

## 研究活動

### 2

# 環境中アルミニウムの 高感度なスペシエーション 法の開発と動態解析

環境科学センター 布施 泰朗, 山田 悦

#### 1. はじめに

酸性雨は、地球温暖化やオゾン層破壊と共に地球規模の環境問題である。日本でも1970年代から関東地方を中心にスギの衰退現象がみられ、1973～1975年には静岡や関東地方で霧雨による人体被害が発生した。1980年代はじめから環境庁が酸性雨の調査を行っており、国内の雨の平均pHは4.7～4.8で、全国的に雨は酸性化している。京都でも比叡山及びその周辺の山々で近年、マツ、スギなどの立ち枯れが顕著である。1991年から京都盆地を囲む主な15の山で土壌を採取し、土壌の酸性度と化学組成を調査した結果、土壌緩衝能の低下が推測された<sup>1)</sup>。

近年、酸性雨の影響によるアルミニウムの環境における挙動が注目されている。アルミニウムは地殻に多く含まれ、環境問題とは無縁の元素であった。地殻中のほとんどのアルミニウムはケイ素とともにケイ酸塩鉱物として存在し、またその水酸化物の溶解性が極めて低いため、通常天然水中のアルミニウム濃度は極めて低い。しかし、環境の酸性化が起ると土壌中アルミニウムが可溶化し、土壌の間隙水、河川水あるいは湖沼水などのアルミニウム濃度が増加し、動植物に被害を与える可能性が指摘されている。特に、アルミニウムは植物の根の成長を阻害するため、森林への影響が懸念されている<sup>2)</sup>。

アルミニウムの毒性はその化学形態に強く依存し、フミン物質やシュウ酸などが存在すると錯体を形成し、その毒性は比較的低いと推測されている<sup>2)</sup>。フミン物質は、環境中の主たる有機成分で、土壌、懸濁物質、淡水及び海水中に存在し、分子量数百～数十万と広い分布を有する混合分子系である<sup>3,4)</sup>。従って、酸性雨により土壌中のアルミニウムがフルボ酸などと錯体を形成して溶出することが考えられ、環境中でのアルミニウムの化学形態を明らかにすることは非常に重要である。

本研究では、ルモガリオンとアルミニウムとの蛍光反応を用いたフローインジェクション分析法（FIA法）を用い、土壌及び河川水中のアルミニウム濃度を測定した。また、種々のイオン交換体を用いる環境中アルミニウムのスペシエーションを検討し、土壌中アルミニウムのスペシエーションを行い、アルミニウムの化学種に及ぼすフミン物質の影響について解析を行った<sup>5)</sup>。さらに、アルミニウムを選択的に濃縮するためにルモガリオン骨格であるトリヒドロキシアゾベンゼン基をもつ両親媒性化合物を担持したキレート樹脂を合成し、環境水中の微量アルミニウムのスペシエーションを行った。

## 2. ルモガリオンによるアルミニウムの高感度定量法

トリヒドロキシアゾ化合物の3-(2,4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2-ヒドロキシ-5-クロロベンゼンスルホン酸 (ルモガリオン) はアルミニウムと反応し、赤橙色の蛍光錯体を生成する (Fig. 1)。アルミニウムとルモガリオンの蛍光反応を基にした FIA 法のフロー図を Fig. 2 に示す。アルミニウムの検量線は濃度 1 ~ 50ppb の範囲で良い直線性を示し、アルミニウム濃度 5 ppb で標準偏差 0.95% (n = 10) と良好な再現性が得られた。また、共存する他の金属イオンやフミン物質などの干渉はほとんどなく、1 試料の測定時間は約 5 分である。微量のアルミニウムを分析する場合は、ガラス製の器具や材料を使用すると、これらからの汚染で正確なアルミニウム分析ができないため、ビーカーやマイクロシリンジなど使用器具はすべてポリプロピレン製のものを使用し、FIA 法のフロー装置の経路はすべてテフロンチューブを用いた。塩酸などの試薬もできるだけアルミニウム汚染していないものを使用した。

