution, aquatic sediments are found to be useful because hazardous substances are often adsorbed and concentrated in sediments.

Perhaps heavy metals are most extensively studied in hazardous substances. In this review, the emphasis is placed the extraction techniques of heavy metals from sediments, the distribution of heavy metals in sediments, and the evaluation of pollution by heavy metals.

Keywords—aquatic sediment; water pollution; sediment pollution; heavy metal; metal extraction; metal distribution; background level of metal

まえがき

近年わが国においては、高度の経済成長を支える生産の拡大と生活水準の向上に伴ない、環境中に排出される各種廃棄物は大幅に増大しており、その結果、環境の汚染が全国的に進行し、快適な生活環境が損なわれたばかりでなく、汚染の著しい地域においては人の健康被害の発生をも見るに至った。このような問題発生に処しての諸般の調査においては、調査対象としては、米、野菜、魚貝類など直接人体に係りのあるもののほか、地表水、底質、土壌など間接的な意味で人の健康に関係のあると考えられる環境試料を数多く取り上げられて来ている。このうち水環境汚染に関しては、当然のことながら直接汚染の対象となった河川水、海水等が調査試料として用いられる。しかし、実際の環境汚染のケースにおいて、汚染状況の追究、汚染機構の解明等のためには、むしろ生物、底質などの調査に重点が置かれる場合が多い。その理由は、河川水、海水等の場合は、かなり濃厚に汚染された排水等が流入しても、速やかな希釈、拡散等の作用を受け、また一方、特に重金属の場合、吸着、沈殿、イオン交換等の作用により水中より除去され易く、試料

採取時点においては、調査目的である重金属の水中濃度は著しく希薄となっており、これによって汚染を直接証明することは困難である場合が多いからである。これに対し生物試料の場合は、食物連鎖等に基づく高度の濃縮が行なわれている可能性があり、また底質の場合については、前述の吸着、沈殿、イオン交換等の作用を受けたものの、大部分がその中に蓄積されていることが考えられ、したがってこれら試料中の重金属濃度は、水中のそれに比して遙かに高く汚染の証明が容易だからである。底質の場合についての例を挙げると、1973年に実施された水銀汚染に関する全国調査¹⁾によれば、従来のジチゾン法（定量限界 20 ppb）よりかなり高感度の分析法である還元気化-原子吸光法（定量限界 0.5 ppb）が採用されているが、調査河川水1032検体のうち水銀が検出されたのは45検体に過ぎず、またそれらの水銀含有量測定値は 10^{-4} — 10^{-3} ppm の範囲であるのに対し、底質の場合は 10^{-1} — 10^2 ppm であり、約 100—100000 倍の濃度に達していることが認められる。

以上のようなことのほか、水試料とくに河川水の場合は流動的であるため、過去の汚染を把握することはほと

んど不可能であるのに対し、底質の場合は物理的攪拌、生物作用等のない理想条件下では、過去の汚染の貴重な記録となり得る。このような見地から、底質試料は、前述のような重大な環境汚染の場合のみならず、人類活動全般による比較的緩慢な形での環境へのインパクトを研究するような場合にも利用されることが多い。身近な例としては、Goldbergら²⁾が行なった東京、皇居の濠の底質中重金属の調査例が著名である。さらに底質中の重金属に関しては、前述のようないわゆる社会地球化学³⁾的な研究の対象となされるほか、必ずしも環境汚染とは関係のない形での研究、すなわち、純粋な地球化学的研究の対象とされる場合がある。わが国における底質中の重金属に関連する研究成果⁴⁾を概観すると、1950年代頃までのものは、ほとんどこの範疇に属し、環境汚染に関連するものは1960年代に入ってから多く出現するようになってきているが、このことはわが国における産業公害の問題が、昭和30年代の後半頃から社会的に顕在化して来た事実と一致している。

本稿においては、底質中重金属に関する諸報告のうち環境汚染の問題に関連するものを取りあげた。また、研究対象としての底質の種類としては、諸文献には、河川底質、湖沼底質、海洋底質等種々のものがとりあげられているが、本稿では河川底質の場合に重点を置いて述べることにした。そして研究内容としては、底質の重金属汚染の評価方法を中心とし、これに関連して底質中における重金属の分布状態に関する検討、ならびにそれらの研究のために必要な重金属の分析方法、なかんずくその抽出方法等に関する知見について概説する。

なお、底質汚染に関する総説としては、*Journal of Water Pollution Control Federation* が、1972年より毎年 Literature Review を特集しており、その中で Water Pollution なる欄があり、さらに、その中に Aquatic Sediments なる項があり、関係文献が紹介されている。とくに重金属関係については、その中の Chemical and Physical Characterization なる区分の中において紹介されて来ていたが、1977年からは Heavy Metals なる区分が新たに設けられ、その中に集中紹介されており、この関係の文献を調べる上において極めて便利である。

1. 底質中の重金属分析法

底質中の重金属の分析にあたっては、底質が環境試料であるだけに、分析以前の問題として試料の採取時期、採取方法、さらに採取後の試料の取扱い等が重要な課題となっている。これらについては、すでに多くの解説がなされている。⁵⁻¹⁰⁾ また、各重金属別の定量法について

は、梅崎^{11,12)}が、最近、数年間における進歩の総説を行なっている。本稿では、主に底質中の重金属の分析における試料の分解、前処理の方法ならびに重金属の選択的抽出法等について触れることとする。

1.1 重金属分析のための前処理法 一般に土壌、岩石等の試料中に含まれている微量成分の定量には、アルカリ融解法やふっ化水素酸処理法等が完全な分解法として用いられる。しかし、これらの方法は、操作の煩雑さ、白金ルツボの使用、高濃度の塩類の導入による干渉現象などマイナス面が多いため、底質中の重金属のルーチン分析法として用いられることは、クロムの場合を除いて少ない。通常は、塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸等の強鉱酸を、単独あるいは組合せて用いる酸分解法が行なわれる。このような分解法を用いた場合には、底質を構成する母材中の成分は完全には抽出され難く、したがって、この方法によって得られた測定値は、厳密な意味での全量分析値とは言い難い。しかし、外来性の汚染物質量を測定、評価することを主目的とする環境分析の場合にはこれで十分であるという考え方から用いられているものと考えられる。なお、このような強酸を用いる分解法によるときは、けい酸塩の結晶格子を侵襲し、その中の重金属も一部抽出され得るといわれる。¹³⁾

これらの酸による分解法の適用に関して、まず各種重金属の同時抽出法として用いられる方法について述べる。なお、この同時抽出法の場合は、上記各種酸のうち硫酸は、鉛など一部の金属について難溶性の化合物を作り易いので用いられない。最もよく利用されるのは塩酸-硝酸による方法^{6,8)}と硝酸-過酸化水素水による方法^{7,9,14,15)}である。硫化物の多い底質試料の場合は、分解過程で硫酸イオンを生じ、上述のような難溶性塩を作るおそれがある。このような場合には、王水-過塩素酸分解によるのが良いとされている。^{14,16)} 酸分解による同時抽出法と原子吸光法による定量法との結びつきにおいて検討を行なった報告例は多い。津山ら¹⁷⁾は、塩酸、硝酸及び過酸化水素水の単独または組合せによる分解方法を、森下ら¹⁸⁾は、塩酸-硝酸-過酸化水素水による湿式灰化、乾式灰化及び低温灰化とを比較、検討している。小林ら¹⁹⁾、久保ら²⁰⁾、加藤ら²¹⁾、高橋ら^{22,23)}も、それぞれこれらの酸の組合せによる分解方法と検討を行なっている。これらの研究成果を通覧すると、各分解方法による測定値は、分析誤差を考慮に入れば、あまり差異がなく、ただ塩酸-硝酸を用いる分解法による場合には比較的安定した値が得られる傾向のあることが認められる。

Table I は、湖沼底質に各種酸分解法ならびにふっ化水素酸を用いる分解法を適用した例である。これによれ

TABLE I. Comparison of Extraction of Heavy Metals from an Aquatic Sediment using Different Extraction Systems^{a, b)}

Metal	HNO ₃ (boiling)	Aqua regia (boiling)	HNO ₃ -HClO ₄ (1+1) (boiling)	HF-HNO ₃ -HClO ₄ (6+4+1) PTFE bomb
Al	15500	25300	38500	43000
Fe	27000	27000	30000	42000
Mn	750	800	750	4500
Cd	4.0	4.0	6.0	40
Cr	49	48	15	110
Cu	44	40	50	50
Ni	32	28	33	200
Pb	70	70	70	100
Zn	218	206	229	290

a) From Agemian *et al.*¹³⁾

b) All results are in mg/kg.

