

無加川の水銀に関する研究*

佐々木 満雄**

岡 宏**, †

井上 貞信**

菊 地 敬**

(昭和50年4月30日受理)

Studies on Mercury in River-Water from the River Muka

Mitsuo SASAKI, Hiroshi OKA, Sadanobu INOUE
and Takashi KIKUCHI

To investigate the characteristics of mercury in the River Muka, we sampled river-water and bottom sediments, and analyzed them by flameless atomic absorption using a Hitachi Model 207 atomic absorption spectrometer.

Average mercury content in the river-water ranged from 3×10^{-4} to 1.2×10^{-3} ppm, and the experimental values were very scattered, i. e., relative standard deviations were 14~22%, but those samples filtered using a glass filter 3G4 and supernatant water that left standing for some weeks contained no detectable mercury (lower limit of detection of about 0.5 ppb).

The bottom sediments (2 mm. under) were separated into six parts according to grain size. Mercury concentrations were found in all samples, with the level being fairly dependent on the size factor of the sediment. The highest concentrations of mercury have been detected in the group of 1~5 μ , however, when only boiling with 0.1 N H_2SO_4 under a condenser as pretreatment, mercury in sediments has not been detected.

From the experiments described, we may conclude that mercury in river-water from the River Muka is present not in solution, but as a dispersion of fine grain ore cinnabar, and its grain size is about 5~10 μ .

1. 緒 言

無加川は、大雪山系に源を発し、北見市で常呂川と合流し、オホーツク海に流出している河川であるが、その流域周辺には昭和30年代後期まで数10年間にわたって、イトムカをはじめ

* 日本化学会, 日本分析化学会北海道支部 1974年夏季研究発表会 (昭和49年7月25日) 発表

** 北見工業大学工業化学科

† 北見工業大学環境公害実験室

め多くの水銀鉱山と精練所が操業していた。また、その流域は地質的にも水銀鉱床地帯に広がっていることが知られている。

厚生省が昭和44年度から委託して行っている水銀汚染調査によると¹⁾、無加川に棲息するウグイから平均0.9 ppm、最高1.3 ppmの総水銀が検出されている。これは、同種魚類中の水銀量としては、富山県の神通川流域のものに次ぐ値であった。また無加川は、河川水中にも水銀が検出され、同河川を上水道の水源の一つとして利用している北見市では、住民の大きな関心事となっている。しかし、これらの水銀の形態については明らかにされていない。

無加川の水中の総水銀量は、平常 10^{-4} ppm オーダーあるいはそれ以下であるが、時には 10^{-3} ppm オーダーで検出される場合もあり、特に降雨後の増水時に高い傾向がある²⁾。

我々は、この無加川河川水中の水銀の溶存状態を明らかにするため、河川水と底質泥について水銀を分析して検討を行った。

2. 実 験

2-1 試 料

河川水および底質泥の試料は、昭和48年11月26日、図1に示した場所で採取した。



図1 試料採取地点

Fig. 1. Location of Sampling.

河川水は、10 lのポリビンに採取して、ただちに硫酸を加えてpH2以下として保存するものと、pH調整をしないで保存するものと二通り採取した。また、底質泥については、川岸から近いところで水深約30 cmの場所で採取し、2 mm目のフルイを通らないものは除いたのち、粒度分布と粒度による水銀含有量について検討するため、200 mesh (74 μ) 以上はフルイ分け法により分離し、200 mesh以下の粒径のものは浮遊沈降法³⁾により、種々の粒度に分類し、室温で風乾して試料とした。なお、富士見橋付近は急流のため底質泥の試料が採取できなかった。

2-2 試料の前処理

河川水は、200 mlを還流冷却器付丸底フラスコにとり、過マンガン酸カリウム-硫酸によ

る前処理分解⁴⁾を行った。この前処理操作による水銀の散逸を検討するため、 $0.2 \mu\text{g}$ の水銀を含む 100 ml の標準溶液を用い、同様な処理をした回収実験を行って比較した。

