

13.8 流域規模での水・物質循環管理支援モデルに関する研究（3）

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 18～平 22

担当チーム：材料地盤研究グループ（リサイクル）

研究担当者：岡本誠一郎、山下洋正

【要旨】

流域開発で必須元素の河川への供給が減少し水生生態系へ影響しているとの懸念があることから、都市雨水・排水由来の必須元素の負荷量の解明および河川への影響把握と対策の可能性の検討を目標として、溶解性の鉄およびケイ素の化学種分析法の検討を行うとともに、関東地方の都市影響河川の流域において都市雨水の水質を調査した。溶解性鉄については、ゲル浸透クロマトグラフィーで分画して誘導結合プラズマ質量分析を行う方法を採用し、鉄が特定の分子量範囲の有機物に主として結合していることを把握した。溶解性ケイ素については、高速原子衝突質量分析を行う方法を採用し、標準試料では質量スペクトルにおけるピークを把握したが、実試料の測定では、イオン交換樹脂で精製濃縮する前処理等のさらなる検討が必要であった。都市雨水中の溶解性鉄は、河川水中と同等またはそれ以上の濃度であり、鉄と結合した $1\mu\text{m}$ 未満の有機物が雨天時に多く放流先河川へ輸送されているものと考えられた。都市雨水中の溶解性ケイ素は、河川水中の半分未満の濃度であり、雨水が都市表面を流出する際のケイ素の溶出は少ないものと考えられた。

キーワード：溶解性鉄、溶解性ケイ素、シリカ、河川、都市排水、都市雨水

1. はじめに

近年、流域での開発により溶解性の鉄（フミン鉄）やケイ素（シリカ）等の必須元素の河川への供給が減少して、河川や海の生態系に影響を及ぼしているとの報告^{1)~3)}が見られる。都市化した流域では、都市雨水・排水が必須元素の挙動に大きな影響を与えている可能性があるため、その影響を明らかにすることが求められている。

そこで、研究の達成目標を次の通り設定し、都市河川流域における溶解性の鉄およびケイ素の挙動を把握するため、溶解性の鉄およびケイ素の化学種分析法の開発を行うとともに、関東地方の都市影響河川の流域において都市雨水の水質を調査した。

- (1) 都市雨水・排水由来の必須元素の負荷量の解明
- (2) 河川への影響把握と対策の可能性の検討

2. 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質は、前年度と同様に溶解性の鉄およびケイ素（イオン状シリカ）とした。

溶解性の鉄は、表流水中では主にフミン物質等の有機物と錯体を形成してコロイド状で存在すると考えられているが⁴⁾、フミン物質は不定形の高分子物質であり分子量も一定ではないため、溶解性鉄と結合している有機物

の分子量その他の特性および生物利用性との関連性については知見が少ない。

また、溶解性のケイ素は、表流水中では主にイオン状シリカとして存在しており、 $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ の多量体であると考えられているが、その組成および生物利用性との関連については知見が少ない。

そこで、これらの不明な点を明らかにし、水生生態系への影響を把握するために調査を行った。

2.2 化学種分析法の開発

水試料中の溶解性鉄および溶解性ケイ素の化学種分析法を開発するため、次の通り検討を行った。

(1) 溶解性鉄

フミン標準物質、下水処理水試料、都市雨水試料および河川水試料について、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を行い、示差屈折率検出器（RI）および紫外分光検出器（UV）により測定するとともに、分子量分画した試料を所定の間隔で分取し、その鉄濃度を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により測定した。

詳細な分析手順は次の通りである。

試料を孔径 $0.2\mu\text{m}$ のセルロースアセテート製フィルターで加圧ろ過したものをGPC用試料とし、ゲル浸透クロマトグラフィーShodex GPC SYSTEM-21Hを用いて測定

した。

溶離液は超純水を用い、流速は0.5mL/minとした。カラムは、Shodex GPC SB-806MHQ(ポリヒドロキシメタクリレート系、排除限界分子量が20000000、理論段数が10000)を2本連結したものをを用いた。また、ガードカラムとしてShodex SB-Gを用いた。RI検出の対照区となるリファレンスカラムには、Shodex GPC SB-800MHQを2本連結したものをを用いた。カラムの恒温室は40°Cとし、カラム圧は20kgf/cm²前後になるようにした。

