

ノート

## イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂を用いた環境水中の微量金属元素分析

山崎美香, 加藤 進\*, 塚田 進, 吉岡 理

### Analysis of Trace Metal Elements in Environmental Waters by Solid-phase Extraction using Iminobisacetic Acid -Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin

Mika YAMAZAKI, Susumu KATO, Susumu TSUKADA, and Osamu YOSHIOKA

近年, 金属に対する選択性および保持容量の高いキレート樹脂が開発され, これらの利用により迅速・簡便に河川水中の金属を濃縮することが可能となった. 本研究ではアルカリ金属・アルカリ土類金属の効率的な除去が可能な市販のイミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂を使用し, 県内北勢地域の 5 河川および伊勢湾内の 2 地点における海水について, その環境水中の微量金属元素の脱塩・濃縮およびこれらの ICP 発光分光分析法による金属元素の分析を実施した.

Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Co の 8 種の金属元素について分析した結果, 河水はおおむね  $Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Pb$ , 海水は  $Mn > Fe > Zn > Cu > Ni > Pb$  という濃度傾向がみられ, 金属の種類や地点・海水層毎に季節や周辺環境による傾向の違いを明らかにした.

キーワード: キレート樹脂, 固相抽出, 金属元素, 環境水

#### はじめに

富栄養化した環境水中の金属は, 閉鎖性水域においてプランクトン増殖のトリガーになると言われてきたが, 存在濃度が低く, 実証が困難であった.

一方, 環境水中の金属の定量は, かつては溶媒抽出法が主流であったが, 試薬や容器からの汚染等の除去に多大の神経をつかうものであった.

しかし近年, イオン交換樹脂の製造技術の向上に伴って, 金属に対する保持容量も高く, 選択性の高いキレート樹脂が開発されるようになった. このような樹脂を使用し, ペリキュラーポンプと組み合わせることによって, 環境水中の金属の濃縮処理を溶媒抽出法よりもさらに迅

速・簡便に行うことができる可能性が出現し, 既にイミノ二酢酸キレート樹脂を利用した固相抽出法が多数報告されている<sup>1-4)</sup>.

最近, 従来のイミノ二酢酸キレート樹脂にエチレンジアミン三酢酸樹脂を追加した 2 元系の固相抽出カラムが市販されるようになり, その性能は従来のイミノ二酢酸キレート樹脂と比べて, 金属吸着処理後の水洗が容易とされている. しかし, このカラムを用いた環境水での重金属分析の報告例は未だ少ない. 本カラムを用いた固相抽出における脱塩の効果や金属元素の回収率についてはあらかじめ確認を行っており<sup>5)</sup>, 今回はこのカラムを用いて河水および海水での金属元素の分析を実施した.

\* 三重大学創造開発研究センター

## 方 法

### 1. 使用キレート樹脂

実験に用いたイミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂には、同樹脂が充填された固相充填カラム（日立ハイテック社製 製品名：ノbias NOBIAS CHELATE-PA1, キレート樹脂充填量：240mg）を使用した。

### 2. 試料

環境水として、5 河川の各地点（図 1）と、四日市港沖の 2 地点（図 2）における採取水を試料とした。

河川水は三重県北勢地域の代表的な河川として、①鈴鹿川（1 級河川）、②大井の川、③三滝川、④海蔵川（以上 2 級河川）および⑤矢合川（小河川）を選択し、①～④については最下流の常時観測点で、⑤については智積橋にて、2007 年 11 月から 2008 年 9 月まで月 1 回の採水を実施した。

海水は、四日市港管理組合により定期的に採



図 1 調査地点（河川）

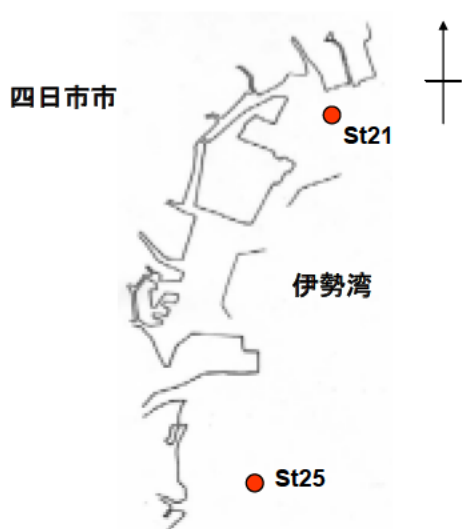


図 2 調査地点（海域）

水されている四日市港沖の St21 および St25 の 2 地点の上層、中層、下層における 2008 年 3 月から 2009 年 3 月までの各月の採取水を試験に使用した。

河川水および海水は、それぞれ常法により酸処理したプラスチック容器で採取し、直ちに研究室に持ち帰って以下の分析に供した。

### 3. 金属の分析法

固相抽出のフローを図 3 に示す。

手順は、①上述のキレート樹脂充填カラムに 10ml のアセトンで自然通過させ、樹脂を膨潤させる。次に、②10ml の 3M-HNO<sub>3</sub> でカラムに存在する可能性のある重金属を洗浄する、③超純水 20ml でカラムを洗浄する、④10ml の 0.1M-CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> でカラムを活性化する、⑤pH を調整（推奨 pH6.5）した試料 50～250ml を通液する。⑥超純水 10ml でカラムを洗浄し、⑦3ml の 3M-HNO<sub>3</sub> で吸着した金属を溶離する、⑧2ml の純水でカラムを洗い、⑦の溶離液と合わせて 5ml にメスアップする。このようにして元の環境水中の金属濃度が 40～50 倍濃縮された試料は、ICP/AES (Varian 720) を用い、常法によって Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Co を定量した。なお、有機体の金属を分解するために、環境水を酸分解する方法もあるが、ここでは直接濃縮した。使用した HNO<sub>3</sub> はウルトラピュアグレードのものをそのまま、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> は鉄分析用グレードのものを固相抽出に使用したものと同種のキレート樹脂をあらかじめ通液させた後、使用した。

