

## 河川水中の重金属の形態分析について

岡崎 勉

### 要 旨

河川水中の重金属の物理化学的性状を把握することは、重金属の輸送や水生生物への毒性等を明らかにする上で重要である。このため、入間川本支川の水中のCu・Zn・Ni・Fe・Mnを、粒子態、溶存態及び有機態に分けて定量した。全濃度に対する溶存態の割合は、Ni・Mnが非常に高く、Cu・Znが比較的高かったが、Feは大部分が粒子態であった。このことから、Feは比較的速やかに沈殿して水中から除かれるが、Ni・Mnは低質等への移行はあまり大きくなく、Cu・Znはこれらの中間的なものと考えられる。さらに、有機態金属の割合は各重金属共非常に低く、その大部分が中性・塩基性のものと考えられる。

### 1 はじめに

河川水中の重金属の毒性や物理的性質及び生物利用性(Bioavailability)は、その化学形態又は化学種によって異なっている。<sup>1) 2)</sup> たとえば、銅イオンは有機結合銅よりも水生生物に対する毒性が強く、銅錯体が安定であればあるほどその毒性は低下する。すなわち、低濃度の重金属を含む水が高濃度のものより毒性が高い場合がある。また、金属元素は、河川水・懸濁物質・底泥間を相互に循環していると考えられており<sup>3)</sup>、溶存相・粒子相間の金属分配の調査は、河川水中の金属の挙動の研究において重要である。<sup>4)</sup>

このように、河川水中の重金属の“全”濃度と同様に物理化学的状態は、重金属の輸送や水生生物への毒性等を明らかにする上で不可欠である。<sup>5)</sup> 河川水・海水中に含まれている重金属の存在形態別の定量に関しては、既に多くの報告がある。<sup>2) 3) 6-8)</sup>

また、河川底泥による重金属の吸着を支配する主因は有機物であるとされている。<sup>9)</sup> さらに、溶存あるいはけんだく粒子としての有機化合物が、金属元素となんらかの相互作用によって有機態金属を生成したり、プランクトンその他の微生物の細胞内・細胞外有機化合物や有機態金属化合物として供給されること<sup>10)</sup>が

