

9 有害物質の環境汚染に関する衛生化学的研究

—第1報—水蒸気蒸留によるメチル水銀の分析法について

前川 勉 田川 専照 田中 博義

高原 悦子 塩谷 勝夫 北川 貞治

はじめに

従来の有機水銀を塩酸酸性でベンゼン抽出し、遠心分離する方法では、有機物の多い汚泥や生体試料の場合、エマルジョンの発生が著しく、ベンゼン層を分離回収するのが困難である。著者らは、汚泥中の有機水銀を分析するために、前処理として水蒸気蒸留を行なう方法を検討した。

実験方法

試薬：ベンゼンは再蒸留して用いる。その他の試薬は、特級をそのまま用いる。

機器：島津ガスクロマトグラフ4A (^3H 線源)

実験結果

1. 水蒸気蒸留及び抽出条件の検討

- a) Benzene抽出の塩酸濃度は、図1に示すごとくである。すなわち、0.6 Nを極大に濃淡いずれでもその抽出率は低下する。
- b) 塩酸浸出時間については、メチル水銀のシステイン化合物（標準品）では5分間以上で十分に一定になるが、汚染の場合には図2のごとく、約4時間ではほぼ一定な値となる。

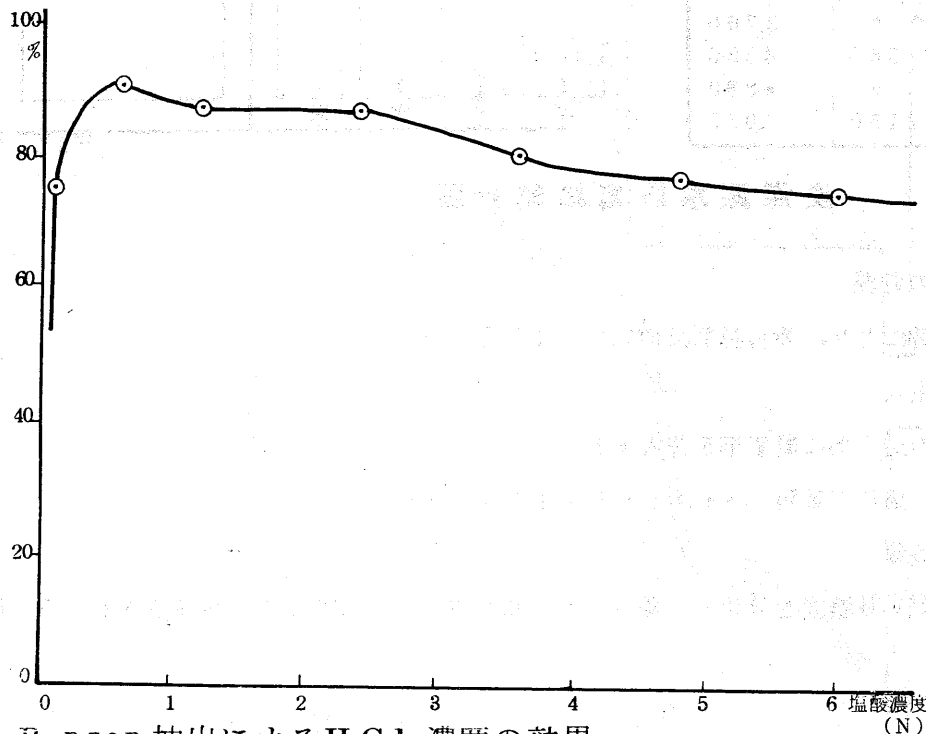


図1—Benzene抽出によるHCl濃度の効果
(容量比は1:1)