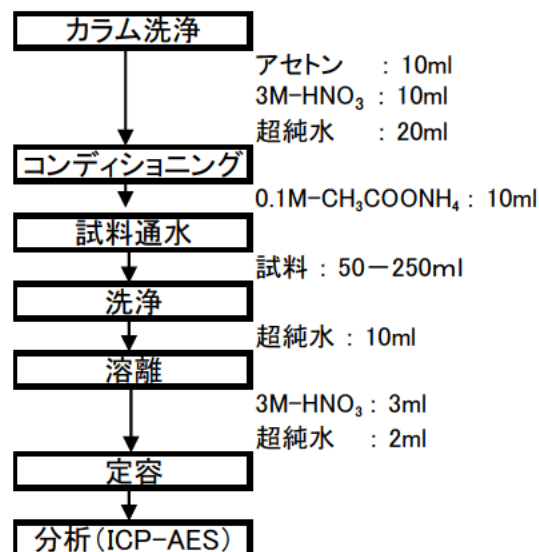


図 3 固相抽出フロー

## 結果および考察

分析した 8 金属元素のうち、Cd, Co は濃度が極めて低く、定量が困難であったため、他の 6 元素 (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb) について、結果の提示および考察を行う。

### 1. 河川水

河川水の生活環境項目等の結果の平均値を表 1 に、金属元素の分析結果を河川毎および金属元素毎にそれぞれ図 4, 5 に示す。

図 1 に示すように、生活環境項目等については、感潮河川の大井の川が他の 4 河川に比べて EC や Cl, SO<sub>4</sub>, T-P の濃度が高く、また、水量が少なく生活排水が流入する矢合川は、鈴鹿川や三滝川、海蔵川に比べて T-N や NO<sub>3</sub> の濃度が高い傾向にある。

表 1 生活環境項目等分析結果 (河川)

河川名	分析項目							(平均値)
	pH	EC ( $\mu$ S/cm)	Cl (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	COD (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
鈴鹿川	6.9	220	19	13	23	2.8	3.4	0.27
大井の川	7.0	4500	1000	13	150	7.8	6.6	0.69
三滝川	7.6	230	28	9.5	22	4.2	2.3	0.13
海蔵川	7.7	650	120	9.3	56	3.4	2.9	0.13
矢合川	7.6	200	11	23	13	3.9	6.0	0.10

検出された金属は、5 河川いずれの河川においても、おおそ Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Pb という傾向がみられた (海蔵川のみ Ni > Cu であった)。

図 4 に示すように、一級河川の鈴鹿川については、夏季に Fe, 秋季に Pb, そして冬季に Zn と Pb が減少し、年間変動が他の金属に比べ大きい傾向があった。

二級河川の三滝川、海蔵川、そして工場地帯を流れる感潮河川の大井の川はいずれの金属も年間を通じて安定していた。

また、海蔵川の Ni は他の河川より多い傾向がみられた。

なお、三滝川の 2 月の結果について、いずれの金属も前後の月に比して大きい値となったが、これは上流部での河川改修工事の影響によるものと思われる。

一方、図 5 に金属別の元素濃度を示すように、大井の川や、生活排水が流入する小河川の矢合川は、Mn が他の河川に比べて多い傾向がみ

れた。

河川水中の金属元素量は、水源の水質はもとより、団地や農業集落、工場地帯等、河川を取り巻く周辺地域からの流入水の影響を受けていると考えられ、特に水量の少ない河川ほどその影響は大きくなることが伺える。また、天候や河川工事も大きく影響するものと思われる。

### 2. 海水

海水の金属元素の分析結果を地点・採水層(上層;海面から 0.5m まで、中層;海面から 2m, 下層;海底から 2m 又は海面から 10m) 毎および元素毎にそれぞれ図 6, 7 に示す。

図 6 に示すように、St21 および St25 両地点の上、中、下層ともに、検出された金属はおおよそ Mn > Fe > Zn > Cu > Ni > Pb という傾向がみられ、河川と異なり Mn が Fe よりも高い結果となった。

St21 については、Mn は夏季に高く冬季に低い傾向がみられ、夏季～秋季にかけては上層・中層・下層ともに同程度の濃度であった。春季～冬季は上層 > 中層 > 下層となる傾向があった。

図 7 に金属別の濃度変化を示すように、Cu は下層が 10 月以外の月で年間を通して最も低い濃度であった。上層と中層については、春季～秋季の始めまでは上層 > 中層の傾向がみられ、秋季の終わり～冬季では中層 > 上層となる月もあった。

Fe は、春期～夏季前半は上層 > 中層 > 下層の濃度傾向があり、夏季后半～冬季は 3 層間の濃度差が小さくなった。

Zn は上層の月毎の濃度変動が激しく、特に春季～夏季に顕著な変動がみられた。

Ni は夏季前半と秋季に濃度が低下する傾向がみられ、3 層とも年間を通じて同じような傾向を示した。

Mn と Ni 濃度の年間のグラフの形をみると、その変動が逆の傾向を示しており、何らかの関連性が伺える。

次いで、St25 は図 8 中に示すように、Cu 濃度が、春季～秋季にかけては上層 > 中層 > 下層となり、冬季には中層 > 上層、下層 > 上層となる月もみられた。

