

多摩川中流域における微量元素の概況調査

(令和3年度 東京都環境科学研究所 公開研究発表会)

(環境リスク研究科 研究員) 山崎正夫

研究の背景・目的

●都市域を流れ、人為的影響を受けていると考えられる多摩川中流域の微量元素類については、過去(1996-7)にも調査を試みているが、それ以来約25年が経過した。そこで、現在(2020)の多摩川中流域における微量元素類の現状を明らかにし、

- ①現在の濃度分布から、元素や流入ごとの特徴を探ること
- ②過去に調査した元素は、現在との差異を検討すること
- ③微量元素類のキレート樹脂による濃縮法を試みること

等を目的として調査を行ったので報告する。

調査方法(その1) 調査地点(13地点)の概略

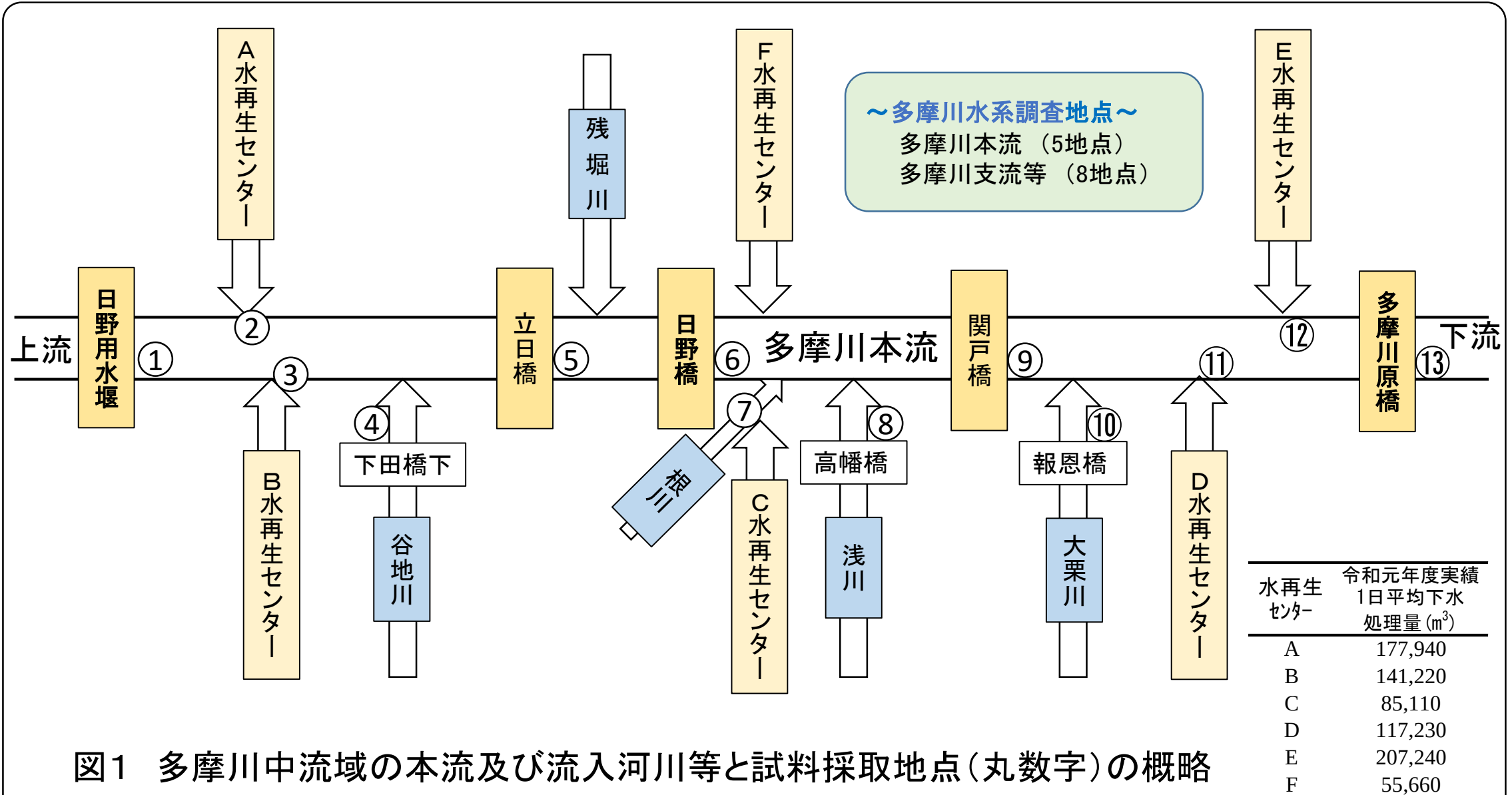


図1 多摩川中流域の本流及び流入河川等と試料採取地点(丸数字)の概略

調査方法(その2) 分析対象元素(全51種)