ば、硝酸、塩酸-硝酸および硝酸-過塩素酸のそれぞれを用いた場合の間に、一部のものを除いて各重金属の測定値にあまり差異がないことが認められる。また、銅、鉛、亜鉛については、ふっ化水素酸処理をした場合としない場合との間にあまり差異のないことが認められる。このことは、この底質中のこれら重金属は、ほとんど外来性のものであることを示唆するものである。これに対してカドミウムの場合は、ふっ化水素酸処理による測定値の方が遙かに大きく、したがって、カドミウムについては、底質を構成する母材に由来するものが大部分を占め、外来性のものは少ないことが推定される。

つぎに、各重金属のうち、酸分解に際しての損失または抽出不足などの点において特に注意を要し、かつ、底質環境の良否を判定する上では重要と考えられる水銀、クロムおよびヒ素の場合について触れる。

まず、水銀に対しては、硝酸と過マンガン酸カリウムとの組合せによる還流加熱方式が最もよく利用されている。^{6, 8, 9, 14, 15)} 硝酸の代りに硫酸-硝酸²⁴⁾ あるいは王水²⁵⁾ を用いている例もある。なお、有機物の少ない試料については、硝酸と塩化ナトリウムとの組合せにおいて分解を行なう特殊な方法も用いられている。^{7, 9)}

クロムの場合も、硫酸-硝酸による分解法、⁹⁾ 硝酸-過酸化水素水による分解法、^{7, 14, 15)} 塩酸-硝酸-硫酸による分解法^{14, 19)} など、酸分解法がよく用いられている。しかし、クロムの場合には、ばいじんやクロム鉄鉱等の鉱石の粉じん、鉱さいによる汚染も考えられることから、これらに含まれる酸難溶性の酸化クロムの溶解のためにアルカリ融解法が採用されて来ている。^{6, 8)} 小林²⁰⁾ は、底質中およびクロム研磨剤中のクロムをアルカリ融解法および王水分解法を用いて分析、比較した。その結果、底質

試料の場合、王水分解法による測定値は、アルカリ融解法のそれの19.7—61.0%，平均41.9%と低い値を示し、クロム研磨剤については王水分解法では、ほとんどクロムが抽出されないことを認めており、アルカリ融解法の採用が好ましいとしている。なお、アルカリ融解法に関しては、高橋ら²²⁾ が土壌試料を用いて検討した結果、環境庁法⁶⁾ におけるふっ化水素酸によるシリカ除去の前操作は必要のないことを認めている。なお、クロムは、酸分解の際過塩素酸を用いると、低沸点の塩化クロミル (CrO₂Cl₂, bp 116°C) を生じ、揮散のおそれがあるので不可である。Table I における硝酸-過塩素酸処理による測定値が、クロムの場合のみ、他の分解法による測定値に比べて著しく低くなっているのは、このような結果が端的に現れているものと考えられる。

底質中のヒ素の定量に対しては、硫酸-硝酸による分解法⁶⁻⁹⁾ のほか、硫酸-硝酸-過塩素酸による分解法、^{14, 16)} 硝酸-過酸化水素水による分解法^{7, 15, 24)} などがある。このうち硝酸-過酸化水素水による方法は、硫酸-硝酸による方法に比べて回収率が多少低くなる難点があるといわれる。⁷⁾ これら3種の分解法は、いずれも硝酸を用いているが、ジエチルジチオカルバミン酸銀を用いる吸光光度法 (DDTC-Ag 法) により定量しようする場合、分解液中に硝酸イオンが残留すると発色が妨害されるので、その除去に留意する必要がある。秋月ら²⁷⁾ は、DDTC-Ag 法に対する残留硝酸イオンの影響を検討し、これを防ぐためには、試料分解時において硫酸白煙が出始めてから、およそ3分間は加熱を続ける必要があり、また、その程度の加熱では、ヒ素の揮散のおそれはないとしている。⁷⁾ なお、ヒ素の場合も分解用の酸の選択に注意が必要であり、塩酸を用いると低沸点の化合物 (AsCl₃,

bp 130.4°C) を生じ、加熱過程における損失のおそれがあり不可である。

1. 2 重金属の選択的分離抽出法 前述のように、ふっ化水素酸以外の各種鉱酸による前処理法を用いた底質中重金属の分析法は、厳密な意味での全量分析法とは言い難い。しかし、また一方、これらの方法は分解方法としては、かなり強力なものであるため、粘土鉱物の一部を破壊し、その構成成分である金属をも測定する可能性がある。したがって、二次的に供給され蓄積された金属を測定することを主目的とするような場合には、必ずしも満足すべき前処理方法とは言い難く、この目的に沿ったさらに精確な方法の望まれるところである。ここで述べようとする選択的抽出法は、底質粒子上において、後から沈殿、吸着、結合して来た金属のみを抽出、測定しようとするものであり、用いられる抽出剤の種類によって取り出される金属元素の形態を知ることができる利点をもっている。抽出剤としては、希塩酸、²⁹⁻³⁶⁾ 酢

酸^{28, 35, 37-42)} のような酸や、酢酸アンモニウム^{30, 38-35, 42)} ヒドロキシルアミン^{35, 38, 40-42)} エチレンジアミン四酢酸^{30, 31, 33, 34)} 過酸化水素水^{39, 42)} しゅう酸アンモニウム³⁵⁾ ピロリン酸ナトリウム³⁵⁾ などが用いられている。これら各抽出剤を用いることにより、イオン交換吸着、錯結合形成、加水酸化物への吸着、共沈、難溶性化合物の形成など形態別の存在量を推定することができる。これらのことについては、底質の重金属汚染の評価法に関連して 3.3 のところで詳述する。

2. 底質中における重金属の分布

河川水を介して底質中に取込まれた重金属は、その中に一様に分布しているのではなく、特定の土質の部位に集中していると考えられる。このことは、底質のサンプリング部位の相違に基づく測定値の変動は、分析操作そのものによる誤差よりも遙かに大きいこと^{43, 44)} から推察される。近年、多くの研究者により、底質中の重金属は、主として微細泥、有機物質等の含有量によって左右

Fig. 1. Relationship between Heavy Metal and Clay Contents of Bottom Sediments from the Lower Reach of the Nagara River

されることが明らかにされて来た。

2. 1 底質の粒子径と重金属含有量との関係 De Groot ら⁴⁵⁾は, Rhine 川およびこれの流入する Wadden 海における底質の調査において, 汚染が広範囲に及んでいることは, Rhine 川の微細な底質粒子が直接海域へ拡散移動していることに起因するものであるとし, 微細泥と重金属との関係について検討を加え, 粒子径 16μ 以下の微細泥率とマンガン, 銅, コバルト, 鉄および水銀のそれぞれの含有量との間に正の相関のあることを見出している. また, Smith ら⁴⁶⁾は, Thames 川河口底質中の亜鉛, ニッケル, 鉛, 銅, コバルト, クロム, ひ素, 鉄およびマンガンの含有量について調べ, それらと微細泥率との間に, 同じく正の相関のあることを認めている. この点に関して著者ら⁴⁷⁾も, 岐阜県長良川下流部の底質について両者の関係を調べた. その結果は Fig. 1 に示すとおりで, 底質中の粘土含有量 (粒子径 10μ 以下の微細泥部分) と, 亜鉛以下9種の重金属の含有量との間に, いずれも良好な相関関係の成立することが認められた.

このほか底質試料を, ふるい法, 沈降法等によって分級して得た各フラクションについて, 粒子径と重金属との関係を調べた諸報告がある. 河川底質については, 多田ら,⁴⁸⁾ 小倉ら,⁴⁹⁾ 佐々木ら,⁵⁰⁾ Kudo ら,⁵¹⁾ 市村ら⁵²⁾の報告例がある. また, 河口部底質については Thorne ら,⁵³⁾ Cranston ら⁵⁴⁾の報告が見られる. いずれも微細粒子区分において重金属濃度が高いことが認められている. 著者ら⁵⁵⁾が, アセトアルデヒド製造工場の排水によって水銀汚染を受けた大垣市水門川について調査を行った結果を Fig. 2 に示す. やはり微細粒子部分において水銀濃度の高い傾向のあることが認められる.

このように底質の微細粒子部分において重金属濃度が高い理由については, その一つとして, 小粒径底質は, 単位質量あたりの表面積 (比表面積) が大きいことが挙げられている. したがって, 重金属含有量との関連性を調べる上においては, 微細泥率や平均粒径などよりも, 比表面積を採用した方がより合理的であり, 適確な結果が得られることが考えられる. しかし, 実際には, 比表面積との関係について検討した報告例は少ない.⁵⁶⁻⁵⁸⁾ その理由は, 粒子体の表面積を測定するには, かなり煩雑な操作を必要とし, また, 底質の場合は, 乾燥した場合, 実際の湿潤の状態の場合とかなり状況が変わってくるという厄介な問題が介在しているからである. Cranston ら⁵⁷⁾は, カナダ Lahave 川の底質を沈降法を用いて粒径別に分級し, 得られた各フラクションにつき平均比重を用いて表面積を算出し, Oliver⁵⁷⁾は, カナダ Ottawa

Fig. 2. Mercury Concentration and Ignition Loss for Each Particle Size Fraction of Bottom Sediments from the Suimon River

川の各地点から採取した底質試料につき BET 法により表面積を求めることにより, それぞれ比表面積と重金属含有量との関係について検討している. これらの方法については, 前者の場合は表面積の概略的な値しか得られず, 後者の場合は試料の乾燥過程による増粒化, 粉碎過程による微粒化などの難点が考えられる. 著者らは, 湿式ふるい法および比重計法を併用することにより, 河川底質の粒度分布の広範囲にわたる測定が可能であることを確かめ,⁶⁰⁾ また, この方法を用いて各種河川底質の粒度分布を調べ, それらがいずれも Rosin-Rammler 分布に従うことを見出し,⁶¹⁾ Rosin-Rammler 線図を用いる方法⁶²⁾により上記各方法の欠点を克服し, 容易に比表面積を求め得ることを見出した. この方法により大垣市水