Fe は月毎の変動が大きく、年間を通じて上層と中層はほぼ同じような傾向を示した。

Mn は 7 月の下層および 9 月の中層の極めて高い濃度を除き、年間を通じて 3 層ともほぼ同

程度であった。

Ni はおおむね冬季～春季が高く，夏季～秋季に低くなる傾向がみられた。

Pb と Zn も，Ni と同様の傾向を示した。

河川と海水中の金属元素を比べてみると，海水中の Fe の濃度が河川水中に比べ極めて低いことが分かった。Fe 以外の金属元素については，Fe ほどの大きな差はみられなかった。

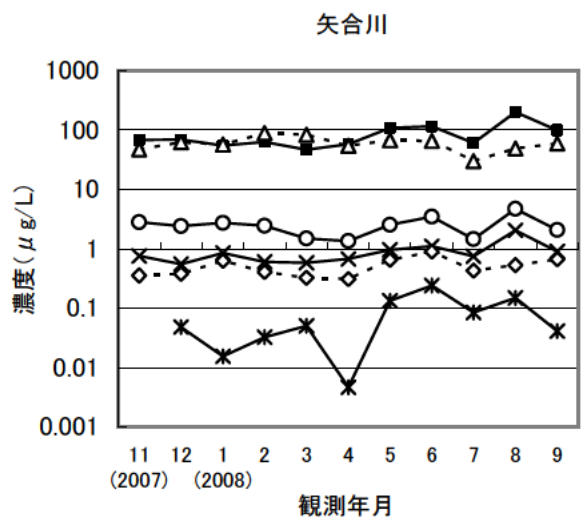
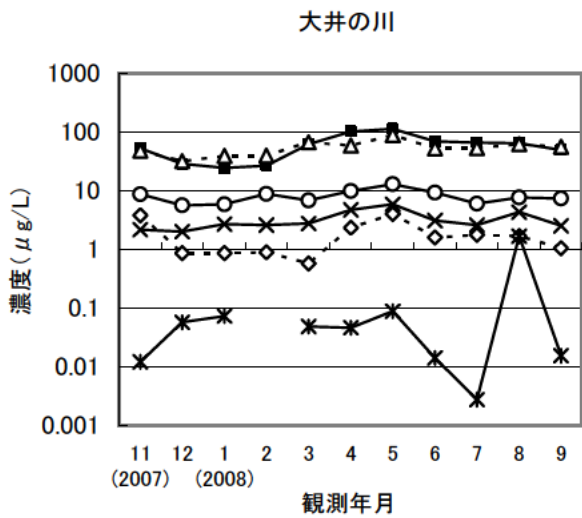
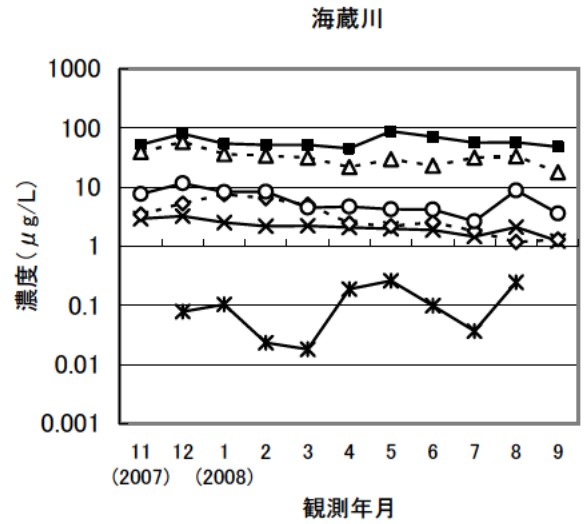
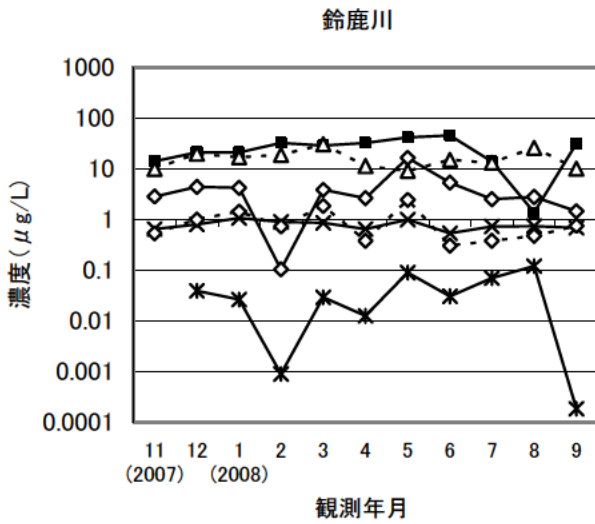
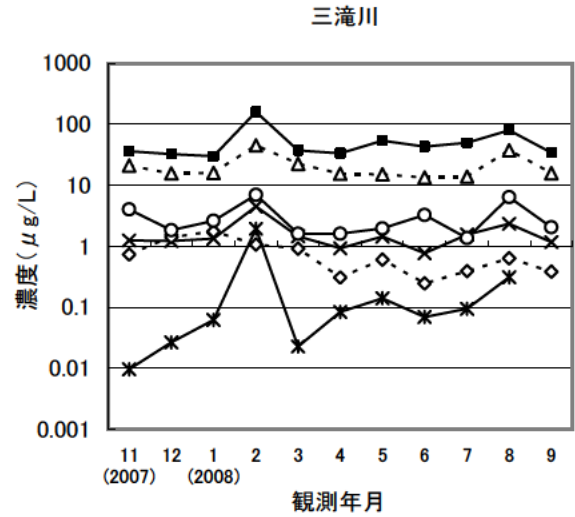