カラムより流出した試料を、RI検出器およびUV検出器を通過させて測定した後に、フラクションコレクターで分取し、高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS、X700CTサーモフィッシャーサイエンティフィック製)により鉄濃度を分析した。

(2) 溶解性ケイ素

最初に、溶解性ケイ素の標準試料(試薬)を用いて、高速原子衝突質量分析法(FAB-MS)により、Si(OH)₄の多量体の質量スペクトルの分析を試みた。次に、河川水試料、下水処理水試料および都市雨水試料について、イオン交換樹脂カラムを用いた固相抽出を行い、溶解性ケイ素を精製・濃縮してからFAB-MS分析を行った。FAB-MSによる溶解性ケイ素の化学種分析法はTanakaら⁵⁾により開発されたものであり、質量分析計JEOL JMS-HX110を用いて、海水試料等を前処理なしで測定してSi(OH)₄の多量体の質量ピークを検出できていることが報告されている。

本研究において、質量分析計JEOL JMS-700Vを用いて試みたところ、溶解性ケイ素濃度が1~10mg/L程度の都市雨水試料等では、ピーク強度が小さくて目的の物質が検出できなかったことから、試料の前処理として、溶解性ケイ素の精製・濃縮を導入したものである。

イオン交換樹脂カラムを用いた固相抽出では、5種Cろ紙(孔径1μm相当)でろ過した試料40~80mLを次の通り3種類のカラムで処理して、溶解性ケイ素の精製・濃縮を行った。

- 1) 強陽イオン交換樹脂カラム(MC-1、GLサイエンス製)に通過させ、陽イオンの除去を行い、通過液を得た。
- 2) 弱陰イオン交換樹脂カラム(MA-2、GLサイエンス製)に通過させ、強陰イオン(Cl⁻等)の除去を行い、通過液を得た。
- 3) 強陰イオン交換樹脂カラム(MA-1、GLサイエンス製)に通過させ、溶解性ケイ素をカラムに吸着させ、水酸化ナトリウム水溶液で溶出した。

精製・濃縮した溶解性ケイ素試料を、Tanakaら⁵⁾の方法に準じて、FAB-MSにより分析した。試料の導入は、直接導入ポートより行った。ステンレス製の測定ターゲットに試料及びマトリクス(グリセリン)をよく混合して塗布し、Xeの中性原子を高速で衝突させることにより、試料中のSi(OH)₄の多量体イオンを放出させた。これを逆配置二重収束型の質量分析部へ導入し、質量スペクトルを得た。

(3) 元素分析その他

化学種分析の他に、ICP-MSにより試料全体の溶解性鉄(D-Fe)および全鉄(T-Fe)を測定し、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析)および自動比色分析(モリブデンイエロー法)により溶解性ケイ素(D-Si)を測定した。溶解性の定義は、5種Cろ紙(孔径1μm相当)を通過するものとした。

2.3 調査対象試料

調査対象試料は、河川水試料、下水処理水試料および都市雨水試料とした。

(1) 河川水試料

晴天時に、霞ヶ浦流域の山王川および園部川で1回採取を行った試料を用いた。

(2) 下水処理水試料

霞ヶ浦流域下水道霞ヶ浦浄化センターの流入下水を活性汚泥法プラントで処理した二次処理水を試料とした。

(3) 都市雨水試料

鶴見川および多摩川流域の3地点で都市雨水(雨天時における都市表面からの流出水)を採取した。降雨による増水が継続している間に1~3時間間隔で複数回の採取を行い、各地点で複数回の降雨に対して実施した。