指摘されている。このようなことから、河川水中の重金属の輸送においては、金属と有機物の関わりについても重要と考えられる。

そこで、水道水源等として利用されている入間川水系において河川水中の重金属の分別定量(溶存態、粒子態、有機態等)を試みたので報告する。

### 2 方法

#### 2・1 試料の採取

試料は図-1のとおり入間川の上流部から下流部にかけて採取した。入間川水系の概要は、本誌第12号に述べられている。<sup>11)</sup>

試料の採取は、比較的流況の安定している日にポリエチレン製容器で直接行った。採取試料は、冷蔵して実験室に持ち帰り、直ちに形態別の分析に着手した。

#### 2・2 形態別分析

河川水中の重金属の形態を明らかにするため、杉村<sup>9)</sup>及び宮崎ら<sup>7)</sup>の方法を参考にして、図-2に示すような分析を行った。

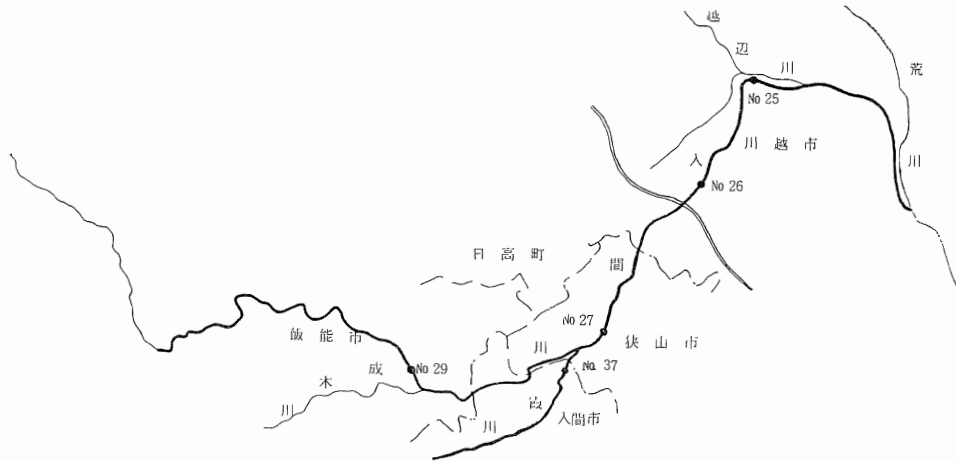


図-1 試料採取地点

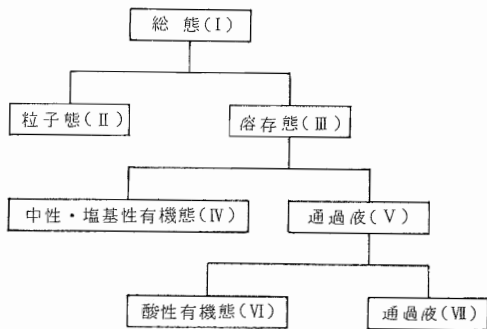


図-2 重金属の形態別分布フローシート

総態 (I) は、河川水中の全重金属濃度を表しており、採取試料をそのまま分析に供した。粒子態 (II) は、採取試料をメンブランフィルター(孔径 $0.45\mu\text{m}$ )でろ過後、残留したけんだく物質をフィルターと共に分析に供した。溶存態 (III) は、このフィルターを通過したろ液を分析したものである。

そして、このろ液を無処理のままロームアンドハース社製Amberlite XAD-2樹脂カラムに通過させた後、吸着された部分を水洗後メタノールで溶離し中性・塩基性有機態金属<sup>6)</sup> (IV)として分析した。このカラムを通過した液は、通過液 (V)として分析した。

さらに、この通過液 (V)に塩酸を加えてpH3とし、別のXAD-2樹脂カラムを通過させ、吸着された部分をpH3の希塩酸で洗浄後pH10の希アンモニア水で溶離し、酸性有機態金属<sup>6)</sup> (VI)として分析に供した。このカラム通過液は、通過液 (VII)として分析した。

なお、XAD-2樹脂は、無機のイオン・化合物及び錯体等を吸着することがなく、また、有機物を吸着させた後に金属イオン添加液を流しても吸着量が増えることはないなどから、有機態金属の捕捉<sup>12)</sup>を説明している。

各分離操作を終えた検水は、一定割合で硝酸を加え、分析に供するまでの間 $4^{\circ}\text{C}$ で保存した。これらの重金属濃度は、硫硝酸分解後DDTC-MIBK抽出し、AASによって測定した。

ここで、各形態の意味合いを述べる。総態 (I)とは採取した河川水中の“全”重金属をいう。粒子態(II)とは、 $0.45\mu\text{m}$ 以上の粒子(動植物プランクトンやシルト等)中に吸着・含有されている形態をいう。溶存態(III)とは、孔径 $0.45\mu\text{m}$ を通過可能な形態であり、真に溶存するもののほか、 $0.45\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子状又はコロイド状の物質も含まれる。例えば、孔径 $0.45\mu\text{m}$ 通過液中の“溶存”Feの約90%が粒子径 $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ の範囲にあったという報告<sup>4)</sup>もある。有機態とは、疎水性部分とその構造の中に有する有機化合物を配位子としたり、有機物そのものを構成している金属の形態である。このうち、pHを調整せずにそのまま吸着させたものをIVとした。また、腐植物質その他の有機物はカルボキシル基やフェノール基のような酸性基を有しており、これらが解離しないような酸性条件下で行ったものをVIとした。

### 2・3 試薬及び器具等

分析に用いた試薬は、市販の金属測定用又は特級品

を用いた。なお、XAD-2樹脂は杉村<sup>6)</sup>及び篠原ら<sup>13)</sup>の方法を参考にして精製し使用した。メンブランフィルターは、あらかじめ金属含有量を試験して用いた。

