

底質の強熱減量分析での温度の影響

佐藤 善徳・長 沢 トシ子

(日本海区水産研究所)

漁場環境調査における底質分析にはいろいろあるが、COD などわずらわしい操作が必要であったり、CHN コーダーのような特殊な分析装置を用いるものが多い。この中で、強熱減量の分析は操作も簡単であり、有機物含量の指標としてよく用いられているが、その値の持つ意味合いや再現性などの問題が以前より指摘されている分析法でもある。ところが、この分析法について分析条件を是正する報告が1987年に2つ出されたので、これらの報告などを参考にして、この分析における分析条件、特に温度の影響について検討を加えてみる。

1. 強熱減量の分析条件

強熱減量は極く単純な分析であるが、その分析(強熱)条件は必ずしも統一されていない。市販の分析手引書で代表的な条件を見てみると、「農芸化学実験書」(京大農芸化学教室1974)は600~900℃で恒量まで、「水質汚濁調査指針」(日本水産資源保護協会1980)では1回700~900℃で2時間とし、恒量まで繰り返す、「底質調査方法とその解説」(環境庁水質保全局1985)では600±25℃で恒量まで(通常2時間)、「湖水・海水の分析」(小山ら1972)では500~600℃で恒量までとなっている。これらは全て強熱時間を恒量までと指定しているが、多数の試料処理に追われる現場では現実的でなく、分析者が個々に時間を設定して1回の強熱で分析を終了しているのが普通であろう。このほかに研究者が独自に設定している条件がある。例えば、浜田ら(1963, 1966)は500~600℃で6時間と設定している。DEAN(1974)は550℃で1時間、さらに同一試料を1000℃で1時間再強熱し、前者の値を有機物、後者を炭酸塩によるものとしている。また、鎌田ら(1978)はDEANの方法をとっているが2回目の強熱温度は850℃としている。一方、松本(1981)は²¹⁰Pbによる底質の堆積速度を測定する際、有機物を灰化するため450℃で3時間強熱している。比較的最近の日本水研で見ると、輿石ら(1985, 1986)は600℃で2~3時間、楡山ら(1987)は800℃で1時間、池原ら(1987, 1988)は550℃で1~2時間、野口ら(1989)は550℃で6時間としている。

底質の強熱減量の分析にこのようにいろいろな条件があるのは、試料に含まれる無機の炭酸塩、炭酸カルシウム(貝殻など)が高温で分解し、プラスの誤差となることがかなり以前から指摘されているからである。問題になる炭酸カルシウム(CaCO₃カルサイト)にはよく性質の似た炭酸マグネシウムカルシウム(CaMg(CO₃)₂ドロマイト)、炭酸マグネシウム(MgCO₃マグネサイト)があり混在している。それぞれの熱分解温度を化学便覧(日本化学会1984)で見るとカルサイトは900℃、ドロマイトは730~760℃、マグネサイトは600℃である。そのため各研究者がそれらの分解を防止し有機物は分解させるとして温度を450~600℃に設定しているからであるが、その明確な根拠を示

示しているものは DEAN, 鎌田らを除くとほとんどないとともに, 分析条件そのものを検討しなおすといった研究もほとんど実施されていない. これは, 問題が余りにも常識的 (?) 過ぎたということ, 分析法のチェックは手間暇がかかること, さらに, 有機物量の指標として COD 同様ばくぜんとした値であり信頼性が乏しく, 底質分析に元素分析計が導入されこの分析に対する研究者の関心が薄れていたことなどが原因であると思われる.

2. 提起された2つの分析条件とその検討

1987年になって分析条件を是正する実験結果を桑原 (1987) と佐藤ら (1987) が相次いで報告した. 2つの報告は共に, 炭酸カルシウム (試薬) やそれが主成分である試料 (前者はサンゴ片, 後者は貝殻片) が600℃を超えると分解を開始することを示し (図1), 従来の強熱条件ではプラスの誤差が出ることを改めて示している. 図1で貝殻が数%分解しているのは含まれるコンキオリンのような硬蛋白質の分解によるものと考えられる. これをうけて, 桑原は底質試料の強熱前後の COD 変化から強熱温度を500℃に下げて, 少なくとも2時間程度強熱すれば十分であろうと結論づけている. 一方, 佐藤らは種々の有機物試料 (カツオブシなど) の分解実験から強熱温度を550℃にするのが適当だとし, その温度で底質試料が恒量に達するためには6時間必要だと結論している. さらに, その強熱減量値と有機物量の指標である COD, 全窒素量の間には高い相関関係があり, 逆に全炭素量とは全く関係がなくなるとしている (図2).