- ・環境基準項目(7種): B(ほう素), Cd(カドミウム), Cr(クロム), Pb(鉛), Zn(亜鉛),
As (ひ素), Se(セレン)
- ・要監視項目(5種): Mn(マンガン), Mo(モリブデン), Ni(ニッケル), Sb(アンチモン), U(ウラン)
- ・要調査項目(7種): Ba(バリウム), Co(コバルト), Cu(銅), V(バナジウム), Ag(銀),
Ce(セリウム), Zr(ジルコニウム)
- ・上記以外の元素(32種):
Al, Ca, K, Mg, Na, Cs, Ga, Ge, P, Rb, Sn, Sr, Fe, Li, Si, Ti, W, Dy, Er, Eu, Gd,
Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb, Y (元素の名称は、表1、表2を参照)

黒字: 1996-7年に測定した元素(18種)

青字: 新規測定追加分 (SPEX社XSTC-622STD) 35元素混合(黒字含む)

赤字: 新規測定追加分 (SPEX社XSTC-1STD) 希土類16元素混合

調査方法(その3) 「分析手順」と「水試料の取り扱い」

(流れ図-1) 公定法に基づいた分析例

採水

↓

硝酸添加(水1Lに対し10mL)

|(金属水酸化物などの溶解)

↓

加熱処理

| ホットプレート上で穏やかに煮沸15分

| (懸濁物に含まれる元素の溶解)

| (分解しやすい有機物の分解)

↓

ろ過(又は上澄みの採取)

| 孔径 $0.45\mu\text{m}$ のろ紙

| (懸濁物除去→測定器の目詰まり防止)

↓

ICP-MS測定(多元素同時分析)

検量線濃度範囲: $0.02\sim 100\mu\text{g/L}$

●公定法では、水試料中の懸濁物と溶液に溶けている成分の総量で水質を評価するため、採取した水はろ過せず、懸濁物も含めて分析する。(人が環境水を飲用した場合の影響を想定しているから)