3. 結果および考察

結果および考察は調査対象物質ごとに記述した。

3.1 溶解性鉄について

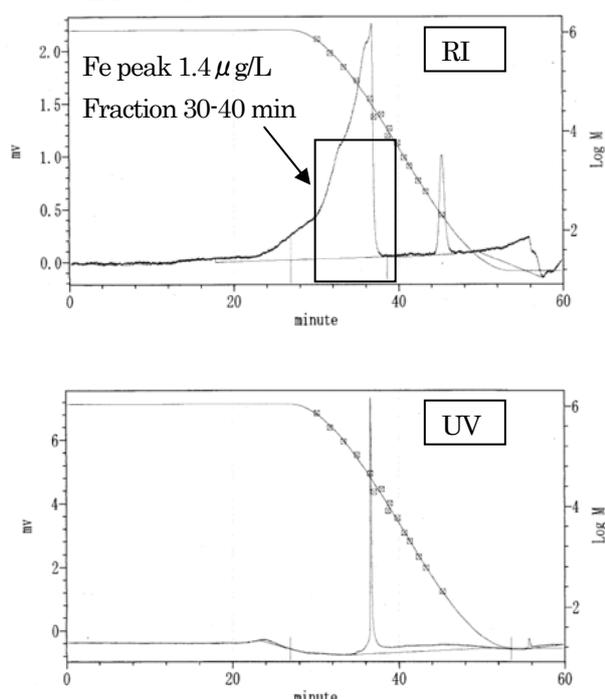
(1) 化学種の分析

GPC測定のカロマトグラムにおいて、RIとUVのピーク位置は概ね一致していたが、都市雨水、河川水、下水処理水等の試料種類毎にピーク位置は異なっていた。

UVカロマトグラムについては、常に明瞭な1本のピークが検出された。RIカロマトグラムについては、2本のピークが検出され、試料がフミン標準物質の場合は比較的明瞭なピークが得られたが、実試料では多くの場合にピークの乱れや広がりが見られた。ピーク形状の問題は、実試料に含まれるイオンの影響など様々な要因が考えら

れるが、完全に排除することは困難であった。以下に、試料毎の特徴を述べる。

(i) フミン標準物質 (Sigma Aldrich) における測定結果を図-1 に示す。RI のクロマトグラムは 39.2min でピークが検出され、分子量 8, 200 相当であった。UV でもほぼ同様であった。フミン標準物質を 10 分間隔で GPC 分画した場合の鉄濃度のピーク位置は、30~40min の分画で検出された。従って、RI および UV でピークとして検出される物質と溶解性鉄が主として結合している物質は、近い分子量範囲に存在することが分かった。しかし、各分画の TOC 濃度にほとんど差がなかったことから、RI および UV のクロマトグラムは、試料中の有機物の全体的な挙動を示しているものではないと考えられた。そして、溶解性鉄に結合している有機物は、試料の有機物全体のうちの一部に過ぎないものと考えられた。



(「minute」は測定時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-1 フミン標準物質の GPC および鉄分析結果の例

(ii) 下水処理水試料を GPC で 1 分間隔で分画した試料について、鉄濃度を分析した結果を図-2 に示す。

RI のピークが分子量 20000~22800 付近であったのに対して、鉄濃度のピークは 5900~8300 付近であったことから、RI および UV のクロマトグラムは、溶解性鉄と結合した有機物とは異なる物質を示しているものと考えられた。

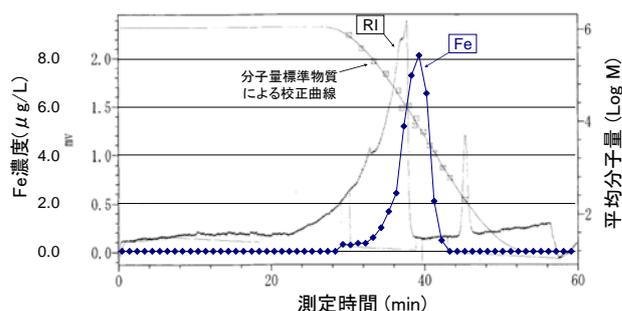


図-2 下水処理水試料の GPC および鉄分析結果の例

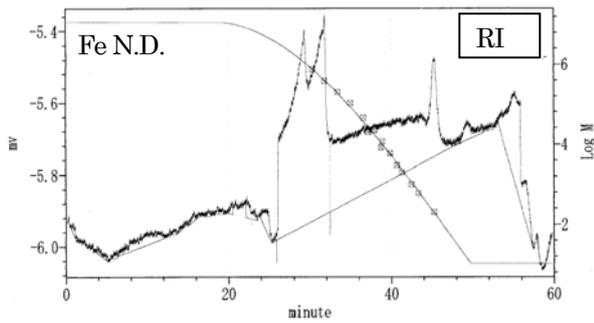
(iii) 都市雨水試料では、図-3~図-5 に示すとおり、RI のクロマトグラムに 2 本のピークが見られた。また、しばしばピークの乱れや広がりなどが生じたが、都市雨水試料は RI 検出での信号強度が低かったことが原因の一つと推測された。