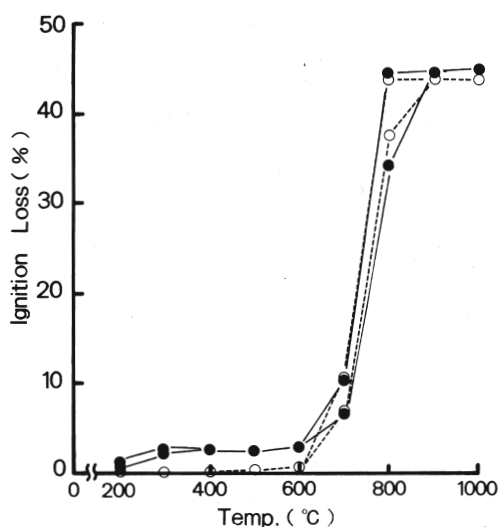


図1. 炭酸カルシウムと貝殻の強熱温度変化に伴う減量
 ○: CaCO₃ (特級試薬), ●: 貝殻 (アサリ)
 同一試薬を各温度で1時間強熱 (佐藤ら (1987) 図1を改変)

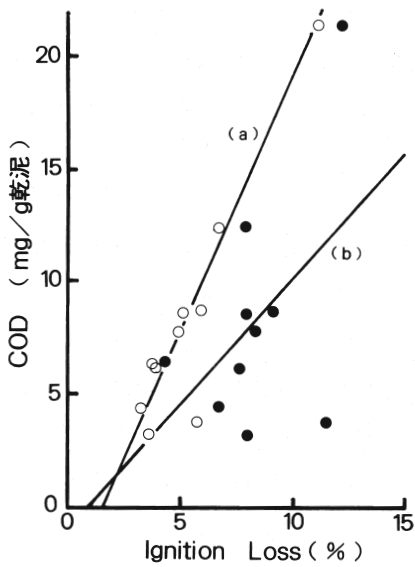


図2-1. CODとの関係

- (a): IL550値との回帰直線 $COD = 2.31 \times IL_{550} - 3.94$
 相関係数 $r = 0.9224$
 (b): IL700値との回帰直線 $COD = 1.16 \times IL_{700} - 1.33$
 相関係数 $r = 0.4748$

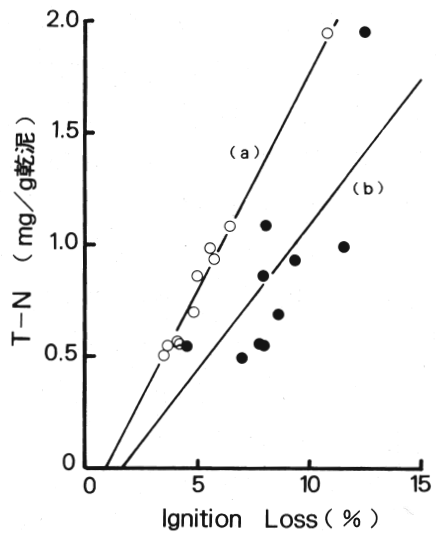


図2-2. 全窒素量との関係

- (a): IL550値との回帰直線 $T-N = 0.20 \times IL_{550} - 3.21$
 相関係数 $r = 0.9931$
 (b): IL700値との回帰直線 $T-N = 1.15 \times IL_{700} - 0.38$
 相関係数 $r = 0.7555$