●各元素は試料ごとに適切な濃度範囲の検量線を作成し定量した。検量線最高濃度を超過した場合は外挿法で定量した。



写真1 ICP-MS(誘導結合プラズマ-質量分析計)の外観例

結果(その1)：多摩川中流域における元素濃度

表1 多摩川中流域の水質分析結果

河川等		多摩川 日野用水堰	Aセンター 合流点	Bセンター 合流点	谷地川 下田橋下	多摩川 立日橋	多摩川 日野橋	Cセンター 合流点	浅川 高幡橋	多摩川 関戸橋	大栗川 報恩橋	Dセンター 合流点	Eセンター 合流点	多摩川 多摩川原橋
採取日		2020/5/29	2020/5/29	2020/5/29	2020/5/29	2020/5/29	2020/5/29	2020/5/29	2020/5/26	2020/5/26	2020/5/26	2020/5/26	2020/5/26	2020/5/26
SS(mg/L)		3.8	1.5	0.8	2.0	2.3	2.7	8.0	2.4	2.1	4.2	1.2	2.2	2.6
族	元素	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
1	1A_アルカリ金属													
2	リチウム(Li)	0.16	1.8	22	0.54	2.7	2.6	0.28	0.33	1.6	2.3	1.9	1.6	1.5
3	ナトリウム(Na)	4800	55000	130000	13000	27000	27000	5900	13000	22000	19000	45000	44000	29000
2	カリウム(K)	1000	9500	57000	1900	8600	8300	1100	2400	6100	2100	11000	8900	7000
4	ルビジウム(Rb)	0.44	6.8	69	0.79	9.2	8.7	0.58	0.59	5.4	1.1	8.1	6.3	5.0
5	セシウム(Cs)	0.02	0.04	4.7	<0.02	0.50	0.50	0.04	<0.02	0.22	<0.02	0.05	0.04	0.13
6	2A_アルカリ土類													
7	マグネシウム(Mg)	1900	3600	3100	6300	2300	2400	2300	5100	3200	10000	3700	3800	3600
7	カルシウム(Ca)	3800	4300	4500	5800	4000	4000	3700	4100	4200	6900	4400	4500	4500
8	ストロンチウム(Sr)	73	88	84	120	77	78	69	87	82	150	76	88	89
9	バリウム(Ba)	7.1	4.8	10	6.3	7.7	7.7	7.1	4.8	7.7	6.0	5.6	9.5	9.8
10	3A_希土類													
11	スカンジウム(Sc)	0.07	0.06	0.07	0.08	0.08	0.06	0.07	0.08	0.05	0.08	0.06	0.06	0.07
11	イットリウム(Y)	0.06	<0.02	<0.02	0.04	0.05	0.06	0.12	0.05	0.05	0.06	<0.02	<0.02	0.06
12	3A_ランタノイド													
13	ランタン(La)	0.06	0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.04	0.10	0.02	0.03	0.02	<0.02	<0.02	0.03
13	セリウム(Ce)	0.15	0.07	0.03	0.09	0.10	0.12	0.25	0.06	0.27	0.08	0.04	0.03	0.11
14	プラセオジム(Pr)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
15	ネオジム(Nd)	0.09	<0.02	<0.02	0.04	0.06	0.06	0.15	0.03	0.05	0.04	<0.02	<0.02	0.06
16	サマリウム(Sm)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
17	ユーロピウム(Eu)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
18	ガドリニウム(Gd)	<0.02	0.09	0.11	<0.02	0.04	0.04	0.03	<0.02	0.02	<0.02	0.08	0.10	0.04
19	テルビウム(Tb)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
20	ジスプロシウム(Dy)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
21	ホルミウム(Ho)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
22	エルビウム(Er)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
23	ツリウム(Tm)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
24	イットルビウム(Yb)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
25	ルテチウム(Lu)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
26	3A_アクチノイド													
26	ウラン(U)	0.03	<0.02	<0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	<0.02	0.02	0.11	<0.02	<0.02	<0.02
27	4A_チタン族													
27	チタン(Ti)	3.8	0.72	0.65	2.2	2.8	3.0	12	1.2	16	3.8	1.5	1.3	2.6
28	ジルコニウム(Zr)	0.37	0.55	0.63	0.42	0.56	0.53	0.39	0.28	0.35	0.28	0.48	0.53	0.45
29	5A_土酸金属													
29	バナジウム(V)	0.84	0.64	0.50	1.9	0.79	0.81	1.5	1.8	1.1	2.6	0.61	0.56	1.2
30	6A_クロム族													
30	クロム(Cr)	0.16	0.27	0.16	0.22	0.16	0.17	0.28	0.24	0.17	0.45	0.21	0.14	0.23
31	モリブデン(Mo)	0.46	1.1	2.0	0.59	0.75	0.75	0.46	0.55	0.70	0.81	0.67	1.1	1.0
32	タングステン(W)	0.10	0.59	0.69	0.11	0.22	0.22	0.09	0.05	0.11	0.07	<0.02	<0.02	0.08
33	7_マンガン族													
33	マンガン(Mn)	10	19	25	7.9	8.3	9.4	9.6	1.6	6.3	12	27	10	7.4
34	8_鉄族													
34	鉄(Fe)	57	69	42	34	44	52	120	19	36	74	39	16	43
35	コバルト(Co)	0.04	0.35	0.38	0.07	0.11	0.12	0.12	0.09	0.10	0.08	0.14	0.09	0.12
36	ニッケル(Ni)	0.06	5.6	2.5	0.22	1.2	1.2	0.11	<0.02	0.73	0.05	0.71	4.6	1.2
37	1B_銅族													
37	銅(Cu)	0.63	4.2	2.8	1.3	1.5	1.4	1.5	1.3	1.7	1.4	8.0	4.0	2.7
38	銀(Ag)	<0.02	0.03	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	0.06	<0.02	0.03	0.03	<0.02	<0.02	<0.02
39	2B_Zn族													
39	亜鉛(Zn)	1.6	25	33	3.3	11	8.2	4.8	2.2	6.0	4.0	28	31	10
40	カドミウム(Cd)	<0.02	0.03	0.04	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04	0.05	0.11
41	3B_アルミニウム族													
41	ホウ素(B)	43	120	86	65	60	67	62	58	66	140	120	75	73
42	アルミニウム(Al)	90	20	17	45	67	66	220	36	48	65	21	25	58
43	ガリウム(Ga)	0.03	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.03	0.07	<0.02	<0.02	0.06	<0.02	<0.02	0.02
44	4B_炭素族													
44	ケイ素(Si)	5000	8900	6600	5700	5800	5800	5500	7800	6400	9700	7100	7900	7000
45	ゲルマニウム(Ge)	<0.02	0.07	0.04	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03
46	錫(Sn)	0.04	0.16	0.13	0.03	0.06	0.05	0.06	0.03	0.04	0.03	0.11	0.14	0.05
47	鉛(Pb)	0.52	0.56	0.55	2.0	0.51	1.6	0.88	0.22	0.63	0.84	0.59	0.78	1.1
48	5B_窒素族													
48	リン(P)	16	430	810	20	170	170	54	130	170	26	650	1300	330
49	ヒ素(As)	0.55	0.38	0.38	0.18	0.50	0.52	0.61	0.36	0.50	0.56	0.37	0.61	0.62
50	アンチモン(Sb)	0.15	0.27	0.23	0.84	0.22	0.18	0.16	0.55	0.48	0.26	0.22	0.20	0.24
51	6B_酸素族													
51	セレン(Se)	0.03	0.18	0.35	0.07	0.03	0.05	0.03	0.27	0.05	0.20	0.10	0.24	0.18

結果の概要

● 検量線用標準液の最高濃度(100 μg/L)を上回った元素は複数見られた(Na(ナトリウム), K(カリウム), Mg(マグネシウム), Ca(カルシウム), Si(ケイ素), 及びP(りん)等、黄色の網掛け)が、環境基準項目や要監視項目ではそれぞれ基準値や指針値を超える濃度は見られなかった。

● 下水道局によれば多摩地域の水再生センターからの放流水中P(りん)の平均濃度は令和元年度実績で0.8mg/Lと報告されており¹⁾、本調査のA、B、D、Eセンターの平均値790 μg/L(=0.79mg/L)とほぼ同レベルであった。(Cセンター処理水は、明らかに根川河水が混入していたため計算から除外した。)

