

〔短 報〕

固相抽出法による地下水中無機ひ素化合物の価数別分離測定

石川県保健環境センター 環境科学部 野口 邦雅・吉田 秀一・石本 聖
牧野 雅英

〔和文要旨〕

陰イオン交換樹脂カートリッジを用いた固相抽出法により地下水中のAs(Ⅲ)とAs(V)を分離測定する方法を検討した。その結果、固相抽出法によりAs(Ⅲ)とAs(V)を分離測定することが可能と考えられた。共存する他の陰イオンが一定の濃度を超えると、As(V)の固相抽出が阻害されることが明らかとなった。地下水中のAs(Ⅲ)及びAs(V)を分離測定した結果、本県の南部でAs(Ⅲ)の比率が高く、北部で一部を除きAs(V)の比率が高かった。地域によってAs(Ⅲ)とAs(V)の比率が異なること、また、同じ地域内においてAs(Ⅲ)とAs(V)の比率が大きく異なる場合があった。

キーワード：地下水、亜ひ酸、ひ酸、価数分離、陰イオン交換樹脂カートリッジ

本報の一部は以下で発表した。

第36回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会 2022年1月（紙上開催）

1 はじめに

当センターでは、自然由来による地下水ひ素汚染のメカニズム（汚染機構）を把握するため、令和2年度から4か年計画で、調査研究「石川県内における地下水ひ素汚染の機構解明」を実施している。ひ素は環境中で無機ひ素化合物や有機ひ素化合物など様々な形態で存在しており、地下水中におけるそれら形態の存在比率は、汚染機構の解明のための重要な情報となる。通常の水ではひ素は無機ひ素化合物として存在しており¹⁾、その形態については、3価の亜ひ酸（以下、「As(Ⅲ)」という。）及び5価のひ酸（以下、「As(V)」という。）がある。汚染機構の解明には無機ひ素化合物の形態別存在比率の把握が必要と考えられるが、当センターではひ素化合物の形態別測定法として有効なHPLC-ICP-MSを保有していない。

そこで、陰イオン交換樹脂カートリッジを用いた固相

抽出法により酸解離定数の異なるAs(Ⅲ)とAs(V)を分離測定する方法を検討し、本県でひ素汚染が確認されている井戸を対象に、地下水中のAs(Ⅲ)とAs(V)を分離測定したので報告する。

2 材料と方法

2.1 試薬等

(1) 標準試料

As(Ⅲ)の標準試料は富士フィルム和光純薬(株)製のひ素標準液(As100) [As100mg/L]を、As(V)の標準試料はパーキンエルマ製のQuality Control Standard 21 [As100mg/L]を使用した。

(2) 試薬

水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硝酸ナトリウム及び酢酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬(株)製の試薬特級、酢酸は同社製の精密分析用、濃硝酸は同社製の有害金属測定用、塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウム

Arsenite-Arsenate Separation Analysis in Groundwater using Solid Phase Extraction. by NOGUCHI Kunimasa, YOSHIDA Shuuichi, ISHIMOTO Takashi and MAKINO Masahide (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Groundwater, Arsenite, Arsenate, Valence-Dependent Separation, Anion Exchange Resin Cartridge

