

土壌中のヒ素、鉛溶出量の簡易迅速分析方法の検討

須江 まゆ*1・森川 純*1・野田 兼司*1・山本 達生*2

A Study of Simple and Rapid Analysis Method of Arsenic and Lead Elution Amount in Soil

Mayu SUE, Jun MORIKAWA, Kenji NODA, Tatuo YAMAMOTO

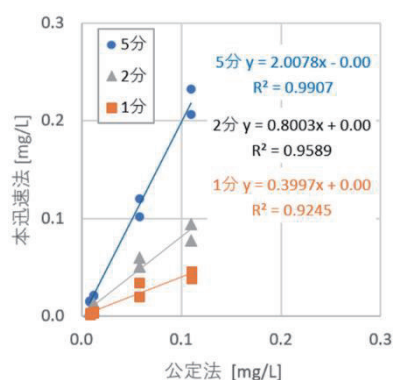


図-1 迅速法と公定法の関係(ヒ素)

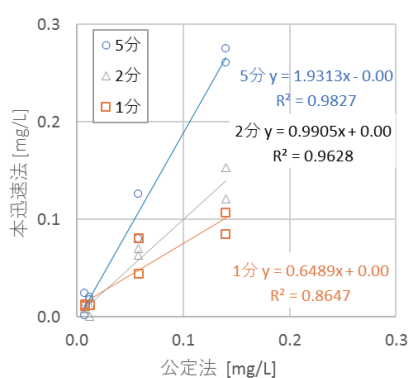


図-2 迅速法と公定法の関係(鉛)

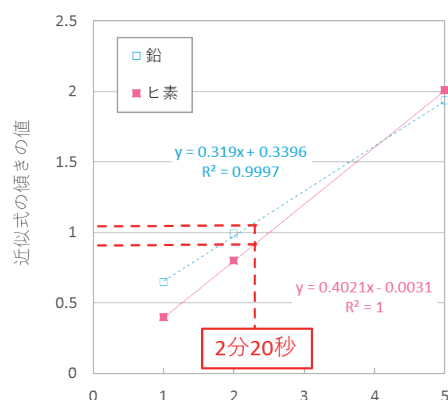


図-3 マイクロ波照射時間の算定

研究の目的

現在、土壌中の重金属濃度は、環境省告示第 18 号(以下、公定法とする)で定められた方法で分析を行い、土壌汚染対策法で定められた土壌溶出量基準への適合性で汚染の有無を判断している。汚染の有無を判断したい土壌を、採取した現地(試料採取した現地)にて公定法で分析する場合、使用する分析機器や設置環境の整備に高額なコストがかかる等の課題がある。そのため、採取した現地で採取した土壌試料の分析は分析機関へ依頼する場合がほとんどであり、含水比の高い土壌試料(泥水状)の場合は、汚染の有無を判断するまでに 1 週間程度の期間を要する。そのため、処理後土壌の仮置場の確保や、管理手間による事業費の増大が課題となる。そこで、泥水を対象とした場合でも、採取した現地にて短時間でヒ素と鉛の溶出量が環境基準に適合しているか判断可能な簡易本迅速法(以下、本迅速法とする)の検討を行った。

技術の説明

- ①土壌試料を試料調整の工程で泥水状とすることで、試料調整の大幅な時間短縮が可能。
- ②マイクロ波照射による溶出促進により、6 時間の操作時間を約 2.5 分に短縮可能。
- ③溶出液中の重金属をキレート錯体とし、蛍光 X 線分析装置で分析することで、採取した現地で分析が可能。

主な結論

採取した現地にて全工程 1.5 時間程度で公定法による土壌溶出濃度とほぼ同値となる溶出濃度が得られることが分かった。本迅速法は、汚染土壌の調査や浄化処理等の対策工事等でも適用可能であると考えられる。

なお、実際の採取した現地で適用する際は、試料の土質や地質の状況によって溶出傾向が異なることが推察される。そのため、現場毎に代表的な試料を用いてマイクロ波抽出時間について、最適時間の予備実験を行う必要があると考えられる。

