

(6) 熱塩酸抽出法による底質中の重金属の分析

原崎 孝子, 吉牟田博子, 馬場小百合

1 はじめに

一般に底質中に含まれる重金属類の調査・分析を実施するための方法は、昭和63年に定められた「底質調査方法」(環境庁)により行われている。

ところが、試験溶液の調整法(前処理法)としては、カドミウム、鉛等については硝酸・塩酸・過塩素酸分解法が、ヒ素については硝酸・硫酸・過塩素酸分解法が用いられている。この方法では、2通りの前処理が必要なうえ、分解に長時間を要する。また、多量の有毒ガスを放出するため環境汚染も考えられる。

そこで、これに代わるものとして、西野ら¹⁾により検討された熱塩酸抽出法による前処理を県内河川底質を対象に比較検討した。この熱塩酸抽出法は、分解時間が短いうえ、有毒ガスの発生もおさえられることができる。

西野らは、カドミウム、鉛等についてのみ検討を行っているが、我々は更にヒ素についても適用できないか試みた。

平成元年度から検討したので、その結果を報告する。

2 実験方法

2 1 対象試料

佐賀県内河川底質の10検体について行った。

これらは比較的重金属濃度が低く、砂質から泥質の性状である。

風乾後、塊を乳鉢を用いて押しつぶし、2mm目のふるいを通し、これを試料とした。

2 2 分析方法

(1) 硝酸・塩酸・過塩素酸分解法(フローシート1)

底質調査方法 カドミウムの試験溶液の調整法による。

(2) 硝酸・硫酸・過塩素酸分解法(フローシート2)

底質調査方法 ヒ素の試験溶液の調整法による。

(3) 熱塩酸抽出法(水浴100度) (フローシート3)

(4) 熱塩酸抽出法(直火) (フローシート3)

