

### 3.2.12〔題目〕 鹿児島市内地下水の調査

黒川 達爾雄  
裴 輪 迪 夫

#### 〔要旨〕

鹿児島市内でも、他の臨海都市同様工場用水や冷房用水として、多量の地下水がくみあげられるにつれ、年々水位低下と地下水に対する海水の浸入が起つている。調査につれ後者について、その概況が判明しつつあるが、同時に地下水の流動状況がわかりかけてきた。次年度において更に組織的な調査を行い、その実態を把握する予定である。

### 3.2.13〔題目〕 天然水中の微量Hg 定量法の検討

裴 輪 迪 夫

#### 1 ま え が き

ジチゾンを使用するHgの比色分析法については、Sandell<sup>1)</sup> Snell<sup>2)</sup> 衛生試験法<sup>3)</sup> 其の他多くの成書文献<sup>4) 5) 6)</sup> に記載されているが、天然水中の微量のHgを定量する目的で従来の方法を検討し、これに若干の改良を加えたのでそれについて報告する。

#### 2 試薬及び器具

##### (1) 試 薬

- (a) ジチゾンクロロホルム0.001% (w/v) 溶液  
：試薬は特級品で優良のものならば、其のまま使用可能であるが、若し必要なら常法により精製する
- (b) 塩酸ヒドロキシルアミン20%溶液  
：特級品より調製
- (c) E.D.T.A. (2Na) 4%溶液
- (d) 酢酸6N溶液
- (e)  $\text{KMnO}_4$  5%溶液
- (f)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  2%溶液  
：いずれも特級品より調製
- (g) Hg 標準液 1000PPm  
：特級  $\text{HgCl}_2$  より調製  
硫酸1N溶液に溶解させる。使用時に硫酸1N溶液で1000倍に稀釈して $1\mu\text{g}/\text{ml}$  標準液を作り使用する。
- (h) 硫酸：特級品で  $\text{H}_2\text{S}$  含有量の少い優良品を吟味して使用する。

##### (2) 器 具

- (a) 共栓つきエルレンマイヤーフラスコ 300ml 容
- (b) 分液ロート 2ℓ及び 100ml 容
- (c) 分光電光度計 (日立EPU-2A型) 使用

#### 3 分析操作

(1) 試水5ℓを0.5N硫酸酸性となし、4% E.D.T.A 10ml、20%塩酸ヒドロキシルアミン30mlを加えて、攪拌する。

(2) 2ℓ分液ロートを用い、ジチゾンクロロホルム (以下Dz-Chと略記する) 0.001%溶液で抽出する。5ℓを処理するには4回に分けて振るとよい。1回目はDz-ch20ml 次ぎに、10ml づつ加えて行き最後には、抽出液約50ml となる。

抽出時間は3分間はげしく振れば充分である。

(3) 100ml分液ロートに1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50ml と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  3ml を加え (2)のクロロホルム層を移し1分間振る。クロロホルム層を捨て、別にクロロホルム約5mlを加えて振り、クロロホルム層を捨てる。

(4) (3)の水層を共栓つきエルレンマイヤーフラスコに移し、5%  $\text{KMnO}_4$  7mlを加え、攪拌した後20分間放置する。後  $\text{KMnO}_4$  の色が脱色される迄塩酸ヒドロキシルアミンを加え、尚過剰に1ml加える。次ぎに約60°Cに温めた後放冷する。

(5) (4)に塩酸ヒドロキシルアミン2ml及び6N塩酸2mlを加え、クロロホルム3mlを加えて水層を飽和させて後クロロホルム層を除き、0.001% Dz-chを精確に5ml加えて光変計により波長500m $\mu$ で10cmのP<sub>ass</sub>のセルを用い吸光度を測定し検量線から、Hgを定量する。

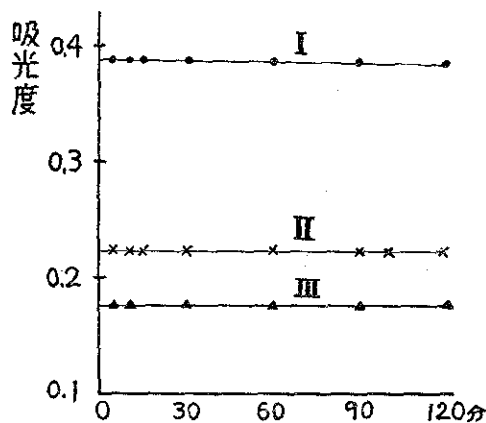
(6) 空実験はイオン交換により精製した純水をDz-chで振つた水5ℓを上記のとおり処理したものについて行う。

(7) 検量線は1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50ml にHg標準液を一定量加えたものをDz-ch15mlで振り(3)以下のとおり処理して作製する。別に空実験に使用する純水と同様に処理した水5ℓにHg標準液を一定量加えたものを同様に処理し、比較基準値とする。