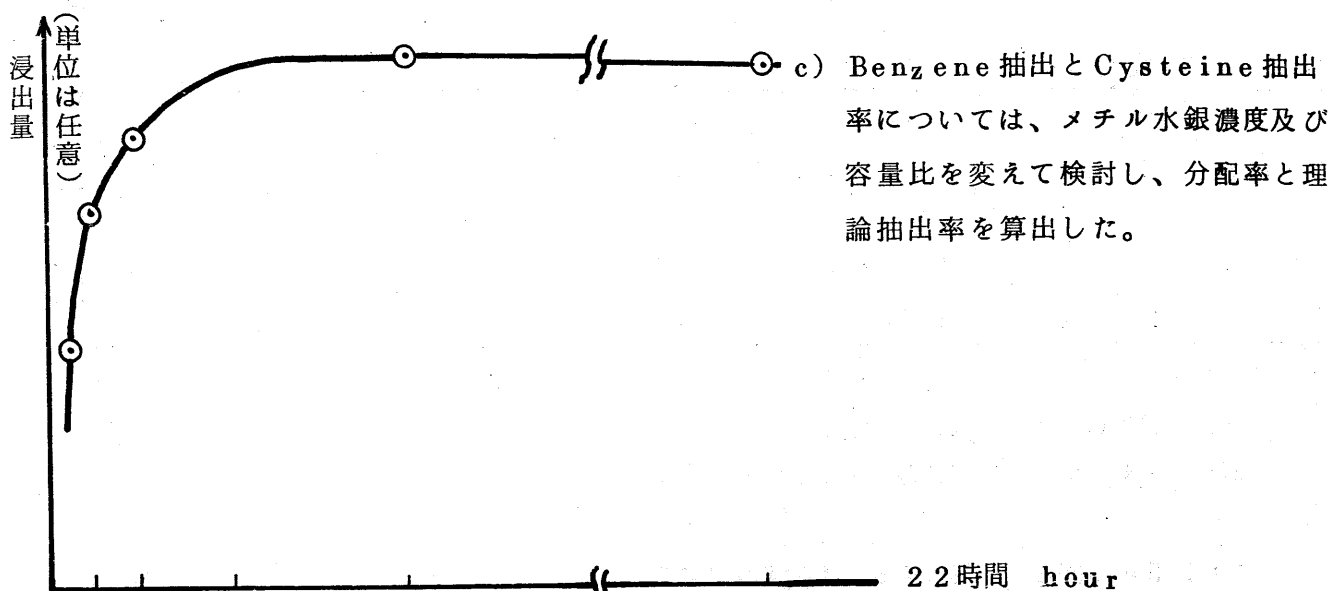


図-2 汚泥の 1N HCl 浸出時間 汚泥に HCl を加えて、時間経過後水蒸気蒸留する。

表1 メチル水銀の抽出の分配率

	メチル水銀	容量比 Org/Aq	分配率	標準偏差
Benzene 抽出	1.0 ppm	1 ~ 1/10	8.52	$\sigma = 0.39 (n=9)$
	0.1 ppm	1 ~ 1/10	10.30	$\sigma = 1.57 (n=8)$
Cysteine 抽出	1.0 ppm	1 ~ 1/20	250	$\sigma = 41.9 (n=8)$

表1に示すごとく、Cysteineによる逆抽出は抽出率が十分に大きい、Benzene抽出は十分大きくなく、容量比が小さいために抽出は十分されない。300mlの水溶液をBenzene 50mlで3回 Cysteine(0.01%溶液)逆抽出20ml2回で抽出による収率は71%になる。

d) 水蒸気蒸留は、1N HCl 浸出しておいた試料について行なうが、これは、図3に示すごとく食塩を飽和量添加することによりメチル水銀の留出が早くなり、留分300mlで一定になる。食塩の作用を見るために、硫酸ナトリウムによりイオン強度を上げたがその効果は見られず、一方、NaBr-HBr酸性においても、塩化物と同じく60%回収された。したがって、食塩は共

通イオン効果であると考え(表-2)。未回収のメチル水銀は、蒸留フラスコ残留液内には検出されなかつた。HClは留出に影響が見られなかつた。

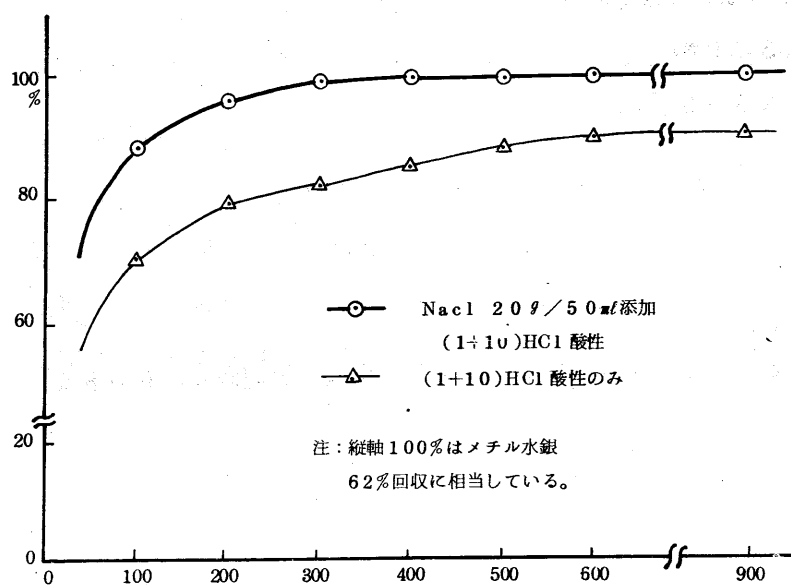


図3 水蒸気蒸留によるメチル水銀の留出曲線

表2 水蒸気蒸留の塩添加の効果

塩	添 加	酸 濃 度	イオン強度比	回 収 率
NaCl	20g/50ml	(1+10)HCl	1.00	0.62
Na ₂ SO ₄	25g/50ml	(1+10)HCl	1.54	0.42
Na ₂ SO ₄	32g/50ml	(1+10)HCl	2.00	0.43
NaBr	30g/50ml	0.6N-HBr	1.00	0.60

