＜論 文＞

河川水中の水銀の挙動について(I)

On a Behavior of Mercury in River Waters (I)

井 上 恒 則*・安 藤 和 夫*

Tsunenori INOUE Kazuo ANDO

Abstract

Heavy metals are transported from the upper to the lower of river in three states; solved in water, adshered or adsorbed to floating matters, and together with the bed sediment adhering or adsorbing them. We examined in this report how mercury is transported in river. We confirmed that the membrane filter did not adsorb the mercury compound unspecifically and used the membrane filter to separate river water into soluble and insoluble solid fractions. As a result it became obvious that most mercury compound was contained in the floating matters, which transported the mercury to the lower stream.

1. 緒 言

河川水の水銀による汚濁機構は、分析技術の進歩とともに明らかになりつつある。河川水中における水銀の輸送の形式としては、次の三つが考えられる。

(1)河川水に溶解して、下流へ輸送される。

(2)河川水中の浮遊物質として、あるいは他の浮遊物質に付着または吸着されて、下流へ輸送される。

(3)底質（河床物質）として、あるいは他の底質に付着または吸着されて下流へ輸送される。

それ故、河川水と行動を共にする河川水中の水銀がこの三つのルートのうちどのルートで輸送されるかについて明らかにする目的で、フィルターで河川水を濾過し溶解性水銀と浮遊物質中の水銀とを分離して測定する試みが行なわれている^{1)~6)}。しかしいづれも分析技術上の問題があり、しかも対照としている河川水中に含まれる水銀が検出限界に近い濃度であることから測定値の信頼性にとぼしい。

著者らは、まず分析技術上の問題と、メンブランフィルター濾過による影響について検討し、これらのことを明らかにしたうえで、水銀鉱山が存在する河川水（北海道常呂川）の濾過を行い、濾液と浮遊物質の水銀を測定し、河川水中の水銀の挙動についてその一端を明らかにしたのでここに報告する。

2. 実 験 方 法

2・1 分 析 方 法

分析方法は、還元気化装置（Fig.1）で、試料を金アマルガムに前段濃縮⁷⁾したのち原子吸光法で水銀を測定した。文献^{7),8),11)}によれば金アマルガムに水銀を濃縮するために窒素ガスを使用しているが、著者らは空気を用い、吸引して測定した。また、金アマルガムを長時間使用するためと、分解液からでるガスを除去する目的で還元気化された水銀蒸気をpH7.0の緩衝液を通過させた。

試料の分解方法は、加熱分解方法¹¹⁾を参考にした。

試料の採取方法は、食塩を海水濃度になるように添加する方法^{9),10)}があるが、著者らは、試料を分解フラスコに必要量だけ採取し、ただちに分解液を入れることで充分測定できる方法を検討し採用した。

なお、濃縮された金アマルガム（金粒子カラム）は原子吸光光度計の第一水銀捕集室に装着し水銀を測定した。

(1) 試 薬

硫酸：有害金属測定用（和光純薬KK）

硝酸：有害金属測定用（和光純薬KK）

塩化第一スズ溶液：特級塩化第一スズ20gに塩酸10ml

*北海道公害防止研究所 ☎060 北海道札幌市北区北19条西12丁目 Hokkaido Research Institute for Environmental Pollution (Nishi-12-chome, Kita-19-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, ☎060)

加え加熱し完全に溶解せしめ、これに水175mlおよび硫酸(1+1) 10mlを加えチッ素ガスを通したのち使用する。

水銀標準液: HgCl_2 135.4 mgを秤り0.001% L-システイン溶液で1 lとする。この溶液1 mlをとり0.001% L-システイン溶液を加えて100mlとし標準溶液とした。

メンブランフィルター: 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.45, 0.6, 0.8, 1.2, 3.0ミクロンのポアサイズのメンブランフィルター(ザートリウス社製) 10種類を使用した。

(2) 装 置

原子吸光度計: リガク・マーキュリー SP 型水銀分析計の本体の燃焼炉の部分の切りはなしで使用した。(理学電機工業KK)

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus used to concentrate the trace amount of mercury.