TABLE II. Relationship between Heavy Metal Content and Specific Surface Area of Bottom Sediments from the Suimon River

Heavy metal	Regression equation ^{a)}		
	Takabashi bridge	Nisui bridge	Mumei bridge
Hg	$M=13.8 \exp(0.00248S)$ $r=0.961^{b)}$	$M=4.81 \exp(0.00149S)$ $r=0.890^{b)}$	$M=0.263 \exp(0.0193S)$ $r=0.824^{b)}$
Cd	$M=0.587 \exp(0.00263S)$ $r=0.837^{b)}$	$M=1.32 \exp(0.000956S)$ $r=0.862^{b)}$	$M=0.365 \exp(0.0102S)$ $r=0.932^{b)}$
Pb	$M=31.6 \exp(0.00306S)$ $r=0.892^{b)}$	$M=35.5 \exp(0.000789S)$ $r=0.810^{b)}$	$M=7.15 \exp(0.00991S)$ $r=0.961^{b)}$
Cu	$M=44.8 \exp(0.00368S)$ $r=0.752^{c)}$	$M=49.7 \exp(0.000784S)$ $r=0.651^{c)}$	$M=32.2 \exp(0.00524S)$ $r=0.620^{c)}$
Ni	$M=21.2 \exp(0.00117S)$ $r=0.621^{c)}$	$M=60.8 \exp(0.000514S)$ $r=0.411$	$M=22.9 \exp(0.00613S)$ $r=0.630^{c)}$
Zn	$M=873 \exp(0.000588S)$ $r=0.282$	$M=415 \exp(0.000697S)$ $r=0.731^{c)}$	$M=183 \exp(0.00513S)$ $r=0.520^{c)}$
Fe	$M=19800 \exp(0.000609S)$ $r=0.393$	$M=24700 \exp(0.000115S)$ $r=0.261$	$M=22900 \exp(0.000199S)$ $r=0.393$

a) $M=C \exp(kS)$, where M and S represent the heavy metal contents (mg/kg) and the specific surface area (cm²/g) respectively, and C and k are the constants.

b) Significant at 1 % level.

c) Significant at 5 % level.

門川の底質の比表面積を求め、各種重金属の含有量との関係について検討した。その結果は Table II に示すとおりで、重金属濃度を M 、比表面積を S とするとき、 $M=C \exp(KS)$ なる関係の成立することを認めた。⁵⁸⁾ 人為的な汚染に関係が深いと考えられ水銀、カドミウム、鉛等の場合良好な相関が認められるのに対し、地質の構成母材に由来する割合の多い鉄については、上記関係が成立していないことが注目される。Cranston ら、⁵⁶⁾ Oliver⁵⁷⁾ の各報告においては、比表面積の増加に伴い、重金属含有量の増加することは述べられているが、著者ら⁵⁸⁾ が示したような明確な相関関係は示されていない。

2.2 底質の有機物質含有量と重金属含有量との関係
微細泥率、平均粒子径あるいは比表面積など、底質粒子の細かさを表わすデータのほか、強熱減量、有機炭素量など底質の有機物質含有量を指標として重金属含有量との関係について言及した報告は数多い。小林⁶³⁾ は、千葉県手賀沼の底質について、亜鉛、銅、クロム、鉛およびニッケルの含有量と強熱減量との関係について調べ、両者の間に正の相関のあることを認めている。柴原ら⁶⁴⁾ は、全国 97 の 1 級河川の河口付近の底質を調査し、強熱減量の全国平均値である 5.03% を基準として、強熱減量の多い底質と少ない底質のそれぞれの中の銅、クロム、カドミウム、亜鉛、ニッケルおよび水銀の含有

量を比較した結果、強熱減量の多い底質は、強熱減量の少ない底質の場合の 1.5—4 倍量の重金属を含んでいることを認めている。このような傾向は、河口部の底質、^{54, 65)} 湖の底質⁶⁶⁻⁶⁹⁾ においても認められている。著者ら⁴⁷⁾ が岐阜県長良川の下流部の底質について調査した結果は Fig. 3 のとおりで、9 種類の重金属の含有量と強熱減量との間には、いずれも良好な相関関係のあることが認められた。また、前掲 Fig. 2 に示した水門川底質の調査において、二水橋地点においてのみ、粒径の大きい部分に向っても水銀含有量の増加が見られるが、この場合は強熱減量も明らかな増加を示しており、両者の間に関係のあることがうかがえる。このような現象は、Kudo ら⁵¹⁾ の Ottawa 川の底質の調査結果の中にも示されており、その原因はパルプ工場より排出される wood chip にあるとしている。水門川の場合は、二水橋地点には堰門が設置されており、したがって、諸般の物質が貯留、堆積し易いことによるものと考えられる。

このように強熱減量、あるいは有機炭素量の増加に伴い重金属含有量が增大する原因については、それらの数値によって代表される有機物質含有量の増加に伴い、陽イオン交換容量 (CEC) が增大するためと考えられる。底質の金属の取り込みに関して CEC が重要な因子であるという観点から調査を行なった例としては、海洋底質、⁷⁰⁾ 湖沼底質、⁷¹⁾ 河川底質^{59, 72)} 等について散見される。

Fig. 3. Relationship between Heavy Metal Content and Ignition Loss of Bottom Sediments from the Lower Reach of the Nagara River

著者ら⁷²⁾が岐阜県長良川下流部の底質の CEC と重金属含有量との関係について調べた結果は Fig. 4 のとおりである。両者の間には、9 種の重金属のいずれについても良好な相関関係のあることが認められる。

2.3 底質の粒子径、有機物質含有量と重金属含有量との関係 前述のように、河川底質中の重金属含有量と粒子径、あるいは有機物質含有量との間には良好な相関関係が認められている。しかし、また一方、小林ら⁷³⁾ Pita ら⁷⁴⁾ Namminga ら⁷⁵⁾ Jaffe ら⁷⁶⁾ Bartlett ら⁷⁷⁾ の報告においては、粒子径あるいは有機物質含有量と単独に関係しているのではなく、双方が関与し合っていることが見出されている。しかし、底質中の微細粒子、有機物質が、重金属の取り込みに関し、量的にどれだけ関与しているか検討した研究例は少ない。Suzuki ら⁷⁸⁾は、多摩川の底質を用いてカドミウムの吸着実験を行ない、大部分のカドミウムは、有機物に保持されることを報告

している。Tada ら⁷⁹⁾は、鶴見川の底質を用いてカドミウム、鉛、銅および亜鉛について同じく吸着実験を行ない、Suzuki ら⁷⁸⁾と同様の知見を得ている。しかし、上記の各報告は、通常の河川水中の重金属濃度の 10^2 倍以上の濃度条件での回分操作による吸着実験結果であり、実際の河川における状況とかなり異なっていることが考えられる。著者ら⁴⁷⁾は、岐阜県長良川下流部の底質中の重金属含有量、強熱減量および粘土含有量の三者間の重回帰分析を行なった。その結果は Table III のとおりである。すなわち、重相関係数 R は、いずれの重金属についても 0.92 以上と良好であり、また、重金属含有量は強熱減量および粘土含有量の 2 因子により 85% (R^2) 以上の確率で推定可能であることを認めた。また、Table III に示した重回帰式を用いて算出したこれら両因子の各重金属含有量に対する相対寄与率は Table IV のとおりである。これによれば、カドミウム、鉛、水銀など

Fig. 4. Relationship between Heavy Metal Contents and Cation-Exchange Capacity of Bottom Sediments from the Lower Reach of the Nagara River

のように人為的な汚染に関係の深いと考えられる重金属については強熱減量の寄与率が高く、逆にマンガン、鉄などのように汚染と関係がないと考えられるものについては粘土含有量の寄与率が高いことが認められた。

さらに、有機物質による重金属の取り込みと密接な関係にある CEC と強熱減量、粘土含有量について重回帰分析を行なった結果は Table V のとおりである。⁷²⁾ これら 3 者間においても良好な重相関の存在することが認められる。この結果は、土壌⁸⁰⁻⁸²⁾あるいは海洋底質⁸³⁾について実施された調査結果と一致している。

3. 底質の重金属汚染に係る評価方法

底質の汚染物質のうち、殺虫剤、除草剤、PCB 等のように人工的に合成された物質については、底質中の含

有量の大小によって当該物質に係る汚染の度合いを評価することが可能である。しかし、重金属については、もともと地質母材中にも存在しているために、当該重金属の測定値で直接に汚染の程度を評価することは困難である場合が多い。したがって、底質の重金属汚染の評価に関してはさまざまな手法が試みられている。本稿では、これらを説明の便宜上つぎのように大別した。すなわち、底質中の重金属の分析値を、(1)諸般の方法により図型化することにより相対評価する方法、(2)諸般の統計学的手法を用いて評価する方法、(3)バックグラウンド値と比較することにより評価する方法、(4)人為汚染に由来する重金属を直接、選択的に抽出することにより求めて評価する方法等である。

TABLE III. Results of Multiple Regression Analysis of the Correlation among Heavy Metal, Ignition Loss and Clay Contents of Bottom Sediments from the Lower Reach of the Nagara River

Heavy metal	Multiple regression equation ^{a)}	R^b	R_2
Cd	$Z=0.236+0.099X+0.005Y$	0.95	0.90
Pb	$Z=6.37+3.96X+0.251Y$	0.98	0.96
Zn	$Z=45.5+11.4X+1.69Y$	0.98	0.96
Co	$Z=3.74+1.92X+0.171Y$	0.94	0.88
Hg	$Z=0.004+0.030X+0.001Y$	0.97	0.94
Cu	$Z=3.54+3.08X+1.11Y$	0.97	0.94
Ni	$Z=11.9+1.01X+0.847Y$	0.92	0.85
Mn	$Z=193+36.1X+13.2Y$	0.98	0.96
Fe	$Z=14100+939X+338Y$	0.93	0.86

a) $Z=a+bX+cY$, where Z represents the estimated heavy metal content in mg/kg, and b and c are the partial regression coefficients for the two variables, % contents of ignition loss (X) and clay (Y), respectively,

b) R indicates the multiple correlation coefficient.