一つめのピーク位置は UV のクロマトグラムのピーク位置とほとんど同じであった。RI および UV のクロマトグラムの形状は、採取地点毎に微妙に異なる特徴が見られ、同一の採取地点では異なる日時の試料でもほぼ同様のクロマトグラムが得られた。調査した 3 地点のピークの retention time および相当分子量は、32min (約 404, 000)、33.8min (約 163, 000)、30.8min (約 639, 000) であった。

従って採取地点が異なっても、いずれも分子量数十万程度の物質がピークとなっていることから、都市雨水という試料性状に共通する特徴と考えられた。都市雨水に溶解している物質の種類は都市や流域の特性に応じて微妙に異なっているが、ピークとして検出される主要な物質は共通しているものと推測された。

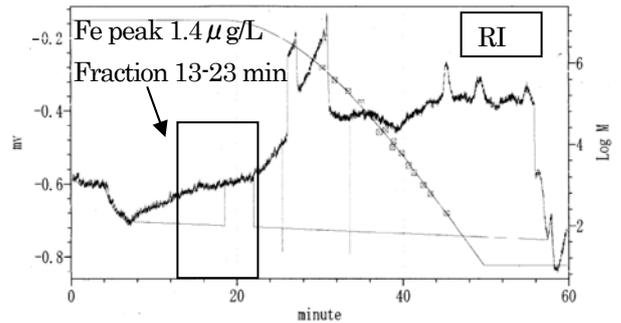
RI のピーク付近 (30~33min) の鉄濃度を把握するために、10 分間隔で 13~23min、23~33min、33~43min の 3 分画を採取して鉄濃度を測定した結果、鉄は 13~23min の分画でのみ検出され、RI および UV のピーク位置に相当する 23~33min の分画では検出されなかった。

従って、都市雨水中で溶解性鉄と結合している有機物は、RI でピークとして検出されている物質とは異なるものと考えられた。鉄が検出された分画の分子量は校正曲線の上限 788, 000 以上であることから、都市雨水中の溶解性鉄は分子量が約 80 万以上の高分子の有機物に結合していると考えられた。



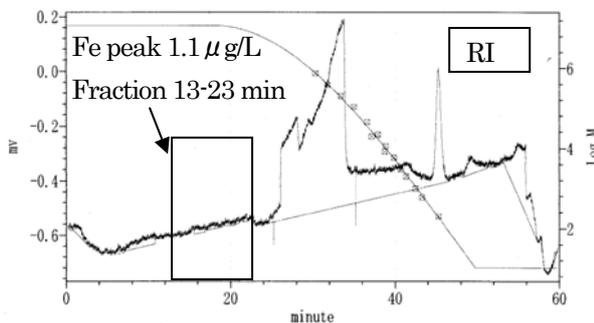
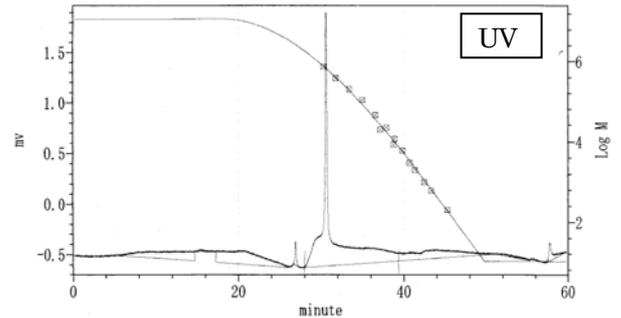
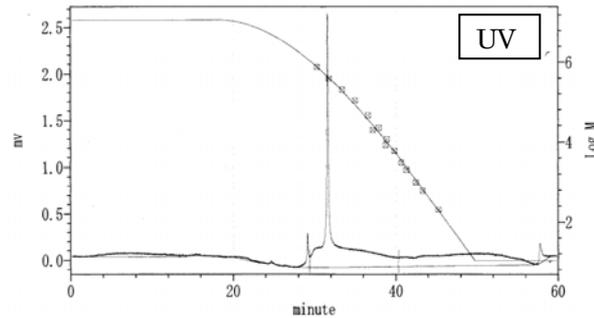
(「minute」は測定時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、
「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-3 都市雨水試料のGPCおよび鉄分析結果の例 (鶴見川流域の都市雨水)



(「minute」は測定時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、
「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-5 都市雨水試料のGPCおよび鉄分析結果の例 (多摩川流域の都市雨水 2)