採取試料のろ過及びXAD-2樹脂による分離は図-3に示す装置で行い、使用する容器、チューブ類、ガラス器具等はすべて希硝酸で洗浄したものを使用した。

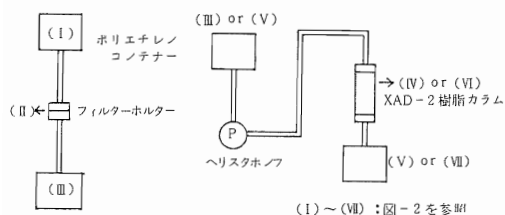


図-3 ろ液装置(左)・XAD2樹脂による分離装置(右)模式図

### 3 結果

各重金属の形態別定量結果を表-1に示す。分析に供した河川水的一般水質項目の分析結果を表-2に示す。試料採取時の水質は公共用水域水質測定結果<sup>14)</sup>からほぼ通常時のものとみられる。

各重金属濃度は、一部を除き、3回の並行試験の結果の平均である(Fe及びMnを除く)。各形態別濃度の包含関係は、理論的には、 $I = II + III$ 、 $III = IV + V$ 、 $V = IV + VII$ となる。結果はこの関係にほぼ一致しているが、 $III = VI + V$ の関係では一部においてよい一致がみられなかった。また、No.29の結果は、他と比較してあまり一致していないが、これは、重金属濃度がかなり低いために吸着損失等による影響が相対的に大きく現れたものと考えられる。さらに、Znについては、いずれの地点においてもあまりよい一致がみられず、他の重金属よりも汚染が起こりやすいように思われ、こ

表-1 重金属の形態別定量結果

形態別/重金属	Cu Zn Ni Fe Mn					Cu Zn Ni Fe Mn							
	No.25	No.26	No.27	No.29	No.37	[ $\mu\text{g}/\ell$ ]							
総態 (I)	4.0	4.4	3.9	0.57	36	5.1	0.62	15	0.62	21	7.1	390	150
粒子態 (II)	1.5	0.5	2.0	ND	15	0.27	ND	8.6	ND	13	ND	-	-
容存態 (III)	2.3	3.3	1.7	0.51	23	4.8	0.35	5.7	0.35	10	7.0	30	130
中性・塩基性有機態 (IV) 通過液 (V)	0.19	0.02	0.19	0.04	1.2	ND	ND	0.12	ND	-	0.04	-	-
酸性有機態 (VI) 通過液 (VII)	1.0	1.8	0.58	0.11	17	0.98	0.98	3.9	0.34	14	7.1	30	130
	ND	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
	1.0	1.7	0.53	0.13	15	4.4	0.93	3.9	0.04	13	7.4	20	120

表-2 一般水質項目分析結果

採取地点	No.25	No.26	No.27	No.29	No.37
	入間川 落合橋	入間川 初雁橋	入間川 富士見橋	入間川 給食センター前	霞川 大和橋
採取年月日	87/12/16	87/11/10	87/8/31	87/11/18	88/1/12
水温〔°C〕	7.4	11.5	28.5	11.6	9.0
PH	7.5	7.5	7.8	8.3	7.8
EC〔 $\mu$ S/cm〕	320	280	320	180	690
Cl〔mg/l〕	24	17	21	5.0	81
SS〔mg/l〕	5	2	10	<1	16
DO〔mg/l〕	11.1	10.3	8.2	12.0	8.8
BOD〔mg/l〕	3.6	1.7	4.3	2.2	44
COD〔mg/l〕	4.3	3.1	4.0	1.1	16
T-P〔mg/l〕	0.24	0.20	0.42	0.03	0.92
T-N〔mg/l〕	5.8	5.9	4.5	1.6	—