● Si(ケイ素)については井上・赤木²⁾により日野用水堰とAセンターの濃度が報告されており、それぞれ2004年の平均値として6.09及び9.95mg/Lであった。(本調査では5.0及び8.9mg/L、表1)

● 検量線用標準液の最低濃度(0.02 μg/L)を下回る元素として希土類元素、Ag(銀), Ga(ガリウム), Ge(ゲルマニウム)等、多数存在した(灰色の網掛け)。

● 希土類元素等、低濃度であった元素類については、測定値の信頼性を高めるために、何らかの濃縮処理法の適用が望まれる。

● 希土類元素の一つであるGd(ガドリニウム)は、医療のMRI検査における造影剤として用いられている元素である。人に対する毒性の強いことも知られており、注目される。

● 元素の濃度分布等については次ページ以降に示す。

参考文献

- 1) 東京都下水道局：東京都の下水道2020, p.9
- 2) 井上ら：地球化学 vol.40, pp.137-145(2006)

：0.02 μg/L未満

：100 μg/L以上

結果(その2)：多摩川中流域における元素濃度分布

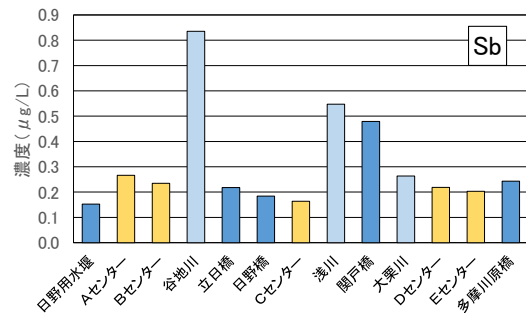


図2 谷地川で濃度の高かった元素 (Sb,Pb)

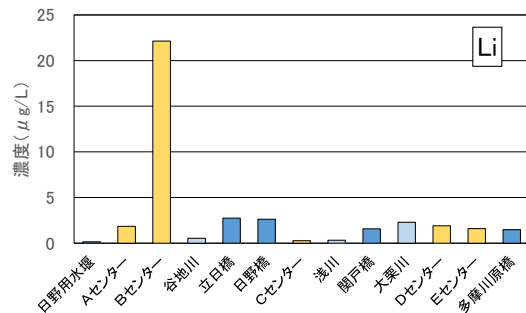


図5 Bセンター合流点で濃度の高かった元素 (Li,Na,K,Rb,Cs,Se,Sr,Mo)

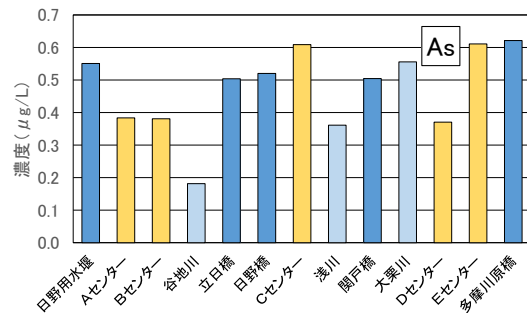


図8 地点間の濃度差が小さかった元素 (As,Sc,Ba)

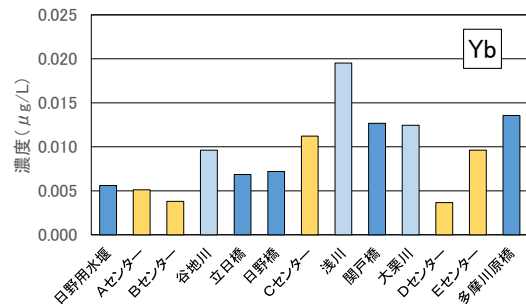


図3 浅川で濃度の高かった元素 (Yb,Tm,Lu)

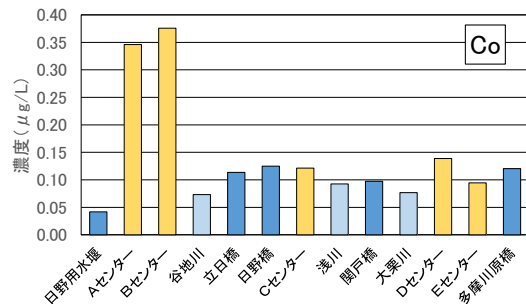


図6 A及びBセンター合流点で濃度の高かった元素 (Co,W)

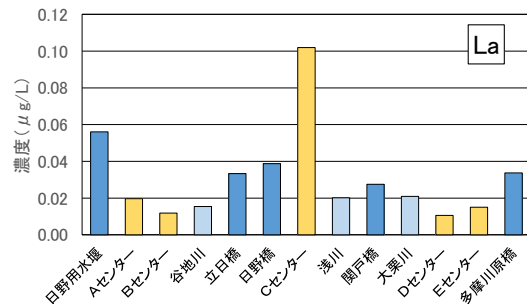


図9 Cセンター放流水+根川で濃度の高かった元素 (La,Al,Fe,Ga,Y,Pr,Nd,Sm,Eu,Tb,Dy,Ho,Er)