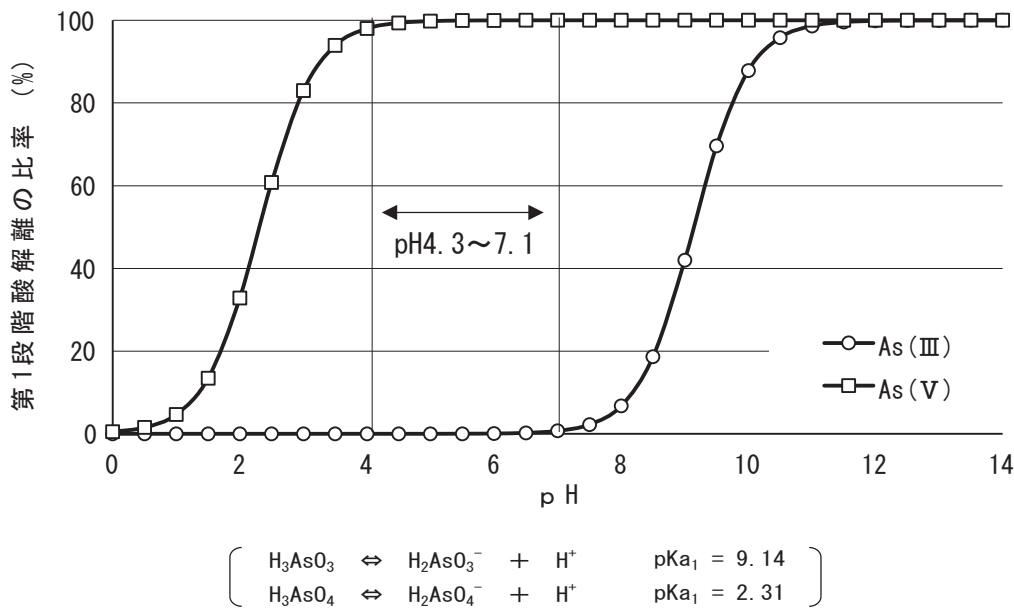


図 1 As (Ⅲ) 及び As (Ⅴ) の pH に対する第 1 段階酸解離の比率

は同社製の残留農薬・PCB 試験用を使用した。

(3) 固相カートリッジ

固相カートリッジは、GLサイエンス社製の InertSep mini MA-1 (ルアーデバイス型カートリッジ、ポリメタクリレートベース、官能基-N⁺(CH₃)₃、充填量 280mg) を使用した。

2・2 固相抽出法

As (Ⅲ) 及び As (Ⅴ) の第 1 段階酸解離定数の逆数の対数値は pK_{a1}=9.14 及び pK_{a1}=2.31 であり²⁾、各 pK_{a1} から求めた pH に対する第 1 段階酸解離の比率を図 1 に示す。pH4.3~7.1 では As (Ⅲ) は解離せずに分子状態であり、As (Ⅴ) は解離してイオン状態である。試料を pH4.3~7.1 に調整し、陰イオン交換樹脂カートリッジに通液すれば、イオン状態の As (Ⅴ) は陰イオン交換樹脂カートリッジに固相抽出され、分子状態の As (Ⅲ) は陰イオン交換樹脂カートリッジを通過するため、As (Ⅲ) と As (Ⅴ) を分離することができると考えられる。実際、杉田ら³⁾は陰イオン交換樹脂カートリッジを用いて As (Ⅲ) と As (Ⅴ) を分離測定する方法を報告している。

また、井田ら⁴⁾は「As (Ⅲ) は、2 価の鉄塩が含まれていると、溶存酸素により 3 価の鉄塩に酸化されると同時に、As (Ⅴ) への酸化が進む。」と報告していることから、As (Ⅲ) の酸化が進む前に、現地において地下水試料を採取直後に固相抽出を実施する必要がある。本報では、杉田らの固相抽出法を参考に、現地において固相抽出が実施できるよう取扱いが容易な形状の固相カートリッジを採用し、また、試料量を変更して固相抽出法を検討した。