A: $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution; B: Activated carbon; C: Water bath (40°C); D: Sample flask; E: Heating (60°C); F: Buffer solution (pH 6.86); G: Condenser; H: Gold powder in a small quartz glass tube; I: Aspirator (1.5 l/min Air).

水銀濃縮装置: 還元気化装置(Fig. 1), Fig. 1に示す装置を組み立てて使用した。すなわち、分解した試料を(C)に装着し、さらに金捕集管(H)を装着したのち、試料瓶(D)に塩化第一スズ溶液 2 mlを入れる。アスピレーター(I)より6分間吸引したのち、捕集管(H)をはずし、原子吸光度計へ装着し測定する。(A)には、 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液(B)に粒状活性炭をとりつけ、空気中からとり込まれる水銀を除去している。還元気化された水銀蒸気はpH7.0の緩衝液(F)をとおり、さらに冷却器(G)で冷却されて捕集管(H)で金アマルガムに捕集される。

(3) 定量分析操作

試料(200~800ml)を分解フラスコ(300~1,000ml共栓付三角フラスコ)にとり、分解液として硫酸は2 N, 硝酸は0.4 Nとなるように加え、水浴中(80°C)で4時間加熱分解する。分解終了後40°Cに保ち、濃縮装置に装着したのち塩化第一スズ溶液 2 mlを加え還元気化し水銀を捕集管(金アマルガム)に捕集する。捕集管を原子吸光度計の第一水銀捕集室に装着したのち水銀を測定し、得られた水銀量を検量線に照して定量する。検量線は、蒸留水に5, 10, 25, 50, 75ngを含む水銀標準液を添加し、分解液を入れたのち、上記と同様の操作を行ない得られた値から検量線を作成する。

2.2 メンブランフィルター汚過の検討

(1) 標準試料の調製

試料ビン(5 l ガラスビン)に蒸留水4 l, 硫酸200 ml, 硝酸200ml入れ水浴中(80°C)で加熱する。冷却後内容物を捨て、蒸留水で洗浄し試料ビンとした。

蒸留水を0.1ミクロンのメンブランフィルターで汚過して試料ビンに入れ、次いで水銀標準液を約150pptと600pptになるように添加し、標準試料とした。

(2) メンブランフィルターによる標準試料の汚過

上述の標準試料について、各ポアサイズ(0.1~3.0ミクロン)のメンブランフィルターを、47mm Pressure Filter Holder(ザートリウス社製)を用い、チッ素ガスによる加圧汚過を行い、汚液を直接分解フラスコに分取し、2.1の分析操作にしたがって水銀を測定した。

(3) メンブランフィルター中の水銀測定

メンブランフィルターを分解フラスコ(300ml)に入れ、蒸留水200ml, 硫酸10ml, 硝酸 5 ml入れたのち、以下2.1-(3)の定量分析操作にしたがって水銀を測定した。

2.3 河川水の水銀測定

河川としては比較的高濃度の水銀を含む北海道常呂川水系および低濃度の石狩川水系を選び、常呂川水系は無加川およびイトムカ川で採水し、石狩川水系は支流のオサラッペ川で採水した。なお、試料のメンブランフィルターによる汚過は現地で行った。

(1) 河川水の水銀測定

試料を分解フラスコに取り(常呂川200ml, 石狩川800 ml), 分解液を入れたのち密栓し、実験室へもちかえり2.1の分析操作にしたがって測定した。

(2) 汚液の水銀測定

2.2と同様の方法で河川水を0.01~3.0ミクロンの範囲でポアサイズの異なる10種類のメンブランフィルターを使用して現地で試料採取後ただちに汚過し、汚液は直接分解フラスコにとり分解液を加えたのち密栓し、実験室へもちかえり水銀を測定した。

(3) メンブランフィルター上に汚別された水銀の測定

現地で汚過に使用したメンブランフィルターを分解フラスコに入れ、実験室へもちかえり2.2-(3)の方法にしたがって水銀を測定した。

3. 結果と考察

3.1 分析方法の検討

(1) 検 量 線

蒸留水400mlに水銀として5, 10, 25, 50, 75ngを含む水銀標準液を添加し分析操作にしたがい検量線を作成すると、5~75ngの範囲でFig. 2に示すように直線性

Fig. 2 Calibration graph for determination of trace amounts of mercury in water.