の問題を最小限にするには相当の注意が必要<sup>15)</sup>と考えられる。

## 4 考察

### 4・1 総態

総態の重金属濃度は、坂井<sup>16)</sup>が示した結果と同様に、ほぼ $Fe > Mn > Zn > Cu > Ni$ の順に高かった。また、多くの未汚染淡水河川の溶存金属濃度は、 $Zn$  2-10〔 $\mu$ g/l〕、 $Cd$  0.1-0.5〔 $\mu$ g/l〕、 $Pb$  0.2-2〔 $\mu$ g/l〕、 $Cu$  0.3-3〔 $\mu$ g/l〕の範囲にあるという報告<sup>15)</sup>があり、入間川ではこれと同程度であった。しかし、入間川支川の霞川の重金属濃度は、これらに比べてかなり高くなっており、表-2の一般水質項目と共に入間川における水質汚濁にかなり寄与しているものと考えられる。

### 4・2 粒子態及び溶存態

総態に対する溶存態の割合は、 $Cu$  50-100%、 $Zn$  40-100%、 $Ni$  80-100%、 $Fe$  0-10%、 $Mn$  80-100%となっていた。この割合は、重金属や採取地点によってかなり異なっており、 $Ni$ 及び $Mn$ が最も高く、次いで $Cu$ 及び $Zn$ が比較的高く、 $Fe$ は最も低かった。

$Mn$ の安定形は河川の通常酸化状態で $pH$ が5-7では理論的には $MnO_2$ の固体であり、溶存態の $Mn^{2+}$ ではないとされ、有機錯体又は無機配合体の可能性が示唆されている。<sup>17)</sup>しかし、水酸化第二鉄による共

沈法と有機錯体を過硫酸塩によって分解する方法を併用した $Mn$ の分別定量法では有機体 $Mn$ を検出できなかったという報告<sup>18)</sup>もある。この他に、 $Mn$ の存在形については、陽イオン交換法等の結果、水和された単純な陽イオンであるとの報告もある。<sup>5)</sup>一般に、 $Mn$ は還元状態になると水に溶解しやすくなり、また、環境水中では通常、溶存 $Mn$ は2価、けんだく態 $Mn$ は4価で存在している<sup>18)</sup>といわれている。入間川における $Mn$ 濃度は、ほぼ総態(I)=溶存態(III)=通過液(V)=通過液(VII)となっていた。これは、粒子態や有機態の $Mn$ がほとんど存在せず、大部分が溶存態であると考えられる。

また、河川水ろ液中には全 $Ni$ の85-100%が存在しており、大部分が溶存態で存在するとの報告<sup>19)</sup>がある。さらに、 $Pb$ 、 $Cu$ 及び $Zn$ は底泥・けんだく物質への吸着や底泥中の $S^{2-}$ による硫化物の沈殿の可能性が考えられるが、 $Mn$ 及び $Ni$ についてはこれらの吸着等は少なく溶存態のまま流下するとの報告もある。<sup>20)</sup>このように、大部分の $Ni$ が溶存態で存在していることは、入間川においても同様であった。

河川水中の主要溶存種は、 $Cu$ の場合 $Cu(OH)_2^0$ と $CuCO_3^0$ 、 $Zn$ の場合 $Zn^{2+}$ と $ZnCO_3^0$ 、 $Ni$ の場合 $Ni^{2+}$ 、 $NiCO_3^0$ と $NiHCO_3^+$ との報告<sup>2)</sup>がある。これによると、河川水中の大部分の $Cu$ 、 $Pb$ 及び $Zn$ 等はけんだく物質に吸着されているものの、 $Ni$ 及び $Zn$ は $Cu$ 及び $Pb$ に比べて遊離陽イオンの寄与がや大きかった。また、 $Zn$ 種の卓越する存在形は陽イオンであるという報

告<sup>21)</sup>もある。

入間川のCu及びZnの場合は、このような例とやや異なり、溶存態の割合が比較的高くなっていった。このことは、入間川流域における工場排水等の人為的汚染となんらかの関係があるものと考えらる。入間川における重金属は、Mn及びNiをはじめとして溶存態の割合がやや高い傾向を示していた。溶存態の金属が魚類に対して毒性を示す形態であるとしはしばしば仮定<sup>15)</sup>されることから、溶存態金属の割合が高いことは魚類への悪影響が懸念される。