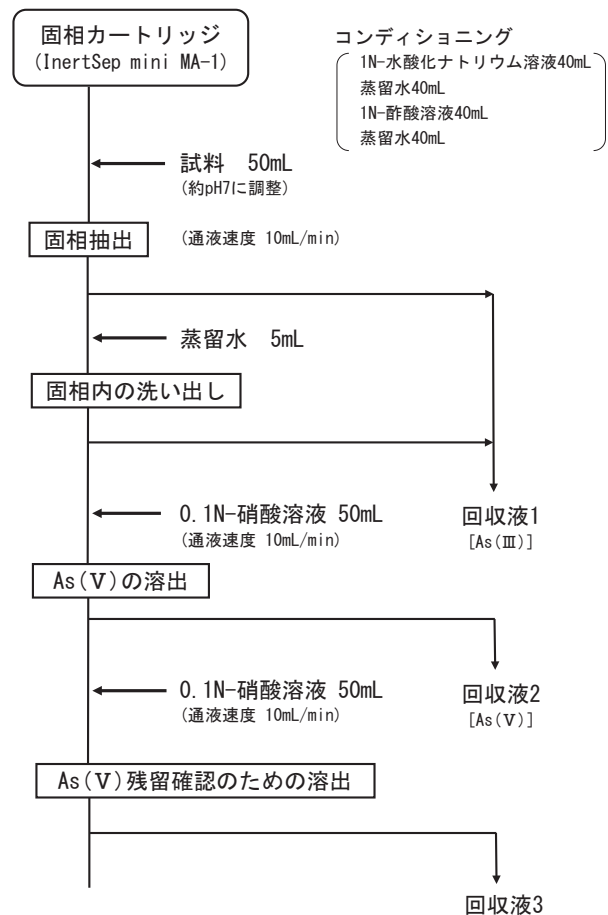
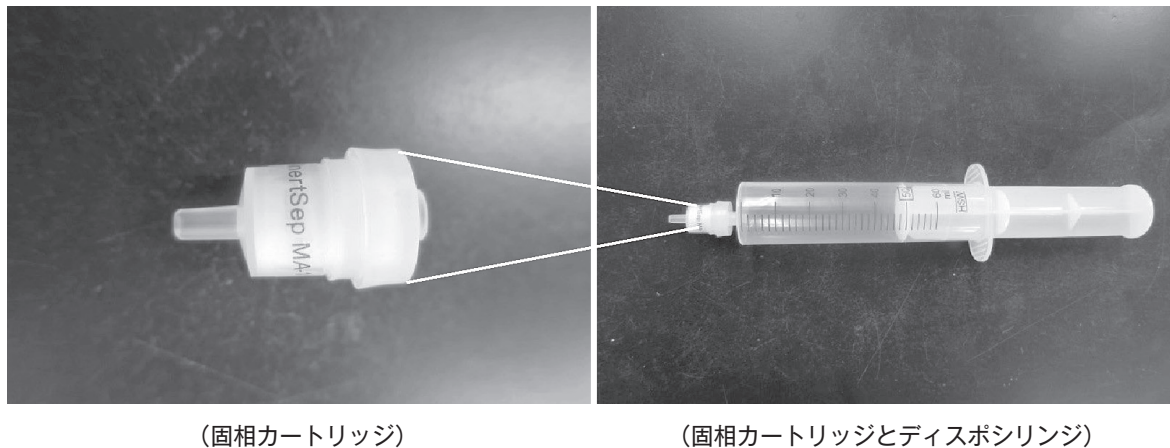


図 2 固相抽出法

固相抽出法を図 2 に示す。固相カートリッジのコンディショニングは固相抽出の数日前に、1N-水酸化ナトリウム溶液 40mL、蒸留水 40mL、1N-酢酸溶液 40mL、蒸留水 40mL を順に通液し、官能基を酢酸型とした。



(固相カートリッジ)

(固相カートリッジとディスポシリンジ)

図3 固相カートリッジとディスポシリンジ

試料50mLを0.1N-酢酸溶液又は0.1N-水酸化ナトリウム溶液を用いて約pH7に調整し、固相カートリッジに通液速度10mL/minで通液した。固相カートリッジ内に残った試料を洗い出すため、蒸留水5mLを通液した。通過した溶液（試料50mL及び蒸留水5mL）を合わせ、回収液1とした。原理的には回収液1にAs（Ⅲ）のみが回収される。

次に、固相カートリッジに固相抽出されたAs（Ⅴ）を0.1N-硝酸溶液50mLで溶出した。通液速度は固相抽出と同様に10mL/minとした。この溶出液を回収液2とした。原理的には回収液2にAs（Ⅴ）のみが回収される。最後に、固相カートリッジにAs（Ⅴ）が残留していないか確認するため、再度0.1N-硝酸溶液50mLで溶出した。この溶出液を回収液3とした。

現地では、図3に示すとおり、50mLディスポシリンジに固相カートリッジを装着し、タイマーと通液量を確認しながら手動でディスポシリンジを操作し、約10mL/minで通液し、固相抽出を実施した。

