

東京都内河川・内湾の水質， 底質，魚介類のバナジウム含量

西井戸 敏 夫 津久井 公 昭 高 橋 淑 子
川 原 浩 信 楽 義 夫
(東京都立大学)

1 はじめに

先に東京都内河川・内湾の水質ならびに底質のニッケル，コバルト，セレン含量を報告^{1), 2)}したが，本報ではこれらに引き続き，バナジウムについて報告する。

バナジウムは，合金としての用途のほか，化合物として着色剤，合成化学工業における触媒，鉄鋼添加剤にも使われている。石油や石炭などの化石燃料中にバナジウムが存在することはよく知られた事実であり，米国におけるこれらの燃焼に伴う放出量の推定も行なわれている。³⁾ わが国のバナジウムは主として南ア及び米国から五酸化バナジウムのフレークとして輸入されるほか，重油火力発電所から発生するオイルアッシ

ュあるいは硫化チタン製造の副産物として回収されている。⁴⁾ 今後，新しい用途の開発が期待されている金属であり，同時に環境保全行政上，関心のもたれる金属の一つである。

河川水，海水をはじめとする環境中のバナジウムについては，菅原ら⁵⁾による詳細な研究がある。また，その後，石橋ら⁶⁾による東京湾の底質についての報告，佐藤らによる東京湾の水質及び底質⁷⁾，岡部らによる駿河湾に流入する河川とその河口海域における水質⁸⁾に関する報告などが見られる。表1に，これらの報告から東京都に関する部分を取りまとめて掲げた。

微量のバナジウムの分析には，吸光光度法がよく用

表1 東京湾及び都内河川，地下水のバナジウム含量の報告値

試 料	平 均	範 囲	報 告 者
東京湾海水	2.9 $\mu\text{g}/\ell$	-	菅原，他 (1956) ⁵⁾
“ 底質	75 ppm	70 ~ 90 ppm	“
“ 底質	79 “	63 ~ 94 “	石橋，他 (1970) ⁶⁾
“ 海水 (夏 期)	2.44 $\mu\text{g}/\ell$	1.21 ~ 4.26 $\mu\text{g}/\ell$	佐藤，他 (1978) ⁷⁾
“ 海水 (夏 期)	2.43 “	1.61 ~ 3.37 “	“
“ 海水 (夏 期)	2.60 “	1.52 ~ 4.44 “	“
“ 海水 (冬 期)	1.79 “	1.28 ~ 2.28 “	“
“ 海水 (冬 期)	1.82 “	1.62 ~ 2.11 “	“
“ 底質	98 ppm	70 ~ 137 ppm	“
都内河川水 (表 層)	1.17 $\mu\text{g}/\ell$	1.02 ~ 1.34 $\mu\text{g}/\ell$	“
“ (底 層)	1.12 “	0.92 ~ 1.30 “	“
都内地下水	-	0.05 \pm 0.03 ~ 3.9 \pm 0.1 ppb	谷崎，他 (1982) ⁹⁾

いられている。吸光光度法には、p-ヒドラジノベンゼンスルホン酸と1-ナフチルアミンとの酸化カップリング反応を利用する接触分析法¹⁰⁾とその改良法¹¹⁾、BPHA (N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン) 吸光光度法¹²⁾が知られている。このうち、接触分析法及びその改良法はきわめて高感度であるが、河島ら¹¹⁾が述べているように銅、モリブデン、鉄、セレンによる顕著な正の妨害を受け、このため実試料に応用するには岡部ら⁸⁾が行っているようにバナジウムをあらかじめオキシソニ錯体として抽出分離するなどの操作が必要である。これに対し、BPHA吸光光度法は感度の点で劣るが、操作は簡便であり、とくにBPHAがバナジウム(V)とほとんど特異的に反応することから、バナジウム含量が比較的高い底質などを分析する場合は、すぐれた方法といえる。

本報は、東京都内河川・内湾の水質環境中のバナジウムの分布の実態を明らかにする目的で、水質、底質、魚類のバナジウムをBPHA吸光光度法で定量した。ただし、水質の場合は銑共沈法を併用して、これを行った。以下にその結果を述べる。