Table 1 Reproducibility of the determination of mercury in distilled water.

Analysis No.	Hg (ppt)
1	3
2	4
3	3
4	3
5	3
6	3
7	3
8	4
9	3
10	3
Mean value	3.2
Standard deviation	0.422
Coefficient of variation	13.2%

Table 2 Amount of mercury in 800 ml of water oxidized by H_2SO_4 and HNO_3 .

Analysis No.	Hg (ng/800 ml)
1	1.7
2	1.3
3	1.5
4	1.5
5	1.5
6	1.3
7	1.3
8	1.3
9	1.1
Mean value	1.39
Standard deviation	0.176
Coefficient of variation	12.7%
Detection limit	2.7 ppt

を示した。また、蒸留水について同様に水銀を測定すると Table 1 に示すごとく 10 回くりかえしで変動率 13.2% と再現性の良い結果が得られた。

(2) 検出限界

本装置は 0.1 ng まで測定できるが、下記に示した Kaiser¹²⁾ より提案されている式を用いて検出限界を算出すると、試料 800 ml における検出限界は 2.7 ppt となる。

(Table 2)

$$X_D = \bar{X}_{BL} + 3\sqrt{2} S_{BL}$$

$$X_D = \text{検出限界}$$

$$S_{BL} = \text{ブランク値の標準偏差の推定値 (ng/800 ml)}$$

$$\bar{X}_{BL} = \text{ブランク平均値}$$

$$X_D = 1.39 + 3\sqrt{2} \times 0.18$$

$$= 2.15 \text{ ng/800 ml}$$

$$X_D = 2.7 \text{ ppt}$$

Table 3 Effect of amount of HNO_3 on the determination of mercury in river water Sample from the Ishikari River was used.

Analysis No.	Sample (ml)	H_2SO_4 (ml)	HNO_3 (ml)	Hg (ppt)	Mean (ppt)
1	800	40	10	10	9.0
2	800	40	10	8	
3	800	40	15	11	10.5
4	800	40	15	10	
5	800	40	20	11	10.5
6	800	40	20	10	

(3) 河川水の分解条件

分解液に関して硫酸の量を一定 (2 N) とし、硝酸の量を変えて河川水を分解し水銀を測定した。測定結果を Table 3 に示す。

この河川水 (石狩川支流) は SS が 10 ppm と比較的 SS の多い河川水であるが、硝酸 15 ml を加えた場合と 20 ml を加えた場合には両者とも同じ分析値を示し、河川水中の水銀は硝酸を 15 ml 加えた条件下で充分分解されていることがわかった¹¹⁾。

(4) 河川水の水銀測定におけるくりかえし精度および自然放置による変化

河川水のくりかえし精度を Table 4 に示す。6 回くりかえしで変動係数は 5.56% であった。

また、自然放置による測定値の変化は Table 5 に示すように 4 日間では全く差がないことがわかった。

なお、試料は昭和 53 年 5 月 22 日に無加川およびイトムカ川で採取した。

3.2 メンブランフィルターの測定値に及ぼす影響

メンブランフィルターの影響については堀ら¹³⁾の報告が知られており、これによるとメンブランフィルターに

Table 4 Reproducibility of the determination of mercury in river water. Sample from the Muka River was used

Analysis No.	Hg (ppt)
1	156
2	175
3	156
4	177
5	163
6	170
Mean value	166.2
Standard deviation	9.24
Coefficient of variation	5.56%

対する水銀の吸着が多く 5 ppb の濃度における回収率は 38% であるとしている。

著者らは、堀らの水銀濃度よりさらに低い 149 ppt および 625 ppt の水銀溶液につ

いて河渡し、メンブランフィルターの測定値に及ぼす影響について検討した。

(1) メンブランフィルター中の水銀含有量

未使用のメンブランフィルター中の水銀を 2.2-③の

Table 5 Change with time in mercury concentration of river water during storage. I: Sample from the Itomuka River; II: Sample from the Muka River.

Water sample	Day				
		1	2	3	4
(I) Hg (ppt)		329	317	325	317
(II) Hg (ppt)		95	93	93	101

Table 6 Mercury concentration of distilled water filtered through membrane filters with various poresizes.

