

## 植物体試料のカドミウム分析上の留意点について

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	416
掲載ページ	p. 246-248
発行年月	1970年6月

## 植物体試料のカドミウム分析上の留意点について

串崎光男\*・菰田 肇\*

米、麦などのカドミウムを分析するばあい、原子吸光法による傾向が最近強くなっているが、従来、一般に行なわれてきたジチゾン抽出法を対照として、原子吸光法適用に当たった問題点を明らかにしようと考え、検討を行なった結果、カドミウムの分析に当たって二・三の留意点が明らかにされたので報告して参考に供したい。

### I. 実験結果と考察

#### 1. 試料の灰化前処理

湿式灰化 ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ )、乾式灰化 (温度制御装置付きシリカ内張り電気マッフル炉)、低温乾式灰化 (Tracerlab, LTA 600) の比較検討を行ない、その結果の一部を第1表に示した。乾式灰化は炉内の温度分布その他によりやや変動しやすく、湿式灰化、LTA 灰化に比べて幾分低い分析値を与えるとみられる。玄米、玄麦、稲わらとも、450°C 一夜放置の灰化では A. K. KLEIN & H. J. WICHMAN<sup>1)</sup> の指摘するような揮散損失はないが、玄米、玄麦では未灰化炭化物により、稲わらでは珪酸による吸着保持によって低い分析結果を与えるもので、その程度は前者で 10% 以下、後者では 50% 程度となっており、これは灰化条件、試料の大きさで影響をうけることは当然考えられるところであるが、稲わら

第1表 灰化法の比較 (風乾物中 Cd ppm)

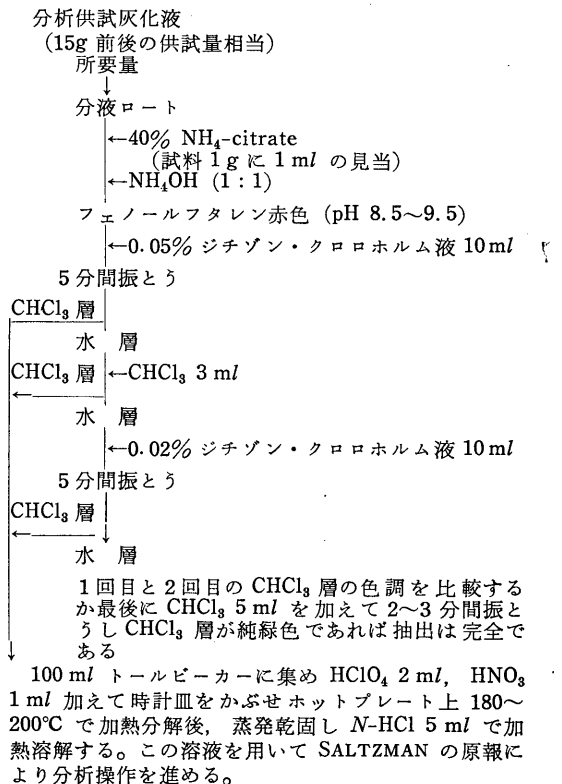
		乾 式 灰 化			低温乾式灰化 (LTA)
		湿式灰化	450°C	500°C	
玄米試料		0.567	0.508	0.528	0.567
		0.566	0.516	0.547	0.565
		0.552	0.538	0.560	0.558
			0.534		0.559 0.573
(1)	Mean	0.562	0.524	0.545	0.564
	S. D.	0.008	0.014	0.016	0.006
	C. V.	1.5	2.7	2.9	1.1
稲わら (Cd 施用)		40.5 38.2	20.9 21.9		40.7 38.6
	Mean	39.35	21.4		39.65

\* 農林省農技研化学部 昭和 44 年 10 月 7 日受理  
日本土壤肥科学雑誌 第 41 卷 第 6 号 (1970)

らでは湿式灰化または HF 処理が必須であり、励起  $\text{O}_2$  による分解 (LTA による) は玄米では湿式灰化と一致し、有効な灰化法とみられる。T. T. GORSUCH<sup>2)</sup> は  $\text{HNO}_3$  または  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  を加えて乾式灰化を行なったばあい、カドミウムの揮散損失が著しいことを述べているので、 $\text{NO}_3\text{-N}$  を多く含む植物体試料では灰化の際とくに注意する必要がある。

