

環境試料および生体試料中の無機イオンの イオンクロマトグラフ分析

星 加 安 之

信州大学医学部衛生学教室

Ion Chromatographic Analysis of Inorganic Ions in Environmental and Biological specimens

Yasuyuki HOSHIKA

Department of Hygiene, Shinshu University School of Medicine

1. はじめに

環境および生体中には多種類のイオン種が存在し、それぞれ独立にあるいは複合して複雑な挙動をとっていることが知られている。とりわけ多くの無機陰イオン (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , I^- , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , HS^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} など)、アルカリ金属 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ など)、アルカリ土類金属 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} など)、有機陽イオン (モノー、ジー、トリメチルアミン、モノー、ジー、トリエチルアミン、モノー、ジー、トリエタノールアミンなど)、有機陰イオン (ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ピルビン酸、乳酸、クロロ酢酸、グリコール酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸、安息香酸、ジー、トリクロロ酢酸、クエン酸、フマル酸、レブリン酸、グルタミン酸など)、金属 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} など) は極めて重要で、それらの挙動、分布、吸収、代謝、排泄は、人の健康あるいは栄養状態、疾病などと深くかかわり合っている。環境生態系においてもこれらのイオン種は汚染、生態系のバランスと関連深い。

しかしながら、これまではこれら無機・有機陰イオン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機陽イオン、重金属イオン、イオン価数別分析、糖類などを正確に精度よく、しかも迅速に高選択の高感度のもとに一斉分析しうる非常に強力な分析装置はほとんど存在していなかった。

ところが、1975年に開発されたイオンクロマトグラフ分析法¹⁾は、有機・無機の陰陽イオンのみならずイオ

ン分析の全域に近づきつつあり、個人差がなく P P t (10^{-12}) レベルの極低濃度分析を十数分以内に、しかも極めて高分離のもとに測定が可能となってきており近年多方面から注目されている。この手法によれば、生体と環境との関わり合いを研究し、人の健康の保護の観点から極めて広範囲の情報が収集できるものと期待される。

国内外の多くの成書²⁾⁻¹⁰⁾の中にも広範囲の応用分野が紹介されており、最近のこの分野の進歩の状況をうかがい知ることができる。

ところで、長野県須高地方にはかつてわが国第2位の規模をほこった休廃止硫黄廃鉱が十数ヶ所点在し¹¹⁾、周辺酸性河川 (pH < 4) 流域がある。硫黄および鉄酸化菌 (*Thiobacillus-Ferrobacillus Intermedius*など) の存在による硫黄廃鉱からの酸性廃水はわが国に多く、かつて東洋一の規模をほこった岩手県松尾鉱山の例にみられるように鉱山に特有である。硫化鉄の酸化が化学的におこることはよく知られているが前述の細菌の作用により数百倍に促進される。その結果形成される副産物は、酸性鉱山汚染物質—酸、酸化第二鉄および水酸化第二鉄 (これは非常に着色しており、水に不溶性で酸性河川の底にたい積している着色物質として知られている)。さらに硫酸イオンである。

最近、イオンクロマトグラフ分析法は、公定法である J I S として酸性鉱山廃水分析のために採用された¹²⁾が、我々も硫黄廃鉱下流域における水資源の保全と健康の保護に関する研究として当該酸性河川の水質調査、水道水の水質調査ならびに長野県が実施した流域住民の健康調査¹³⁾の一部を分担する機会をえた。これらの中

にあって、イオンクロマトグラフ分析法は、個々に極めて有用なイオン分析の情報がえられるとともに、今後、さらに衛生学的に重要な環境情報と生体情報の相互関連を考察するうえでの緒口を見出すために不可欠の知見が提供された。

