

Zinc hexamethylenedithiocarbamateによる溶媒抽出とFI-HGAASを用いた河川水中のヒ素の超微量分別定量（第2報）

その他（別言語等）のタイトル	Ultra-trace Determination of Arsenic in River Waters Using Solvent Extraction with Zinc hexamethylenedithiocarbamate and FI-HGAAS (the 2nd report)
著者	兼村 聖美, 宮本 政明, 中村 精次, 朝日 秀定, 菖蒲 明己
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	54
ページ	131-135
発行年	2004-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/73

Zinc hexamethylenedithiocarbamate による溶媒抽出と FI HGAAS を用いた河川水中のヒ素の超微量分別定量 (第 2 報)

兼村 聖美^{*1}, 宮本 政明^{*2}, 中村 精次^{*1}, 朝日 秀定^{*3}, 菖蒲 明己^{*1}

Ultra-trace Determination of Arsenic in River Waters Using Solvent Extraction with Zinc hexamethylenedithiocarbamate and FI-HGAAS (the 2nd report)

Kiyomi KANEMURA^{*1}, Masaaki MIYAMOTO^{*2}, Seiji NAKAMURA^{*1},
Hideyasu ASAHI^{*3} and Akimi AYAME^{*1}

(原稿受付日 平成 16 年 5 月 17 日

論文受理日 平成 16 年 8 月 31 日)

Abstract

The purpose of this paper is to discover the problems or accidents by understanding the present situation of arsenic concentrations in river water. The 16 sample waters were collected from rivers which run around the final disposal site in Muroran and Noboribetsu city, Hokkaido. The total arsenic concentrations for all samples were less than the $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ limit established by WHO.

Keywords : Arsenic, River water, Final disposal site, Muroran, Noboribetsu

1 緒言

ヒ素は古代より有名な毒物として知られている。特に三酸化ヒ素は無機物中では最も強い毒性を示すといわれている。生体中にも微量のヒ素は含まれ、必須元素であるが、多くなれば、有毒物質となる。ヒ素は一定量以上体内に取り込まれると悪影響が現れるので、WHO および水質汚濁防止法において $10 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の環境基準値が定められている。ヒ素は 3 価と 5 価の化合物を作るが、3 価の化合物が一般的である。

近年、工業利用、特に電子機器、光学機器、合金への利用でのヒ素の需要は高まる一方である。この需要は主に金属精錬時や、

廃棄された工業製品からの回収により多くをまかなっている⁽¹⁾、近年は環境への排出は少ない。これに比べ、一般廃棄物最終処分場では過去に廃棄された工業製品、家屋廃材、焼却灰等はこれ以上回収されることはないし、蓄積され続ける。最終処分場では廃棄物に含まれた有害物質の漏出を防ぐための対策が講じられているが、長期の漏出防止を保証することはできない。そのため、平素より周囲や問題の発生しそうな地点のヒ素濃度の平常値を知っておくことが、異常を検出する上で必要である。ヒ素濃度の調査は、各市独自でもおこなっているが、別な機関による、異なる分析方法の記録も大切である。