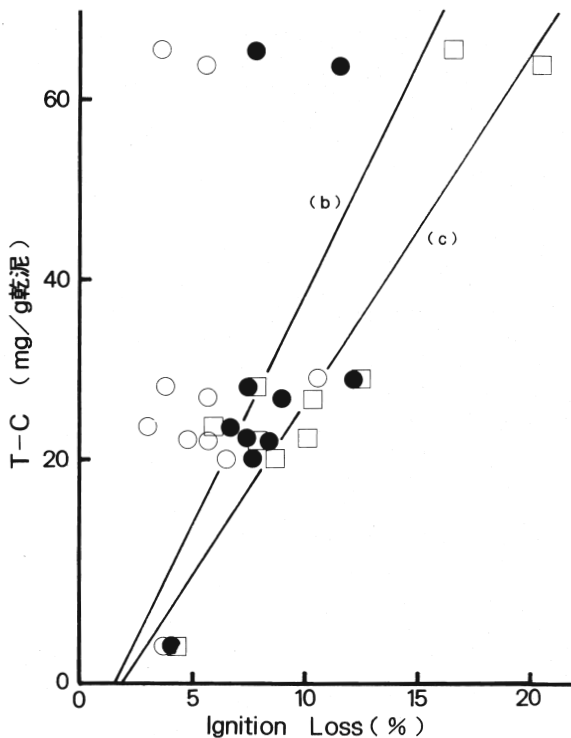


図2-3. 全炭素量との関係

- IL550値との相関係数 $r = 0.0113$
 (b): IL700値との回帰直線 $T-C = 4.66 \times IL_{700} - 8.60$
 相関係数 $r = 0.5340$
 (c): IL900値との回帰直線 $T-C = 3.71 \times IL_{900} - 8.69$
 相関係数 $r = 0.9293$

図2. 強熱減量とCOD, 全窒素量と全炭素量の関係

- : 550℃ 6時間の強熱減量 (IL550値)
 ●: 700℃ 2時間の強熱減量 (IL700値)
 □: 900℃ 1時間の強熱減量 (IL900値)
 (佐藤ら (1987) 図12, 13, 14を改変)

ここで提案された2つの強熱条件を検討してみる。

この分析の逆の考え方である食品の灰分量分析での強熱温度は550℃前後となっており（分析化学便覧1981）、500℃と550℃ではそれ程大きな違いではないと思われるが、強熱時間に関しては「少なくとも2時間」と「6時間」であり、「少なくとも」となっているがその差は大きい。これは、桑原の実験に用いた試料 COD が0.6～3.5mg/g であるのに対し、佐藤らの3.2～21.6mg/g で明らかに有機物が多く、この差が影響しているものと考えられる。佐藤らの550℃での底質試料の分解実験でも COD の低い試料では3時間程度でほぼ恒量になっており、桑原の結果とほぼ一致する。ここでの1時間のずれは桑原が「連続強熱の値の方が1時間の強熱を繰り返すより高くなる」と指摘しており、その効果であると考えられる。強熱温度が低くなると有機物の分解には想像以上に時間がかかるようであり、桑原が COD のより高い試料を用いていけば、強熱時間はもっと長くなったものと推定され、また、温度もできるだけ高い方がよいと考えられる。したがって、有機物量がわからない海底泥を分析する場合、500℃ 2時間で十分とは決していえず、特に内湾や養殖施設の近傍など有機物の蓄積が見られるような試料の場合ではかなり過少評価になるものと思われる。また、鎌田らは550℃ 1時間という条件をとるにあたって、比較のため550℃ 6時間での分析も行い、全ての試料で6時間の方が値が高くなった結果を示している（表1）。鎌田らはこのことを「さらに減量するのは、炭酸塩か粘土の焼却による減量を考えねばならない」としているが、試料が泥干潟のものであり強熱減量値も高く多くの有機物を含んでいると考えられ、有機物の不完全分解の結果と考えるべきであろう。しかし、1時間と6時間の値の差が6%を越えている例があり、長時間の強熱で有機物以外の分解が起こっている可能性は否定できない。しかし、図2に示されたように550℃ 6時間の強熱減量値は COD や全窒素量と高い相関関係をもっており、有効な有機物の指標値になっていると考えて良く、現段階では強熱条件は550℃ 6時間とした方がよいと考えられる。