Pore size of membrane filter (μ)	Hg (ppt)
D. W.	3
0.01	3
0.1	4
0.45	3
1.2	3
3.0	3

方法で測定した結果を **Table 6** に示す。メンブランフィルターを加えた水と蒸留水とは同じ値が得られたので、2・2-(3)の測定方法ではメンブランフィルターから水銀は溶出されないことがわかった。

(2) 濾過操作におけるメンブランフィルターの影響

2・2と同様の操作で0.1~3.0ミクロンのフィルターを用いて蒸留水を濾過し得られた濾液中の水銀を測定した。測定結果を **Table 7** に示す。これから濾過前の蒸留水と全く同じ測定値が得られ、ここで用いたメンブランフィルターによる水銀の溶出および吸着について関係がないことがわかった。

(3) メンブランフィルター濾過における水銀の回収率

2・2の方法で作成した149pptと625pptの標準試料を濾過した場合の各ポアサイズにおける水銀の回収率を **Table 7** に示す。

Table 7 Recovery of mercury after filtration.

Sample	Pore size (μ)							Mercury recovery (%)
	None filtrated	0.1	0.2	0.3	0.45	0.6		
Distilled water (ppt)	4	4	3	4	3	4		90.0
Standard mercury Solution (1) (ppt)	149	157	146	146	158	143		100.7
Standard mercury Solution (2) (ppt)	625	653	635	628	620	603		100.5

0.1および3.0ミクロンにおける回収率はそれぞれ100.7% 100.5%と良好な回収率が得られた。

3.3 河川水中の水銀

各ポアサイズのメンブランフィルターを使用して、試料の濾過を行ない濾液の水銀とメンブランフィルター上に濾別された水銀を測定した。これらの結果を **Table 8** に示す。

また、メンブランフィルターのポアサイズと濾液の水銀濃度の関係を **Fig. 3** に示す。これらのことから次のことがわかる。

なお、試料は昭和53年9月6日に無加川、イトムカ川の採取地点に濾過装置を組立て、1検体ずつメスシリンダーで試料を採取し濾過した。

(1)濾液とメンブランフィルター上に濾別された水銀量の和は河川水中の水銀量にほぼ合致しており、分析操作およびメンブランフィルターの影響は受けていない。

(2)濾液の水銀濃度は濾過に用いたメンブランフィルターのポアサイズによって差があり、ポアサイズが小さくなるにしたがって水銀濃度は減少している。

(3)メンブランフィルター上に濾別された水銀量は各ポアサイズによって差があり、ポアサイズが小さくなるほ

Table 8 Mercury value of filtered water and suspended solid (SS) separated by membrane filters of various poresizes. I: Sample from the Itomuka River; II: Sample from the Muka River

Sample No.	Pore size (μ)											T-Hg (ng)
	0.01	0.05	0.1	0.2	0.3	0.45	0.6	0.8	1.2	3.0		
Filtrate (ng)	4.5	3.6	3.9	4.1	4.7	4.3	5.1	5.3	5.3	6.6		
(I) Suspended solid (ng)	3.8	2.5	2.9	2.2	2.2	1.8	1.3	1.5	1.9	1.6		7.1
Total (ng)	8.3	6.1	6.8	6.3	6.9	6.1	6.4	6.8	7.2	8.2		
Filtrate (ng)	3.3	3.7	3.6	3.4	3.9	3.9	4.3	4.7	4.8	7.4		
(II) Suspended solid (ng)	3.0	2.3	1.9	1.8	1.2	1.6	1.4	1.7	1.3	1.0		6.5
Total (ng)	6.3	6.0	5.5	5.2	5.1	5.5	5.7	6.4	6.1	8.4

Fig. 3 Relationship between mercury concentration of the filtered river water and the pore size of membrane filter used.