2・3 ひ素濃度の測定

回収液1、2及び3のひ素濃度は、地下水の常時監視に係る総ひ素濃度の測定方法により測定した。すなわち、各回収液に濃硝酸0.5mLを添加し、加熱・濃縮後、50mLに定容し、ICP-MSを用いて各回収液のひ素濃度を測定した。

2・4 標準試料を用いたAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の分離回収状況の確認

As（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の標準試料を用いて、2・2の固相抽出法によるAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の分離回収状況を確認した。0.01mg/L及び0.1mg/LのAs（Ⅲ）溶液及びAs（Ⅴ）溶液、各0.01mg/L及び0.1mg/LのAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の混合溶液の合計6種類の溶液を蒸留水で調製して使用した。なお、As（Ⅴ）の標準試料は硝酸溶液で調製されていることから、硝酸によって

As（Ⅲ）がAs（Ⅴ）に酸化されないよう、As（Ⅴ）の標準試料を0.1N-水酸化ナトリウムで中和後、As（Ⅲ）の標準試料とAs（Ⅴ）の標準試料を混合した。

調製した6種類の溶液を試料とし、2・2の固相抽出法を実施し、ひ素濃度を測定した。

2・5 共存する他の陰イオンによる固相抽出への影響の確認

試料に共存する他の陰イオンがAs（Ⅴ）の固相抽出に及ぼす影響を検討した。対象の陰イオンは地下水に比較的高い濃度で含まれる場合がある4種類（炭酸水素イオン、塩化物イオン、硝酸イオン及び硫酸イオン）と、試料のpH調整に酢酸を用いるため酢酸イオンを加えた合計5種類とした。0.01mg/LのAs（Ⅴ）溶液を調製する際、溶液中の対象の陰イオン濃度が50、100、200、300、500及び1000mg/Lになるよう調製した。調製には炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム及び酢酸ナトリウムを使用した。

2・6 地下水中のAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の分離測定

本県が令和3年度のひ素の継続監視を行っている31井戸⁵⁾を対象に、夏季と冬季の2回、地下水中のAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の分離測定を実施した。

3 結果と考察

3・1 標準試料を用いたAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の分離回収状況

標準試料を用いたAs（Ⅲ）及びAs（Ⅴ）の分離回収状況を表1に示す。0.01mg/LのAs（Ⅲ）は回収液1に、0.01mg/LのAs（Ⅴ）は回収液2にそれぞれ回収されていた。0.01mg/LのAs（Ⅲ）とAs（Ⅴ）を混合した溶液ではAs（Ⅲ）とAs（Ⅴ）は分離され、回収液1及び回収液2に回収されていた。0.1mg/LのAs（Ⅲ）、As（Ⅴ）及びAs（Ⅲ）とAs（Ⅴ）の混合溶液の場合でも0.01mg/Lと同様の結果となっており、高濃度の場合も分離でき

表 1 標準試料を用いた As(Ⅲ) 及び As(V) の分離回収状況 (n=3)

標準試料 [濃度(mg/L)]	ひ素回収率の平均値 (%)		
	回収液 1	回収液 2	回収液 3
As(Ⅲ) [0.01]	98	2	<1
As(V) [0.01]	3	95	1
As(Ⅲ) + As(V) [各 0.01]	100	97	1
As(Ⅲ) [0.1]	99	1	<1
As(V) [0.1]	<1	100	<1
As(Ⅲ) + As(V) [各 0.1]	96	100	1