TABLE IV. Relative Contribution of Ignition Loss and Clay to Heavy Metal Contents of Bottom Sediments from the Lower Reach of the Nagara River

Heavy metal	Relative contribution, % ^{a)}	
	Ignition loss	Clay
Cd	86.8	13.2
Pb	84.1	15.9
Zn	69.4	30.6
Co	79.0	21.0
Hg	91.6	8.4
Cu	48.2	51.8
Ni	28.6	71.4
Mn	47.9	52.1
Fe	48.2	51.8

a) Calculated from the data shown in Table III.

TABLE V. Results of Multiple Regression Analysis of the Correlation among Cation-Exchange Capacity, Ignition Loss and Clay of Bottom Sediments from the Nagara River

Sampling station	No. of sample	Regression equation ^{a)}	R^b	R^2
Sembon-matsubara	9	$Z=0.40+1.0X+0.49Y$	0.97	0.94
Tokai bridge	8	$Z=2.3+0.52X+0.46Y$	0.97	0.94
Kagashima bridge	8	$Z=2.2+0.41X+0.36Y$	0.91	0.84

a) $Z=a+bX+cY$, where Z represents the estimated CEC in meq/100 g, and b and c are the partial regression coefficient for the two variables, % contents of ignition loss (X) and clay (Y), respectively.

b) R indicates the multiple correlation coefficient.

3. 1 図型化する方法による評価 各重金属測定値

は、まず平均値、標準偏差、変動係数などの基礎的な統計量にまとめられるが、さらに解析を容易にするために図型化が行なわれることが多い。図型化にあたっては、汚染の強弱、広がり等をいかに簡潔、的確に表現するかが問題になる。

Thomas^{84,85)}は湖沼底質につき、西村ら⁸⁶⁾伊藤⁸⁷⁾熊谷ら⁸⁸⁾は海洋底質につき、久保ら⁸⁹⁾は河川底質につき、重金属測定側の等濃度線を描くことにより、汚染の強弱、経路、分布状況を明らかにした。

円形グラフを用いた例としては、堀ら⁹⁰⁾は、北九州地方における土壌、底質中の水銀濃度の高低を円の大小で示し、また、永長⁹¹⁾は、大阪市河川が大阪湾に与える汚染の状況を知るため、水および底質中のカドミウムと亜鉛の濃度を測定し、大阪港外数地点における両金属の平均濃度値を基準とし、これに対する比率を円図型中に角度の大きさを図示することにより汚染の検討を行なっ

た。

測定データを一つのまとまりとして捉えるための手段としてヒストグラムがあるが、柴原ら⁶⁴⁾は、全国主要97河川から集めた178の底質試料につき、銅、クロム、亜鉛、鉛、カドミウムおよび水銀の分析を行ない、各重金属別に濃度ヒストグラムを作製し解析を行なっている。

確率紙を用いる方法は、測定値の分布状況を知るために広く利用されている方法であるが、底質中の重金属の測定値に応用した例としては、湖沼底質⁸²⁾河川底質⁹³⁾などについての例がある。著者ら⁹⁴⁾も、大垣市水門川の汚染調査に応用した。Fig. 5 に示すように、確率紙上における各種重金属の分布状況のうち、水銀とニッケルのみが2峰性を示すことより、これらの金属による底質汚染のあることを指摘し、それらの汚染源は、それぞれアセトアルデヒド製造工場およびメッキ工場群であることを明らかにした。

以上の手法は、いずれも単一の分析項目についての比

Fig. 5. Probability Distribution of Metal Concentrations in Bottom Sediments from the Suimon River

較であるが、一連の項目の測定値を同時に比較して汚染を評価しようとする方法がある。クモ型グラフ法、三角座標図法等がそれである。クモ型グラフは、比較すべき項目を放射線状にとり、その線上に測定値をプロットするものである。各金属により濃度差が著しい場合があり、このような場合には濃度スケールのとり方に配慮が必要となる。たとえば永長⁹⁵⁾は、大阪湾底質の重金属汚染のクモ型グラフを用いた解析にあたり、スケールの大きさは、各項目についての最大値から決定している。また、東ら⁹⁶⁾は、大和川底質調査において、柴原ら⁶⁴⁾の全国主要河川底質についての平均値をもとに、それらの数値の倍数をスケールにとっている。著者ら⁹⁷⁾は、長良川底質についての調査において、全測定地点の平均値を参考にしてスケールを決めた。このようにして得たクモ型グラフからは、各底質試料間における汚染の程度の差を知ると同時に、各重金属間相互の濃度バランスを知ることができる特長がある。

一方、三角座標図法は、三種類の元素の濃度の比を正三角形の座標グラフ上に表わす方法である。この方法により、ある重金属の測定結果を表現する場合には、その重金属の測定値が底質試料ごとに異なっても、それら底質が同質のものであるならば、その重金属を含む重金属三者間の量的比率は異ならないため、三角座標図上における各試料についてのプロットは1個所に集中する傾向を示す。したがって、逆にこのグループから大きく外れた試料は、グループとは別のもので何らかの影響を受けたものと推定するものである。久保ら⁹⁸⁾は、阿蘇地域の河川底質について、銅-亜鉛-クロムおよび鉛-亜鉛-クロムの二種類の組合せの三角座標図を用いて調

TABLE VI. Results of Yearly Analysis of Mercury in Bottom Sediments from Some Sampling Stations of the Suimon River

Year	Mercury concentration, mg/kg dry wt.		
	Takabashi bridge	Nisui bridge	Mumei bridge
1974	23	24	10
1975	11	27	7.5
1976	14	13	1.1
1977	22	7.9	1.9
1978	20	11	3.6

べ、内輪山水系の底質が、阿蘇山の火山灰による影響を受けていることを推定している。また、成田⁹⁹⁾は、廃鉱山による環境汚染の見られた地域の土壌および植物中の6種の重金属について三角座標図法を適用し、汚染源からの汚染経路が水系によるもの、大気系によるもの、あるいは両者が混在しているものに大別、類推することが可能であったとしている。著者ら⁹⁴⁾は、大垣市水門川の水銀汚染の追跡調査において本法を応用した。Table VIは、同河川3地点における底質中水銀濃度の5年間の経年変化を示したものである。地点によっては濃度変化がかなり大きく、また、各地点ごとに濃度変化の程度がかなり異なっているように見受けられる。ところが、Fig. 6に見られるように三角座標図で示せば、各年度における測定値のプロットは、いずれの地点についてもほとんど1個所に集中し、底質の性状そのものはほとんど変化していないと考えられた。このことは、Fig. 7に見られるように、底質中の各重金属の濃度変化が、互いに極め

Fig. 6. Results of Yearly Analysis of Mercury in Bottom Sediments from the Suimon River expressed by Triangular Chart

○: '74, ●: '75, ◐: '76, ◑: '77, ◒: '78.

Fig. 7. Relationship between Yearly Changes of Heavy Metal Concentrations and Median Particle Diameter of Bottom Sediments from the Mumei Bridge Station of the Suimon River

○: Hg, ●: Cd, △: Pb, ▲: Cu, □: Median particle diameter.

て類似したパターンを示しており、また、これらの濃度変化が底質の粒度分布の変化に基づくものであることは、それらが中央粒子径の変化と逆の関係で、よく一致していることからうかがえる。

底質の重金属汚染を評価するためには、底質中における当該重金属の濃度の測定値のみを以てしては不十分であり、底質の粒度組成に基づく考察が不可欠である。この点を勘案してHiraizumiら¹⁰⁰⁾は、海洋底質の汚染の評価において、微細泥率を加味した汚染濃度の表示法を示しており、小倉ら¹⁰¹⁾は、これにさらに底質の粗粒子部分の含有率をも加味した改良案を提示している。三角座標図法は、底質調査を行なう際、よく実施される各種

重金属の測定結果を利用すればよく、粒度分布の測定を必要としない簡易な解析法の一つと言える。

3.2 統計的手法による評価法 統計的手法を用いる汚染の解析法が、最近のコンピュータの進歩、普及に伴い利用されることが多くなって来ている。濃度相関マトリックス法、主成分分析法等がこれである。