以上の結果より、次のような方法で分析を行なう。

e) 水蒸気蒸留によるメチル水銀分析法

試料(ポモジナイズして、蒸留水で50mlとする。)



HCl 5mlで固定し、混合する。4時間浸出する。



NaCl 20g加えて水蒸気蒸留する。



留液 300mlとり、HCl 30ml加えてBenzene 50mlで3回抽出する。



Benzene層をフェノールフタレイン中和して(0.01%)Cysteine 20mlで2回逆抽出



水層に HCl、4ml加えて、Benzene 30mlで1回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。



ガスクロマトグラフで検出する。

ガスクロマトグラフィー条件

³H線源ECD(島津4A)

DEGS-Hg 20%-Chromosorb W

ガラスカラム 3mmφ×500mm

キャリアーガス N₂(99.99%以上)

40~60ml/min

温度 カラム 155℃

検出部 175℃

注入部 180℃

f) 検量線及び標準添加法では図4、図5のように直線性があり、全操作の回収率は60.8% (σ=1.13)である。

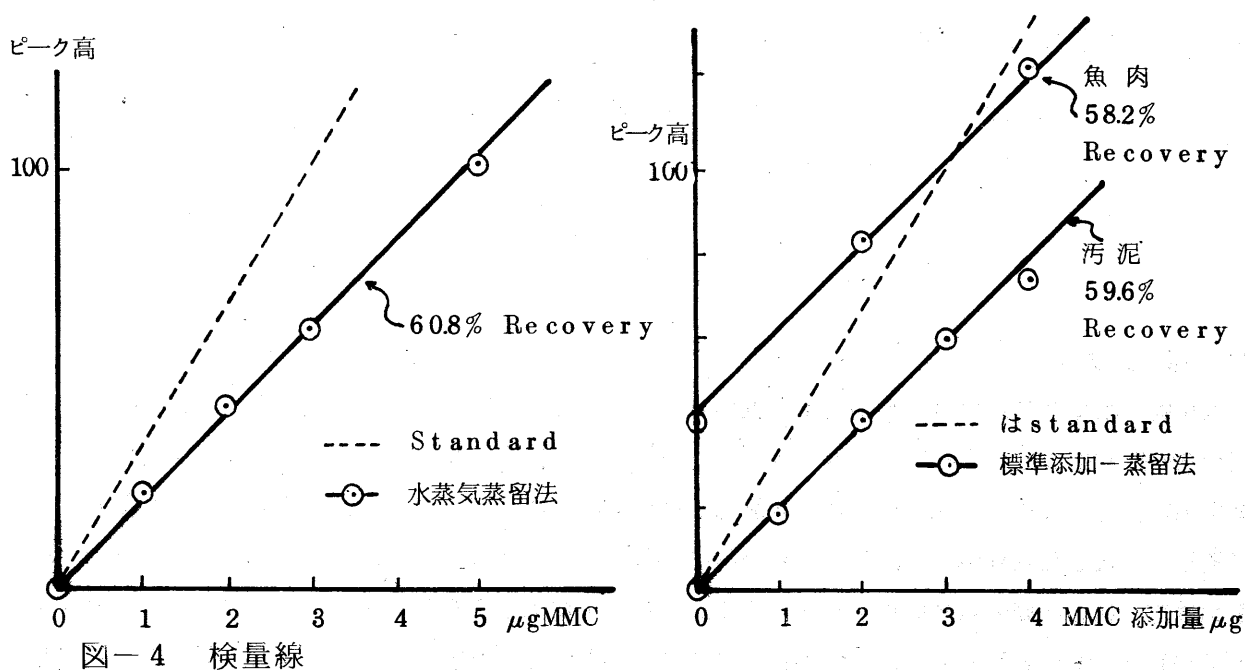


図-4 検量線

	回 収 率	標 準 偏 差
抽出操作のみ (A)	71.4%	$\sigma = 0.57$ $n = 6$
水蒸気蒸留及び抽出 (B)	60.8%	$\sigma = 1.13$ $n = 5$
$(B/A) \times 100$	85.1%	
標 準 添 加 法	回 収 率 (傾き)	メ チ ル 水 銀 濃 度
汚泥 (下水処理場) 7 g	59.6%	0.00 ppm
魚 (ウグイ) 2.5 g	58.2%	0.72 ppm

回収は、留液 300 ml の抽出操作のみで 71.4 % になるので、蒸留の時の Loss は 15 % と算定される (表 3)。最後の Benzene 抽出を 10 ml 3 回行なうことにより、抽出率 81 % ($\sigma = 3.03$) 回収率 (全操作) 68 % に上げることが可能であるが、操作が繁雑になる。

ま と め

水蒸気蒸留による前処理の方法は、エマルジョンの発生をなくし、有機物の多い試料の抽出操作を容易にする。蒸留による容量の増加は、収率を低下させるが、回収率は一定値になるので、汚泥、生体試料の有機水銀の分析法として利用できると考える。

(第 31 回日本公衆衛生学会発表済)