

[資 料]

## ヒ素の水環境中における存在形態とその挙動

伊田健司 鈴木章 平野洋一\* 川瀬義矩\*

### 1 はじめに

埼玉県においては、水環境中に有害物質が検出される事例の中で、ヒ素の検出される事例が比較的多い。県でとりまとめている「公共用水域及び地下水の水質測定結果」<sup>1)</sup>を見ると、公共用水域で検出された検体の検出率は、平成10年度で19.3%、平成11年度で1.0%、うち1件が環境基準値を超え、平成12年度で0.5%となっていた。平成10年度が他の年度と比較して大幅に検出率が高くなっていた。これは、渇水があったため、通常の年度では希釈されて検出されない濃度の地点でも、比較的低濃度ではあるが検出されたものと考えらる。これはまた、県内の広い地域で検出されたことを意味し、ヒ素は潜在的に高い比率で検出されると考えられる。

地下水調査においても、有害金属の中で、ヒ素が検出される地点が最も多い。過去の概況調査でヒ素汚染が確認され、現在定期モニタリング調査を行っている井戸が、平成10年度8本(全体27本)、平成11年度13本(全体32本)、平成12年度12本(全体58本)ある。また、河川底質中のヒ素含有量調査においても、全地点で定量され、その値は1.7~20.7mg/kg(乾燥重量)の範囲であった。

このように、ヒ素は普遍的に、環境中に存在している。

ヒ素の用途としては、半導体(ガリウム・ヒ素等)材料、ガラスの消泡剤、殺虫剤、無機薬品等がある。従って、ヒ素の汚染原因としては、これらの製造段階で排出されることが考えられる。また、ヒ素は自然界中でも温泉水に含まれたり、海生泥岩等の地層中に含まれることがあり、地下水中に高濃度に溶出することもある。また、廃棄物の処分場からの漏洩等による事例も一部で起こっている。

ヒ素の毒性は、その価数や化学的存在形態により大きく異なる。従って、それぞれの存在形態の正確な存在量、挙動、暴露状況等を把握する必要がある。無機ヒ素は有機ヒ素より有毒で、ヒ素3価は毒性が高い。しかし、有機ヒ素のアルセノベタイン(AsB)はほとんど無毒で、海産物に多く含まれている。また、無機ヒ素の凝集沈殿処理においても、ヒ素3価とヒ素5価ではその存在形態により処理効果が大きく異なる。ヒ素5価は凝集沈殿処理することができても、ヒ素3価ではほとんど処理できないことがある。そのため、処理不十分となって

環境中に排出される場合がある。

従って、ヒ素等の微量金属は、総濃度の測定だけでは、環境や生体に対する微量金属の複雑なリスクを理解する上で不十分であり、環境中での存在形態を個々に把握し、形態変化やその処理対策の検討を行うことが重要である。

### 2 方法

#### 2.1 形態分析方法と分析法の改良

##### 2.1.1 形態分析方法

高速液体クロマトグラフィーでヒ素3価、ヒ素5価、有機ヒ素を分離し、それをICP-MSに連結し、m/z 75のヒ素を検出した。また、キャピラリー電気泳動法で、アニオン分離条件で分離を試みた。

##### 2.1.2 検出感度の向上

ICP-MSの検出感度の向上のため、HPLCの溶離液にメタノールの添加を行って検討した。

#### 2.2 試料の前処理

地下水試料中にヒ素と共に多く含まれている鉄との共沈を防ぐためのEDTAの添加、溶存酸素による酸化を防止するためのチオ硫酸ナトリウムの添加を検討した。

#### 2.3 ヒ素の凝集条件・凝集pH変化による挙動

無機系凝集剤による凝集条件・機構等を検討した。ヒ素3価(1mg/l)の標準試料に凝集剤(鉄2価、鉄3価及びPAC(アルミニウム塩))を添加し、pHを変化させて凝集させ、それを0.45 $\mu$ mフィルターでろ過し、処理水を得た。これをHPLC/ICP-MSでヒ素3価、5価を分離して分析した。また、その時のゼーター電位と粒子径も併せて測定した。

#### 2.4 浄化槽汚泥による有機ヒ素の分解

一般に、食物中(特に、海産物に多い。)のヒ素は、体内で代謝されて尿中に主としてAsBという有機ヒ素の形態で排出される。この有機ヒ素(AsB等)が浄化槽において微生物作用によって分解されると考え、浄化槽汚泥に有機ヒ素を添加し、好氣的に分解を行ない分解生成物を経時的に測定し検討した。試験に供した活性汚泥は、農村集落排水処理場の汚泥を用いた。

