土壌及び底質中の重金属の逐次抽出における連続流れ抽出システムの利用

森 勝伸

群馬大学理工学研究院環境創生部門, 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Utilization of Continuous-flow System for Sequential Extraction of Heavy Metals in Soil and Sediment Samples

Masanobu MORI

Division of Environmental Engineering Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Abstract

This mini-review provides several reports on the continuous-flow sequential extraction of heavy metals from samples of solid materials such as soil, sludge, or sediment, and its knowledge. These extraction systems have used extractants proposed by the Commission of the European Communities Bureau of Reference (BCR), or official leaching tests, and the procedures have performed in the column with a solid material. Because the continuous flow system can automatically carry out the extraction procedure, it can eliminate important problems with sequential extraction techniques in the batchwise methods, such as redistribution as a result of readsorption of dissolved metals onto the remaining solid phases during the extraction, and complicated extraction procedures.

Keywords: soil analysis, sequential extraction, classification, heavy metals, continuous-flow system

1. はじめに

重金属元素の化学形態別分析の一つに、逐次抽出法が ある.これは、固体試料(土壌、堆積物、汚泥、固形廃棄 物等)に含まれる重金属イオンを異なった抽出試薬によっ て多段階に抽出する分析方法であり、様々な自然環境下で の重金属イオンの生物学的利用能や潜在的移動性を知る ことができる. 逐次抽出法では, 重金属を3~6種類ほどに 分類し, 溶出のしやすい形態から順次, 溶出する. ただし, このとき用いられている抽出試薬は、各開発者が提示する 定義によって異なっており、世界的に統一された方法は確 立されていない. この中でも主に利用されているのは, Tessierらによる方法[1]とthe Community Bureau of Reference (BCR)によって開発された方法[2]である.ここで、重金属 の化学形態の内訳を、Tessierらによる方法を例にとると、 イオン交換態(フラクション1),炭酸塩の形態(フラク ション2), Fe-Mn酸化物態(フラクション3), 有機物及 び粘土鉱物の形態(フラクション4),ケイ酸塩の形態(フ ラクション5)の5段階となっている[1].

しかしながら,バッチ法で行う従来の逐次抽出は,多 種多様な土壌及び底質試料の重金属抽出を多段階かつ長 時間(1~3日間)行うため,実験者間の誤差や試料の汚染 等が生じやすい.また,測定結果の誤差には,抽出剤の選 択が曖昧であること[3,4],土壌試料から一旦溶出された重 金属イオンが再びその土壌に戻る再吸着[3-6]等も影響し ている.

これらの問題を解決するために、抽出溶液の送液、試 料から重金属イオンの抽出、溶出した試料の回収、及び検 出器への輸送を閉鎖系で行う,連続流れ抽出法の開発が進 められている[7-10]. この分析方法は、土壌試料を充填し たカラムを抽出溶液の入ったリザーバータンクと接続し, ペリスタリティックポンプにより,抽出溶液を直接カラム に流す方法を基本とし、6方~8方のインジェクションバル ブに連続的に抽出溶液を導入する方法[11-13],シリンジポ ンプとホールディングコイルを導入しカラム内の土壌と 抽出溶液の接触効率を上げる方法[14,15],抽出システムの ダウンサイジングを可能にするマイクロカラムシステム 方法[15]等、様々な技術を導入して行われている.また、 連続流れ抽出法は、バッチ法と比べ、試料汚染の軽減が可 能であり、他にも重金属イオンの固体残渣への再吸着の抑 制、土壌試料量や送液量を調整することで廃液量を軽減す ることができ、さらに一検体に要する抽出操作時間も1~4 時間程度と短縮できる.

さらに,本稿では,今まで開発された連続流れ抽出法

の中で代表的なものをいくつか紹介する.

2. 抽出チャンバーを利用した連続抽出

逐次抽出法での連続流れ抽出法の導入について,最初 にその概念を提示したのは1992年のHimerの論文[16]であ るが,本格的に研究開発されたのは,2000年を過ぎたあた りからである.