* As(Ⅲ) + As(V) は、回収液 1 に As(Ⅲ) が、回収液 2 に As(V) がすべて回収されるものと想定して、ひ素回収率を算出した。

るものと考えられた。なお、回収液 3 はいずれの場合も低濃度であり、0.1N-硝酸溶液による溶出は 50mL で十分であると考えられた。

これらの結果から、陰イオン交換樹脂カートリッジを用いた固相抽出法により As(Ⅲ) と As(V) を分離測定することが可能と考えられた。

3・2 共存する他の陰イオンによる固相抽出への影響

共存する他の陰イオンによる固相抽出への影響を調査した結果を図 4 に示す。酢酸イオンについては、回収液 2 における As(V) の回収率に大きな影響は見られなかった。炭酸水素イオンは 500mg/L、硝酸イオン及び塩化物イオンは 300mg/L、硫酸イオンは 100mg/L を超えると回収液 2 における As(V) の回収率が低下した。回収率が低下した分の As(V) は回収液 1 に含まれていたことから、共存する他の陰イオンが一定の濃度を超えると、As(V) の固相抽出が阻害されることが明らかとなった。地下水試料を固相抽出する場合には、事前に各陰イオンの濃度を測定し、固相抽出に影響を及ぼす濃度以上の場合には、ひ素の定量下限値を考慮しながら、試料を希釈する等の対応が必要である。

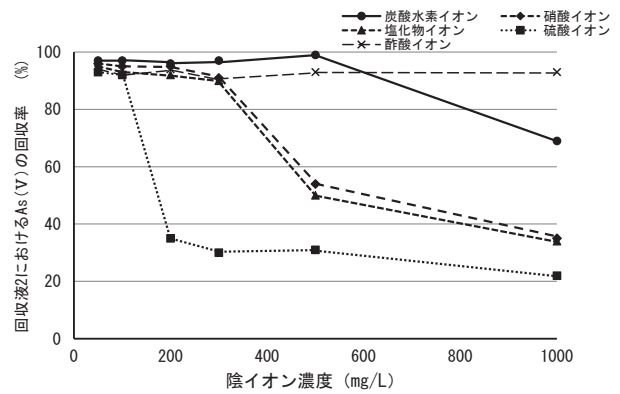
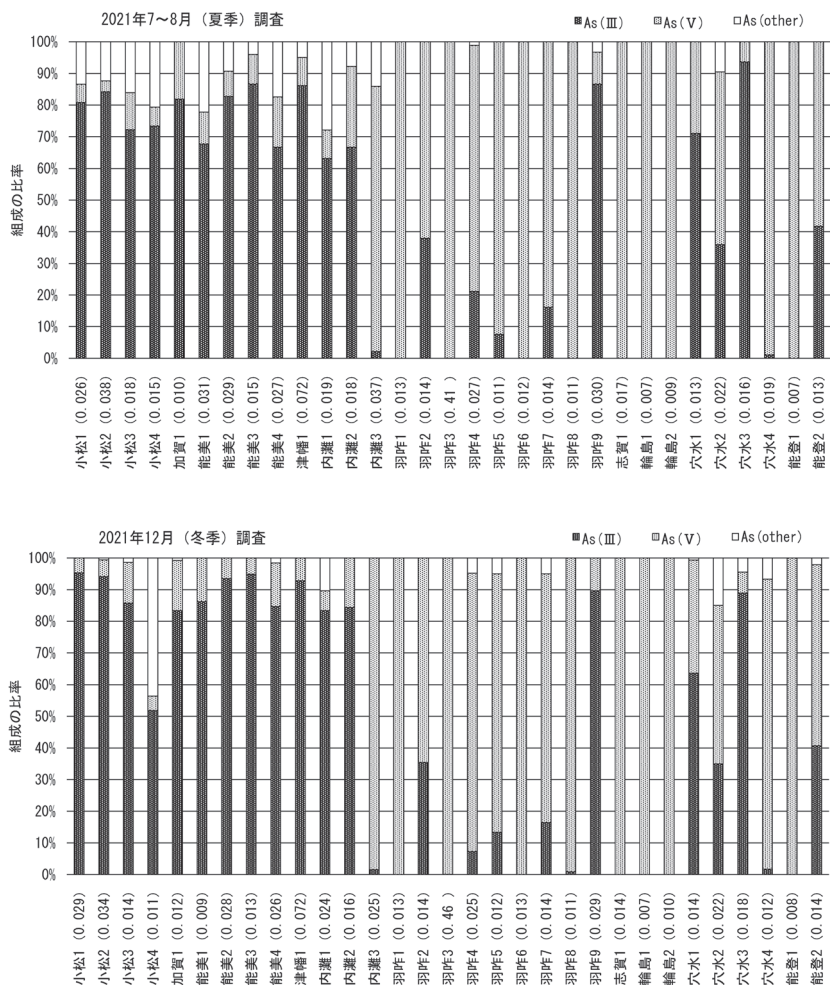