この報告は、北海道室蘭市と登別市の一般廃棄物最終処分場付近の河川水におけるヒ素の現状把握を目的にした。

*1 元応用化学科

*2 機器分析センター

*3 材料物性工学科

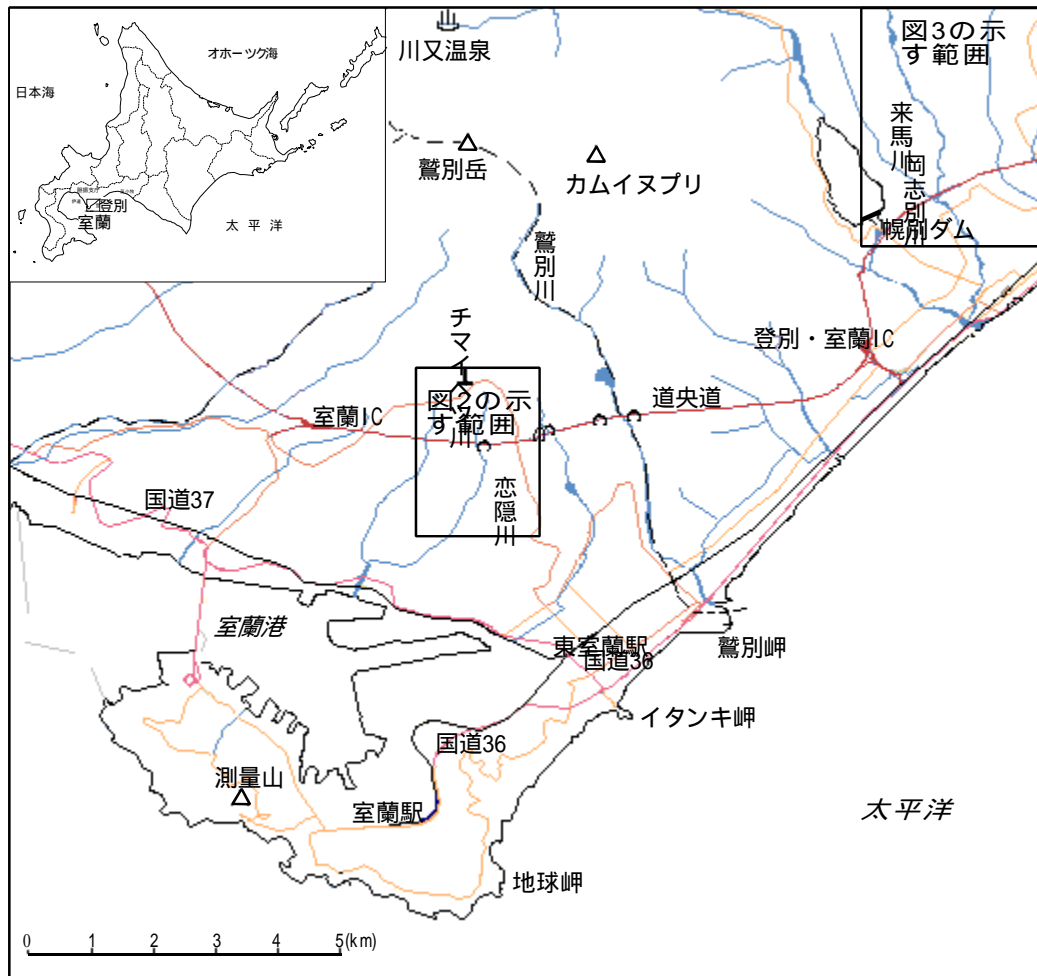


図 1 試料水採取地域案内図(図 2, 図 3 の示す地域)

分析試料は両市の最終処分場付近を流れる川より採取した。分析方法は別報⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾と同じであるので、この報告では割愛する。

文中では、3 価のヒ素を As(), 5 価のヒ素を As(V), 全ヒ素を As(tl) で表す。

2 試料水採取地点

室蘭、登別両市での試料水の採取地点を示す採取域の案内図を図 1 に示す。試料水の採取地点を図 2, 図 3 に示す。採水は廃棄物最終処分場(図 2, 図 3 中の鎖線で囲んだ地域)周辺の河川でおこなった。室蘭市の廃棄物最終処分場付近では図 2 の E1 ~ E8 の点で、登別市の場合は図 3 の E9 ~ E16 の点で採水した。各点の位置関係の詳細を表 1 に示す。

特に、E6 は最終処分場から排水溝によって恋隠川に放流されていた処理排水を採取した。この

地点は有機物腐敗臭がひどく、沈着物もあり採取した水は淡い茶色を呈し汚れていた。最終処分場は当初恋隠川の最上流付近にあったが、現在の処分場の位置は川の下流側へ広がってきている。

