

## 多田銀銅山周辺環境における ヒ素及びヒ素化合物のスペシエーション分析

関西学院大学理工学研究科  
化学専攻千葉研究室 岡本 淳

ヒ素は、健康被害を通してその毒性について広く認識されている。そのため、環境中のヒ素には、人間が健康に生活できるように環境基準値が規定されているが、ヒ素の環境中・自然界中における循環は未だ明らかにされていないことが多い。ヒ素は人体に有毒な性質がある一方で、人間にとって必須微量元素のひとつであるとも言われている。現在では、白血病治療薬として用いられる医薬品にもヒ素が利用されているなど、人間とヒ素は非常に密接した関係にある。ヒ素の毒性は化学形態と価数に依存することから、ヒ素の挙動を明らかにするためには、化学形態別に分析する必要がある。そこで本研究では、関西学院大学三田キャンパス周辺における河川やその周辺に自生し、Pb や Cd, As や希土類元素に強い耐性がある<sup>1)</sup>ことで知られるヘビノネゴザ(シダ植物)に注目し、元素分析及びヒ素のスペシエーション分析を行った。

試料は ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)で測定を行い、ICP-MS の試料導入口に HPLC(高速液体クロマトグラフィー)を直接接続し、スペシエーション分析を行った。ICP-MS による測定値の妥当性の評価は、河川水標準試料(NMIJ CRM7202-a)を測定し、認証値に対して概ね一致する測定値が得られた。スペシエーション分析では、HPLC-ICP-MS が十分に機能するかを確認するために、8種類のヒ素(As(V), As(III), MMA, DMA, AsB, TMAO, TeMA, AsC)をそれぞれ約 100 µg/L 含有する混合溶液を作成し、HPLC に試料を導入したところ、それぞれのヒ素化合物は相互作用し、スペシエーション分析が十分有効に機能することを確認した(図 1)。

河川水中におけるヒ素の測定をしたところ、無機ヒ素である As(V)のみが観測され、濃度は 1.86 µg/kg であった。自然界における水溶性ヒ素は、環境に与える影響が大きいいため関心が高まっている。そこで、ヘビノネゴザ中における水溶性ヒ素の測定を行ったところ 60 µg/kg であ

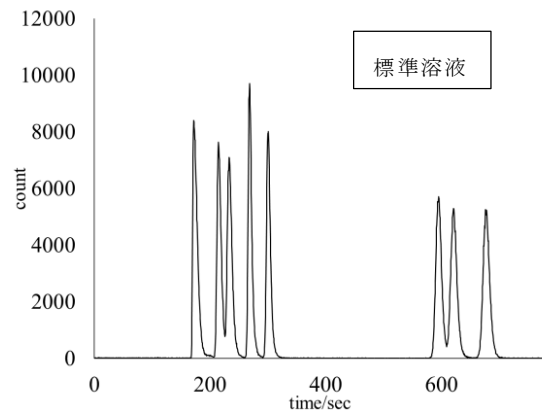


図 1 ヒ素混合標準溶液の測定

り、As(V), As(III), DMA, TMAO の化学形態で存在していた。また、ヘビノネゴザをマイクロウェーブ分解装置で試料分解・溶液化し測定を行ったところ 190  $\mu\text{g}/\text{kg}$  であったことから、ヘビノネゴザ中における水溶性ヒ素はおよそ 30% であることが示唆された。ヘビノネゴザ分解試料には As(V), As(III), DMA の他に、MMA, TMAO または TeMA, その他有機ヒ素化合物の化学形態で存在していた。このことから、河川水中のヒ素が何らかの影響を受け化学形態が変化、または、ヘビノネゴザがヒ素を体内に吸収する過程において化学形態が変化することが示唆された。

測定装置として用いた ICP-MS は、試料中の干渉を除去するための機能がある。ヒ素は質量数 75 であることから、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  の干渉が考えられるため、この干渉を除去可能なコリジョンリアクシ

ョンガス(He モードまたは  $\text{H}_2$  モード)による測定が一般的である。そこで、本研究においても、コリジョンリアクシジョンガスを用いて測定を行ったが、ヘビノネゴザ分解試料を測定したところ、干渉除去しない測定条件の測定値が最も低く、He モードおよび  $\text{H}_2$  モードの測定値が高値であることから、He モードおよび  $\text{H}_2$  モードによる測定において何らかの干渉を受けることが示唆された。そこで、産業総合研究所に GFAAS による半定量分析の依頼をしたところ、およそ 200~250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  であった。また、スペシエーション分析によって得られたピークをすべて As(V) と仮定して面積比より濃度を算出したところ、干渉を除去しない測定モード、He モード、 $\text{H}_2$  モードのすべての測定条件において 170~230  $\mu\text{g}/\text{kg}$  であった。このことから、ヘビノネゴザ中には ICP-MS には何らかの影響を与える成分が含まれることが示唆された。

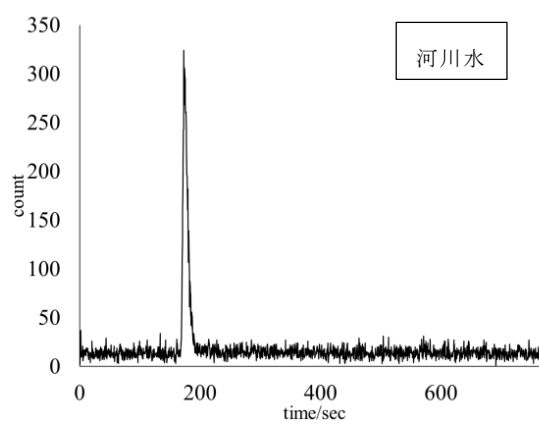


図 2 河川水の測定

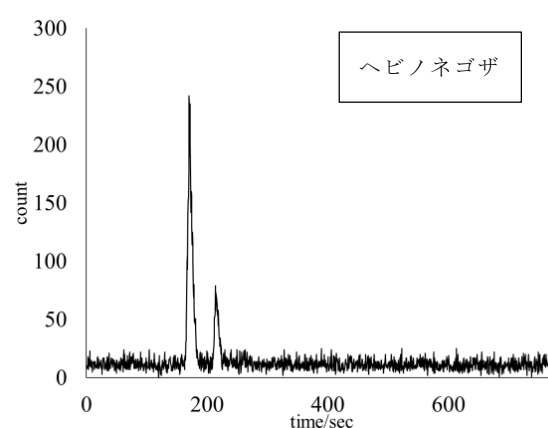


図 3 ヘビノネゴザ水溶性ヒ素の測定

[1] 三好花奈, レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析装置を用いるヘビノネゴザ中の希土類元素のキャラクタリゼーション, BUNSEKI KAGAKU Vol. 64, No. 8, pp.617-624 (2015)