入間川のFeについては、大部分が粒子態で存在していることを示している。これは、淡水中ではFe及びAl等の3価・4価の元素が一般形態としてコロイド粒子又はけんだく粒子として豊富に存在しているとの報告と一致しており、主にFe(OH)<sub>3</sub>のコロイド状けんだく物質として存在する<sup>21)</sup>とされている。

なお、Fe(III)の溶存態としては、

- ① Fe(III)と水中の有機物質が錯形成している。
- ② Fe(OH)<sub>3</sub>の微細コロイド粒子が有機物によって安定化し、溶存している。

が考えられているが、一般的には②が広く受け入れられている。<sup>21)</sup>

粒子態重金属濃度を、単位乾燥固形物中の重金属量(μg/g)で表された粒子相の重金属濃度としてみると、溶存相の濃度(μg/g)よりはるかに高いことが示されており、入間川においても、Feを含む各重金属は約10<sup>1</sup>~10<sup>3</sup>倍に濃縮されていた。このように、溶存態の金属が粒子態になる機構<sup>20)</sup>としては

- ① 硫化物、水酸化物等の沈殿反応
- ② プラントン等への取込み
- ③ 水酸化鉄等との共沈
- ④ 粘土等けんだく物質への吸着

があげられている。Cu、Pb、Ni及びZnは、沈殿メカニズムではなく④の吸着によるメカニズムが支配的とする報告<sup>2)</sup>もあった。また、水和したFe・Mnの酸化物、シリカ、クレー及び硫化物を含む無機コロイドやフミン物質・動植物デトリタスからの有機コロイドは、重金属の吸着・吸蔵にとって強力な試薬である<sup>15)</sup>といわれている。このように、河川水中の重金属は粒子態として凝集・蓄積する傾向があるが、重金属の挙動を把握するには、動植物プランクトンやバクテリアその他の微生物の働きも含めて、“粒子”の構成成分等を明らかにしていく必要がある。

入間川における溶存態・粒子態の割合は、これらの

報告とはほぼ一致しており、Mn及びNiについては大部分が溶存態で存在しており、水中から底質等への移行は、さほど大きくないものと考えられる。反対に、Feについては、大部分が粒子態で存在することから、底質等への移行が比較的速やかに行われるものと考えられる。Cu及びZnについては、Mn・NiとFeとの中間的性質(ややMn・Niに近い)を有するものと考えられる。

#### 4・3 有機態

実際の天然水中には、無機配位子のほかに、土壤起源の腐植物質、あるいは生産力の高い湖水・沿岸海域では光合成によって生じたプランクトンの分解生成物など多種の有機物を含んでいる。<sup>22)</sup> また、人為起源としては、NTAやEDTAも含まれている。無機配位子濃度が低く、また比較的土壌起源の有機物濃度が高い湖水・河川水では、金属の一部は溶存有機物質と錯体を形成していると推定されている。<sup>22)</sup> このようなことから、有機態金属の分析を試みた。溶存態に対する中性・塩基性有機態(IV)の割合をみると、汚染等の影響によるとみられるものを除き、各元素共かなり低く、数%程度となっていた。

Shukunohé川(北海道)等の例<sup>23)</sup>では有機Cu/溶存Cuの割合が、大きいもので15-67%、平均43%(実測値)であり、熱力学的計算法によっても10-60%となり、両者はよく一致したとしている。

また、湖沼の例として、フルボン酸濃度が10<sup>-6</sup>M(有機炭素1mg/lに相当と仮定)では、Cu<sup>2+</sup>が卓越しフルボン酸-Cu錯体が10%程度になる<sup>22)</sup>としている。汚染された淡水等では、Cuの主要化学種は遊離Cuイオンのほかに炭酸塩錯体やアミノ酸錯体、フミン酸錯体等であるという報告<sup>2)</sup>もある。

別の熱力学的計算法によると、淡水中ではZnの有機錯体は存在しておらず、Zn<sup>2+</sup>又はヒドロキシイオンと結びついている<sup>22)</sup>としている。しかし、一方では、負に帯電しているZn種が存在することから腐植物質との強い錯体の存在を示唆<sup>2)</sup>しているものもある。