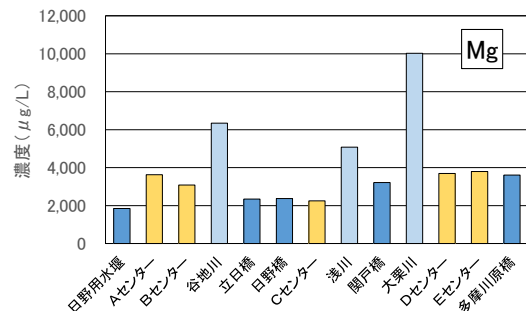


図4 大栗川で濃度の高かった元素 (Mg,V,U)

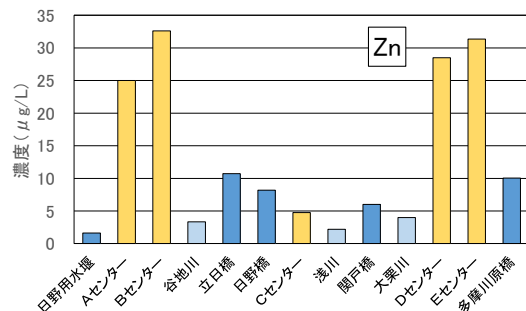


図7 A・B・D・Eセンター合流点で濃度の高かった元素 (Zn,P,Mn,Ni,Cu,Ge,Sn,Gd)

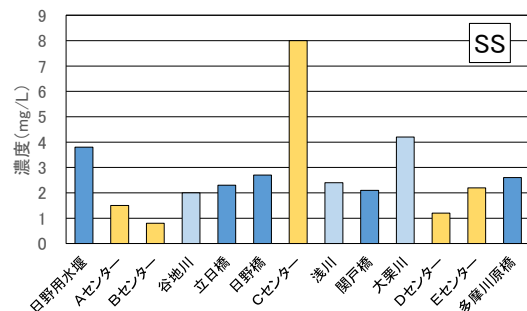


図10 水試料の懸濁物質 (SS) 濃度



●結果

採取地点の違いや元素の種類により、元素濃度は大きく異なり、分布パターンは概ね左図のように分類された。

●考察

① アルカリ金属は、Bセンター合流点で突出していた。塩類を多量に使用する事業所がこのセンターの処理区内に存在する可能性が考えられる。(図5参照)

② Zn(亜鉛)、Ni(ニッケル)、Cu(銅)などは水再生センター合流点の水中に多く含まれる実態が見られ、流入地点以降の河川水中濃度を押し上げる要因の一つと推測された。(図6-7参照)

③ 希土類元素やFe(鉄)、Al(アルミニウム)等はSS(懸濁物)との相関が高く、濃度値の評価にはSSについての配慮も必要であることを示唆している。Cセンター合流点では水深が足首程度と浅く、採取時に底質を巻き上げが見られた。同時に、根川の水との混合も生じていた。(図9, 10参照)

図2～10 分析結果の概要(濃度分布パターン)2020年試料

結果(その3) : 多摩川本流における元素濃度比の変化(2020)

表2 多摩川本流3地点(日野用水堰、日野橋、多摩川原橋)における元素濃度比の変化

族	元素	日野橋/ 日野用水堰	多摩川原橋/ 日野橋	多摩川原橋/ 日野用水堰
1A_アルカリ金属	リチウム(Li)	16	0.6	9.1
	ナトリウム(Na)	5.5	1.1	6.0
	カリウム(K)	8.2	0.8	6.9
	ルビジウム(Rb)	20	0.6	11
	セシウム (Cs)	25	0.3	6.6
2A_アルカリ土類	マグネシウム(Mg)	1.3	1.5	1.9
	カルシウム(Ca)	1.1	1.1	1.2
	ストロンチウム(Sr)	1.5	1.0	1.5
	バリウム(Ba)	1.1	1.3	1.4
	スカンジウム(Sc)	0.9	1.1	1.0
3A_希土類	イットリウム(Y)	0.9	1.0	0.9
	ランタン(La)	0.7	0.9	0.6
3A_ランタノイド	セリウム(Ce)	0.8	0.9	0.7
	プロセオジム(Pr)	0.7	1.1	0.8
	ネオジム(Nd)	0.8	0.7	0.5
	サマリウム(Sm)	0.5	1.0	0.5
	ユーロピウム(Eu)	0.8	1.3	1.0
	ガドリニウム(Gd)	3.0	1.1	3.3
	テルビウム(Tb)	0.7	1.1	0.7
	ジスプロシウム(Dy)	0.8	1.2	0.9
	ホルミウム(Ho)	0.8	1.1	0.8
	エルビウム(Er)	1.1	1.2	1.4
	ツリウム(Tm)	2.0	0.9	1.9
	イッテルビウム(Yb)	1.3	1.9	2.4
	ルテチウム(Lu)	1.0	2.6	2.7