図4 北勢地域5河川における金属元素濃度の月プロフィール；  
 -×-, Cu; -■-, Fe; -△-, Mn; -◇-, Ni; -✱-, Pb; -○-, Zn

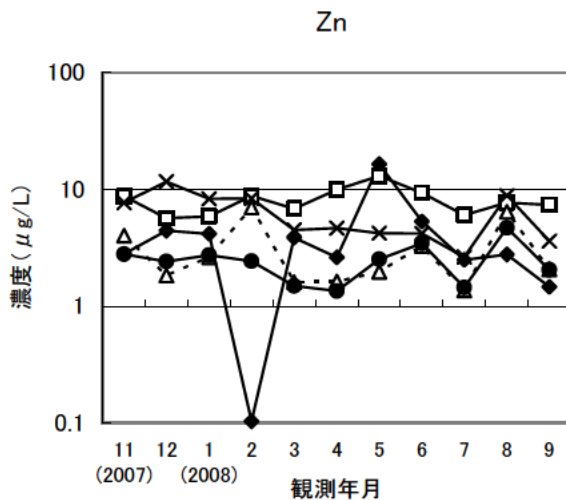
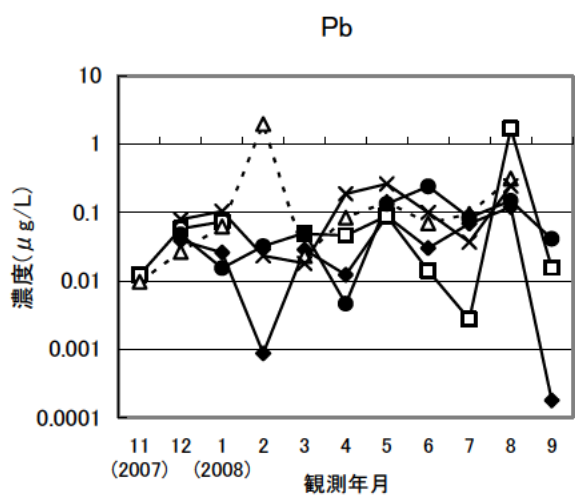
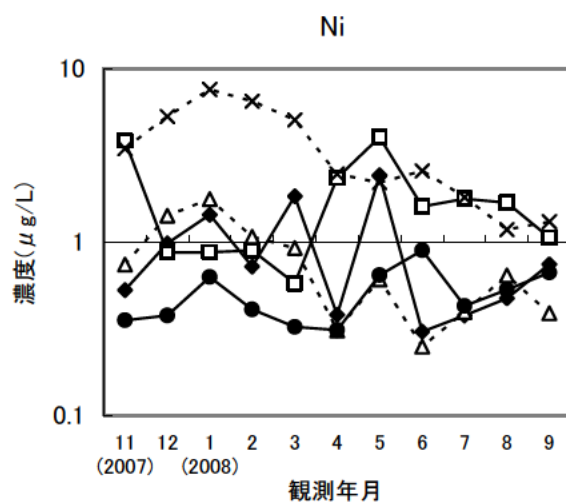
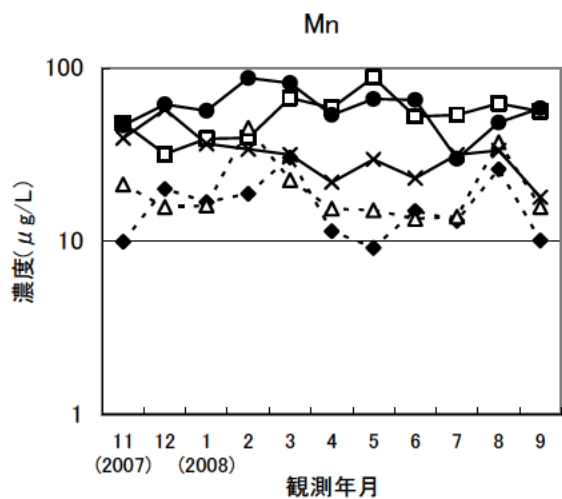
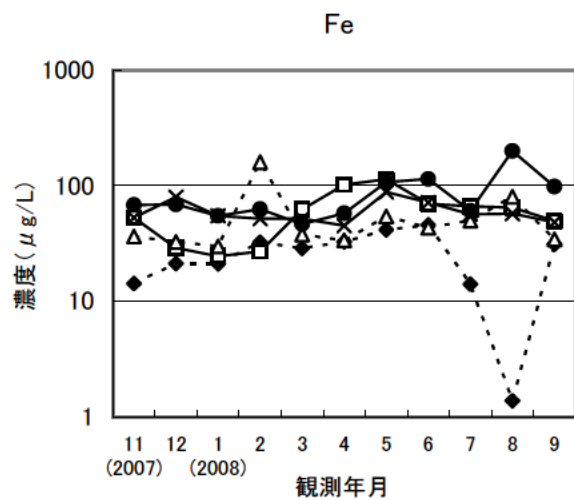
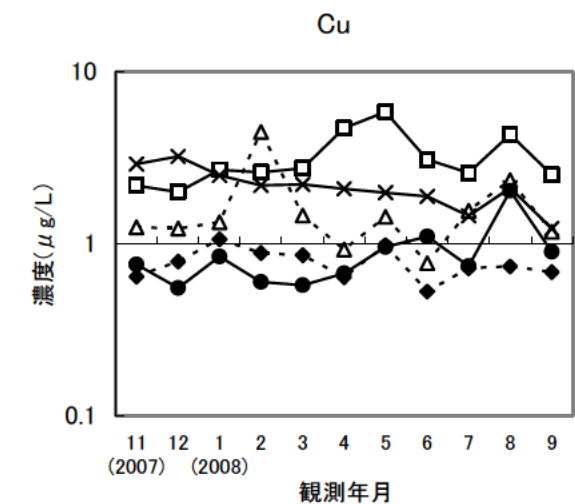