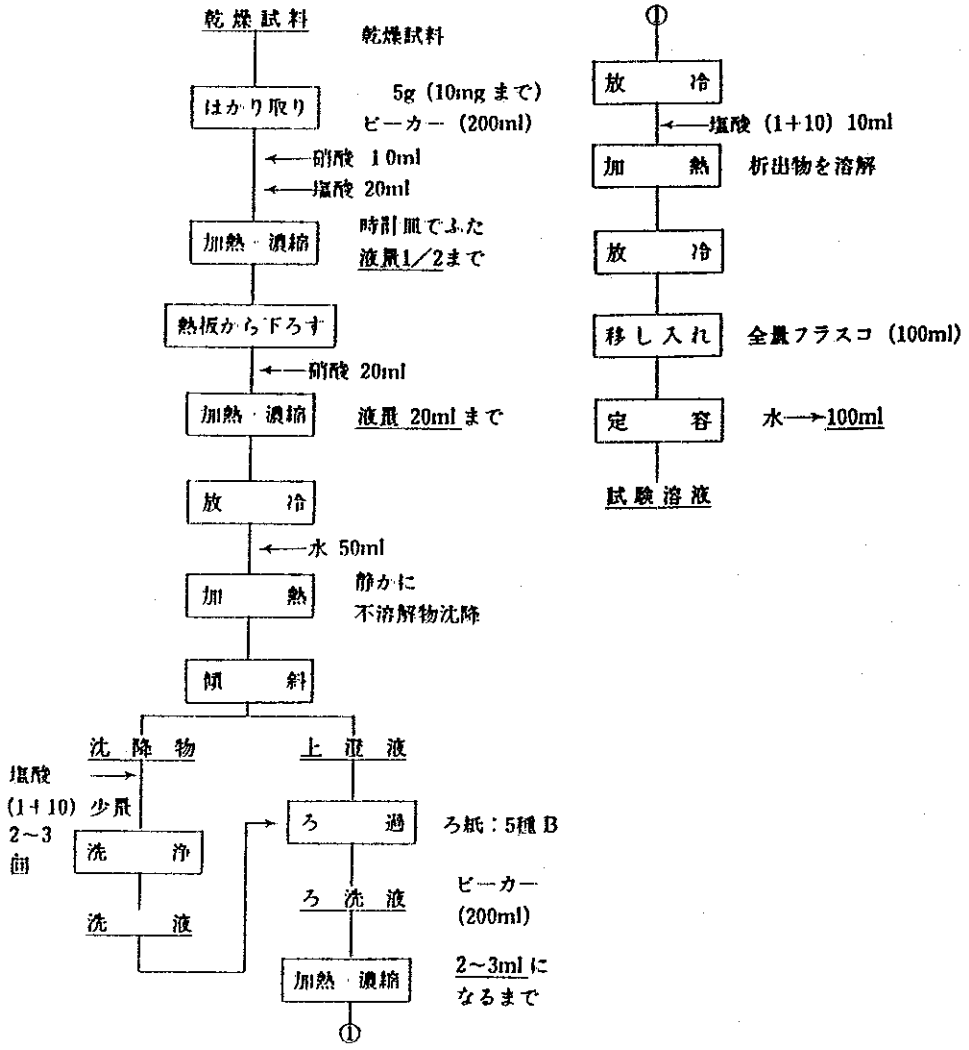
(5) 各元素の定量

Cd・Pb --- DDIC・酢酸ブチル抽出、原子吸光法(フローシート4)

