

## IC-CD-ICPMS による神田川河川水中のハロゲン元素の化学形態別分析

Speciation analysis of halogen elements in Kanda river water by  
ion chromatography–conductivity detector–inductively coupled plasma  
mass spectrometer

応用化学専攻 杉田 憲亮

SUGITA kensuke

## 1. 緒言

河川水は飲料水や農業用水として利用される身近な水資源である。また、ハロゲン元素は地球上の様々な場所に分布している。例えば、フッ素は F または  $\text{CaF}_2$  として海水や岩石中に存在している<sup>1,2</sup>。塩素や臭素は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  として海水中に、ヨウ素は  $\text{I}^-$ 、 $\text{IO}_3^-$  や有機物として海水や土壌中に存在している<sup>3,4,5</sup>。ハロゲン元素の中には、環境中において規制されている化合物も存在する。日本の水質汚濁防止法<sup>6</sup>によって、河川水中の F 濃度は  $0.8 \text{ mg/L}$  以下の規制値、塩素化合物のジクロロメタンは  $0.02 \text{ mg/L}$  以下の規制値が定められている。また、日本の水道水の水質基準項目<sup>7</sup>において発がん性のある臭素酸は  $0.01 \text{ mg/L}$  の規制値が定められている。このようにハロゲン元素は化学形態によって環境や人体に及ぼす影響が異なる。世界において、特定のフッ素化合物、塩素化合物、臭素化合物、ヨウ素化合物の濃度の報告はある。しかし、河川水中においてハロゲン元素の化学形態別濃度の動態についてまとめた報告は少ない。そこで、本研究では神田川の上流から下流にかけてハロゲン元素の化学形態及びその濃度を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

神田川河川水上流から下流にかけて 5 地点 (上流から (a) 水門橋 (0 km)、(b) やなぎ橋 (5 km)、(c) 弁天橋 (10 km)、(d) 小滝橋 (15 km)、(e) えどがわ橋 (20 km)) で河川水を採取した。サンプリングは、2017 年 7 月 21 日、22 日と 8 月 22 日、29 日及び 2019 年 4 月 18 日、19 日に行った。河川水を孔径  $0.45 \mu\text{m}$  フィルターでろ過した後、電気伝導度を計測し、実用塩分を求めた。

次にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加えて pH12 に調整し、誘導結合プラズマ質量分析計 (inductively coupled plasma mass spectrometer, ICPMS) を用いてハロゲン元素の全量濃度を測定した。次に上記で、 $0.45 \mu\text{m}$  フィルターでろ過したサンプルをさらに孔径  $0.20 \mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフィー (ion chromatography, IC)–電気伝導度計 (conductivity detector, CD)–ICPMS を用いてハロゲン元素の化学形態別分析を行った。次に、サイズ排除クロマトグラフィー (size exclusion chromatography, SEC)–ICPMS を用いて、ヨウ素化合物の化学形態別分析を行った。

## 3. 結果及び考察

神田川河川水中の実用塩分及び F 濃度を表 1 に示す。実用塩分は河川水に対する海水の影響を調べる為に計測した。

表 1 神田川河川水中の実用塩分及び F 濃度

サンプリング地点		実用塩分 (psu)			F ( $\mu\text{g/L}$ )		
(a) 水門橋	(0 km)	0.11	±	0.02	38	±	1
(b) やなぎ橋	(5 km)	0.11	±	0.01	24	±	5
(c) 弁天橋	(10 km)	0.14	±	0.01	59	±	10
(d) 小滝橋	(15 km)	0.16	±	0.04	55	±	10
(e) えどがわ橋	(20 km)	0.20	±	0.02	96	±	20

表 1 より、F 濃度は神田川河川水全域において河川水中の F 規制濃度である  $0.8 \text{ mg/L}$  より低い値を示したため、神田川河川水中の F の汚染は確認されなかった。また、F は最下流地点での濃度が最も高かった。これは、実用塩分の上昇から、海水の流入が考えられた。海水中の F 濃度は約 1.3

mg/L と高いためである<sup>3</sup>。

神田川河川水中の塩素及び臭素の化学形態別分析の結果を表 2 及び表 3 に示す。ここでハロゲン元素の全量濃度に対する、各化学形態別濃度の和の割合を回収率とする。

表 2 神田川河川水中の塩素の化学形態別分析

サンプリング地点		Cl <sup>-</sup> (mg/L)			全量Cl (mg/L)			回収率 (%)	
(a) 水門橋	(0 km)	15	±	1	15	±	1	100	± 6
(b) やなぎ橋	(5 km)	16	±	2	17	±	1	97	± 20
(c) 弁天橋	(10 km)	24	±	6	23	±	5	110	± 10
(d) 小滝橋	(15 km)	22	±	3	20	±	2	110	± 20
(e) えどがわ橋	(20 km)	46	±	9	46	±	8	100	± 20

表 3 神田川河川水中の臭素の化学形態別分析

サンプリング地点		Br <sup>-</sup> (µg/L)			全量Br (µg/L)			回収率 (%)	
(a) 水門橋	(0 km)	63	±	15	68	±	8	90	± 13
(b) やなぎ橋	(5 km)	72	±	4	72	±	4	100	± 9
(c) 弁天橋	(10 km)	59	±	18	54	±	20	110	± 8
(d) 小滝橋	(15 km)	71	±	9	63	±	10	114	± 11
(e) えどがわ橋	(20 km)	87	±	6	78	±	20	114	± 21