図5 河川水中6金属元素濃度の月プロフィール;  
 -◆-, 鈴鹿川; -□-, 大井の川; -△-, 三滝川;  
 -×-, 海蔵川; -●-, 矢合川

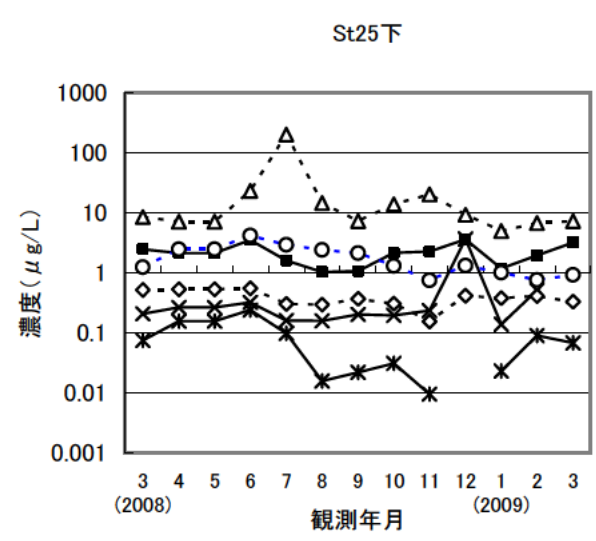
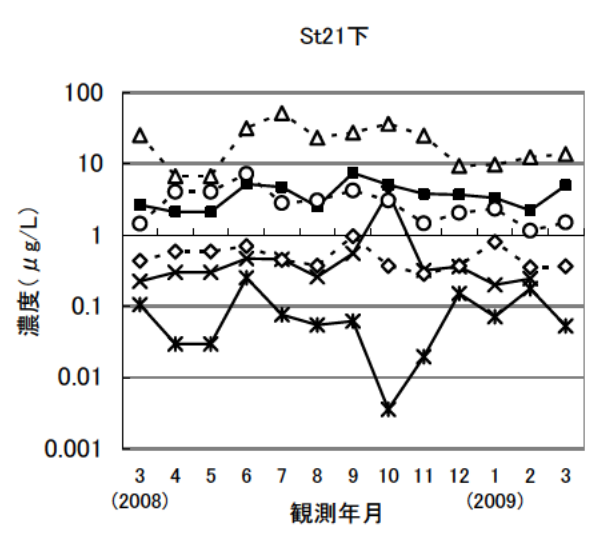
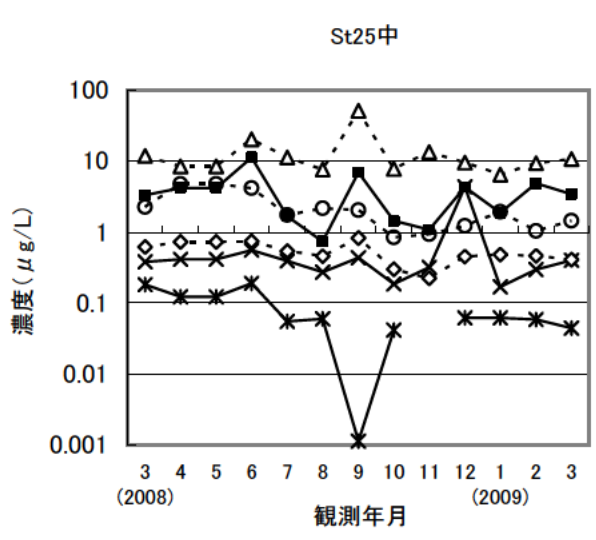
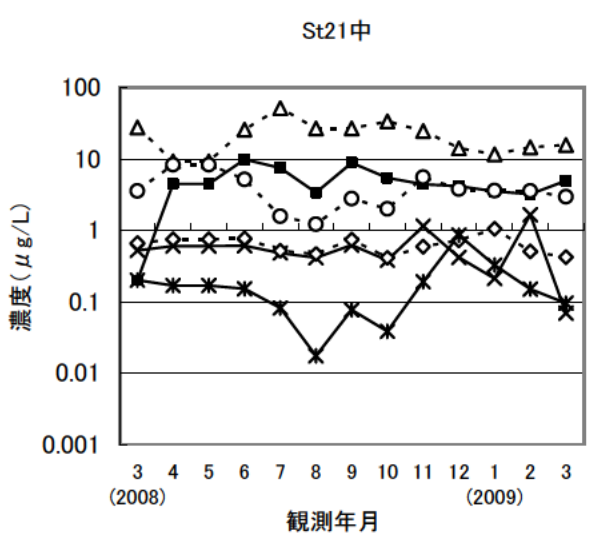
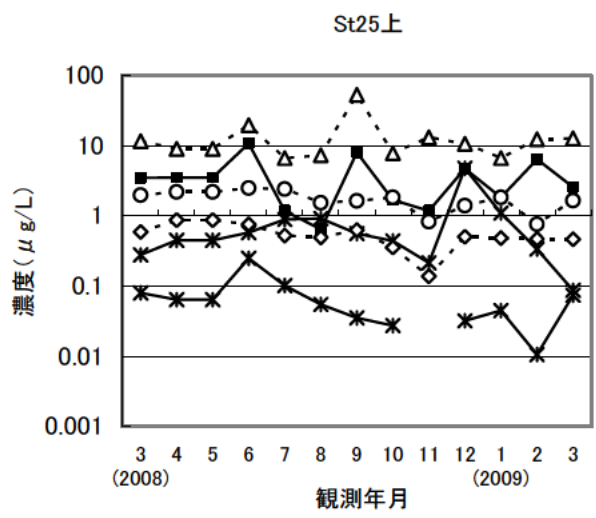
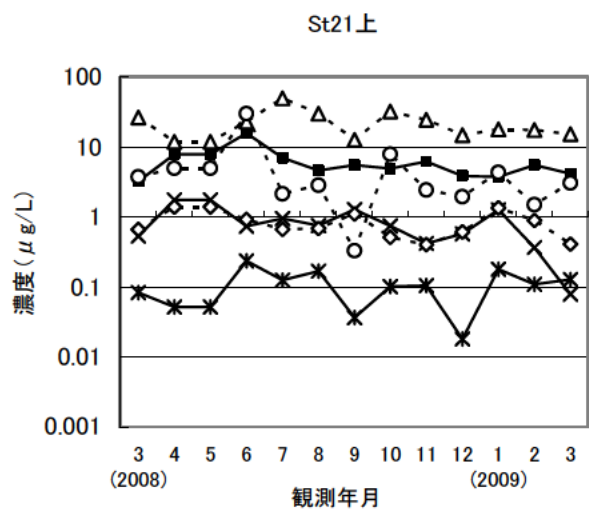