## 2.5 河川調査

ヒ素を含む鉱山排水のある河川等に生息する水生昆虫等の有機ヒ素を調査した。

## 3 結果と考察

### 3.1 形態分析方法と分析法の改良

#### 3.1.1 HPLC/ICP-MS法とキャピラリー電気泳動法

HPLC/ICP-MS法は、約1  $\mu\text{g/l}$ 程度までヒ素3価とヒ素5価を分離し定量できた。また、キャピラリー電気泳動法は、分離はできたが50-100mg/l程度の感度しか得られず、環境試料への適用には不十分であった。

#### 3.1.2 メタノール添加による検出感度の向上

生体試料を分析した時の検討結果(図1)から、液体クロマトグラフの溶離液にメタノールを少量添加するとICP-MSの感度が大幅に向上した。これは、メタノールを添加することによりICP-MSに導入した溶出液の表面張力が減少し、スプレーチャンバーでの霧化効率が上昇し、その結果、質量検出器への試料導入量が増加して検出感度が上昇したためである。しかし、メタノール添加率を大きくし過ぎると逆にイオン化効率が減少するため、メタノール添加率には最適範囲があり、2%程度にすると感度が最大となった。添加しないときの感度に比較し5倍高くなった。

また、生体試料の測定においては、生体試料から有機ヒ素等をアルコール抽出するため、生体からの溶出物がカラム等に吸着することを防止するためにも、メタノールの添加が有効である。

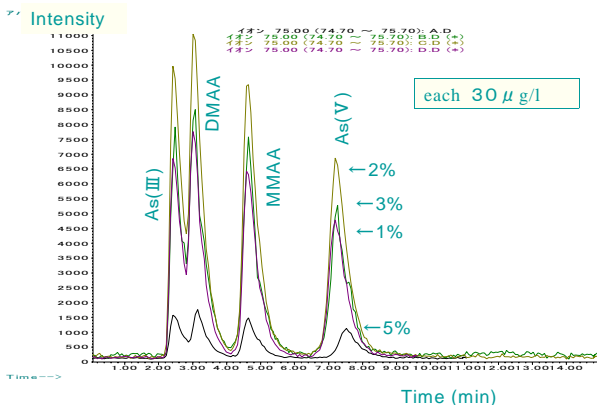


図1 溶離液のメタノール含有率によるICP-MSの感度差

### 3.2 試料の前処理の検討

地下水の試料中には多くの場合、溶存酸素が不足した状態で鉄塩(2価)が多く含まれている。この2価鉄は地表に流出すると、すぐに空気中の酸素により酸化され、赤褐色の3価の鉄として沈殿する。この時、地下水中にヒ素が存在していると、ヒ素も酸化を受け鉄と共に共沈してしまい、地下水中のヒ素の濃度、形態を正確に測定できなくなってしまう。この

ため、試料を採取してから分析するまでの間、ヒ素の形態をそのままの状態でも保存する必要があり、鉄との共沈を防止しなければならない。

溶存酸素の影響を抑えるチオ硫酸ナトリウムの添加は効果がなかったが、試料へのEDTA添加は有効であった(図2)。EDTAは試料中の鉄塩を錯塩として保持し沈殿するのを防止するため、その添加量は、鉄塩量の他に、試料中に存在するEDTAと反応する硬度成分等との等価量以上が必要であった。今回は、ヒ素と反応する鉄塩が30mg/l程度含まれており、EDTAを1mM以上添加する必要があった。

