ノート

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi*
Vol. 54, No. 12, pp. 1051~1054, 1980]

河川水中の水銀の挙動について

井上恒則, 浅野孝幸*, 末光力作**
(北海道公害防止研究所, *北海道立工業
試験場, **同志社大学工学部工業化学科)

昭和55年6月4日受理

Studies on Some Behavior of Mercury
in River Waters

Tunenori INOUE, Takayuki ASANO
and Rikisaku SUEMITSU
*Hokkaido Research Institute for Environmental
Pollution, Sapporo 060*

* *Hokkaido Industrial Research Institute,
Sapporo 060*

** *Faculty of Engineering, Department of
Applied Chemistry, Doshisha
University, Kyoto 606*

In order to clarify the form in which mercury is transported in a river, we improved the method to analyse low content of mercury and fractionated the river water by membrane filters. We confirmed that the membrane filter does not absorb the mercury unspecifically and therefore it does not affect the measured mercury value of river water. We also examined the bed sediment of the river. Dried bed sediment was fractionated into various particle sizes. The organic carbon content and the mercury concentration of each fractions were estimated. The following results have been obtained. (1) The concentration of mercury of the filtrate decreased with the pore size of membrane filter. (2) The dissolved mercury content, or the mercury content of river water filtered by membrane filter of the smallest pore size, is constant no matter how the total mercury content of river water is. And total mercury content depends upon the mercury content of the floating substance of the river. (3) In the bed sediments mercury is contained much more in finer particles than the larger. Mercury content of each particle size is correlated with the organic carbon content. As a result we concluded that major part of mercury is transported in the forms of both floating substance and bed sediment in the river.

(Received June 4, 1980)

河川中に存在する水銀は最終的に海域に到達するまでの間に種々の変質過程を経る。河川水は地球上における物質の輸送経路として最も重要なものであるが、放流された水銀が河川中でどのような変化をたどって移動しているかについては明らかにされてはいない。

河川水の水銀濃度はごく微量であるので、その挙動を明らかにすることは困難であったが、最近、分析技術の進歩とともに明らかにすることが可能となってきた。本研究では、河川水中に存在する水銀が、どのような形態で輸送されているかについて明らかにし、さらに底質に移行した水銀がどのような状態で存在するかについて明らかにしようとした。

水銀が河川において輸送される道すじとして次の3つが考えられる。(1) 河川水中に溶解して、下流に輸送される。(2) 浮遊物質に付着または吸着されて輸送される。(3) 底質に付着または吸着され、底質の移動とともに下流へ輸送される。これらはいずれも単独に存在しているのではなく、いろいろな自然条件下で複雑に交差して輸送を行っている。

(1) については、まず河川水の水銀濃度を明らかにすることであるが、現在、河川水の分析に用いられてきている還元気化前段濃縮法⁽¹⁾では原理的に測定が可能であるが、技術的に困難な点が多い。著者らは還元気化前段濃縮装置 (Fig. 1) を考案し、河川水ならびに河川水の濾過液を測定する技術の開発を行い定量方法を確立⁽²⁾した。

(2) については、河川水を濾過し、溶解性水銀と浮遊物質とに分離して測定する試み⁽³⁻⁶⁾が行われているが、著者らは、河川水をメンブランフィルターで濾過し、メンブランフィルター濾過操作が、測定値に影響⁽²⁾を及ぼさないことを明らかにしたうえで、濾液と浮遊物質中の水銀を測定した。

(3) については、底質の粒径分布を行い、水銀と有機炭素含有量を測定し、河川底質中の水銀の存在形態を明らかにした。

実験における試料は石狩川および水銀鉱床が存在し、バックグラウンドレベルの高い常呂川上流部の支流、無加川およびイトムカ川で採取した。また底質は無加川で採取した。

1. 分析方法⁽²⁾について

蒸留水 400 ml に水銀として 5, 10, 25, 50 ng を含む水銀標準液を添加し、分析操作に従い検量線を作成する

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 liter/min air).

Fig. 2. Relationship between Mercury Concentration of the Filtered River Water and the Pore Size of Membrane Filter Used. ○, Itomuka River; ●, Muka River

Table I. Mercury Value of Filtered Water and Suspended Solid(SS) Separated by Membrane Filter (0.45 μ)

Date	SS (mg/liter)	Hg (ng/liter)		
		Filtrate	SS	Total
1977 Jun. 14	2	36	295	340
I 1977 Sep. 5	2	34	215	250
1978 Sep. 6	0	22	9.0	31
1977 Jun. 14	1	28	136	140
II 1977 Aug. 31	3	25	105	140
1978 Sep. 6	0	20	8.0	28
1978 Jul. 17	3	7		11
III 1978 Jul. 18	55	13		15
1977 Nov. 17	120	21		39

I, II : Sample from the Tokoro River.

III : Sample from the Ishikari River.

