

汚染河川中の微量元素の挙動

Behavior of trace elements in a polluted river water

西村 貴司*

Takashi Nishimura

Summary

Behavior of trace elements in a colored polluted river water was studied. From the upper stream to the down stream, the behavior of trace elements in total concentration were observed for three types.

Type 1-B,As,Se,Mo,U:Total concentration was increasing.

Type 2-Al,Mn,Fe,Zn,Pb:Total concentration was decreasing.

Type 3-Cr,Cu,Sb:Total concentration was almost fixed.

The behavior of the elements on soluble components in Type 1 and Type 3 were similar to that of the total concentration ,respectively. The classification of the Type 1-3 was related to the ratio of soluble components in total.

* 大阪府公害監視センター水質環境課

Water Analysis Section, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

1 .はじめに

ICP-MS は微量元素の多成分同時定量に適しており、水道水・河川水・海水等の試料について多くの研究が行われている。しかし、これまでの研究は特定の試料や元素についての定量法に主眼が置かれており、河川水中の微量元素の挙動に関する報告は少ない。また、微量元素の挙動に着目した研究においても^{1) 2)}、溶存性の状態を対象としているため、汚染機構の解明には不備がある。

河川水等における重金属等の汚染機構の解明を行うためには、各元素の溶存態だけではなく、全量も把握し、それらの挙動を類型化することが必要と考えられる。

そこで今回、大阪府のある河川において、13種の元素につき、ICP-MSにより全量と溶存態の量を把握し、それらの上流から下流への挙動を検討し、類型化を試みたので報告する。

2 .実験方法

2.1 使用試薬

標準溶液は、SPEX 社製 XSTC-480 を用いた。内標準溶液は同社製の XSTC-538 を用いた。硝酸は和光純薬製の有害金属測定用を用い、超純水は MILLIPORE 純水装置を用いて精製した MILLI-Q 水を用いた。

2.2 試料の採取及び前処理

試料は、平成 13 年 6 月下旬の午前 10 ～ 11 時及び午後 2 ～ 3 時に、ポリプロピレン製の容器に採水した。全量を定量する試料は現地で硝酸を添加し、実験室に持ち帰り、溶存態を定量する試料は採水後、現地でろ過して硝酸を添加し、実験室に持ち帰った。

採水は、上流に鉄鋼関係工場の排水が流入する河川について調査を行った。採水地点は上流から下流を a から e 地点とし、e 地点の底層水を f 地点とした。a から d 地点は本河川の本流であり、a から b 地点までは 300m 程度、b から c 地点、及び c から d 地点は 100m 程度である。d 地点から本流の脇にヨット等係留施設である e 及び f 地点がある。また、d 地点から 100m 程度先は大阪湾である。

Table 1-1 Operational conditions for ICP-MS

ICP-MS	Agilent 7500(YOKOGAWA)
RF power	1400W
RF matching	1.75V
Carrier gas flow	1.18L/min(Ar)
Sampling depth	8.2mm
Time for integral calculus	0.1-4.0s/point

Table 1-2 Internal standards and determined elements

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
(mass number)	11	27	52	55	56	60	65	66	75	82	95	111	121	208	238
internal standards	Be	Co	Co	Co	Co	Co	In	Y	Y	Te	Y	In	In	Tl	Tl
(mass number)	9	59	59	59	59	59	115	89	89	125	89	115	115	205	205

これら試料を超純水で 10 倍に希釈し、1 %となるように硝酸を加え、80 ℃のオーブンで約 2 時間加熱した³⁾。これを放冷後、ICP-MS で定量した。測定条件は前報³⁾に準じた。測定条件を Table 1-1 ～ 1-2 に示す。

3 .結果と考察

3.1 試料河川水の状態

試料河川水の pH と水温を Table 2 に示す。電気伝導率計による測定では、採取場所が a から f になるに従って、大阪湾の海水の影響で塩分濃度が高くなっていた。しかし、e、f 地点でも海水ほど塩分濃度は高くなかった。ICP-MS 測定において妨害となる主要元素濃度は 3.2 に示したが、電気伝導率計から推定した塩分では ICP-MS の測定値から推察されるより高い値が出ていた。今回は、ICP-MS の測定値を採用し、電気伝導率計の値は海水の影響を把握する目安程度に用いることとした。また、この河川の平均流量は平成 11 年度の調査では 0.26m³/s であった⁴⁾。

