

大気汚染物質の植物に対する影響 (第2報)

植物中の重金属の分析法

太田 洋, 安達 哲子

Effects of Air Pollution on some Trees Growing in
Urban Environment (II)

Determination of Heavy Metals in Leaves by Atomic
Absorption Spectrophotometry

Hiroshi OHTA, Akiko ADACHI

環境試料中の金属元素に対して、感度向上の目的で有機溶媒抽出—原子吸光法が行なわれているが、人体に有害な有機溶媒を用いずに、前処理に乾式灰化、N-硝酸及び硝酸—塩酸による二段抽出を共通試料で行なった。その結果、酸及び塩類などの共存元素の影響がなく、Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Mn に対して繰返し標準偏差パーセント0.8~2.3%、標準添加による回収率は98~102%であった。

1. 緒言

大気汚染物質のうち、有害重金属の発生源は多種多様であり、その物理的、化学的特性も様々である。その発生源の一つである自動車の排気ガス中には、燃料の燃焼による一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素のような気体状汚染物の他、鉛およびその化合物、すず（炭素）などの粒子状汚染物質が含まれるので、植物に対しても著しい影響をおよぼしていることは充分考えられる。

ところが、実際の都市型の大気汚染は低濃度の多種類のガスなどによる複合汚染であって、その影響については単独の気体物質に対しては実験室条件下で、いろいろ行なわれているが、野外条件下では、単独影響についても、まして複合的影響については容易ではない。

そこで、上記の諸点を考えあわせて、車の排気ガスに含まれる鉛を中心に、さらに車の走行に伴うカドミウム、ニッケルなどの有害重金属の植物に対する影響およびこれら有害元素が植物の微量栄養元素（銅、亜鉛、マンガン）の含量レベルに対する影響を調べることは、自然保護あるいは環境保全に果たす役割は極めて大きいといえよう。

一方、公害問題に関連して、いろいろの環境試料（工場排水、河川水、海水、土壌、食品、生体、大気ふんじ

んなど）中の有害重金属類を含む金属元素類の分析法に、迅速性、多量の試料の取扱い、高感度、微量分析、高精度などの機器分析の特長から原子吸光度法が用いられている。しかも最近では共存元素の妨害を除去し、濃縮効果と有機溶媒効果を相乗させて、定量感度の向上の手段として、キレート有機溶媒抽出—原子吸光法で行なっている報告が多いが、抽出溶媒をそのまま燃料ガスの炎中に噴霧することにもとづく有毒ガスの発生、溶媒の揮発性による臭気をとまらぬ不快感、人体への吸込による障害などがあるため、多量の試料を、しかも多元素分析の場合には健康管理の面からも使用を避けることが望ましい。又分析化学的には、溶解度の影響、抽出操作の時間労力の加味の問題を考慮する必要がある。

樹葉中の金属元素の分析にも原子吸光法が行なわれているが、その多くは、乾式灰化—塩酸抽出あるいは過塩素酸分解法を原子吸光法の前処理法として行なっている。樹葉には一般にアルカリ、アルカリ土類金属類、ケイ酸、リン酸などの成分含量が多く、灰分からの抽出の問題、上記の成分による化学干渉の問題が十分に考慮されていない。

分析値の比較するための標準試料としては、⁴⁾ 銹物試料*

などが調製され、実用に供されている。しかし、分析の対象となる試料の主成分が標準試料と可成り隔っている場合には、標準試料による分析値の較正は必ずしも適当ではない。

著者らは、樹葉に対して前処理、分析方法などの検討を行なうため、「共通試料」を調整し、乾式灰化、N-一硝酸および硝酸-塩酸による二段抽出後原子吸光光度法で行ない、さらに、その際、電流電圧の安定、記録計のスケール拡大など装置の改良によって感度を向上させ、樹葉(クスノキ、サンゴジュ、イチョウ)中の鉛、カドニウム、ニッケル、銅、亜鉛、マンガンを同時分析する方法を試みた。その結果、酸の二段抽出処理、酸および塩酸類の共存元素の影響などを検討して確立した方法を実試料の分析に応用し、満足すべきものであったので報告する。