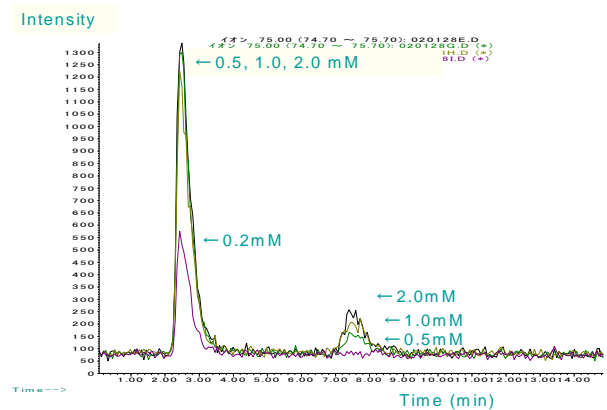


図2 EDTA添加効果

### 3.3 ヒ素の凝集条件・凝集pH変化による挙動

通常の凝集沈殿処理においては、無機の凝集剤としてアルミニウム系凝集剤(PAC)が使用されることが多いが、ヒ素の凝集処理においては鉄塩が有効であるといわれている<sup>2)</sup>。特に、ヒ素3価を含む場合では、アルミニウム系凝集剤では曝気による溶存酸素によるヒ素3価のヒ素5価への酸化が行われず、共沈除去されなかった(図3-1、図3-2)。ただし、酸化剤としての次亜塩素酸ナトリウム添加は、残留塩素として1mg/l程度残存させると、ヒ素5価への酸化はすぐに十分に行われた(図3-1)。

一方、2価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、ヒ素5価への酸化が進み、これが3価の鉄の水酸化物と共沈して分離除去された(図4-1、図4-2)。

図4-1より、鉄塩の場合も次亜塩素酸ナトリウムを添加すると、ヒ素3価は直ぐに5価に酸化された。また、pHが6.5以上で、鉄塩があると空気曝気ではヒ素は5価に酸化された。しかし、pHが低いと酸化が不十分であった。窒素より炭酸ガスを使用した方がヒ素の酸化が少なく、凝集ろ過によるヒ素除去率が悪くなった。各種の条件の中で、全体的なヒ素3価の5価への酸化と凝集ろ過の最適pHは7~9の範囲であった。

図4-2より、次亜塩素酸ナトリウム酸化時の凝集処理では、アルミ系より鉄塩の方がヒ素5価の溶出濃度が低く、環境

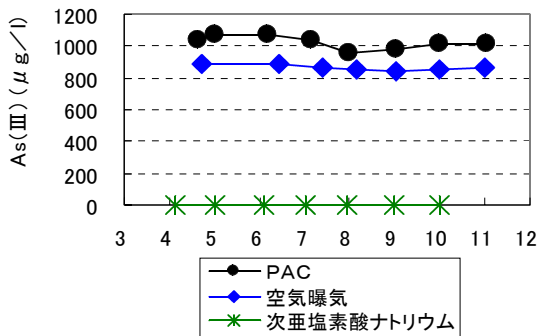


図3-1 PACによる凝集結果 As(III)

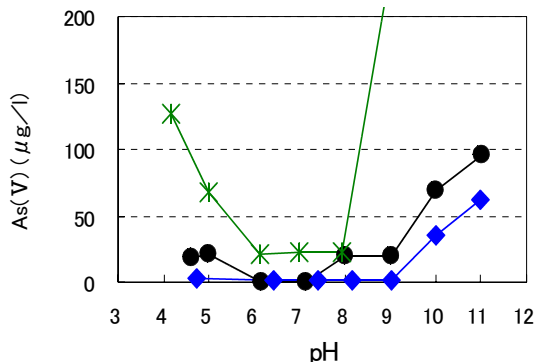


図3-2 PACによる凝集結果 As(V)