図6 海域2地点(上, 中, 下層)における金属元素濃度の月プロフィール;  
 -x-, Cu; -■-, Fe; -△-, Mn; -◇-, Ni; -※-, Pb; -○-, Zn



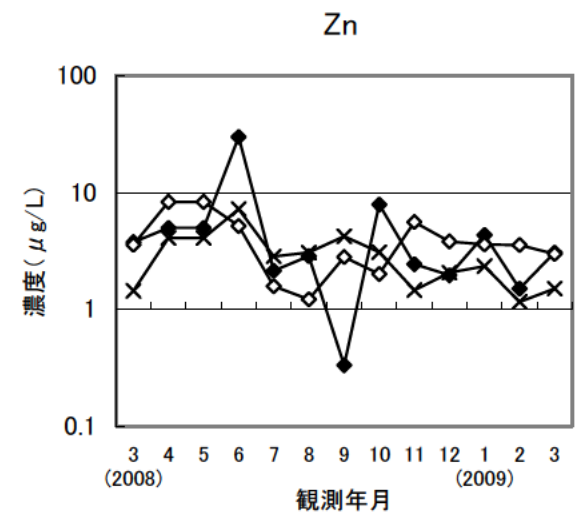
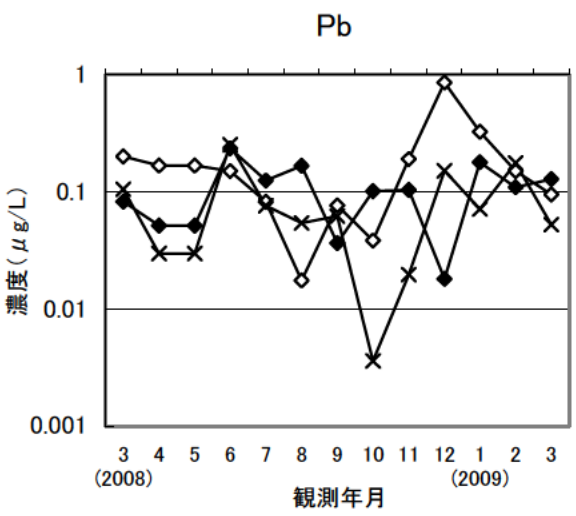
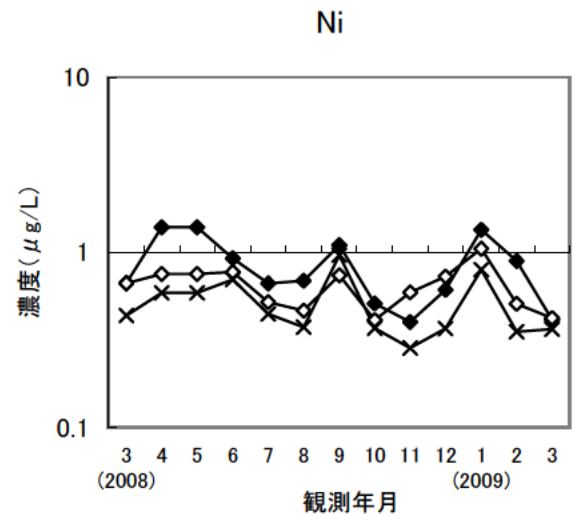
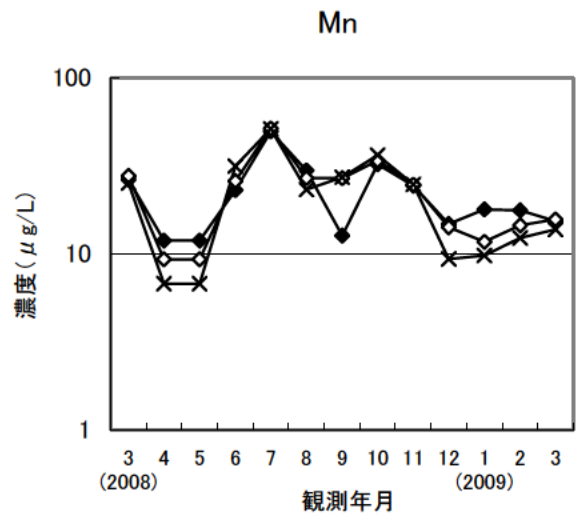
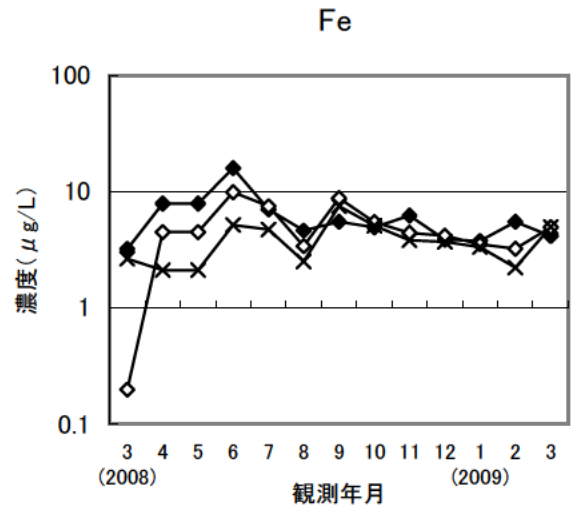
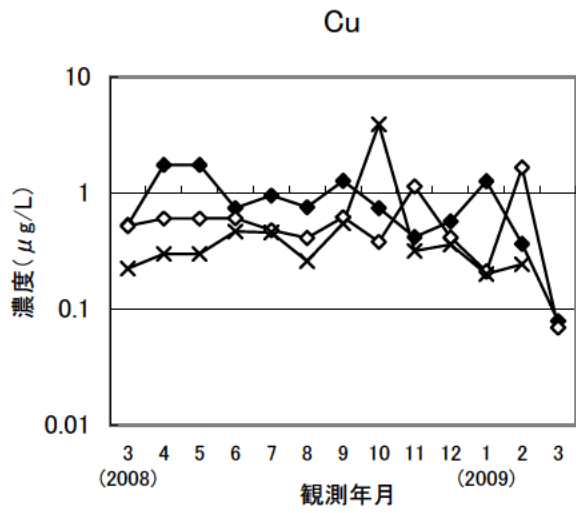