表1. DEAN法と550℃ 6時間の強熱減量の比較
(鎌田ら (1978) 表2を改変)

sample	① 550℃ 1hr. 強熱	② 850℃ 1hr. 強熱	③ ①+②	④ 550℃ 6hrs. 強熱	③-④	④-①
1 A	6.93	6.40	13.33	10.35	2.98	3.42
B	10.29	1.77	12.06	11.64	0.42	1.35
3 A	9.90	1.81	11.71	10.56	1.15	0.66
B	7.22	4.12	11.34	10.22	1.12	3.00
5 B	10.69	1.92	12.61	11.70	0.91	1.01
7 A	10.28	2.20	12.48	12.02	0.46	1.74
B	10.23	1.99	12.22	10.87	1.35	0.64
9 A	6.75	5.60	12.35	13.06	-0.71	6.31
B	10.08	1.42	11.50	12.66	-1.16	2.58
11A	9.83	2.79	12.62	15.08	-2.46	5.25
B	9.43	2.45	11.88	15.49	-3.61	6.06
13	2.32	2.75	5.07	5.63	-0.56	3.31
15	0.86	0.81	1.67	1.98	-0.31	1.12

3. 新たな問題点

底質の強熱減量の有機物量指標としての適正な分析条件に関しては、現段階では一応の結論は出たと考えられる。しかし、DEAN 法や水質汚濁調査指針法などの整合性に関して問題が生じてきた。それは550℃ 6 時間で分析した値と900～1000℃ 2 時間で値の差が大き過ぎてうまく説明できないということである。現在、このことについて検証実験を実施しているが、まだ結論を得ていない。ここでその問題と解決の見通しについて述べる。

実験は強熱減量を550℃ 6 時間、900℃ 1 時間の2つの条件で求め、その強熱した前後の試料の全炭素、全水素、全窒素量を CHN コーダー（柳本 MT-5 型）で求め、それぞれの値を比較検討した。実験に用いた試料は新潟県北部の山北町地先の水深30～50m で採取し、凍結乾燥後粉碎し、秤量時の誤差を防ぐため目合い0.25mm のフルイを通した。また、CHN コーダーの分析は酸素ガスを流し試料を950℃で分解する通常の条件で行った。

以下文中では550℃ 6 時間の強熱を IL₅₅₀、同様に IL₉₀₀、また、それぞれの条件での強熱減量値は IL₅₅₀値、IL₉₀₀値と表す。

表2に強熱減量と全炭素、全水素、全窒素の分析結果を示した。強熱減量を見ると値は低いが、IL₅₅₀はIL₉₀₀値より1.2～2.3%小さくなっている。また、CHN コーダーによる分析値も全体に低く、IL₅₅₀後では窒素が、IL₉₀₀後は全てが値が低過ぎるため分析精度以下の値になった（分析した試料中の絶対量が少ない）。ここで強熱減量のIL₅₅₀値は前述したように有機物の分解による値であり、IL₉₀₀値は炭酸カルシウムの分解がプラスされた値となる。したがって、IL₉₀₀値とIL₅₅₀値の差は炭酸カルシウムの分解によって生じた差となる。これは550℃での強熱時間は違っているが、DEAN 法の考え方と同じである。ここで生じている炭酸カルシウムの熱分解は



であり、炭酸ガスの放出で減量は44%（ $\text{CO}_2 : \text{CaCO}_3 = 44 : 100$ ）起こることになる。これを試料Aの結果から逆算してみると、IL₉₀₀値とIL₅₅₀値の差は（4.32-6.57=）2.25%（22.5mg/g）であるから、計算される炭酸カルシウムの量は（22.5÷0.44=）51.1mg/gとなる。また、炭酸カルシウムには12%（ $\text{C} : \text{CaCO}_3 = 12 : 100$ ）の炭素が含まれているから、それに由来する炭素量は（51.1×0.12=）6.1mg/gということになる。以下同様に他の試料についても計算すると表3のようになり、2～5%（重量）もの貝殻が含まれ、炭素量は3～6 mg/gという結果になる。この炭素量を全炭素量の分析結果と比較すると、B、C、Dでは計算で求めた量は検出された量より大きく、Aでは50%が貝殻由来となる。逆に全炭素量の分析結果からみると、Aでは未加熱とIL₅₅₀後の差（11.64-0.39=）11.25mg/gが有機物の炭素で、IL₅₅₀後に検出した0.39mg/gが炭酸カルシウム由来となる。したがって、炭酸カルシウムの量は（0.39÷0.12=）3.3mg/gと計算され、これによる重量減は（3.3×0.44=）1.5mg/g（0.15%）となる。同様に他の試料でも計算すると表4となり、含まれていた貝殻は1.8～3.3mg/g、それによる重量減はたかだか0.1%程度にしかならない。つまり強熱減量からの計算は、多少の誤差を考えても現実と全く合致しないということになる。したがって、温度を550℃から900℃に上

