

# 多摩川下流域底泥における 硫酸還元に関する研究

1993年

田 中 茂

慶應義塾大学工学部助教授

# 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. ヒ素、セレン及びアンチモンの性状及び天然水中の化学形態 .....	2
2-1 ヒ素、セレン及びアンチモンの化学的性状 .....	2
(1) ヒ素 .....	2
(2) セレン .....	3
(3) アンチモン .....	4
2-2 天然水中のヒ素、セレン及びアンチモンの化学形態 .....	4
3. 試料（河川）水の採取 .....	6
3-1 試料水の採取地点 .....	6
3-2 試料水の採取及び保存方法 .....	6
4. 試料水の分析 .....	7
4-1 河川水中のヒ素化合物の化学形態別定量方法 .....	7
(1) 分析装置 .....	7
(2) 試 薬 .....	8
(3) 化学形態別定量の分析条件 .....	8
(4) 分析の標準操作 .....	8
(5) 妨害の除去 .....	9
4-2 河川水中のアンチモン化合物の化学形態別定量方法 .....	10
(1) 分析装置 .....	10
(2) 試 薬 .....	10
(3) 化学形態別定量 .....	11
(4) 分析の標準操作 .....	11
(5) 妨害の除去 .....	11
4-3 河川水中のセレン化合物の化学形態別定量方法 .....	12
(1) 試薬及び分析装置 .....	12
(2) 分析条件及び標準操作 .....	13
4-4 クロロフィル a の定量 .....	13

5. 多摩川水系にける河川水中のヒ素、セレン及びアンチモン化合物の濃度分布及び化学形態 …	15
5-1 ヒ素 .....	15
5-2 セレン .....	17
5-3 アンチモン .....	18
6. ま と め .....	19
謝 辞 .....	20
参 考 文 献 .....	21
図・表の表題 .....	23
図(1~15) .....	25
表(1~9) .....	36
付 録 リ ス ト .....	41

## 1 緒言

天然水中のヒ素、セレン及びアンチモン化合物は、ヒ素  $1\mu\text{g}/\ell$  程度、セレン 数十  $\text{ng}/\ell$ 、アンチモン百数十  $\text{ng}/\ell$  と極めて微量であり、無機態、有機態と様々な化学形態で存在する。ヒ素は、無機ヒ素(ヒ素(III)、ヒ素(V))と微量の有機ヒ素(モノメチルアルソン酸(MMAA)、ジメチルアルシン酸(DMAA))として存在する(Andreae, 1977)ことが報告されている。セレンは、無機態では、主に、セレン(IV)、セレン(VI)として存在するが、セレン(-II)、セレン(0)(Nakaguchi, 1985)も存在し、四種類の酸化状態で存在することが知られ、有機態では、ジメチルセレナイド(DMSe)(Thompson, 1990)、ジメチルセレノン(DMSeO<sub>2</sub>)、ジメチルジセレナイド(DMDSe)などが存在している。アンチモンは、主に、無機アンチモン(アンチモン(III)、アンチモン(V))として存在しているが、有機アンチモン(モノメチルスチボン酸(MMSA)、ジメチルスチビン酸(DMSA))も極微量(数  $\text{ng}/\ell$ )ではあるが検出されている。

これらの化合物は、その元素自体を人間が消費して環境中に放出する他に、化石燃料の燃焼、非鉄金属(主に銅)の精錬、生活排水といった人為的発生源を持つ。また、自然発生源としては岩石の風化、浸食、火山活動や温泉水などがある。環境中に放出されたヒ素、セレン及びアンチモン化合物は天然水中で微生物、特に植物プランクトンに取り込まれ、生体内で還元または有機化され放出される。近年、天然水は無機化学的に均一で静的な系ではなく、無機物と有機物が共存し、相互に変化しあっている動的な系であるという見方が確立されつつあり、天然水中の微量重金属の研究についても同様のことが言える。

このように、天然水中のヒ素、セレン及びアンチモンは様々な化学形態で存在し、それらの挙動は化学形態によって異なり、複雑な経路で循環しているが、そのメカニズムについてはまだあまりよく知られていないのが現状であり、天然水中でのこれらの微量重金属の化学形態及び濃度分布を把握し、その挙動及び循環を解明することは地球化学的に重要な研究課題である。そして、都市河川などの陸水中の微量金属濃度は、海水に比べ地域性が大きく人為的汚染による影響も大きい。また、河川水は流水であるため、植物プランクトンによる生成物などの蓄積が起こりにくいことや非生物性の懸濁粒子が多いこと、水深が浅く底質の影響を受けやすいことなどの特徴が挙げられる。このような特徴のため、河川水中のヒ素、セレン及びアンチモン化合物の濃度分布及び挙動は海水とは異なり興味深い。また、河川水は、生活用水、農・工業用水として欠くことのできない存在であり、水質保全の意味からも河川水中の重金属の濃度分布および挙動を知ることは重要である。

そこで、本研究では、多摩川水系において上流、中流、下流の約30地点で1990年~1992年の3カ年に渡り河川水を採取し、ヒ素、セレン及びアンチモンを化学形態別に定量し、化学形態及び濃度分布を明らかにした。また、その結果から底質との物質交換や植物プランクトンによる還元、有機化などについて検討し、河川水中におけるこれら微量重金属の挙動及び循環について検討した。

## 2 ヒ素、セレン及びアンチモンの性状及び天然水中の化学形態

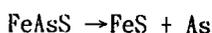
### 2.1 ヒ素、セレン及びアンチモンの化学的性状

#### (1) ヒ素

ヒ素は原子番号33、原子量 74.92、第V族元素に属し、天然に遊離して存在することもある。

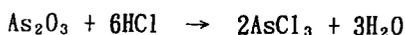
自然発生源としては、硫ヒ鉄鉱( $\text{FeAsS}$ 、 $\text{FeAs}_2$ )として、また、火山の噴気孔、温泉中に脈をなして存在する鶏冠石( $\text{As}_m\text{S}_n$ )として、その他金属硫化物鉱物など硫化物として産する。そのうちの硫ヒ鉄鉱は最も多量で広く分布する。通常銀白色不透明で金属光沢を持つ単結晶系で、高温で生成した金を含む石英の鉱脈やスズ鉱に伴い産する。地表の土壌や河川水などには、これらの風化物及び熱水との反応により亜ヒ酸・ヒ酸の形として供給されるものと思われる。温泉などからの地熱水は還元的な雰囲気から出てくるので、3価の状態のヒ素の割合が多く、河川水などの地表水では酸化的な雰囲気なので、ほとんど5価のヒ酸イオンの形になっている。人為発生源としては、銅精錬、鉱山、化学燃料の消費等により供給される。一方、有機ヒ素化合物は、天然水中に存在する無機ヒ素が微生物にメチル化されることによって生じたり、生活排水、農薬の使用により供給される。

ヒ素は、無水亜ヒ酸(三酸化二ヒ素 $\text{As}_2\text{O}_3$ )を木炭と共に熱して得られるが、多量に作るには硫ヒ鉄鉱を空気を遮断して熱する方法が用いられる。



この際ヒ素は昇華するので、その蒸気を冷却して固化せしめ、さらに再昇華を行って精錬する。工業的には、銅精錬工場の排煙中の固体をコットレル収塵器で集めて精ヒを作り、これを木炭で還元するか昇華させて生成することが多い。

ヒ素の化学的性質は、リンに類似しているが、それよりもより金属に近い性質を示す。空气中で  $400^\circ\text{C}$  に熱すると青白色の炎をあげて燃えて無水亜ヒ酸を生ずる。無水亜ヒ酸は硫化鉱の焙焼の際に、煙道ガス中に昇華した状態で含まれるので、煙道チリを集め、 $125 \sim 150^\circ\text{C}$  で昇華を繰り返し生成する。希硫酸によってはほとんど変化せず、濃硫酸、やや濃い硝酸と作用して亜ヒ酸となり、濃硝酸によりヒ酸( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )となる。塩酸とは空気の共存の下では作用して塩化ヒ素を作る。



アルカリと融解すると亜ヒ酸塩となる。



このように無水亜ヒ酸は両性酸化物として作用する。ハロゲン・イオンとは直接反応する。

単体のヒ素は無毒であると考えられているが、ヒ素化合物はきわめて有毒である。用途としては、ヒ素全消費量の約80%が農業用に用いられる。三酸化二ヒ素はヒ酸鉛、ヒ酸カ

ルシウム、亜ヒ酸ナトリウム、有機ヒ素剤などヒ素系農薬の原料物質であり、これの化合物は殺虫剤、除草剤、殺藻剤、洗羊液、木材防腐剤、染料の他、羊や牛の条虫駆除に用いられる。また、三酸化二ヒ素や三塩化ヒ素のような精製したヒ素化合物を水素で還元するか、生じたアルシンの解離熱により製造した6ナイン(99.9999%)の高純度ヒ素は半導体技術に用いられる。特に、ダイオード、トランジスタ、レーザー等の半導体装置に使うヒ化ガリウムの製造に使用される。硫化物、セレン化合物はガラスフィルターの添加物として使用される。

## (2) セレン

セレンは原子番号34、原子量 78.96、周期表で第VI B族に属しカルコゲン元素の仲間である。また硫黄と同族元素であることから対応する化合物の化学的性質は良く似ている。

1817年にBerzelius によって硫酸工場の鉛室沈泥の中から発見された後、人間と生物の生理と密接な関係があることから重要視されてきた。最近、ガンの発生率と環境中のセレンの量が逆比例の関係にあり、ガンに対して予防効果があることや、消化器系のガン患者の血液に含まれるセレン量が少ないなど、血液中のセレン濃度と疾病の関係が重要視されてきている。

セレンの環境中への発生源は、人為的发生源、自然的発生源、生物的发生源の3つに分けることができる。まず、人為的发生源であるが、これは大きく分けて2つに分けることができる。1つは化石燃料の燃焼によるものであり、もう1つは工場の生産プロセスから放出されるものである。また、Moshierの分類法によれば人為的发生源は燃焼によるもの、非鉄金属生産によるもの、各種製造業によるものの3つに分けられるという。この中で石炭の燃焼によって大気中に放出されるセレンの量がいちばん多く、人為的发生源の50%を占める。次いで多いのが銅の生産に付随して発生するもので、20%を占めている。さらに、石油を含めた化石燃料全体ではセレンの人為的发生源の約6割を占めていることになる。その他工業的な発生源としては、燃料石油の燃焼、生物燃焼、廃物、下水、泥の焼却、貴金属の精錬工場、ガラスの製造工程の揮発等が検討されている。次に、自然発生源であるが生物活動を除いたものでは火山活動や海塩粒子、土壌粒子、山火事などがある。最後に、生物活動に伴うものであるが、これは陸上生物圏からのものと海洋生物圏からのものがある。陸上生物圏からのものには植物の葉から放出されるといったことが考えられている。また、生物圏から放出されるセレンは、主に、有機態のセレンであると言われており、その中で主要なものは、ジメチルセテナイド $\{(CH_3)_2Se\}$ 、ジメチルセレン $\{(CH_3)_2SeO_2\}$ 等のメチル化合物である。セレンのメチル化合物は植物、かび、バクテリア、池底質等からの発生が報告されている。

自然界におけるセレンの酸化状態は、-2価、0価、+4価、+6価である。まず、無機セレンについてであるが、-2価にはセレン化水素がある。この物質は不安定で沸点は $-41.3$ 度

である。0価のセレンは水に不溶性でかつ安定な状態であるために、その毒性は少ない。+4価には二酸化物およびその誘導体がある。誘導体である亜セレン酸( $\text{SeO}_3^{2-}$ )は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に吸着し錯体を形成する。また酸化還元性条件下でセレン0価に還元されやすい。+6価については、セレン酸塩( $\text{SeO}_4^{2-}$ )という形をとり、水への溶解性が高くその毒性も強い。また、アルカリ性において安定である。次に、有機態のものであるが、無機態のものほど良く知られていないが、不揮発性のもので、主に、メチル化物のジメチルセレナイド、ジメチルジセレナイド、ジメチルセレンオンといったものがある。天然水中の溶存態の無機セレンは、酸素酸として存在している。従って、天然水中では様々な化学形態をとり、pHばかりではなく酸化還元電位も重要な役割を持っている。

### (3) アンチモン

アンチモンは原子番号51、原子量121.75、第V族元素に属す半金属元素である。主な酸化状態は、-3価、+3価、+5価であり、単独のイオン $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ となることはなく、水溶液中における存在形態はわかっていないが、アンチモン(V)は $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ ではないかと考えられている。また、アンチモンの水素化物 $\text{SbH}_3$ はスチビンと呼ばれ、アンチモン化合物に発生期の水素を作用させることで得られ、沸点 $-17^\circ\text{C}$ 、融点 $-88^\circ\text{C}$ の無色で悪臭のある有毒気体である。スチビンの溶解度は低く、水にはほとんど溶解しない。

自然発生源としては、火山からの噴出、岩石の風化、土壌からの流出がある。岩石としては硫化物が多く、輝安鉱として産出する。人為的発生源としては、銅精錬、石炭燃焼、ごみ焼却などがある。(Austin, 1988)

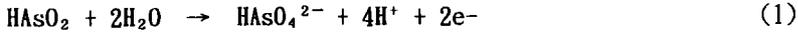
## 2.2 天然水中のヒ素、セレン及びアンチモンの化学形態

天然水中溶存態の無機のヒ素、セレン及びアンチモンは酸素酸として存在する。酸素酸とは、無機酸のうち中心原子に結合している元素が全て酸素で、その酸素の一部または全部が水素と結合して水酸基となり、その水素が水溶液中で解離して水素イオンとなり、酸の性質を現すものである。天然水中でクロムやヨウ素などの酸素酸は一種の酸化状態で存在するのに対し、ヒ素、セレン及びアンチモンは二種の酸化状態で存在する。このような化学形態に対してはpHばかりでなく酸化還元電位も重要な役割を持つ。

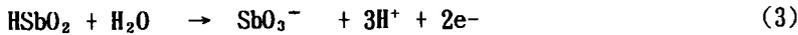
これらの元素の化学形態とpH、酸化還元電位との関係を明らかにするために、水溶液中での電気化学的平衡図(pH-電位図)が、Porbaix(1966)によって提唱されている。このpH-電位図を利用して、天然水中での水の安定領域と自然の環境における特性について、Tinsleyの報告による結果を図1に示す。また、天然水中でのヒ素、セレン及びアンチモンのpH-電位図を図2、図3、図4(Porbaix, 1966)にそれぞれ示す。これらの図から、天然水中では、ヒ素及びアンチモンはそれぞれほとんどAs(V)、Sb(V)で存在し、セレンはSe

(IV)、Se(VI)のいずれも存在できる。

例えば、ヒ素及びアンチモンについて、天然水中での化学形態をpH-電位の関係から計算する事を試みる。表面海水におけるpHは炭酸塩が緩衝液として働くため余り変化せず、一般にpH=8ぐらいであるのでこの値を用い、酸化還元電位は大気酸素分圧0.21atmから0.743Vとする。図2、図4からヒ素、アンチモンの化学形態はそれぞれ、 $\text{HAsO}_2$  (III)または $\text{HAsO}_4^{2-}$  (V)、 $\text{HSbO}_2$  (III)または $\text{SbO}_3^-$  (V)であるとする、酸化形と還元形の平衡式は、



$$E_0 = 0.881 - 0.1182\text{pH} + 0.295\log(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2) \quad (2)$$



$$E_0 = 0.678 - 0.0886\text{pH} + 0.295\log(\text{SbO}_3^-/\text{HSbO}_2) \quad (4)$$

となり、(1),(2),(3),(4)式から計算すると $\text{As(V)}/\text{As(III)}=2.40 \times 10^{27}$ 、 $\text{Sb(V)}/\text{Sb(III)}=1.70 \times 10^{26}$  となり、ヒ素はヒ素(V)( $\text{HAsO}_4^{2-}$ )、アンチモンはアンチモン(V)( $\text{SbO}_3^-$ )として存在するはずである。しかし、実際の天然水中ではヒ素(III)、アンチモン(III)も存在し、上記の計算値とは異なった結果となっている。その大きな理由としては、生物の関与が考えられる。事実、ヨウ素では海洋中の硝酸還元細菌が、ヨウ素酸イオン( $\text{IO}_3^-$ )をヨウ素イオン( $\text{I}^-$ )に還元することがよく知られている(Pdice, 1977)。海洋中の酸化形、還元形の問題は単なる化学平衡ではなく、生物の作用が加わった平衡、あるいは過渡的平衡と考えるべきである。そして、天然水中には、無機態ばかりでなく有機態のヒ素、セレン及びアンチモン化合物も存在する。これらの有機態化合物は天然水中において微生物によって無機態から有機化されたものである。このように、天然水中におけるヒ素、セレン及びアンチモン化合物の化学形態は熱力学から計算された形態とは異なっており、生物の影響が重要であるといえる。

### 3 試料(河川)水の採取

#### 3.1 試料水の採取地点

多摩川水系において奥多摩湖から河口までの約30地点で1990年9月、12月、1991年9月、11月、1992年11月の5回にわたり河川水の採取を行った。又、1992年には、4月から12月の期間丸子橋において毎月河川水の採取を行った。

図5に多摩川の試料採取地点を示す。1990年9月は上流から下流までの29地点、1990年12月は上流から下流までの23地点と支流の秋川及び浅川で各1地点の合計25地点、1991年9月と12月は上流から下流までの16地点、1992年11月は上流から下流までの28地点において河川水試料を採取した。

多摩川は流路延長98.7km、流域面積960km<sup>2</sup>、流域人口266万人(昭和62年)の典型的な都市河川であり、多摩川水系の化学成分の特徴としては、上流では岩石の風化、浸食などの影響を受け、BOD(生物化学的酸素要求量)濃度は小さく、上流と中流の間の羽村堰で水道用源水として河川水が取水されるため、それより下流では河川水流量が減少し、都市下水や汚濁を受けた支川が流入するためBOD濃度は徐々に増加する。又、羽村堰より下流では流域に工場(食品、繊維、紙パルプ、化学工場)があり、中流、下流では工場排水の影響が認められる。また、丸子橋より下流では海水の混入が認められる。

#### 3.2 試料水の採取及び保存方法

河川水試料の採取方法は河川水試料採取容器(5ℓのポリ容器におもりとロープを取り付けたもの)を橋から吊り下げて、河川の中央部の河川水を少量採取し、試料採取容器を3回程度共洗いした後、表層水を採取した。採取した河川水は採取地点にてガーゼで簡易ろ過し、保存用ポリ容器(3ℓ)に共洗い後移した。

試料水中に懸濁物質が含まれていると定量値の再現性を悪化させる可能性があるため、全ての試料は懸濁物質を除去した。河川水は採取後、実験室に持ち帰り直ちにろ過した。ろ過は、懸濁物質の量により、最初に、東洋5Aろ紙、東洋5Cろ紙、東洋メンブランフィルター(Type TM-300, pore size 3.0μm)などで段階的に吸引ろ過を行い、最終的にメンブランフィルター(Millipore filter type HA, pore size 0.45μm)を用いて吸引ろ過を行った。各化合物の化学形態を変化させないため、特に保存用為の硝酸などは添加せず、ポリ容器にて冷蔵保存した。

## 4 試料水の分析

本章では、河川水中に存在する極微量のヒ素、アンチモン、セレン化合物を化学形態別に定量する方法について述べる。本研究では、河川水中のヒ素化合物(ヒ素(Ⅲ)、ヒ素(Ⅴ)、MMAA、DMAA)およびアンチモン化合物(アンチモン(Ⅲ)、アンチモン(Ⅴ))の分析には、液体窒素コールドトラップ還元気化原子吸光法を使用した(田中, 1986、田中, 1986)。又、セレン化合物(セレン(Ⅵ)、セレン(Ⅵ))の分析には、2,3-ジアミノナフタレン(DAN)を反応させた後、蛍光検出器-高速液体クロマトグラフで分離し定量する方法を用いた(Santosa, 1993)。

### 4.1 河川水中のヒ素化合物の化学形態別定量方法

#### (1)分析装置

液体窒素コールドトラップを組み合わせた還元気化原子吸光法におけるヒ素の分析装置の概略図を図6に示した。分析装置は水素化物発生のための反応容器、水素化物捕集管(液体窒素コールドトラップ)、原子吸光装置の3つの部分より成り立っている。

反応容器は試料溶液量に応じて、100、200、300mlの三角フラスコを適宜用いた。これには還元剤注入用の注射針のついたシリコン栓を付ける。また、試料溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウムが充分混合されるようにマグネティックスターラーを用いて攪拌するようにした。

液体窒素に浸しておく水素化物捕集管には、パイレックス製U字管(内径6mm、外径8mm、全長370mm)を用いた。捕集管内の充填剤にはガスクロマトグラフィー用充填剤クロモソープ(ジーエルサイエンス社製 SiliconeOV-3 15%Chromosorb W-AW-DMCS 60~80 Mesh)を使用した。さらに、捕集した水素化物を再気化するために管の周囲にニクロム線(2.5Ω/m、2m)を巻きつけた。

原子吸光装置は、吸光光度計、光源、石英管からなる。原子吸光光度計は、日立製作所製180-70型偏向ゼーマン原子吸光光度計を使用した。光源には日立製作所製ヒ素中空陰極ランプを使用した。石英管は内径8mm、外径10mm、長さ120mmのものを用いた。この石英管の中程から水素が導入されて、一方、反対の側から空気と水素化物及びキャリアガス(ヘリウム)が混合され、石英管内での空気-水素炎(約2045℃)により水素化物は原子化される。

それぞれの装置の接続にはシリコン製のチューブを使い、水素化物の凝縮による導管内での吸着を防ぐために周囲にリボンヒーターを巻いて加熱し保温した。反応容器にも同様の理由により同じ処理を施した。

## (2) 試薬

- ・標準ヒ素(Ⅲ)溶液(1000ppm)：三酸化二ヒ素(Merck社製試薬特級)1.330gを1M水酸化ナトリウム水溶液20mlに溶かし、蒸留水で1ℓとした。
- ・標準ヒ素(V)溶液(1000ppm)：ヒ酸カリウム(半井化学社製)2.529gを蒸留水に溶かし1ℓとした。
- ・標準ヒ素(MMAA)溶液(1000ppm)：メチルアルソン酸ナトリウム(Pfalz Bauer Inc.)2.455gを蒸留水に溶かし1ℓとした。
- ・標準ヒ素(DMAA)溶液(1000ppm)：ジメチルアルシン酸(和光純薬工業社製)2.047gを蒸留水に溶かし1ℓとした。