2. 装置および試薬

2-1 装置。原子吸光分析装置は島津製作所製原子吸光-炎分光光度計 AA610 型を用いた。記録計は島津製作所製 U-125型卓上形自動平衡記録計を用いた。バーナーは10cm予混合形のスロットバーナーを用い空気(1.4Kg/cm³, 10ℓ/min, 一次圧2.0Kg/cm³)-アセチレン(0.4Kg/cm³, 一次圧0.8Kg/cm³)を使用した。光源は浜松テレビ社製中空陰極ランプを使用した。各元素の測定条件を第1表に示す。

表1 測定条件

元素	波長 nm	中空陰極 ランプ電流 mA	アセチレン 流量 ℓ/min	バーナー 高さ mm
Pb	283.3	10	2.9	4.0
Cd	228.2	5	1.5	6.0
Ni	232.0	20	2.4	7.0
Cu	324.8	10	3.1	7.0
Zn	213.9	10	2.8	4.0
Mn	279.5	10	2.6	8.0

スリット巾0.1mm (バンド巾0.19nm)

装置には定電圧および定電流装置が内蔵されているが、測定回路用電源電圧の一次測を単相100Vから供給すると、コンプレッサーの断続的負荷、あるいは測定室や隣接する部屋での他の機器の電力の使用によって、電源電圧が定電圧装置の調整外の電圧に低下などによる光電子増倍管の印加電圧および中空陰極ランプの作動電流がふらつき、レコーダー零位の変動がある。そのため、一次側電源電圧に3相200V電源をトランスで100Vに降圧したものを使用した。その結果、電圧および電流は安定し、零位のふらつきもなく、記録計のスケール拡大を行っても精度がよ、感度を上げることができた。

2-2 灰化装置。電気炉はヤマト科学器製 FMK-3M型電気マッフル炉を用いた。

この炉は内容積高さ100mm×巾150mm×奥行300mmで灰化には日本化陶製カプシュール2型(径50mm×高30mm)を用い、これを電気炉に最大5個入れて行なった。

2-3 粉碎装置。試料の粉碎には吉田製作所製ウィレー式実験場用粉碎機1029-A型を用いた。粉碎室径100mm、回転数650-800rpm、粉碎処理量2Kg/hr、粉碎粒度はそれぞれ2mm, 1mm, 0.5mm以下である。

2-4 試薬。金属イオンの標準溶液は JIS K 0102 工場排水試験方法に従い、1mg/mlの溶液を調整し、使用にさいして水で希釈して用いた。ただし、溶解などに使用する酸は硝酸を用い、最終濃度をいずれも0.02規定とした。灰化物の溶解(抽出)、共存元素および酸の影響などの検討に用いた酸、塩類などの試薬は、いずれも特級品を用いた。水は水道水を活性炭、イオン交換樹脂処理石英ガラス蒸留器で蒸留したものを用い、又試薬などの容器はすべてポリエチレン製を用い、3ヶ月以上保存後10倍以上に濃縮し、不純物析出のないことを確認した。

3. 実験および結果

3-1 共通試料の作製。採取した樹葉は採葉後できるだけ早く水洗し、ただしこの水洗については、樹葉の場合秋に採取したものは、ほこり、ダストなどが付着し、汚染状況を知るためには含有量と付着量の区別が必要である。故に水洗の程度の判断については、いろいろ問題点もあり、又文献も見当たらないことから常法通り、流水中で手指でこすって洗い、次いで精製水で洗った後風乾した。これを重量的にはほぼ同量ずつとったもので、粉碎、灰化を行なった。その際、粉碎を行なった後、2mmふるいの通過部分をボールミル(ボールなし)で数時間混合し、再度2mmふるいの通過部分を「共通試料」とし、この試料によって、前処理、などの条件を検討した。

なお、この「共通試料」に対する分析誤差については別の機会に報告する。

3-2 灰化条件。植物試料はその大部分が有機物で占められているため、この分解法は測定値の正確さにおいて大きく影響する問題である。

乾式灰化では、最近酸素気流中で高周波で分解する低温灰化法があるが、試料中の一部成分の揮散の問題が残らないなど、よい方法であるが、チャンパー数、灰化時間などから多量試料の処理には問題が残る。一方湿式灰化では、このような有機物の多い試料では酸化剤の使用量が多く、原子吸光法と結びつけた場合、酸化剤の量および副生する塩の干渉などの問題が多い。

乾式灰化である電気炉を用いる灰化では、一部の成分の揮散の問題を考慮すれば、多量試料の処理に最も良い方法と考えられ、著者らはこの方法について検討した。

3-2-1 粉砕粒度と灰化および鉛含量.