* 1 本店 技術研究所

* 2 本店 土木事業本部 土木技術部

土壌中のヒ素，鉛溶出量の簡易迅速分析方法の検討

須 江 ま ゆ^{*1} 森 川 純^{*1}
野 田 兼 司^{*1} 山 本 達 生^{*2}

要 旨

現在，工事現場で土壌中の重金属汚染の有無を迅速に判断したい場合，現地で公定法による分析をすることになるが，使用する分析機器や設置環境の整備に高額なコストがかかる等の課題がある．そこで，ヒ素，鉛の溶出量を対象とした簡易迅速分析方法について公定法との比較検証を行い，ほぼ同値となる値が得られることがわかった．簡易迅速分析方法は，以下の3つの特徴がある．①土壌試料を試料調整の工程で泥水状とすることで，試料調整の大幅な時間短縮が可能．②マイクロ波照射による溶出促進により，6時間の操作時間を約2.5分に短縮可能．③検液中の重金属をキレート物質により錯体とし，蛍光X線分析装置で分析することで，採取した現地で分析が可能．

キーワード 土壌汚染／重金属／簡易分析／泥水／溶出量

目 次

- | | |
|---------------|--------------------|
| 1. はじめに | 4. マイクロ波による試験結果と考察 |
| 2. 簡易迅速分析法の概要 | 5. おわりに |
| 3. 試料調整と予備試験 | |

A STUDY OF SIMPLE AND RAPID ANALYSIS METHOD OF ARSENIC AND LEAD ELUTION AMOUNT IN SOIL

Mayu SUE
Kenji NODA

Jun MORIKAWA
Tatuo YAMAMOTO

Synopsis:

When it is desired to quickly judge the presence or absence of heavy metal contamination in the soil at the construction site, it is analyzed by the official law at the site. However, there are problems such as costly maintenance of analysis equipment and installation environment. Therefore, a simple rapid analysis method for arsenic and lead elution was examined. As a result of the comparison with the official law, it turned out that it was almost the same value. A simple and rapid analysis method has the following three features. ① Make soil sample muddy. This makes it possible to shorten the time required for specimen adjustment. ② Promote dissolution by microwave irradiation. This makes it possible to shorten the time. ③ Heavy metals are complexed with chelating substances and analyzed with a fluorescent X-ray analyzer. As a result, it is possible to analyze on the collected site.

* 1 本店 技術研究所

* 2 本店 土木事業本部 土木技術部

1. はじめに

現在、土壌中の重金属溶出濃度は、環境省告示 第18号(以下、公定法とする)で定められた方法で分析を行い、土壌汚染対策法で定められた土壌溶出量基準への適合性で汚染の有無を判断している。汚染の有無を判断したい土壌を、採取した現地にて公定法で分析する場合、使用する分析機器や設置環境の整備に高額なコストがかかる。さらに、分析機器の操作に高度なスキルを要することから専門的な知識を持ったオペレーターの配置が必要となる。このような状況を鑑み、採取した土壌試料の分析は分析機関へ依頼する場合がほとんどであり、汚染の有無を判断するまでに1週間程度の期間を要する。そのため、土壌汚染対策工事に伴う掘削土や浄化土の仮置場の確保や、管理に係る事業費の増大が課題となる。

東京都では、これらの課題解決のため、迅速分析技術を複数選定^りしているが、試料の均質化や粒度調整(2mm以下にふるい分け)の試料調整のために、「風乾」と称する前処理が分析工程に含まれている。「風乾」は、重金属溶出量に影響を与えないよう、加熱をせず常温下で行う土壌試料の乾燥操作である。このため、自然含水状態の土壌試料で通常2日程度、泥水化している場合はさらに長期間の前処理期間が必要となる。そこで、含水比の高い土壌試料(泥水状)を対象とした場合でも、採取した現地にて短時間でヒ素と鉛の溶出量が環境基準に適合しているか判断可能な簡易迅速法(以下、本迅速法とする)の検討を行った。

2. 簡易迅速分析法の概要

図-1に公定法と本迅速法のフローを示す。フローは(1)試料調整、(2)溶出操作、(3)分析の3工程に大別される。本迅速法は、風乾の省略、マイクロ波による溶出促進による時間短縮および蛍光X線分析法の適用により採取した現地での分析が可能な方法とした。

なお、溶出の促進方法として、マイクロ波の他に超音波による方法を事前に検討した。本迅速法と公定法の比較検証は、それぞれ分析した溶出濃度の比較により行った。

以下に、工程ごとの本迅速法の概要を記載する。

(1) 試料調整

公定法では、土壌試料の風乾、粉碎、ふるい操作により、礫(2.0mm以上)の除去と土壌の均質化を図る試料調整を行う。本迅速法では、土水比 1:10 程度に泥水化してふるい分けすることにより、礫の除去と均質化に必要な時間の大幅な短縮が図れる試料調整方法とした。