#### 4 分析法の検討

##### (1) Hg-Dithizonate の吸光度の安定性

Dz-chで抽出して吸光度を測定する際にHgのDithizonateが分解を起して、吸光度が測定中に変化するかどうかということは重要な問題となる。安定性をしらべた結果は第1図のとおりで、2時間の間吸光度に殆ど変化なく、測定迄の時間は必ずしも厳密に一定にする必要はない。



第1図 Dithizone及びHg-Dithizonateの安定性

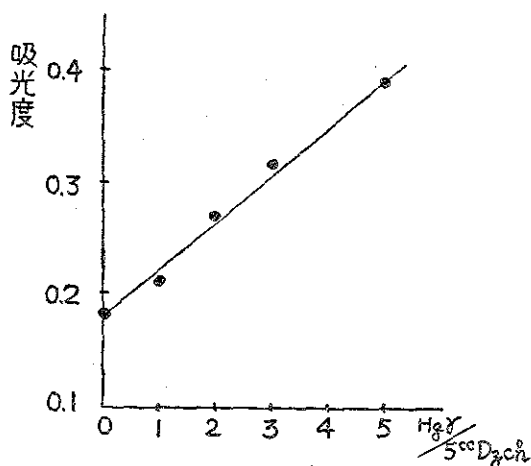
I Hg-Dithizonate (58 Hg/5cc D<sub>3</sub>-Ch)  
II Hg-Dithizonate (18 Hg/5cc D<sub>3</sub>-Ch)  
III Dithizone chloroform

### (2) 検量線

3-(7)により Hg 0~5  $\mu$ g の範囲で作製した検量線を第一表及び第2図に示す。

第一表 Hg 検量線測定値

| Hg添加量 $\mu$ g | 吸光度<br>3回mean | 標準偏差   | 誤差 Hg $\mu$ g |
|---------------|---------------|--------|---------------|
| 0             | 0.1807        | 0.0041 | $\pm 0.1$     |
| 1             | 0.2110        | 0.0041 | $\pm 0.1$     |
| 2             | 0.2677        | 0.0022 | $\pm 0.05$    |
| 3             | 0.3114        | 0.0157 | $\pm 0.4$     |
| 5             | 0.3840        | 0.0196 | $\pm 0.5$     |



第2図 Hg 検量線  
(波長 500 m $\mu$ で測定)

### (3) 再現性

(2)で作製した検量線(Aとする)と別に同様に処理して作製した検量線(Bとする)を比較して再現性を調べた、結果は第2表に示す。

第2表 再現性

| Hg<br>添加量<br>$\mu$ g | A<br>吸光度<br>との<br>差(a) | B<br>吸光度<br>との<br>差(b) | (a-b)  | (a-b) $\times 100$<br>a<br>% |
|----------------------|------------------------|------------------------|--------|------------------------------|
| 0                    | 0.1897                 | 0.1846                 | 0      | 0                            |
| 1                    | 0.2110                 | 0.2123                 | 0.0026 | 8.6                          |
| 2                    | 0.2677                 | 0.2640                 | 0.0076 | 5.8                          |
| 3                    | 0.3114                 | 0.3071                 | —      | —                            |
| 5                    | 0.3840                 | 0.3696                 | 0.0183 | 9.0                          |

2つの検量線の同一 Hg 濃度に対する測定値のずれは、2  $\mu$ g がやや高いが、いずれも誤差の範囲内にあり、再現性はかなり良好と思はれるが、検量線は測定時に、そのつど作製することが望ましい。

### (4) Hg 添加試験

水道水 5  $\ell$  に Hg 標準液を添加し、2 の操作どおり処理してその Hg 量を測定した結果は第3表に示すとおりで満足すべき結果を得た。

第3表 Hg 添加試験

| Hg <sub>1</sub> 添加量 $\mu$ g | Hg <sub>1</sub> 測定値 $\mu$ g | 実量とのずれ $\mu$ g |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 0                           | 0                           | 0              |
| 1                           | 0.94                        | -0.06          |
| 2                           | 1.92                        | -0.08          |
| 3                           | 3.18                        | +0.18          |

### (5) 共存イオンとしての Cu の除去

天然水中に共存していると思はれる、金属の中で Dithizone と Dithizonate を作るものは多いが PH が 0 の附近において、Hg に影響を及ぼすものとしては Cu と Ag が考えられる。このうち Ag は普通の天然水中には無視出来る程微量であると思はれた。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  により Cu を maskin. する方法 (1938) はよく知られているが、その効果を検するため次の実験を行い満足すべき結果を得た。結果を第4表に示す。