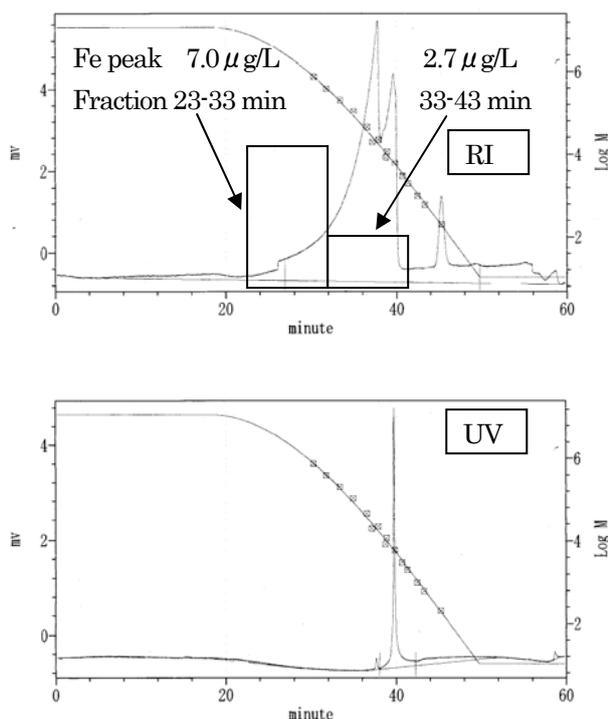
(「minute」は測定時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、
「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-4 都市雨水試料のGPCおよび鉄分析結果の例 (多摩川流域の都市雨水 1)

(iv) 河川水試料では、図-6 および図-7 に示すとおり、RI のクロマトグラムにしばしばピーク割れが生じたが、都市雨水試料よりは明瞭なピーク形状であり、ピーク位置はUV のクロマトグラムとほとんど同じであった。図示した2地点のピークの retention time および相当分子量は、39.7min(約6,000)、37.4min(約25,000)であった。

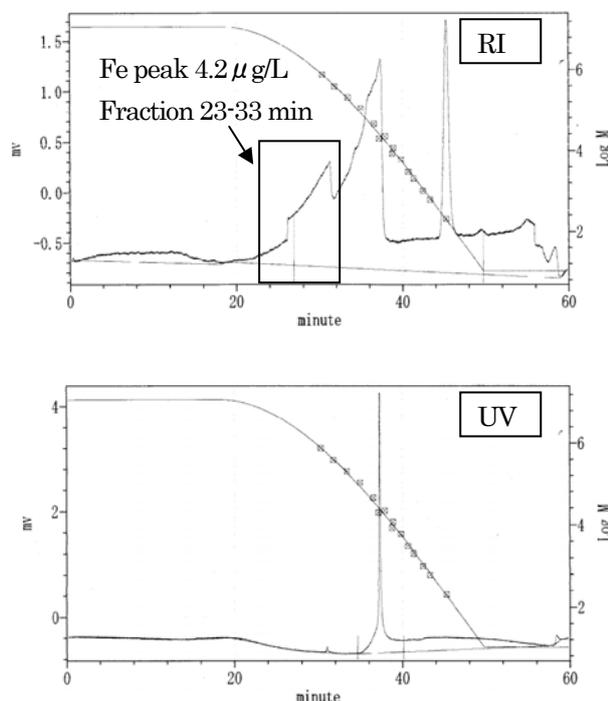
従って、河川水試料では分子量数千~数万程度の物質がピークとなっており、都市雨水試料とは性状が異なるものと考えられた。

RI のピーク付近 (30~33min) の鉄濃度を把握するために、10分間隔で13~23min、23~33min、33~43minの3分画を採取して鉄濃度を測定した結果、鉄は23~33minの分画で最も高濃度で検出され、33~43minの分画でも一部検出された。従って、RIのピーク位置よりも高分子量側で鉄濃度のピークが存在するものと考えられた。



(「minute」は測定時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-6 河川水試料のGPCおよび鉄分析結果の例(山王川)



(「minute」は測定時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-7 河川水試料のGPCおよび鉄分析結果の例(園部川)