## 3. イオン交換体を用いるアルミニウムのスペシエーション

フミン物質は分子量数百~数十万と広い分布を有する混合分子系であり、アルミニウムとフミン物質の錯形成定数は明らかではない。そこで、平衡定数のわかっている有機酸としてシュウ酸とリンゴ酸を選び、種々のイオン交換体によるアルミニウムのスペシエーション

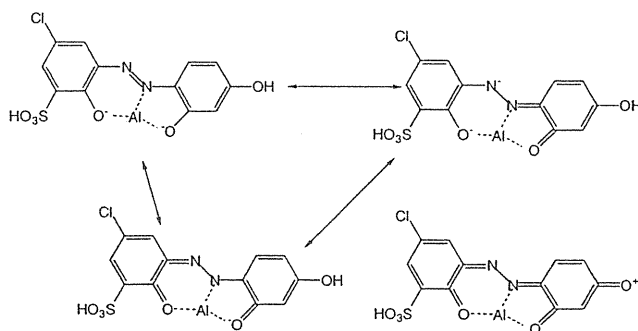


Fig. 1 Aluminum-lumogallion complex

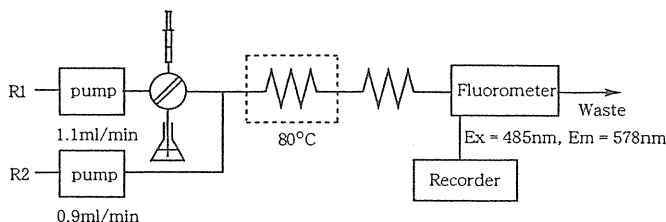


Fig. 2 FIA system for measuring aluminum with lumogallion.

R1: 26mMCH<sub>3</sub>COOH-26mMCH<sub>3</sub>COONa (pH 5.0)

R2: 87 μM lumogallion solution

ンを検討した。カチオン交換体としては、ポリマー系の基材にスルホプロピル基を導入した強カチオン交換体およびエチルカルボン酸基を導入した弱カチオン交換体を用いた。アニオン交換体としては、トリメチルアミノプロピル基を導入した強アニオン交換体とポリマゲルにジエチルアミノエチル基を導入した弱アニオン交換体を用いた。

平衡定数から求めたアルミニウム水溶液中における化学種の存在割合を Fig. 3(b) に示す。pH 3～5 の範囲でアルミニウムはすべてカチオン種として存在するので、すべて強カチオン交換体に吸着する (Fig. 3(a))。シュウ酸が共存する場合、Al 有機錯体 (アニオン種) は強カチオン交換体に吸着しないので分けることができ、また弱カチオン交換体に Al 有機錯体はアニオン種、カチオン種共に吸着しないので 2 種類のカチオン交換体を用いると吸着率の差から Al 有機錯体 (カチオン種) の存在割合を求めることができる。これらの結果より、pH 3～5 の範囲で強カチオン交換体を用いると Al 有機錯体 (アニオン種) を分別でき、また pH 5 で強カチオン交換体と弱カチオン交換体を用いると①  $Al^{3+}$  と Al ヒドロキソ錯体、② Al 有機錯体 (カチオン種)、③ Al 有機錯体 (アニオン種) に分別できることがわかった。

土壌中の主たる有機物はフミン物質であり、アルミニウムが有機錯体として存在するのであればフミン物質と錯体を形成していると考えられるので、標準フミン物質共存下でのアルミニウムのスペシエーションを行い、アルミニウム化学種の存在割合を求めた。pH 3～5 の範囲で強カチオン交換体を用い、Al 有機錯体 (アニオン種) の存在割合を求め、Dando のフルボ酸 (褐色森林土) の結果を Fig. 4 に示す。フルボ酸共存下では、pH 3 以上で Al 有機錯体 (アニオン種) が形成され、フルボ酸濃度の増加によりその割合が増加