#### 2. ジチゾン抽出比色法 (SALTZMAN 法<sup>3)</sup>)

本法は  $\text{CN}^-$ 、酒石酸塩の存在する強アルカリ性条件で、ジチゾン-クロロホルム溶液によって抽出し比色するもので、多くの金属元素の共存にほとんど影響されず生体試料の分析法としてもすぐれた方法として認められている。カドミウムの含有量が低く多量の供試量を用いて抽出しなければ測定できないような試料については、SALTZMAN<sup>3)</sup>、森次<sup>4)</sup> らが指摘するように、Ca, Mg,  $\text{PO}_4$  の影響を抑えるために酒石酸カリソーダ溶液の添加量を増しても、なおカドミウムの抽出が著しく不十分なばあいのあることを知り (堤<sup>5)</sup> も同様の難点を指摘している)、種々検討した結果、二段抽出法と表示する第1図に示すような操作によりジチゾン溶液での抽出を一度行ない、この抽出液を分解してから SALTZMAN の原報に従うときは途中沈でん様混濁を生ずることが全く認め



第1図 二段抽出法の概要

第2表 Cd 回収率

試料	供試量 g	Cd 添加量 μg	Cd 定量値 μg	回収率 %
A. 二段抽出法 (25% Na-K-Tartrate 1 ml)				
玄米	(1)	13	0.68	98
	"	"	1.66	
	(2)	"	0.22	100
	"	"	1.0	
玄麦	(1)	10	0.50	101
	"	"	1.51	
	(2)	"	0.16	101
	"	"	1.17	
B. 直接抽出法 (25% Na-K-Tartrate 5 ml)				
玄米	(1)	1.5	0.70	99
	"	"	2.68	
	(2)	13	0.20	21
	"	"	0.52	
稲わら (Cd 施用)	0.044	—	1.72	101
	"	1.0	2.73	

第3表 二段抽出法による分析例(風乾物中 Cd ppm)

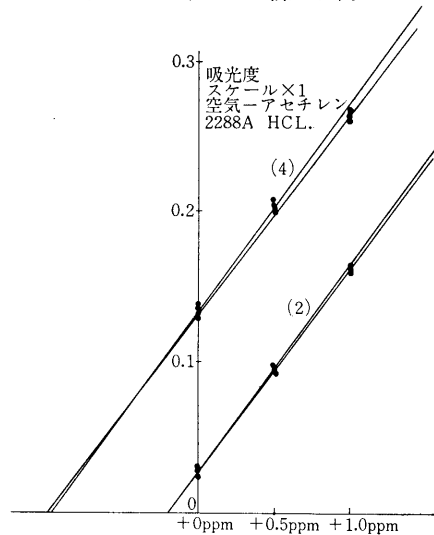
玄米 試料				玄麦 試料	
No. 6	0.053	No. 18	0.374	No. 3	0.086
	0.053		0.376		0.075
	M. 0.053	M. 0.375	M. 0.081		
" 7	0.027	" 19	0.263	" 4	0.223
	0.027		0.261		0.226
	M. 0.027	M. 0.262	M. 0.225		
" 8	0.017	" 21	0.191	" 5	0.019
	0.017		0.182		0.019
	M. 0.017	M. 0.187	M. 0.019		

られず常に定量的にカドミウムを回収しうるということがわかった。第2表は分解液に添加されたカドミウムの回収実験の結果で、第3表は本法による玄米、玄麦試料数点の duplicate 分析の結果で、きわめてよく一致し安定した分析値を与えることが認められよう。

3. 原子吸光法

日本公衆衛生協会カドミウム研究班の報告<sup>6)</sup>に示された分析法によれば、湿式灰化法で調製した試料溶液から、ジチゾン・クロロホルム溶液で抽出後、希酸中に逆抽出を行なってから原子吸光法による測定を行なう必要があるとしている。一方、標準添加法は適当なシステム化を確立すれば routine work に十分入り得ると期待でき、ことに湿式灰化法では測定溶液の液性を一定にすること

が困難であって、このようなばあいには原理的に有効な定量操作である。こうした観点から湿式灰化液の標準添加法による測定について検討したが、分析精度は直接検量線による測定に比べてすぐれているということではなく、むしろ吸光度の読みを直線に結んで外挿する段階でかなりの変動が生ずることを知った(第2図)。