2 試料の採取及び試料の取り扱い

都内河川37地点、内湾8地点の合計45地点において表層水、表層底泥を採取した。採取地点は、東京都水質測定計画の調査基準点及びこれに準ずる地点である。さらに江戸川と多摩川の河口において魚を、江戸川河口三枚州で貝をそれぞれ採捕した。

採取した試料のうち、水質は直ちに硝酸を加え、pHを約1として保存した。底質は乾いた汚紙にはさんで余剰の水分を除いたものを50℃に保った温風循環式乾燥器中に一昼夜放置して乾燥し、礫などの異物を除き、乳鉢を用いて軽く砕いたのち、ふるいにかけ30メッシュ以下のものを分取した。魚は体表面を水で洗い、貝については一晩水中に放置したのち、冷凍庫中で保存し、分析の際に自然解凍した。

3 分析方法

(1) 水質

ア 前処理

十分振り混ぜて均質なものとした試料から正しく1ℓをビーカー1ℓにとり、10%ペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液5ml、硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム溶液(2

mgFe³⁺/ml) 5mlを加え、砂ざら上で軽く煮沸した。

ついで、pH計を用いアンモニア水(1+1)を滴加して溶液のpHを6.5~7.5としたのち、室温まで放置した。汚紙5種Aを用いて汚過後、沈殿を汚紙ごとビーカー100mlに移し入れ、これに硝酸20mlと過塩素酸5mlを加え、時計ざらでふたをして砂ざら上で加熱した。液量のはじめの1/3程度になったところで一旦放冷し、洗びんの水を吹きつけてビーカー内壁の附着物を洗い落とした。時計ざらをずらし、過塩素酸の白煙が十分発生して乾固直前となるまで加熱を続け、放冷後、水を加えて全量を約10mlとした。

イ 試験操作

前処理済みの試料溶液に1%銅溶液〔銅(99.9%以上)1gを硝酸(1+1)10mlに溶解し、過塩素酸20mlを加えて加熱して白煙を十分発生させたのち、水で全量を100mlとしたもの〕1mlを加え、0.3%過マンガン酸カリウム溶液を試料溶液が紅色を呈するまで滴加し、さらに1滴を過剰に加えて5分間放置した。液量30mlのところ印をつけた分液漏斗100mlにこれを移し入れ、水で全量を30mlとしたのち、0.2%BPHAクロロホルム溶液10mlを正しく加え、直ちに塩酸(2+1)40mlを加えて30~40秒激しく振り混ぜ、静置して水層とクロロホルム層を分離した。分液漏斗のcockを開いてクロロホルム層を少量流し出し、乾いた汚紙で分液漏斗の脚部を十分ふきとったのち、クロロホルム層を吸収セル20mmに移し、クロロホルムを対照液として波長530nmで吸光度を測定した。

別に水1ℓをとり、アの前処理を含めて上と全く同様に操作し、試料の吸光度を補正したのち、あらかじめ作成した検量線からバナジウム量を求めた。

(2) 底質

ア 前処理

試料2gをバイレックス製ビーカー100mlに秤取し、電気炉中で約半日500℃に加熱して有機物を分解した。放冷後、塩酸30mlと過酸化水素水5mlを加え、時計ざらでふたをし、砂ざら上でゆるやかに約30分間加熱した。完全に放冷し、過酸化水素水5mlを加え、同様に加熱したのち、これに硝酸5ml、過塩素酸10mlを加え、砂ざら上で過塩素酸の白煙が発生するまで加熱した。このとき、試料溶液が無色または淡黄色にならなければ硝酸5mlを追加し、白煙発生まで加熱した。一旦放冷し、ビーカーの内壁を少量の水で洗い、時計

ざらをはずして砂ざら上で乾固直前まで加熱を続けた。放冷後、水50mlを加えてゆるやかに加温したのち、濾紙5種Aで濾過し、濾紙上の残渣を過塩素酸(1+200)で数回洗い、濾液と洗液をメスフラスコ100mlに合わせて入れ、水で全量を正しく100mlとした。