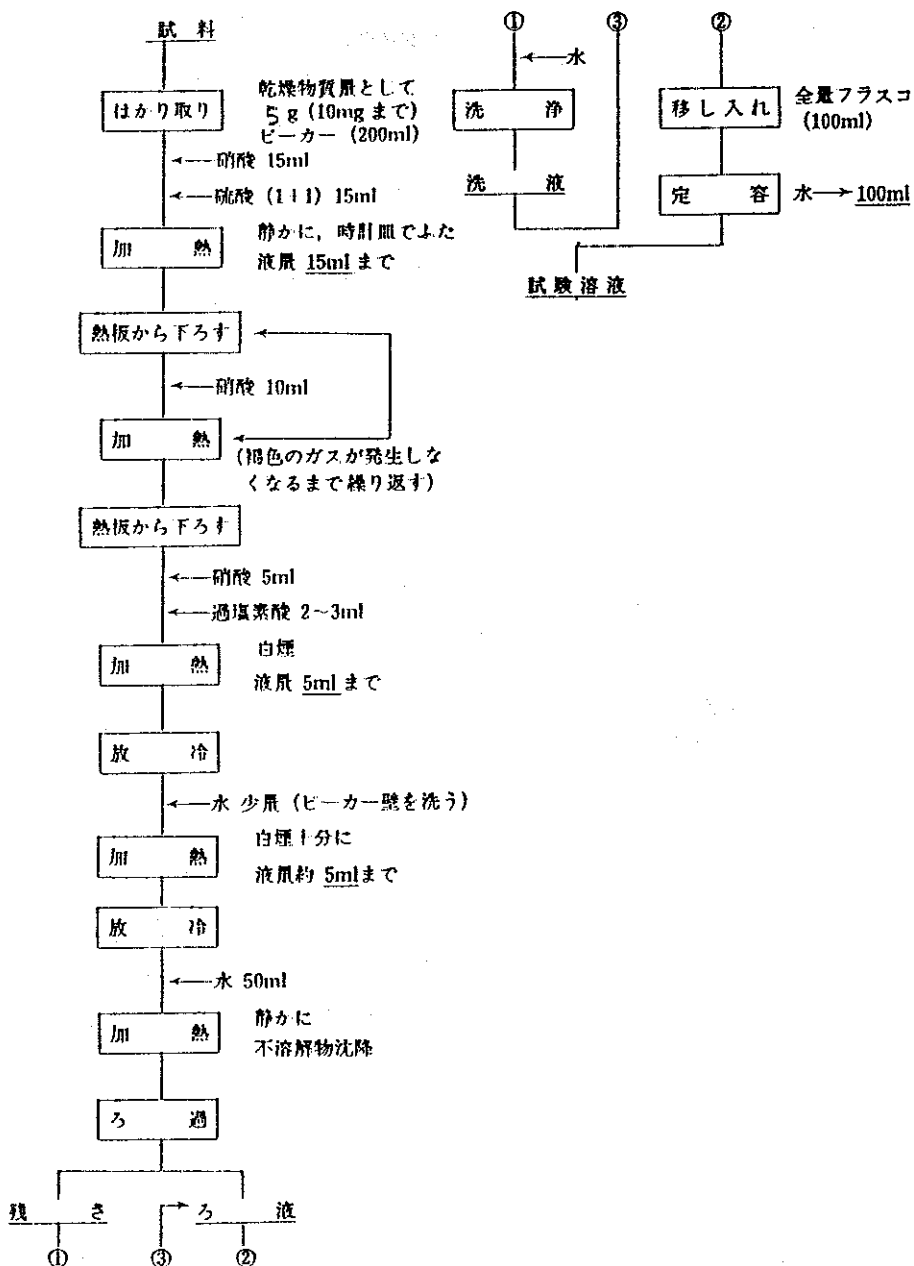
Zn・Cu --- 分解液を適宜希釈して、バックグラウンド補正付き
原子吸光法にて測定