濃度相関マトリックス法は、元来、二つの試料の成因過程が同じであれば、試料構成元素間の比率は同じであるという地質学的な根拠に基づき、試料間の類似性を調べる方法であるが、最近では環境科学の分野での応用例が多くなって来ている。¹⁰²⁻¹⁰⁸⁾ 底質調査の分野では、Anders¹⁰²⁾により、短い水路の底泥中のひ素など8元素の分析値をもとに検討されたのが最初である。著者ら¹⁰⁷⁾は、岐阜県長良川の各地点底質について試料間の類似性を検討したが、上流域では人為汚染が少なく、相関の大小は地質的な差異によるものであること、廃止鉱山を上流にもつ支川の本川への影響がよく説明できることなどのほか、中・下流域では工場排水、都市河川の流入により、底質の類似性が著しく低下していることを認めた。このような河川底質についての報告例^{108,104)}のほか、村上ら¹⁰⁵⁾は、産業排水の影響を受けていないと考えられる海域底質に適用、検討した結果、類似性の高いものを代表試料に選び、それらの重金属含有量の平均値を対照値とすることができるとしている。また、鹿角ら¹⁰⁸⁾は、長野県下の中小河川について、村上ら¹⁰⁵⁾と同様な方法で検討を行ない、8種類の金属元素について対照値を求めている。一方、児玉ら¹⁰⁶⁾は、ケイ光X線分析により求めた河川底質中の重金属強度をデータとして、濃度相関マトリックスによる解析を行なった。元素の組合せを、主成分グループ、元素間相関の高いグループ、銅属グループ、鉄属グループ等に分けて検討した結果、相関性の判定を行なう場合、対象元素の組合せを考慮すべき

であること、単純に相関数の大小を比較すべきでなく、Anders¹⁰²⁾が行なったように相関数を危険率に換算する方法により判定すべきであることなどを提唱している。

主成分分析法は、環境汚染の解析の分野で言えば、汚染に関与していると考えられる多くの変量のもっている情報から、互いに無相関の少数の因子に要約する手法である。その方法は、平均値、標準偏差等と共にデータ群の分布の形が基礎統計量としてまとめられ、次いで各変量（分析項目）の間の相関行列が計算される。これらをもとに、さらに固有値、固有ベクトル、因子負荷量が算定される。清木ら¹⁰⁹⁾今ら¹¹⁰⁾は、河川、海域などの調査にこの手法を適用し、それぞれの水質の特徴を示す成分を得ている。底質に対してこの手法を適用した例はかなりあるが、¹¹¹⁻¹¹⁶⁾中島ら^{111,114)}は、河川、湖沼、海域等の汚染に関し、第1主成分は総合的な重金属汚染を、第2主成分は地質的因子を表現するものであるとしている。また、粒度組成を適用した場合、第1主成分は堆積環境の因子を、第2主成分は元来の底質に、後から加わった流入河川の影響を表わすものと述べている。鎗田ら¹¹²⁾は、印旛沼の底質について重金属のほか有機汚染の指標項目をとりあげて分析した結果から、第1主成分は家庭下水による有機汚染、およびそれに基づく富栄養化の程度、ならびに、それに付随する重金属汚染を表わし、第2主成分は第1主成分とは異なった汚染源、たとえば工場排水等による重金属汚染を表わし、第3主成分は地質的因子を表わすものと解釈している。このほか富山県公害センター¹¹⁶⁾は、都市河川汚染調査において、各調査地点についての因子得点値を求め、座標上に表示することにより汚染の地域分類、汚染傾向を判定している。このように主成分分析の適用により、底質汚染の特徴を簡潔に表現することができる。

3.3 バックグラウンド値をもとに評価する方法

従来、環境の重金属汚染の判定の尺度としては、Clark, Taylor, Mason, Wedepohl らによる地殻中の元素存在量あるいは Bowen による土壌中の元素存在量等が参考とされて来た。しかし、これらの値は、グローバルな見地での平均的な値であって、特定の地域における地質、地形を考慮に入れたバックグラウンド値としては適用し難い。最近、環境の重金属汚染を正確に評価しようとする見地から、単に調査対象中における重金属含有量の測定のみならず、バックグラウンド値についての検討も行なわれることが多くなった。

河川底質中の重金属含有量のバックグラウンド値を求めるについての最も身近な方法としては、調査対象地域と同一の地質母材から成り、かつ、生活排水、産業排水

等の影響を受けていない地域の底質中の重金属含有量をもってバックグラウンド値と見なすのが一般的である。

Banak ら¹¹⁷⁾は、ドイツ Rhine 川上流部8地点の底質中の、Oliver⁵⁸⁾はカナダ Ottawa 川および Rideau 川底質中の各種重金属について調査している。このほか米国 Illinois 川、¹¹⁸⁾同 Skeleton 川、⁷⁵⁾英国 Urr 川、¹¹⁹⁾同 Fowey 川、¹²⁰⁾日本 77 の 1 級河川¹²¹⁾等に関する調査例が報告されている。著者らも、岐阜県下の主要河川である長良川、¹²²⁾揖斐川、¹²³⁾飛騨川¹²⁴⁾木曾川¹²⁵⁾等の上流域を対象に詳細な調査を行ない、各河川におけるバックグラウンド値の把握を行なって来た。各研究者による河川底質中の重金属含有量のバックグラウンド値の調査結果は Table VII のとおりである。

Crecelines らは、¹²⁶⁾米国 Washington 湖から採取した底質コアサンプルについて調査し、過去 80 年間に堆積した底質中において著しい鉛含有量の増加を見出しており、その原因の一つとして自動車排気ガスを指摘している。また、Edgington ら、¹²⁷⁾Kemp ら、¹²⁸⁾Hamilton ら、¹²⁹⁾Galloway ら、¹³⁰⁾Pierstorff ら、¹³¹⁾Christensen ら、¹³²⁾Goldberg ら¹³³⁾は、いずれも底質の重金属汚染に関しては、大気降下物の影響を無視し得ないことを指摘している。このことは、生活排水、産業排水等の影響を受けていない地域における底質でも大気降下物による汚染を受けている可能性を示唆するものである。したがって、上述のような手法で得られたバックグラウンド値は、厳密な意味でのバックグラウンドとは言い難い場合もあり得る。しかし、大気降下物による影響が一樣であるならば、水系汚染の程度を評価するためには、支障なく有用な方法と考えられる。しかし、バックグラウンド値は、Table VII に示したように、調査地域により、あるいはまた分解抽出方法の差異によりかなり異なるので、既知文献より引用する場合には、これらの点についての配慮が必要である。

このほか、コアサンプルを採り、放射能による年代測定法 (²¹⁰Pb 法¹²⁷⁾あるいは ¹⁴C 法¹³⁴⁾)により堆積層の年代を推定することにより、各元素の自然供給量と人為的供給量とを把握する試みがなされている。この方法によれば、汚染量の評価にあたって非汚染地区を対照として取り上げる必要はなく、有用な方法と考えられる。ただし、この方法は、コアサンプルの採取が必要であるが、上記の例のように、湖沼底質、¹²⁷⁾あるいは海洋底質¹³⁴⁾の場合には適用し易いが、河川底質の場合には諸般の点で制約があることが考えられる。

さらに、バックグラウンド値について調査した例としては、松田ら、¹³⁵⁾岡田ら¹³⁶⁾の報告がある。松田ら¹³⁵⁾

TABLE VII. Background Values of Heavy Metals in River Sediments

River	Heavy metals, mg/kg dry wt.											Author
	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn	Co	Cd	Mn	Fe	Hg	As	
Rhine (Ger.)	86	152	155	121	520	19	4	-	-	3	-	K. Banak <i>et al.</i> ¹¹⁷⁾
Ottawa (Can.)	28	22	26	22	84	11	-	118	9200	0.28	-	B. G. Oliver <i>et al.</i> ⁵⁸⁾
Rideau (Can.)	24	23	42	21	86	13	-	241	12700	0.20	-	B. G. Oliver <i>et al.</i> ⁵⁸⁾
Illinois (USA)	7.7	16	17	6	30	6	0.4	-	-	-	-	B. J. Mathis <i>et al.</i> ¹¹⁸⁾
Skeleton (USA)	2	-	4	5	9	-	-	-	-	-	-	H. Namming <i>et al.</i> ⁷⁵⁾
Urr (UK)	11.2	18.2	23.3	5.7	62	7.9	1.0	601	-	0.06	-	D. Taylor ¹¹⁹⁾
Fowey (UK)	22	-	98	-	161	-	2	520	36000	-	-	S. R. Aston <i>et al.</i> ¹²⁰⁾
	66	-	46	-	65	-	2	245	26000	-	-	
77 main rivers in Japan	3.6	14.2	16.7	11.7	72.2	-	0.46	-	-	0.017	-	F. Tada <i>et al.</i> ¹²⁾
Nagara (Jap.)	18	15	17	16	73	5.4	0.36	480	17000	0.023	9.7	Present authors ¹²²⁾
Ibi (Jap.)	27	22	11	38	69	12	0.16	690	26000	0.028	6.7	Present authors ¹²³⁾
Hida (Jap.)	14	9.2	20	13	91	5.3	0.27	300	16000	0.013	8.7	Present authors ¹²⁴⁾
Kiso (Jap.)	8.9	6.1	8.4	9.5	66	3.4	0.10	220	12000	0.020	6.1	Present authors ¹²⁵⁾
shale	100	100	60	200	40	40	0.5	900	47000	0.2	5	Clark
shale	55	75	20	100	70	25	0.1	950	56300	0.5	1.5	Taylor
shale	100	100	65	200	40	40	0.1	1000	50000	0.3	5	Wedepohl
soil	20	40	30	100	50	8	0.06	850	38000	0.03	6	Bowen