河川水中では溶存Fe14μg/l、このうち有機態Feは1.7μg/lであり、外洋海中では溶存Feが2-3μg/lで、このうち80-90%が有機態であったことから、粒子態・溶存態の無機Feの大部分は沿岸付近で急速に除去されるが、有機態Fe濃度はほぼ一定であった<sup>21)</sup>としている。

海水における例であるが、溶存Cuの80%以上が有機

態で存在している<sup>25)</sup>という報告に対し、熱力学的計算法等の結果から有機物-Cu錯体の存在の可能性は極めて小さい<sup>22)</sup>との報告もある。

このように、有機態金属の存在や濃度についてはかなり異なる結果が報告されているが、入間川の場合はCu・Zn・Niがかなりの低レベルで存在していたのではないかと考えられる。

酸性有機態(VI)については、各重金属共検出されず、また、ほぼ通過液(V)=通過液(VII)となっていたことから、ほとんど存在しないか、あるいはこの方法では検出不可能なレベル以下と考えられる。海水中のFe以外のCu,Zn及びNi等の多くの重金属は酸性有機態(VI)ではなく主に中性・塩基性有機態(VI)として存在したという報告<sup>25)</sup>がある。上述したように有機態Feが河川から海域へ輸送される間にほぼ保存されていることから、Fe以外の有機態金属も保存されると仮定されれば、酸性有機態(VI)の重金属が入間川において検出されなかったことと一致している。なお、酸性有機態Feは、溶存態濃度がたいへん低かったことから、確認できなかった。

試料の採取から定量まで注意深く行ったつもりであるが、結果の一部に汚染や損失等による影響があると考えられる。微流元素は非常に低濃度であるため、試料採取、保存、分析操作の過程で、使用器具、試薬、実験室環境等からの目的成分の汚染が分析結果に大きく影響し、また、保存中の器壁への吸着等による目的成分の損失も見逃せない。<sup>27)</sup> また、保存容器壁への吸着は、物理的に起こるものではなく、むしろ生物学的に(微生物の急増によって取り込まれる。)起こるのが主因であるとされている。さらに、酸添加によるpHの変化やバクテリアの作用による有機物の分解等によって有機・無機の粒子状物質に対する微量元素の吸着・脱離等が起こることが少なくない<sup>27)</sup>と指摘されている。

また、状態分析法としては、大きく分けて、①溶媒抽出、透析及び限外ろ過等の分析化学的手法、②主に無機溶存種に対する熱力学的計算法、があるが、存在形を正しく把握しているかどうかについては疑問の点が残っている。<sup>26)</sup> このため、測定原理の異なる複数の分離・定量方法によって行う必要性も指摘されている。

## 5 まとめ

入間川における重金属の分別定量の結果をまとめると、次のとおりである。

- 1) “全”重金属濃度は、ほぼFe>Mn>Zn>Cu>Niの順に高かった。
- 2) 総態に対する溶存態の割合は、重金属や採取地点によって異なっているが、Ni及びMnが最も高く、Cu及びZnがやや高い傾向を示しており、Feは大部分が粒子態であった。
- 3) 2)の結果から、重金属の河川水中から底質への移行は、Feが比較的速やかに行われ、次いでCu及びZnであり、Ni及びMnはさほど大きくないものと推定される。
- 4) 溶存態の有機態重金属の存在割合は非常に低く、また、その大部分は中性・塩基性のものと考えられる。

