

イオンクロマトグラフィー-電気伝導度検出器-ICP 質量分析法を用いた 神田川流域におけるハロゲン種の同時モニタリング

Simultaneous monitoring of halogen species in Kanda River basin by ion chromatography-conductivity detector-ICP mass spectrometry.

応用化学専攻 湯永 祐介

KATANAGA Yusuke

1. 緒言

ハロゲン元素 (F, Cl, Br 及び I) は環境中では複数の化学形態で存在することが知られており、人体への毒性は化学形態に依存する¹。そのため、河川水中に含まれるハロゲンの化学形態をモニタリングすることは環境衛生の観点から重要である。河川水中におけるハロゲンの化学形態に関する報告は多数あるものの²、河川の上流から下流にかけてのハロゲン化合物の濃度変化や組成変化については着目されてこなかった。本研究では、神田川流域におけるハロゲン種の同時分析をイオンクロマトグラフィー (IC) -電気伝導度検出器 (CD) 及び ICP 質量分析法 (ICPMS) を接続した IC-CD-ICPMS により行い、ハロゲン元素の化学形態の変化及び要因を究明することを目的とした。

2. 実験方法

本研究では全長 25 km で東京都の中心部を流れる神田川河川水を分析対象とした。河川水は 2017 年 7 月 20, 21 日及び 8 月 22, 29 日に採水し、源流を含む 5 地点で 5 km の間隔で採水した (図 1)。採水した河川水は 0.45 µm フィルターで吸引ろ過を行った後に 500 mL のポリエチレン製容器に保存した。なお採水時に電気伝導率及び pH を測定した。



図 1 神田川の採水地点

河川水試料に対し全量分析及び化学形態別分析を行った。全量分析では ICPMS を使用し、化学形態別分析では IC-CD-ICPMS 及びサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) -ICPMS を使用

した。F は IC-CD で、それ以外のハロゲンは ICPMS で同時に検出及び定量を行った。なお、全量分析の際、河川水を水酸化テトラメチルアンモニウムで pH を 12 に調整した。また、化学形態別分析の際、IC-CD-ICPMS では陰イオン交換カラムを使用した。

3. 結果及び考察

3-1. 河川水中に含まれるハロゲン濃度

7 月に採水した神田川河川水中のハロゲン濃度を図 2 に示す。

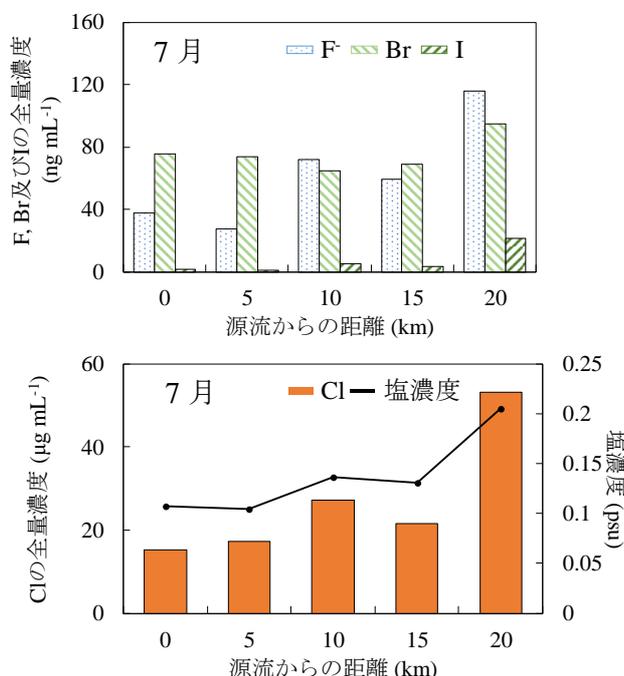


図 2 神田川河川水の 7 月におけるハロゲン濃度

図 2 より、Cl 及び I の濃度変化が塩濃度の変化と似た挙動であることが確認された。これは下流からの海水の遡上に起因するものと考えられる。神田川は最終的には隅田川に流れこむが、隅田川は上流まで海水が遡上することが報

告されていることから³、Cl 及び I を多く含む海水が隅田川を介して神田川まで遡上したのだと推測される。また、F についても同様の傾向が確認されたが、5 km の地点で濃度が減少していることが確認された。この理由としては、5 km 地点付近で合流する玉川上水の流入が挙げられる。なお、Br に関しては塩濃度が高い日を除き、ほぼ一定の濃度であった。8 月に採水した河川水試料においても 7 月に採水した河川水試料と同様な結果が得られた。