その代表的な方法は、2001年にShinowatanaらが報告し たものである[7]. このシステムは、溶出液、ヒーティング コイル、抽出チャンバー、フィルター、ポンプから構成さ れており、土壌試料は抽出チャンバーに導入されている (Fig. 1). 操作は抽出溶液をそのチャンバーに入れ, 撹拌し た後、その溶液をポンプによって、フレーム原子吸光光度 計(FAAS)までオンラインで輸送し、検出する.あるい はフラクションコレクターに分取した後に検出器に導入 することもできる. 彼らはこの方法を用い, Ca, Fe, Mn, Cu, Znの逐次抽出を行った. このとき,彼らは弱酸によっ て溶出する形態、還元剤によって溶出する形態、酸化剤に よって溶出する形態及び残渣に留まっている形態(即ち, 上述のフラクション2~5に該当)に分け、その結果を従来 のバッチ法と比較したところ、連続流れ分析法においては 可溶性の高いフラクションの割合(弱酸によって溶出する 形態)がバッチ法よりも高いが、フラクション全体の重金 属量は、ほぼ一致していることを明らかにした.また、一 検体当りの全体の抽出時間は、バッチ法が2~3日を要した のに対し、流れ抽出法では4~5時間と大きく短縮できるこ とを示した.

さらに、2002年には、同じ研究グループにより、逐次 抽出における重金属溶出の詳細なメカニズムにおいて検 討がなされた[17]. その結果、連続流れ抽出法によって土 壌から抽出した重金属の再吸着の可能性は、バッチ法に比 べ低いこと、酸化剤で溶出する重金属は、土壌中の有機物 含有量が高いほど再吸着の可能性が高いこと、低流速下で 抽出した低濃度の重金属イオンは、再吸着の可能性が低い こと、等を上げている.



Fig. 1. Diagram of flow extraction setups with an on-line detection and intermittent standard solution introduction [7].

3. 回転コイル及びマイクロカラムを用いる抽出

上述したように,連続流れ抽出法ではバッチ法で見ら れた煩雑な操作を削減し,短時間での分析を可能とする. さらに最近では,分析装置全体をダウンサイジング化に向 け,土壌に充填するカラム体積や抽出溶液の送液量の最小 化に関する研究も行われている[13].理論的には分析に用 いる試料量を減少させれば,カラム体積,送液量が減少で きるだけでなく,抽出装置全体も小さくすることができる.

特に、土壌を充填するカラム体積を小さくする取り組 みは、土壌分析装置のダウンサイジング化に向けた最初の 段階であるといえる. ここで, 現在までカラムを用いる連 続流れ抽出の主な方法に,回転コイルカラム式抽出 (rotating coiled column extraction: RCC)[14,17]とマイクロカ ラム式抽出(microcolumn extraction: MC)[8,9,14,15]がある (Fig. 2). RCCは、内径約1 mm、長さ10 m程度のテフロンチ ューブを円柱に巻き付けて, それを回転させることでチュ ーブ内に導入された土壌試料の懸濁溶液を遠心分離し、重 金属イオンを分離・抽出するものである.一方, MCは抽 出溶液の送液部と土壌充填カラムを直列に接続して行う ものであり、シリンジポンプにより送られてきた抽出溶液 によってカラム内の土壌から重金属イオンを抽出するも のである. Fig. 2で示したMCは, 抽出効率を上げるために, ホールディングコイルとセレクションバルブを接続し、抽 出溶液をマイクロカラム内で往復させることができる装 置である [14]. ただし, カラムを用いた方法は, 前章で示 した方法よりも装置を小さくすることができるが、充填す る土壌試料の量が減少する分、その物性(種類、粒径等) の違いが重金属イオンの抽出量に大きく影響するものと 考えられる.



Fig. 2 Schematic illustrations of continuous-flow system of using rotating coiled column (upper) and microcolumn (bottom) [14].

そのため, RosendeらはRCCとMCでのCu, Pb及びZn の逐次抽出について比較検討し, それぞれの有意点及び欠 点について考察している[14].

はじめに、装置の構成の違いについて、RCCは、抽出 溶液と共存する土壌試料の懸濁溶液が回転コイルを通る 間に遠心力によって溶液と残渣に分離するため、膜やフィ ルターを必要としない. 一方, MCは, 抽出溶液がカラム の中を直線的に通過するため、充填された土壌粒子がカラ ムから流出しないように、カラムの両端に取り付けるフィ ルターを慎重に選択する必要がある.また、一度に分析で きる試料量は、Rosendeらが使用したRCCでは500 mg, MC では300 mgまで分析が可能である.これより, MCの方が 抽出溶液を送液する際にかかるカラム圧が大きくなり、装 置の負荷が大きくなる傾向にある.また, RCCの場合, Fig. 2に示すように、土壌試料を予め懸濁してからコイルカラ ムに流しているものの、土壌の種類によってカラム中の溶 液と残渣の分離が不十分になり、MCと比較して溶出効率 が低くなる傾向にある. その証拠として, Rosendeらが土壌 の認証標準物質を用いて行ったCuとZnの分析結果[1]の一 部を抜粋し, Table 1にまとめた. なお, 残渣(F6) での重 金属抽出は強酸を用いて溶出しており、連続流れ抽出装置 では適用が困難であったため、バッチ法で行っている. RCCではMCと比較して、明らかに可溶性の高いF1~F3で の重金属の抽出力が弱いことが分る.