図7 St21における海水中6金属元素濃度の月プロフィール;  
 -◆-, 上層; -◇-, 中層; -×-, 下層

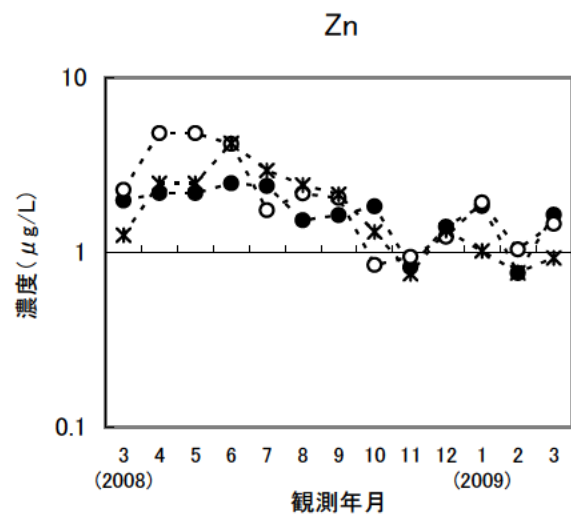
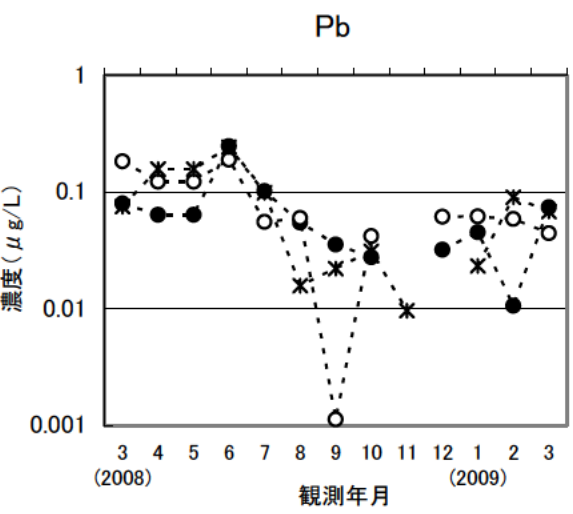
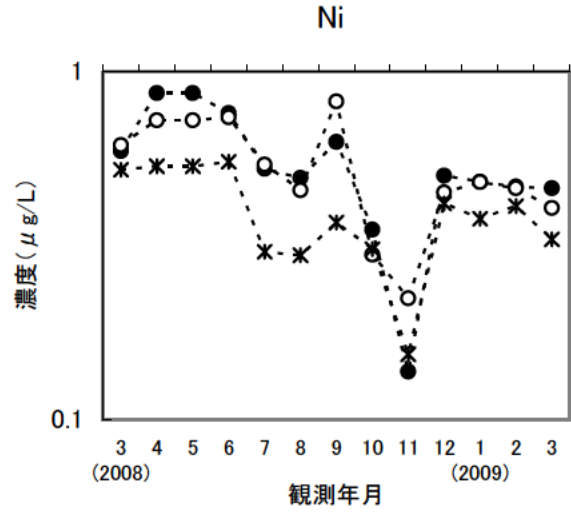
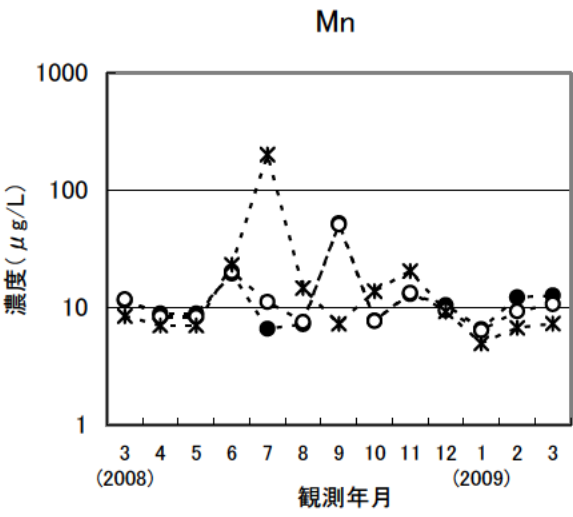
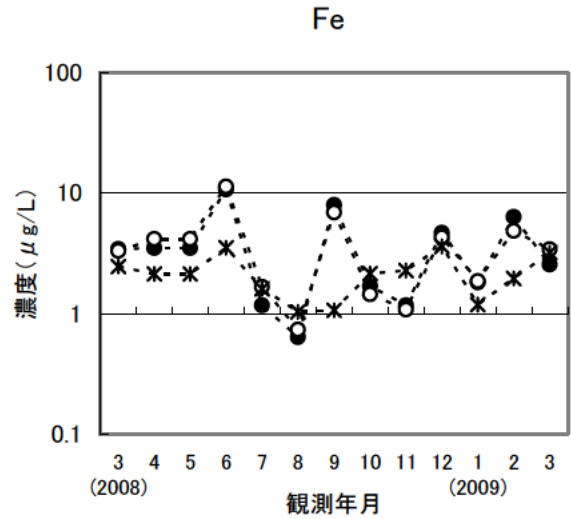
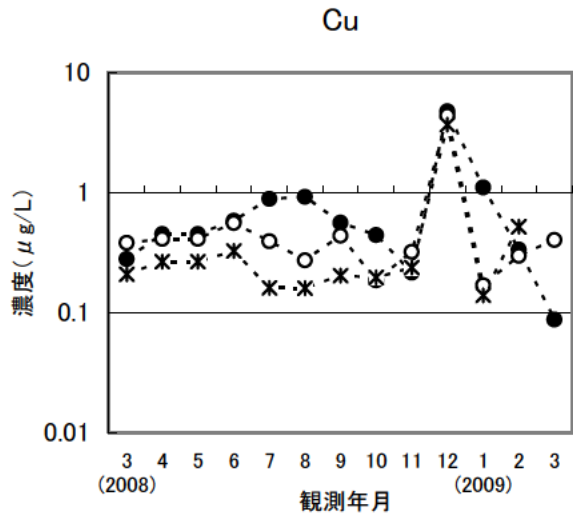


図8 St25における海水中6金属元素濃度の月プロフィール;  
 -●-, 上層;-○-, 中層;-✱-, 下層



## 結 語

イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂は簡単な操作で環境水中の金属濃縮に利用できる可能性があり、本研究においても河川水のみならず、塩分の多い海水についても、同キレート樹脂による固相抽出を利用することにより、採水地点や採水層毎の金属元素濃度の違いを明らかにすることができた。同キレート樹脂の唯一ともいえる問題点はその価格（2009年7月現在で固相充填カラムシリンジ1本あたり約1,400円）であるが、コスト面での問題が解決されれば、さらに広範囲に、かつ、様々な用途に適用できる可能性があると考えられる。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、ご協力を賜った四日市港管理組合経営企画部整備課環境調整担当の皆様には厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 林 光一, 山田大介, 荻久保豊, 吉田謙一 (2003): キレートディスク濃縮/ICP-AESによる排水中重金属の定量法の検討, 川崎市公害研究所年報, 第30号, 45-50.
- 2) 水戸誠哉, 大畑昌輝, 古田直紀 (2003): イミノ二酢酸キレート樹脂をカラムとして用いる全自動オンラインカラム誘導結合プラズマ質量分析法による河川水に含まれる希土類元素の定量, BUNSEKI KAGAKU, 52(8), 575-582.
- 3) 栗山晴治 (2004): キレートディスクを用いた固相抽出法による環境水中の微量元素の抽出, 環境と測定技術, 31(5), 37-45.
- 4) 井上和幸 (2004): 固相抽出カートリッジを用いた海水中的重金属類の分析, 石川県保環研報, 第41号, 65-67.
- 5) 山崎美香, 加藤 進, 塚田 進 (2008): イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂を用いた河川水中の微量金属元素分析の試み, 第35回 環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 86-87.