以上の1000ppm標準溶液は、適宜希釈して用いた。

- ・テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液：テトラヒドロホウ酸ナトリウム(和光純薬工業社製化学用)を蒸留水に溶かし必要な濃度にして使用した。
- ・フタル酸水素カリウム(5%)溶液：フタル酸水素カリウム(和光純薬工業社製)10gを蒸留水に溶かして200mlとした。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液とフタル酸水素カリウム溶液は使用の都度調製し、保存はしなかった。

- ・塩酸：精密分析用塩酸(和光純薬工業社製)を用いた。

その他の試薬はすべて特級品を使用し、水はすべて蒸留水を使用した。

## (3) 化学形態別定量の分析条件

表1に還元気化原子吸光法によるヒ素化合物の分析条件を示した。

無機ヒ素の価数別定量には、試料水のpHが低いとヒ素(Ⅲ)、ヒ素(V)ともに還元気化されるが、pHが高いとヒ素(Ⅲ)しか還元されないことを利用した。フタル酸水素カリウム溶液または塩酸で試料溶液のpHを調節し、①ヒ素(Ⅲ)と②ヒ素(Ⅲ)+ヒ素(V)をそれぞれ定量し、その差からヒ素(V)を求めた。有機ヒ素の定量は無機ヒ素、MMAA、DMAAの水素化物であるアルシン、メチルアルシン、ジメチルアルシンの沸点がそれぞれ-55℃、2℃、36℃と違うことを利用して、捕集管から再気化を行う際に分離して状態別定量を行った。

これらの分析条件を用いた本法の検出限界値はS/N=2とした場合、ヒ素(Ⅲ) 2ng/ℓ、ヒ素(V) 6ng/ℓ、MMAA 3.6ng/ℓ、DMAA 3.6ng/ℓとなり、繰り返し精度の変動係数は数パーセントと良好であった。

## (4) 分析の標準操作

まず最初に、反応容器である三角フラスコに試料をはかり取り、これにpH調整用試薬として塩酸を加え、マグネティックスターラーの攪拌子も入れて、シリコン栓(ガラス管及びテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液注入用注射針が取り付けられているもの)で蓋をし、マ

マグネティックスターラーをスタートさせて溶液の攪拌を始める。バイパス側にしておいたキャリアガスを反応容器側に切り換えるが、初めは反応容器の入口側だけを切り換えて、シリコン栓に取り付けられた注射針にイオン交換水を滴下してみてキャリアガスの漏れがないか調べた後、反応容器の出口側も切り換える。この状態を約30秒間続けて系内をヘリウム雰囲気にする。その後、注射器でテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を計り取り、注射針から注入する。急激に注入すると系内の圧力を受けて溶液が逆流したり、シリコン栓が外れてしまうことがあるので、そうならないように系内の様子を見ながら注入は約30秒程かけてゆっくり行う。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの注入を開始した時点をも0として、5分間場合によっては3分間反応させる。反応後キャリアガス流路をバイパス側に切り換える。原子化部である石英間の両端に空気-水素炎が着火していることを確認後、原子吸光装置の零点調整を行い記録計を始動させる。水素化物捕集管を液体窒素より取り出す。再酸化された水素化物は空気-水素炎中で原子化され、このときの吸光度を記録計にピークとして記録する。無機ヒ素の定量には捕集管を液体窒素より取り出して、すぐにスライダックから規定の電圧を加えてニクロム線を加熱する。有機ヒ素の場合には、無機ヒ素のピーク出現後に加熱を行う。目的のピークが出現してから記録計を停止させる。定量はこのピーク高さを測定することにより行う。測定後は、水素化物捕集管内に残留した水分等を除去するため、いったん電圧を40V程度まで上げ、20~30秒後に10V程度に下げる。2~3分そのままにしてから電圧を0Vにする。そして、再び液体窒素中に捕集管を浸す。一方、反応容器中の反応済みの試料は捨て、容器、マグネティックスターラーの攪拌子、及びシリコン栓に取り付けられているガラス管をイオン交換水でそれぞれ洗浄する。以上を一回の分析操作とする。

#### (5)妨害の除去

ヒ素を還元気化原子吸光法で測定する場合、試料溶液中に存在する共存イオンによる妨害を受ける。この妨害には大きく分けて以下のものがある。

①水素化物生成元素(Se, Te, Sbなど)同士による干渉

②Co, Cu, Ni など遷移金属元素による干渉

多量の金属イオンが存在すると、ヒ素を還元するためにテトラヒドロホウ酸ナトリウムを注入しても、金属イオンが還元される競争反応が起こり妨害を及ぼす。これを解決するためには、多量もしくは高濃度のテトラヒドロホウ酸ナトリウムを加える必要がある。そこで問題となるのは、このようにして還元された金属は金属沈殿物として細かく分散し、ヒ素が還元されてアルシン類に変化しても、金属沈殿物の表面に吸着され金属が触媒となり水素化物が分解される。このようにして金属イオンは妨害を及ぼすために、これを除去またはマスキングする必要がある。

共存イオンの妨害を除去するために、金属イオンのマスクングを行った。マスクングはいくつかの方法があるが、本研究ではエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)を用い、金属イオンと反応させてキレートを生成させる方法を使用した。その処理方法としては、天然水250ml中に酒石酸15gとEDTA0.93gを加えて90℃の湯浴上で1時間加熱し、その後約20時間試料溶液を室温で放置し、妨害物質をマスクングした。溶液中に生じた沈澱物を濾過し、その濾液を試料溶液とした。

このようにして処理した試料溶液の分析結果を表2に示した。EDTAによる処理をしない場合は回収率が低く妨害の影響を受ける。一方、処理をした場合は回収率がほぼ100%となりこの方法で妨害を除去することができた。

## 4.2 河川水中のアンチモン化合物の化学形態別定量方法

### (1)分析装置

分析装置は原則としてヒ素の分析と同様の装置(図6参照)を用いた。ただし、アンチモン(Ⅲ)の定量では試料溶液が400mlと多量であるため、発生する水分を除去する必要があるため、反応容器とコールドトラップの間に水分捕集管を用いた。水分捕集管は、内径10mm、外径12mm、全長450mmのパイレックスガラス製U字管を用い、寒剤を入れたデュワー瓶中にU字管を浸した。寒剤にはドライアイスと2-プロパノールを用いた。原子吸光装置の光源には日立製作所製アンチモン中空陰極ランプを使用し、ランプ電流は10mA、測定波長は217.6nm、スリット幅は1.3nmとした。

### (2)試薬

標準アンチモン(Ⅲ)溶液(1000ppm)：酒石酸アンチモニルカリウム(和光純薬工業社製試薬特級)2.478gを蒸留水に溶かし、1ℓとした。

標準アンチモン(Ⅴ)溶液(1000ppm)：ピロアンチモン酸カリウム(和光純薬工業社製試薬一級)2.222gを塩酸に溶かし、蒸留水で1ℓとした。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液：テトラヒドロホウ酸ナトリウム(和光純薬工業社製化学用)を蒸留水に溶かし必要な濃度にして使用した。

クエン酸一カリウム溶液：クエン酸一カリウム(和光純薬工業社製試薬一級)94.39gと水酸化ナトリウム(和光純薬工業社製試薬特級)26.63gを蒸留水に溶かし250mlとした。

ヨウ化カリウム溶液(2M)：ヨウ化カリウム(和光純薬工業社製試薬特級)33.37gを蒸留水に溶かし100mlとし、遮光して保存した。

その他の試薬は全て特級品を使用し、水は全て蒸留水を用いた。

### (3)化学形態別定量

表3に河川水中の無機アンチモン化合物の分析条件を示す。

アンチモンの化学形態別定量は還元気化の際の反応溶液のpHの調整によって行った。テトラヒドロホウ酸ナトリウムによるスチビンの発生と反応溶液のpHの関係については、Andreae(1981)らが報告しており、アンチモン(Ⅲ)の場合弱酸性域においても還元気化されスチビンを発生させるが、アンチモン(V)の場合は強酸性域でなければ還元気化されない。そこで、この性質を利用し、クエン酸一カリウムを緩衝液として試料溶液に加え、溶液を弱酸性(pH5.9)に調整し、アンチモン(Ⅲ)をアンチモン(V)から分離して定量することができる。しかしながら、アンチモン(V)は直接定量することができない。そこで、塩酸を用いて反応溶液を強酸性にし、全無機アンチモン(アンチモン(Ⅲ)+アンチモン(V))として定量し、アンチモン(Ⅲ)の値を差し引いてアンチモン(V)の濃度を求めた。

これらの分析条件を用いた本法の検出限界はS/N比=2とした場合、アンチモン(Ⅲ)で1ng/ℓ、アンチモン(V)で4.8ng/ℓとなり、繰り返し精度の変動係数は数パーセントと良好であった。

### (4)分析の標準操作

分析の標準操作はヒ素の項(4.1(4))を参照。

### (5)妨害の除去

還元気化原子吸光法でアンチモン化合物を分析する際、還元気化過程において共存物質による化学干渉によりスチビンの発生が妨害される。本研究のように測定物質を還元気化させるためにテトラヒドロホウ酸ナトリウムを使用した場合の共存イオンの影響についてはいくつかの報告例がある(Yamamoto, 1976, Yamamoto, 1981, Lauri, 1984, Nakashima, 1980)。本法を用いた天然水中のアンチモン化合物定量の際の妨害の影響を調べるために、海水、雨水及び河川水試料に標準アンチモン(Ⅲ)或いはアンチモン(V)を添加し回収実験を行い、その結果を表4に示す。この結果から海水、雨水では添加回収率はほぼ100%となり妨害の影響はみられなかったが、河川水の場合は、アンチモン(Ⅲ)で81%、アンチモン(V)で0%と妨害の影響がみられた。これらの原因は、Yamamotoによればニッケルや銅などの遷移金属と亜硝酸イオンの影響であり、これらの妨害物質を除去する必要がある。そこで、本研究では河川水中のアンチモン化合物の定量の際には、妨害除去のために次のような前処理を行い妨害の影響を取り除いた。

①河川水中のアンチモン(Ⅲ)の定量では、河川水試料400mlに0.2M EDTAを20mlを加え重金属イオンをマスクングして、1.6Mクエン酸一カリウム5mlを加え、8wt%テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を注入して還元気化を行った。②河川水中のアンチモン(Ⅲ)+アンチモン(V)の定量では、強酸性下で還元気化反応を行うのでEDTAが重金属イオンとキレー

トを作れないため、Chelex樹脂を用いて金属イオンをイオン交換し除去する。その試料50mlに12N塩酸5mlを加え、さらに、亜硝酸イオンの影響を取り除くためにスルファニルアミド5gを加え、攪拌子を入れマグネチックスターラーで五分間攪拌することにより亜硝酸イオンをジアゾ化する。その後、2Mヨウ化カリウム1mlを加え、4wt%テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液5mlを注入して還元気化を行った。

Chelex樹脂による金属イオンのイオン交換の方法は以下に様にして行った。ポリプロピレン製のカラムにイオン交換樹脂(Chelex100, 100-200mesh sodium form Bio Red Laboratories製)を2ml充填し、シリコンチューブをつなぐことのできる蓋をし、カラムにシリコンチューブをつなぎ、チューブポンプを用いて、流量20ml/minで、2N硝酸100ml、蒸留水50ml、2Nアンモニア水50ml、4M塩化ナトリウム水溶液50mlの順でカラムに流し、イオン交換樹脂を洗浄した。洗浄の終わったカラムに、河川水試料50mlに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を2.5ml加えpH4に調整し、これを試料溶液として、流量20ml/minでカラムに流し、妨害となる金属イオンを試料溶液より除去した。

### 4.3 河川水中のセレン化合物の化学形態別定量方法

#### (1)試薬及び分析装置

##### ①試薬

・標準セレン(IV)溶液(1000ppm)：和光純薬工業(株)製原子吸光セレン標準溶液(1000ppm)を用いた。

・標準セレン(VI)溶液(1000ppm)：セレン酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製)0.2659gを蒸留水に溶解し、蒸留水で100mlとした。

・0.1M EDTA-NaF溶液：3.72gのエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)と0.42gのフッ化ナトリウムを100mlの蒸留水に溶解して用いた。

・0.1% DAN溶液：Ardrich社製2,3-ジアミノナフタレン0.1gを、塩酸ヒドロキシルアミン0.5gを含む0.1N塩酸100mlに溶解させる。この溶液に無水酢酸ナトリウムを2.0g加え、塩酸でpHを1.0に調整し、50℃の湯浴上で20分間加温する。加温後、溶液中にシクロヘキサン20mlを加え、分液ロートにより5分間振とうし蛍光不純物質を分離除去する。この蛍光不純物質はDAN試薬が紫外線によってすばやく酸化されるために生じる。ngレベルのセレンを測定する際、この蛍光不純物質がベンゾピアセレンールの蛍光強度に対して同程度の強度となり、測定が困難になる。そこで事前に十分DAN溶液を精製しなければならない。このシクロヘキサンによる妨害物質の除去操作を2回繰り返した後、クロロホルム10mlにより振とう抽出を行い水層を冷暗所に保存し使用した。

##### ②分析装置

高速液体クロマトグラフは、ポンプに日立製作所製L-6000型高速液体クロマトグラフ、

分離カラムにジーエルサイエンス社製UNISIL 5C18(4.6mmφ×250mm)、検出器には島津製作所製分光モニターRF-535をそれぞれ使用した。

## (2)分析条件及び標準操作

セレン(IV)及びセレン(VI)の分析条件を表5に示す。

セレン(IV)の測定は、まず試料溶液100ml(もしくは50ml)を200ml共栓付三角フラスコに取り、0.1M EDTA-NaF溶液2mlを加える。EDTAを試料に加えるのは、河川水中には定量の妨害となる遷移金属イオンが多く含まれているので、これとキレートを形成されることでマスキングを行うためである。その後、塩酸により試料溶液をpH 1に調整する。さらに、試料溶液に0.1% DAN溶液を10ml加え、湯浴上50℃にて20分間加温した後、シクロヘキサン1mlを加え生成されたベンゾピアセレンオールを振とう抽出する。そのシクロヘキサン抽出液100μℓをHPLCに注入し蛍光光度を測定することで定量を行った。セレン(VI)の定量は、試料溶液100ml(もしくは50ml)を200ml共栓付き三角フラスコにとり、1.8gの臭化カリウムと12N塩酸10mlを加え、80℃の湯浴上で2時間加熱する。これによりセレン(VI)をセレン(IV)に還元し、その後、上記のセレン(IV)の場合と同様な定量操作を行い、セレン(IV)とセレン(VI)との和であるトータルセレンを定量する。セレン(VI)は、トータルセレンとセレン(IV)の差により求める。

表5の分析条件を用いた本法の検出限界はS/Nを2とした場合、2ng/ℓとなり、河川水中のセレン濃度と比べて十分低く、また、繰り返し精度の変動係数は数パーセントと良好であった。

## 4.4 クロロフィルaの定量

ヒ素は、主に植物プランクトンの生物活動によって還元またはメチル化されている。従って、ヒ素の有機化を考える上で、どれだけ植物プランクトンが存在するのが重要になってくる。確かに、試料水中の植物プランクトン数をカウントするという方法もあるが、植物プランクトンの総量を表す指標として、間接的であるが簡便なクロロフィルaを定量する方法がとられている。

現在、クロロフィルの定量には、吸光光度法が最も繁用されている。1952年にRichardsらが海水試料に適用するために確立した方法で、その後いくつかの改良を経て現在に至っている。試料水を採取後ただちに一定量をミリポアフィルター(type HA pore size 0.45 μm)で濾過し、濾紙上に懸濁物質を集めて試料とする。クロロフィルは分解しやすいため、採取後ただちに凍結保存し、少なくとも一週間以内に分析を完了すべきである。濾紙を碎片して共栓付きの試験管に入れ、90%アセトン10mlを加え、10分間振とうし、色素を抽出する。2000rpmで10分間遠心分離し、1cmセルを用いて、750、664、647、630nm

における上澄液の吸光度を測定する。試料1 ℓを濾過した場合、各色素は次式で求められる。

$$\text{chl. a}(\mu\text{g}/\ell) = 11.85A_{664} - 1.54A_{647} - 0.08A_{630}$$

$$\text{chl. b}(\mu\text{g}/\ell) = -5.43A_{664} + 21.03A_{647} - 2.66A_{630}$$

$$\text{chl. c}(\mu\text{g}/\ell) = -1.67A_{664} - 7.60A_{647} + 24.52A_{630}$$

(A : 750nmの吸光度を用いて補正された各波長の吸光度)

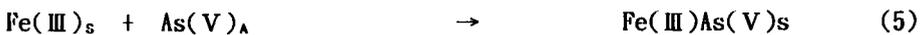
5 多摩川水系における河川水中のヒ素、セレン及び  
アンチモン化合物の濃度分布及び化学形態

5.1 ヒ素

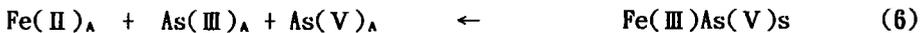
多摩川水系における河川水中の総ヒ素の採水地点別濃度分布を図7に、表6に上流、中流、下流のヒ素化合物の化学形態別平均濃度を示す。総ヒ素の濃度範囲は350~1300ng/ℓとなり、平均で700ng/ℓ(n=84)となった。総ヒ素の濃度分布は夏季(1990年9月、1991年9月)では上流、中流では600~900ng/ℓではほぼ一定の濃度で存在し、下流では800~1200ng/ℓと濃度がやや高くなっている。冬季(1990年12月、1991年11月)では上流、中流、下流であまり濃度変化がなく、350~900ng/ℓと夏季より総ヒ素濃度は低くなっている。冬季において下流でそれほど総ヒ素濃度が高くなっていないことから、多摩川水系においてはヒ素はあまり人為的汚染の影響を受けていないといえる。

総ヒ素濃度の季節変化は、中流と下流において夏季のほうが高くなっている。これは、夏季において底質中のヒ素化合物が溶出したためと考えられる。Aggett and O'Brien(1985)はオハクリ湖における底質と湖水中のヒ素と鉄濃度から、底質と水相間のヒ素化合物の循環モデルについて報告した。このモデルは次の(5)、(6)式から説明される。ヒ素(V)は酸化的雰囲気では(5)式により水酸化鉄(Fe(III))に吸着し水相から底質に除去される。一方、還元的雰囲気では(6)式によりヒ素(V)はヒ素(III)またはヒ素(IV)として底質中から水相中へと溶出する。

酸化的雰囲気



還元的雰囲気



( a: Aqueous phase, s: Solid phase )

底質では冬季は水相からの溶存酸素により表面は酸化的雰囲気であるが、夏季は水温の上昇のよりバクテリアが繁殖し酸素が消費されるため還元的雰囲気となる。従って、ヒ素化合物は冬季は水相から底質へ除去され、夏季は底質から水相へと溶出する事が考えられる。多摩川水系では夏季の1990年9月、1991年9月の平均水温がそれぞれ、23.3℃、25.9℃と高く、中流の多摩川原橋(昭和57年9月)におけるBOD負荷量36.42t/day(日本河川水質年間,1985)と底質が還元的雰囲気であり、ヒ素が底質から河川水中へと溶出する。一方、冬

季の1990年12月、1991年11月は平均水温がそれぞれ12.2℃、11.7℃と低く多摩川原橋(昭和57年11月)のBOD負荷量5.15t/dayと底質は酸化的雰囲気であり、ヒ素は河川水中から底質へ除去されていると考えられる。従って、図7のように中流から下流では冬季より夏季のほうが総ヒ素濃度が高いという現象が起こっているものと推測される。

ヒ素化合物の河川水中での化学形態について、多摩川水系における1990年及び1991年の合計4回の河川水試料の分析結果から計算した化学形態別存在比を表7に示す。この表から、上流ではヒ素(Ⅲ)とヒ素(V)が支配的であり、中流と下流ではヒ素(V)が約90%を占めた。図8に多摩川水系の河川水中のヒ素(Ⅲ)とヒ素(V)の濃度分布を示す。無機のヒ素は上流ではほとんどヒ素(Ⅲ)であり、流れていくうちに(Ⅲ)が(V)へと酸化され、中流、下流ではほとんどヒ素(V)で存在する。無機のヒ素は河川水中では熱力学的にはヒ素(V)が安定であるが多摩川水系の上流部では火成岩などの岩石が多く、岩石表面の三酸化ヒ素が溶出するため、上流ではヒ素(Ⅲ)として存在し、中流、下流では河川水中の溶存酸素により酸化され平衡状態へと向かい、ほとんどヒ素(V)で存在すると考えられる。また、夏季と冬季でヒ素(Ⅲ)からヒ素(V)への酸化が冬季の場合がより上流でおこっているのは、冬季の場合が水温が10℃以上低く溶存酸素が多いためと考えられる。

次に、多摩川水系における有機ヒ素とクロロフィルaの濃度分布を図9に示す。クロロフィルaは上流、中流では数百ng/lであるが下流の河口付近では数千ng/lとなり植物プランクトンが多くなっている。これに対応して、植物プランクトンによって生成されると考えられる有機ヒ素は最上流部の奥多摩湖と河口付近で同様に高濃度となっている。そこで、植物プランクトンによるヒ素化合物の有機化率について検討を行った。

植物プランクトンによるヒ素化合物の有機化率を示す指標として、有機ヒ素濃度/クロロフィルa濃度の濃度比を表8に示す。有機化率は植物プランクトンの活性によって左右されるため水温25℃前後のデータを用いて計算した。表8から、流れのない止水である奥多摩湖では濃度比(有機ヒ素/クロロフィル)は0.17と高く、閉鎖性海域であり生物的活量の大きい瀬戸内海の濃度比(0.25)とほぼ同じ値であった。しかしながら、流水で滞留時間が非常に短い多摩川流域では濃度比は0.01と有機化効率は低くなっている。従って、多摩川水系において奥多摩湖では植物プランクトンによって有機ヒ素が生成され、瀬戸内海の海水の場合と同様に有機ヒ素濃度が高く、多摩川流域では滞留時間が短く植物プランクトンも少なく、有機ヒ素濃度が低くなるものと考えられる。また、河口付近では海水が流入し、植物プランクトンが多くなることから有機ヒ素濃度が高くなると考えられる。

## 5.2 セレン

多摩川水系における河川水中のセレン(IV)及びセレン(VI)の濃度分布を図10、図11、図12に年度別にそれぞれ示した。セレンの濃度分布は上流から中流の拝島橋までは数十~100 ng/ℓであり、拝島橋から河口までの中流・下流域は100~200ng/ℓであり、上流に比べ中流・下流ではセレンの濃度が高くなった。この原因としては、一般的には人為的汚染と海水の混入の影響が考えられる。東京湾の海水中のセレン濃度は、平均81ng/ℓ(1990年6月, n=14)、48ng/ℓ(1990年11月, n=12)と多摩川下流域のセレン濃度の方が高く、海水の混入によってむしろセレンは希釈される事になる。従って、多摩川中流・下流域で河川中のセレン濃度が高くなっているのは工場排水や生活排水など人為的汚染の影響であると考えられる。