Table 1 Comparative data in extractable amounts of Cu, and Pb (mg kg⁻¹) in a certified reference materials obtained by MC mode and RCC mode [16]

Fractionation ^a	MC		RCC	
	Cu	Pb	Cu	Pb
F1	7.1	2.3	$<$ LOD $^{\rm b}$	< LOD
F2	422	30	294	< LOD
F3	13	12	8.0	< LOD
F4	111	133	124	128
F5	138	38	153	41
F6	55	30	107	49
Total	747	245	107	218

^a Fractionation: leached fraction and reagent; F1: water soluble and exchangeable, and 0.05 M Ca(NO₃)₂; F2: acid-soluble and 0.43 M CH₃COOH; F3: easily reducible and 0.1 M NH₂OH·HCl; F4: easily oxidizable and 0.1 M K₄P₂O₇ + KOH; F5: moderately reducible and 0.1 M (NH₄)₂C₂O₄ (pH 3); and F6: residue and concentrated HNO₃/HCl.

^b LOD: limit of detection by ICP-AES.

さらに、Savoninaらは、上述と同じようなMC及びRCC による抽出モードを用いて土壌や底質に含まれるSbとAs の逐次抽出を行っている[20]. このときの各フラクション (彼らはStepと表現している)の形態と抽出試薬は、 Buanuam ら[21]が行ったAsの逐次抽出法を採用しており, フラクション1(F1)が水で容易に溶出する形態であり抽出 溶液は脱イオン水,F2が試料に対し非特異的に吸着してい る形態(環境中の移動性が高い形態)であり抽出溶液は0.05 M (NH₄)₂SO₄,F3が試料に特異的に吸着している形態(移 動性が中程度)であり抽出溶液は0.05 M (NH₄)H₂PO₄,F4 が非晶質の鉄/アルミニウム酸化物に吸着した形態(移動 性が低い形態)であり抽出溶液は0.2 M シュウ酸アンモニ ウム(pH 3.25),F5が結晶性の鉄/アルミニウム酸化物に吸 着した形態であり抽出溶液は0.2 M シュウ酸アンモニウム と0.1 M アスコルビン酸(pH 3)となっている.

分析対象とした試料は,認証標準物質の森林土,河川 の底質汚泥,残土となっており,有機物量が低い(~3%) 森林土や底質汚泥は,MCとRCCによるAsとSbのフラクシ ョンの存在割合に顕著な差は見られなかった.しかしなが ら,12%の有機物量を含む残土において,RCCによるF4(非 晶質の鉄/アルミニウム酸化物)のAsとSbの抽出量が, MCによるAsとSbと比べ,共に6倍以上と高い値となった. 著者らは,RCCではコイルカラムを通過している間の土壌 の密度が有機物量によって異なっており,それが抽出にも 影響していると考察しているが,実際は明確な結論には至 っていない.

これより、MCとRCCにおいて各フラクション操作で 得られた重金属量に差が生じる結果となったが、この研究 報告は、各抽出モードの有意点と欠点を示しただけでなく、 分析対象試料を取り巻く環境が強く影響していることを 示していると言える.

4. マイクロ波支援分解装置の利用

同じ抽出方法においても,実験者によって測定結果が バラつく原因として土壌試料の粒径の影響が挙げられる. 基本的に分析精度を上げるためには,抽出溶液との接触効 率を考慮し,微小かつ均一な粒径の試料を用いた方が良い.

Nakazatoらは土壌試料と抽出溶液を混合する容器に、 マイクロ波を照射し土壌粒径を均一に微小化することで、 各フラクション過程での土壌粒子のバラつきを抑え、抽出 効率を上げる方法を開発している (Fig. 3) [19]. ちなみに、 この方法はマイクロ波支援-酸分解というものであり、土壌 酸混合試料にマグネトロンから発生する2.45 GHz のマイ クロ波を照射して土壌粒子を分解する技術である. この方 法は、バッチ式で行う土壌試料の溶出試験や含有試験にも 利用されている.

また、Nakazatoらは、流れ抽出法にマイクロ波支援-酸 分解を導入しただけでなく、抽出溶液同士のミキシングを 抑制及び配管内の背圧の影響を最小限に抑えるため、圧力 調整の空気を挿入している.さらに、逐次抽出操作の過程 で純水による洗浄を挿入することで,酸性の抽出溶液によ る配管やインジェクターバルブ等の金属部分の腐食を未 然に防ぐ方策を取っている.