図 4 共存する他の陰イオンによる固相抽出への影響

3・3 地下水中の As(Ⅲ) 及び As(V) の分離測定結果

地下水中の As(Ⅲ) 及び As(V) の分離測定結果と継続監視による総ひ素濃度の測定結果を基に、総ひ素濃度に対する As(Ⅲ) 及び As(V) の比率を図 5 に示す。本県南部の小松市、加賀市、能美市、津幡町及び内灘町



* カッコ内の数字は総ひ素濃度 (mg/L) を示す。

図 5 地下水中の As(Ⅲ) 及び As(V) の分離測定結果

の一部でAs(Ⅲ)の比率が高かった。一方、北部の羽咋市、志賀町、輪島市及び能登町では、全体的にAs(V)の比率が高く、一部の地下水(「羽咋9」,「穴水1,3」)でAs(Ⅲ)の比率が高かった。地域によってAs(Ⅲ)とAs(V)の比率が異なること、また、同じ地域内においてAs(Ⅲ)とAs(V)の比率が大きく異なる場合があった。また、夏季と冬季の結果を比較すると、いずれの地下水においてもAs(Ⅲ)とAs(V)の組成比は概ね同等であることから、地下水の水質は年間を通して安定しているものと考えられる。

今回、固相抽出法により地下水中のAs(Ⅲ)とAs(V)を分離し、各濃度を測定することができたが、一部の地下水では回収液1,2及び3に回収されないひ素(As(other))が見られた。この原因については不明であるが、依然、固相カートリッジ内にひ素(As(other))が残留していると考えられる。今後、これらを固相カートリッジから溶出する方法を検討し、その原因を解明することとしている。

なお、今回調査した地下水については、事前に炭酸水素イオン、塩化物イオン、硝酸イオン及び硫酸イオンの濃度を調査しており、試料「小松3」の塩化物イオンが300mg/L、硫酸イオンが100mg/Lを超えていたことから、「小松3」は10倍に希釈して固相抽出を行った。希釈にはJISK0102に規定する「2.1 溶存酸素を含まない水」(蒸留水を、超音波振動装置で十分に脱気を行い、溶存酸素を除去したもの。)を使用した。

4 まとめ

- (1) 陰イオン交換樹脂カートリッジを用いた固相抽出法により地下水中のAs(Ⅲ)とAs(V)を分離測定する方法を検討した結果、As(Ⅲ)とAs(V)を分離測定することが可能と考えられた。
- (2) 共存する他の陰イオンが一定の濃度を超えると、As(V)の固相抽出が阻害されることが明らかとなった。
- (3) 地下水中のAs(Ⅲ)及びAs(V)を分離測定した結果、本県の南部でAs(Ⅲ)の比率が高く、北部で一部を除きAs(V)の比率が高かった。地域によってAs(Ⅲ)とAs(V)の比率が異なること、また、同じ地域内においてAs(Ⅲ)とAs(V)の比率が大きく異なる場合があった。

文 献

- 1) 財団法人化学物質評価研究機構：CERI 有害性評価書 砒素及びその無機化合物，5-22(2008)
- 2) 公益社団法人日本化学会：化学便覧 基礎編，改訂6版，822，丸善出版株式会社(2021)
- 3) 杉田創，小熊輝美，張銘，原淳子，川辺能成：陰イオン交換樹脂を用いた亜ヒ酸-ヒ酸分離手法について，地下水学会誌，62(1)，75-87(2020)
- 4) 井田健司，鈴木章，平野洋一，川瀬義矩：ヒ素の水環境中における存在形態とその挙動，埼玉県環境科学国際センター報，5，141-144(2005)
- 5) 石川県：令和3年度水質測定計画，27-41，石川県生活環境部環境政策課(2021)