葉脈の粉砕には切断粉砕が必要であり、この際、装着

するふるいにより粒度 (2mm, 1mm, 0.5mm以下) が異なるが、0.5mmでは粉砕されずに残る部分が多いのに比べ、2mmふるい装着では、残る部分なく、その時間も短かった。又その分析値も良好であった。粉砕粒度と灰化の状体およびそのPb含量を表2に示す。

表2 乾燥試料の粉砕粒度と灰化、鉛含量

粉 砕 粒 度	灰化時間	灰 分 外 観	鉛 含 量		
			含 量	繰返し標準偏差パーセント	回収率
0.5mm ふるい通過	3 時間	上部灰白, 内部黒白	6.8 ppm	15.9%	93 %
	6	灰 白	6.7		90
1mm ふるい通過	3	上部灰白, 内部一部黒	7.1	8.7%	96
	5	灰 白	6.8		91
2mm ふるい通過	1	灰	6.8	2.2%	99
	3	灰 白	7.4		102

粉砕 : ウィレー式粉砕機
 灰化 ; 電気炉, 450°C
 試料 ; 5g : カプシュール 5×3cm

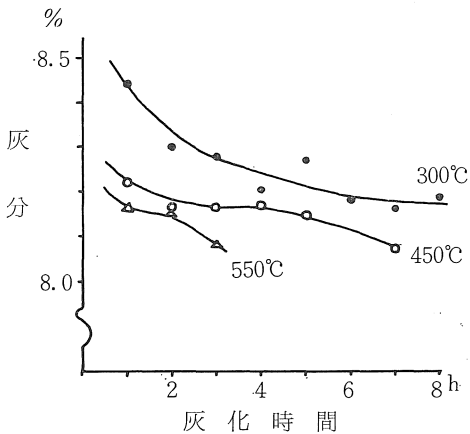


図1. 灰化時間と灰分

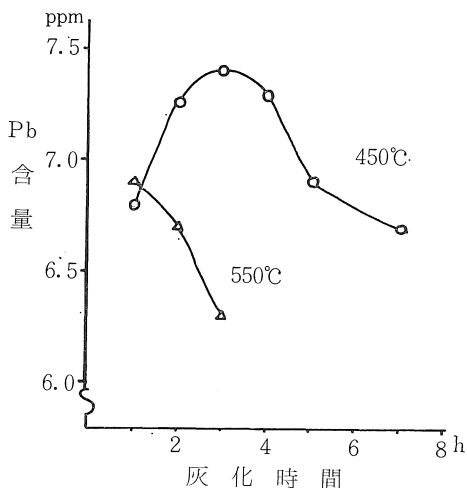


図2. 灰化時間とPb量

粉砕の収率を2mmふるい装着の場合を100とすると1mmでは約50, 0.5mmでは約20であった。又回収率は鉛標準液で50μgを添加して行なった。

3-2-2 灰化時間

電気炉などによる灰化では500~550°C以上になると鉛、カドミウムなどの揮発性成分の損失が最も大きな問題点で、この結果を図1および図2に示す。図2において450°C灰化で、2時間以下で鉛が低値になっているのは充分灰化されていない部分による。即ち、灰分の色は、300°Cで濃灰~灰色、400°Cで灰~灰白色(5時間)、450°C 2時間灰白色~3時間で灰白色、550°C 1時間で灰白色を示し、この結果、3時間が適当であった。

3-2-3 試料量と灰化

表3にその結果を示す。試料量は3g以下では鉛の絶対量が少ないなどから、バラツキ多く、又灰化の停止がむつかしかった。又6g以上では、(容器に7~10gで一杯になったが)量的に多いこともあって灰化ムラが多く鉛値のバラツキが大きかった。鉛測定値のバラツキより