As --- 水素化ヒ素発生装置、原子吸光法にて測定(フローシート5)

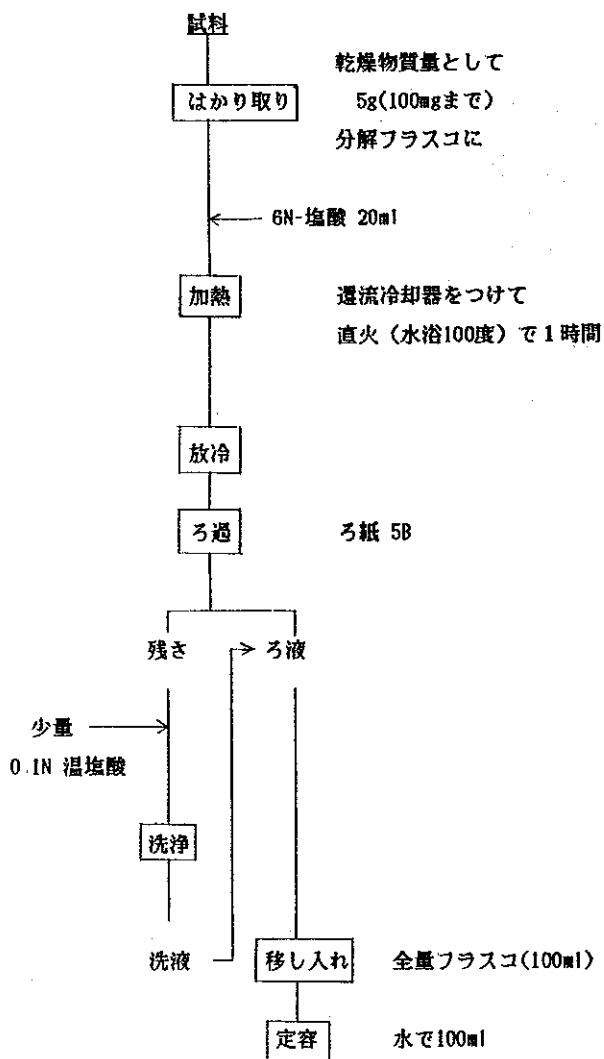
硝酸・塩酸・過塩素酸分解法（フローシート1）



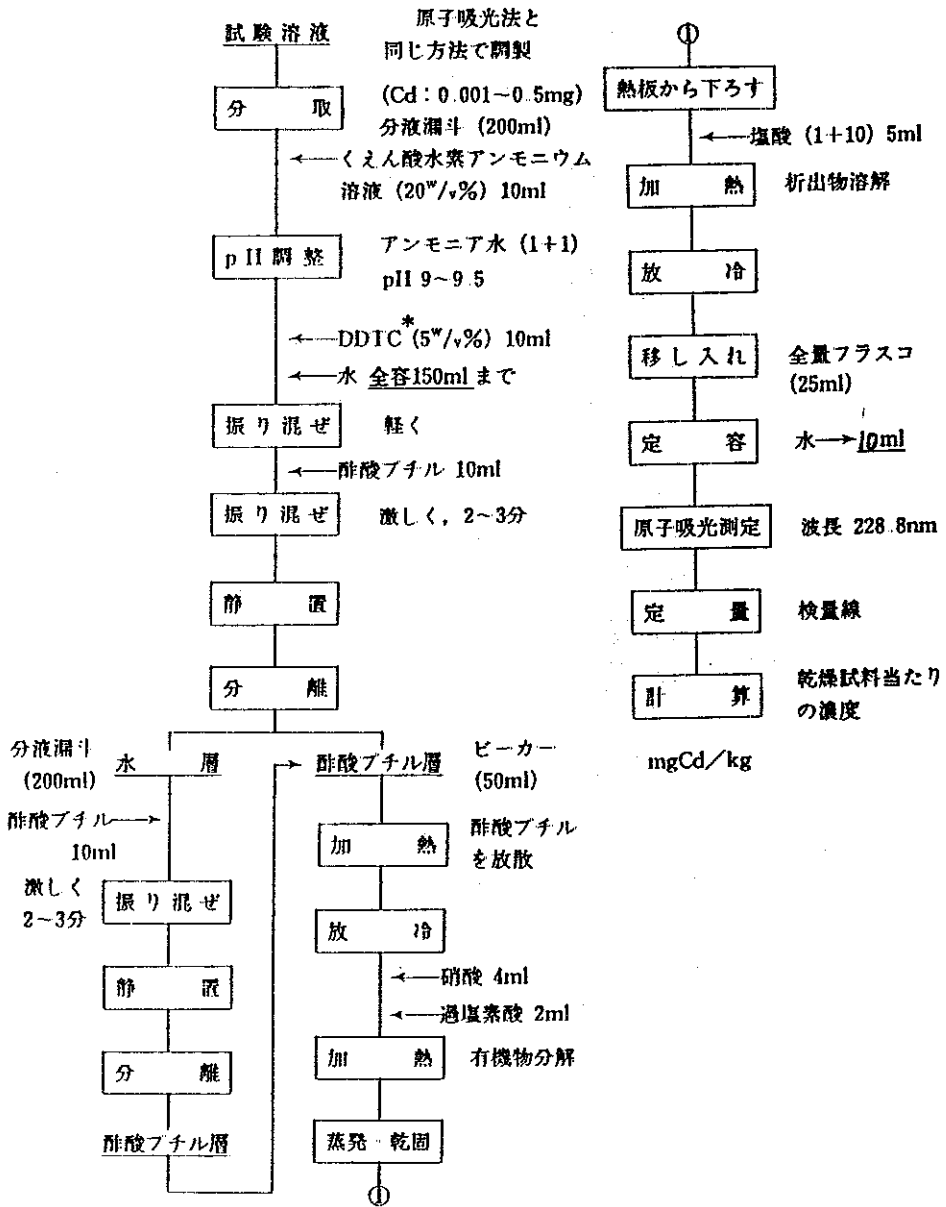
硝酸・硫酸・過塩素酸分解法（フローシート2）



熱塩酸抽出法 (フローシート 3)