さらに、河川水をガラスフィルター (3G4) で濾過して濾液と固形物とを分離し、それぞれの水銀濃度を測定した。すなわち、良く攪拌した試料水 200 ml をガラスフィルターでブフネロートを用いて吸引濾過し、濾液は前述の方法で前処理し、ガラスフィルター上の沈殿は、吸引しながら1%の熱過マンガン酸カリウム—硫酸水溶液 10 ml で5回洗い出して分析試料とした。

底質泥は、各粒度の試料 5 g を還流冷却器付丸底フラスコにとり、硝酸—硫酸法⁵⁾ で加熱分解して試料溶液とした。さらに比較のため、前記方法⁴⁾ に準拠して過マンガン酸カリウム—硫酸で分解したものと、 0.1 N 硫酸溶液 100 ml で3時間還流抽出した溶液についても検討した。

2-3 水銀の測定

水銀の定量は、日立 207 型原子吸光度計を用い、塩化第一スズ—硫酸を還元剤とする還元化循環法による微量水銀定量法⁶⁾ に準拠して行った。装置は出来るだけ循環系の内容積を減少させて感度の向上をはかり、乾燥管には内容積 17 ml の U 字管を用い、元素分析用過塩素酸マグネシウムを乾燥剤として使用した。本実験で用いた装置の循環系の空間容積は 360 ml である。

3. 結果および考察

3-1 河川水中の総水銀量

河川水は、過マンガン酸カリウム分解を行わずに、そのまま測定した場合には、いずれの採取地点でも水銀は検出されなかった。

前処理をした河川水の測定結果は表 1 に示した通りである。

水銀標準溶液を用いた 9 回の実験では、平均回収率は 95% で、変動率 (相対標準偏差) は 4.8% であるが、河川水の場合は、変動率が 14~22% と非常に大きなバラッキを示すことがわかった。このことは、河川水中の水銀が、溶液のような均一な状態で存在していないことを示唆するものと考えられる。

表 1 河川水中の水銀測定

Table 1. Determination of mercury in river-water

Sample	Number of determination	Average mercury content, ppm	Coefficient of variation, %
智 恩 様	10	4.2×10^{-4}	19.7
大 町	12	12.4×10^{-4}	16.0
富 士 見 橋	4	9.5×10^{-4}	22.2
東 相 内	11	2.7×10^{-4}	13.6
標準溶液 ($0.2 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$)	9	19.0×10^{-4}	4.8

3-2 静置した河川水の分析結果

硫酸でpHを2以下にして、水銀の容器等への吸着を防止して1カ月間静置保存した試水の分析結果を表2に示した。

表2 一カ月放置後の水銀含有量
Table 2. Mercury content after standing for a month

Sample	Supernatant water	Determination after agitated, ppm Hg
智 恩 橋	trace	5.3×10^{-4}
大 町	trace	14.8×10^{-4}
東 相 内	trace	3.1×10^{-4}

この結果、静置した上澄液からは、ほとんどトレース程度 (10^{-5} ppm 以下) しか検出されないが、これを振盪、攪拌して分析した場合には採水時の分析値とほとんど同様の水銀が検出された。この結果から、河川水中の水銀のほとんど大部分が沈降性の物質として存在していることがわかった。

3-3 濾過後の河川水の分析結果

智思橋と大町で採取した試水について、濾液とガラスフィルター上に捕集した、部分に分離して分析した。結果は表3に示した通りである。

表3 濾果後の河川水の分析結果
Table 3. Mercury content in filtered river-water

Sample	Mercury content in filtrate	Mercury content on glass filter, ppm
智 恩 橋	trace	4.4×10^{-4}
大 町	trace	11.4×10^{-4}