試料水の採取は 2003 年 9 月 30 日, 10 月 1 日, 8 日に行った。採取日, 水温, pH 等の参考資料も表 1 中に示す。

3 分析結果

3.1 室蘭市・恋隠川の試料水

分析結果を表 1 に示す。E1 ~ E5 での As() は E2 で $0.33 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ とやや低く, E4 で As() が $0.45 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, As(V) が $0.75 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, As(tl) が $1.20 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ とこの範囲では最大になった。しかし, 表 2 に示すこれらの平均値から大きく離れる値はなかった。E6, E7 の試料の As() は E6 で $0.70 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, E7 で $0.75 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ で他試料に比べ高い。As(V) は E7 で $0.44 \text{ }^{\circ}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ で試料中最も低い,

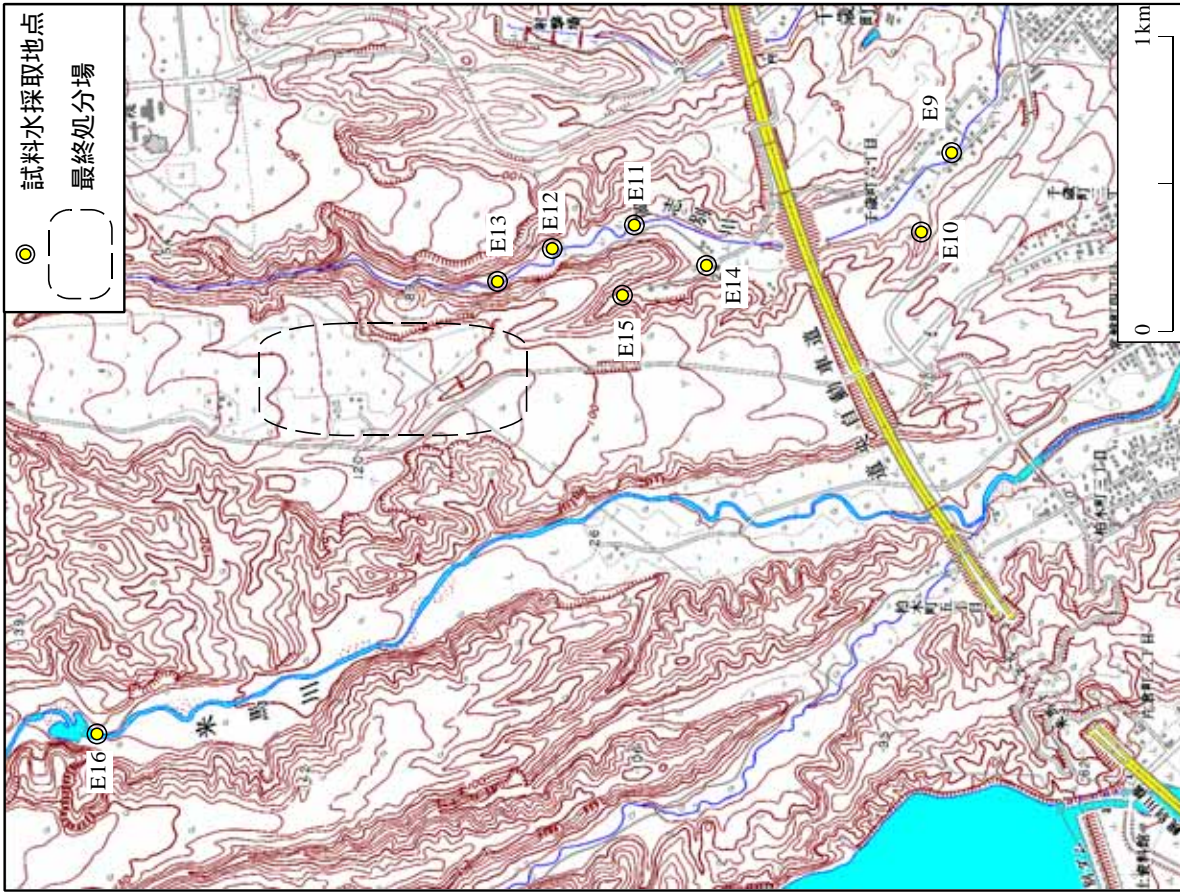


図3 岡志別川・来馬川流域の試料水採取点と試料番号

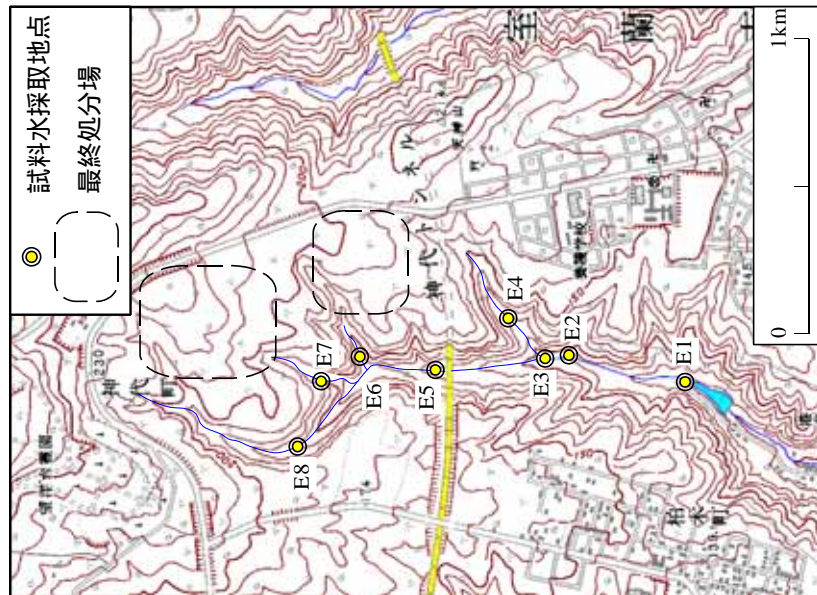


図2 恋隠川流域の試料水採取点と試料番号

表 1 ヒ素濃度分析結果

地域	試料	採水地点	採水日	pH	気温 (°C)	流量 (m ³ ・s ⁻¹)	濃度 (°g・dm ⁻³)			As() As()	天候
							As()	As()	As(tl)		
恋 隠 川	E1	旧新日鐵恋隠水源池 河川流入部	2003/10/7	6.53	12.7	0.21	0.37	0.75	1.12	2.03	C