イ 試験操作

アの前処理で得られた試料溶液から適量(10ml以下、バナジウムとして60μg以下)を、液量10mlと30mlのところ印をつけた分液漏斗100mlにとり、水を加えて10mlとしたのち1%銅溶液1mlを加え、ついで0.3%過マンガン酸カリウム溶液を試料溶液が紅色を呈するまで滴加し、さらに1滴を過剰に加えて5分間放置したのち、以後(1)イで述べた水質の場合と同様に操作した。

別に試料をとり、110℃で約2時間乾燥して水分含有パーセントを求め、この値からバナジウム含量を乾燥物あたりのものに換算した。

(3) 魚介類

ア 前処理

試料の可食部25gをバイレックス製ビーカー100mlにとり、電気炉中で徐々に温度を上げて乾燥、炭化し、以後(2)アに述べた底質の場合と同様に行って乾固直前まで加熱し、放冷後、水を加えて全量を10mlとした。

イ 試験操作

アの前処理で得られた試料溶液に1%銅溶液1mlを加え、ついで0.3%過マンガン酸カリウム溶液を試料溶液が紅色を呈するまで滴加し、さらに1滴を過剰に加えたのち、以後(1)イに述べた水質の場合と同様に行った。

4 実験及び結果

(1) 残留する過塩素酸量の影響

前処理操作で使用した過塩素酸は試料溶液中に残留する。過塩素酸の残留が次の試験操作での発色に及ぼす影響を検討するため、過塩素酸(60%)0, 0.5, 1, 3, 5mlのそれぞれにバナジウム(V)10μgを加え、水で10mlとした溶液について3(1)イに述べた操作にしたがい吸光度を測定した。結果を図1に示す。

(2) 標準添加試験

試料の分析に先立ってバナジウム(V)の既知量を水質ならびに底質試料に添加し、3に述べた方法にしたがって操作し、回収率の検討を行った。水質についての結果を表2に、底質の結果を表3にそれぞれ掲げた。

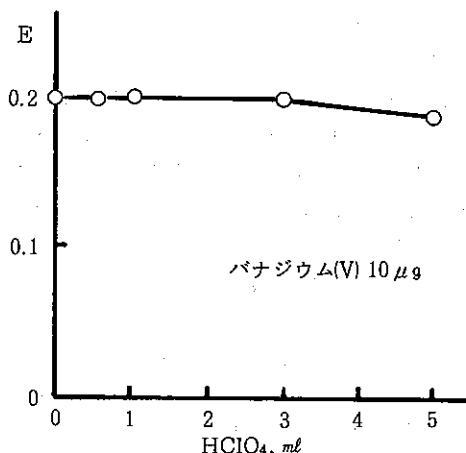


図1 過塩素酸量の影響

表2 水質の標準添加試験結果

添加量, μg	検出量, μg	回収率, %	
0.0	1.9	平均 2.2	-
0.0	2.1		
0.0	2.2		
0.0	2.6		
4.0	5.5	平均 6.0	95
4.0	6.1		
4.0	6.1		
4.0	6.2		
10.0	10.9	平均 11.2	90
10.0	11.0		
10.0	11.3		
10.0	11.5		

(注) 隅田川河口の水1ℓを用いた。

表3 底質の標準添加試験結果

添加量, mg	検出量, mg	回収率, %	
0.00	0.20	平均 0.20	-
0.00	0.20		
0.00	0.20		
0.25	0.43	平均 0.43	92
0.25	0.43		
0.25	0.44		
0.50	0.66	平均 0.67	94
0.50	0.67		
0.50	0.67		

(注) 内湾St.5の底質2.00gを用いた。標準を添加したのものについては過酸化水素水を加えて加熱する操作を更に2回追加した。

(3) 電気炉を用いた前処理と湿式分解法による前処理の比較

3の分析方法で述べたように、本報では底質と魚介類の前処理に電気炉を用いてあらかじめ試料中の有機物を予備的に酸化分解する方法を適用した。この方法を用いるにあたって通常の湿式分解法（硝酸-過塩素酸）によって前処理したものととの分析値の比較を底質について行った。結果を表4に示す。