(2) 溶出操作

公定法では、試料調整した土壌に対し、質量比で 1:10 となるように加水し、6時間振とうさせて重金属の溶出操作を行う。本迅速法では溶出時間の短縮のため、マイクロ波を利用して溶出促進を図る溶出操作とした。マイクロ

波照射後は冷却し、蒸発した水分と同量の水を加水した。その後、メンブレンフィルター(0.45 μm)でろ過して検液を作成した。

(3) 分析

公定法では、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)や原子吸光分析法が採用されている。この公定法で用いられている測定装置は振動に弱く、可燃性ガス等を使用することから、空調や換気等の付帯設備を完備する必要があり、イニシャルコストやランニングコストが高いなどデメリットが多い。そこで、本迅速法では蛍光X線分析装置を検出機器として用いる蛍光X線法を適用した。

蛍光X線分析装置は、ユニットハウス内の事務机に簡単に設置でき、化学分析の専門的な知識がない作業員でも操作が可能である。さらに、多元素同時分析が可能であることから、業務効率向上に寄与できると考えた。

蛍光X線法を適用する場合の溶出液の処理方法について説明する。蛍光X線分析装置の測定対象は個体となる。そのため、本迅速法では前述(2)溶出操作で作成した、溶出液にキレート剤を添加し、液中に存在する重金属をキレート錯体とし、沈殿させる。その沈殿物中のキレート錯体をろ過によりろ紙上に捕捉し、エネルギー分散型の蛍光X線分析装置 OURSTEX120(アワーズテック社製)で分析することで重金属を検出する手順とした。

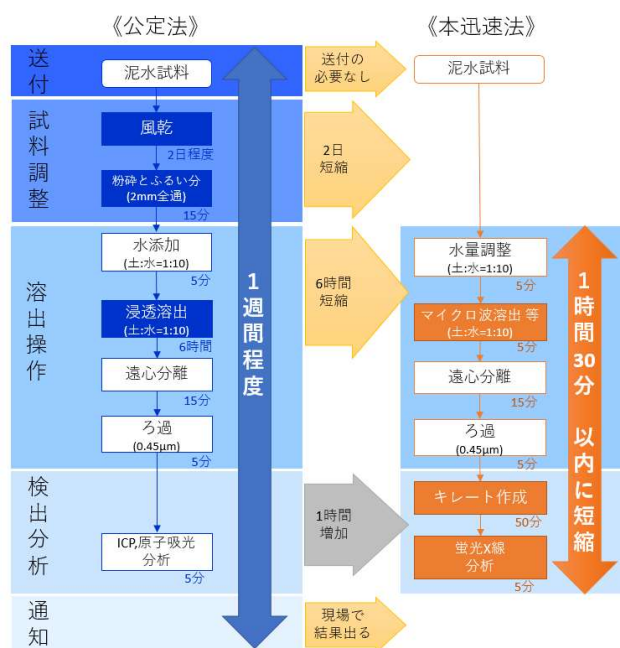


図-1 公定法と本迅速法のフローの比較

3. 試料調整と予備試験

3.1 試料調整

比較検証試験に使用した土壌は、現場より採取した上総層群土丹層の粘性土を用いた。均質性を確認するため土壌から3試料(表-1 ①～③)を採取し、ヒ素と鉛の溶出量を公定法に準じて分析した結果を表-1に示す。3試料の砒素・鉛濃度はヒ素 0.001 mg/L、鉛 0.005 mg/L であった。また、pH は弱酸性を示し、酸化還元電位は酸化状態であった。pH が低いことから砒素の溶出が抑制されている可能性が考えられたため、①～③の試料を等量混合し、水酸化ナトリウム溶液で pH をアルカリ性(pH9.0)にしてから溶出操作を行った。その結果を表-2 に示す。pH をアルカリ性にして溶出させた結果でも、砒素・鉛の溶出量結果に大きな変化がなかったことから、試験に用いる模擬汚染土壌の砒素・鉛の所定濃度への調整は、試薬を添加して行う方法とした。

試薬は三酸化二ヒ素(As_2O_3)及び硝酸鉛($Pb(NO_3)_2$)を用いた。調整は各試薬を別々に水で溶解させた後、土壌に各水溶液を添加攪拌し、風乾させた。その後、再度加水して泥水状とし、公定法で分析した溶出濃度が 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 mg/L 程度となるように調整した。目標濃度に対する調整結果を表-3 に示す。