Table 2 General condition of the polluted river

Sampling point	a	b	c	d	e	f
am						
pH	7.3	7.2	7.6	7.3	7.9	8.0
water temp(℃)	27.5	26.0	25.0	24.5	24.0	24.5
pm						
pH	7.8	8.3	7.7	6.9	7.2	7.0
water temp(℃)	29.8	29.0	29.8	28.0	28.0	27.0

3.2 共存塩の濃度レベルについて

本試料の採水地点が海に近いので、Na、Mg、K、Ca がどの程度含まれているか調べた。各元素とも ICP-MS で採水地点 a から f の午前及び午後のろ過試料を適宜希釈してこれらの濃度を測定した。この結果、午前と午後では採水地点による濃度はほぼ同じであった。採水地点 a と b では、これら 4 元素で 100 μ g/mL 程度で、採水地点 c から f では 2000 μ g/mL 程度であった。このうち、採水地点 c から f では、これら 4 元素の存在比が海水での存在比と類似しており、濃度は海水の 10 分の 1 程度であり、海水の影響が考えられた。しかし、各試料を 10 倍希釈した場合、これらの塩濃度は最大でも合計 200 μ g/mL 程度であり、前報³⁾の検討結果から、各試料は 10 倍希釈することとした。

3.3 採水地点による各微量元素の全量濃度の変化

全量濃度の変化については、上流から下流に行くに従って、3つのタイプが見られた。第1のグループは上流から下流に行くに従い、濃度が増加傾向を示した。このグループの代表としてBの例を Fig.1-1 に示す。このグループには、B、As、Se、Mo、Uが含まれた。a及びf地点でのこれらの濃度を Table 3-1 に示す。

第2のグループは上流から下流に行くに従い、濃度が減少傾向を示した。このグループの代表としてFeの例を Fig.1-2 に示す。このグループには、Al、Mn、Fe、Zn、Pbが含まれた。a及びf地点でのこれらの濃度を Table 3-2 に示す。

第3のグループは上流から下流に行くに従い、濃度はほぼ一定であった。このグループの代表としてCrの例を Fig.1-3 に示す。このグループにはCr、Cu、Sbが含まれた。a及びf地点でのこれらの濃度を Table 3-3 に示す。

このうち、第1のグループで、BやUは一般に河川水より海水の方が濃度が高いと考えられ、また、上流から下流に行くほどU²⁾そしてB⁵⁾の濃度が高くなっている報告もあり、このグループに属する元素は人為的な汚染とは関係せず、海水の影響が考えられた。これは3.4で説明する溶存態がほぼ同じような濃度の増加傾向を示したことから推察された。第2のグループについては、下水や鉄鋼関係の排水などに多量に含まれる元素類である。このグループでは、いずれも上流の濃度が通常の河川水のレベルよりも高く、下流に行くに従って、希釈あるいは沈殿物の沈降により濃度が減少傾向を示しているのではないかと考えられた。第3のグループは濃度レベルからすれば、汚染原因と推測させるものではなかった。濃度がほぼ一定であるという傾向については現在も考察中である。

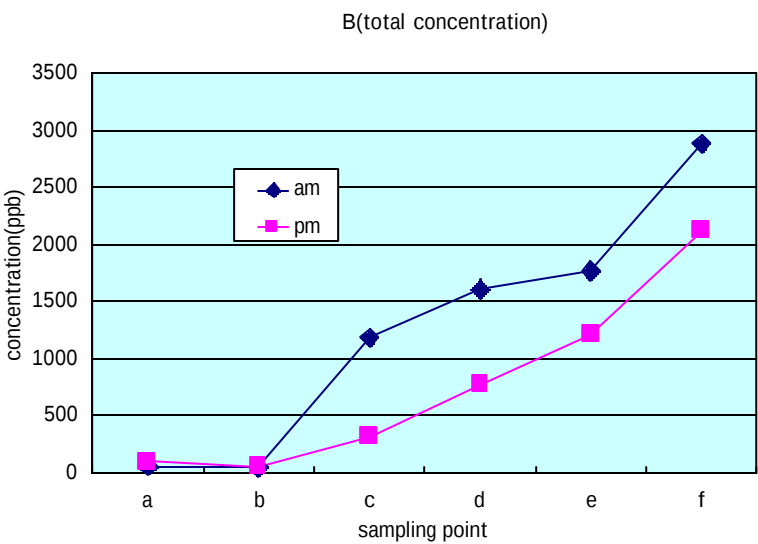


Fig.1-1 Typical pattern of Type-1

Table 3-1 Determined value of Type 1

sampling point	μg/L				
	B	As	Se	Mo	U
a-am	57	1.2	<0.14	2.2	0.27
a-pm	97	1.5	0.54	4.5	0.33
f-am	2800	6.3	36	7.8	1.9
f-pm	2100	5.0	25	6.1	1.4