表4 底質の前処理方法の比較

本 法, $\mu\text{g/g}$	湿式分解法, $\mu\text{g/g}$
100	100
100	100
100	100

(注) 内湾St.5の底質2.00 gを用いた。

5 考 察

図1に見るとおり、試験操作の際に試料溶液中に残留する過塩素酸(60%)の量は3 ml以下であれば全く発色に影響を与えない。したがって、前処理時に過塩素酸の白煙を十分発生させ、乾固直前まで加熱すればよく、過塩素酸の残留量にあまり留意する必要はない。

水質の前処理の鉄共沈法によるバナジウムの濃縮操作で添加する鉄(III)は試料1 lにつき10mgで十分である。¹³⁾ また鉄共沈時のpHは、菅原ら¹⁴⁾により検討されておりpH 5.2~7.6の範囲内であれば完全である。3(1)の方法にしたがった場合の回収率は、表2に見られるとおりである。

底質及び魚介類の前処理に適用した電気炉を併用する方法は、すでに底質のニッケル、コバルトについて行い、良好な結果を得ている。¹⁾ ただし、バナジウムの場合、JIS K 0083(排ガス中のバナジウム分析方法)に準じて塩酸、過酸化水素水による加熱操作を追加したが、湿式分解法による結果と差がなく、また表3に示したように標準添加試験の結果もほぼ満足すべきものであった。

6 分 析 結 果

水質ならびに底質の分析結果を表5に、魚介類の結果を表6にそれぞれ示した。

表5 水質、底質のバナジウム含量

試料採取地点	水質	底質	底質の性状
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/g}$	
江戸川 新葛飾橋	1.8	160	砂質
" 篠崎水門	0.8	120	腐泥質
" 東西線鉄橋	1.7	110	"
新中川 瑞穂水門	4.3	110	"
中川 飯塚橋	3.3	120	"
" 葛西小橋	3.2	100	"
綾瀬川 内匠橋	4.1	100	腐砂質
荒川 新荒川大橋	5.8	110	腐泥質
" 堀切橋	3.8	99	"
" 葛西橋	3.7	97	"
隅田川 小台橋	5.7	120	"
" 両国橋	2.8	120	"
新河岸川 志茂橋	6.4	70	腐砂質
白子川 落合橋	5.1	98	腐泥質
石神井川 隅田川合流点前	2.3	120	"
神田川 柳橋	1.7	140	"
古川 金杉橋	1.7	130	腐砂質
目黒川 太鼓橋	1.8	63	腐砂質
内川 富士見橋	1.3	85	腐泥質
呑川 夫婦橋	3.5	110	"
立会川 立会橋	1.9	76	"
多摩川 和田橋	2.4	61	砂質
" 拝島橋	4.1	56	腐泥質
" 多摩川原橋	4.8	84	"
" 調布堰上	5.4	73	腐砂質
" 大師橋	3.1	68	腐泥質
野川 多摩川合流点前	3.8	120	"
大栗川 報恩橋	11	33	"
程久保川 玉川橋	3.2	66	腐砂質
浅川 高幡橋	2.9	110	"
浅川 水無瀬橋	1.7	64	"
残堀川 立川橋	3.8	120	腐泥質
谷地川 旭橋	52	92	"
" " (沔過水)*	39		
秋川 東秋川橋	2.3	51	"
平井川 多西橋	1.3	45	砂質
境川 鶴間橋	8.8	180	腐泥質
鶴見川 麻生橋	4.4	84	砂礫質
東京内湾 Station	5	100	腐泥質
" "	6	81	"
" "	8	100	"
" "	11	93	"
" "	22	93	"
" "	23	82	"
" "	25	94	"
" "	35	87	"