河川水中のセレンの化学形態については図10~12の濃度分布に示されるように、無機セレンはほとんどセレン(VI)として存在する。海水中ではセレン(IV)とセレン(VI)は、ほぼ同じ位の濃度で存在するのに対し、多摩川水系における河川水中ではセレン(IV)はほとんど存在しない。この原因として、河川水中におけるセレン(IV)の水酸化鉄(III)との吸着沈降が考えられる。海水中の鉄濃度は数 $\mu\text{g}/\ell$ の範囲で存在(Berner, 1970)するのに対し、平均的な河川水中では670 $\mu\text{g}/\ell$ 前後(Livingston, 1963)と海水中に比べ鉄濃度は数100倍高い。そして、河川水中で、鉄は、主に、水酸化鉄(III)( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )のコロイドとして存在しており(Kennedy, 1974, Whittemore, 1975)、河川水中ではセレン(IV)は吸着沈澱され除去されやすい。

セレン(IV)の水酸化鉄(III)への吸着沈澱については、Riley(1965)がセレン(IV)は水酸化鉄(III)に選択的に吸着沈澱すると報告している。また、セレン(IV)の水酸化鉄(III)への極めて特異的な吸着は西川ら(1975)による鉄(III)イオンのオール化反応に対するセレンの共存による影響から明らかになった。鉄(III)に対する良好な配位子として知られる $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ などより $\text{HSeO}_3^-$ が大きな影響を及ぼすことも判ってきた。由井ら(1977)によるセレン(IV)の水酸化鉄(III)に対する共沈澱曲線を図13に示す。この図から、セレン(IV)は河川水のpH7~8では水酸化鉄(III)に吸着することが判る。セレン(IV)は、図14に示されるように天然水中では四面体構造をとり孤立電子対が一对存在する。これが水酸化鉄(III)に配位するものと考えられる。一方、セレン(VI)は天然水中では $\text{SeO}_4^{2-}$ となり、水酸化鉄(III)にはほとんど吸着されない。以上の結果から、河川水中のセレン(IV)は水酸化鉄(III)と極めて選択的に吸着・共沈澱するため、河川水中ではほとんど存在しないと考えられる。

### 5.3 アンチモン

多摩川水系における河川水中の無機アンチモンの濃度分布を図15に示す。上流、中流、下流での各平均濃度は、夏季については、上流 170ng/ℓ (n=11)、中流 270ng/ℓ (n=8)、下流 250ng/ℓ (n=10)と中下流で濃度が高く、冬季は、上流 190ng/ℓ (n=8)、中流 120ng/ℓ (n=8)、下流200ng/ℓ (n=7)であった。

夏季と冬季の河川水中のアンチモン濃度を比較すると、上流では夏季と冬季でほぼ同じ濃度レベルで、中流・下流では夏季の濃度が高くなっており、図7に示したヒ素の場合と同じ傾向が認められた。このことから、ヒ素と同族の化学的性質の似たアンチモンもヒ素と同様に、底質中の水酸化鉄(Ⅲ)との吸着・溶出が中流・下流で起こり、夏季・冬季の濃度差が表れたものと考えられる。また、海水の混入の影響については、海水中のアンチモン濃度が東京湾の夏季(1990年6月)230ng/ℓ (n=14)、冬季(1990年11月)190ng/ℓ (n=12)であり、多摩川下流の河川水中のアンチモン濃度とほぼ等しく、海水の混入による希釈・濃縮などの影響は余りないといえる。

次に、多摩川水系の河川水中におけるアンチモン化合物の化学形態別濃度及び存在比を表9に示す。河川水中のアンチモン(Ⅲ)は検出限界以下が多く、アンチモン(V)が99%以上を占め、河川水中ではアンチモン(V)がほとんどであることが判った。アンチモン(Ⅲ)は、閉鎖性海域や河口や沿岸などの極めて富栄養化された天然水中において、植物プランクトンによりアンチモン(V)から還元され、わずかではあるが数 ng/ℓ の濃度レベルで存在する。しかしながら、ヒ素に比べアンチモンが植物プランクトンに取り込まれにくいことやアンチモン(Ⅲ)がヒ素(Ⅲ)よりもさらに不安定であることから、河川水中においては、アンチモン(Ⅲ)はほとんど存在しないと考えられる。

## 6 まとめ

多摩川水系の上流、中流、下流の30地点において、1990年9月、12月、1991年9月、11月、1992年11月に河川水を採取し、ヒ素、セレン、アンチモン化合物を化学形態別に分析した。

ヒ素については、総ヒ素濃度350~1300ng/ℓ、平均700ng/ℓ (n=84)であった。夏季においては、中流・下流で底質からヒ素が溶出することから冬季より高濃度となった。ヒ素の化学形態は、上流ではヒ素(Ⅲ)として存在し、中流・下流では熱力学平衡により、ほとんどヒ素(V)として存在していた。有機ヒ素は止水の奥多摩湖では有機化率(有機ヒ素濃度/クロロフィルa濃度)0.17と瀬戸内海の0.25とほぼ等しく有機ヒ素濃度は高く、全ヒ素に占める有機ヒ素の割合が10%を越す結果が得られた。しかしながら、多摩川流域では有機化率は0.01と小さく、河川水中のヒ素はほとんど有機化されていないことが判った。

セレンについては、上流のセレン濃度数十~100ng/ℓに対し、下流では100~200ng/ℓと人為的汚染の影響が認められた。セレン(Ⅳ)は水酸化鉄(Ⅲ)に共沈し河川水中から除去されるため、河川水中のセレンほとんどセレン(Ⅵ)として存在していた。

アンチモンについては、70~460ng/ℓ、平均200ng/ℓ (n=52)で存在し、ヒ素同様、夏季において中流・下流で濃度が高くなる傾向がみられた。河川水中のアンチモンの化学形態は、99%以上が熱力学的に安定なアンチモン(V)として存在していた。

## 謝 辞

1990年~1992年の3カ年の研究期間中、本研究の遂行に当たり、多摩川水系の河川水試料の採取、河川水試料の前処理・分析、分析結果の整理については、山本政宏君をはじめとして、スリ・ジュワリ・サントサ君、佐藤憲行君、和田 敏君、芹川 幸恵君、井上英俊君、松田利晴君、矢尾板明弘君等の慶応義塾大学理工学部応用化学科・環境化学研究室の多くの学生諸君の協力によるところが大きい。合わせて感謝の意を表する。

参 考 文 献

Aggett J., O'Brien G. A. : Environ. Sci. Technol., 19, 231(1985).

Andreae M. O. : Anal. Chem., 49, 820(1977).

Austin L. S. and Millward G. E. : Atmos. Environ., 22, 1395(1988).

Berner R. : Iron-abundance in natural water, Section 26-I, 2pp In K. H. Wedepohl, Ed. Handbook of Geochemistry, vol. II/2 New York Springer-Verlag(1970).

Kennedy, V. C., G. W. Zellweger and B. F. Jones: Filter pore-size effects on analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water, Water Resources Res. 10, 785(1974).

Lauri H. J. Lajunen et al. : Talanta, 31, 709(1984).

Lingston D. A. : Chemical Composition of Rivers and Lakes U. S. geological Survey Professional Paper, 440-C, Washington, D. C. : U.S. Government Printing Office, 64 pp(1963).

Mosher B. W., Duce R. A. : J. Geophys. Res., 92(D11), 13289-13298(1987).

Nakaguchi Y., Hiraki K., Tamari Y., Fukunaga Y., Nishikawa Y., Shigematsu T. : Anal. Sci., 1, 247(1985).

Susumu Nakashima : Analyst, 105, 732(1980).

日本河川協会編 : “日本河川水質年鑑(1983年度版)”, 山海堂, 1984.

西川泰治他 : 日本化学会誌, 9, 1479(1975).

Pourbaix M. : Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Oxford Pergamon, 16, 644(1966).

Pdice N. B. and J. E. Calvert : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1769(1977).

Riley J. P. and Chau Y. K. : *Anal. Chim. Acta*, 33, 36(1965).

Santosa S. J., Sato N., Tanaka S. : *Analytical Science*, 9, 657(1993).

田中 茂, 中村 優, 岸 洋子, 橋本芳一 : *日本化学会誌*, 727(1986).

田中 茂, 中村 優, 横井 英夫, 湯村 正徳, 橋本 芳一 : *分析化学*, 35, 116(1986).

Tinsley I. J. : "Chemical Concepts in Pollutant Behavior", John Wiley & Sons Inc., 1979.

Thompson E. T. and Frankenberger, W. T. Jr : *J. Environ. Qual.*, 19, 125(1990).

Whittemore D. O., and D. Langmuir : The solubility of ferric oxyhydroxides in natural waters. *Ground Water* 13, 360(1975).

Yuroku Yamamoto, Takahiro Kumamaru : *Z. Anal. Chem.*, 281, 353(1976).

Yamamoto M., Urata K. et al. : *Spectrochim. Acta*, 36, 671(1981).

由井 取, 平木敬三他 : *分析化学*, 26, 91(1977).

図・表の表題

- Fig. 1 水の安定存在域と自然の水生環境におけるpH-電位図
- Fig. 2 水溶液中でのヒ素のpH-電位図
- Fig. 3 水溶液中でのセレンのpH-電位図
- Fig. 4 水溶液中でのアンチモンのpH-電位図
- Fig. 5 多摩川水系における河川水試料の採取地点
- Fig. 6 還元気化原子吸光法によるヒ素、アンチモン分析装置図
- Fig. 7 多摩川水系の河川水中のヒ素の濃度分布
- Fig. 8 多摩川水系の河川水中のヒ素(Ⅲ)、ヒ素(Ⅴ)の濃度分布
- Fig. 9 多摩川水系の河川水中の有機ヒ素(MMAA, DMAA)とクロロフィルaの濃度分布
- Fig. 10 多摩川水系の河川水中のセレン(Ⅳ)、セレン(Ⅵ)の濃度分布 (1990年)
- Fig. 11 多摩川水系の河川水中のセレン(Ⅳ)、セレン(Ⅵ)の濃度分布 (1991年)
- Fig. 12 多摩川水系の河川水中のセレン(Ⅳ)、セレン(Ⅵ)の濃度分布 (1992年)
- Fig. 13 水酸化鉄(Ⅲ)及び水酸化アルミニウムによるセレン(Ⅳ)の共沈
- Fig. 14 亜セレン酸(Se(Ⅳ))、セレン酸(Se(Ⅵ))の構造
- Fig. 15 多摩川水系の河川水中のアンチモンの濃度分布

Table 1 還元気化原子吸光法によるヒ素化合物の分析条件

Table 2 天然水試料への標準添加による有機ヒ素の回収率

Table 3 還元気化原子吸光法によるアンチモンの分析条件

Table 4 天然水試料への標準添加によるアンチモンの回収率

Table 5 蛍光検出器-液体クロマト法によるセレンの分析条件

Table 6 多摩川水系の河川水中のヒ素化合物の平均濃度( $\text{ng}/\ell$ )

Table 7 多摩川水系の河川水中のヒ素の化学形態別占有率(%)

Table 8 天然水中の有機ヒ素とクロロフィルa  
との濃度比(有機化率)