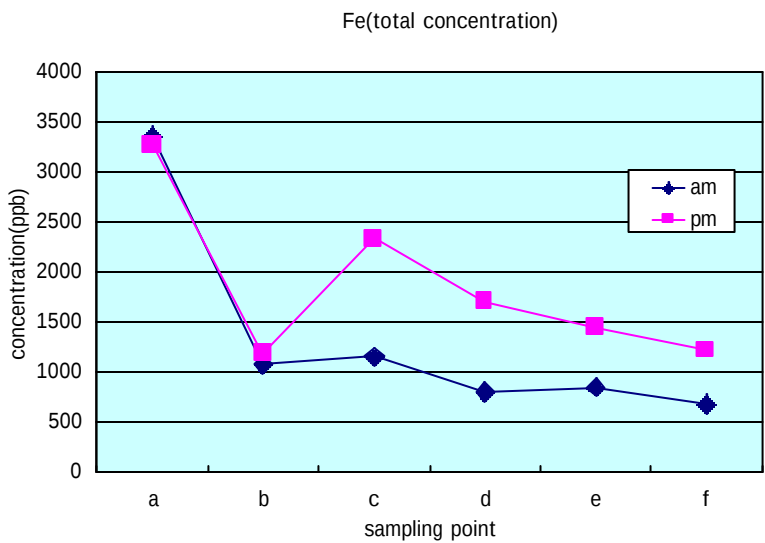


Fig.1-2 Typical pattern of Type-2

Table 3-2 Determined value of Type 2

sampling point	μg/L				
	Al	Mn	Fe	Zn	Pb
a-am	180	140	3300	110	16
a-pm	220	110	3200	160	11
f-am	94	75	680	12	1.4
f-pm	100	88	1200	25	3.8

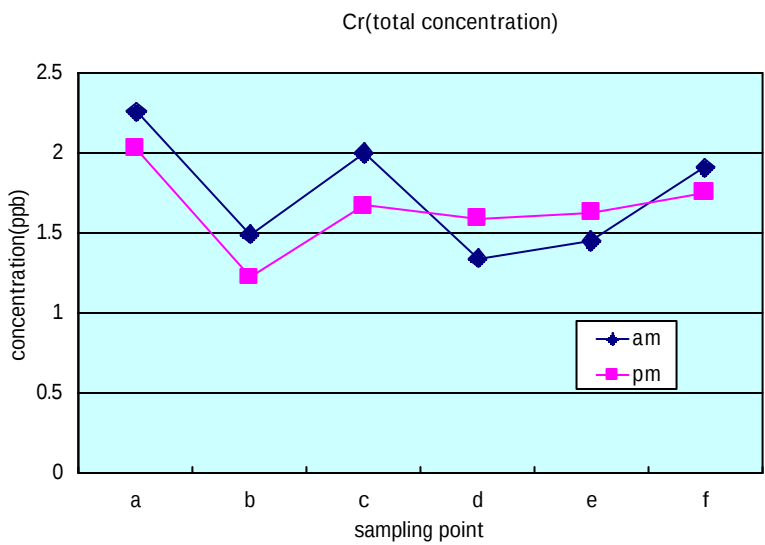


Fig.1-3 Typical pattern of Type-3

Table 3-3 Determined value of Type 3

sampling point	μg/L		
	Cr	Cu	Sb
a-am	2.2	4.7	0.32
a-pm	2.0	8.0	0.39
f-am	1.9	4.9	0.53
f-pm	1.7	4.7	0.40

3.4 採水地点による各微量元素の溶存態濃度の変化

各元素の全量に占める溶存態の割合を Table 4 に示す。溶存態濃度については、3.3で区分した3つのグループごとに考察する。第1のグループに属する元素は、溶存態においても、上流から下流に行くに従い濃度が増加傾向を示した。Bの例を Fig.2-1 に示す。また、各元素の増加傾向は、全量と溶存態でほぼ同じパターンを示した。これはつまり、各採水地点で、溶存態の比率が一定であることを示しており、人為的汚染の影響は少ないと考えられた。また、このグループの元素は溶存態の比率が高く、平均値で80～100%であった。