これらの(i)~(iv)の結果より、都市雨水、河川水およ

び下水処理水試料をゲル浸透クロマトグラフィーで分画した場合に、溶解性鉄はそれぞれ異なった分子量の分画においてピーク濃度が検出されることが分かった。

溶解性鉄が結合していると考えられる有機物が最も多い分子量範囲は、都市雨水中で約80万以上であり、河川水中では約20万以上、下水処理水中では数千程度であった。鉄濃度のピーク位置は、RIおよびUVのクロマトグラムのピーク位置とほとんどの場合異なっており、フミン標準物質試料においてのみ両者がほぼ一致していた。

従って、都市雨水、河川水および下水処理水中には、様々な分子量の有機物が混在しており、UVおよびRIのピークが必ずしも有機物分布を示しているとは言えないが、溶解性鉄と結合している有機物は特有の分子量範囲にピークを有していると考えられた。

今後は、都市雨水・排水の特性と溶解性鉄のピーク分子量範囲との関係性、溶解性鉄と結合している有機物の違いが生物利用性にもたらす変化について検討を進め、水生生態系への影響および対策の可能性の検討を行うことが必要である。

(2) 都市雨水中の濃度について

多摩川および鶴見川流域の都市雨水採取地点3箇所およびそれぞれ近傍の河川地点の溶解性鉄濃度の平均および標準偏差ならびに範囲は以下の通りであった。

(i) 多摩川1 : $60.5 \pm 42.3 \mu\text{g/L}$ (17.2~195) (n=17)

報恩橋 : $50.8 \pm 25.3 \mu\text{g/L}$ (11.6~90.0) (n=12)

(ii) 多摩川2 : $276 \pm 92.8 \mu\text{g/L}$ (193~505) (n=10)

日野橋 : $14.5 \pm 3.8 \mu\text{g/L}$ (8.7~296) (n=12)

(平均値および標準偏差は最大値296を除いた値)

(iii) 鶴見川 : $66.9 \pm 15.7 \mu\text{g/L}$ (45.1~81.3) (n=5)

亀の子橋 : $64.7 \pm 14.7 \mu\text{g/L}$ (33.8~89.2) (n=12)

従って、都市雨水中の溶解性鉄濃度は、当該流域の河川水中の濃度と比較して、同等またはそれ以上であった。

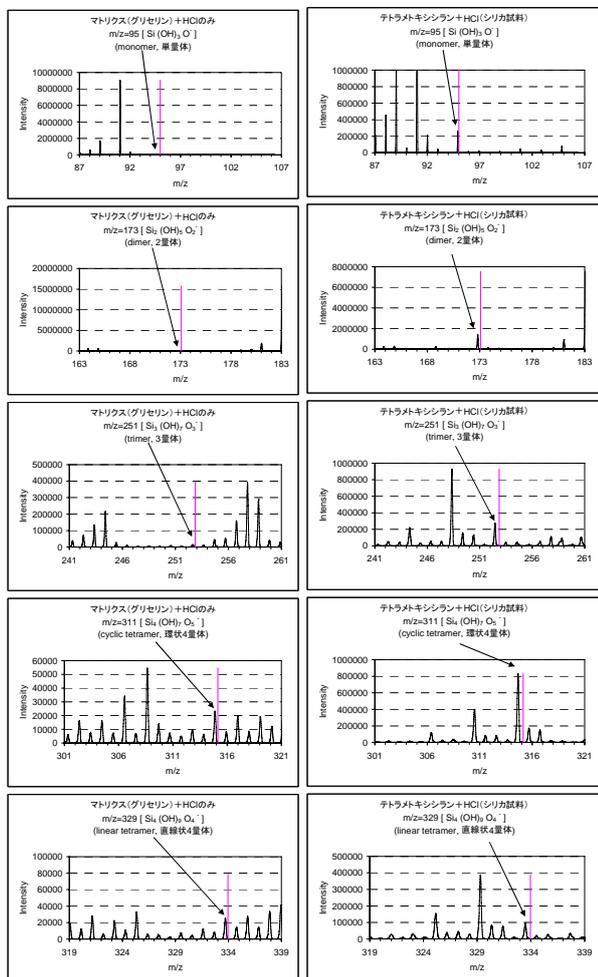
雨天時には懸濁態の物質が増加することから、完全に溶解性でなくとも5種Cのろ紙(孔径約 $1 \mu\text{m}$)によるろ過で溶解性と分類される $1 \mu\text{m}$ 未満の大きさの有機物に結合した鉄が、都市雨水中に多く存在しており、雨天時に多く放流先河川へ輸送されているものと考えられた。