Table 9 多摩川水系の河川水中のアンチモンの平均濃度及び化学形態別占有率

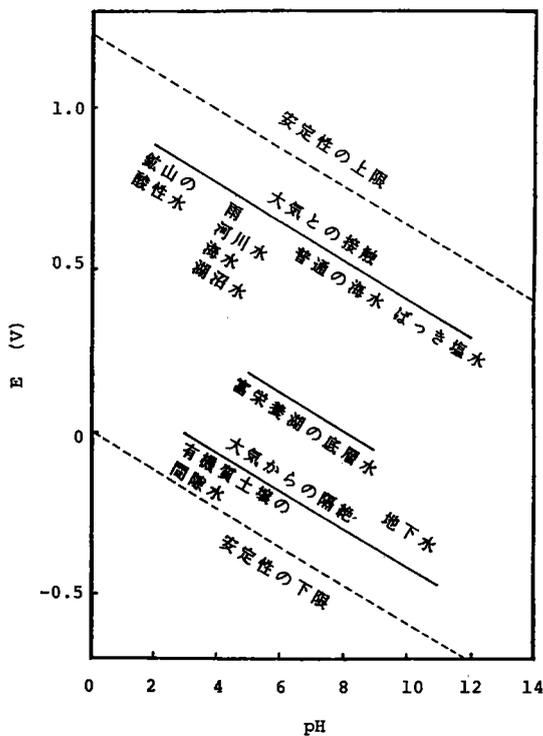


Fig. 1 水の安定存在域と自然の水生環境におけるpH-電位図

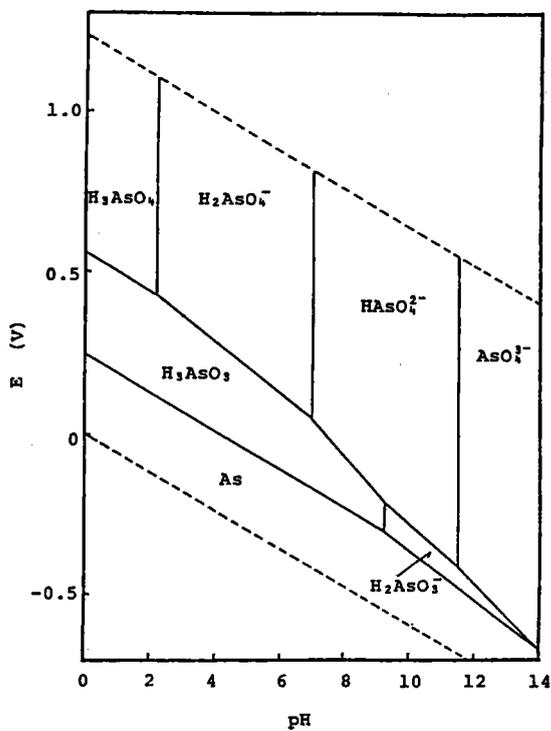


Fig. 2 水溶液中でのヒ素のpH-電位図

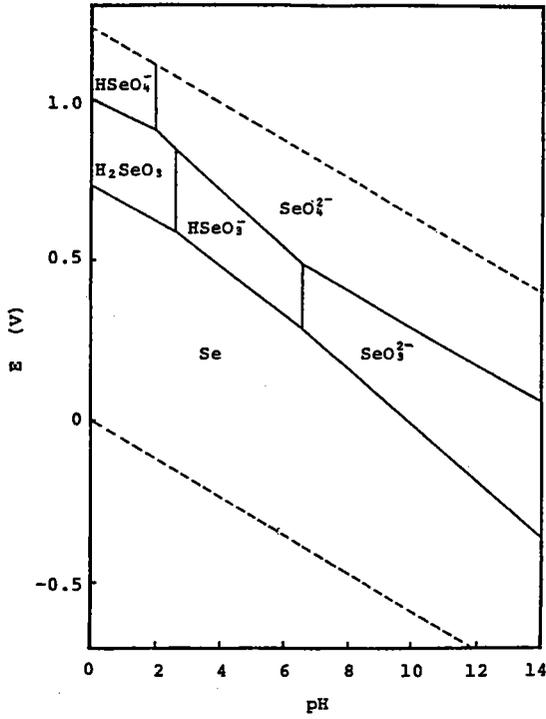


Fig. 3 水溶液中でのセレンのpH-電位図

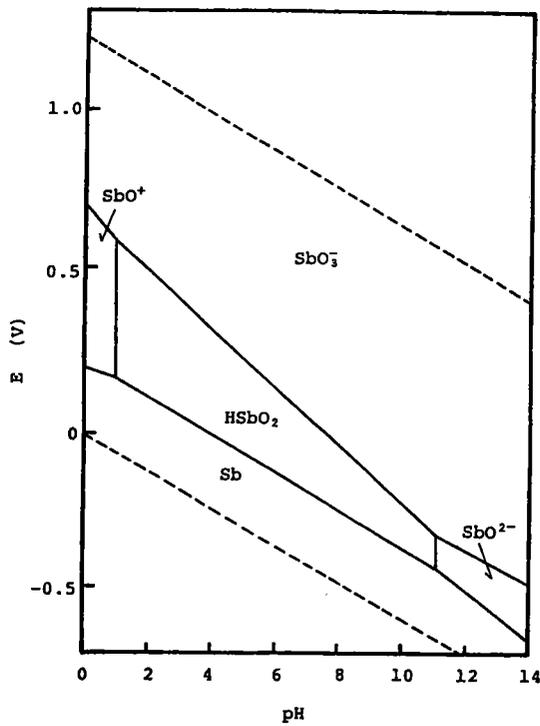


Fig. 4 水溶液中でのアンチモンのpH-電位図

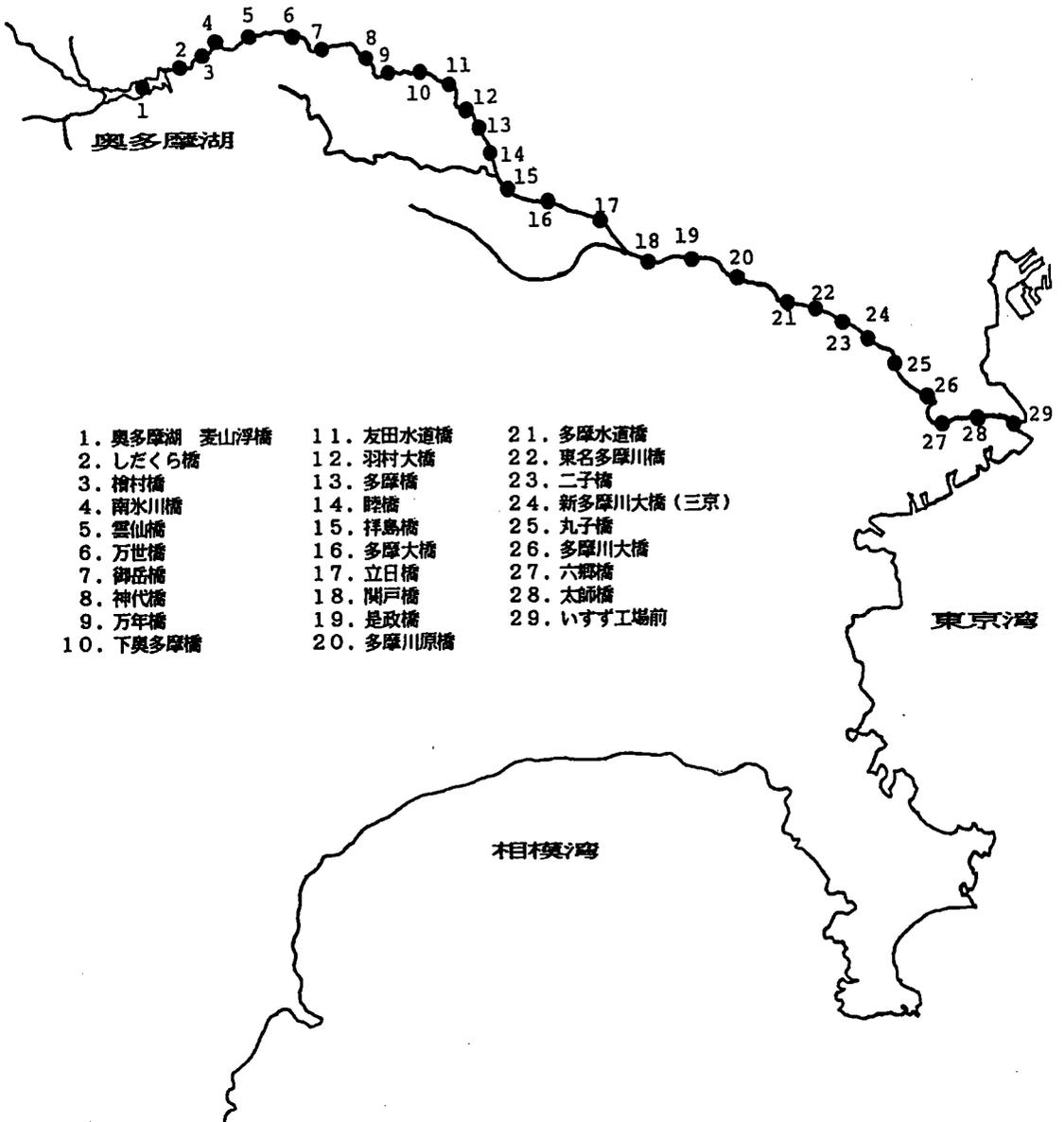


Fig. 5 多摩川水系における河川水試料の採取地点

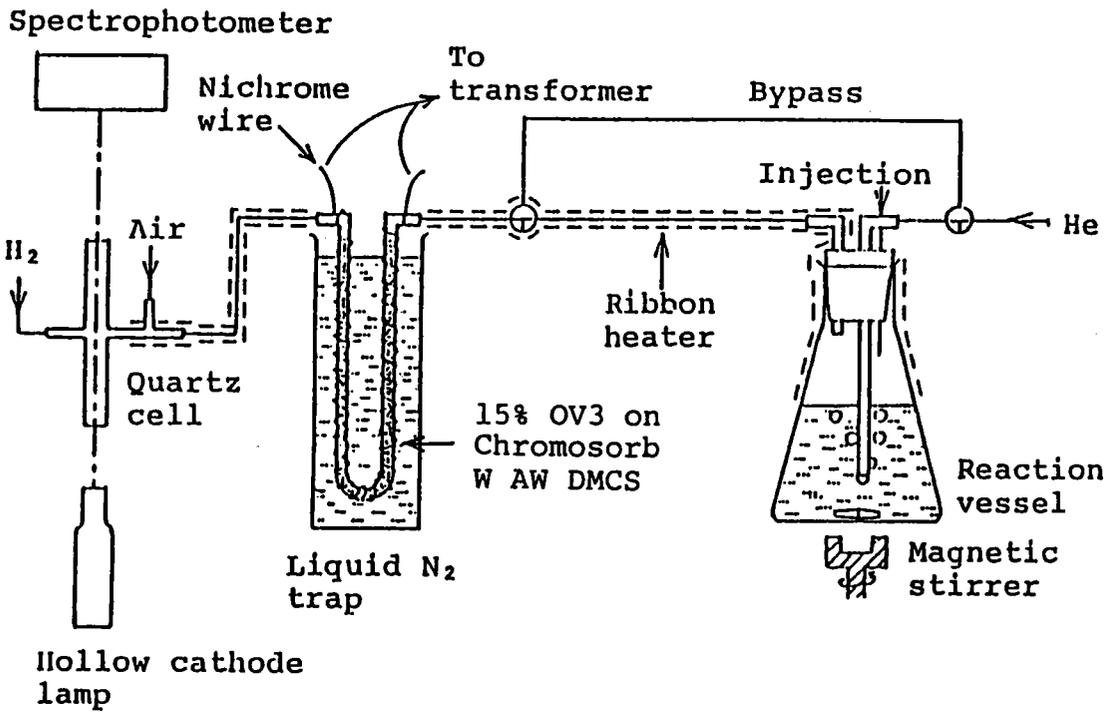
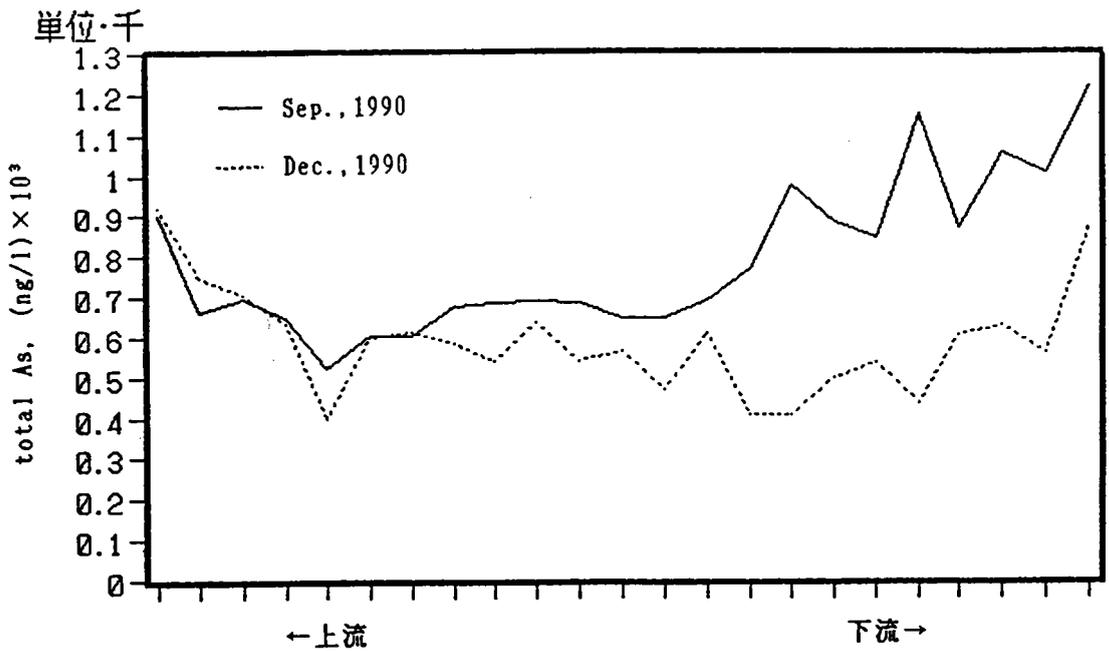
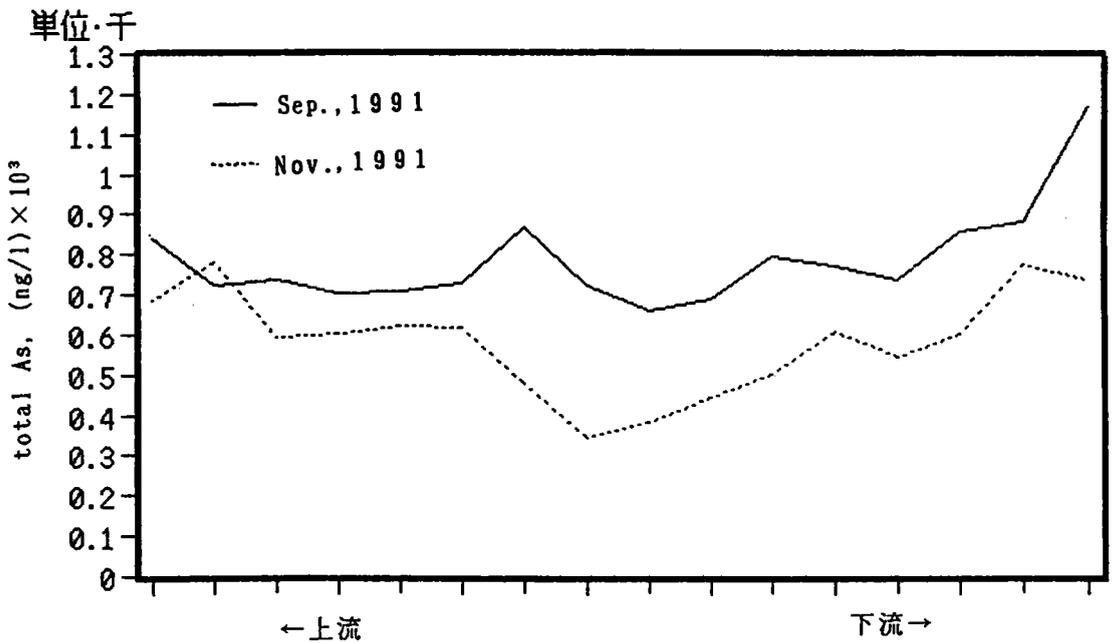


Fig. 6 還元気化原子吸光法によるヒ素、アンチモン分析装置図



(1990年9月、12月、多摩川)



(1991年9月、11月、多摩川)

Fig. 7 多摩川水系の河川水中のヒ素の濃度分布

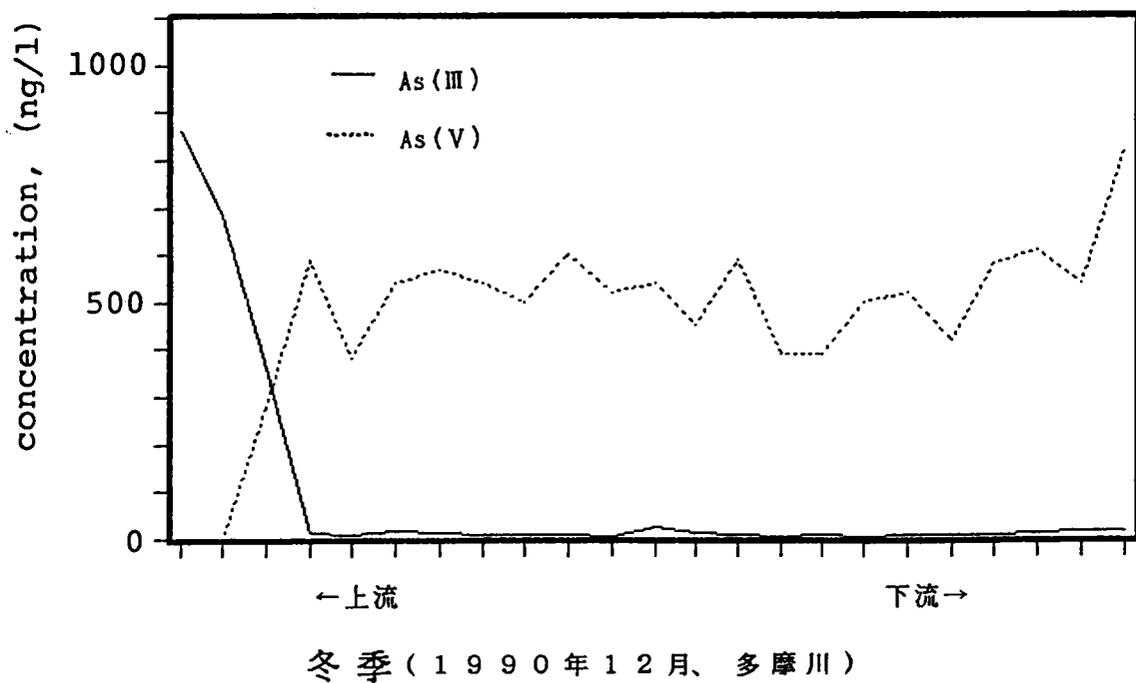
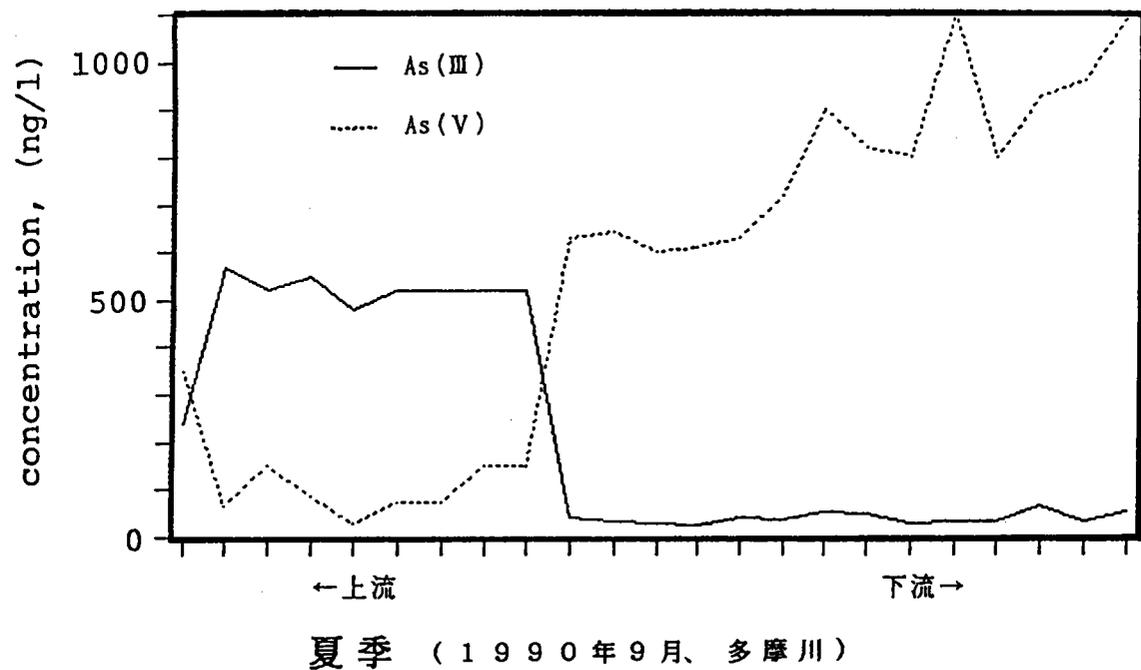
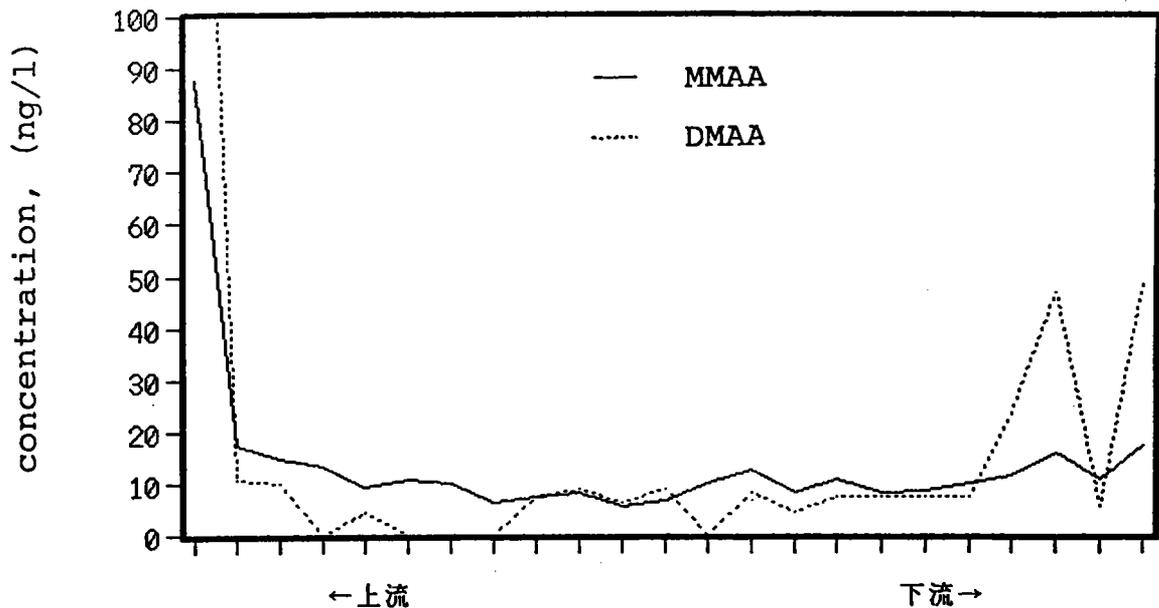


Fig. 8 多摩川水系の河川水中のヒ素(Ⅲ)、ヒ素(Ⅴ)の濃度分布



(1990年9月、多摩川)

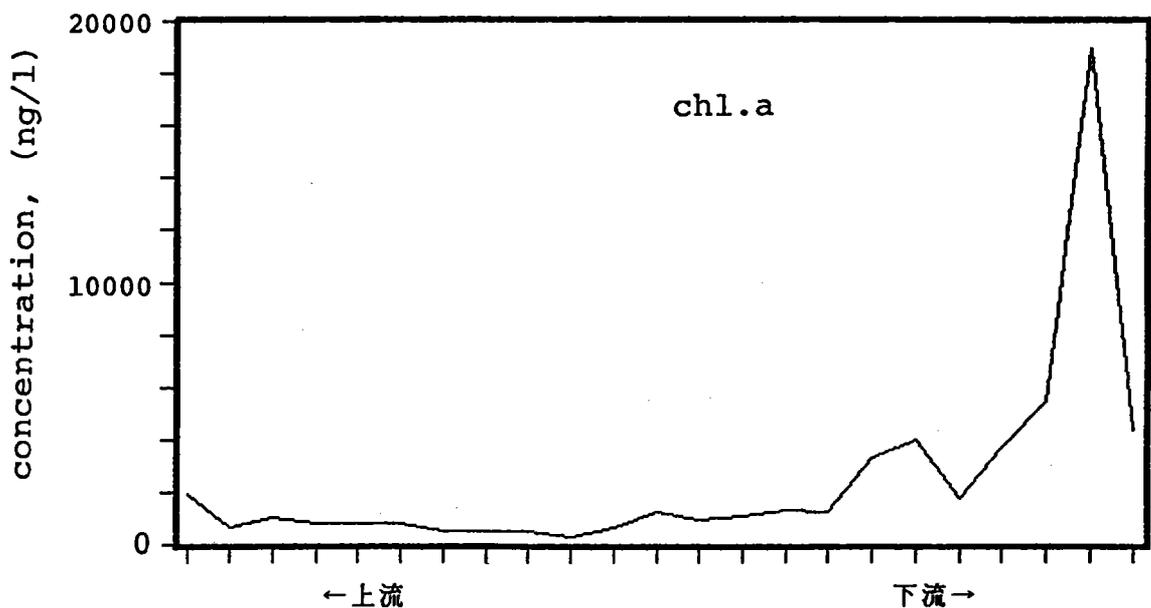


Fig. 9 多摩川水系の河川水中の有機ヒ素(MMAA, DMAA)とクロロフィルaの濃度分布

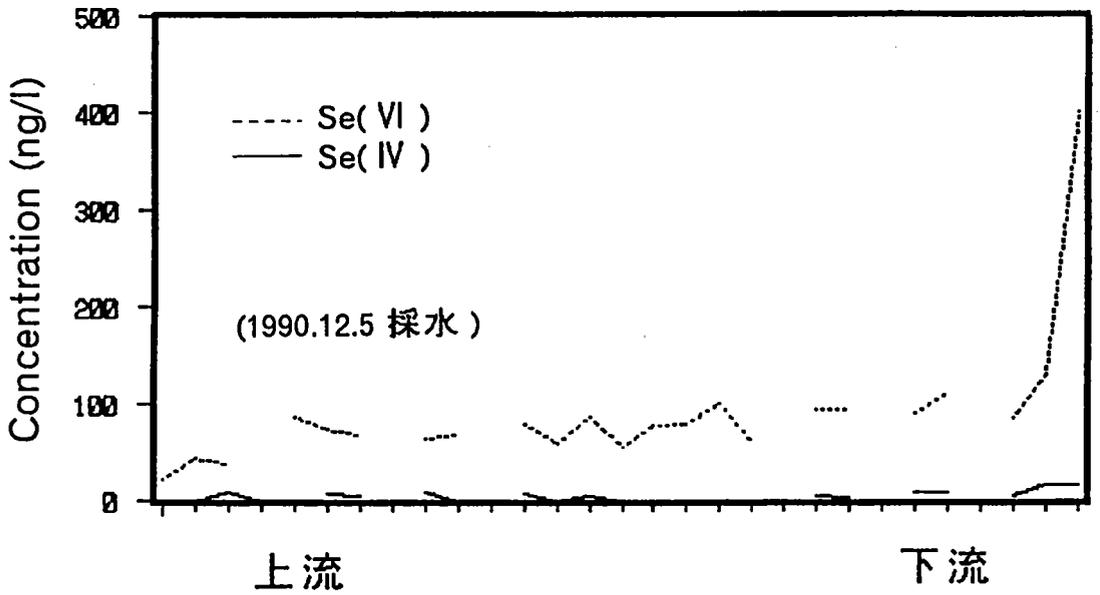
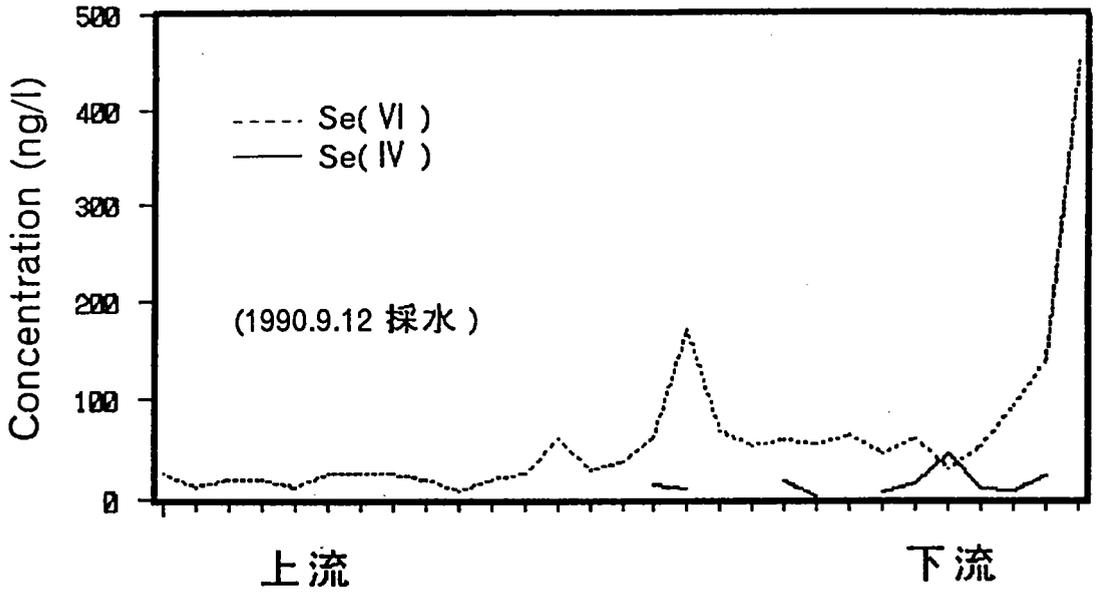


Fig. 10 多摩川水系の河川水中のセレン(IV)、セレン(VI)の濃度分布 (1990年)

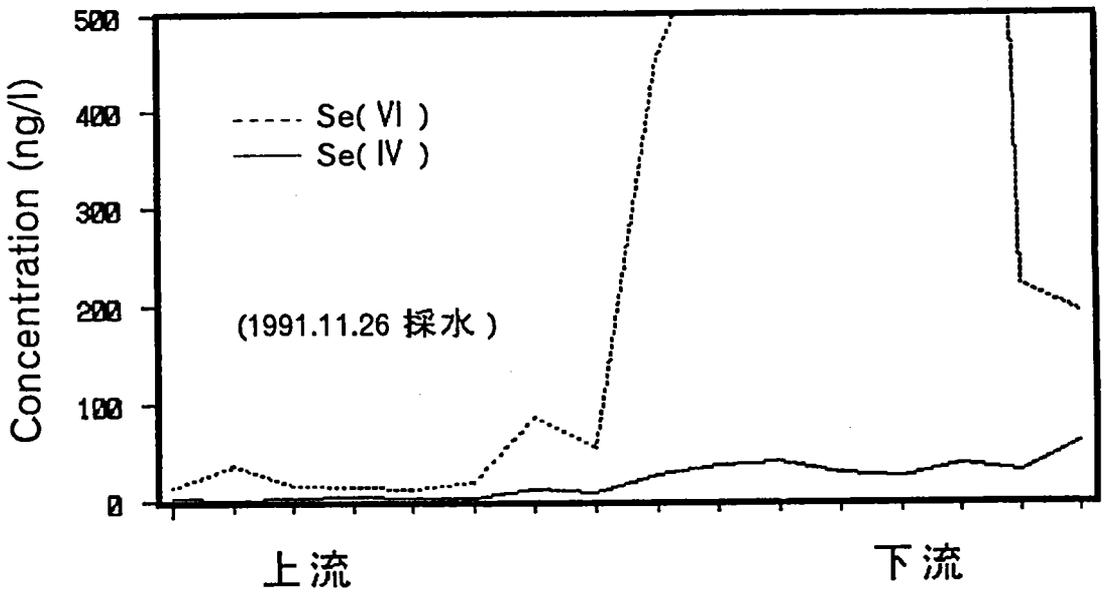
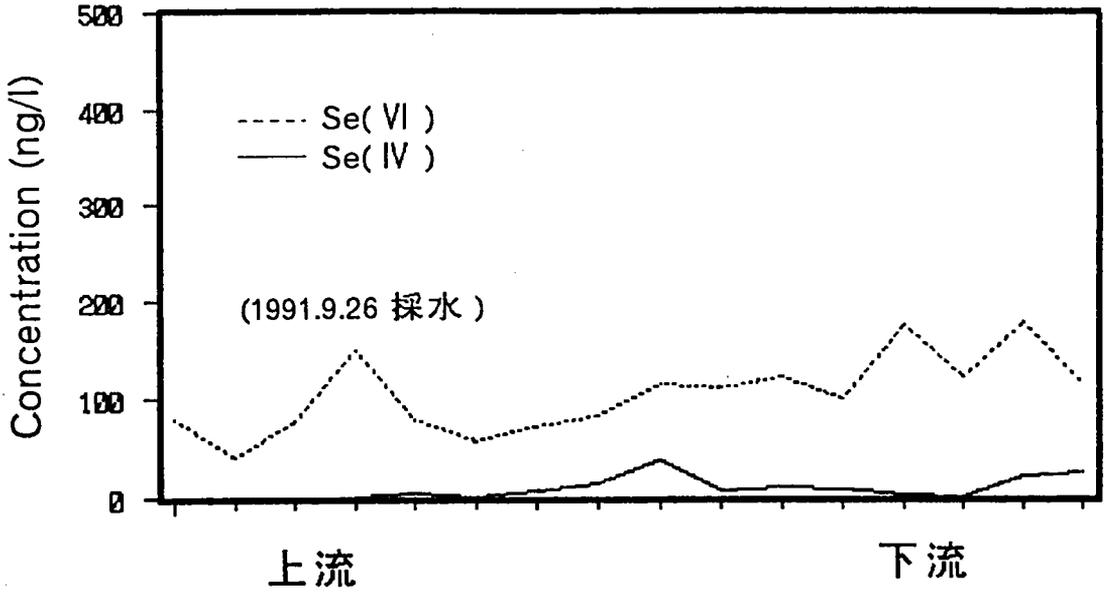