	E2	E1 から上流 420m 本流	2003/9/30	6.54	11.5	0.16	0.33	0.70	1.03	2.12	C
	E3	E1 から上流 550m 支流	2003/9/30	6.56	11.2	3.50 × 10 ⁻⁴	0.42	0.58	1.00	1.38	C
	E4	E1 から上流 740m 支流	2003/10/7	6.96	10.5	1.40 × 10 ⁻²	0.45	0.75	1.20	1.67	C
	E5	E1 から上流 850m 本流	2003/9/30	6.62	12.4	0.15	0.41	0.55	0.96	1.34	F
	E6	E1 から上流 1210m 最終 処理場下, 支流	2003/9/30	6.24	15.5	1.40 × 10 ⁻³	0.70	0.66	1.36	0.96	F
	E7	E1 から上流 1300m 支流	2003/10/7	6.70	12.2	9.30 × 10 ⁻⁴	0.75	0.44	1.19	0.59	F
	E8	E1 から上流 1480m 支流	2003/10/7	6.07	11.8	3.60 × 10 ⁻²	0.50	0.53	1.02	1.06	F
岡 志 別 川 ・ 来 馬 川	E9	岡志別橋上流 30m	2003/10/7	6.98	13.7	0.25	0.45	0.37	0.84	0.82	F
	E10	千歳町 4 丁目 62-4 先の沢	2003/10/7	6.46	14.2	1.10 × 10 ⁻³	0.22	0.78	1.00	3.55	C
	E11	岡志別川砂防ダム 1 号下	2003/10/7	6.25	11.7	0.20	0.62	0.94	1.56	1.52	F
	E12	岡志別川砂防ダム 2 号上	2003/10/7	6.31	12.1	0.21	0.50	0.62	1.12	1.24	F
	E13	岡志別川砂防ダム 3 号下	2003/10/7	6.16	12.1	0.15	0.58	0.61	1.19	1.05	F
	E14	高速道北 24m 水準点左の沢	2003/9/30	6.76	12.1	1.10 × 10 ⁻²	0.22	2.29	2.51	10.41	C
	E15	岡志別川左の沢 1 号ダム下	2003/9/30	6.35	13.1	4.40 × 10 ⁻³	0.41	2.93	3.34	7.15	F
	E16	来馬川 1 号ダム下	2003/9/30	6.67	13.9	1.94	0.43	0.69	1.12	1.60	F