この場合も、濾液には水銀がトレース程度しか含まれておらず、ガラスフィルター上にはほぼ完全に捕集されることがわかった。

3-4 pH 調整しない試水の経時変化

別に採取して硫酸を加えずに保存した試水の経時変化を、1週間後と3カ月後とで比較して表4に示した。なお分析にあたっては、良く振盪、攪拌して用いている。

この結果、採水日に分析した値に比べると1週間後では少々減少しているが、その後はほとんど減少していない。ppm オーダーの水銀は、イオン状態や塩基性塩の形態でも、中性に近い水溶液の場合、1週間でその70%程度が散逸して失われるとされているが⁴⁾、無加川の河川水ではそれほどの経時変化はみられない。このことから、溶液の形態をとっている可能性は少なく、容器への吸着や飛散しづらい安定な形で存在しているものと思われる。

表 4. 経過時間の影響
Table 4. Effect of elapsed time (H₂SO₄, not added)

Sample	Mercury content, ppm		
	initial	after a week	after three months
智 恩 橋	6.5×10^{-4}	2.7×10^{-4}	4.4×10^{-4}
大 町	16.9×10^{-4}	11.6×10^{-4}	11.6×10^{-4}
富 士 見 橋	9.6×10^{-4}	8.5×10^{-4}	8.5×10^{-4}
東 相 内	6.2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	2.1×10^{-4}

3-5 底質泥中の総水銀量

底質泥の粒度分布と各粒度の水銀含有量を求めて表5に示した。なお表5は河川水の前処理法すなわち過マンガン酸カリウム法によって分解後測定したものである。

表 5 底質中の水銀含有量
Table 5. Mercury contents of bottom sediments from River Muka

Grain size	智 恩 橋			大 町			東 相 内		
	Size distribution, (%)	Mercury content, (ppm)	Distribution of Mercury, (%)	Size distribution, (%)	Mercury content, (ppm)	Distribution of Mercury, (%)	Size distribution, (%)	Mercury content, (ppm)	Distribution of Mercury, (%)
2 mm~250 μ	61.19	7.15	45.22	14.91	4.92	4.94	15.10	1.14	1.03
250~149 μ	29.74	11.05	31.87	59.51	11.07	44.40	63.07	0.88	3.30
149~74 μ	3.38	21.83	7.15	16.36	18.28	20.16	14.77	15.76	13.87
74~5 μ	1.63	94.29	14.90	9.18	49.18	30.44	7.03	194.04	81.23
5~1 μ	0.05	163.61	0.79	0.035	13.44	0.03	0.024	327.60	0.47
1 μ under	0.005	103.61	0.05	0.006	38.20	0.02	0.006	73.16	0.03
74 μ under	1.685	96.37	15.74	9.22	49.04	30.49	7.06	194.39	81.73
mean		10.31			14.83			13.72	

この結果、各採取地点とも粒径の小さな部分の水銀濃度が高い傾向を示しており、特に粒径が1~5 μ 、5~74 μ の部分が高濃度であることがわかった。しかし全体的に、5 μ 以下の粒度のものは極めてわずかしが含まれていない。また下流の東相内の地点で、74 μ 以下の底質中の水銀濃度が非常に高い値を示すが、この地域は無加川水系中最もゆるやかな流れの場所であって、河川水中の微粒子が沈降推積し易い環境にあるためと思われる。

次に、底質中の粒度の小さな部分について、底質の前処理法である硝酸一硫酸法で分解して水銀濃度をしらべて比較を行った。結果は表6に示したように比較的良く一致した値が得られている。このことは、河川水中の水銀形態と底質中の水銀形態に大差のないことを示している。

さらに、微粒子中のイオン状態あるいは塩基性塩等の形で水銀が吸着されている可能性も

表 6 底質の前処理条件と水銀量の関係

Table 6. Relationship between mercury content (ppm) of bottom sediments and various pretreatment methods

Sample	Grain size (μ)	Pretreatment methods		
		H ₂ SO ₄ -HNO ₃	KMnO ₄	Boiling with 0.1 N H ₂ SO ₄ under reflux condenser
智 恩 橋	74~149	25.32	21.83	nd
	5~74	91.94	94.29	1×10 ⁻³
	1~5	134.70	163.61	nd
大 町	74~149	16.94	18.28	tr
	5~74	50.16	49.18	tr
	1~5	17.90	13.44	nd
東 相 内	74~149	12.58	15.76	nd
	5~74	191.30	194.04	tr
	1~5	318.65	327.60	nd