3-2. 河川水中のハロゲンの化学形態

F⁻, Cl⁻, Br⁻, BrO₃⁻, I⁻ 及び IO₃⁻ の検出下限はそれぞれ 3.3, 190, 0.8, 0.12, 0.07, 0.12 ng mL⁻¹ であった。

Cl 及び Br においては、Cl 及び Br 以外のピークは検出されなかった。また、単原子陰イオンの濃度と全量濃度に有意な差が認められなかったことから、Cl 及び Br は河川水中では単原子陰イオンとして存在していることが確認された。

I の源流及び 20 km 地点における IC-CD-ICPMS 及び SEC-ICPMS のクロマトグラムを図 3 に示す。

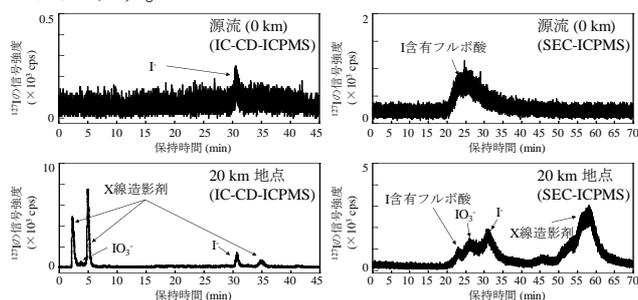


図 3 I のクロマトグラム (左:IC-CD-ICPMS, 右:SEC-ICPMS)

図 3 に示したように I のピークでは、単原子陰イオン以外のピークが検出された。源流での SEC-ICPMS のクロマトグラムで I 含有フルボ酸のピークが、20 km 地点での IC-CD-ICPMS のクロマトグラムでイオヘキソール、イオパミドール及びジアトリゾ酸といった X 線造影剤が主要なピークとして検出された。各採水地点における I の組成変化を図 4 に示す。

図 4 より、神田川の源流付近では I 含有フルボ酸、中流付近では I 含有フルボ酸に加えて I⁻ 及び IO₃⁻、そして 20 km 付近では X 線造影剤が主要な化学形態であることが確認された。

神田川の上流付近で I 含有フルボ酸の割合が最も大きい理由として、上流付近では下流域と比較して自然が多く、土壌由来の I 含有フルボ酸の割合が多くなったためと推測される。中流付近で I⁻ 及び IO₃⁻ の割合が増加した理由として

は、海水の遡上のためだと推測される。下流付近で X 線造影剤の割合が最も大きい理由としては、下水中に含まれていた X 線造影剤が下水処理場で処理しきれず、そのまま排出されてしまったためだと推測される。

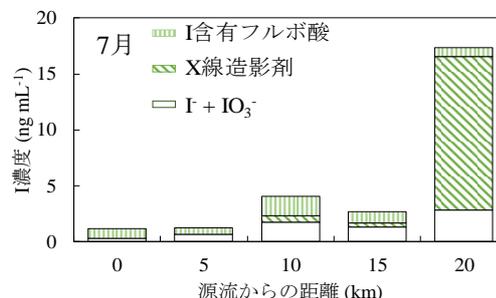


図 4 各採水地点における I の組成変化

これらのことから、I は流域によって主要な存在形態が異なり、神田川の上流域では I 含有フルボ酸、I⁻ 及び IO₃⁻ といった自然由来の化合物が I の主成分として存在している一方で、神田川の下流域では X 線造影剤といった人間活動由来の化合物が I の主成分として存在していることが確認された。8 月に採水した河川水試料においても 7 月に採水した河川水試料と同様な結果が得られた。

4. 結論

神田川河川水においては、Cl 及び Br は地点によらず単原子陰イオンで存在しているのに対して、I は地点によって化学形態が異なり、人間活動によって各化学形態の濃度が変化することが明らかとなった。

引用文献

- (1) Plewa, J. M. et al. *Environ. Mol. Mutagen.* **2002**, *40*, 134–142.
- (2) Tagami, K. et al. *Chemosphere*, **2006**, *65*, 2358–2365.
- (3) Hara, A. *Geogr. Rev.* **1967**, *40*, 251–260.

対外発表

- 1) 湯永祐介, 西田翔, 古田直紀: 日本分析化学会第 65 年会, 2016, 札幌, 口頭発表
- 2) Yusuke Katanaga, Sho Nishida, Naoki Furuta: 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2017, Matsue, Japan, Poster 他, ポスター発表 1 件 (国内学会)