備考 As() : 3 価ヒ素, As() : 5 価ヒ素, As(tl) : 全ヒ素, F : 晴れ, C : 曇り

表 2 分析値の平均と標準偏差 (°g・dm⁻³)

	As()	As()	As(tl)
E1 ~ E5+E8 の平均	0.45	0.67	1.06
標準偏差	0.12	0.08	0.14
E1 ~ E8 の平均	0.49	0.62	1.11
標準偏差	0.14	0.11	0.12
E9 ~ E13+E16 の平均	0.47	0.67	1.14
標準偏差	0.13	0.17	0.22
E9 ~ E16 の平均	0.43	0.15	1.58
標準偏差	0.14	0.87	0.83

他試料にはほぼ同程度であった。この 3 価のヒ素濃度が高い影響で、E6, E7 の全ヒ素濃度が他試料に比べ高くなっている。よってこの 2 試料の As(V)/As()は 0.96, 0.59 となり他試料に比べ 3 価ヒ素が多くなった分低くなって現れている。逆に、E1 ~ E5 試料で、As(V)/As()比は E1, E2 でそれぞれ 2.03, 2.12 となり、As(V)が As()の約 2 倍多く存在し、この値は上流に向かい値は小さくなる傾向にあるが、E8 で大きさが 1.06 に戻っている。

3.2 登別市・岡志別川 - 来馬川の試料水

分析結果を表 1 の後半に示す。E16(来馬川 1 号ダム下)は最終処分場と離れた位置

にあるため岡志別川の測定値の比較を目的に採取した。

最終処分場直下の試料以外では 3 価のヒ素の濃度に大きな開きは認められない。これに比べ最終処分場直下の E14, E15 の As(V)はおおの 2.29, 2.93 °g・dm⁻³ で他試料に比べ濃度は 3 ~ 5 倍高くなっている。この結果、この 2 試料の As(tl)の濃度も高くなって、他試料の 2 倍になっている。E10 は採取した水がフミン酸を含んだような淡い茶色を呈し、汚れていたがヒ素濃度は低い値が検出された。特に As()の値は 0.22 °g・dm⁻³ と今回の全測定値の中でも最も低い値である。E11 は As(tl)は 1.56 °g・dm⁻³, As()の値が 0.62 °g・dm⁻³ と岡志別川の As()の値としては最も高い値となった。このことの原因としてはこの地点には鉄酸化物の沈着が確認され、その影響とも考えられる。しかし、E11 より少し上流に位置している E12, E13 ではやや低いものの、ほぼ同様の値が検出された。E14, E15 では As(tl)はそれぞれ 2.51 °g・dm⁻³, 3.34 °g・dm⁻³ の高い値が検出された。しかし、As()の値は E14 が 0.22 °g・dm⁻³ で、E10 と同様最も低い値である。E15 でも 0.41 °g・dm⁻³ と低い値が検出された。その結果、この 2 地点では As(V)/As()

の値は E14 で 10.41 , E15 で $7.15 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ と他の試料に比べ高い値となった。この2地点でのヒ素のほとんどは As(V)の形で存在していることがわかる。