とによって炭酸カルシウム以外の物質による大きな減量が生じていることになる。これが有機物とすれば問題であるが、これほど大きく減量するほど有機物が未分解で残る可能性は少ない。

表 2. 強熱減量と全炭素, 全水素, 全窒素の分析結果 (—: 分析精度外)

	550°C 6hrs. 強熱	900°C 1hr. 強熱	未加熱	550°C 6hrs. 強熱後	900°C 1hr.O ₃ 強熱後
A	4.32%	6.57%	C 11.64mg/g	0.39mg/g	—
			H 2.10	2.25	—
			N 0.98	—	—
B	1.65	2.85	C 1.85	0.22	—
			H 1.68	1.40	—
			N 0.23	—	—
C	1.94	3.26	C 2.73	0.26	—
			H 1.46	1.50	—
			N 0.31	—	—
D	2.45	4.02	C 4.02	0.26	—
			H 1.94	1.71	—
			N 0.40	—	—

表 3. 強熱減量から計算で求めた炭酸カルシウムと炭素の量

	強熱減量 の差	計算される CaCO ₃ 量	計算された CaCO ₃ 由来のC量	CHN分析による 全C量
A	2.25%	51.1mg/g	6.1mg/g	11.64mg/g
B	1.20	24.3	2.9	1.85
C	1.32	30.0	3.6	2.73
D	1.57	35.7	4.3	4.02

表 4. 全炭素量分析から求めた炭酸カルシウム量とそれによる減量

試料	550°C 6hrs. 強熱後	計算される CaCO ₃ 量	計算された CaCO ₃ による減量
A	0.39mg/g	3.3mg/g	0.15%
B	0.22	1.8	0.08
C	0.26	2.2	0.10
D	0.26	2.2	0.10

この疑問を解決するために現在実験を継続しているが、その手がかりとして全水素量の変化がある。全水素量は表2を見ると IL₅₅₀後でも強熱前とほぼ同じ値（A、Cの逆転は誤差範囲）であり、明らかに IL₅₅₀後に水素を含む物質が存在していたことになる。これが何であるか不明だが、仮にそれが水（H₂O）であったとしてその量を計算

してみると、Aでは（2.14×2÷18=）19.5mg/gとなり、他の試料での計算結果とともに表5に示した。この水が IL₉₀₀で逸散（減量）したとして、全炭素分析結果から計算した炭酸カルシウムによる減量と合わせるとAでは2.1%となり、他の試料と同様 IL₅₅₀値と IL₉₀₀値の差とほぼ一致する結果となる。この計算で示したように水の動きで説明がつけば問題は一挙に解決する。このことについて、船引（1971）は温度を明記していないが、土壌中の水には非常な高温で出てくる化学的結合水があるとしている。また、DEANは「粘土は550～1000℃で加熱されるまで動かない5%以下の結晶構造の水酸基を持っている」と文献を引用しているが、その出典としている文献が記載もれとなっており詳細がわからない。このようなことから、試料中には IL₅₅₀で変化せず IL₉₀₀で放出される水（水酸基）が存在する可能性が非常に強いと考えられる。しかし、このことを実験で実際に検証することは実験温度が550～1000℃であるため非常に難しい。

表5. 全水素分析から求めた水の量

	550℃6hrs. 強熱後	計算される H ₂ O量
A	2.25mg/g	19.5mg/g
B	1.40	12.1
C	1.50	13.2
D	1.71	15.0