3.2 溶解性ケイ素について

(1) 化学種の分析について

溶解性ケイ素のFAB-MS分析について、溶解性ケイ素の標準試料の作成方法として、テトラメトキシシラン(Tetramethoxysilane、 $(\text{CH}_3)_4\text{SiO}_4$)にHClを加えて

Si(OH)₄⁻の単量体を生成させる方法⁶⁾を用いた。テトラメトキシシランにHClを添加して反応させ、速やかにマトリクス(グリセリン)と混合してFAB-MS(negative mode)で測定した結果を図-8に示す。



(x軸のm/z値は未補正の生データを表示しているため、補正したピーク位置の図示と見かけ上ずれている)
 図-8 溶解性ケイ素のFAB-MS測定例(標準試料)

マトリクスにHClのみを添加したブランク試料での質量スペクトル(図-8の左側)とシリカ試料(溶解性ケイ素試料)での質量スペクトル(図-8の右側)を比較すると、Si(OH)₄⁻の単量体(m/z=95)、2量体(m/z=173)、3量体(m/z=251)および環状4量体(m/z=311)について、シリカ試料由来と考えられる明確なピークが検出された。なお、これ以外に、マトリクスのみを分析した場合や、HClを添加しないでテトラメトキシシランのみをマトリクスと混合して分析した場合でも、いずれも該当するピークは得られなかった。従って、テトラメトキシシランにHClを添加して生成されたSi(OH)₄⁻の単量体が、複数

結合して多量体も形成し、FAB-MSであわせて検出されたものと考えられた。一方で、直線状4量体(m/z=329)については、ブランク試料とシリカ試料で明確な差異が見られなかったが、生成量が少なかったのか、生成されたが検出されにくかったのかは不明であった。

以上より、FAB-MSでSi(OH)₄⁻の単量体および多量体を検出できることが、溶解性ケイ素の標準試料を用いて確認できた。

次に、河川水試料、都市雨水試料等について、イオン交換樹脂による前処理を用いたFAB-MS分析法を検討した。

前処理を行わない場合の分析結果では、質量スペクトルのピーク強度が小さく、目的ピークの検出が困難であった。FAB-MS分析では、分析種は少なくとも0.1mg/mLの濃度で溶媒またはマトリクスに溶解することが望ましく、マトリクス中濃度で0.1~3μg/μL程度が理想的とされており⁷⁾、都市雨水試料では溶解性ケイ素濃度が1~10mg/L程度であり、河川水試料でも5~14mg/L程度であることから、前処理なしではマトリクス中濃度が低すぎるために、ピークがうまく得られないものと考えられた。

前処理を行って、Si(OH)₄⁻多量体以外のイオンをできるだけ除外して精製し、Si(OH)₄⁻多量体を約30倍に濃縮する操作を行った場合は、陽イオン(Na⁺, Mg⁺, Ca⁺等)および陰イオンCl⁻, NO₃²⁻, SO₄³⁻等)が除去されていることがイオンクロマトグラフ測定の結果より確認できており、また、溶解性ケイ素が高濃度に濃縮されていたことから、前処理としての目的は達成できていた。

しかし、前処理後の試料をFAB-MS測定した結果、得られた質量スペクトルのピークのはほとんどは、ミリQ水(超純水)を前処理したブランク試料あるいはNaOH水溶液(前処理の最終段階で使用)をFAB-MS測定した場合と同様であった。よって、これらのピークには、前処理のイオン交換樹脂からの溶出等によるもの、または、添加したNaOH由来のものが含まれていると考えられ、本来の目的であるSi(OH)₄⁻多量体のピークが仮に同じ位置に検出されていたとしても、分別は困難と考えられた。

本来、水環境中の溶解性ケイ素の化学種組成をありのままに把握するためには、できるだけ前処理を行わずに測定することが望ましいが、濃度の低さ等により目的ピークが検出できなかったため、前処理として精製・濃縮を行う方法を採用したものである。蒸発濃縮等により濃縮のみを行うことも考えられるが、共存している陽イオン、陰イオン等も同様に濃縮されてしまい目的ピークの