Fig. 11 多摩川水系の河川水中のセレン(IV)、セレン(VI)の濃度分布 (1991年)

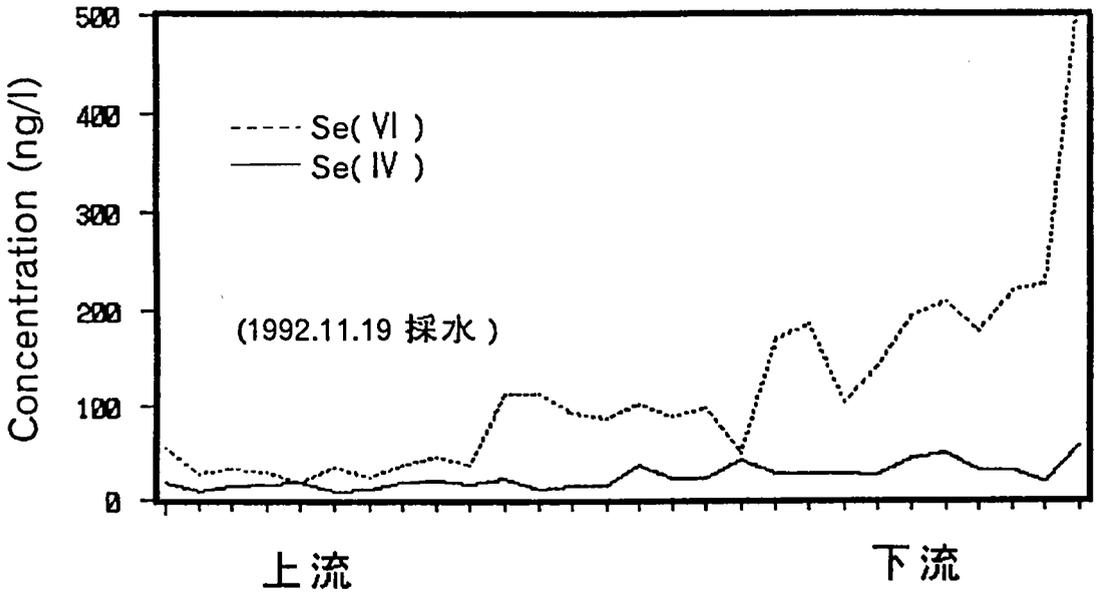


Fig. 12 多摩川水系の河川水中のセレン(IV)、セレン(VI)の濃度分布 (1992年)

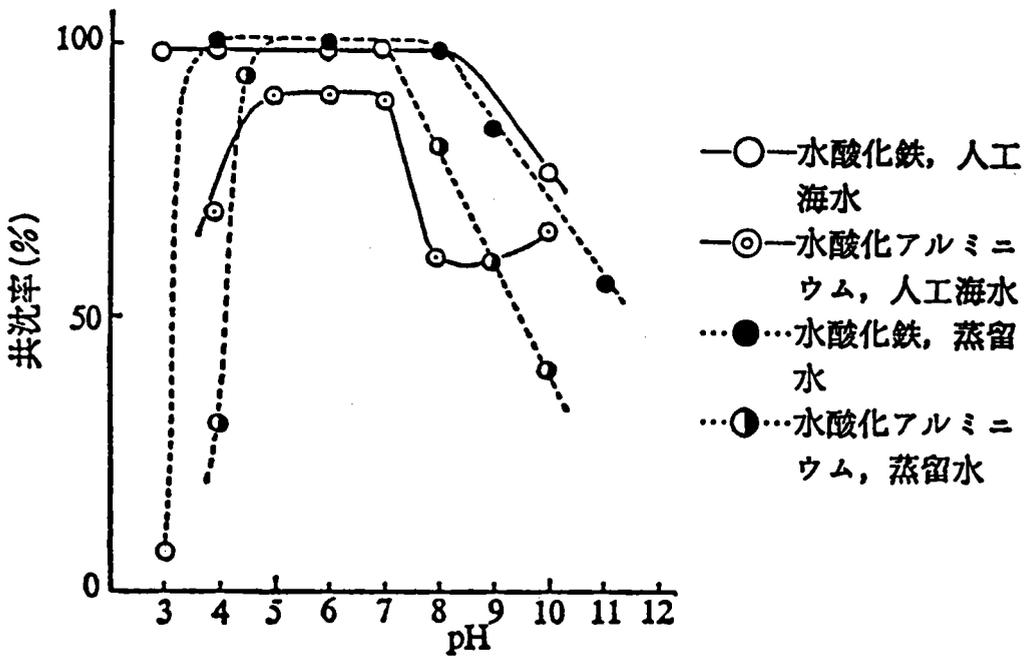


Fig. 13 水酸化鉄(III)及び水酸化アルミニウムによるセレン(IV)の共沈

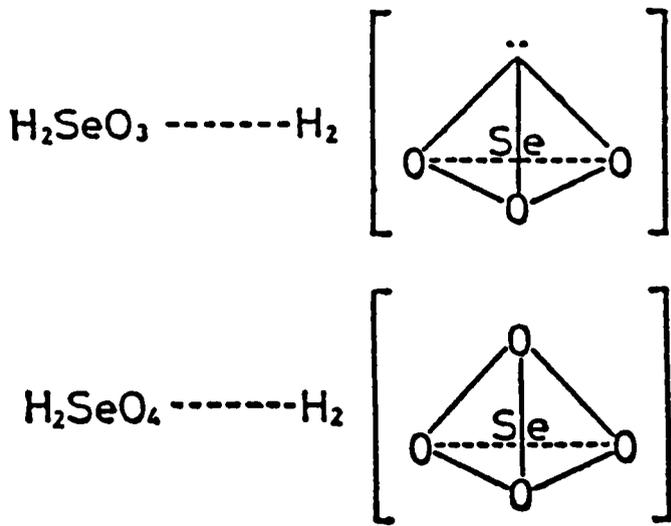


Fig. 14 亜セレン酸(Se(IV))、セレン酸(Se(VI))の構造

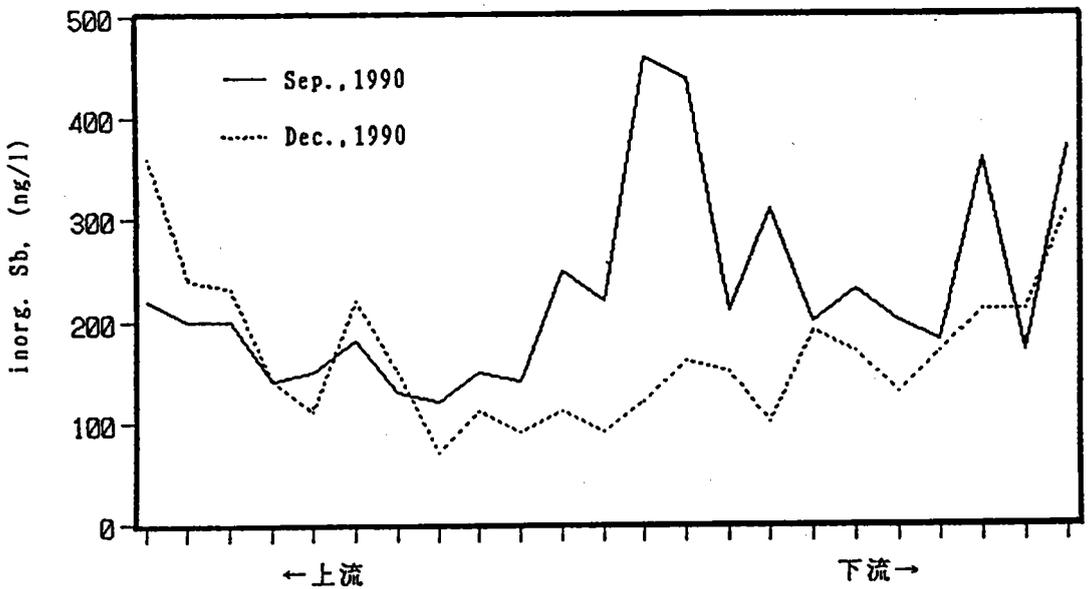


Fig. 15 多摩川水系の河川水中のアンチモンの濃度分布

Table 1 還元気化原子吸光法によるヒ素化合物の分析条件

	As (III)	As (III + V)	MMAA, DMAA
NaBH <sub>4</sub>	5wt%, 1ml	5wt%, 5ml	10wt%, 5ml
HCl	---	6N, 5ml	6N, 20ml
Potassium biphthalate	5wt%, 2ml	---	---
Wave length		193.7 nm	
Lamp current		18.0 mA	
Slit setting		2.6 nm	
H <sub>2</sub> flow rate		300 ml/min.	
He flow rate		300 ml/min.	
Air flow rate		300 ml/min.	
Reaction time	3 min.	3 min.	5 min.
Sample volume		100 ml	

Table 2 天然水試料への標準添加による有機ヒ素の回収率

	Without treatment			Treatment <sup>3)</sup>		
	Added (ng)	Found (ng)	Recovery (%)	Added (ng)	Found (ng)	Recovery (%)
MMAA <sup>1)</sup>						
River water (Yagamigawa)	0	1.8		0	13	
	10	1.9	1.0	10	23	100
	20	2.0	1.0	20	32	96
Sea water (Ukishima)	0	1.8		0	15	
	10	3.0	12	10	26	109
	20	5.0	16	20	34	96
DMAA <sup>2)</sup>						
River water (Yagamigawa)	0	1.0		0	4.8	
	10	1.5	5.0	10	15	98
	20	1.7	3.5	20	25	101
Sea water (Ukishima)	0	3.3		0	9.7	
	5	3.9	12	2.5	12	93
	10	5.5	12	5	14	99

<sup>1)</sup> MMAA: monomethylarsonic acid

<sup>2)</sup> DMAA: dimethylarsinic acid

<sup>3)</sup> EDTA 0.74g, Tartaric acid 12g.

Sample volume 200ml.

Table 3 還元気化原子吸光法によるアンチモンの分析条件

	Sb(Ⅲ)	Sb(Ⅲ + V)
NaBH <sub>4</sub>	8wt%, 10ml	4wt%, 5ml
HCl	—	12M, 5ml
Potassium citrate*	1.6M, 5ml	—
KI	—	2M, 1ml
Sample volume	400ml	50ml
Wavelength	217.6nm	
Lamp current	10mA	
Air flow rate	300ml/min	
H <sub>2</sub> flow rate	300ml/min	
He flow rate	270ml/min	

\*Buffer

Table 4 天然水試料への標準添加によるアンチモンの回収率

	Sb (Ⅲ)		Sb (Ⅲ + V)	
	added (ng)	recovery (%)	added (ng)	recovery (%)
Sea water	0	—	0	—
(Usami)	5	106	5	92
	10	107	10	110
		Av. 107		Av. 101
Rain water	0	—	0	—
(Yagami)	5	98	5	104
	10	89	10	92
	15	92		Av. 98
		Av. 93		
River water	0	—	0	—
(Tamagawa)	5	74	5	—
	10	88	10	—
		Av. 81		Av. —

Table 5 蛍光検出器-液体クロマト法によるセレンの分析条件

	Se (IV)	Se (VI)
EDTA-NaF (ml)	2.0	2.0
0.1M DAN	10	10
cyclohexane (ml)	1.0	1.0
KBr (g)	-	1.8
12N HCl (ml)	-	10
Separator column	UNISIL ODS 4.6nm $\phi$ x 250nm	
mobile phase	cyclohexane/tetrahydrofuran (90/10)	
sample volume	100 $\mu$ l	
EX wavelength	375nm	
EM wavelength	520nm	

Table 6 多摩川水系の河川水中のヒ素化合物の平均濃度(ng/ℓ)

Location	As(III)	As(V)	MMAA	DMAA	Total As
the upper course	340	250	21	25	630
the middle course	53	540	8.0	9.4	610
the lower course	36	720	8.8	18	800
total	146	500	13	18	680

Table 7 多摩川水系の河川水中のヒ素の化学形態別占有率(%)

Location	As(III)	As(V)	MMAA	DMAA
the upper course	53	39	3	4
the middle course	9	88	1	2
the lower course	5	91	1	2
total	21	74	2	3

Table 8 天然水中の有機ヒ素とクロロフィルaとの濃度比(有機化率)

Location	org.As/chl.a
Lake Okutama	0.17
Tama river	0.01
Seto inland sea	0.25

Table 9 多摩川水系の河川水中のアンチモンの平均濃度及び化学形態別占有率

Location	concentration(ng/l)		distribution(%)	
	Sb(Ⅲ)	Sb(V)	Sb(Ⅲ)	Sb(V)
<b>Summer(Sep.1990)</b>				
the upper course	1.8 n=4	170 n=11	< 1	> 99
the middle course	1.3 n=1	270 n=8	< 0.5	> 99.5
the lower course	2.6 n=5	250 n=10	< 1	> 99
total	2.2 n=10	230 n=29	< 1	> 99
<b>Winter(Dec.1990)</b>				
the upper course	1.8 n=5	190 n=8	< 1	> 99
the middle course	2.5 n=7	120 n=8	< 2	> 98
the lower course	1.8 n=2	200 n=7	< 1	> 99
total	2.2 n=14	170 n=23	< 1	> 99
total	2.2 n=24	200 n=52	< 1	> 99

# 付録リスト

- Table 1 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン及びアンチモン濃度の  
(1990年9月12日採水) 分析結果
- Table 2 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン及びアンチモン濃度の  
(1990年12月5日採水) 分析結果
- Table 3 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン濃度の分析結果  
(1991年9月26日採水)
- Table 4 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン濃度の分析結果  
(1991年11月26日採水)
- Table 5 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン濃度の分析結果  
(1992年11月19日採水)
- Table 6 多摩川の丸子橋地点において採取した河川水中における  
月別のヒ素、セレン濃度の分析結果  
(1992年4月～12月)

- Fig.1 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1990年9月12日採水)
- Fig.2 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1990年9月12日採水)
- Fig.3 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1990年9月12日採水)
- Fig.4 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1990年12月5日採水)
- Fig.5 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1990年12月5日採水)
- Fig.6 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1990年12月5日採水)
- Fig.7 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1991年9月26日採水)
- Fig.8 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1991年9月26日採水)
- Fig.9 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1991年9月26日採水)
- Fig.10 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1991年11月26日採水)
- Fig.11 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1991年11月26日採水)
- Fig.12 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1991年11月26日採水)
- Fig.13 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1992年11月19日採水)
- Fig.14 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1992年11月19日採水)
- Fig.15 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1992年11月19日採水)

Table 1 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン及びアンチモン濃度の分析結果(1990年9月12日採水)

採水地点	水温(°C)	pH	chl.a	濃 度 (ng/l)										
				As(III)	As(V)	全無機ヒ素	HMA	DMA	全有機ヒ素	全ヒ素	Se(IV)	Se(VI)	全無機セレン	Sb(III)
1. 奥多摩湖	25.0	8.94	190	240	350	590	88	230	320	910	N.D.	26	2.0	220
2. しだくら橋	15.0	7.46	64	570	64	630	17	11	28	660	N.D.	13	N.D.	200
3. 横村橋	18.0	7.70	100	520	150	670	15	9.8	25	700	N.D.	21	1.0	200
4. 西米川橋	16.0	7.76	80	480	150	630	16	8.9	25	660	N.D.	21	N.D.	180
5. 聖山橋	13.5	7.69	80	550	64	630	13	N.D.	13	640	N.D.	13	1.3	140
6. 万世橋	15.0	7.80	80	480	28	510	9.3	4.6	14	520	N.D.	26	N.D.	150
7. 御岳橋	15.0	7.53	80	520	74	590	11	N.D.	11	600	N.D.	26	N.D.	180
8. 神代橋	15.0	7.81	80	530	100	630	7.6	N.D.	7.6	640	N.D.	26	N.D.	150
9. 万年橋	16.5	8.01	53	520	74	590	9.8	N.D.	9.8	600	N.D.	21	3.0	130
10. 下湯多摩橋	17.0	8.15	51	520	190	670	6.4	N.D.	6.4	680	13	9	N.D.	120
11. 友田水辺橋	16.8	8.80	53	480	190	670	11	7.2	18	690	N.D.	21	N.D.	150
12. 羽村大橋	20.0	8.70	53	520	150	670	7.2	7.2	14	660	N.D.	26	N.D.	140
13. 多葉橋	23.1	8.82	27	42	630	670	8.1	8.9	17	690	N.D.	61	N.D.	150
14. 睦橋	25.0	8.83	64	32	640	670	5.5	6.3	12	680	N.D.	30	N.D.	250
15. 井島橋	27.0	8.64	130	30	600	630	6.8	8.9	15	650	N.D.	39	N.D.	220
16. 多摩大橋	27.5	7.32	94	26	610	640	9.8	N.D.	9.8	660	15	63	N.D.	460
17. 立日橋	28.2	7.70	110	42	630	670	13	8.1	21	690	11	170	1.3	440
18. 関戸橋	28.4	7.31	130	36	720	760	8.1	4.6	13	770	N.D.	68	N.D.	210
19. 皇政橋	28.6	7.34	130	54	900	950	11	7.2	18	970	N.D.	53	N.D.	310
20. 多摩川原橋	27.5	7.11	150	52	900	950	11	6.3	17	970	19	59	N.D.	250
21. 多摩水辺橋	28.1	7.20	330	48	820	870	8.1	7.2	15	890	4.3	55	N.D.	200
22. 更奈多摩川橋	28.5	7.41	400	30	800	830	8.5	7.2	16	850	N.D.	64	N.D.	230
23. 二子橋	28.5	7.52	390	28	1100	1100	9.9	8.1	18	1100	7.0	47	N.D.	260
24. 新多摩川大橋(三京)	29.0	7.35	180	32	1100	1100	9.8	7.2	17	1100	17	61	1.3	200
25. 丸子橋	28.4	7.07	370	32	800	830	11	24	35	870	47	31	N.D.	180
26. 多摩川大橋	28.5	7.58	2000	36	870	910	14	12	26	940	11	53	1.5	310
27. 六甲橋	28.8	7.35	540	64	930	1000	16	47	63	1100	9.7	95	1.5	360
28. 大師橋	28.9	7.46	1900	32	960	1000	11	5.5	17	1000	24	140	1.3	170
29. いすゞ工場前	29.3	7.28	430	54	1100	1200	17	49	66	1300	N.D.	450	7.8	370
最大値	29.3	8.94	2000	570	1100	1200	88	230	320	1300	24	450	7.8	460
最小値	13.5	7.07	27	26	28	510	5.5	4.6	6.4	520	4.3	9	1.0	120
平均値	23.3	7.78	291	230	540	770	13	17	31	800	14	62	2.1	230
試料数	29	29	29	29	29	29	29	22	29	29	11	29	10	29

Table 2 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン及びアンチモン濃度の分析結果 (1990年12月5日採水)

採水地点	水温 (°C)	pH	濃 度 (ng/l)												
			chl.a	As(III)	As(V)	全無機ヒ素	HAA	DHAA	全有機ヒ素	全ヒ素	Se(IV)	Se(VI)	全無機セレン	Se(III)	Sb(V)
1. 奥多摩湖	13.5	7.47	97	860	N.D.	860	72	69	140	920	9.8	23	33	N.D.	360
2. したくら橋	12.5	7.45	64	680	N.D.	680	46	32	78	750	N.D.	44	44	2.3	240
3. 橋村橋	12.0	7.57	52	360	280	640	42	22	64	700	8.5	38	47	N.D.	230
5. 粟山橋	10.0	7.64	40	12	590	600	18	16	34	630	N.D.	87	87	N.D.	140
6. 万世橋	11.0	7.69	21	10	390	390	6.2	N.D.	6.2	400	7.3	74	81	1.8	110
7. 御岳橋	11.0	7.64	23	18	540	560	30	9.9	40	600	4.9	69	74	1.5	220
9. 万年橋	11.0	7.65	31	13	570	580	22	9.9	32	610	9.8	64	74	1.2	150
10. 下忍多摩橋	11.0	7.75	40	7.7	540	550	20	14	34	590	N.D.	68	70	2.1	150
12. 羽村大橋	12.0	7.74	40	8.6	500	510	18	12	30	540	7.3	79	87	2.3	110
13. 多摩橋	12.1	7.72	0	9.4	600	610	16	9.9	26	640	N.D.	59	59	2.9	90
14. 陸橋	12.4	7.62	38	5.1	520	530	11	N.D.	11	540	6.1	87	93	2.3	110
15. 拜島橋	12.0	7.56	19	23	540	560	7.5	N.D.	7.5	570	N.D.	56	56	2.1	90
16. 多摩大橋	12.1	7.55	62	13	450	460	8.8	N.D.	8.8	470	N.D.	77	77	2.9	120
17. 日野橋	12.3	7.72	0	8.6	590	600	7.5	N.D.	7.5	610	11	79	90	N.D.	160
18. 関戸橋	12.5	7.49	19	5.1	390	400	7.5	N.D.	7.5	410	N.D.	100	100	2.3	150
19. 栗政橋	11.5	7.43	23	9.4	390	400	8.2	N.D.	8.2	410	17	60	77	2.6	100
21. 多摩水辺橋	11.5	7.65	45	4.3	500	500	8.3	8.2	17	520	4.9	95	100	1.2	190
22. 奥多摩川橋 (三京)	12.2	7.60	19	7.7	520	530	5.5	N.D.	5.5	540	3.7	94	98	2.3	170
24. 新多摩川大橋 (三京)	12.8	7.61	0	10	420	430	7.5	N.D.	7.5	440	8.5	91	100	N.D.	130
25. 丸子橋	14.2	7.70	57	8.6	580	590	6.8	5.8	13	600	9.8	110	120	N.D.	170
27. 六郷橋	13.0	7.58	0	11	610	620	8.8	N.D.	8.8	630	6.1	84	90	N.D.	210
28. 大師橋	13.6	7.54	57	15	540	560	7.6	5.4	13	580	17	130	150	N.D.	210
29. いすゞ工場前	14.2	7.86	170	16	820	840	24	14	38	890	17	400	420	N.D.	310
31. 栗秋川橋 (秋川)	11.3	7.63	10	10	490	500	N.D.	N.D.	N.D.	500	12	72	84	1.5	70
32. 新井橋 (浅川)	14.9	7.36	62	12	380	390	2.8	N.D.	2.8	390	13	130	140	2.3	160
最大値	14.9	7.86	170	780	820	860	72	69	140	920	17	400	420	2.9	360
最小値	10.0	7.36	19	4.3	280	390	5.5	5.4	5.5	400	3.7	23	33	1.2	70
平均値	12.2	7.61	48	92	510	560	19	18	26	580	9.3	91	98	2.1	170
試料数	25	25	19	23	21	23	23	13	23	73	16	25	25	14	23