第4表 Cu の masking

| Hg <sub>2</sub> 添加量 $\mu\text{g}$ | Cu 添加量 $\mu\text{g}$ | Hg <sub>2</sub> 測定値 $\mu\text{g}$ | 実量との差 $\mu\text{g}$ |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 0                                 | 0                    | 0                                 | 0                   |
| 0                                 | 5                    | 0                                 | 0                   |
| 2                                 | 0                    | 2.0                               | 0                   |
| 2                                 | 5                    | 1.96                              | -0.04               |

#### 5 河川水分析例

2の方法によつて鹿児島県下の代表的河川について分析した結果を第5表に示す。

第5表 河川水中のHg量

| 河 川 名   | 採取年月日    | Hg <sub>2</sub> 量 $\mu\text{g/l}$ |
|---------|----------|-----------------------------------|
| 甲 突 川   | 35. 7.22 | < 0.1                             |
| 肝 付 川   | 35. 7. 2 | < 0.1                             |
| 新 川     | 35. 7.22 | < 0.1                             |
| 高 尾 野 川 | 35. 6.26 | < 0.1                             |
| 米 ノ 津 川 | 35. 6.26 | < 0.1                             |

鹿児島県下の代表的河川水中のHg量は、いずれも $0.1\mu\text{g/l}$ 以下であり、これ以下のHg量を正確に求めることは、本法では現在の所精度の点で問題が残されている。精度を上げるために今後更に検討を続ける必要がある。

#### 6 おわりに

以上天然水中のHgの分析法を検討したが、本方法では $0.1\mu\text{g/l}$ 以上のものについてはほぼ満足すべき結果が得られるが、実際河川水中のHg量は $0.1\mu\text{g/l}$ 以下のものが多いことが分り、これを測定するためには更に精度を上げるための検討が必要であり、今後尚実験を続けたいと思つて居る。

おわりに本実験をおこなうにあたり御指導下さつた、鹿大、鎌田助教授、大西富雄氏、新日本窒素肥料株式会社技術部、上妻博直氏及び当時黒川化学部長に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) Sandell "Colorimetric Determination of trace of metals" P441
- 2) Snell "Colorimetric methodes of analysis"
- 3) 衛生試験法註解 P626
- 4) 新分析化学講座 第5、第6巻
- 5) 奥井誠一 "分析化学" 7.113 (1958)
- 6) 新日本窒素肥料株式会社 "水俣病原因物質としての有機水銀説に対する見解" P47

## 3. 3. 雑 録

### 3.3.1 技術指導及び諸調査

#### (1) 大島紬絢糸染色に浸透剤の応用

大島紬の絢糸は独得のもので之の染色は従来手でもみ染料を浸透させているが、ノイケンPシユネルSBなどの浸透剤(0.5~1%溶液)の使用に依り好結果を得た。

#### (2) 工業用水の水源探査

依頼により、日置都市来町の浜田酒造 K.K.並に吉村醸造 K.K. の水源探査を行つた。附近一帯の水質調査(比抵抗測定)及び電探を行い、掘さく地点と深度を撰定した。掘さくの結果は良好で、目的を達した。

#### (3) 工場廃水に由来する事故について

中越パル K.K. 川内工場及び日本ガス K.K. 塩屋工場において、それぞれ工場廃水に由来する事故が発生した。化学分析或は現地調査により、その原因を明らかにした。

#### (4) 川内川水質の潮汐に起因する汚染について

川内川は感潮河川の一つで、相当の上流地点(東郷村)にまで潮汐に関連のある水位の変化がみられる。そこで満潮時には、海水、下廢水、中越パルP工場廢水等により汚染された水が、下流から遡流し、水源を川内川に求めている川内市水道を汚染するのではないかと懸念が起り、川内市の依頼により、その調査を行つた。その結果汚染を受ける可能性のある範囲は、川内川鉄橋~水源地の中間までで、水源はまづ汚染を受けないものと判断した。

#### (5) 澱粉工場廢水による水力発電所の能力低下について

2~3の水力発電所について、その能力が澱粉工場廢水の影響で、低下を来す旨聞知していたが、たまたまその一つを調査する機会を得た。その結果、この原因は主として、廢水中に含まれる栄養源によつて繁殖する微生物に依り、各種のストレーナーが閉塞するからであり、必ずしも澱粉結や、澱粉粒に依るものではない事を知つた。

#### (6) パルP工場廢水放出口の位置選定

I市に新設予定のI工場の、廢水放出口の位置選定について、意見を求められたので、現地調査を行つた。その結果、原案のままでは、工場廢水による事故や紛争の因となる要素が多分に含まれている事を知つたので、関係者にそのことを指摘し、改善案を示唆した。

#### (7) 不知火海南部海域の水銀含有量の調査

水俣病問題に関連して、本県側海域の調査を行つたが注目に値する事実は見せなかつた。データについては