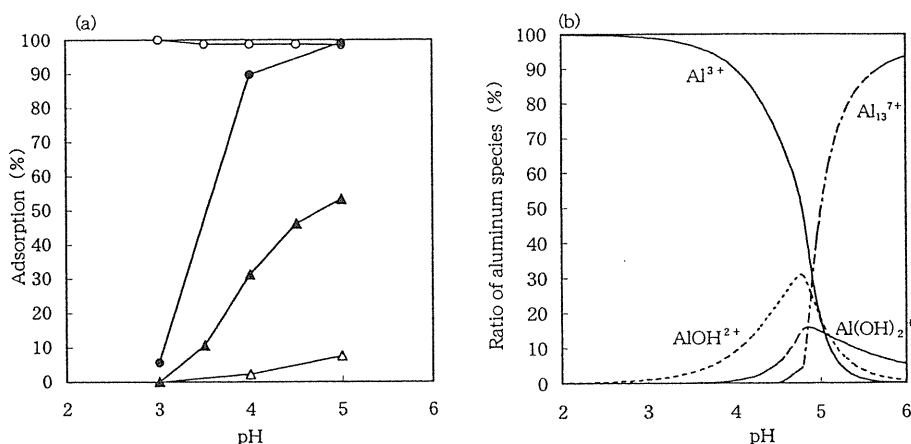


Fig. 3 Adsorption behaviors of aluminum in the absence of coexisting ligands on four kinds of ionic exchangers (a); the ratios of aluminum species calculated by stability constants (b).

○, strongly acidic cation exchanger; ●, weakly acidic cation exchanger  
 △, strongly basic anion exchanger; ▲, weakly basic anion exchanger

した。アルミニウムとフミン酸およびフルボ酸との錯形成能は、土壌の種類が異なっても大きな違いはないが、同じ土壌であればフルボ酸の方がフミン酸より大であることがわかった。

#### 4. 土壌中アルミニウムの動態及び化学形態

1994年と1998年～2000年に比叡山で採土した土壌について、土壌浸出液（土壌10gを水50mlで抽出）の土壌pH、水溶性アルミニウム濃度およびフミン物質濃度を求めた。これらの年のいずれも12月に比叡山で採土した土壌の土壌浸出液中の水溶性アルミニウムと土壌pH(H<sub>2</sub>O)との関係を Fig. 5 に示す。水溶性アルミニウムの濃度範囲は0.03ppm～14.7ppmで、土壌pHが5以下で溶出し、pHが低いほどその濃度は高くなった。

次に比叡山の土壌中アルミニウムのスペシエーションを行い、フミン物質の影響を解析した。1994年と1998年～2000年に比叡山で採土した土壌の土壌浸出液中アルミニウムのスペシエーションを、強カチオン交換体を用いて行った。Al有機錯体（アニオン種）の存在率と土壌pHの関係を土壌浸出液中のフミン物質濃度125ppm以上とそれ未満に分けて Fig. 6 に示す。Al有機錯体（アニオン種）の割合は、土壌pHが高いところで高いという傾向を示したが、フミン物質濃度が高い場合にはpH4以下でもAl有機錯体（アニオン種）の存在率が40%以上と高い土壌も見られた。これらの結果より、土壌中のAl有機錯体はアルミニウムとフミン物質との錯体である可能性が高いことがわかった。

さらに、比叡山で採土した土壌の中でpH(H<sub>2</sub>O)が5付近(pH4.6～5.2)のものを選び、強カチオン交換体と弱カチオン交換体を用いてアルミニウムのスペシエーションを行った。アルミニウムの化学種とフミン物質濃度の関係を Fig. 7 に示す。pH5付近では、Al<sup>3+</sup>や

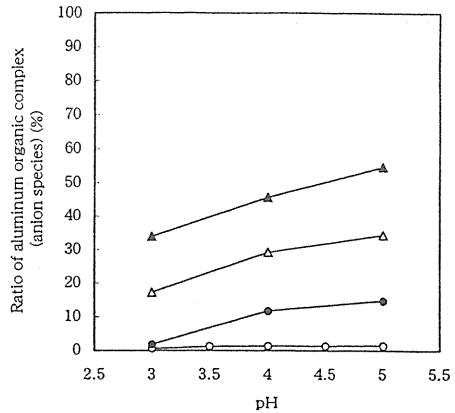


Fig. 4 Effect of pH on the ratio of the aluminum complex with Dando fulvic acid(anion species) to total aluminum  
Fulvic acid: ○, 0ppm; ●, 25ppm  
△, 50ppm; ▲, 100ppm