Table 3 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン濃度の分析結果(1991年9月26日採水)

採水地点	水温(°C)		PH	chl.a	濃 度 (ng/l)					Se(VI)	Se(V)	全無機セレン	
	As(III)	As(V)			全無機ヒ素	HMA	DMA	全有機ヒ素	全ヒ素				
1. 奥多摩湖 泰山浮橋	25.0	8.0	11000	180	540	720	32	88	120	840	N.D.	80	
2. したくら橋	27.0	8.0	4300	460	220	680	19	21	40	720	N.D.	40	
3. 南水川橋	28.5	8.0	2800	190	490	680	49	13	62	742	N.D.	78	
4. 御座橋	28.8	8.0	3600	170	510	680	8.6	13	22	702	2	150	
5. 万年橋	28.6	8.0	3900	130	560	690	9.5	9.9	19	709	6	80	
6. 羽村大橋	29.4	8.0	2900	94	620	714	11	9.9	21	735	1	58	
7. 曙橋	29.7	8.0	3000	81	760	841	7.7	15	23	864	7	79	
8. 拝島橋	29.7	7.9	2600	85	620	705	9.8	7	17	722	15	83	
9. 立日橋	31.6	7.9	1300	56	590	646	9.1	6.5	16	662	38	114	
10. 関戸橋	25.8	7.9	2300	110	570	680	3.9	6	10	690	7	111	
11. 多摩川除橋	23.7	8.0	1400	56	720	776	7.7	10	18	794	11	121	
12. 奥多摩川橋	21.6	7.8	710	79	670	749	7.7	20	28	777	10	99	
13. 新多摩川大橋(三京)	19.8	7.8	710	41	680	721	9.5	7.3	17	734	4	175	
14. 多摩川大橋	20.0	7.8	1400	68	780	848	6.7	7	14	680	2	121	
15. 太郎橋	17.9	7.9	1400	52	820	872	6.0	9.4	15	862	22	177	
16. いすゞ工場前	27.5	7.8	3700	89	1100	1189	4.6	6.8	11	1200	26	115	
上流	最大値	28.8	8.0	11000	460	560	720	49	88	120	840	6	150
最小値	25.0	8.0	2800	130	220	680	8.6	9.9	19	702	2	40	
平均値	27.6	8.0	5100	226	464	690	24	30	53	743	4	86	
試料数	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	
中流	最大値	31.6	8.0	3000	110	760	841	11	15	23	864	38	114
最小値	25.8	7.9	1300	56	590	646	3.9	6.5	10	662	1	58	
平均値	29.2	7.94	2420	85	632	717	8.3	8.9	17	735	14	88	
試料数	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
下流	最大値	27.5	8.0	3700	85	1100	1189	9.5	20	28	1200	26	175
最小値	17.9	7.8	710	41	670	721	4.6	6.8	11	680	2	99	
平均値	21.8	7.85	1553	64	795	859	7	10	17	841	13	135	
試料数	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	

Table 4 多摩川水系の可川水中におけるヒ素、セレン濃度の分析結果(1991年11月26日採水)

採水地点	水温(°C)		pH	濃度 (ng/l)									
	chl.a	As(III)		As(V)	全無機ヒ素	HWA	DWA	全有機ヒ素	全ヒ素	Se(IV)	Se(VI)	全無機セレン	
1. 奥多摩湖 泰山浮橋	1198	452	191	644	4.8	38	43	687	4	15	19		
2. しだくら橋	917	580	162	742	1.6	38	40	782	4	37	38		
3. 南米川橋	725	31	533	564	3.0	27	30	594	4	17	21		
4. 御岳橋	1147	137	442	580	3.3	21	24	604	6	15	21		
5. 万年橋	1191	144	463	606	3.2	16	19	625	4	13	17		
6. 羽村大橋	2630	24	570	594	6.3	17	23	617	4	20	24		
7. 蟻橋	4477	16	444	460	4.7	14	19	479	12	87	99		
8. 拝島橋	3628	20	304	324	3.8	19	23	347	10	55	65		
9. 立白橋	2272	12	336	350	2.9	32	35	385	27	454	481		
10. 駒戸橋	3313	18	390	409	1.7	38	39	448	36	620	656		
11. 多摩川原橋	3778	24	433	457	8.3	41	49	506	40	1534	1574		
12. 東名多摩川橋	3206	43	514	557	4.5	48	52	609	29	845	874		
13. 新多摩川大橋 (三京)	3162	26	487	513	3.0	32	35	548	26	1530	1556		
14. 多摩川大橋	2505	23	527	550	4.3	49	54	604	38	2114	2152		
15. 太郎橋	2148	47	690	737	5.5	36	41	778	32	222	254		
16. いすず工場前	2890	31	661	692	3.9	45	48	740	60	194	254		
最大値	1198	580	533	742	4.8	38	43	782	6	37	38		
最小値	725	31	162	564	1.6	16	19	594	1	13	17		
平均値	1036	269	358	523	3.2	28	31	658	3.8	19	23		
試料数	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
最大値	4477	24	570	594	6.3	38	39	617	36	620	656		
最小値	2272	12	304	324	1.7	14	19	347	4	20	24		
平均値	3264	18	409	427	3.9	24	28	455	18	247	265		
試料数	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
最大値	3778	47	690	737	8.3	49	54	778	60	2114	2152		
最小値	2148	23	433	513	3.0	36	35	506	26	194	254		
平均値	2948	32	552	584	4.9	42	47	631	38	1073	1111		
試料数	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		

Table 5 多摩川水系の河川水中におけるヒ素、セレン濃度の分析結果(1992年11月19日採水)

採水地点	水温(°C)	濃 度 (ng/l)						全無機セレン	
		全無機ヒ素	HAA	DHAA	全有機ヒ素	全ヒ素	Se(IV)		Se(VI)
1. 多摩湖	13.0	294	15	N.D.	15	309	18	55	73
2. したくら橋	11.0	111	N.D.	N.D.	N.D.	111	9	27	36
3. 西米川橋	11.0	470	N.D.	N.D.	N.D.	470	15	33	48
4. 豊仙橋	13.0	564	0.5	N.D.	N.D.	564	16	29	45
5. 万世橋	13.0	413	N.D.	N.D.	N.D.	413	18	19	37
6. 御岳橋	12.0	505	5	N.D.	5	510	10	35	45
7. 神代橋	13.0	684	8	5	13	697	11	24	35
8. 万年橋	13.0	727	3	N.D.	3	730	19	36	55
9. 下奥多摩橋	13.0	655	4	N.D.	4	659	21	46	67
10. 羽村大橋	12.3	675	5	N.D.	5	680	16	36	52
11. 多摩橋	13.3	576	2	N.D.	2	578	11	112	123
12. 陸橋	13.6	587	3	N.D.	3	590	15	92	107
13. 押通橋	13.5	475	N.D.	1	1	476	15	86	101
14. 多摩大橋	15.0	479	4	6	10	489	37	101	138
15. 立日橋	14.1	655	3	N.D.	3	658	23	88	111
16. 開政橋	14.6	614	N.D.	N.D.	N.D.	614	22	97	119
17. 豊政橋	14.0	480	N.D.	2	2	482	42	49	91
18. 多摩水辺橋	11.5	696	6	N.D.	6	702	27	170	197
19. 多摩川橋	11.5	663	4	N.D.	4	667	27	184	211
20. 風名多摩川橋	15.5	578	3	N.D.	3	581	28	103	131
21. 二子橋	15.0	597	3	N.D.	3	600	25	141	166
22. 新多摩川大橋(三京)	16.0	560	11	N.D.	11	571	44	194	238
23. 丸子橋	17.0	512	6	N.D.	6	518	50	209	259
24. 多摩川大橋	16.0	732	8	N.D.	8	740	31	178	209
25. 六郷橋	15.0	707	6	N.D.	6	713	32	220	252
26. 大師橋	15.0	715	7	N.D.	7	722	18	227	245
27. いすず工場前	15.5	1235	14	N.D.	14	1249	58	544	602
最大値	17.0	1235	15	6	15	1249	58	544	602
最小値	11.0	111	0.5	1	1	111	9	19	35
平均値	13.7	593	6	4	6	598	24	116	140
試験回数	28.0	28	22	4	23	28	24	28	28

Table 6 多摩川の丸子橋地点において採取した河川水中における月別のヒ素、セレン濃度の分析結果 (1992年4月~12月)

採水日	水温 (°C)	濃 度 (ng/l)							
		全無機ヒ素	HMAA	DMAA	全有機ヒ素	全ヒ素	Se(IV)	Se(VI)	全無機セレン
4/21		272	26	6	32	304	38	701	739
5/25		302	14	2	16	318	42	163	205
6/22		944	5	7	12	956	17	158	175
7/28		1124	7	3	10	1134	45	998	1043
8/26	27.5	1058	12	13	25	1083	31	212	243
9/30	21	737	N.D.	N.D.	N.D.	737	26	241	267
10/26		910	2	6	8	918	62	416	478
11/19	17	512	6	N.D.	6	518	50	209	259
12/21	18	1092	9	N.D.	9	1101			
最大値	27.5	1124	26	13	32	1134	62	998	1043
最小値	17	272	2	2	6	304	17	158	175
平均値	21	772	10	6	15	785	39	387	426
試料数	4	9	8	6	8	9	8	8	8

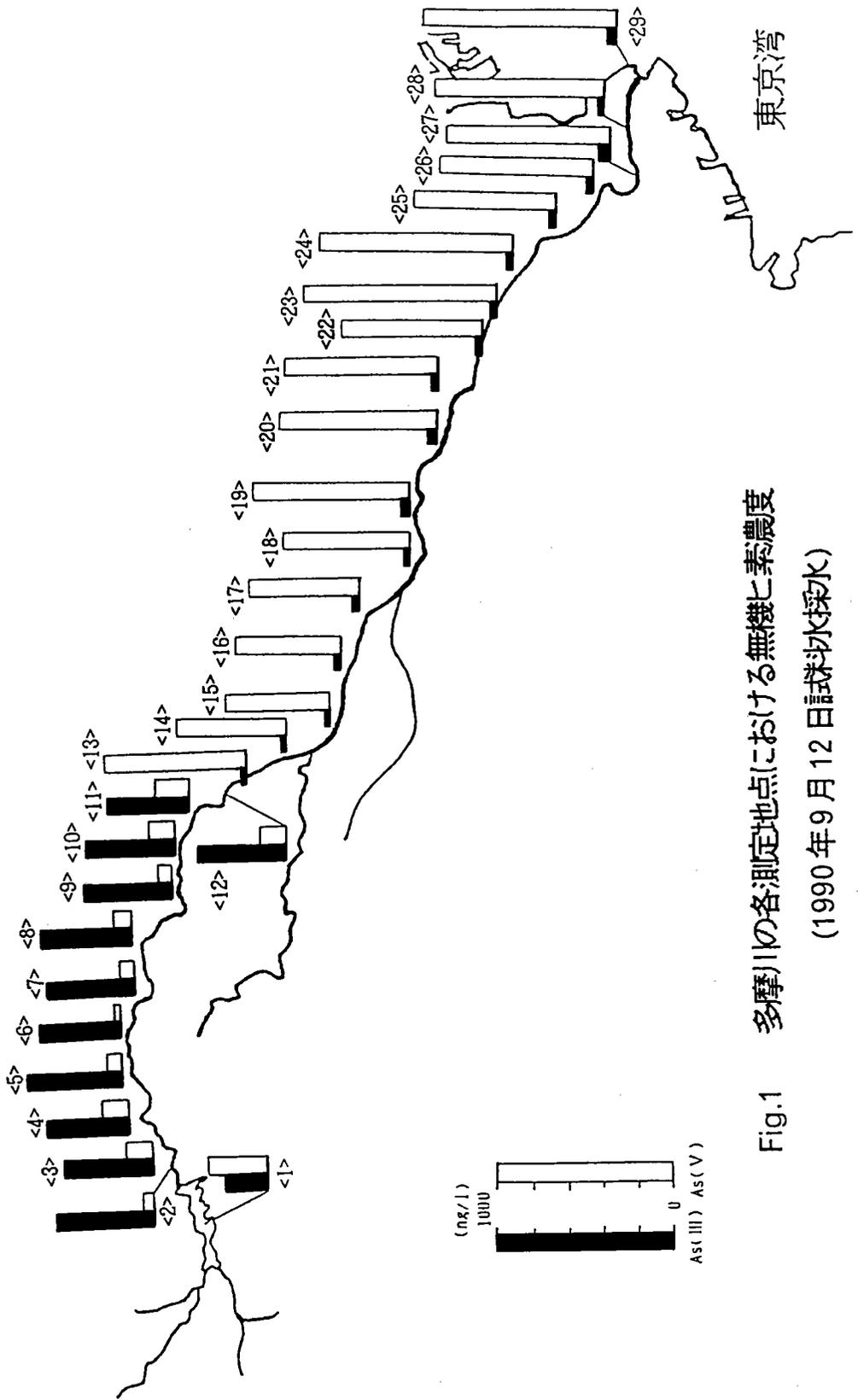


Fig.1 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1990年9月12日試水採水)

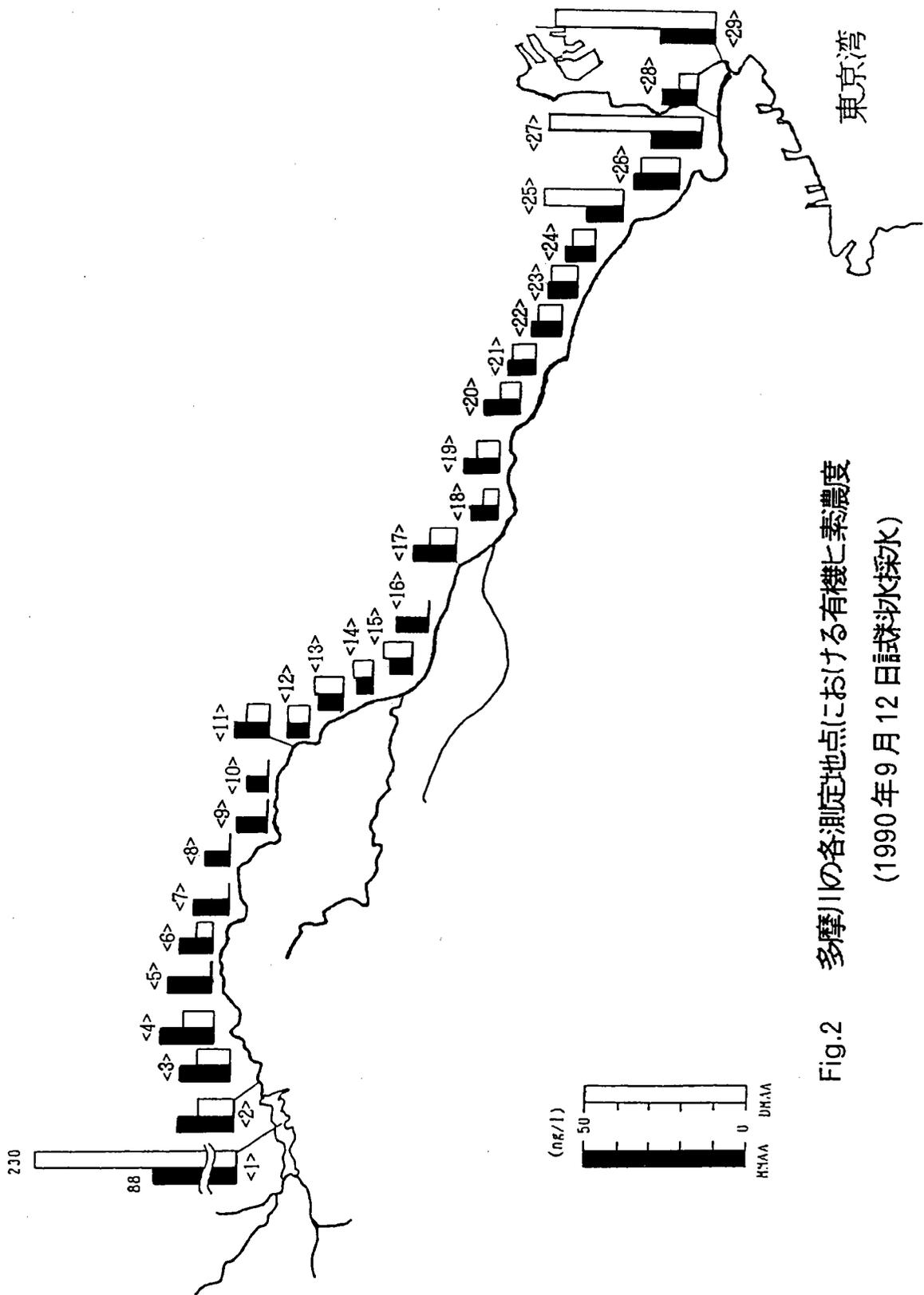


Fig.2 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1990年9月12日試水採水)

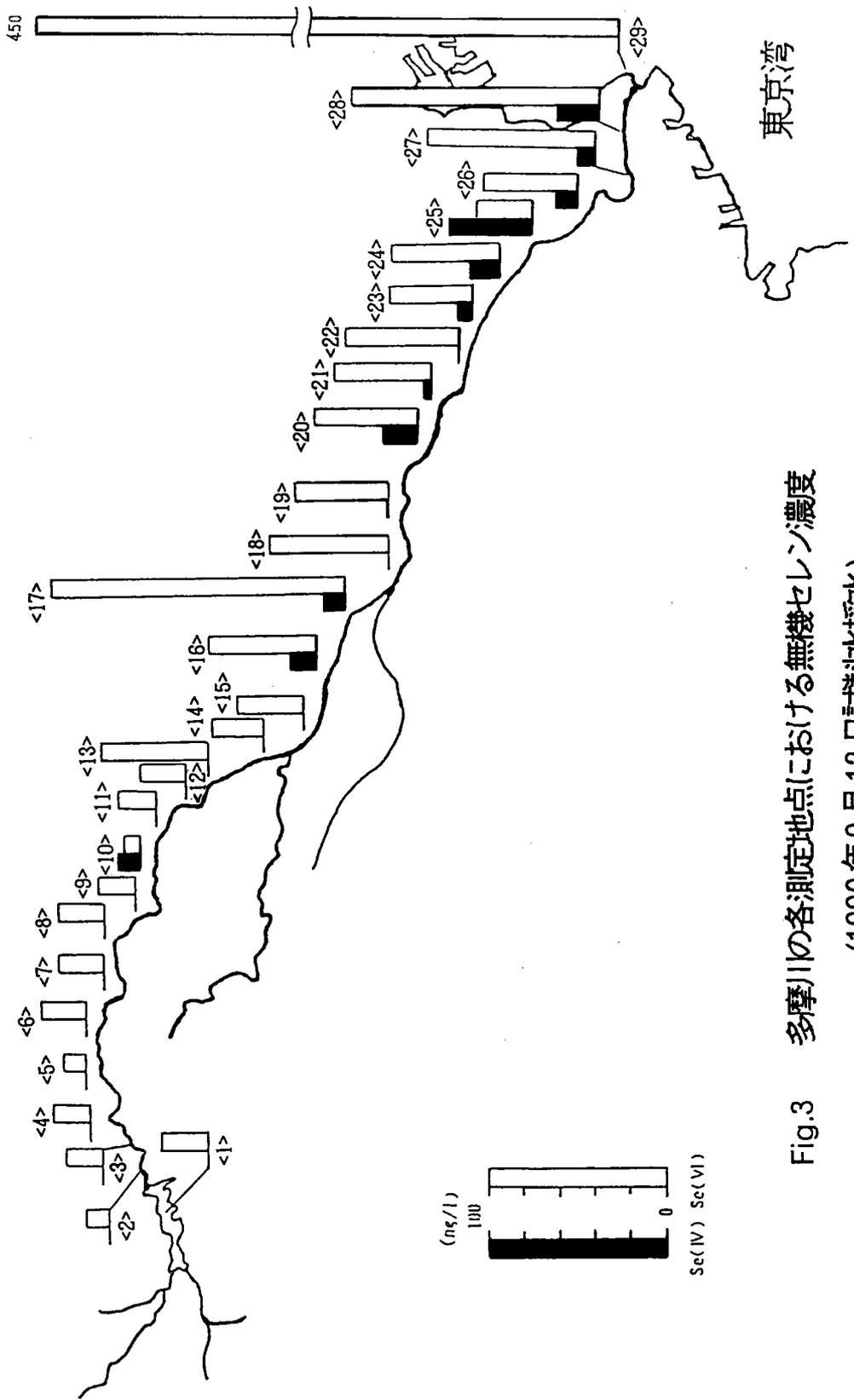


Fig.3 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1990年9月12日試水採水)