本稿では、既報¹⁴⁾のその後のイオンクロマトグラフ分析の測定データについて、検討した結果を報告する。

2. 酸性河川水の水質調査¹⁴⁾

既報¹⁴⁾のとおり、採水は酸処理し、蒸留水で十分に洗浄したものをよく風乾したポリエチレン容器を用いて常法に従って行った、検水は全部透視度30以上であった。陰イオン（硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン）およびナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの各イオンは河川水をそのままイオンクロマトグラフ（Dionex社製-2010 i）で測定した、硫酸イオンは、最高200ppmをこえる例があった。日本の225河川を調査した小林純の平均値では硫酸イオンは10.9 ppm^{14)-a)}であるとされているのでかなり高濃度であると考えられている。過去4年間ほど同一地点で調査を継続したところ、雪どけ時および台風時の大雨によりpHがやや上昇し、有害物質の濃度も低下する希釈効果が認められた。しかし喝水時におけるpHの変化（低下）は極めて小さく、以上出水時をのぞいてpH等の水質的变化は大きくないものと考えられた。

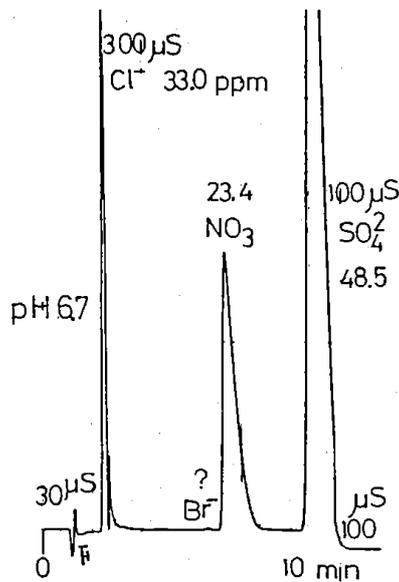


Fig. 1 Typical ion chromatogram of anions in drinking city water supplied (Nakano city) in near acid river down stream area, 1984/Aug/6.

Instrument : Dionex Qic ion chromatograph.
: Column for anions ; HPIC AG 4 50mm × 4mm + AS4 250mm × 4mm anion fiber sup. Eluent 2.8mM NaHCO₃ + 2.25mM Na₂CO₃ 1.5ml/min

3. 酸性河川水流域の水道水水質調査

採水は、水道蛇口栓を開放（約3l/min程度）にして30秒後に、十分に清浄な100mlの角型ポリエチレンビンを用いて常法により行った。イオンクロマトグラム¹⁴⁾の代表例をFig. 1に示した。

硫酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、フッ化物のイオン、その他カルシウム、マグネシウムイオンは一般の水道水、非酸性水地区より（2～10）倍高い傾向にあり、硫酸イオンの最高値は108ppmであった。これらは水源を深井戸に求めることによっても酸性河川の飲料水への影響が推定される。これまでの2ヶ年間にわたる県下水道水の水質調査の結果、長野県下においては酸性河川のある県北東部で硫酸イオンの濃度が高く（40～108ppm）、県南部で低い傾向であった。WHO（世界保健機関）の良質飲料水としての硫酸イオン濃度のガイドラインは約70ppmであることが知られている。

4. ヒト血清中陰イオンの分析

酸性河川水流域住民の健常者の代表的イオンクロマトグラムをFig. 2に示した。

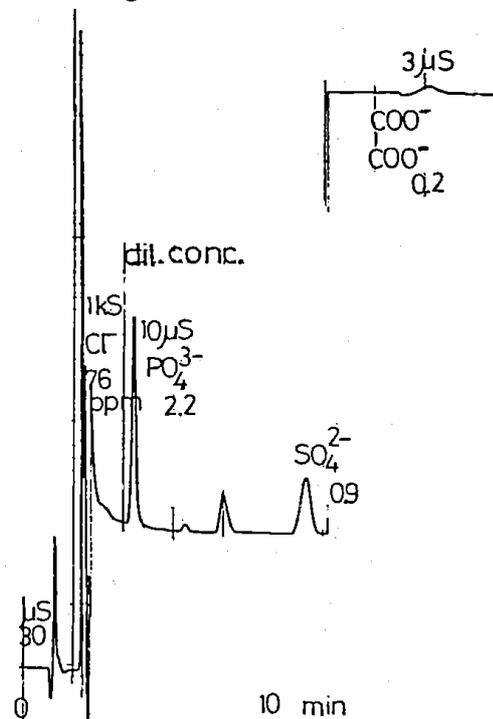


Fig. 2 Typical ion chromatogram of anions in normal human (female 53y old)

Dilution (1/40)Distil, water

Filter out, 0.45 μm millipore filter.