ど水銀量は増加している。

0.45ミクロン以下においても同様の傾向がみられ、0.45ミクロン以下の微粒子にも水銀が存在していることを示している。

(4)0.45ミクロン以上を浮遊物質（上下水道、環境汚染の分野では下限0.45ミクロンと決められている）とすれば汙液（溶解性水銀）の占める割合は、ほぼ60%である。また、0.01ミクロンにおける汙液の占める割合はほぼ55%となる。このように溶解性水銀の占める割合が多いことが注目される。

なお、調査地点は平水期（6月～8月）では80～300 ppt レベルの水銀濃度であるが、調査時期が渇水期（9月～12月）であったため30～40pptの水銀濃度であった。

低濃度水銀の測定、とくに溶解性水銀の測定方法は未だに確立した手法が開発されていないのが現状であるが、著者らは、メンブランフィルター汙過による溶解性水銀の測定手法を開発し、さらに水銀レベルの高い河川でデータを得、河川水中の水銀の挙動を知る方法を検討した。

浮遊物質中に含まれる水銀と溶解性水銀との割合についての報告^{11)～14)}は最近多くなってきており、たとえば、ライン河の例では浮遊物質に含まれる水銀は56%、溶解性水銀は44%となっている¹⁴⁾。

今後は、これらの手法を用いて、北海道の主要河川について測定し、自然環境中における河川水中の水銀の挙動について明らかにしたい。

4. 要 約

河川水中の水銀の挙動を明らかにするために、微量分

析法の開発とメンブランフィルター汉過が測定値におよぼす影響について検討した。

この手法を用いて水銀鉱床地帯を流れる河川水について、現地でメンブランフィルターによる汉過を行った試料について水銀の測定を行った。

その結果、(1)メンブランフィルター汉過において各ポアサイズにより汉液の水銀濃度には、明らかな差がみられた。(2)0.45ミクロン以上の浮遊物質に含まれる水銀は約40%、汉液中の水銀は約60%であった。(3)0.01ミクロン以上の浮遊物質に含まれる水銀は約45%、汉液中の水銀は約55%であった。

終わりに、本研究を行うに当たり、北海道生活環境部 特殊公害係の方々の御援助をいただいたことに深く感謝いたします。

（原稿受理：昭和53年11月20日）

一 引 用 文 献

- 1) Cranston, R.E., and D.E. Buckley (1972): Mercury Pathways in a River and Estuary. *Environmental Science and Technology*, **6**, 274.
- 2) Smith, J.D., et al. (1971): Mercury in Water of the Tidal Thames. *Nature*, **232**, 393.
- 3) Gibbs, R.J. (1973): Mechanisms of Trace Metal Transport in Rivers. *Science*, **180**, 71.
- 4) 鎌田俊彦他 (1973) 還元気化一気液平衡法による水中の ppb レベル無機および有機水銀の原子吸光分析法. *Japan Analyst*, **22**, 1481.
- 5) 梅崎芳美, 岩本和子 (1971) フレームを用いない原子吸光法による水中微量水銀の定量, *Japan Analyst*, **20**, 173.
- 6) 円堂稔他 (1976) 児島湖における無機・有機水銀の分析, *水処理技術*, **17**, 503.
- 7) 西村雅吉, 松永勝彦, 小西繁樹 (1975) 天然水中の水銀の定量法, *分析化学*(24)655.
- 8) 松永勝彦, 小西繁樹, 久々津正, 西村雅吉(1972) 北部北太平洋ならびにベーリング海の水銀濃度 日本海洋学会講演要旨集, p.142.
- 9) 西村雅吉, 松永勝彦, 小西繁樹 (1973) 海水中の水銀の定量法—とくに試料の処理について—. 日本海洋学会講演要旨集, p.160.
- 10) 松永勝彦, 西村雅吉, 小西繁樹 (1974) 水銀分析試料の保存容器とその処理について. 日本海洋学会講演要旨集, p.134.
- 11) 環境庁水質保全局 (1975) 日本近海海洋汚染実態調査のための水質等試験方法, p.92.
- 12) 保田和雄, 広川吉之助 (1976) 高感度原子吸光・発光分析, p.101. 講談社.
- 13) 堀悌二, 立石才子, 篠原亮太, 秋山高 (1976) 汚染底質の水銀の挙動に関する考察, *全国公害研究会誌*, **1**(1), 66～69.
- 14) 山県登 (1978) 生物濃縮, p.225.