は、大きな重金属汚染源のない四国西部の土壌試料を採り、地質母材別に分類して、重金属を主体とする13種の元素について調査を行なった結果、それらの濃度は、クロムおよび炭素の場合を除いてクラーク数とほぼ一致することを認めている。また、岡田ら¹⁸⁶⁾は、人為汚染のない代表的な試料は岩石であるという見地から、底質、土壌の母材である岩石を調査試料として分析を行ない、その結果を地質図(岩石分布図)上にプロットすることにより愛媛県における10元素についての環境バックグラウンド地図を作製している。しかし、岩石試料中の重金属濃度は、岡田ら¹⁸⁶⁾自身も指摘しているように、風化、堆積の過程で希釈あるいは濃縮される可能性があるため、本手法による調査結果を利用しようとする場合にはこの点を考慮に入れる必要がある。

3. 4 選択的抽出法による測定値をもとに評価する方法

底質中の重金属のうち、底質粒子の表層に吸着、結合しているもののみを、比較的希薄な酸やキレート剤などを用いて選択的に抽出する方法は、Rayら²⁸⁾ Hirstら³⁷⁾ Chesterら³⁸⁾により、主として地球化学の分野で研究が進められて来ている。このうちHirstら³⁷⁾の、底質中の金属のうち、地質母材に由来する部分(detrital fraction)と外来性の部分(non-detrital fraction)とを区別する方法の提案は、環境科学の分野における重金属汚染の評価のための一手段として注目されるものである。その後、多くの研究者により、種々の抽出方法が河

川底質^{13, 32-35, 39, 40, 187)} 湖沼底質^{13, 188)} 海洋底質^{41, 42)} あるいは、また、土壌^{30, 81)}などに適用され、それらの中における重金属の存在形態および存在量についての検討が行なわれている。それら諸報告において用いられた主な抽出剤の種類、ならびにその使用濃度について Table VIII にまとめて示した。

希塩酸を用いる抽出方法は、Billingら²⁹⁾が岩石中のカルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンなどの抽出に1N塩酸を用いており、Maynardら³⁰⁾は、汚染された泥炭と対照の泥炭中の銅濃度の区別に0.5N塩酸による抽出法を用いており、Bradshawら³¹⁾は、河川底質、土壌に対する鉱山の影響を調べるために、銅、鉛、亜鉛等について、同じく0.5N塩酸による抽出を行ない、ふっ化水素酸-過塩素酸処理による全量分析値と比較している。多田ら³²⁾は、河川底質に対して、抽出用塩酸の濃度、抽出のための振とうの時間、振とう時の温度等の諸条件を検討した結果、0.5N塩酸を用いて室温で1時間振とうを行えば抽出金属量がほぼ一定となること、また、0.5N塩酸で抽出した重金属量と強熱減量との間に相関関係が得られたことから、この方法により底質中の有機物に吸着、あるいは錯形成をしている重金属の定量が可能であることを報告している。

ところで一方、抽出剤として塩酸のような比較的強力な鉱酸が用いられた場合、底質を構成する鉱物がどの程度まで浸蝕されるかが関心の対象となる。Rayら²⁸⁾は、

TABLE VIII. Selective Extracting Agents of Heavy Metals in Aquatic Sediment and Soil

Extracting agent	Concentration	References
HCl	3 M HCl N HCl 0.5 N HCl	Bay ²⁸⁾ Billings ²⁹⁾ Maynard, ³⁰⁾ Bradshaw ³¹⁾ Agemian, ¹³⁾ Tada
CH ₃ COOH	25 % CH ₃ COOH 20 % CH ₃ COOH 4.4 M CH ₃ COOH 1 M CH ₃ COOH	Hirst, ³⁷⁾ Luoma ³⁵⁾ Ito ⁴¹⁾ Ray ²⁸⁾ Kitano ⁴²⁾
NH ₂ OH·HCl+acid	1 M NH ₂ OH·HCl in 25 % CH ₃ COOH 1 M NH ₂ OH·HCl+20 % CH ₃ COOH 0.25 M NH ₂ OH·HCl in 25 % CH ₃ COOH 0.04 M NH ₂ OH·HCl in 25 % CH ₃ COOH 1 N NH ₂ OH·HCl+25 % CH ₃ COOH 0.1 N NH ₂ OH·HCl in 0.01 N HNO ₃	Chester, ³⁸⁾ Kronfeld ⁴⁹⁾ Ito ⁴¹⁾ Presley ³⁹⁾ Kitano ⁴²⁾ Agemian ¹³⁾ Luoma ³⁵⁾
EDTA	0.2 M EDTA 0.1 M EDTA 0.05 M EDTA 0.05 N EDTA	Tada ³⁴⁾ Tada ³³⁾ Maynard, ³⁰⁾ Bradshaw ³¹⁾ Agemian ¹³⁾
CH ₃ COONH ₄	1 M CH ₃ COONH ₄ 2 N CH ₃ COONH ₄	Maynard, ³⁰⁾ Kitano, ⁴²⁾ Luoma ³⁵⁾ Tada ^{33, 34)}
Ammonium [oxalate]	0.4 N ammonium oxalate in 0.4 N oxalic acid	Luoma ³⁵⁾
Na ₄ P ₂ O ₇	0.1 N Na ₄ P ₂ O ₇	Luoma ³⁵⁾
H ₂ O ₂	30 % H ₂ O ₂	Presley, ³⁹⁾ Kitano ⁴²⁾
HCOOH	6 M HCOOH	Ray ²⁸⁾

quarz, hectorite, calcite から成る人工試料を用いて、3 N 塩酸、4.4 M 酢酸、6 M ギ酸等による抽出を検討したが、3 N 塩酸では hectorite が破壊されることを X 線回折法で確認している。一方、Billing ら²⁹⁾ は、1 N 塩酸を用いた場合、短時間の処理なら十分結晶化した粘土に対して影響を与えず適用できるとしている。いずれにしても重金属による環境汚染調査の場合は、対象となるのはカドミウム、鉛、水銀などの微量元素であるから、粘土成分の大きな部分を占めるアルミニウム、鉄などの場合と異なり、かりに結晶構造の一部が破壊されたとしても与える影響は少ないと考えられ、塩酸による方法は簡易で良好な抽出方法と言える。

酢酸による抽出方法は、Hirst ら³⁷⁾ により、海洋底質について、粘土の結晶格子を破壊することなく、その粒子表面の主として金属炭酸塩を抽出する方法として 25% 酢酸が用いられた。Kitano ら⁴²⁾ は、同じく海洋底質中の炭酸塩の抽出に 1 M 酢酸を用いている。伊藤ら⁴¹⁾ は 20% 酢酸を用いているが、この場合、対象が港湾底質で

あり、汚染が甚だしく有機物質、硫化物等の含有量が多いため、重金属抽出の効率が悪いことが認められる。

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いて抽出する方法は、Maynard ら³⁰⁾ Bradshaw ら³¹⁾ により土壌試料に対して 0.05 M EDTA が、Agemian ら¹³⁾ により河川底質および湖沼底質に対して 0.05 M EDTA が、多田らにより河川底質に対して 0.1 M EDTA が用いられている。Maynard ら³⁰⁾ によれば、抽出剤に EDTA を用いた場合、銅については、汚染地と非汚染地との間に測定値の差が小さく、汚染を的確に把握し得なかったとしている。

Chester ら³⁸⁾ は、海洋底質中の鉄・マンガン塊の分析に当って、25% 酢酸のみでは抽出効率が悪いが、還元剤の添加によりそれが向上することを認め、1 N 塩酸ヒドロキシルアミンの使用を提案しており、その他、コバルト、ニッケルパナジウム等の抽出にも有効であることを報告している。また、伊藤ら⁴¹⁾ Presley ら³⁹⁾ Kitano ら⁴²⁾ も同様な方法を海洋底質中の鉄、マンガンの水和

Fig. 8. Extractability of Copper in Sediment Samples from the Nagara River by Different Extraction Systems

A (○), hydrochloric-nitric acid; B (⊙), 3 N hydrochloric acid; C (□), 0.5 N hydrochloric acid; D (■), 6 M formic acid; E (▲), 1 N hydroxylammonium chloride; F (△), 0.05 N ethylenediaminetetraacetic acid; G (●), A—background values (estimated from the analytical data of sediments in the upper reach of the Nagara River)

物、水酸化物酸化物等の処理に用いている。Agemianら¹³⁾は、各種金属について本法の適用を検討しているが、銅については、抽出不足の傾向のあることを認めている。このほか、弱いキレート剤として酢酸アンモニウムを用いた報告^{30, 33-35, 42)}もあるが、Maynardら³⁰⁾によれば、泥炭中の重金属の抽出に用いた場合、銅については抽出率が悪く、僅かに8%に過ぎなかったと述べている。

著者ら¹³⁹⁾は、河川底質中における人為汚染に由来する各種重金属の選択的抽出法を見出すため、上記各抽出法について検討を行なった。Fig. 8は、銅についての検討例である。各抽出方法の抽出能の比較は、底質の重金属含有量と強熱減量との間に相関関係があることを利用し、その回帰直線の状態を比較することにより検討を行なった。なお、人為汚染に由来する重金属の濃度の推

定値は、底質試料について塩酸-硝酸抽出法を適用して得た重金属の測定値から、同じ河川の上流部の底質について同じ方法を適用して得た測定値をバックグラウンド値として差引くことによって算出した。Fig. 8によれば、銅の抽出には3 N 塩酸が最適であることがわかる。同様な方法でカドミウム、鉛の抽出について検討を行なったところ、それぞれ0.5 N 塩酸、塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸が最適であることを認めた。