族	元素	日野橋/ 日野用水堰	多摩川原橋/ 日野橋	多摩川原橋/ 日野用水堰
3A_アクチノイド	ウラン(U)	0.8	0.7	0.6
4A_チタン族	チタン(Ti)	0.8	0.9	0.7
	ジルコニウム(Zr)	1.4	0.8	1.2
5A_土酸金属	バナジウム(V)	1.0	1.5	1.4
6A_クロム族	クロム(Cr)	1.1	1.3	1.5
	モリブデン(Mo)	1.6	1.4	2.2
	タングステン(W)	2.2	0.4	0.8
7_マンガン族	マンガン(Mn)	0.9	0.8	0.7
8_鉄族	鉄(Fe)	0.9	0.8	0.8
	コバルト(Co)	3.0	1.0	2.9
	ニッケル(Ni)	19	1.0	20
1B_銅族	銅(Cu)	2.8	2.2	6.2
	銀(Ag)	1.8	1.9	3.4
2B_亜鉛族	亜鉛(Zn)	5.0	1.2	6.2
	カドミウム(Cd)	2.9	2.6	7.5
3B_アルミニウム族	硼素(B)	1.5	1.1	1.7
	アルミニウム(Al)	0.7	0.9	0.6
	ガリウム(Ga)	0.9	0.8	0.7
4B_炭素族	ケイ素(Si)	1.2	1.2	1.4
	ゲルマニウム(Ge)	1.8	1.9	3.5
	錫(Sn)	2.3	0.9	2.0
	鉛(Pb)	3.1	0.7	2.2
5B_窒素族	リン(P)	11	2.0	21
	ヒ素(As)	0.9	1.2	1.1
	アンチモン(Sb)	1.2	1.3	1.6
	セレン(Se)	1.6	3.8	6.2

多摩川本流での濃度比変化

●日野用水堰～多摩川原橋(調査した最上流～最下流)で濃度が5倍以上増加した元素は、Li, Na, K, Rb, Cs, Ni, Cu, Zn, Cd, P, Seなどであった。

●上記元素の内、とくに日野用水堰～日野橋間での濃度増加が顕著だったのは、Li, Na, K, Rb, Cs, Ni, Zn,及びPであった。

●日野用水堰～多摩川原橋間(本調査における最上流と最下流地点間)で、Gd, Co, Ag, Geは3倍程度の濃度増加を示した。

過去の水質との比較(その1): 測定条件について

●環境基準等で指定されている公定分析法の対象

けん濁態 + 溶存態

●重金属類の多くは、水中において微細な沈殿物や付着物として存在

・公定法は、飲用時の健康影響などを評価するには適している。(○)

・流れの状況次第で懸濁物量は大きく増減しデータはばらつく。(×)

→ 懸濁物を除去したろ過水に対して公定法に準じた手順(右図)で測定すれば、ばらつきを抑えたデータが得られると期待される。

●上記のような理由から、過去の分析では「ろ過水」を分析対象としており、現在の試料の一部についても、予めろ過した水を分析対象とし、過去のデータと比較した。

(流れ図-2) **溶解成分だけ**を分析

採水

↓

ろ過

| ろ過水(懸濁物は除かれている)

