

井水のヒ素について*

許 東 栄**

1. 結 論

台湾の南西部沿海地区に以前から烏脚病¹⁾(Black foot disease) と称される疾病が知られている。これは医学的調査によれば、ヒ素含量の高い井水の長期間飲用によるヒ素の慢性中毒を起したものであるといわれている。

著者は先に井水中に含有するヒ素の除去²⁾ について研究を行い、井水中のヒ素を除去して然害化する方法について検討した。しかし、この井水中のヒ素はいかなる状態で水中に溶解しているのかまだ明らかにされていないようである。水中におけるヒ素化合物の状態を究明することは烏脚病の原因及びその毒性について知見を与え、有意義であると考えてこの研究を始めた。

即ち、井水を強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて分離濃縮した後、脱着して比色分析法によって第一ヒ素と第二ヒ素の存在を確認した。

2. 実 験

(1) 井水の分析

台南県学甲鎮華宗路 145 号の井戸は深さ約 200 m で井水について一般分析を行った結果を表-1 に示す。

表-1 烏脚病地域の水質

p アルカリ度 (ppm, CaCO ₃ として)	0.0
M アルカリ度 (ppm, CaCO ₃ として)	522.0
pH	7.68
全 硬 度 (ppm, CaCO ₃ として)	145.0
全 鉄 (ppm, Fe として)	1.8
第 一 鉄 (ppm, Fe として)	1.7
塩素イオン (ppm, Cl ⁻ として)	16.0
硫酸イオン (ppm, SO ₄ ²⁻ として)	0.5
シリカ (ppm, SiO ₂ として)	12.0
過マンガン酸カリ消費量 (ppm, O として)	12.3
導電率 (μV/cm として)	1,550
懸濁物質 (ppm)	35.6
第一ヒ素 (ppm, As として)	0.03
第二ヒ素 (ppm, As として)	0.52
有機ヒ素 (ppm As として)	0.03

* Arsenic in Well Water

** Hsu Tong-Jung 台北医学院分析化学教室教授

ヒ素の分析³⁾は As⁵⁺ をモリブデン酸と硫酸ヒドラジンによってモリブデン酸青を生成させ、吸光度を測定して定量した。(Coleman Junior II Spectrophotometer を用い、その精度は 0.01 ppm であった。) As³⁺ はヨウ素溶液で As⁵⁺ に酸化した後、上記と同じ方法でモリブデン酸青を生成させ、吸光度の値から As⁵⁺ 量を引いて As³⁺ 量とした。有機ヒ素については井水に濃硝酸を加えて蒸発乾固し、蒸留水で溶出し上記の方法で定量した。この値から As³⁺ と As⁵⁺ の値を引いたものを有機ヒ素とした。

(2) イオン交換樹脂による分離

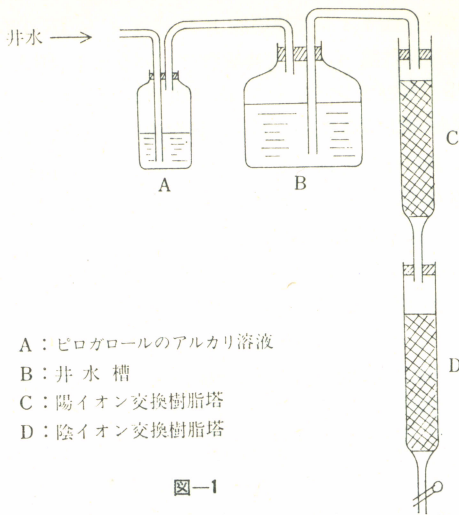
井水の分析結果から As⁵⁺ は 0.52 ppm, As³⁺ は 0.03 ppm で、有機ヒ素は 0.03 ppm であることが明らかになった。このヒ素が水にとけて陽イオンとして存在しているのか、あるいは陰イオンとして存在しているのかを明らかにする為に、次のように井水を陽イオン交換樹脂層及び陰イオン交換樹脂層に通して分離吸着処理を行い、更に脱着を行った。

① 強酸性陽イオン交換樹脂H型と強塩基性陰イオン交換樹脂 OH 型による分離

陽イオン交換樹脂の調製：アンバライト IR-120 を内径 2.5 cm のガラスカラムに 170 cc 充填し、鉄を含まない 10% 塩酸で樹脂からの鉄の流出が認められなくなるまで洗浄し、更に特級濃塩酸 40 cc を純水で 400 cc にうすめて (RL=33%, HCl 200 gr./l-Resin) 樹脂を H 型にかへ、次にメチルオレンジが中性を呈するまで純水で洗浄した。

陰イオン交換樹脂の調製：アンバライト IRA 402 を内径 2.5 cm のガラスカラムにつめ、鉄を含まない 10% 塩酸で樹脂からの鉄の流出が認められなくなるまで洗浄し、更に特級水酸化ナトリウム 40 g を純水で 800 cc にとかし (RL=100% NaOH 200 gr./l-Resin) て、樹脂を OH 型とし、次にフェノールフタレインが無色になるまで洗浄した。