* 硝酸を加えpH1として保存した試料を沔紙5種Aで沔過したもの。

表6 魚介類(可食部)のバナジウム含量

試料	μg/g	試料	μg/g
コノシロ	0.0 ₂	マルタ	0.0 ₀
"	0.0 ₄	"	0.0 ₀
"	0.0 ₄	"	0.0 ₁
"	0.0 ₆	"	0.0 ₂
ボラ	0.0 ₁	シオフキ	0.1 ₉
"	0.0 ₁	"	0.1 ₉
"	0.0 ₁	"	0.2 ₂
"	0.0 ₂	"	0.2 ₆

7 ま と め

都内河川37地点、内湾8地点で採取した水質、底質ならびに江戸川と多摩川の河口で採捕した魚介類のバナジウムをBPHA吸光光度法で定量した。ただし試料の前処理として、水質の場合は鉄共沈法でバナジウムを濃縮し、底質及び魚介類は電気炉を用いてあらかじめ有機物を予備的に酸化分解した。

水質のバナジウム含量は0.8~52 μg/lで、平均は4.8 μg/lであった。水質の最高値は旭橋(谷地川)の52 μg/lで異常に高いが、その後の調査では2 μg/l前後であった。旭橋の値を除いて水質の平均を求めると3.5 μg/lである。わが国では環境基準をはじめとする各種の水質基準のなかにバナジウムの基準はないが、ソ連において承認されているバナジウム(V)のTLCw(水域中の物質の許容濃度)は0.1 mg/lであるという。¹⁵⁾ 都内河川・内湾の水質のバナジウム含量はいずれもこの値以下である。

底質のバナジウム含量は33~180 μg/g (ppm)で、平均は、95 μg/gであった。バナジウム含量の比較的高い地点は、鶴間橋(境川)、新葛飾橋(江戸川)であった。魚類は0.0₀~0.0₆ μg/gで平均0.0₂ μg/g、貝類は試料数が少ないが、0.1₉~0.2₆ μg/gで平均は0.2₂ μg/gである。試料の分析に先立ち、標準添加試験を行ったところ、バナジウムの回収率は水質で90~95%、底質の場合は92~94%であった。

参 考 文 献

- 1) 西井戸敏夫, 板津久雄: 東京都内河川等の水質, 底質のニッケルおよびコバルト含量, 公害研究報告書(水質編), 昭和52年度, 東京都公害研究所, p. 40.
- 2) 西井戸敏夫, 川原浩: 東京都内河川等の水質, 底質のセレン含量, 同上, p. 52.
- 3) 木村正巳, 他訳: 環境汚染物質の生体への影響2, クロム・バナジウム, 180, 東京化学同人(1977).
- 4) 隅元豊編: 新金属データブック, 296, アグネ(1977).
- 5) K. Sugawara, et. al.: Geochemistry of vanadium in natural waters, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 4, 44 (1956).
- 6) 石橋雅義, 他: 東京湾海底土の化学組成とカドミウム, クロム, バナジウム含量, 日本海洋学会誌, 26, 189 (1970).
- 7) 佐藤義夫, 岡部史郎: 東京湾, 駿河湾および播磨灘の海水および海底堆積物のバナジウム, 東海大学紀要海洋学部, 第11号, 1 (1978).
- 8) 岡部史郎, 森永豊子: 駿河湾に流入する河川とその河口海域におけるバナジウムおよびモリブデン, 日化, 89, 284 (1968).
- 9) 谷崎良之, 他: 武蔵野地域における地下水中の微量元素の分布, 日化, 1982, 768.
- 10) M. Tanaka, N. Awata: Anal. Chem. Acta, 39, 485 (1967).
- 11) 河嵐拓治, 他: p-ヒドラジノベンゼンスルホン酸とm-フェニレンジアミンとの酸化カップリング反応を利用する微量バナジウム(V)の接触分析法, 日化, 1981, 175.
- 12) 並木博編: 詳解工場排水試験方法, 445, 日本規格協会(1982).
- 13) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed., 923, Interscience Pub., New York (1965).
- 14) K. Sugawara, et. al.: New Colorimetric Microdetermination of Vanadium in Natural Waters, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 417 (1953).
- 15) ユ・ア・クロトフ編, 畑一夫監訳: 大気および水中の有害物質の許容濃度, 202, 講談社(1979).