↓

硝酸添加

↓

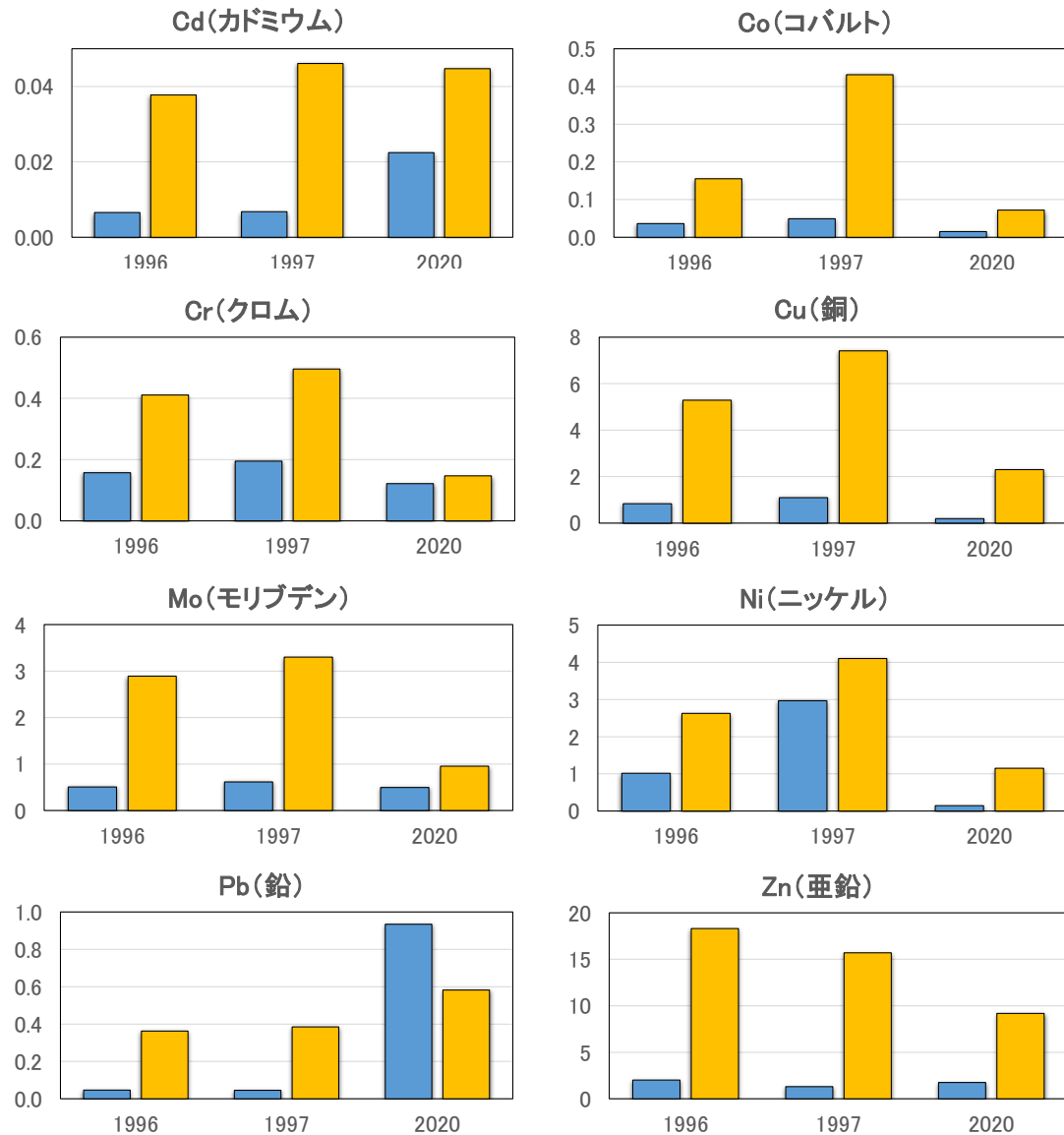
加熱処理

↓

ICP-MS測定

(過去と現在のデータと比較するため、一部の試料については、この方法を適用した)

過去の水質との比較(その2) : 多摩川の上・下流2地点における比較



日野用水堰(上流)と多摩川原橋(下流)の分析結果について

過去(1996-7)の水質データは懸濁物を除去した「ろ過水」について得られたものである。2020年の日野用水堰と多摩川原橋の試料については過去と同様に「ろ過水」を用いた。

結果と考察

- Pbを除き、過去・現在共に下流域の元素濃度が上流域よりも高く、中間域での支流等が濃度増加の原因と判断される。
- Cd, Pbは日野用水堰での濃度が過去よりも現在の方が高く、この地点から上流域における汚染の可能性が示唆された。
- Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Znは多摩川原橋での濃度が過去よりも現在の方が低く、支流等の水質改善の可能性をうかがわせた。
- これらの結果が定常的な現象とみなせるかについては、継続的な検討が必要と考えられる。

図11 多摩川の上・下流2地点における1996-7年2020年との水質比較
(水質の単位: µg/L)



キレート樹脂による濃縮法の検討(その1): 回収率の検討

表3 キレート樹脂による添加回収率試験結果

	元素の族	元素	回収率(%)
1	3A_希土類	Sc	92
2		Y	97
3	3A_ランタノイド	La	96
4		Ce	95
5		Pr	96
6		Nd	97
7		Sm	97
8		Eu	96
9		Gd	97
10		Tb	98
11		Dy	97
12		Ho	98
13		Er	97
14		Tm	101
15		Yb	97
16		Lu	98
17	3A_アクチノイド	U	89
18	4A_チタン族	Ti	44
19		Zr	23
20	5A_土酸金属	V	60
21	6A_クロム族	Mo	89
22		W	72
23	7_マンガン族	Mn	94
24	8_鉄族	Fe	48
25		Co	95
26		Ni	102
27	1B_銅族	Cu	96
28		Ag	38
29	2B_Zn族	Zn	62
30		Cd	96
31	3B_アルミニウム族	Al	72
32		Ga	78
33	4B_炭素族	Sn	81
34		Pb	99

* 超純水100mL+混合標準液(100 μ g/L x 0.8mL)

→ 濃縮水8mLにメスアップ

キレート樹脂を用いた濃縮法の利点

- ① Na, Caなど測定上の「妨害成分の除去」
- ② 分析対象元素の濃縮による「分析感度・精度の向上」

実験方法

● 対象液 → pH調整 → キレート樹脂に通液 → 溶離・定容 → ICP-MS測定

- ① 原液と最終液(濃縮液)容量比が濃縮倍率となる。
- ② この試験では、操作の単純化のため、加熱処理は省略した。
- ③ キレート樹脂は、日立ハイテクサイエンス社製ノビアSPA-1を使用した。
- ④ 試験の対象液は超純水とし、51元素を含む混合標準液を既知量添加し、未添加のものと並列して吸着処理を行い回収率を算出した。

結果と考察

- 表3に、添加した51元素の内、キレートの製品説明資料上の捕捉性能が90%以上と記載されている34元素に関する結果を示した。

希土類元素の全て、Mo(モリブデン), Mn(マンガン), Co(コバルト), Ni(ニッケル), Cu(銅), Cd(カドミウム), Pb(鉛), U(ウラン))については、製品情報通りの性能が得られた。一方、Ti(チタン), Zr(ジルコニウム), Fe(鉄), Ag(銀)などは、回収率50%未満を示した。