イオン交換試験：図-1 のように陽イオン交換樹脂塔と陰イオン交換樹脂塔を連結し、ヒ素を含む井水を通した結果を表-2 に示す。また、井水の空気酸化を防ぐ為にピロガロールアルカリ溶液を入れた洗浄び



A : ビロガロールのアルカリ溶液
 B : 井水槽
 C : 陽イオン交換樹脂塔
 D : 陰イオン交換樹脂塔

図-1

表-2 2床式イオン交換樹脂によるイオン交換試験
 (アンバライト IR 120-H+アンバライトIRA 402-OH)

処理水	処理水量 (cc)	流速 (cc/分)	外観	pH	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	第一ヒ素 (ppm as As として)	第二ヒ素 (ppm as As として)
No. 1	500	18-20	無色	28.7	24.2	0.00	0.00
No. 2	1,000	18-20	"	7.5	4.9	0.00	0.00
No. 3	1,000	8-18	"	5.4	4.6	0.00	0.00
No. 4	500	8	"	5.9	7.8	0.00	0.00
No. 5	500	7	"	5.7	4.1	0.00	0.00
No. 6	500	7	"	5.8	2.9	0.00	0.00
No. 7	500	7	淡黄色	6.6	153.5	0.00	0.00

んを図のように連結した。

以上の結果、4,500 cc のヒ素を含む井水が2床式イオン交換装置によりヒ素が吸着されることが明らかになった。

イオン交換樹脂によりヒ素の脱着：陽イオン及び陰イオン交換樹脂をそれぞれ純水で洗浄し、洗浄水の導電率と洗浄に用いた純水の導電率が同じ値になるまで行った。次いで陽イオン交換樹脂は特級塩酸 40 cc を純水で 400 cc にうすめ、陽イオン交換樹脂塔にとおして吸着したヒ素を脱着させた。更に純水で洗浄して流出液全体を 500 cc とした。陰イオン交換樹脂は特級水酸化ナトリウム 40 g を 800 cc の純水にとかし、陰イオン交換樹脂塔にとおして吸着したヒ素を脱着させた。更に純水で洗浄して流出液全体を 1,000 cc とした。

陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂より脱着された水溶液はそれぞれ水酸化ナトリウム及び硫酸水溶液で中和し、上記の如くモリブデン酸及び硫酸ヒドラ

表-3 イオン交換により脱着したヒ素の性状
 (アンバライ IR 120-H+IRA 402-OH)

	As ³⁺ +As ⁵⁺ (ppm as As) として	As ⁵⁺ (ppm As) として	As ³⁺ (ppm As) として
陽イオン交換樹脂より脱着したヒ素	0.00	0.00	0.00
陰イオン交換樹脂より脱着したヒ素	2.06	1.94	0.12

ジンを加えてモリブデン酸青を発生させ、それぞれ第一ヒ素と第二ヒ素を定量した。その結果を表-3 に示す。

上記の結果から井水のヒ素は陽イオン交換樹脂に及着されないで、むしろ陰イオン交換樹脂に吸着されることがわかった。そしてその 94% が第二ヒ素であって、6% が第一ヒ素として存在していることが明らかになった。

② 強酸性陽イオン交換樹脂 Na 型と強塩基性陰イオン交換樹脂 OH 型による分離

ヒ素の化合物は両性⁴⁾であるので、H 型の強酸性陽イオン交換樹脂のような強酸では陰イオンから陽イオンに変化するおそれがあるので、次のように強酸性陽イオン交換樹脂 Na 型と強塩基性陰イオン交換樹脂 OH 型による分離濃縮を行い、更に脱着して確認した。

陽イオン交換樹脂の調製：アンバライト IR-120 を内径 2.5 cm のガラス管に 170 cc つめ、特級塩化ナトリウム 40 g を 400 cc の純水にとかした溶液で陽イオン交換樹脂を Na 型にかえた後、純水で塩素イオンがなくなるまで洗浄した。

陰イオン交換樹脂の調製：(2) ① の陰イオン交換樹脂の調製と同じ方法で処理した。

イオン交換試験：上記の陽イオン交換樹脂塔と陰イオン交換樹脂塔を図のように連結し、ヒ素を含む井水 400 cc を通過させた結果を表-4 に示す。

表-4 2床式イオン交換樹脂によるイオン交換試験
 (アンバライト IR 120-Na+アンバライトIRA 402-OH)

処理水	処理水量 (cc)	流量 (cc/分)	pH	全硬度 (ppm, CaCO ₃ として)	第一ヒ素 (ppm, As として)	第二ヒ素 (ppm, As として)
No. 1	1,000	11	11.1	0.0	0.00	0.00
No. 2	1,000	11	11.3	0.0	0.00	0.00
No. 3	1,000	10	11.4	0.0	0.00	0.00
No. 4	1,000	10	11.4	0.0	0.00	0.00