Instrument : Dionex Qic ion chromatograph.

Other IC operating conditions are the same as in Fig. 1

いずれもほぼ正常濃度範囲であった。硫黄関係では、硝酸・過酸化水素水による湿式分解後の300検体以上のルーチン分析を確立し、地域集団調査に応用した。

5. グラム陰性菌の存在が考えられたヒト尿中陰イオンの分析

N-マルティスティックスSG試験紙による尿中亜硝酸塩陽性者(5/361)を認めたが、そのうちの代表的イオンクロマトグラムをFig. 3に示した。

明らかなNO₂⁻のピークを認めた。食餌に由来する硝酸塩との対応づけの研究が今後検討される必要がある。

6. その他の代表的イオンクロマトグラムの例

Fig. 4には全血(ヒト)を(HNO₃+HClO₄)湿式分解後の鉄のイオンクロマトグラムを示した。

Fe³⁺とFe²⁺とを個別に定量できる点で、今後は、妨害成分の確認に注目し、鉄代謝、品質などの対応の研究が詳細に行なわれることが望まれる。

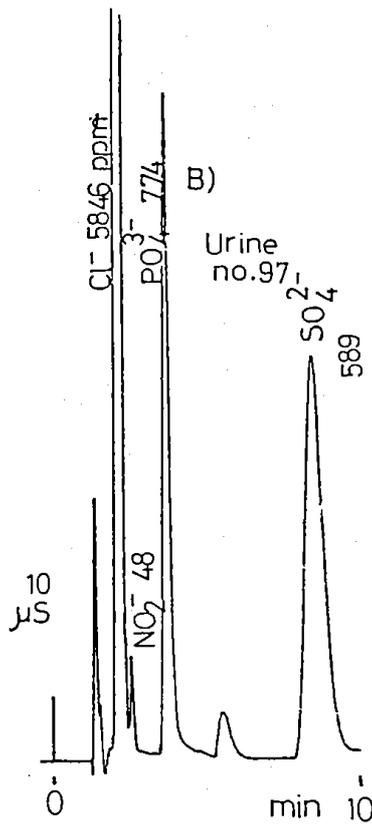


Fig. 3 Typical ion chromatogram of anions in normal human urine (females, 57 y old) present Gram negative germ
Dilution 1/100, Distil, water
Dionex 2010i ion chromatograph.
Other operating conditions are same as Fig. 1

Fig. 5には呼気中アンモニアのイオンクロマトグラムを示した。

0.1N H₂SO₄を吸収液として、呼気中アンモニアを捕集し、直接導入した。

酸性河性水のラット飲用実験は、8週間にわたる短期実験であるがpH2.9、3.4、3.7、6.8(対照)を直接飲用させ、血清・尿の陰陽イオンバランス、濃度変化、排泄などの動力学を解析中であるが、イオンクロマトグラフ分析法は極めて重要な分析法であることが改めて確認された。

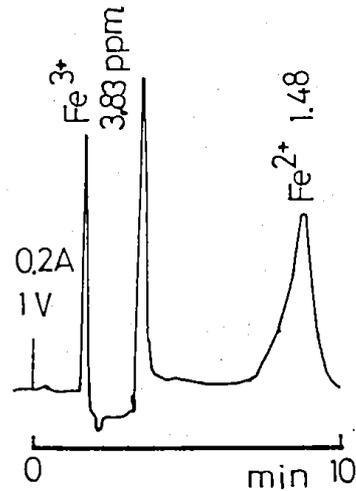


Fig. 4 Typical ion chromatogram of anions in normal human whole blood
HNO₃ + HClO₄ dig. Dilution 1/100 0.5 N HCl
0.01M Oxalic acid + 0.075M citric acid ; P.A.R.