試料	吸光度			風乾物中 ppm	直接検量線 から求めた ppm
	無添加	+0.5 ppm	+1.0 ppm		
(2) a	0.028	0.094	0.161	0.415	0.436
	0.027	0.095	0.164		
	0.026	0.095	0.162		
	0.026	0.094	0.163		
	0.028	0.096	0.163		
	0.029	0.096	0.164		
(4) a	0.132	0.205	0.268	2.01	2.09
	0.134	0.203	0.264		
	0.130	0.201	0.260		
	0.133	0.200	0.260		
	0.130	0.201	0.260		
	0.133	0.200	0.260		

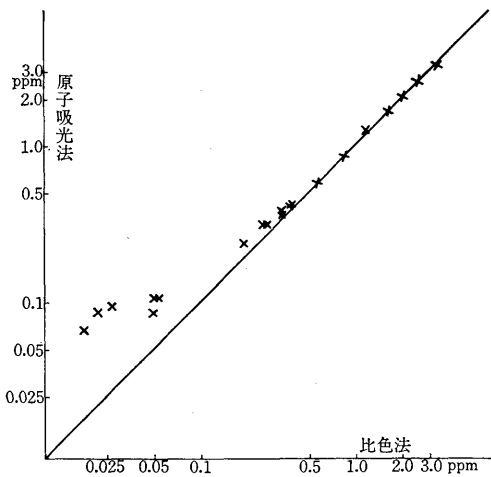
第2図 標準添加法による Cd 測定例

共存する酸、塩類の影響について検討したが、HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とも 1.0 N 以下では全く影響が見られず、K, Ca, Mg, P, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb は普通に玄米中に存在するとみられる数倍量までは全く影響がなく、W. T. ELWELL & J. A. F. GIDLEY<sup>7)</sup>が Si 以外の普通元素の共存は全く干渉しないと指摘しているところとはほぼ一致する。

分析法の検討に供した各種試料について、ジチゾン抽出による比色法と直接検量線による原子吸光法の分析結果を対比して第3図に示した。

II. 結 語

原子吸光法による、カドミウムの測定は PERKIN-



第 3 図 直接検量線による原子吸光法と比色法による Cd 分析結果の対比

	0.1 ppm 以下の群 (6 点)	0.1~1.0 ppm の群 (9 点)	1.0 ppm 以上の群 (5 点)
原子吸光法 a	0.092 ppm	0.433 ppm	2.18 ppm
比色法 b	0.0365 "	0.393 "	2.15 "
a/b	2.52	1.10	1.01

ELMER 303 型原子吸光光度計と DCR 1 (Digital Concentration Read out) の組み合わせによって行なったが、吸光度の変動は解説書の基準値に比べ若干高いばあいがあり慎重な分析操作が必要とされる。湿式灰化法でそれほどの困難なしに灰化できる 15~20 g の玄米、玄

麦を用い分解液を 25 ml 容として分析することを前提にすれば、非汚染試料で予期される 0.1 ppm 以下の試料は比色法または溶媒抽出後に原子吸光法を行なう方法によらなければならない。0.1~1.0 ppm の試料では平均 10% ほど原子吸光法では高くでるが、0.5 ppm 以上では両法の分析値はほとんど全く一致する。したがってカドミウムに汚染されている試料では適切な試料処理によって測定溶液を作製し、直接検量線法により原子吸光法で測定しても著しい誤差を生ずると考える必要はないであろう。最も留意すべきことは試料溶液の調製と検量線の変動を十分慎重に把握すること、測器の状態を正しく保持して測定を行なうことである。なお本実験は農技研化学部長石沢修一博士の示唆により実施したものであり、試料の灰化に一部便宜を与えられた日製産業株式会社の関係者に謝意を表する。

#### 文 献

- 1) KLEIN, A. K. and WICHMAN, H. J. : *J. A. O. A. C.*, 28, 257 (1945)
- 2) GORSUCH, T. T. : *Analyst*, 84, 135 (1959)
- 3) SALTZMAN, B. E. : *Anal. Chem.*, 25, 493 (1953)
- 4) 森次益三 : 分析化学, 13, 64 (1964)
- 5) 堤 忠一 : 私信による
- 6) カドミウム等微量重金属による環境汚染に関する研究 : 財団法人日本公衆衛生協会 (1969. 4)
- 7) ELWELL, W. T. & GIDLEY, J. A. F. : *Atomic Absorption Spectrophotometry*, p. 95 (1961), Pergamon press, London.