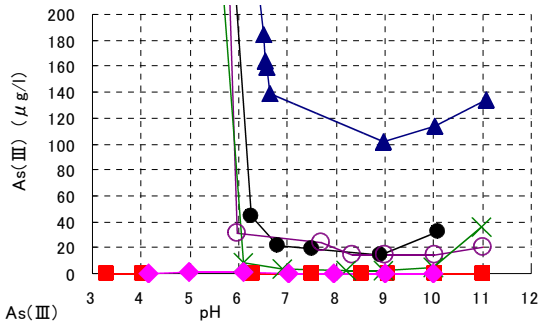


図4-1 凝集pHと凝集ろ過後の溶存ヒ素三価

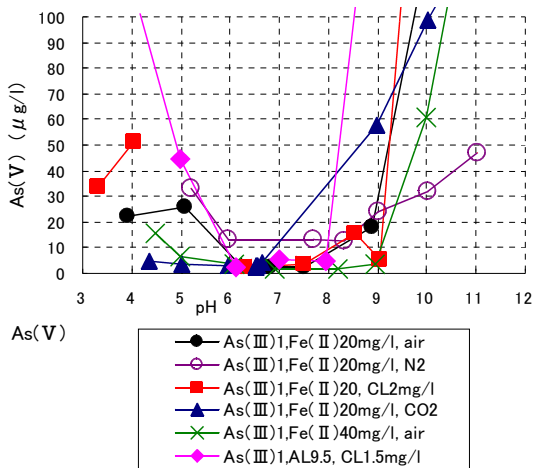


図4-2 凝集pHと凝集ろ過後の溶存ヒ素五価

基準値 $10 \mu\text{g/l}$ 以下になった。空気曝気では環境基準よりやや高く、鉄塩を増加すると、処理後ヒ素濃度は同程度であるが、凝集pH範囲が広がった。ヒ素5価の凝集最適pH範囲は、図4-1に比較して、pH範囲が狭く、 $6.5 \sim 8$ 程度であった。また、pHがアルカリ側になり過ぎると、逆にヒ素5価の再溶解が始まった。ヒ素が陰イオンの形で存在するため、多量の水酸基に追い出されたためであると考えられた。

図5は、代表的な凝集パターンの例である。粒子の凝集は一般に水中の粒子の電气的反発力がなくなるためといわれているが、この図でもpH7~9にかけて粒子の電气的反発を示すゼータ電位がほとんど $\pm 0\text{mV}$ となると共に、平均粒子径が急激に増大し粒子が凝集していることが分かる。この凝集条件での図4-1、4-2のヒ素濃度からも、このpH範囲で最もヒ素濃度が減少し、凝集最適範囲であったことと一致した。

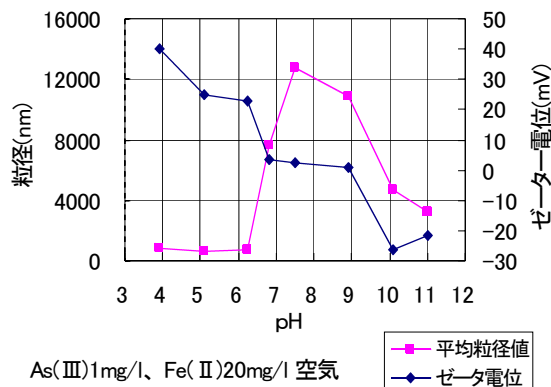


図5 鉄2価・空気曝気凝集処理時のpHとゼータ電位・粒子径の関係

### 3.4 浄化槽汚泥における分解と形態変化(好気的微生物による分解例)

尿中には図6のとおり、有機ヒ素が存在し、特に、日本人はタイ人の研修生のデータよりかなり高い値で、約 $100 \mu\text{g/l}$ 以上の値を示した。これは、日本人がヒ素を比較的多く含む海産物を好み、多く摂取することが原因と考えている。

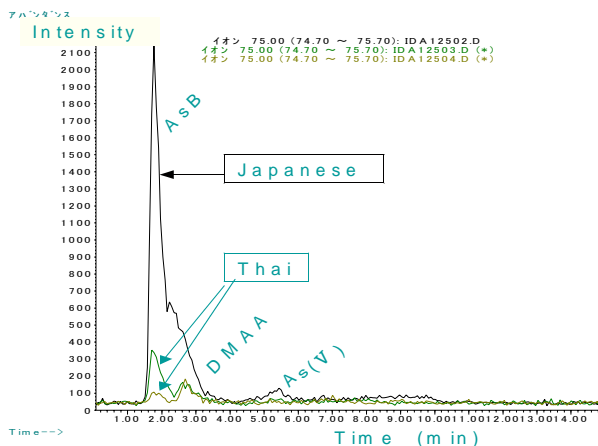


図6 タイ人と日本人の尿中ヒ素

浄化槽汚泥による分解実験では、図7に示すように、添加したAsBは溶解成分として添加直後から減少し、1日後には10%以下になった。これは、汚泥等に吸着したものがほとんどと考えられるが、汚泥が元々AsBに馴化していたためか分解生成物のDMAA(Dimethyl arsonic acid)が1日後から検出された。DMAAは3日後に最大となり添加量の20%となり、それ以後減少し、1週間後には検出されなくなった。DMAAの減少と共にヒ素5価が検出され、2週間後に最大となり、それ以後は添加量の2分の1程度が溶出していた。MMAA(Mono methyl arsonic acid)はほとんど検出されなかった。AsBは最終的にヒ素5価へと分解された。なお、嫌気的条件下ではほとんど分解されなかった。