以上の結果ヒ素を含む井水 4,000 cc が2床式イオン交換装置によってヒ素が完全に吸着されることがわ

かった。

イオン交換樹脂よりヒ素の脱着：ヒ素を吸着した陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂はそれぞれ純水で洗浄し、洗浄水が洗浄に用いた水と同じ導電率を示すまで行った。次いで陽イオン交換樹脂は特級、塩化ナトリウム 40 g を 400 cc の純水にとかした溶液で脱着させ、更に純水で洗浄して全液を 500 cc にした。陰イオン交換樹脂は特級水酸化ナトリウム 40 g を純水 800 cc にとかした溶液で脱着させ、更に純水で洗浄して全液を 1,000 cc にした。

陰イオン交換樹脂より脱着された水溶液を塩酸水溶液中で中和し、陽イオン交換樹脂より脱着された水溶液と共に、上記のようにモリブデン酸及び硫酸ヒドラゼンを加えてモリブデン青を呈色させ、第一ヒ素と第二ヒ素を定量した。その結果を表-5 に示す。

表-5 イオン交換により脱着したヒ素の性状
(アンバライト IR 120-Na+アンバライトIR 402-OH)

	As ⁵⁺ +As ³⁺ (ppm, As) として	As ³⁺ (ppm, As) として	As ⁵⁺ (ppm, As) として
陽イオン交換樹脂より脱着したヒ素	0.00	0.00	0.00
陰イオン交換樹脂より脱着したヒ素	1.87	1.76	0.11

上記の結果井水中のヒ素は陽イオン交換樹脂に吸着されずに陰イオン交換樹脂に吸着されていることがわかった。これは井水中のヒ素が陰イオンになっていることを示すもので、また、その約 94% が第二ヒ素、6% が第一ヒ素として存在していることがわかった。

3. 結 論

(1) 鳥脚病地域の井水中のヒ素を分析した結果、有機ヒ素として 0.03 ppm、第一ヒ素として 0.03 ppm で、全無機ヒ素の 6% を示した第二ヒ素は 0.52 ppm で、全無機ヒ素の 94% を示していることがわかった。

(2) このヒ素が井水中で陽イオン或は陰イオンになっているか否かを明らかにする為に、井水をそれ

ぞれ強酸性陽イオン交換樹脂アンバライト IR 120 H 型と強塩基性陰イオン交換樹脂アンバライト IRA 402 OH 型、及びアンバライト IR 120 Na 型とアンバライト IRA 402 OH 型にとおし、分離濃縮した後、脱着させてヒ素の存在を調べた。いずれも陰イオン交換樹脂に吸着されることから、陰イオンとして井水中にとけていることが明らかになった。そしてその 94% が第二ヒ素、6% が第一ヒ素として存在していることがわかった。これは原水の第一ヒ素と第二ヒ素の含量比を一致していることから、イオン交換樹脂により As⁵⁺ が As³⁺ に還元され、あるいは陰イオンのヒ素は陽イオンのヒ素に変化されないことが明らかになった。

(3) 一般に第二ヒ素の陰イオンとして HAsO₄²⁻、H₂AsO₄¹⁻、AsO₄³⁻ の存在が知られている。また、そのアルカリ塩は水溶性で、他の塩は非水溶性である⁵⁾。その Ka はそれぞれ 3.0×10^{-12} 、 1.05×10^{-7} 、 6.0×10^{-9} で、井水の pH が 7.68 であることから H₂AsO₄¹⁻ のアルカリ塩にほかならない。また、第一ヒ素の化合物としては H₃AsO₃ が知られており、その K₁ は 6.0×10^{-10} 、K₂ は 3.0×10^{-14} である。井水の pH が 7.68 であることから第一ヒ素は H₃AsO₃ の形で存在していると思われる。

本研究について台湾大学の葉曙教授及び候書文教授より井水を提供され、また、オルガノ株式会社清水博先生より種々助言をいただき、廖繼洲助手の協力を得た。ここに記して深謝します。

参 考 文 献

- 1) S. Yeh, S.W. How : A pathological study on the blackfoot disease in Taiwan, 国立台湾大学病理研究所報告 14 集 25~73 (1963).
- 2) 許 東榮：“井水中のヒ素の除去研究” 工業用水 Vol. 123, p. 21 (1968).
- 3) A.A. Al-Sibai and A.G. Fogg : Stability of dilute standard sols of Antimony, Arsenic, Iron and Rhenium in Colorimetry Analyst Vol. 98, p. 732-738 (1973)
- 4) 亀高：理論応用無機化学 p. 418 (昭和 12 年)
- 5) J.M. Mellor : A Comprehensive treatise on Inorganic and theoretical Chemistry, Vol. IX, p. 90, p. 337, p. 332.