この連続流れ抽出法は、複数のバルブやポンプを使用 するため、多少複雑な構造をしているが、BCR法に用いら れる抽出溶液により、汚泥の認証標準物質中のCr, Ni, Cu, Zn, Cd及びPbの高精度な逐次抽出を実現しただけでなく、 分析時間が約65分間と、従来のバッチ操作によるBCR法

(約33時間)と比べ大幅に減少させることに成功している.



Fig. 3 Schematic illustration of column used in a microwave-assisted continuous-flow sequential extraction system [22].

5. おわりに

今回のミニレビューでは、土壌や底質等の固体試料の 重金属の逐次抽出を連続流れ抽出法に適応した報告例を いくつか紹介し、この方法の有用性並びに課題について述 べた.

連続流れ抽出法による逐次抽出に関する報告は,総じ て従来のバッチ法と比べ,操作時間の短縮,試料の汚染の 低減,土壌への重金属の再分配・再吸着の抑制等を述べて いるが,MCとRCCとの比較[14,15]したように,土壌を充填 するカラムシステムの違いによって重金属のフラクショ ン割合も異なっており,実用化に向けた課題が多く残され ているのが現状である.

今後,世界的規模での環境の急激な変動に伴い,逐次 抽出含む土壌分析の需要も増加することが予想されるこ とから,上述した方法だけでなく,様々な角度から高精度 かつ高効率な新たな逐次抽出法の開発が望まれる.

References

- A. Tessier, P. G. C. Cambell, M. Bisson, Anal. Chem. 51, 844 (1979).
- [2] P. Quevauviller, Trends Anal. Chem. 17, 289 (1998).
- [3] C. Kheboian, C.F. Bauer, Anal. Chem. 59, 1417 (1987).
- [4] S. Xiao-Quan, C. Bin, Anal. Chem. 65, 802 (1993).
- [5] M. Raksasataya, A.G. Langdon, N.D. Kim, Anal. Chim. Acta 332, 1 (1996).

- [6] J. L. Gomez-Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales, Anal. Chim. Acta 399, 295 (1999).
- [7] J. Shiowatana, N. Tantidanai, S. Nookabkaew, D. Nacapricha, Environ. Int. 26, 381 (2001).
- [8] D. Beauchemin, K. Kyser, D. Chipley, Anal. Chem., 74, 3924 (2002).
- [9] M. Jimoh, W. Frenzel, V. Müller, H. Stephanowitz H, E. Hoffmann, Anal. Chem., 76, 1197 (2004).
- [10] E. Y. Savonina, P. S. Fedotov, R. Wennrich, Talanta, 88, 369 (2012).
- [11] J.-H. Wang, E. H. Hansen, Anal. Lett. 37, 345 (2004).
- [12] C. E. Lenehan, N. W. Barnett, S. W. Lewis, Analyst 127, 997 (2002).
- [13] W. Boonjob, M. Zevenhoven, P. Ek, M. Hupa, A. Ivaska, M. Miro, J. Anal. Atom. Spectrom. 27, 841 (2012).
- [14] M. Rosende, E.Yu. Savonina, P.S. Fedotov, M. Miro, V. Cerda, R. Wennrich, Talanta 79, 1081 (2009).
- [15] M. Miro, E.H. Hansen, R. Chomchoei, W. Frenzel, Trends Anal. Chem. 24, 759 (2005).
- [16] A. V. Hirner, Int. J. Environ. Anal. Chem. 46, 77 (1992).
- [17] R. Chomchoei, J. Shiowatana, P. Pongsakul, Anal Chim. Acta, 472, 147 (2002).
- [18] P. S. Fedotov, A. G. Zavarzina, B. Y. Spivakov, R. Wennrich, J. Mattusch, K. P. C. Titze, V. V. Demin, J. Environ. Monit. 4, 318 (2002).
- [19] R. Chomchoei, E.H. Hansen, J. Shiowatana, Anal. Chim. Acta 526, 177 (2004).
- [20] E. Y. Savonina, P. S. Fedotov, R. Wennrich, Anal. Bioanal. Chem. 403, 1441 (2012).
- [21] J. Buanuam, R. Wennrich, J. Hazard. Mater. 189, 849 (2010).
- [22] T. Nakazato, M. Akasaka, H. Tao, Anal. Bioanal. Chem. 386, 1515 (2006).

(受付 2013年5月9日)(受理 2013年5月13日)