表3 試料の量と灰分およびPb含量

試 料	灰 分		Pb 分析値	
	量 g	%	量 μg	ppm
1.0013	0.0745	74.4	7.1 ¹	7.1
1.9711	0.1581	8.0 ²	14.4	7.3
2.9758	0.2410	8.1 ⁰	21.4	7.2
3.9533	0.3206	8.1 ¹	29.2	7.4
4.9014	0.4004	8.1 ⁷	36.3	7.4
6.0038	0.4899	8.1 ⁶	43.8	7.3

4~5gがよかったが、(各10回行ない繰返し標準偏差パーセント1.8%)、鉛量の絶対量を考慮すると5gが良好である。

3-3 酸による抽出

3-3-1 1規定-硝酸による抽出

原子吸光法では化学干渉などによるバックグラウンド吸収の補正、除去が大きな問題点で例えば塩化物による分子吸収⁵⁾、過塩素酸によるフレームの温度上昇に関する干渉³⁾などから、干渉の少ない硝酸を主として検討し、その結果を表4に示す。

表4 抽出(酸処理)条件とPb量

酸濃度	量(1回)	加温時間	H ₂ O ₂ 添加	繰返し回数	Pb ppm
conc HNO ₃	20 ml	20 min		1	9.2
conc HNO ₃	20	20	3%H ₂ O ₂ 1ml	1	9.5
N-HNO ₃	20	10		3	10.5
N-HNO ₃	10	10		5	11.0
N-HNO ₃	10	10	3%H ₂ O ₂ 1ml	5	8.7
0.2N-HNO ₃	10	10		5	11.6
0.2N-HNO ₃	10	10	3%H ₂ O ₂ 1ml	5	9.5
0.5N-HCl	10	10		5	* 9.6
6N-HCl	10	10		5	* 10.2
6N-HCl	10	10		5	10.4

* dithizon — 吸光光度法による。

大気ばいじん中の微量金属成分の分析法で NASN⁶⁾法があるが、同法では、還流冷却器を用いて硝酸一過酸化水素水で分解抽出している。しかし、この方法は多数の試料を行なうには、装置上困難な面がある。

著者らは、灰化容器から直接溶出することを試み、その結果、表4の如く、濃硝酸では低値となり、これはマンガンなどが難溶性酸化物形成により吸着などが行なったと考える。又0.2規定以下では抽出不十分であり、過酸化水素の併用は、小容器のため酸素ガス発生などにより飛散による低値を示した。

3-3-2 後抽出

1規定硝酸抽出は鉛については完全であるが、他の金属成分について検討してみると、表5に示す如く、カドミウムは鉛同様、充分であり、マンガン、亜鉛も大部分抽出されたが、銅、ニッケルについては、かなり不十分であった。

この後抽出で1規定硝酸抽出の繰返し、濃硝酸による方法では不十分で、硝酸一塩酸(1:2)で行なうことができた。塩酸量の増加は分子吸収が大きくなる。

この結果、前後の抽出による分析値は6元素に対し

表5 後処理抽出条件と各金属含量

抽出処理		Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Mn
N-HNO ₃ により前段抽出		11.0	0.65	2.8	3.6	80.	189.
後 処 理 条 件	N-HNO ₃ 10ml 10分加温 5回 (計10回)	0	0	0.5	0.5	5	0
	HNO ₃ 5ml " 2回	0	0	0.7	3.2	11	1.0
	HNO ₃ 5ml + HCl 5ml 2回	0	0	1.0	2.8	13	1.9
	○ HNO ₃ 5ml + HCl 10ml 2回	0	0	1.5	4.2	13	1.8
	HNO ₃ 5ml + HCl 15ml 2回	0	0	1.4	4.0	12	1.8
合計 (前段+後段○印)		11.0	0.65	4.3	7.8	93	191