表-1 試料の初期濃度

試験項目	単位	①	②	③
pH	-	5.5	5.2	5.2
EC	mS/m	101.0	104.0	93.5
温度	℃	23	23	24
ORP	mV	540	548	556
As	mg/L	0.0006	0.0004	0.0004
Pb	mg/L	0.0001	0.0003	0.0001

表-2 pH 調整 (アルカリ性) 後の初期値

試験項目	単位	混合
pH	-	7.4
EC	mS/m	127
温度	℃	23
ORP	mV	515
As	mg/L	0.0008
Pb	mg/L	0.0003

表-3 目標濃度に対する調整結果

目標濃度	As (mg/L)	Pb (mg/L)	pH (-)	EC (mS/m)
0.0005 mg/L	0.0083	0.0074	4.88	122
0.001mg/L	0.012	0.012	4.80	119
0.05mg/L	0.058	0.058	4.75	118
0.01mg/L	0.11	0.14	4.74	118

3.2 超音波による溶出操作の予備試験

試験は各濃度に調整した風乾試料を 1000 mL ポリ瓶 (アイボーイ広口瓶) に 20 g 計量後、超純水 (抵抗値 18 MΩcm 以上) を 200 mL 加えて (固液比 1:10) 超音波を照射した。

まず、超音波抽出の出力を決めるための試験を行った。土壌は目標溶出濃度が 0.01 mg/L になる調整土壌を使用した。超音波の出力条件は、低周波(28 kHz)、中周波(40 kHz)、高周波(48 kHz)とし、それぞれ 10 分間照射した。

表-4 に示した結果より、超音波抽出では低周波数である低周波(28 kHz)が最も溶出しやすい傾向であった。

表-4 超音波抽出の出力と各測定値

項目	As (mg/L)	Pb (mg/L)	pH (-)	EC (mS/m)
	低(28 KHz)	中(40 KHz)	高(48 KHz)	
超音波抽出 (照射時間10分)	0.0074	0.0077	4.8	51.3
	0.0064	0.0057	4.9	31.0
	0.0038	0.0040	5.0	23.1

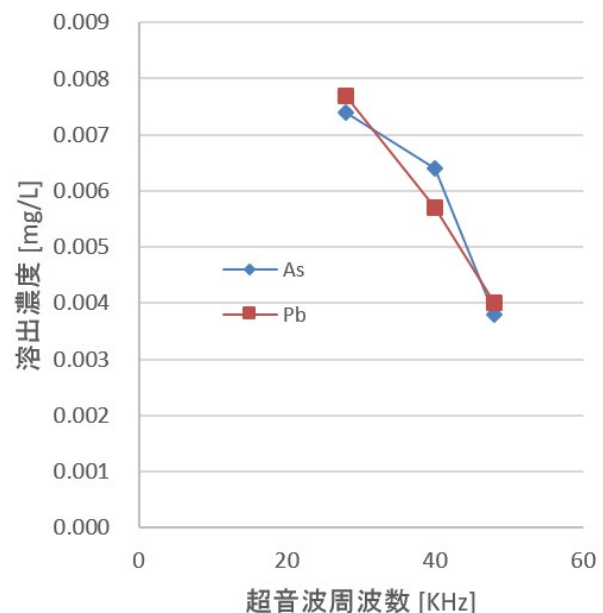


図-2 超音波抽出の出力と溶出量の関係

次に、抽出効率の最も良い周波数 28 kHz で、抽出時間 (5, 10, 20, 30 分間)の検討を行った。その際に溶出液の温度が 40℃を超える場合は超音波照射後に冷却した。抽出液の上澄み液を口径 0.45 μm メンブランフィルターでろ過した後、ICP-MS と蛍光 X 線分析法による砒素と鉛の分析を実施した。

図-3, 4 に示した結果より、抽出時間による顕著な濃度上昇は認められず、試料中の重金属濃度が高濃度になるほどバラツキが大きくなった。本結果より、超音波抽出による溶出操作の促進は難しいことがわかった。