微量重金属の存在形態別定量においては、汚染・損失等に十分な注意を払うとともに、測定原理の異なる複数の方法によって確認する必要があると考えられる。

## 参考文献

- 1) E.Merian : Introduction on Environmental Chemistry and Global Cycles of Chromium, Nickel, Cobalt, Beryllium, Arsenic, Cadmium and Selenium, and their Derivatives, Toxicological and Environmental Chemistry, 8,9-38, 1984.
- 2) C.Mouvet and A.C.M.Bourg : Speciation (Including Adsorbed Species) of Copper, Lead, Nickel and Zinc in The Meuse River, Water Res., 17, 641-649, 1983.
- 3) 尾崎富生ら : 河川水中の溶存金属および懸濁物質に含まれる金属について、兵庫県公害研究所研究報告, [17], 83-87, 1985.
- 4) R.Wollast : Methodology of Research in Micropollutants - Heavy Metals, Wat. Sci. Tech., 14, 107-125, 1982.
- 5) P.Benes and E.steinnes : Migration Forms of Trace Elements in Natural Fresh Waters and The Effects of The Water Storage, Water Res., 9, 741-749, 1975.
- 6) 杉村行勇 : 海水中の溶存元素の状態分析, ぶんせ

- き, 3, 148-155, 1981.
- 7) 宮崎博文ら：沿岸海水中に含まれる微量金属元素の存在形態. 大分県公害衛生センター年報, [8], 89-93, 1980.
- 8) M.Negishi and K.Matsunaga : Organically-Bound Copper in Lake and River Waters in Japan, *Water Res.*, 17, 91-95, 1983.
- 9) F.Tada and S.Suzuki : Adsorption and Desorption of Heavy Metals in Bottom Mud of Urban Rivers, *Water Res.*, 16, 1489-1494, 1982.
- 10) 平木敬三ら：海水など天然水中の有機態金属化合物の定量 (第2報), 近畿大学環境科学研究所研究報告, [15], 15-27, 1987.
- 11) 八巻さゆり：公共用水域水質測定結果への統計解析の適用 (第1報), 埼玉県公害センター年報, [12], 65-74, 1985.
- 12) 杉村行勇：海水中の微量溶存元素の分析, 環境と測定技術, 9(5), 23-31, 1982.
- 13) 篠原亮太ら：ガスクロマトグラフ-質量分析計による下水中微量有機物の検索 (第1報) -中性成分, 衛生化学, 24, 304-313, 1978.
- 14) 埼玉県環境部：昭和62年度公共用水域水質測定結果, 1988
- 15) T. M. Florence and G.E.Batley : Determination of The Chemical Forms of Trace Metals in Natural Waters, With Special Reference to Copper, Lead, Cadmium and Zinc, *Talanta*, 24, 151-158, 1977.
- 16) 坂井宏光：河川における水質および粒径別底質中重金属の挙動と外部起因汚染の評価方法に関する研究, 用水と廃水, 29, 1115-1121, 1987.
- 17) R.J.Gibbs : Mechanisms of Trace Metal Transport in Rivers, *SCIENCE*, 180, 71-73, 1973.
- 18) 尾崎富生ら：有機体マンガン(II)および無機体マンガン(II)の分別定量, 兵庫県立公害研究所研究報告, [19], 144-147, 1987.
- 19) 中村文雄ら：ニッケル, コバルトの存在量及び除去性に関する研究, 水道協会雑誌, 57(3), 26-35, 1988.
- 20) 成瀬洋児ら：河口における重金属の挙動について, 全国公害研会誌, 5, 29-32, 1978.
- 21) E.M.Perdue et. al : Organic complexes of Iron and Aluminium in Natural Waters, *Nature*, 260, 418-420, 1976.
- 22) 松永勝彦ら：天然水中の重金属元素の溶存形, 水処理技術, 23, 533-540, 1982.
- 23) K.Matunaga et. al : Chemical species of copper in the River Shukunohe and the Lake Ohnuma waters in Japan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1615-1619, 1980.
- 24) Y.Sugimura et. al : The dissolved organic iron in seawater, *Deep-sea Research*, 25, 309-314, 1978.
- 25) Y.Sugimura et. al : Chemical forms of Minor Metallic Elements in the Ocean, *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 34, 93-96, 1978.
- 26) 西村雅吉ら：海水中の分析, ぶんせき, 5, 344-349, 1980.
- 27) 重松恒信：海水の分析, とくに微量成分について, 日本海水学会誌, 32(3), 150-157, 1978.