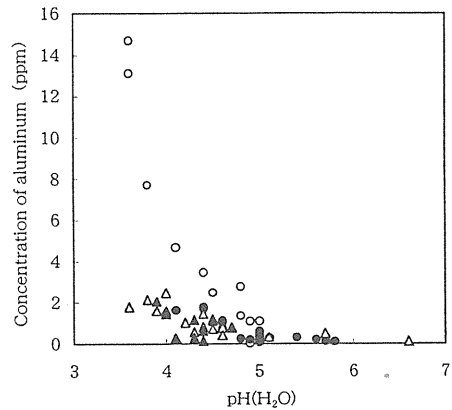


Fig. 5 Relationship between soil pH (H<sub>2</sub>O) and water-soluble aluminum concentration in soil extracts.  
○, 1994/12; ●, 1998/12; △, 1999/12  
▲, 2000/12

Al ヒドロキシ錯体はほとんど見られず、Al 有機錯体が主に存在しており、土壤中フミン物質濃度が高いところでは、Al 有機錯体のカチオン種よりアニオン種の割合が大であることがわかった。これらの土壤試料のフミン物質とアルミニウムの ppm 単位での濃度比は45~1185であり、標準フミン物質を用いた場合に濃度比が40~90でアルミニウム有機錯体のアニオン種の割合がカチオン種よりもその割合が大との結果が得られており、良い一致を示した。限外ろ過膜法により土壤中アルミニウムの分子量は10,000以上のものが約90%であり、比叡山の土壤中フミン物質の分子量は3,000~数万のものがほとんどであるという結果が得られている。これらの結果より土壤中のAl 有機錯体の多くは、フミン物質と錯形成して存在していると推測できる。

### 5. 環境水中微量アルミニウムの濃縮法の開発

環境水中のアルミニウムイオンは微量のため、上述した方法でもそのスペシエーションを行うことはむずかしい。そこで、微量アルミニウムを選択的に濃縮するためにルモガリオンの基本骨格であるトリヒドロキシアゾベンゼン基を有する両親媒性化合物の5'-クロロ-2,4,2'-トリヒドロキシ-5-ドデシルアゾベンゼン(CTDA)を合成し、疎水性樹脂(アンバーライト XAD-4, オルガノ社製)に担持させ CTDA 樹脂を調製した。

CTDA は Scheme 1 に示した反応により合成した。CTDA 樹脂は、0.2N 水酸化ナトリウム/エタノール(1:1)溶液150ml中に7.0gの XAD-4 を加え、スターラーでかく拌しながら CTDA を0.4g 溶解したエタノール液20mlを徐々に滴下して調製した。

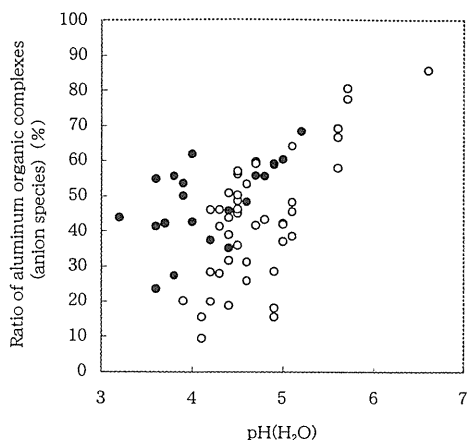


Fig. 6 Relationship between soil pH (H<sub>2</sub>O) and the ratio of aluminum organic complexes (anion species).  
Humic substances :  
○, < 125ppm ; ●, > 125ppm