ppm

表6 前後処理（酸処理）による各金属含量

試料		灰分%	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Mn
クスノキ A ₆ (10月)	計	7.5 ⁰	9.5	0.55	10.2	4.6	38	222
			0	0	2.3	1.1	2.1	4.3
			9.5	0.55	12.5	5.7	40	226
サングジュ B ₄ (10月)	計	13.2 ¹	5.3	0.57	1.3	1.5	179	102
			0	0	1.6	4.9	12	0.5
			5.3	0.57	2.9	6.4	191	102.5
サングジュ B ₅ (10月)	計	14.2 ⁰	6.3	0.79	1.7	3.4	193	189
			0	0	0.9	3.4	14	1.8
			6.3	0.79	2.6	6.8	207	191
サングジュ B ₇ (10月)	計	12.7 ⁸	6.1	0.50	0.3	4.9	88.7	37.1
			0	0	1.8	3.0	7.0	1.4
			6.1	0.50	2.1	7.9	95.7	38.5
イチヨウ C ₄ (10月)	計	14.5 ²	12.6	0.67	3.2	2.6	24.6	36.5
			0	0	4.0	2.2	0.7	0.3
			12.6	0.67	7.2	4.8	25	37.

熱田神宮の樹葉

表7 他 の 方 法 と の 比 較

	試料	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Mu	
1	電気炉灰化—HNO ₃ 抽出	5g	11.0	0.6 ⁵	4.3	7.8	93	191
2	“ —HCl(1:1)	5	10.4	0.5 ⁹	4.4	7.0	85	170
3	低温灰化 — 本法 HNO ₃ 抽出	5	11.0	0.6 ⁶	4.3	7.5	95	192
4	“ — HNO ₃ (1:1) 30ml : H ₂ O ₂ 5ml	3	10.9	0.6 ⁵	4.1	8.0	92	192
5	“ — HCl(1:1) 30ml : H ₂ O ₂ 5ml	3	10.7	—	—	—	94	191
6	HNO ₃ —HClO ₄ 分解	3	11.2	0.62	4.1	7.8	95	194

1.2. 電気炉灰化

450°C 3hr

3.4.5 低温灰化

RF150w O₂ 15ml/min 3hr

5 吸光々度法 : Pb,Zn — dithizon 法 Mn— 過硫酸塩酸化法

て、その繰返し標準偏差パーセントは、鉛2.1%、カドミウム1.2%、ニッケル4.3%、銅1.8%、亜鉛0.8%、マンガン1.5%であり、標準添加による回収率は98~102%を示した。

この2段階抽出を、それぞれの樹葉について行ってみたいところ表6の如く、ニッケル、銅では、前後、後段抽出の両方にわたって溶出することがわかった。

3-4 他の方法との比較 一般に行なわれている他の方法の結果を表7に示す。

塩酸抽出法は低値を示し、低温灰化との組合せや湿式酸化では良好な結果を示し、本法とよく一致した。しか

し湿式酸化法での過塩素酸の使用は有機物が多いので危険性が大きいので、実験には細心の注意が必要である。

灰化時に酸化助剤として硝酸カリウム、硝酸アルミニウムの添加は、灰化状態は良好であったが、塩濃度の増加で吸光度変動などから吸光度の再現性がばらつき、なお検討を要する。