あ と が き

既述のように、河川に流入した重金属は、希釈、拡散などの作用を受けるほか、吸着、イオン交換などの作用を受け、その大部分はすみやかに水中より除去され、さらに河川水中より除去された重金属は、そのほとんどが底質中に堆積、貯留される。このようなことから、底質調査に関する諸文献においては、底質に対して、重金属の sink¹⁴⁰⁾ collector¹⁴¹⁾あるいは trap¹⁴²⁾などの呼称が与えられている。このような働きは、河川の自浄作用のひとつの現れであり、ある一面では好ましい現象とも言える。しかしながら、重金属は水中よりは除去されても、河川という系の外へ運び出されたわけではなく、底質の性状の悪化に伴なり、さまざまな河川に係る公害問題の原因となって来た。これに対処して、主として官公庁試験研究機関を中心として、かなり膨大な調査が行なわれて来ている。また、それに伴ない底質に係る研究も行なわれて来ているが、内容的に見ると、やはり汚染の評価、ならびにそれに付随する分析法の検討に関連するものが主体をなしている。本稿では、これらの点を中心として、諸外国における研究も含めて業績の紹介を試みた。しかしながら一方、わが国の研究活動に関しては、目的意識の異なる各試験研究機関の少数の研究者の間でばらばらの形で研究が行なわれているため、分類命名方法、調査研究方法等も学問的に統一されていないという現状に対しての批判¹⁴³⁾もある。この面での学問体系が確立され、底質関係の諸研究成果が、学問的にもより高く評価されるようになることを望むものである。

引 用 文 献

- 1) 上田喜一, 環境保健レポート, No. 33, 3 (1975).
- 2) E. D. Goldberg, V. Hodge, M. Koide, J. J. Griffin, *Geochem. Jour.*, **10**, 165 (1976).
- 3) 菅原 健, 半高久編, “地球化学入門,” 丸善, 東京, 1975, p. 248.
- 4) 村上 剛, 相沢高子, 小椋和子, 半谷高久, 用水と廃水, **20**, 721 (1978).
- 5) 渡部欣愛, 公害と対策, **11**, 630 (1975).
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課編, “底質調査方法とその解説,” 日本環境測定分析協会, 東京, 1975.
- 7) 千葉県水質保全研究所, “底質調査方法と解説,” 1979.
- 8) 環境庁企画調整局研究調整課, “環境測定分析参考資料, 第6分冊,” 1979.
- 9) 日本薬学会編, “衛生試験法注解,” 金原出版, 東京, 1980.

- 10) 浅野輝男, ぶんせき, **6**, 598 (1980).
- 11) 梅崎芳美, 産業公害, **14**, 314 (1978).
- 12) 梅崎芳美, 番匠賢治, ぶんせき, **6**, 878 (1980).
- 13) H. Agemian, A.S.Y. Chau, *Analyst* (London), **101**, 761 (1976).
- 14) 山県 登, 大喜多敏一編, “環境汚染分析法, 4,” 大日本図書, 東京, 1977.
- 15) 神奈川県公害センター, “公害関係の分析法と解説,” 神奈川県公害対策事務局, 1974.
- 16) 日本分析化学会関東支部編, “公害分析指針, 4,” 共立出版, 東京, 1972.
- 17) 津山明宜, 杉山博夫, 上山秀樹, 名古屋市公害研究所報, **1**, 65 (1972).
- 18) 森下有輝, 森 仁, 岐阜県公害研究所報, **2**, 57 (1972).
- 19) 小林規矩夫, 沼田 一, 山梨県衛生研究所報, **17**, 28 (1973).
- 20) 久保 清, 塘岡 稔, 西村賢了, 宮田謙治, 熊本県衛生公害研究所報, 昭和48年度, 61 (1973).
- 21) 加藤賢二, 宇都宮高栄, 堀川武夫, 田川専照, 塩谷勝夫, 福井県公害センター年報, **8**, 303 (1978).
- 22) 高橋淑子, 西井戸敏夫, 東京都公害研究所年報, 149 (1981).
- 23) 高橋淑子, 西井戸敏夫, 東京都公害研究所年報, 150 (1982).
- 24) 日本分析化学会関東支部編, “公害分析指針, 5,” 共立出版, 東京, 1972.
- 25) U.S. Environmental Protection Agency, “The Method of Chemical Analysis of Water and Waste,” 1974.
- 26) 小林規矩夫, 環境技術, **4**, 179 (1975).
- 27) 秋月祐司, 早川亮太, 日本環境技術センター所報, **8**, 60 (1981).
- 28) S. Ray, H.R. Gault, C.G. Dodd, *Am. Mineral.*, **42**, 681 (1957).
- 29) G.K. Billings, P.C. Ragland, *Chem. Geol.*, **3**, 135 (1968).
- 30) D.E. Maynard, W.K. Fletcher, *J. Geochem. Explor.*, **2**, 19 (1973).
- 31) P.M.D. Bradshaw, *J. Geochem. Explor.*, **3**, 209 (1974).
- 32) 多田 史, 山崎清子, 高島斗成, 鈴木静夫, 陸水学雑誌, **37**, 100 (1976).
- 33) 多田 史, 高島斗成, 川口紀子, 土井春代, 鈴木静夫, 衛生化学, **22**, 339 (1976).
- 34) F. Tada, S. Suzuki, *Jap. J. Limnol.*, **40**, 153 (1974).
- 35) S.N. Luoma, *Sci. Total Environ.*, **17**, 165 (1981).
- 36) F. Tada, S. Suzuki, *Jap. J. Limnol.*, **43**, 157 (1982).
- 37) D.M. Hirst, G.D. Nicholls, *J. Sediment. Petrol.*, **28**, 461 (1958).
- 38) R. Chester, M.J. Hughes, *Chem. Geol.*, **2**, 249 (1967).
- 39) B.J. Presley, Y. Kolodny, A. Nissenbaun, I. R. Kaplan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1073 (1972).
- 40) J. Kronfeld, J. Navrot, *Environ. Pollut.*, **6**, 281 (1974).
- 41) 伊藤和男, 成瀬洋児, 小島節子, 長谷川恒夫, 名古屋市公害研究所報, **5**, 53 (1976).
- 42) Y. Kitano, R. Fujiyoshi, *Geochem. J.*, **14**, 113 (1980).
- 43) 芦田賢一, 駒井幸雄, 兵庫県公害研究所研究報告, **9**, 49 (1977).
- 44) 鎗田 功, 小倉久子, 中島 淳, 千葉県水質保全研究所研究報告, **6**, 11 (1973).
- 45) A. J. De Groot, *Geol. Mijnbouw*, **50**, 393 (1971).
- 46) J.D. Smith, R.A. Nicholson, P.J. Moore, *Environ. Pollut.*, **4**, 153 (1973).
- 47) 下川洪平, 高田英明, 渡辺憲人, 原 信行, 森 仁, 安田 裕, 小瀬洋喜, 水質汚濁研究, **3**, 37 (1980).
- 48) 多田 史, 富重久美子, 谷原崇生, 横山功一, 鈴木静夫, 陸水学雑誌, **35**, 99 (1974).
- 49) 小倉久子, 千葉県水質保全研究所研究報告, **3**, 3 (1975).
- 50) 佐々木満雄, 岡 宏, 井上貞信, 菊地 敬, 北見工業大学研究報告, **7**, 131 (1975).
- 51) A. Kudo, D.R. Miller, *Prog. Water Tech.*, **9**, 923 (1977).
- 52) 市村国俊, 溝渕脩彦, 池田憲弘, 兎本文昭, 田中 健, 松浦洋文, 笠野光夫, 清水敏男, 武田耕三, 阪口重男, 板野龍光, 日公衛誌, **26**, 263 (1979).
- 53) L.T. Thorne, G. Nickless, *Sci. Total Environ.*, **19**, 207 (1981).
- 54) R.E. Cranston, *Est. Coast. Mar. Sci.*, **4**, 696 (1976).
- 55) 下川洪平, 高田英明, 加藤邦夫, 森 仁, 渡辺憲人, 高橋 寛, 小瀬洋喜, 水質汚濁研究, **6**, 15 (1983).
- 56) R.E. Cranston, D.E. Buckley, *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 274 (1972).
- 57) B.G. Oliver, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 135 (1973).
- 58) 下川洪平, 高田英明, 加藤邦夫, 渡辺憲人, 森 仁, 高橋 寛, 安田 裕, 小瀬洋喜, 水質汚濁研究, 技稿中
- 59) 工藤 章, 赤木洋勝, “生物濃縮,” 山県 登編, 産業図書, 東京, 1978, p. 213.
- 60) 下川洪平, 高田英明, 安田 裕, 渡辺憲人, 小瀬洋喜, 水質汚濁研究, **2**, 85 (1979).
- 61) 下川洪平, 高田英明, 渡辺憲人, 安田 裕, 小瀬洋喜, 水質汚濁研究, **2**, 152 (1979).