検出を妨害する可能性が高いため、イオン交換樹脂による精製もあわせて行ったものである。

しかしながら、現状の前処理法と FAB-MS 測定を組み合わせても、実試料中の目的のピークを検出できておらず、さらなる改良が必要と考えられた。

前処理法では他イオンの排除および溶解性ケイ素の濃縮ができており、FAB-MS 測定も溶解性ケイ素の標準試料ではできていることから、今後は両手法をうまく組み合わせることで目的のピークを得るための検討を行うこととする。

(2) 都市雨水中の濃度について

多摩川および鶴見川流域の都市雨水採取地点 3 箇所およびそれぞれ近傍の河川地点の溶解性ケイ素濃度の平均および標準偏差ならびに範囲は以下の通りであった。

(i) 多摩川 1 : $4.1 \pm 1.8 \mu\text{g/L}$ (2.1~9.6) (n=17)

報恩橋 : $11.5 \pm 2.0 \mu\text{g/L}$ (7.1~13.7) (n=12)

(ii) 多摩川 2 : $1.7 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$ (1.4~2.1) (n=10)

日野橋 : $7.2 \pm 0.6 \mu\text{g/L}$ (6.2~8.6) (n=12)

(iii) 鶴見川 : $4.3 \pm 1.5 \mu\text{g/L}$ (3.1~6.1) (n=5)

亀の子橋 : $11.1 \pm 2.4 \mu\text{g/L}$ (4.9~13.0) (n=12)

従って、都市雨水中の溶解性ケイ素濃度は、当該流域の河川水中の濃度と比較して半分未満であった。

雨水中に元から含まれる溶解性ケイ素は微量であると考えられ、雨水が都市表面を流出する際にケイ素があまり溶け込まないために低濃度となっていると考えられた。

4. まとめ

(1) 溶解性鉄について、ゲル浸透クロマトグラフィーで分画して誘導結合プラズマ質量分析を行う方法を採用し、鉄が特定の分子量範囲の有機物に主として結合していることを把握した。

(2) 溶解性ケイ素について、高速原子衝突質量分析を行う方法を採用し、標準試料では質量スペクトルにおけるピークを把握したが、実試料の測定については、イオン交換樹脂で精製濃縮する前処理法等について、さらに改良が必要と考えられた。

(3) 都市雨水中の溶解性鉄は、河川水中と同等またはそれ以上の濃度であり、鉄と結合した $1 \mu\text{m}$ 未満の有機物が雨天時に多く放流先河川へ輸送されているものと考えられた。

(4) 都市雨水中の溶解性ケイ素は、河川水中の半分未満の濃度であり、雨水が都市表面を流出する際のケイ素の溶出は少ないものと考えられた。

参考文献

1) Humborg et al. : Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure, *Nature*, Vol. 386, No. 27, pp. 385-388, 1997.

2) 原島省、陸水域のシリカ欠損と海域生態系の変質、*水環境学会誌*、26、pp. 621-625、2003

3) Matsunaga et al. : Riverine input of bioavailable iron supporting phytoplankton growth in Kesenuma Bay (Japan), *Water Research*, Vol. 32, 1998, pp. 3436-3442.

4) Hutchins et al. : Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species, *Nature*, 400, pp. 858-861, 1999

5) Tanaka and Takahashi: The Identification of Chemical Species of Silica in Sodium Hydroxide, Potassium Hydroxide and Sodium Chloride Solutions by FAB-MS, *Analytical Sciences*, 1999, 15(12), pp. 1241-1250.

6) Nicole Poulsen et al. : Biosilica formation in diatoms: Characterization of native silaffin-2 and its role in silica morphogenesis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, 100(21), pp. 12075-12080.

7) J. H. Gross : マススペクトロメトリー、*日本質量分析学会出版委員会誌*、2007、p. 442、シュプリンガー・ジャパン

STUDY ON WATER AND NUTRIENT TRANSPORT MODEL ON BASIN SCALE (3)

Abstract: This research examined the impacts of wastewater treatment plants (WTPs) and storm-water discharge on the fate of essential elements in an urbanized watershed. Dissolved iron (D-Fe) concentration in urban storm-water discharge was approximately equal to or higher than that in rivers. Dissolved silicon (D-Si) concentration in urban storm-water discharge was lower than that in rivers. Molecular weight of complex of iron and organic substances was determined by gel permeation chromatography followed by inductively coupled plasma mass spectrometry. Mass spectra of silica were obtained by fast atom bombardment mass spectrometry.

Key words: dissolved iron, dissolved silicon, silica, urban river, wastewater, storm-water