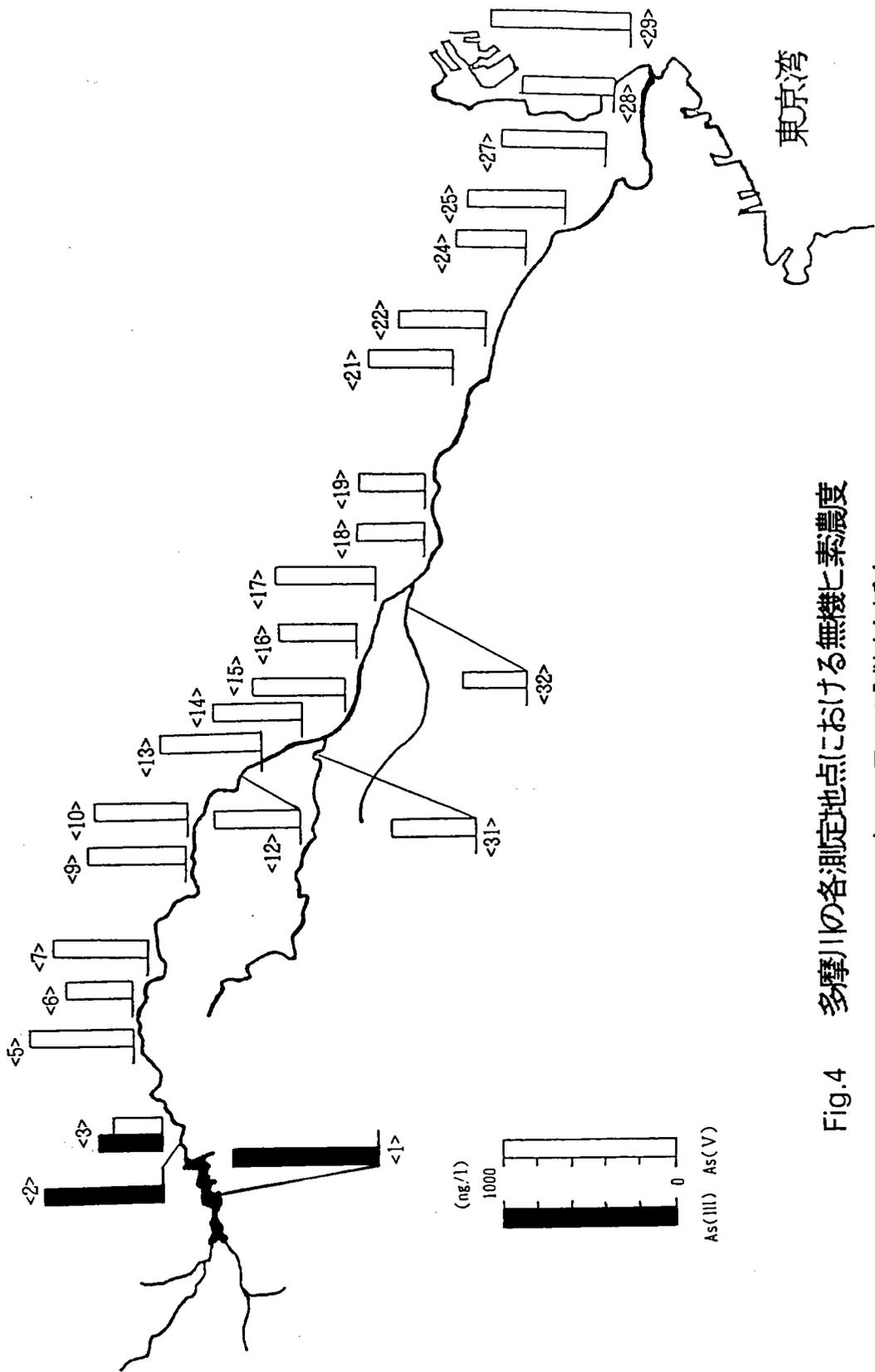


Fig.4 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1990年12月5日試料採取)

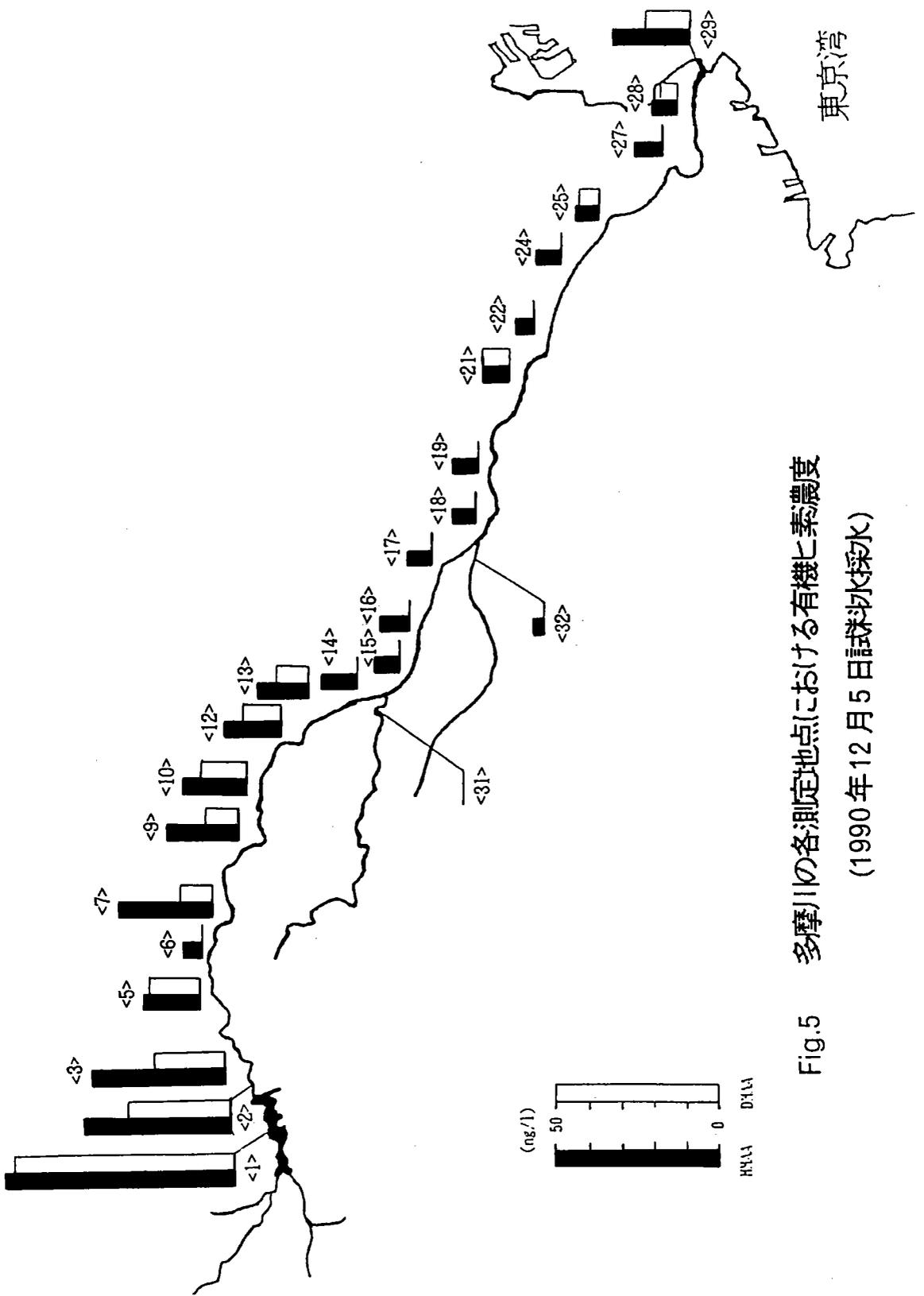


Fig.5 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1990年12月5日試採水)

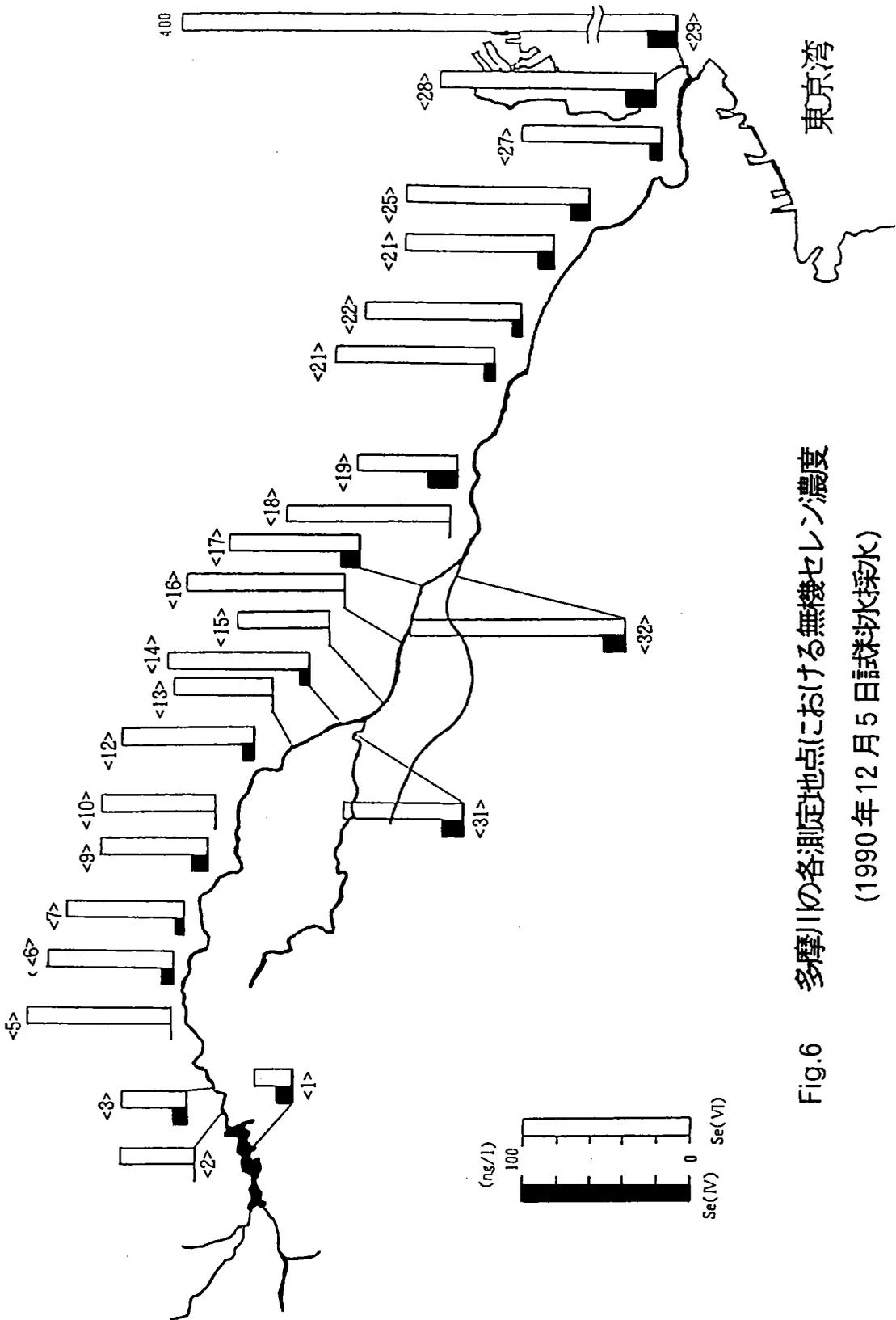


Fig.6 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度

(1990年12月5日試水採水)

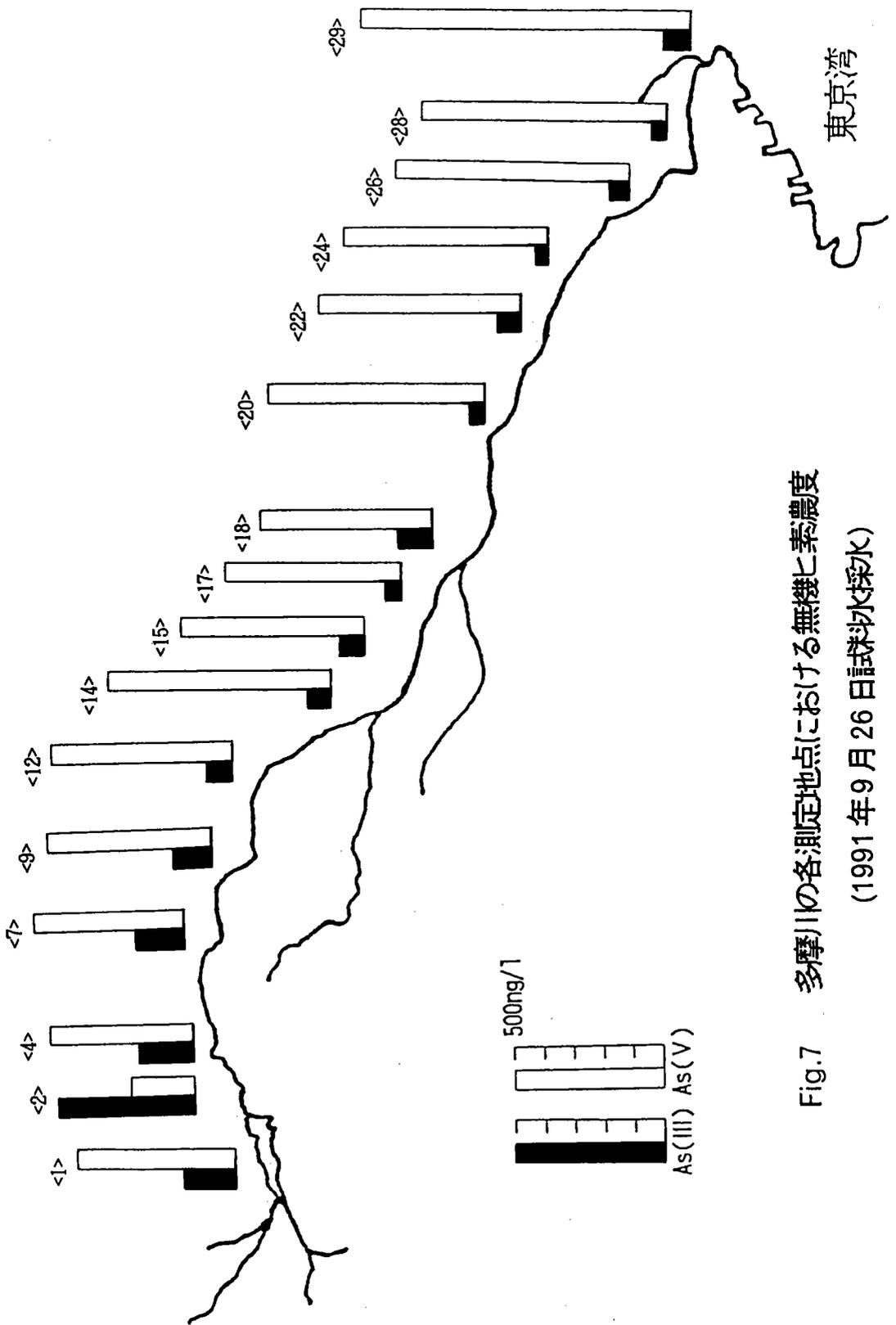


Fig.7 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1991年9月26日試水採水)

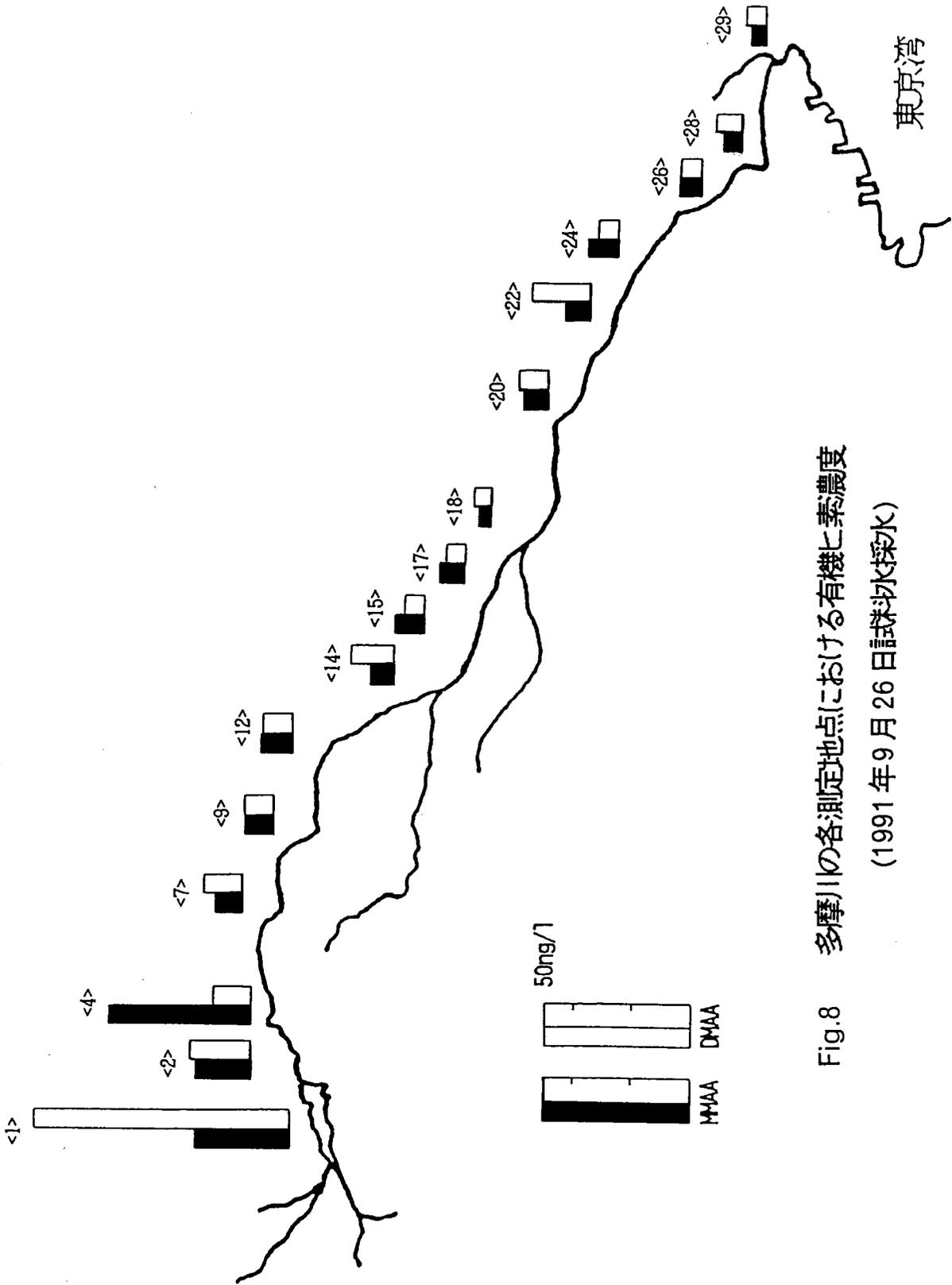


Fig.8 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1991年9月26日試水採取)

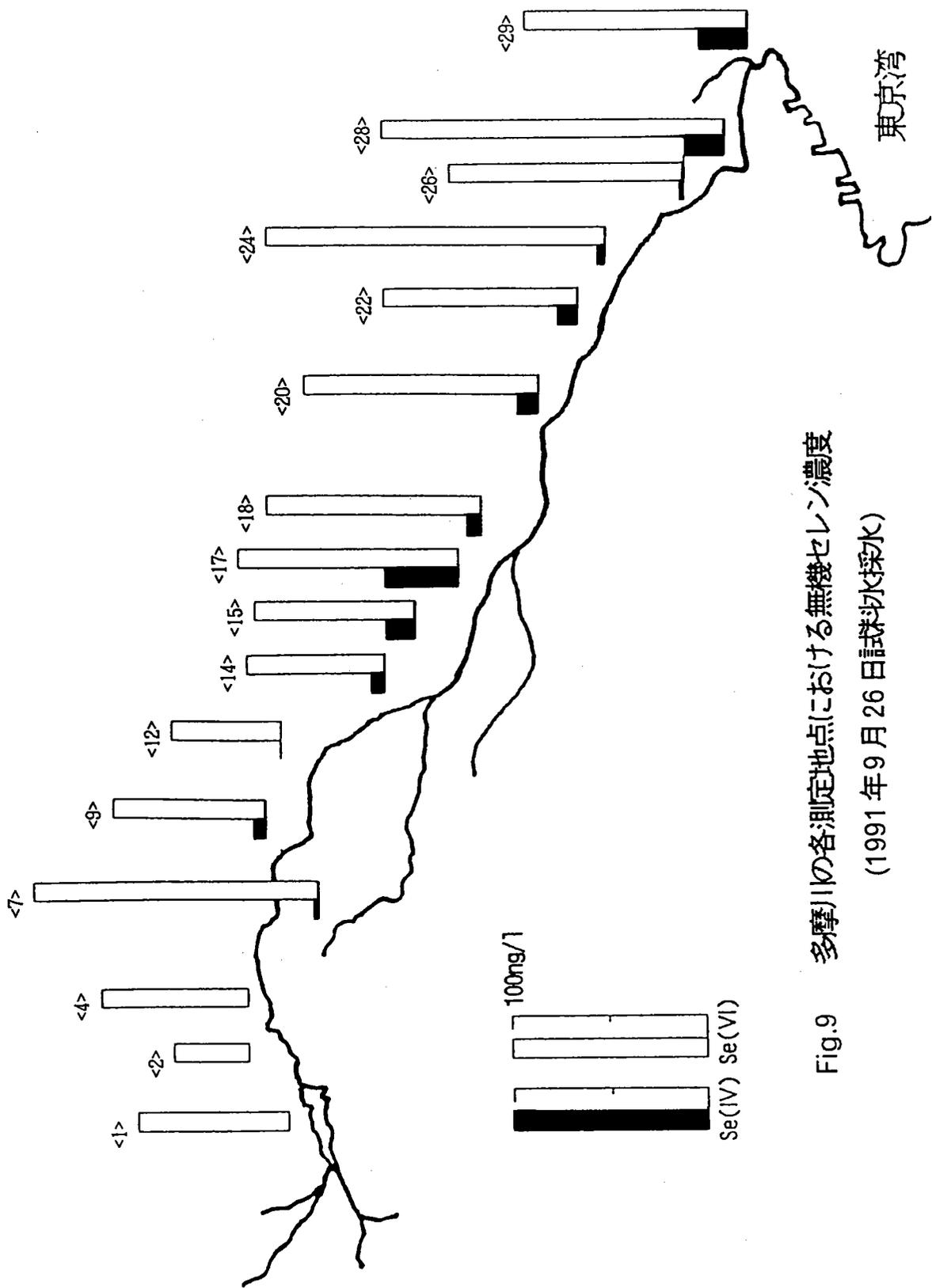


Fig.9 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1991年9月26日試水採水)