- 62) 井伊谷鋼一編, “粉体工学ハンドブック,” 朝倉書店, 東京, 1967, p. 51.
- 63) 小林節子, 千葉県水質保全研究所研究報告, **1**, 28 (1973).
- 64) 柴原真理子, 山崎理恵子, 西田和夫, 鈴木静夫, 西田英郎, 多田 史, 衛生化学, **21**, 173 (1975).
- 65) S.E. Lindberg, R.C. Harris, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 459 (1974).
- 66) E.A. Creselius, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 325 (1975).
- 67) R.L. Thomas, R.M. Jaquet, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **33**, 404 (1976).
- 68) R.G. Sandilands, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **34**, 819 (1977).
- 69) J.A. Jackson, *Environ. Pollut.*, **18**, 131 (1979).
- 70) 細川 巖, 岡部史郎, 日化, **78**, 191 (1957).
- 71) 岩井重久, 北尾高領, 菅原正孝, 八木憲彦, 鈴木秀男, 水質汚濁研究, **2**, 20 (1979).
- 72) 下川洪平, 高田英明, 渡辺憲人, 森 仁, 原 信行, 安田 裕, 小瀬洋喜, 水質汚濁研究, **3**, 181 (1980).
- 73) 小林節子, 宇田川理, 用水と廃水, **16**, 579 (1974).
- 74) F.W. Pita, N.J. Hayne, *Water Res.*, **9**, 701 (1975).
- 75) H. Namminga, J. Wilhm, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **49**, 1725 (1977).
- 76) D. Jaffe, J.K. Waltes, *Sci. Total Environ.*, **7**, 1 (1977).
- 77) P.D. Bartlett, P.J. Craig, *Water Res.*, **15**, 37 (1981).
- 78) M. Suzuki, T. Yamada, T. Miyazaki, K. Kawazoe, *Water Res.*, **13**, 57 (1979).
- 79) F. Tada, S. Suzuki, *Water Res.*, **16**, 1489 (1982).
- 80) M. Schnitzer, *Nature* (London), **7**, 667 (1965).
- 81) C.S. Hellings, G. Chesters, R.B. Corey, *Soil Sci. Soc. Amer. Prox.*, **28**, 517 (1964).
- 82) T.L. Yuan, N. Gammo, R.G. Reighly, *Soil Sci.*, **104**, 123 (1967).
- 83) M.A. Rashid, *Maritime Sediments*, **5**, 44 (1969).
- 84) R.L. Thomas, *Can. J. Earth Sci.*, **9**, 636 (1972).
- 85) R.L. Thomas, *Can. J. Earth Sci.*, **10**, 194 (1973).
- 86) 西村 肇, 熊谷幹郎, 科学, **44**, 103 (1974).
- 87) 伊藤和男, 公害と対策, **11**, 650 (1975).
- 88) 熊谷幹郎, 西村 肇, 用水と廃水, **19**, 35 (1977).
- 89) 久保 清, 塘岡 穰, 永山賛平, 熊本県衛生公害研究所報, 昭和52年度, 45 (1977).
- 90) 堀 悌二, 立石才子, 篠原良太, 秋山 高, 公害と対策, **12**, 678 (1976).
- 91) 永長久徳, 日公衛誌, **21**, 223 (1974).
- 92) 青山 勲, 西崎日佐夫, 生態化学, **4**, 3 (1981).
- 93) 大西富雄, 工業用水, No. 87, 46 (1965).
- 94) 下川洪平, 高田英明, 加藤邦夫, 森 仁, 渡辺憲人, 高橋 寛, 小瀬洋喜, 小質汚濁研究, 投稿中.
- 95) 永長久徳, 日公衛誌, **20**, 393 (1973).
- 96) 東 義仁, 奥村為男, 岡安大五, 柴田次郎, 永井迪夫, 大阪府公害監視センター年報, 121 (1976).
- 97) 加藤邦夫, 高橋 寛, 岐阜県公害研究所年報, **5**, 47 (1976).
- 98) 久保 清, 塘岡 穰, 永山賛平, 宮田謙治, 熊本県衛生公害研究所報, 昭和50年度, 52 (1975).
- 99) 成田美代, 岐阜大学医学部紀要, **24**, 145 (1976).
- 100) Y. Hiraizumi, T. Manabe, H. Nishimura, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **34**, 222 (1978).
- 101) 小倉久子, 鎗田 功, 小林節子, 中島 淳, 水質汚濁研究, **2**, 173 (1979).
- 102) O.U. Anders, *Anal. Chem.*, **44**, 1930 (1972).
- 103) 坪内 彰, 宮永信幸, 堀川武夫, 八十光行, 塩谷勝夫, 福井県公害センター年報, **3**, 172 (1973).
- 104) 木羽敏泰, 寺田喜久雄, 本浄高治, 松本 健, 飴野 清, 分析化学, **24**, 18 (1975).
- 105) 村上 剛, 貴田晶子, 中井美代子, 松永昭二, 衛生化学, **21**, 275 (1975).
- 106) 児玉剛則, 江場弘樹, 奥田仁志, 織田春雄, 愛知県公害調査センター所報, **5**, 40 (1977).
- 107) 高橋 寛, 加藤邦夫, 下川洪平, 岐阜県公害研究所年報, **7**, 44 (1978).
- 108) 鹿内孝男, 赤岡 輝, 長野県衛生公害研究所報告, **1**, 36 (1979).
- 109) 清木 清, 三浦敏子, 信宗正男, 伊達悦二, 広島県衛生研・公害研研究報告, **22**, 47 (1975).
- 110) 今 武純, 奈良忠明, 小山田久美子, 高橋克雄, 高橋明則, 野田正志, 青森県公害センター所報, **4**, 48 (1979).
- 111) 中島 淳, 鎗田 功, 小林節子, 小倉久子, 水処理技術, **17**, 721 (1976).
- 112) 鎗田 功, 小林節子, 藤本千鶴, 小倉久子, 中島 淳, 宇田川理, 水処理技術, **17**, 1053 (1976).
- 113) 小黒美樹, 大垣光治, 竹田正裕, 徳島県公害センター年報, **2**, 70 (1976).
- 114) 中島 淳, 水処理技術, **19**, 469 (1978).
- 115) 成瀬洋児, 安藤 良, 土山ふみ, 名古屋市公害研究所報, **8**, 37 (1978).

- 116) 富山県公害センター, 富山県公害センター所報, **8**, 126 (1979).
- 117) K. Banak, O. Förstner, G. Müller, *Umchau in Wiss. u. Techn.*, **72**, 192 (1972).
- 118) B.J. Mathis, T.F. Cummings, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **45**, 1573 (1973).
- 119) D. Taylor, *Sci. Total Environ.*, **6**, 259 (1976).
- 120) S.R. Aston, I. Thornton, *Sci. Total Environ.*, **7**, 247 (1977).
- 121) 多田 史, 小田仁美, 立川春樹, 鈴木静夫, 衛生化学, **24**, 65 (1978).
- 122) 高橋 寛, 加藤邦夫, 岐阜県公害研究所年報, **5**, 54 (1976).
- 123) 高橋 寛, 加藤邦夫, 岐阜県公害研究所年報, **8**, 46 (1979).
- 124) 高橋 寛, 加藤邦夫, 中村哲夫, 岐阜県公害研究所年報, **9**, 43 (1980).
- 125) 角田 寛, 加藤邦夫, 中村哲夫, 岐阜県公害研究所年報, **10**, 34 (1981).
- 126) E.A. Crecelines, D.Z. Piper, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 1053 (1973).
- 127) D.N. Edgington, J.A. Robins, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 266 (1976).
- 128) A.L.W. Kemp, T.O.H. Williams, R. L. Thomas, M. L. Gregory, *Water, Air and Soil Poll.*, **10**, 381 (1978).
- 129) J. Hamilton-Taylor, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 693 (1979).
- 130) J.N. Galloway, G.E. Likens, *Limnol. Oceanog.*, **24**, 427 (1979).
- 131) B.W. Pierstorff, P.L. Bishop, *J. Environ. Eng. Div. Proc. Amer. Soc. Civil Eng.*, **106**, 377 (1980).
- 132) E.R. Christensen, N.K. Chien, *Environ. Sci. Technol.*, **75**, **75**, 553 (1981).
- 133) D.E. Goldberg, V.F. Hodge, J.J. Griffin, M. Koide, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 466 (1981).
- 134) H. Erlenkauser, E. Suess, H. Willbom, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 823 (1974).
- 135) 松田宗明, 本田克久, 小川恒彦, 立川 涼, 日本地球化学会年会講演要旨集, 名古屋, 1976年10月, p. 104.
- 136) 岡田 啓, 山本 徹, 高田由紀, 楠 憲一, 宮久三千年, 曾我好郎, 公害と対策, **13**, 12 (1977).
- 137) F. Tada, S. Suzuki, *Jap. J. Limnol.*, **40**, 153 (1979).
- 138) 大塚治子, 陸水学雑誌, **42**, 28 (1981).
- 139) N. Watanabe, Y. Yasuda, K. Kato, T. Nakamura, K. Shimokawa, Y. Ose, *J. Jap. Limnol.*, in press.
- 140) J.P.C. Harding, B.A. Whitton, *Water Res.*, **12**, 307 (1978); I. Sanchez, G.F. Lee, *ibid*, **12**, 899 (1978); R.R. Turner, S.E. Lindberg, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 418 (1978).
- 141) V. Lauke, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **21**, 763 (1979).
- 142) J.B. Lisiecki, Ph. D. thesis, Michigan State Univ. (1977).
- 143) 大嶋和雄, 産業公害, **14**, 308 (1978).