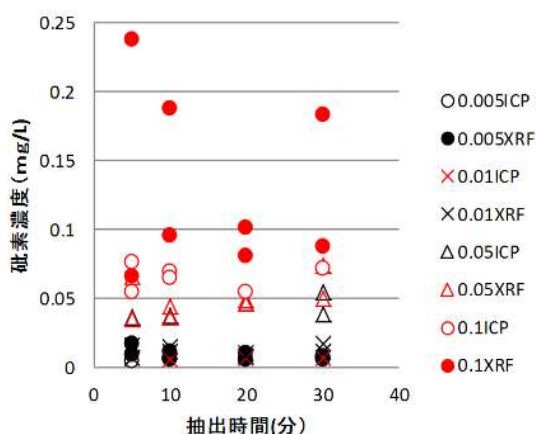


図-3 超音波抽出の時間と溶出濃度の関係(ヒ素)

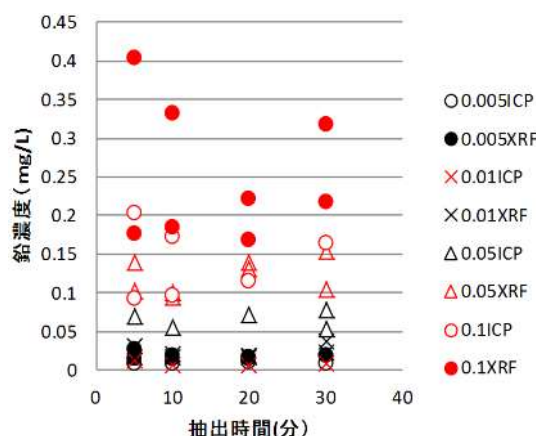


図-4 超音波抽出の時間と溶出濃度の関係(鉛)

3.3 マイクロ波による溶出操作の予備試験

試験は各濃度に調整した風乾試料を 500 mL コニカルビーカーに 20 g 計量後、超純水（抵抗値 18 MΩ cm 以上）を 200 ml 加え（固液比 1:10），電子レンジによりマイクロ波を照射した。電子レンジの出力は 500 W でコニカルビーカーにラップをふんわりかけ、ターンテーブルの中央に置いて試験した。マイクロ波の照射時間は、公定法で得られた溶出濃度に近似する時間を設定するため、先ず予備実験として 1, 2, 3, 5, 10 分間で抽出を行った。尚、試験に用いた土壌は目標溶出濃度が 0.01 mg/L になる調整土壌を使用した。抽出後は温度を計測後、20 分間冷却し、コニカルビーカーに付着した冷却水を拭きとった後、総質量を計測して、電子レンジにかける前の質量になるよう超純水を加水した。その後、抽出液の上澄み液を口径 0.45 μm メンブランフィルターでろ過した後、ICP-MS により砒素と鉛の分析を行った。

結果を表-5 と図-5 に示す。抽出時間 5 分までは溶出濃度が上昇傾向にあり 10 分では濃度が低下する結果となった。マイクロ波の照射時間が 1 分程度で沸騰状態となるため、10 分照射することにより水の蒸発と共に砒素・鉛も揮散したものと考えられる。0.01 mg/L に最も近似した

抽出時間は 2 分であったため、4 水準の濃度に調整した模擬汚染土での試験については、1 分、2 分、5 分の 3 点の抽出時間で実施することとした。

表-5 マイクロ波抽出時間ごとの各測定値

	時間 [min]	As [mg/L]	Pb [mg/L]	pH	EC [mS/m]
マイクロ波抽出 (照射時間)	0.5	0.0055	0.0040	5.2	39.3
	1	0.0065	0.0045	5.0	36.7
	2	0.0109	0.0076	4.6	45.2
	3	0.0214	0.0159	4.3	64.5
	5	0.0336	0.0183	4.3	92.1
	10	0.0209	0.0109	4.5	99.1