4. 強熱減量の今後

底質の有機物の定量は分析操作が煩わしかったり、特別な装置、機器を必要とするものが多く、なかなか着手しにくいものである。その点、強熱減量は至極簡単な分析法であるが、COD同様その持つ意味合いが漠然としており定量的な解析には使いにくいことや、データに信頼性が無いとしてあまり顧みられなかった。しかし、強熱温度を低くし、時間を長く設定すれば有機物量の有効な指標になることには間違いなく、漁場の底質診断には十分活用できるであろう。また、図2に示されたような高い相関関係がさらに多数のデータから立証されれば、他の分析値をかなり正確に推測することができ補完データとして活用できる。さらに、海域によって成立している環境が違っており、これらの指標間の回帰直線の傾きや切片に差があるものと考えられるが、その値の持つ意味などがわかれば、底質環境の解明に大いに役立つものと考えている。

文 献

DEAN, W. E (1974) Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition : comparison with other methods. *J. Sed. Petro.* **44**(1), 242-248.

船引信吾 (1971) 土壌. 朝倉書店, 東京, 67.

浜田七郎・浜田律子 (1963) 東海黄海の底土に関する研究. 西海水研報告, 28, 50-55.

- 檜山義明・永原正信・長沢トシ子（1987） 信濃川・阿賀野川河口周辺海域における底泥の全炭素量と全窒素量. 日水研報告, (37), 27-37.
- 池原宏二・檜山義明・永原正信・長沢トシ子（1987） 砂泥域におけるクルマエビの生態と環境特性-Ⅱ. 大規模砂泥域開発調査事業（日本海海域）昭和61年度調査報告書, 日水研, 149-163.
- 池原宏二・檜山義明・長沢トシ子（1988） 砂泥域におけるクルマエビの生態と環境特性-Ⅲ. 大規模砂泥域開発調査事業（日本海海域）昭和62年度調査報告書, 日水研, 157-172.
- 鎌田泰彦・西岡幸一・木寺久美子（1978） 長崎県諫早湾の干潟堆積物の強熱減量その1. 長崎大学教育学部自然科学研究報告, (29), 81-90.
- 環境庁水質保全局（1985） 底質調査方法とその解説, 丸善, 東京, 50.
- 奥石裕一・野口昌之・広田祐一・長沼典子（1986） 放流初期生態から見たヒラメ人工種苗の好適添加条件. 近海漁業資源の家魚化システムの開発に関する総合研究プログレス レポート ヒラメ・カレイ(2), 西海水研, 11-24.
- 奥石裕一・野口昌之・田中邦三（1985） 外海性砂浜域におけるヒラメ幼稚仔の分布と成長. 近海漁業資源の家魚化システムの開発に関する総合研究プログレス レポート ヒラメ・カレイ(1), 西海水研, 11-23.
- 小山忠二郎・半田暢彦・杉村行勇（1972） 湖水・海水の分析, 講談社, 東京, 154-155.
- 桑原 連（1987） 浅海堆積物における強熱減量測定法の検討. 水産増殖, 35(1), 61-67.
- 京都大学農学部農芸化学教室（1974） 農芸化学実験書（新改版）. 第1巻, 産業図書, 東京, 242.
- 松本英二（1981） 堆積年代測定法(1):鉛-210法. 地質ニュース, 320, 47-51.
- 日本分析化学会（1981） 分析化学便覧（改訂3版）, 丸善, 東京, 1218.
- 日本化学会（1988） 化学便覧（改訂3版）基礎編Ⅰ, 丸善, 東京, 116.
- 日本水産資源保護協会（1980） 水質汚濁調査指針（新編）, 恒星社厚生閣, 東京, 242.
- 野口昌之・小林時正・藤井徹生・佐藤善徳・広田祐一・奥石裕一（1989） 消波施設周辺域の環境特性とヒラメ稚魚の分布生態-Ⅰ. 大規模砂泥域開発調査事業（日本海海域）昭和63年度調査報告書, 日水研, 89-105.
- 佐藤善徳・捧 一夫・木全裕昭（1987） 浅海の底質の強熱減量測定法の改善. 東海水研報告, (123), 1-13.

[質疑応答]

- 大津（富山水試） 結晶水に関して, 岩石・鉱物等で影響の出る可能性は考えられるか.
- 佐藤（日水研） 十分に考えられる. 一次鉱物の石英や長石が結晶水を持っているとは考えられないが, 二次鉱物, 非粘土粒子が持っている可能性は高い. しかし, 定量するのは難しいと思う.