考えられるので、0.1 N 硫酸溶液による抽出を行ったが、結果は表 6 に併記した如く、ほとんど溶出して来ない。この結果から、吸着性の水銀ではないものと考えられる。

4. 結 語

実験結果を総括すると、無加川の河川水の水銀は、(1) 前処理分解しなければほとんど検出されない、(2) 測定値の繰返し実験による変動率が非常に大きい、(3) 静置した後の上澄液からはほとんど検出されない、(4) 静置しても攪拌後測定すると静置前と同じ値が観測される、(5) 3G4 ガラスフィルターで濾過した濾液にはほとんど含まれない、(6) ガラスフィルター上に水中の濃度と同程度捕集される、(7) pH 調整しないで保存しても吸着等による損失はあまり起こらない、ことがわかった。これらの結果はいずれも溶液状態で存在するのではなく、微粒子として含まれていることを示している。さらに、ガラスフィルター (3G4) の孔径から推定して、微粒子はおよそ 5 μ 程度の粒度のものと考えられる。

底質の分析結果でも、74 μ 以下の粒度のものが高い水銀含有量を示し、下流で流れのゆるやかな地点に多く推積していることから、河川水中の微粒子として運ばれるものと思われる。この微粒子を 0.1 N 硫酸で還流しても、水銀の溶出はほとんどみられない。したがって非常に吸着され易いといわれる [Hg(OH)₂] 等の形の水銀が微粒子に保持されているものではなく、水銀を含む鉱物質の微粒子で、その形態は辰砂などであろうと考えられるが確認はしていない。この点については今後検討する予定である。

文 献

- 1) 日本公衆衛生協会：水銀による環境汚染調査，昭和 45 年 9 月 20 日。
- 2) 佐々木・岡・井上：未発表。

- 3) 土木学会：土質実験指導書 13 (1970).
- 4) 山登他編：環境汚染分析法, 5, 65 (1973), 大日本図書.
- 5) 日本分析化学会関東支部編：公害分析指針, 5, 2-b, 20 (1972), 共立出版.
- 6) 梅崎芳美・岩本和子：分析化学, 20, 173 (1971).

論文誌

(昭和50年4月15日現在)

Measurement of Liquid and Plastic Limits by Fall Cone Test (Part 2)

by Tamiyuki Suzuki

In this paper, some results of experimental studies on the method of simultaneous measurement of liquid and plastic limits by the fall cone test are described. Through studies on measuring liquid limits only by the fall cone test, it is known that limits can also be measured simultaneously by the same test used for liquid limit, using improved techniques.

A new method is based on the following two assumptions, that the relationship between water content and penetration of the cone can be shown by a straight line on a log scale within a certain range of water content, and that the penetration of the cone at liquid and plastic limits is always constant regardless of soil property and kind of sample preparation. The purpose of this paper is to confirm experimentally these two assumptions are correct.

し　ま　え　が　き

フォールコーン法による液性限界を測定する方法をさらに拡張し、同じ程度の手順で塑性限界も同時に測定する方法に関する研究であり、前報¹⁾これを(第1報とする)に続くものである。今回の実験の目的は、これまでのような基礎的な事項を確かめることから一歩進め、より実用的な実験のみを用いた場合の問題点を究明することにある。実験方法としてこれまでの方法と異なるところは、含水比調整後の養生を省略したことである。その結果、測定の手間はむしろ少なくなったが、 $\log w - \log p$ 線 (図表で示す線と略) が直線部分が含水比の範囲が狭くなるなどの、多くの新たな事実が判明した。

なお本文中で用いている記号の意味は、前報で一括して示したものと同一である。

¹⁾ 第29回土木学会年會山口県にて発表

北見工業大学土木工学部