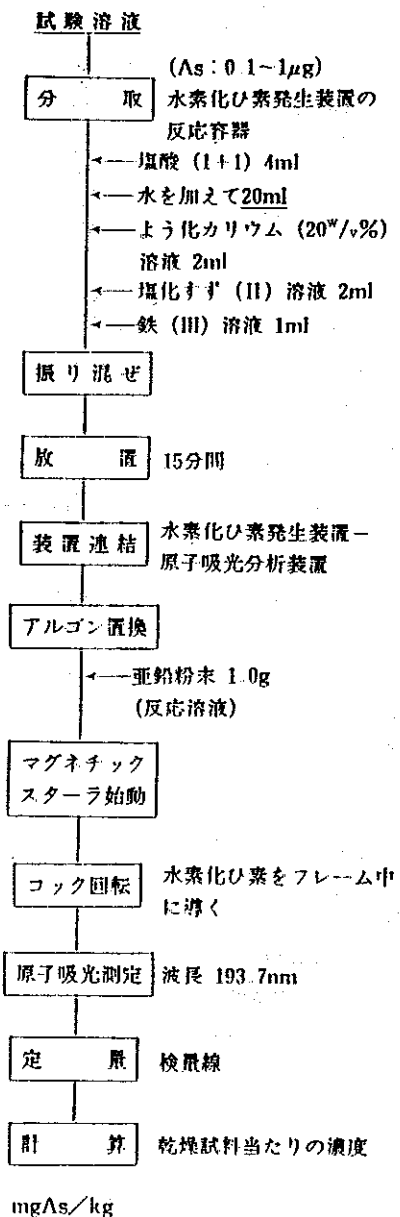


溶媒抽出—原子吸光法（フローシート 4）



* DDTC: ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム

原子吸光法（フローシート5）



3 結果と考察

3.1 各前処理法の試料間のばらつき

同一試料から5検体抽出し、各分析項目別にはばらつきを調べた。各元素の定量法は、上記のとおりである。

各前処理法別の変動係数を示す。(表1)

カドミウムについては、硝酸・硫酸・過塩素酸分解法では、平均値も低く、変動係数も大きい。熱塩酸抽出法は、水浴100度では、変動係数も大きい、直火では硝酸・塩素・過塩素酸分解法と大差ない。

鉛については、硝酸・硫酸・過塩素酸分解法では、かなり低濃度となる。一般的に、これは分解に用いる硫酸イオンが鉛と反応して難溶性となるためと言われているが、今回もその結果であろう。他の前処理法では、平均値・変動係数とも差がない。

亜鉛については、硝酸・硫酸・過塩素酸分解法の2回目は、かなりの低値である。これは、高温度もしくは硫酸量の不足による一部突沸が考えられる。

Grubbsの方法により確立5%で棄却されるものを異常値として棄却すると、これは異常値となりこの前処理法での平均は、95mg/kg乾、標準偏差は5.7、変動係数は6.01%となる。

このように、亜鉛もカドミウムと同様、硝酸・硫酸・過塩素酸分解法で低値であるが、他の3法については差がない。

銅についても、硝酸・硫酸・過塩素酸分解法の3回目に異常値が見られる。

これは、後にドラフトの突手からの汚染であることが判明した。

これも異常値として棄却すると、この分解法での平均は19.3mg/kg乾、標準偏差は1.92、変動係数は9.96%となり他法と差がない。

ヒ素については、硝酸・硫酸・過塩素酸分解法、熱塩酸抽出法(直火)、熱塩酸抽出法(水浴100度)について行った。硝酸・硫酸・過塩素酸分解法が最も高い値を示し、変動も少ない。熱塩酸抽出法は、直火と水浴100度に明らかに差がみられる。ヒ素では、温度が抽出率にかなり影響を与えるようである。