比較のために採取した E16 の来馬川の測定値は, As()が $0.43 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, As(V)が $0.69 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, As(tl)が $1.12 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ と E9 ~ 13 の試料と似た値を示した。また, この値は表 2 に示す E9 ~ E3+E16 の平均に酷似している。

4 考察

4.1 室蘭市・恋隠川の試料水

E6, E7 の As(tl)濃度は他試料に比べ高い⁽²⁾。その原因は E6 は処分場からの排水であり, E7 は最終処分場の直下の沢水であることによる。その割に E5, E3 等の下流採取点での試料水の As(tl)濃度が低いのは, E8 の流量が E7, E6 の 30 倍以上であるから, E7, E6 の水が本流に混じった段階で希釈されたからである。

同様に, E4 よりも E5 の方が最終処分場に近く影響が大きくヒ素濃度は高く出るようにも考えられるが, E5 が E4 よりも小さな値, 特に全ヒ素濃度では $0.96 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ という恋隠川の試料水中の全ヒ素濃度の中では最も低い値が検出された。その理由は前述と同様 E4 は現処分場の沢の支流の水を採取し, E5 では恋隠川の本流を採取したことに関係すると考えている。このようにこの川の水のヒ素濃度を全体的に観ると, 下流より上流に遡るほど濃度が高くなる傾向をみせ, 汚染源の一つである最終処分場から流出した水も本流の水に希釈されていると解釈できる。

最終処分場からの影響が E7, E6 の値に現れているのは明らかであるが, その水が地下浸透によりもたらされているのか, あるいは表層からの流出によりもたらされているのか, 経路は判断できない。

直接最終処分場の影響を受けたと考えられる E7, E6 の値を除いた表 2 の As(tl)の $1.05 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ がこの川水的全ヒ素のバックグラウンド値と考えてよいであろう。

4.2 登別市・岡志別川 - 来馬川の試料水

この地域の試料水でも最終処分場直下の

沢からの試料水 E14, E15 を除いて As(), As(V)共に $1 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下の濃度である。この和である As(tl)の濃度が $1 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 前後でほぼ一定している。この理由も前項に述べた室蘭市恋隠川の試料と同様で, 本流での流量は E14, E15 の採水点での少なくとも 20 倍以上あることからほぼ一定の値を示した。E16 の値を E14, E15 を除く試料の各濃度と比較すると, ほぼ似たような値を示している。また表 2 に示す As(tl)の平均が $1.14 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ であることから E16 の値がこの川水的全ヒ素のバックグラウンドに最も近い値であろう。

5 まとめ

この分析結果より以上の結果を得た。

- 1)最終処分場近傍より得られた試料水的全ヒ素濃度は他の試料水のそれより高い。
- 2)いずれの試料水も WHO および水質汚濁防止法によって定められている環境基準値($10 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)以内にある。
- 3)最終処分場の影響を直接受けていないと考えられる試料水的全ヒ素濃度は, 室蘭市・恋隠川の試料水で $1.05 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度, 登別市・岡志別川の試料水で $1.14 \text{ }^\circ\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度である。

参考文献

- 1)桜井 弘: 元素 111 の新知識, 講談社, 1998, P179
- 2) Anthony R. K. Dapaah, 上杉智子, 佐々木絵里, 山本欣由, 宮本政明, 中村精次, 朝日秀定, 菖蒲明己, Zinc hexamethylenedithiocarbamate による溶媒抽出 FI HGAAS を用いた河川水中のヒ素の超微量分別定量(第1報), 室蘭工業大学紀要 54 号(2004), p119-130
- 3) A. R. K. Dapaah, A. Ayame, Solvent extraction of arsenic from acid medium using zinc hexamethylenedithiocarbamate as an extractant, Anal. Chim. Acta, 360, 43(1998), p43-52
- 4) A. R. K. Dapaah, A. Ayame, Determination of Arsenic in Environmental Samples by FI-HGAAS Following Solvent Extraction Preconcentration and Back-extraction, Anal. Sci., 13- Supplement(1997), p405-409