Table 4 Ratio of soluble components in total concentration of 15 traceelements

Sampling point*	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a-am	100	13	23	93	6.1	0	100	98	67	-	100	0	100	11	80
a-pm	100	36	34	81	4.3	55	35	60	55	100	86	0	79	5.2	67
b-am	100	10	49	90	7.3	-	100	100	73	30	100	0	86	12	89
b-pm	100	10	24	53	7.2	-	45	19	78	100	100	0	60	9.5	80
c-am	100	17	58	98	8.6	-	94	100	98	100	100	-	72	14	93
c-pm	100	24	44	93	2.2	-	37	90	81	100	99	-	97	14	94
d-am	100	6.9	56	84	10	0	55	100	80	89	91	-	70	15	89
d-pm	99	6.8	53	87	5.5	-	57	100	84	99	92	-	85	1.0	87
e-am	93	7.7	56	79	10	72	46	100	86	90	91	72	75	100	91
e-pm	100	17	49	93	8.4	96	100	100	92	100	98	-	98	12	90
f-am	100	10	90	100	30	0	100	100	98	100	93	-	92	19	89
f-pm	94	15	53	84	15	-	47	100	90	92	91	0	93	21	93
min	93	6.8	23	53	2.2	0	35	19	55	30	86	0	60	1.0	67
max	100	36	90	100	30	96	100	100	98	100	100	72	100	100	94
average	98	14	49	86	9.5	37	68	88	81	83	95	18	83	19	86

* 'a-f' means sampling points

*'am''pm' means sampling time

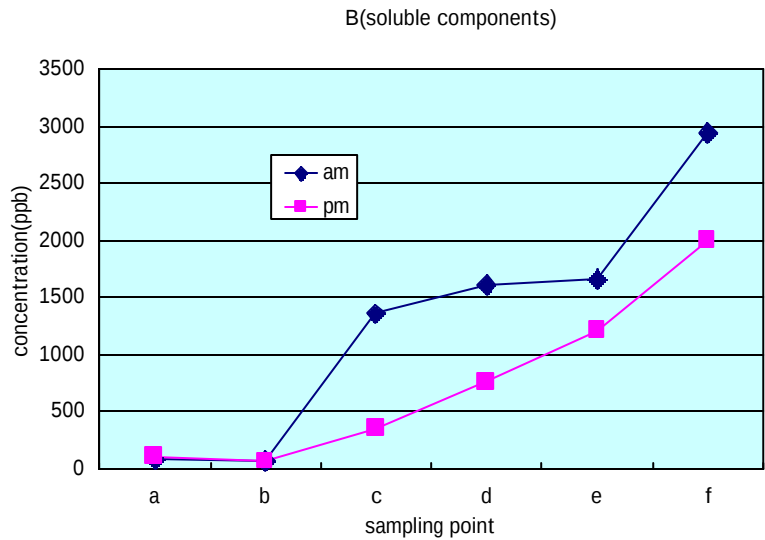


Fig.2-1 Typical pattern of Type-1

2 つめは全量濃度では、上流から下流に行くに従い、濃度が減少傾向を示すグループである。Fe の例を Fig.2-2 に示す。このグループに属する元素は、全量では明確な減少傾向を示しながら、溶存態では、Al、Mn、Zn ではやや減少傾向が見られたものの、いずれも全量の時ほど明確な減少傾向が見られなかった。また、全量と溶存態の濃度変化のパターンはあまり似ていなかった。特に Fe は午後に採水した試料では、やや増加傾向すら見られた。これは、排水等の人為的な関与が大いに推測される。また、このグループのうち、Al、Fe 及び Pb は溶存態の比率が低く、順に平均値で、14、9.5、19%であった。これらは大部分が、沈殿等の浮遊物として存在していたと考えられる。