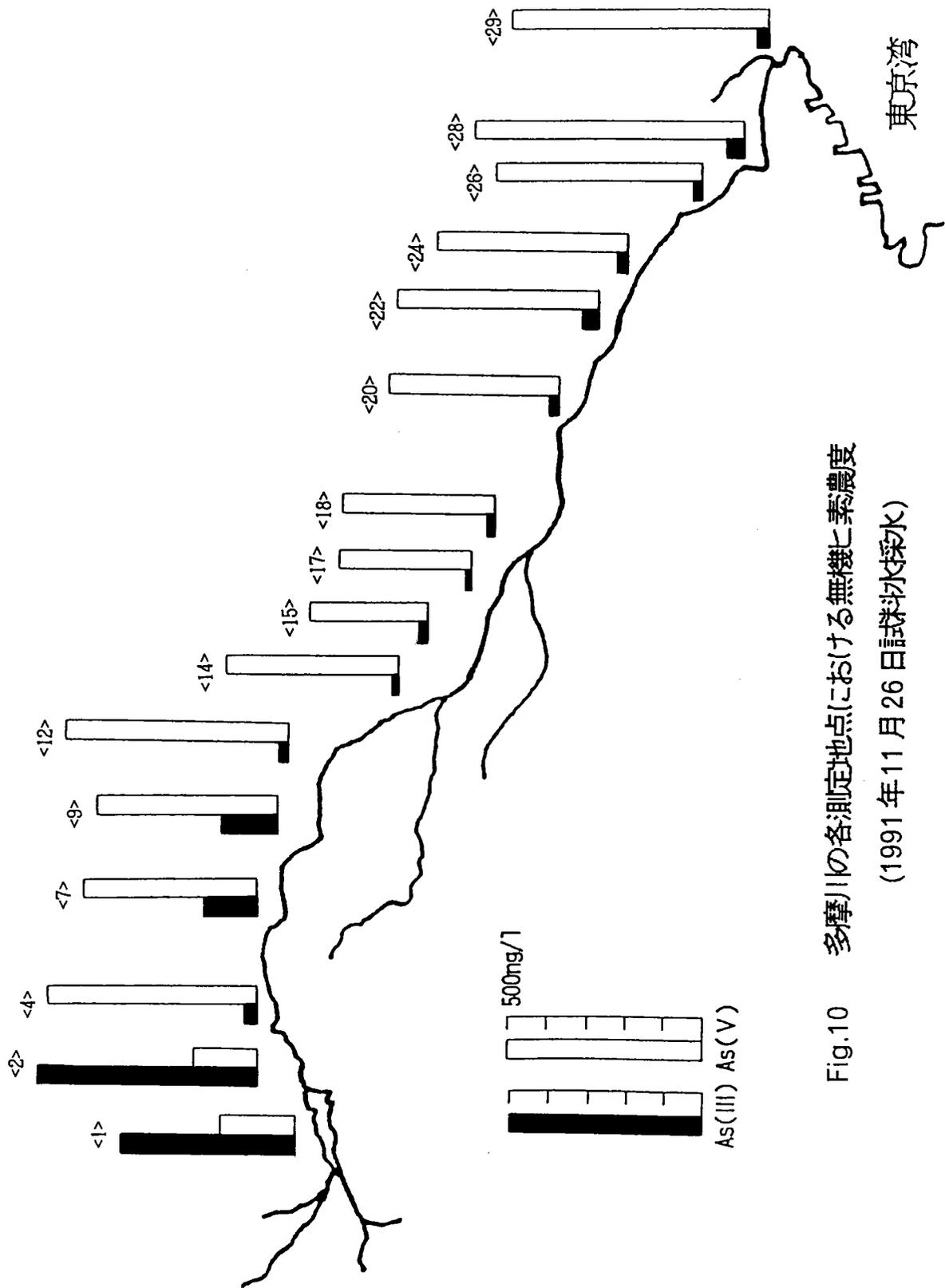


Fig.10 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1991年11月26日試料採取)

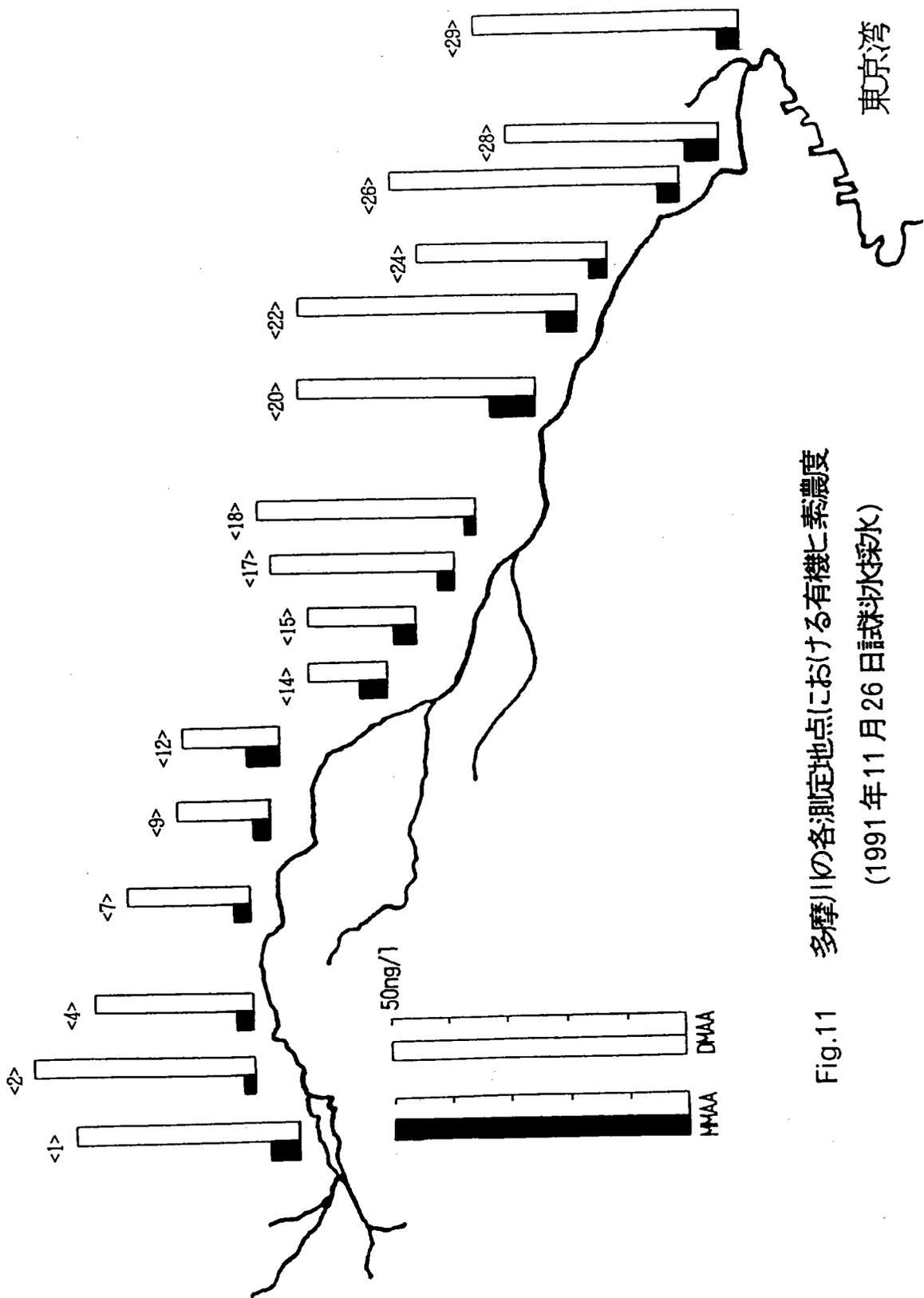


Fig.11 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1991年11月26日試水採水)

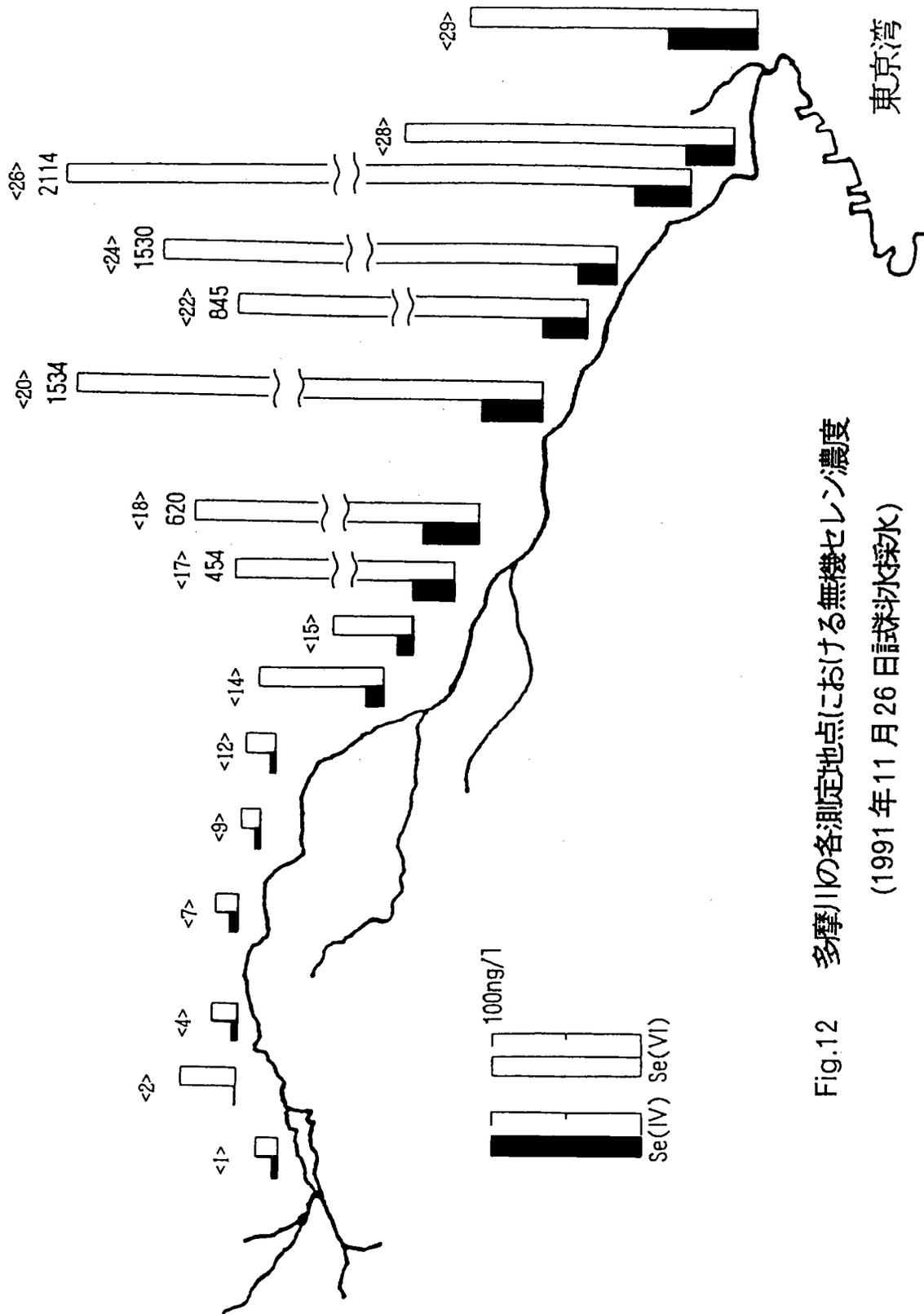


Fig.12 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1991年11月26日試料水採水)

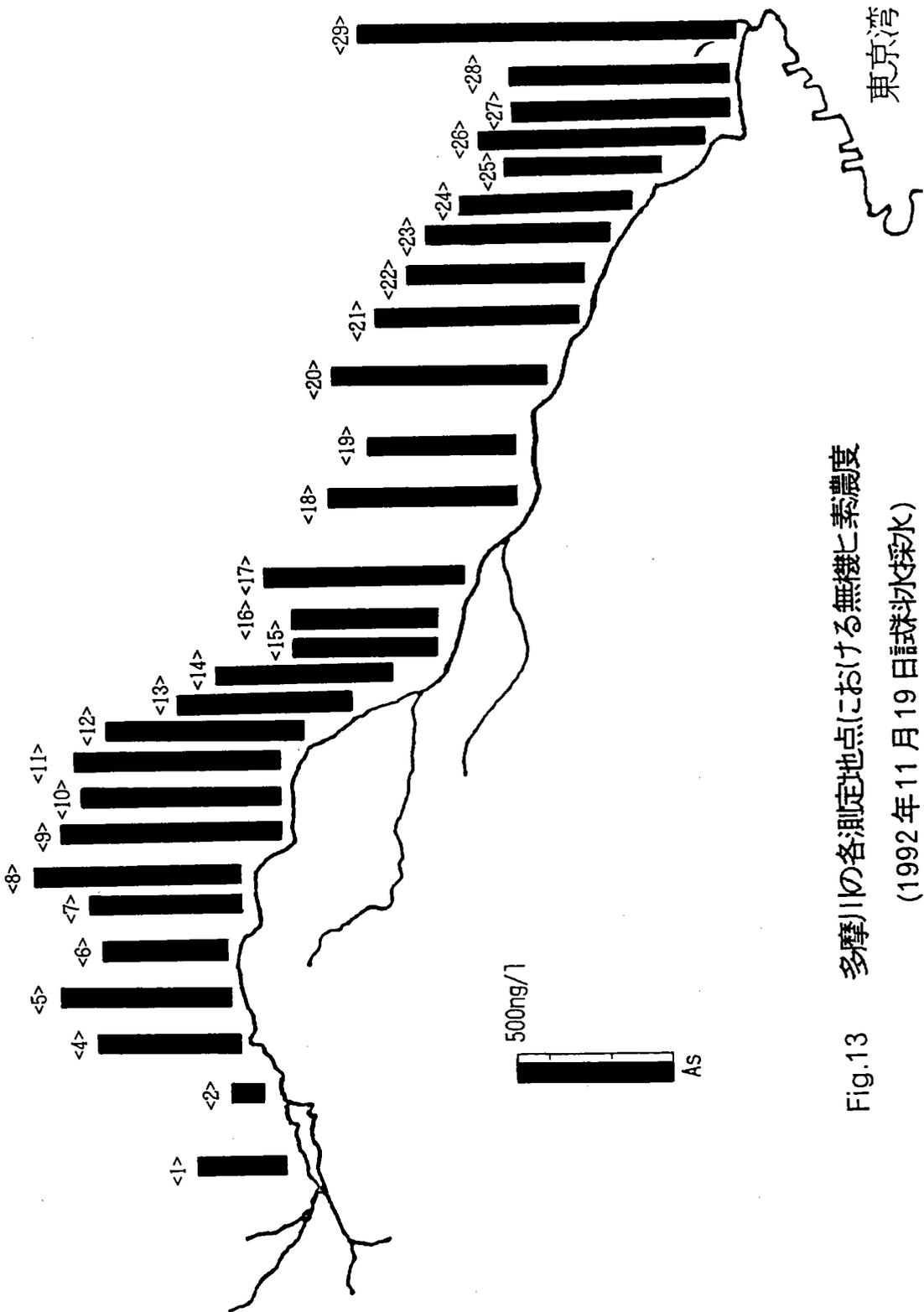


Fig.13 多摩川の各測定地点における無機ヒ素濃度  
(1992年11月19日試水採水)

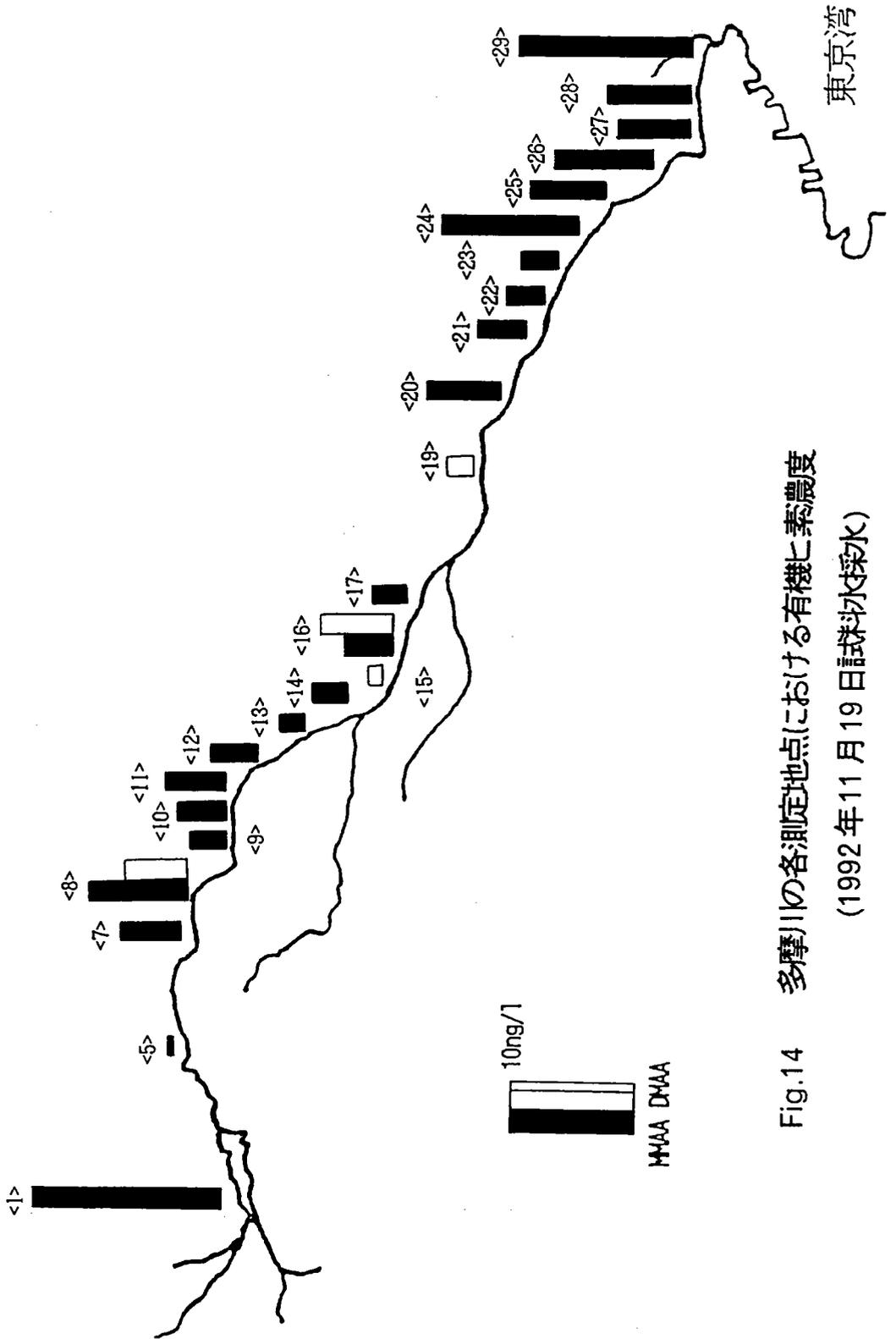


Fig.14 多摩川の各測定地点における有機ヒ素濃度  
(1992年11月19日試料採取)

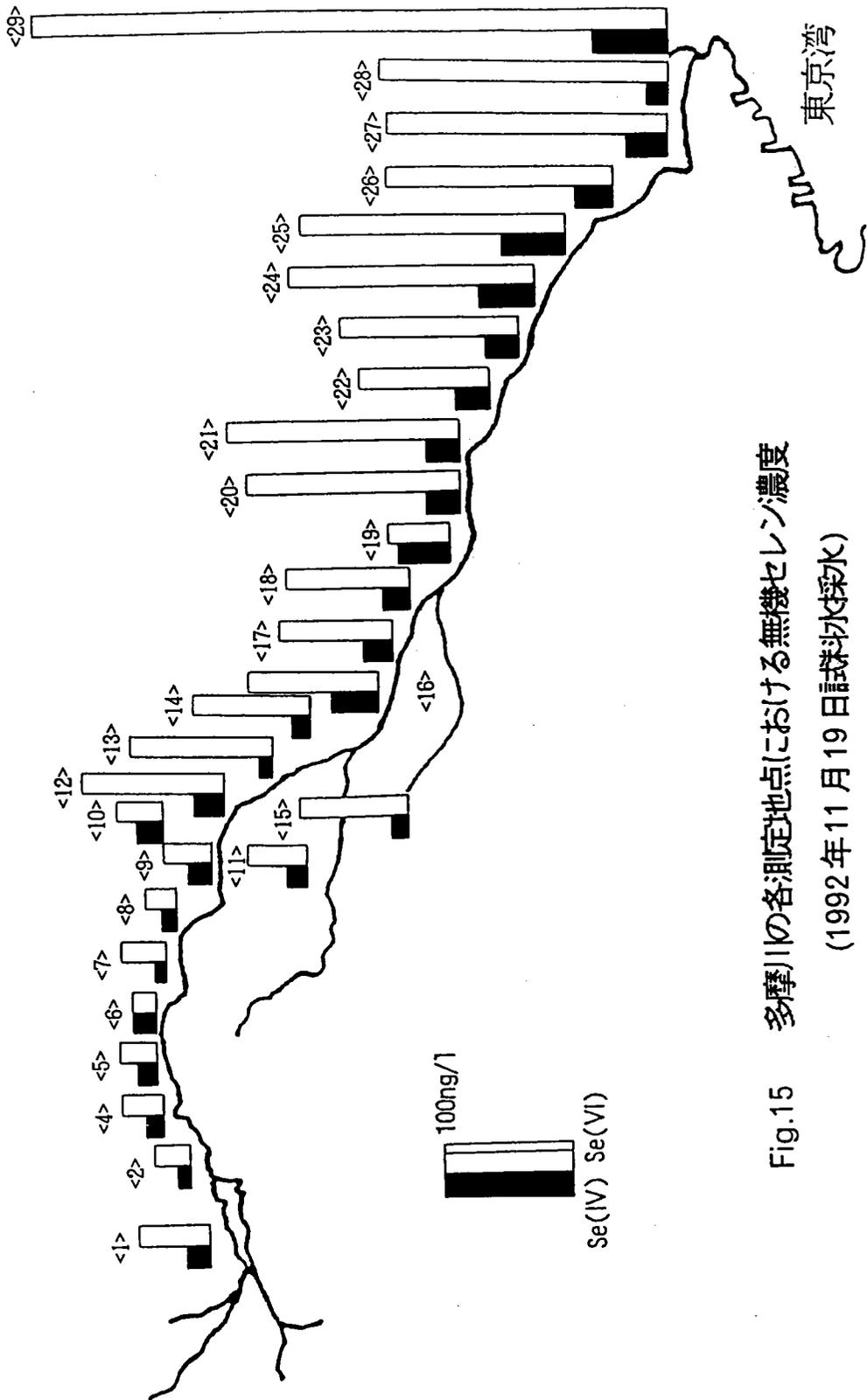


Fig.15 多摩川の各測定地点における無機セレン濃度  
(1992年11月19日試水採取)