また、亜鉛末による水素化を行ったが、硝酸・硫酸・過塩素酸分解の方が水素発生の状態が良かった。

底質調査法を基にした抽出比(%)を図-1に示す。

カドミウム、鉛、亜鉛、銅については、熱塩酸抽出法ではほぼ同程度

もしくはそれ以上の抽出が可能である。ヒ素については、熱塩酸法(直火)では89%、熱塩酸法(水浴100度)では53%となる。

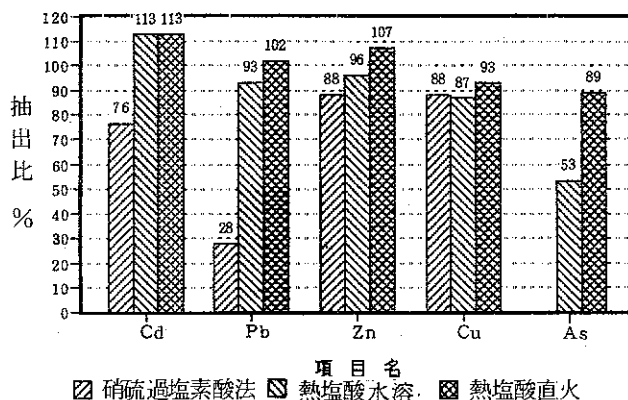


図-1 底質調査方法を基にした抽出比

表-1 各前処理法の試料間のばらつき

| 項目名 前処理法 | | C d | P b | Z n | C u | A s |
|-----------------|-------|-------|------|---------------|----------------|-------|
| | | 抽出 | 抽出 | 直接 | 直接 | |
| 硝酸・塩酸 過塩素酸分解 | 1 | 0.15 | 21.3 | 101 | 20.3 | |
| | 2 | 0.14 | 23.2 | 112 | 22.3 | |
| | 3 | 0.14 | 24.1 | 111 | 21.9 | |
| | 4 | 0.15 | 24.3 | 112 | 23.0 | |
| | 5 | 0.13 | 22.9 | 108 | 21.7 | |
| | 平均 | 0.14 | 23.2 | 109 | 21.8 | |
| | 標準偏差 | 0.008 | 1.19 | 4.7 | 0.99 | |
| | 変動係数% | 5.89 | 5.16 | 4.28 | 4.55 | |
| 硝酸・硫酸 過塩素酸分解 | 1 | 0.10 | 7.3 | 90 | 19.4 | 3.83 |
| | 2 | 0.09 | 5.7 | * 81 | 16.7 | 3.43 |
| | 3 | 0.11 | 6.5 | 103 | * 36.1 | 4.16 |
| | 4 | 0.14 | 6.1 | 92 | 19.9 | 4.03 |
| | 5 | 0.10 | 6.9 | 96 | 21.3 | 3.84 |
| | 平均 | 0.11 | 6.5 | *95 92 | *19.3 22.7 | 3.86 |
| | 標準偏差 | 0.019 | 0.63 | *5.7 8.1 | *1.93 7.69 | 0.276 |
| | 変動係数% | 17.81 | 9.73 | *6.02 8.75 | *9.97 33.89 | 7.16 |
| 熱塩酸抽出 水浴 1時間 | 1 | 0.14 | 21.3 | 104 | 19.8 | 1.83 |
| | 2 | 0.15 | 20.8 | 101 | 18.3 | 2.06 |
| | 3 | 0.19 | 21.1 | 106 | 20.0 | 2.21 |
| | 4 | 0.19 | 21.3 | 110 | 19.4 | 2.06 |
| | 5 | 0.13 | 22.9 | 102 | 17.9 | 2.06 |
| | 平均 | 0.16 | 21.5 | 105 | 19.1 | 2.04 |
| | 標準偏差 | 0.028 | 0.82 | 3.6 | 0.93 | 0.136 |
| | 変動係数% | 17.68 | 3.82 | 3.42 | 4.88 | 6.66 |
| 熱塩酸抽出 直火 1時間 | 1 | 0.17 | 25.2 | 118 | 20.4 | 3.34 |
| | 2 | 0.17 | 23.4 | 114 | 19.9 | 3.44 |
| | 3 | 0.16 | 22.8 | 120 | 21.6 | 3.81 |
| | 4 | 0.14 | 22.8 | 115 | 19.9 | 3.26 |
| | 5 | 0.16 | 24.0 | 113 | 20.3 | 3.34 |
| | 平均 | 0.16 | 23.6 | 116 | 20.4 | 3.44 |
| | 標準偏差 | 0.012 | 1.00 | 2.9 | 0.70 | 0.218 |
| | 変動係数% | 7.65 | 4.25 | 2.51 | 3.42 | 6.33 |