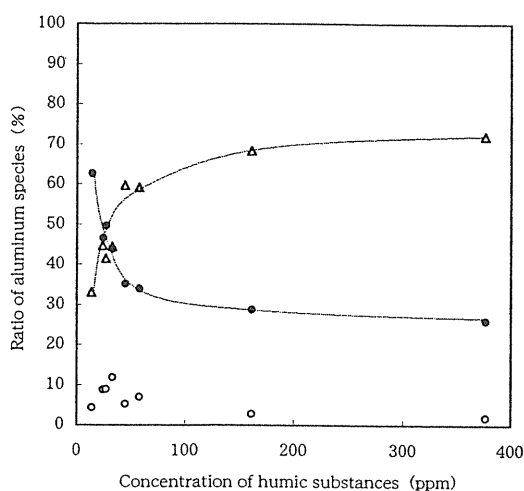
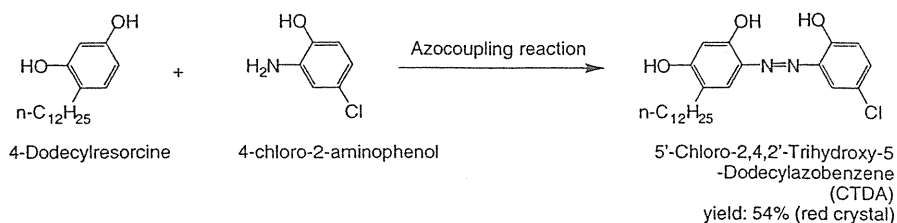


Fig. 7 Ratios of aluminum species in soil extracts as a function of the concentration of humic substances.

- , Al<sup>3+</sup> and Al-OH complex
- , aluminum organic complex (cation species)
- △, aluminum organic complex (anion species)



Scheme 1

Table 1 Comparison of analysis with ionic exchangers and equilibrium calculation on  $\text{Al}^{3+}$  standard solution in the presence of carboxylic acid

Carboxylic acid	Aluminum species (%)			
		$\text{Al}^{3+}$ and Al-OH complex	$\text{AlL}^+$	$\text{AlL}_2^-$
oxalic acid (111 $\mu\text{M}$ )	I	4.2	9.6	86.2
	II	2.6	9.5	87.9
malic acid (74 $\mu\text{M}$ )	I	26.1	61.4	12.5
	II	24.3	66.5	9.2

I: analysis with ionic exchangers, II: equilibrium calculation

CTDA 樹脂はテフロン製カラムに充填し、2 N 塩酸で洗浄後使用した。pH 5 に調整したアルミニウム含有試料を恒温槽中で60°C一定とした CTDA 樹脂充填カラムに通した。アルミニウムはこの樹脂に定量的に吸着し、2 N 塩酸溶液で脱着した。塩酸は、すべて多摩化学製の超純度塩酸を希釈して使用した。この方法で0.1ppb のアルミニウム標準水溶液を40倍濃縮した場合、相対標準偏差は7.3%であった。

CTDA 樹脂による濃縮法で水中の微量アルミニウムを選択的に濃縮でき、汚染もないことがわかったのでシュウ酸およびリンゴ酸を共存させた0.1ppb のアルミニウム標準水溶液 1  $\ell$  (pH 5) を用いてアルミニウムのスペシエーションを行った。操作は、まず試料をイオン交換体に通し、そのろ液中のアルミニウムを CTDA 樹脂で濃縮した後ルモガリオンによる FIA 法で測定した。アルミニウムの化学種の存在割合を求め、平衡計算による値と比較して Table 1 に表すが、これらの値は良い一致を示した。本法を環境水として河川水中の微量アルミニウムのスペシエーションに適用し、良い結果を得ている。

## 6. 終わりに

環境中アルミニウムの高感度なスペシエーション法を開発し、土壌および河川水中アルミニウムの化学形態を明らかにし、その動態解析を行った。今後、さらに酸性雨による土壌酸性化や森林衰退、アルミニウムの化学形態と森林衰退の関係などの解明を行っていききたい。

## 参考文献

- 1) 山田 武, 大野原基, 佐藤昌憲, 山田 悦, 環境科学会誌, 1996, 9, 211-219.
- 2) 高津章子, 角田欣一, 吉村悦郎, ふんせき, 1998, 772-776.
- 3) K. Tsunoda, T. Yagasaki, S. Aizawa, H. Akaiwa, K. Satake, *Anal. Sci.*, 1997, 13, 757-764.
- 4) 山田 悦: はかってなんぼ 分析化学入門 (河合 潤, 樋上照男編); 丸善, pp. 35-46 (2000).
- 5) E. Yamada, T. Hiwada, T. Inaba, M. Tokukura, Y. Fuse, *Anal. Sci.*, submitted.