- 現時点では、一部の元素で樹脂の供給元の示す性能が得られなかった原因は明らかでないが、例えば、試験が単元素でなく複数元素混合条件としたことなど、実験条件に何らかの差異があったことが原因である可能性が考えられる。今後の検討課題である。

キレート樹脂による濃縮法の検討(その2): 実試料への応用

表4 河川水直接測定とキレート濃縮を介した測定データの比較

	元素の族	元素	先ろ過水	キレート	濃度比 直/キ
			直接測定 μg/L	濃縮後測定 μg/L	
1	3A_希土類	Sc	0.072	0.0007	99
2		Y	0.031	0.028	1.1
3	3A_希土類(ランタノイド*)	La	0.0056	0.0052	1.1
4		Ce	0.051	0.0082	6.2
5		Pr	0.0018	0.0012	1.5
6		Nd	0.019	0.0064	3.1
7		Sm	0.0024	0.0018	1.4
8		Eu	0.0011	0.0004	2.7
9		Gd	0.031	0.028	1.1
10		Tb	0.0005	0.0004	1.3
11		Dy	0.0033	0.0039	0.8
12		Ho	0.0014	0.0013	1.1
13		Er	0.0065	0.0051	1.3
14		Tm	0.0015	0.0010	1.6
15		Yb	0.013	0.0088	1.5
16		Lu	0.0033	0.0021	1.6
17	3A_(アクチノイド*)	U	0.017	0.0097	1.8
18	4A_チタン族	Ti	0.49	0.020	25
19		Zr	0.45	0.0021	221
20	5A_土酸金属	V	1.1	0.81	1.4
21	6A_クロム族	Mo	0.97	0.23	4.2
22		W	0.083	0.010	8.0
23	7_マンガン族	Mn	3.7	4.1	0.9
24	8_鉄族	Fe	7.8	2.1	3.6
25		Co	0.072	0.035	2.1
26		Ni	1.2	1.3	0.9
27	1B_銅族	Cu	2.3	1.7	1.3
28		Ag	0.0078	0.0006	14
29	2B_亜鉛族	Zn	9.2	8.9	1.0
30		Cd	0.045	0.0088	5.1
31	3B_アルミニウム族	Al	17	2.1	8
32		Ga	0.0059	0.0037	1.6
33	4B_炭素族	Sn	0.048	0.0046	10
34		Pb	0.63	0.068	9

* キレート処理は500mLの試料を用い、8mLにメスアップして実施口(濃縮倍数:62.5)

** 直接とキレート適用で±30%の誤差範囲内で一致した元素(濃度比として0.54-1.9の範囲)

キレート樹脂による多摩川河川水中の微量元素の濃縮処理例

●多摩川(多摩川原橋)で採取した試料を直接測定及びキレート濃縮(濃縮倍数62.5)後に測定して得られた濃度値を比較したところ、希土類元素16元素中12種は濃度比0.5~2.0の範囲で一致した(表4参照)。

希土類元素以外では、Cu, Mn, Ni, U, V, Znなどの分析値が概ね一致した。

●ICP-MS測定におけるイオンカウント数は、濃縮倍数に応じた増加が認められ、測定値の変動係数は直接測定時よりも低くなった。これは、得られた濃度値の信頼性が濃縮により増加したことを示すものと考えられる。

●海水、固体試料の岩石・土壌や貝殻などは、塩分などのいわゆるマトリックス成分を多量に含むため直接測定が困難であり、今回適用対象とした河川水試料と比べて、より大きなキレート樹脂利用の効果が得られるものと期待される。

河川水試料では、キレート樹脂と競合する化学構造を持つ有機化合物の存在が問題となる可能性があり(対象元素がキレート樹脂に捕集されなくなる)、酸化分解のプロセスを組み込む必要性がある。

まとめ

- 51種の元素について多摩川中流域における濃度分布状況を明らかにした。採取地点の違いや元素の種類により、元素濃度は大きく異なったが、全般的な傾向として、多摩川本流の水質は上流から下流にかけて増加している。環境基準等を超える高濃度は、いずれの元素についても見られなかった。
- 水再生センターの放流水中にはアルカリ金属類、Cu(銅)、Ni(ニッケル)、Zn(亜鉛)などが支流よりも多い傾向があり、流入地点以降の河川水中濃度を押し上げる一つの要因になっていると考えられた。
- 希土類元素やFe(鉄)、Al(アルミニウム)等はSS(懸濁物)との相関が高く、濃度値の評価にはSSについての配慮が重要であることを示唆している。
- 25年前と比べ現在の方が濃度の低かった元素(Cu, Ni等)と高かった元素(Cd(カドミウム), Pb(鉛))が認められた。詳細については、長期的なモニタリングが必要であろう。
- キレート樹脂を用いた濃縮処理法は、希土類元素等を含む多数の元素に有効であることが示された。
- キレート樹脂による濃縮法を用いて極低濃度元素を精度よく測定するためには、対象元素を絞り込んで適用することが望ましい。