

溶出試験における検液調製法の差異による金属濃度の変動

山口県衛生公害研究センター
田中克正・杉山邦義・下濃義弘
古谷誠治・永久保雄・宮村恵宣

Variation of Metals on the Elution Test

Katsumasa TANAKA, Kuniyoshi SUGIYAMA, Yoshihiro SHIMONO
Seiji FURUTANI, Yasuo NAGAHISA, Shigenori MIYAMURA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

金属類で汚染された土壌、底質及び廃棄物の溶出試験結果は、一般に汚染度の評価に使用されている。試験方法は、試験に供される物質の処理方法、種類及び形状に応じて選択されているが、基本的には試料に水を加えて一定時間振とう後、ろ過又は遠心分離の操作を行って検液を得て、金属濃度を測定している。井川ら¹⁾は、環境水中の金属は、遊離の金属イオンとなっているほか、懸濁物質に吸着したり、有機物とコロイドを形成して、様々な形で存在していると考え、ろ過法を変えることにより金属の形態を考察している。

著者らは、共存物質が極めて多い溶出試験の検液調製前の懸濁液を対象として、検液調製法を変えることにより、工場排水や環境水で通常分析している金属の検液中濃度を求め、懸濁液中の金属の変動を検討した。

実験方法

1 試料

溶出試験に使用する試料は、数種類の重金属を扱っている工場内の土壌及び排水口付近の底質を採取し、2 mmの目のふるいを通過したものをを用いた。試料1から試料3は、微細な粒子が多く、ろ過に時間がかかった土壌で、試料4から試料6は、砂質が多く、ろ過が速やかにでき土壌及び底質であった。

2 操作方法

試料を乾燥重量換算で100 g ガラス製分液ロートに取り、水（イオン交換水に塩酸または水酸化ナトリウム溶液を加え、pHが5.8以上6.3以下となるように調整したもの）1,000 mlを加えて6時間振とう後、得られた懸濁液を約30分間静置して、法令²⁾、告示³⁾及び通達⁴⁾で示されている方法を参考とし、次の方法でろ過又は遠心分

離を行い検液を調製した。ろ過操作の場合、ろ紙上にゲル層が形成され、ろ過速度が落ちると、金属種によっては、濃度が低下する¹⁾ことから、吸引ろ過では、50 mlあたり2分を超えないようにし、自然ろ過においても流出量が落ちるとろ紙を替えた。

方法(1) No. 5 Cろ紙を用い自然ろ過

方法(2) 1.0 μ m ガラス繊維ろ紙を用い吸引ろ過

(ガラス繊維ろ紙は、多く使用されているA、B 2社の製品を使用した)

方法(3) 3,000rpmで20分間遠心分離

方法(4) 0.45 μ m メンブランフィルターを用い吸引ろ過

なお、得られた検液は、JIS K 0102-1993 (工場排水試験方法) に準じて、金属濃度 (カドミウム、銅、亜鉛、鉛) を測定した。

結果及び考察

カドミウムは、全試料を、銅、亜鉛と鉛は、試料3から試料6までの4種類の試料を用いて検討を行った。鉛は全検液で検出限界未満だったので、鉛を除くカドミウム、鉛と亜鉛についてその結果を表1から表3に示した。

検液の外観は、試料1と試料2の、方法(1)の自然ろ過法と方法(2)のB社ガラス繊維ろ紙法による計4検体に濁りが認められたが、他の検体は、ほとんど透明であった。

表1 カドミウムの溶出試験結果 (mg/l)

試料番号	検液調製方法				
	(1)	(2)-A社ろ紙	(2)-B社ろ紙	(3)	(4)
1	1.63	0.46	2.22	0.31	0.29
2	8.12	1.62	28.8	0.32	0.14
3	0.008	0.001	0.11	ND	0.002
4	0.013	0.002	0.001	0.004	0.001
5	ND	ND	ND	ND	ND
6	0.003	ND	0.010	ND	ND

(NDは、0.001mg/l未満)

表2 銅の溶出試験結果 (mg/l)

試料番号	検液調製方法				
	(1)	(2)-A社ろ紙	(2)-B社ろ紙	(3)	(4)
3	0.016	0.009	0.062	0.004	0.011
4	0.009	0.004	0.048	0.005	0.005
5	0.008	0.004	0.008	0.003	0.009
6	0.004	0.006	0.006	0.006	0.003