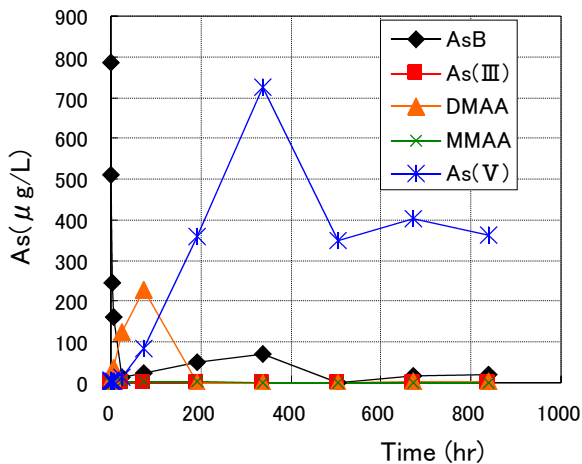


図7 浄化槽汚泥による有機ヒ素(AsB)の好氣的分解

また、茨城県で健康問題になっているDPAA(Diphenyl arsonic acid)と似たフェニル基が一つのMPAA(Monophenyl arsonic acid)の分解実験ではほとんど分解されなかった(図8)。

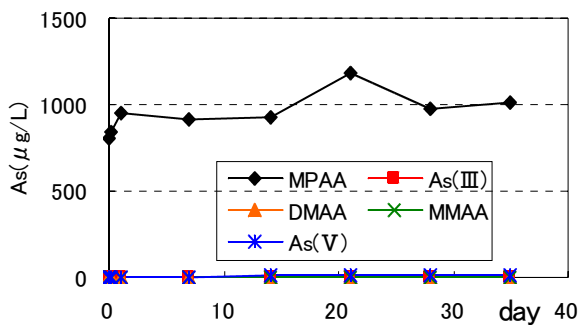


図8 浄化槽汚泥によるMPAA(Monophenyl arsonic acid)の好氣的分解

### 3.5 河川調査結果

水質や水生生物中の有機ヒ素化合物(AsB, DMAA, MMAA)を無機ヒ素と同時に測定し、環境中の形態変化について調査した。調査地点は図9、水生昆虫の調査結果は図10のとおりである。

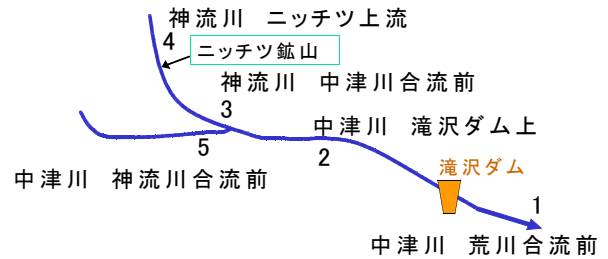


図9 河川調査地点

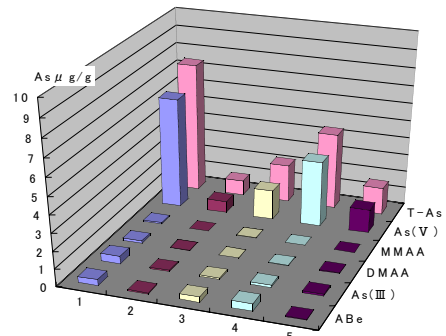


図10 水生昆虫中のヒ素化合物

生物の種類により蓄積するヒ素の形態が若干異なっていたが、付着藻類、水生昆虫の測定からは、河川流下に伴うヒ素蓄積量の減少ははっきりしなかった。他の生活排水主体の川に生息している水生生物にも有機ヒ素が検出された。

## 4 おわりに

ヒ素は水環境中に濃度は低いが広く存在し、一般的に、次のような形態変化が考えられた。

地下水中等で還元状態となり、As3価として溶出→河川水中でAs5価への酸化→水生生物による有機ヒ素化→有機ヒ素の変化(DMAA, MMAA等)→As5価として排出→鉄等と共に沈底質に還元状態となり、再びAs3価として溶出。

また、海外から当センターに来る研修生の出身地である東南アジア地域において、現実にヒ素中毒汚染が発生し、その対策等が望まれている今、この報告が少しでも参考になれば幸いである。

## 文 献

- 1) 埼玉県(1998-2000)公共用水域及び地下水の水質測定結果。
- 2) 日本地質学会編(1998)砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, 86-93。