4. 実試料の測定

4-1 定量操作

図3に示す。この方法で硝酸の影響は2規定まで吸光度変化はなく、相互干渉もみられなかった。塩酸（塩化物）による分子吸収も一部の試料を除いて問題なく、こ

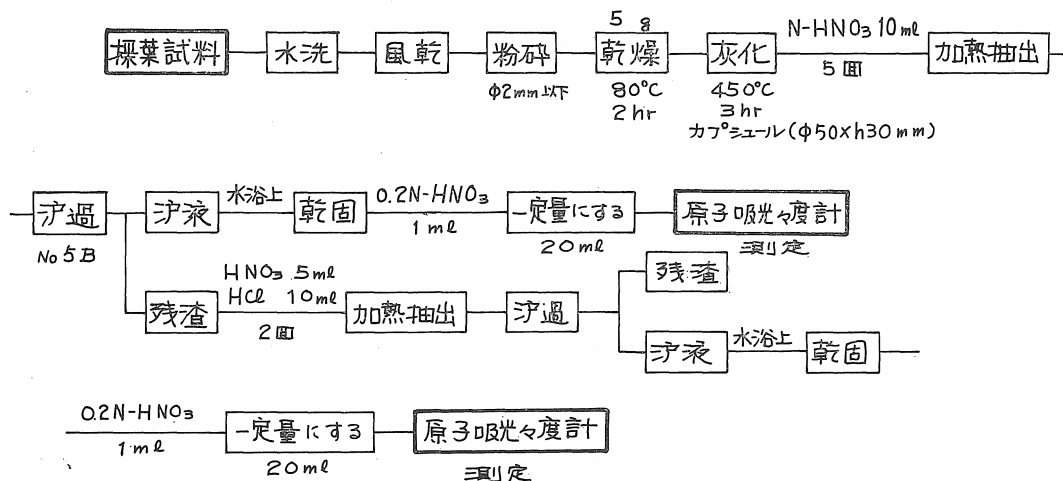


図3. 樹葉の分析法

れは連続スペクトル法(重水素放電管による)で補正した。硫酸は濃度が大きくなると吸光度が減少したが、共存濃度では影響はなかった。又カルシウム、マグネシウム、リン酸、ケイ酸の干渉は測定元素の範囲では標準添加法の結果みられなかった。

4-2 測定結果 本法による測定結果を表8に示

す。

この結果クスノキのマンガン、サンゴジュの亜鉛が他より多いことは蓄積植物の可能性を示し、又イチョウでは熱田神宮より街路樹の方が多く、季節による増加もみられ都市の大気汚染状況(車による)がみられる。この測定値については別に報告する。*

表8 樹葉の金属元素量

		ppm					
		Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Mn
クスノキ 熱田神宮	5月	6.0	—	1.6	1.5	51	180
	10月	8.2	0.45	4.5	7.0	34	207
サンゴジュ 熱田神宮	5月	6.5	0.80	3.2	1.6	92	82
	10月	5.6	0.72	2.7	6.8	143	81
イチョウ 熱田神宮	5月	6.7	0.42	1.9	1.6	12	27
	10月	9.9	0.67	7.2	4.8	25	37
イチョウ 街路樹	5月	9.0	0.54	3.2	2.1	21	20
	10月	19.0	0.76	3.3	6.8	57	45

5. 結論

(1) 樹葉中の鉛, カドミウム, ニッケル, 銅, 亜鉛, マンガンを電気灰化—1規定硝酸抽出, 硝酸-塩酸抽出—原子吸光法により, 人体に有害な有機溶剤による抽出法を用いず, 装置の電電源圧の安定化, 記録計のスケール拡大を併用して感度を向上させる方法を提案した。

(2) 酸の影響はみられず, 亜鉛, マンガンのケイ酸など

による抑制干渉は, 多量に存在するカルシウムの存在で見られなかった。

(3) 前処理として, 乾式灰化物を, 二段抽出により6元素に対して, 繰返し標準偏差パーセント0.8~2.3%, 標準添加による回収率98~102%で精度も良好であった。したがって本法は樹葉中の重金属分析に用いることを認めた。

終りに, この研究を行なうにあたって御指導戴きました名古屋大学農学部門田助教, 試料の採取に御便宜を

* 愛知工業大学研究報告 No.10 (1975)

与えられた名古屋市公害対策局、熱田神宮林苑課の皆様、又試料の採取、測定に協力してくれた応用化学科学学生大橋昌己、岡部正利両君に深く謝意を表すものである。

(昭和49年11月、日本分析化学会第23年会において講演)

- 1) 菅家 惇ら; 日化, **92** 983 (1971)
山本勇麿ら; 分析化学, **20** 347 (1971)
C.L.Chakrabarti; Appl Spectry, **21** 160(1967)
田村正平ら; 日本分析化学会
第18年会講演要旨集 B208 (1969)
JIS K 0102-1974 工場排水試験方法 (1974)
- 2) 前野 道雄; 大気汚染研究 **4** 136 (1969)
駒井 豊; 同誌 **6** 158 (1971)
前野 道雄; 同誌 **6** 159 (1971)
L.H.P. Jones et al; Plant Soil **37** 605 (1973)
- 3) 大黒 紘; 分析化学 **23** 1362 (1974)
内野与一ら; ぶんせき **161** 29 (1975)
- 4) 標準試料研究懇談会; 標準試料ハンドブック
(1972)
- 5) S.R. Koirtyohann et al; Anal, Chem, **37** 601 (1965)
- 6) アメリカ国設大気汚染監視網 (NASN) 法 (1967)