と, 5~75 ng の範囲で直線性を示した。また蒸留水について同様に測定すると 10 回繰返して変動率 13.2% と再現性の良い結果が得られた。本装置 (リガク・マーキ

ュリー SP 型水銀分析計の本体から燃焼炉の部分を取り離して使用した) は 0.1 ng まで測定できるが, Kaiser⁽⁹⁾ 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 であった。

河川水の繰返し精度は 6 回繰返して変動率は 5.56% であった。また放置日数による測定値の変化は 4 日間で全く差がなかった。

メンブランフィルターが測定値に及ぼす影響について, まずメンブランフィルター (ザートリウス社製) 中の水銀は, この定量分析操作では検出されなかった。またメンブランフィルター (0.1~0.6 ミクロン) による濾過操作 (47 mm Pressure Filter Holder を用い、チッ素ガスによる加圧濾過) が測定値に及ぼす影響について検討した結果, 全く影響がなかった。ポアサイズ 0.1 および 0.6 ミクロンのメンブランフィルター濾過後の水銀の回収率はそれぞれ 100.7%, 100.5% となり, 水銀は濾過操作後においても完全に回収されていることがわかった。

次に河川水中の水銀の定量分析操作を述べる。試料 (200~800 ml) を分解フラスコ (300~1000 ml 共栓三角フラスコ) にとり, 分解液として硫酸は 2N, 硝酸は 0.4N 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 (Fig. 1) に装着したのち塩化第 1 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らして定量する。

2. 河川水中の水銀について

各ポアサイズのメンブランフィルターを使用して, 試料の濾過を行い濾液の水銀を測定した。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. 2 に

Fig. 3. The Distribution of Mercury and Organic Carbon in the Fractions of Different Particle Size in the Bed Sediment. ●—●, distribution of Hg; ○—○, distribution of organic carbon.

示す。また 0.45 ミクロンのメンブランフィルターを使用して経年を通して河川水を濾過し、濾液とメンブランフィルター上の水銀を測定した。これを Table I に示す。これらのことから次のことがわかる。

1) 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従って水銀濃度は減少している。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。

2) 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)とすれば濾液(溶解性水銀)の占める割合は、ほぼ 60% である。また、0.01 ミクロンにおける濾液の占める割合はほぼ 55% となる。

3) Table I から河川水の水銀濃度は、採取時期により変動するが濾液の水銀濃度(溶解性水銀)は低く、ほぼ一定の値を示し採取時期によって変動しない。したがって溶解性水銀量は総水銀量の変動とは無関係で一定である。

3. 底質中の水銀について

底質土の粒径分布を求めた。また粒径別の各分画の水銀および有機炭素含有量を測定して、これらの分布量を求めた。その主なものを Fig. 3 に示す。また、粒径別の各分画の水銀と有機炭素含有量の分布量の相関関係を Fig. 4 に示す。これらのことから下記のことがわかる。

Fig. 4. Relationship between Mercury and Organic Carbon Concentration of the Fractions of Various Particle Sizes in the Bed Sediment.

1) Fig. 3 から、粒径別の各分画における水銀の分布量は一般に粒子の大きな分画に少なく、粒子が微細化されるに伴いその分布量を増す。200 メッシュについてみると全体の 25~40% を占め、水銀は微細部分に多く分布している。

2) Fig. 4 から水銀の分布量は有機炭素含有量の分布量と明らかな相関が認められ、水銀は有機物質⁽¹⁰⁾となんらかの関係を有しているものと思われる。これらのことはすでに Kudo⁽¹¹⁾ らがオタワ河の底質で明らかにしており、また園田⁽¹²⁾らも、水門川の底質で同様の結果であることを報告している。

以上から河川水中の水銀は大部分浮遊物質に含まれて流下すること、また底質、とくに微細粒子中の有機物質と関係して輸送されていることが明らかとなった。

本研究の要旨は昭和 55 年 2 月 14 日、第 14 回日本水質汚濁研究会年次学術講演会で発表した。

- (1) 西村雅吉, 松永勝彦, 小西繁樹: 分析化学, **24**, 655 (1975).
- (2) 井上恒則, 安藤和夫: 水質汚濁研究, **2**, 56, (1979).
- (3) R. E. Cranston and D. E. Buckley: *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 274 (1972).
- (4) J. D. Smith, R. A. Nicholson and P. J. Moore: *Nature*, **232**, 393 (1971).
- (5) R. J. Gibbs: *Science*, **180**, 71 (1973).
- (6) 鎌田俊彦, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麗: *Japan Analyst*, **22**, 1481 (1973).
- (7) 梅崎芳美, 岩本和子: *ibid.*, **20**, 173 (1971).

- (8) 円堂 稔, 杉山宣彦, 土井 章, 加計 勉, 石井 猛: 水处理技術, **17**, 503 (1976).
 - (9) 保田和雄, 広川吉之助: 高感度原子吸光・発光分析, 講談社, 1976, p.101.
 - (10) 井上恒則, 末光力作: 農化, **53**, 45 (1979).
 - (11) A. Kudo, R. Miller and D.R. Townsend: *Prog. Water Technol.*, **9**, 923 (1977).
 - (12) 園田洋次, 前田光浩, 原 徹夫, 岩井 巖: 岐阜大農研報, **38**, 143 (1975).
-