単位: mg/kg乾

*印は、異常値棄却後の値

3. 2 底質調査法と熱塩酸法（直火）との比較

前項の結果をふまえて、底質調査法と熱塩酸抽出法（直火）について、実試料（河川底質10検体）についての比較を行った。

測定結果については、表-2に示す。

試料の重金属濃度は、硝酸・塩酸・過塩素酸分解法でカドミウム検出せず \sim 0.68mg/kg乾、鉛3.2 \sim 25.8mg/kg乾、亜鉛19 \sim 190mg/kg乾、銅3.8 \sim 31.5mg/kg乾であり、ヒ素は硝酸・硫酸・過塩素酸分解で1.39 \sim 5.26mg/kg乾であった。

公定法に対する抽出比もどの金属とも100%前後である。ただヒ素については抽出比についても変動が大きい。ヒ素の場合水素ガスの発生状態等分析法自体からの変動も大きいので、端的に熱塩酸法が悪いとも言いが、更に検討を要する。

各元素ごとに回帰分析を行うと、図-2から図-6となる。相関係数は、カドミウム0.99、鉛0.99、亜鉛0.98、銅0.98、ヒ素0.95となり高い相関を示す。

4 おわりに

今回は、試料数も少なく、高濃度の重金属含有量のものもなかったため、どの程度の濃度まで熱塩酸抽出法（直火）が適用できるかは不明だが、佐賀県内の一般河川底質の分析方法としては有効であった。

特にカドミウム、鉛、亜鉛、銅については底質調査法と比較しても差はない。

ヒ素については、予想したような良い結果は得られなかったが、含有量の概略を知るには十分だと思われる。

抽出時間を長くする等、更に検討を加える必要があるが、迅速にできること、有毒ガスが少ないこと、前処理が一通りで済むことなどから熱塩酸抽出法（直火）は有効な前処理方法だといえる。

参考文献

- 1) 西野 修子, 安藤 和夫: 北海道公害防止研究所報 第6号 120 \sim 125

表一2 底質調査法と熱塩酸抽出法との比較

| 前処理法 地点 | C d | | | P b | | | Z n | | | C u | | | A s | | |
|------------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| | 底質調査法 | 熱塩酸法 | 抽出比 | 底質調査法 | 熱塩酸法 | 抽出比 | 底質調査法 | 熱塩酸法 | 抽出比 | 底質調査法 | 熱塩酸法 | 抽出比 | 底質調査法 | 熱塩酸法 | 抽出比 |
| 六五郎橋 | ND | ND | - | 3.7 | 3.8 | 103 | 41 | 42 | 102 | 3.8 | 5.0 | 132 | 2.11 | 2.62 | 124 |
| 諸富橋 | ND | ND | - | 4.0 | 3.5 | 88 | 108 | 134 | 124 | 4.5 | 5.9 | 131 | 2.30 | 2.07 | 90 |
| 久保田橋 | 0.58 | 0.58 | 100 | 21.9 | 21.1 | 96 | 131 | 139 | 106 | 22.5 | 25.5 | 113 | 4.94 | 4.18 | 85 |
| 本庄橋 | 0.31 | 0.40 | 129 | 15.6 | 13.2 | 85 | 100 | 116 | 116 | 16.0 | 18.3 | 114 | 4.07 | 3.22 | 79 |
| 立野橋 | 0.68 | 0.69 | 101 | 25.8 | 24.5 | 95 | 190 | 189 | 99 | 31.5 | 35.9 | 114 | 5.26 | 4.77 | 91 |
| 住の江橋 | ND | ND | - | 7.2 | 7.1 | 99 | 46 | 44 | 96 | 9.9 | 9.9 | 100 | 2.67 | 3.08 | 115 |
| 舞鶴橋 | ND | ND | - | 3.2 | 3.6 | 113 | 19 | 24 | 126 | 4.9 | 5.7 | 116 | 1.39 | 1.93 | 139 |
| 又川井堰 | 0.03 | 0.03 | 100 | 11.3 | 13.3 | 118 | 62 | 64 | 103 | 11.9 | 14.3 | 120 | 4.46 | 3.87 | 87 |
| 相生橋 | 0.14 | 0.16 | 114 | 23.6 | 23.2 | 98 | 109 | 116 | 106 | 21.8 | 20.4 | 94 | 3.95 | 3.43 | 87 |
| 百貫橋 | 0.39 | 0.39 | 100 | 19.0 | 19.4 | 102 | 111 | 118 | 106 | 21.1 | 22.2 | 105 | 4.62 | 4.17 | 90 |
| 最大値 | 0.68 | 0.69 | | 25.8 | 24.5 | | 190 | 189 | | 31.5 | 35.9 | | 5.26 | 4.77 | |
| 最小値 | ND | ND | | 3.2 | 3.5 | | 19 | 24 | | 3.8 | 5.0 | | 1.39 | 1.93 | |
| 平均値 | | | 107 | | | 99.5 | | | 108.6 | | | 114.0 | | | 98.7 |
| 標準偏差 | | | 11.96 | | | 10.09 | | | 10.23 | | | 12.18 | | | 20.04 |
| 変動係数 | | | 11.13 | | | 10.13 | | | 9.42 | | | 10.69 | | | 20.31 |