(NDは、0.001mg/l未満)

表3 亜鉛の溶出試験結果 (mg/l)

試料番号	検液調製方法				
	(1)	(2)-A社ろ紙	(2)-B社ろ紙	(3)	(4)
3	ND	0.005	0.011	ND	ND
4	ND	0.010	0.101	ND	0.012
5	ND	0.019	0.007	ND	0.012
6	ND	0.021	0.041	ND	0.011

(NDは、0.001mg/l未満)

ろ紙の平均保留粒子径は、カタログによると、No. 5 Cろ紙及びA社、B社のガラス繊維ろ紙共に $1.0\mu\text{m}$ と表示されているが、前述した試料1と試料2のように微細粒子を多く含むような試料の場合、No. 5 Cろ紙及びB社のガラス繊維ろ紙では濁りを生じ、表1に示したように、測定値が高くなる傾向があった。このことから、保留粒子径は、あくまで平均値であり、それぞれのろ紙の孔径の分布状況には差があると考えられ、検液に濁りが認められた場合、測定値に影響があるので、ろ紙の選別が必要であった。

井川ら¹⁾によると、環境水中の金属種のうち、鉄、アルミニウムは、フミン質と結合して粗大なコロイド粒子となっており、孔径 $12\mu\text{m}$ から $0.03\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過していくと、段階ごとに金属濃度が急激に低下し、 $0.4\mu\text{m}$ 以下ではほとんど検出されなくなるが、亜鉛、マンガンは、遊離イオンが主であり、様々なサイズに分布しているため、金属濃度の低下はわずかとなっている。表3の亜鉛についてみると、(2)のA社ガラス繊維ろ紙(孔径 $1.0\mu\text{m}$)法と(4)のメンブランフィルター(孔径 $0.45\mu\text{m}$)法は、ろ紙孔径に差があるにもかかわらず、

測定値の差はほとんどない。このことは、共存物質の多い溶出試験の懸濁液においても、大きな粒子状物質を除くと、環境水と同様に、様々なサイズの遊離イオンと比較的小さなコロイド粒子⁵⁾として存在していると考えられた。

表1のカドミウムと表2の銅も、(2)のA社ガラス繊維ろ紙法と(4)のメンブランフィルター法の差が一部を除いてほとんどないことから、溶出試験の懸濁液では、亜鉛と同様な形態で存在していると考えられた。

(3)の遠心分離法は、(4)のメンブランフィルター法の結果とほぼ同じか、むしろ低い値を出しており、相当微細な粒子まで除去されていると考えられた。

環境における水試料のろ過による前処理としては、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通過したものを「溶存する化学種」、通過しないものを「粒子状物質」^{1), 5)}とみなしており、通過したものは長期間安定であるが、溶出試験の検液の場合、(4)のメンブランフィルター法による検液も含め、最初透明であった検液が、そのまま放置すると数日のうちに沈殿を生成することから、溶存している小さなコロイド粒子が、環境水ほどには安定した形で存在していないと考えられた。このことから、溶出試験においては、振とう後約30分間放置し、直ちに検液調製しないと、金属濃度が低くなるおそれがあると考えられた。

ま と め

溶出試験の懸濁液において、大きな粒子状物質を除くと、カドミウム、銅と亜鉛は、様々なサイズの遊離イオンと小さなコロイド粒子として存在していると考えられ、濁りがほとんど認められない検液を調製すると、方法による分析値の差はほとんどなかった。検液に濁りが認められた場合、ろ紙の選定に考慮する必要があると考えられた。

濁りがほとんど認められない検液を放置すると、数日のうちに沈殿が生じ、溶存状態の金属濃度が低下することから、検液中に溶存している金属は、河川水や湖沼水中ほど安定した形態ではないと考えられ、今後、放置時間に関する検討を行う予定である。

文 献

- 1) 井川 学, 小川 伸, 大河内 博: 分析化学, 42, 259 (1993)
- 2) 海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律
- 3) 平成6年2月環境庁告示第25号 (土壌の汚染に係る環境基準について)
- 4) 底質調査方法(昭和63年9月8日 環水管第127号)
- 5) 角皆静男: 水汚染の機構と解析, 日本地球化学会編, 181 (1978)