表 2 及び表 3 より、Cl<sup>-</sup>及び Br<sup>-</sup>は最下流地点での濃度が最も高かった。これは、表 1 の実用塩分の上昇から、海水の流入が考えられた。海水中の Cl<sup>-</sup>濃度は約 19000 mg/L、Br<sup>-</sup>濃度は約 67 mg/L と高いためである<sup>3</sup>。また、塩素は Cl<sup>-</sup>、臭素は Br<sup>-</sup>のみ検出され、回収率が約 100%であったことから、神田川河川水中において、主に単体の陰イオンで存在していると判断した。

神田川河川水中のヨウ素の化学形態別分析の結果を表 4 に示す。

表 4 神田川河川水中のヨウ素の化学形態別分析

サンプリング地点		I <sup>-</sup> (µg/L)		IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/L)		X線造影剤 (µg/L)		腐植物質 (µg/L)	
(a) 水門橋	(0 km)	0.13	±	0.02	0.38	±	0.08	n.d.	0.60 ± 0.40
(b) やなぎ橋	(5 km)	0.15	±	0.08	0.72	±	0.16	n.d.	0.58 ± 0.20
(c) 弁天橋	(10 km)	0.35	±	0.18	0.82	±	0.38	0.52 ± 0.11	1.4 ± 0.7
(d) 小滝橋	(15 km)	0.58	±	0.34	0.66	±	0.37	0.34 ± 0.10	1.1 ± 0.6
(e) えどがわ橋	(20 km)	1.1	±	0.7	1.5	±	0.5	6.6 ± 1.1	0.66 ± 0.20

サンプリング地点		化学形態別合計 (µg/L)			全量 I (µg/L)			回収率 (%)	
(a) 水門橋	(0 km)	1.1	±	0.4	1.4	±	0.3	85	± 40
(b) やなぎ橋	(5 km)	1.5	±	0.1	1.3	±	0.3	120	± 20
(c) 弁天橋	(10 km)	3.4	±	0.9	4.1	±	1.0	82	± 2
(d) 小滝橋	(15 km)	2.8	±	0.3	3.5	±	0.1	82	± 8
(e) えどがわ橋	(20 km)	14	±	4	15	±	5	94	± 20

n.d. = not detected

表 4 より、最下流地点において、X 線造影剤の濃度上昇が見られた。これは、(d) 小滝橋と (e) えどがわ橋の間に存在している下水処理場において、下水中の X 線造影剤を処理しきれずに神田川河川水中に排水したためであると推測された。検

出された X 線造影剤はイオヘキソール、イオパミドール、ジアトリゾ酸の 3 種類であった。また、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は最下流地点での濃度が最も高かった。これは、表 1 の実用塩分の上昇から、海水の流入が考えられた。海水中の IO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は 13~57 µg/L と高いためである<sup>4</sup>。また、SEC-ICPMS によりヨウ素を含んだフルボ酸が検出された。フルボ酸は腐植物質の一種で、植物が土壌中の微生物によって分解されてできる生成物である。以上のことから、ヨウ素は人工化合物や植物由来の物質など、他のハロゲン元素よりも多様な化学形態で、神田川河川水中に存在していることが分かった。また、回収率が 70%以上であったことから、神田川河川水中の主要なヨウ素の化学形態を明らかに出来た。

#### 4. 結論

神田川河川水において有害なハロゲン化合物は検出されず、F<sup>-</sup>も規制値を下回る濃度を示した。また、塩素と臭素は神田川河川水全域に、主に単体の陰イオンとして存在していることが分かった。一方でヨウ素は多様な化学形態で存在しており、その理由として、人工化合物や植物の影響が考えられた。また、塩素、臭素、ヨウ素で回収率 70%以上であったことから、神田川河川水中の主要な化学形態を明らかに出来た。

#### 引用文献

- (1) Tanaka, S. et al. *Water. Sci. Jap.* **2007**, *61*, 118–122.
- (2) Tsunekawa, Y. et al. *J. Mini. Meta. Inst. Jap.* **1977**, *65*, 2358–2365.
- (3) 野崎義行. *日本海水学会誌* **1996**, *51*, 302–308.
- (4) Wong, G. et al. *Estuar. Coast. Shelf. S.* **2003**, *56*, 1093–1106.
- (5) Moreda-pirierio, A. et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26*, 2107–2113.
- (6) 環境省, 人の健康に関する環境基準  
<https://www.env.go.jp/kijun/wt1.html>, (2020/12/05 閲覧)
- (7) 厚生労働省, 水質基準項目と基準値  
<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>, (2019/02/05 閲覧)

#### 対外発表

- (1) 杉田憲亮, 池田智洋, 古田直紀: プラズマ分光分析研究会 2019 筑波セミナー, 2019, 東京, ポスター発表.
- (2) 杉田憲亮, 池田智洋, 古田直紀: 日本分析化学会第 68 年会, 2019, 千葉, 口頭発表.