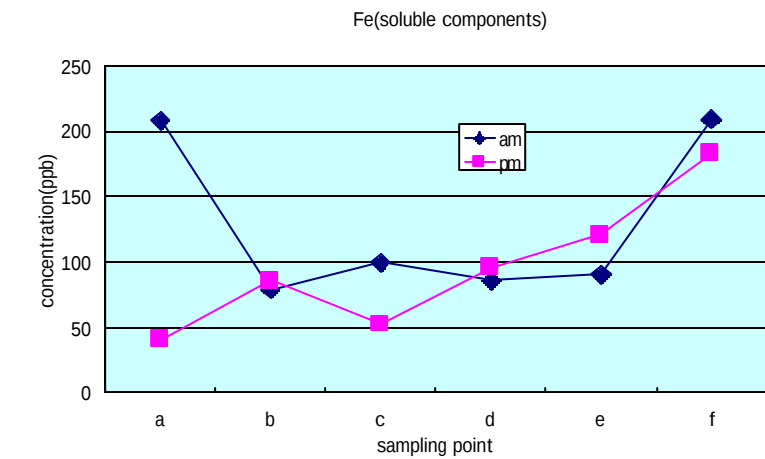


Fig.2-2 Typical pattern of Type-2

第3のグループは上流から下流に行くに従い、濃度がほぼ一定のグループである。Cr の例を Fig.2-3 に示す。このグループに属する元素は、溶存態においても明確な増加、減少傾向は見られなかった。また、このグループの溶存態の比率は他のグループの中間に位置し、平均値で Cr、Cu、Sb の順に 49、68、83%であった。

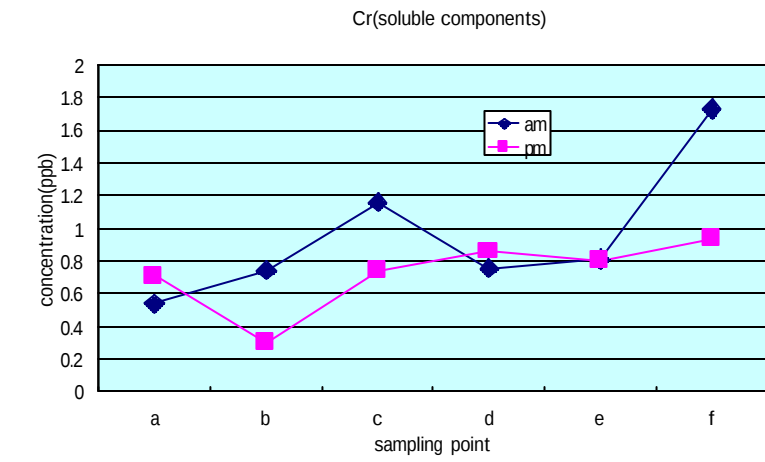


Fig.2-3 Typical pattern of Type-3

3.5 追跡調査

平成 13 年 8 月上旬に 3 . 3 及び 3 . 4 のような追跡調査を行ったところ、各元素の挙動は 3 . 3 及び 3 . 4 の類型化が適用された。

要 約

上流で鉄鋼等工場排水が流入する河川において、微量元素の挙動について調査した。各元素の全量濃度については、上流から下流に行くに従い、濃度が増加傾向を示す、減少傾向を示す、一定という3つのグループがあることがわかった。これらのうち、全量濃度が増加傾向を示すグループと一定のグループは、溶存態においてもほぼ同様な結果である一方、全量濃度が減少傾向を示した Fe 等は、溶存態においてはそのような傾向を示さなかった。

今回の知見から、過去に多数報告されてきた、溶存態による

水質評価では、鉄や鉛等の溶存率の低い元素を正確に評価できないと考えられる。また、元素の「溶存」状態についても、ろ過だけでは厳密に区別できない場合があると考えられ、溶存態による水質評価では十分注意する必要があると認められた。そして、全量で定量する場合、今回の河川のように Fe 等の濃度が高ければ、適切な前処理についても更に検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 岩下正人、堀泰子、島村匡：相模川下流域、中小支流河川水中の微量元素濃度環境化学,5,585-596 (1995)
- 2) 河野昭宏、寺澤爵典、大上竜也、河野一之、長谷川靖：県内河川水におけるウラン濃度、研究報告（三重県環境保全事業団）,7,97-100 (2001)
- 3) 西村貴司：ICP-MS による水質中 15 微量元素の同時定量,大阪府公害監視センター所報第 22 号(2002)
- 4) 大阪府：平成 11 年度大阪府域河川等水質調査結果報告書 (2001)
- 5) 善国信隆、関豊、岩坪健治、小熊幸一：イオン交換濃縮 / 誘導結合プラズマ発光分析法による河川水中のホウ素の定量,分析化学,50,203-208 (2001)