単位：mg/kg乾

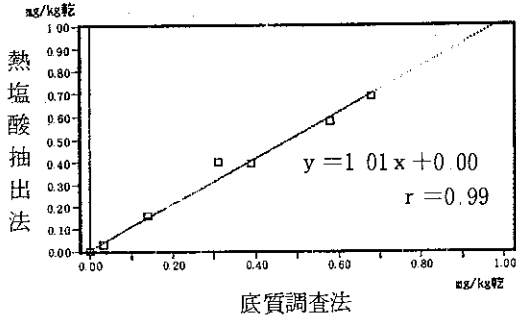


図-2 Cd 相関図

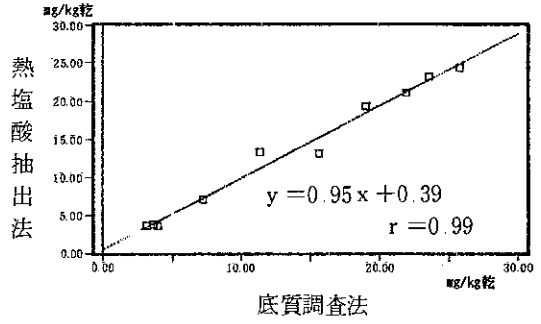


図-3 Pb 相関図

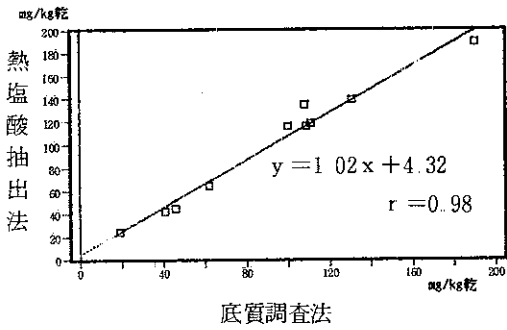


図-4 Zn 相関図

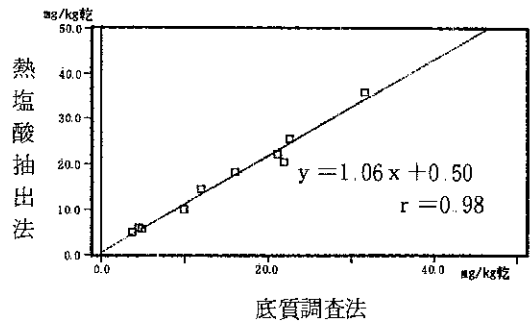


図-5 Cu 相関図

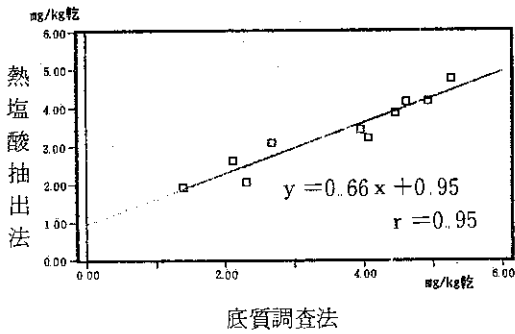


図-6 As 相関図