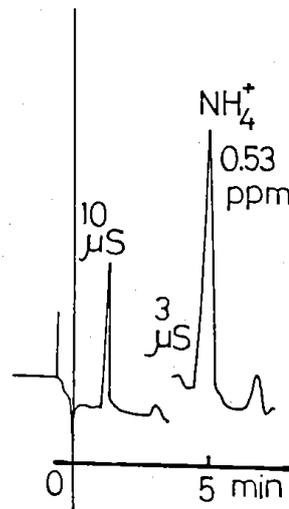


Fig. 5 Typical ion chromatogram of NH₄⁺ in normal student expired air
0.1 NH₂SO₄ trap direct inj.
Dionex 2010i ion chromatograph

7. 謝 辞

終わりに、酸性河川水現地調査に関連して、ご指導とご高配を賜った関係各位ならびに住民健康調査一部分担の機会を与えられた長野県衛生部に深謝致します。本研究に要した経費の一部は、「財団法人日本生命財団」昭和58年、59年度（助成番号C83110077；C84110247）研究助成金および昭和63年度中富健康科学振興財団研究助成金によってまかなわれたものであり記し

て謝意を表す。また、本稿は、1985年5月、第2回イオンクロマトグラフィー討論会および'85 Dionexイオンクロマトグラフセミナー（於東京）において、一部発表された要旨に加筆してとりまとめたものであり、講演の機会を与えられ投稿を許可していただいた安部商事株式会社ならびにイオンクロマトグラフ分析法に関する研究の道にご教導いただいた恩師東京大学名誉教授埼玉工業大学学長武藤義一先生のご指導・ご厚情に深謝致します。

文 献

- 1) H.Small, T.S. Stevens, W.C.Bauman : Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. Anal.Chem., 47, 1801-1809 (1975)
- 2) 武藤義一・及川紀久雄編：イオンクロマトグラフィー（講談社）（東京）（1983）、141文献
- 3) F.C.Smith, Jr., and R.C.Chang : The Practice of Ion Chromatography. A Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Tronto, Singapore (1983).
- 4) J.S. フリッツ・D.T.ジャード・C.ポーランド著：斎藤紘一訳：イオンクロマトグラフィー（産業図書）（東京）（1985）
- 5) 宮崎元一・早川和一共著：新しいイオンクロマトグラフィーの手ほどき—吸光度検出法の活用（南江堂）（東京）（1986）
- 6) 機器分析実技シリーズ 高速液体クロマトグラフ法 石井大道・後藤正志・神野清勝・竹内豊英・森定雄共著。日本分析化学会編 編集委員／委員長：故長島弘三／大井尚文・越野正義・鈴木繁喬・辻章夫（共立出版）（東京）（1986）
- 7) J.W.Germany Auth., E.L.Johnson Ed., : Handbook of Ion Chromatography, Dionex Corporation, Sunnyvale, California. (1986)
- 8) D.T.Gjerde and J.S.Fritz : Ion Chromatography, 2nd. Edition. Dr. Alfred Huthing Verlag Heidelberg Basel New York (1987)・284応用文献
- 9) 機器分析実技シリーズ イオンクロマトグラフィー、及川紀久雄、鈴木義仁、砂原広志、田中一彦、二木安之、本間春雄、松下駿、武藤義一、村野健太郎共著。日本分析化学会編 編集委員／委員長故長島弘三／大井尚文、越野正義、鈴木繁喬、辻章夫（共立出版）（東京）（1988）。
- 10) Dionex Ion Chromatography Bibliography January, 1985 Alphabetical by paper title by year All 1970's together 514文献
- 11) たとえば、桜井善雄他：鮎川—鮎川水系調査報告書（昭和50年3月）（須坂市）；同八木沢川—水質現況調査報告書（昭和53年3月）（須坂市）；田中邦雄監修、降旗和夫編：長野県地学のガイド—長野県の地質とそのおいたち。（コロナ社）（昭和54年）；昭和57年度～昭和63年度長野県環境白書
- 12) JIS M 0202-1987 坑水・廃水試験方法
- 13) 長野県衛生部、長野県特定疾患調査対策会議、須高地方の酸性水に係わる健康調査班：須高地方の酸性水に係わる健康調査報告書（1984）
- 14) 星加安之、小山裕、奥山周作、五味—エリーザ・エリカ、村山忍三：硫黄廃鉱下流における水資源の保全と健康の保護に関する研究（第一報）—長野県須高地方における硫黄廃鉱からの酸性河川水中金属イオンおよび陰イオンの分析：信州大学環境科学論集、第6号、51-55（1984）
- 14) - a 小林純：水の健康診断、岩波新書、No.777, p.21（1971）（岩波新書）