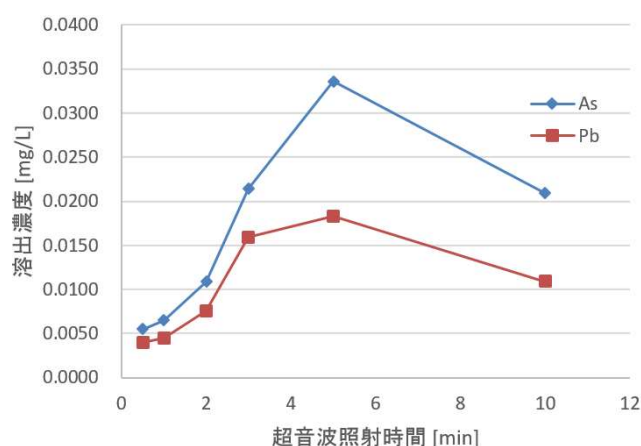


図-5 マイクロ波抽出時間と溶出濃度の関係

4. マイクロ波による試験結果と考察

4 水準に調整した模擬汚染土でのマイクロ波溶出操作試験については、1 分、2 分、5 分で試験を行った。

図-6, 7 に本迅速法と公定法の関係を示す。本迅速法の値はヒ素、鉛共にマイクロ波抽出時間に関わらず、公定法の値と高い相関性があることを確認した。次に、図-6, 7 に示した本迅速法と公定法の近似式の傾きの値を縦軸とし、マイクロ波照射時間を横軸としたグラフを図-7 に示す。本迅速法と公定法の近似式の傾きが 1 のとき両方法の値が等しいと言える。図-8 より、近似式の傾きが 1 のときのマイクロ波照射時間は、ヒ素が 2 分 30 秒、鉛が 2 分であった。

一方、ヒ素と鉛の抽出操作を同じマイクロ波照射時間にすると、多元素同時分析が可能な蛍光 X 線法の長所を生かして分析時間を短縮することが可能となる。そこで、2 分～2 分 30 秒の間で最もヒ素と鉛の傾きの差分が小さくなる時間を求めると約 2 分 20 秒であった。マイクロ波照射時間を 2 分 20 秒に設定した場合、ヒ素と鉛どちらにおいても公定法と本迅速法の値の差が±10%以内となり、精度よく公定法の分析値を推定できると考えられる。

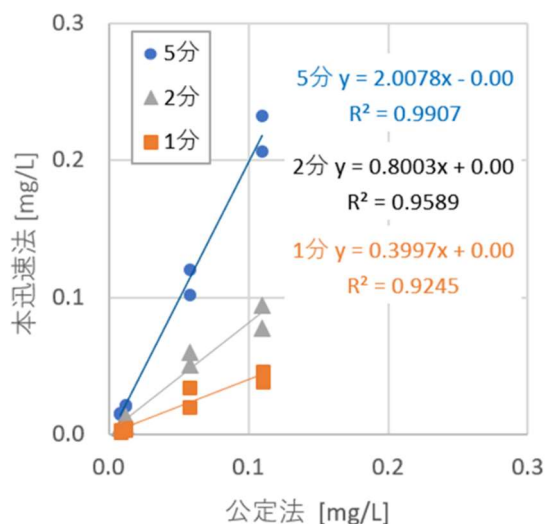


図-6 迅速法と公定法の関係(ヒ素)

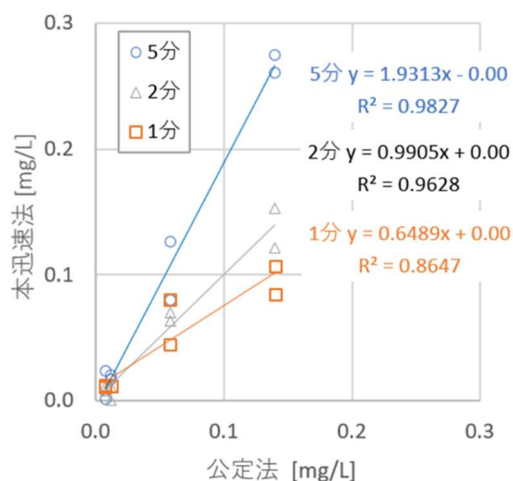


図-7 迅速法と公定法の関係(鉛)

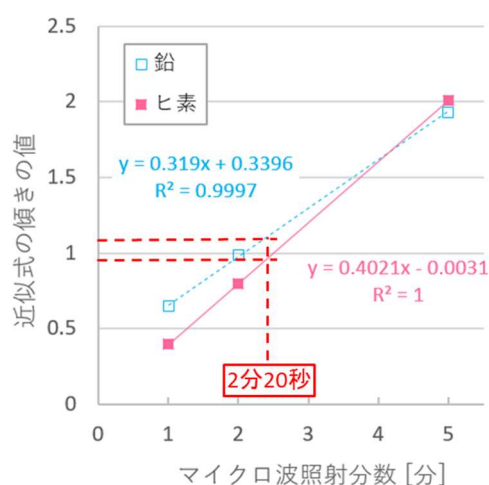


図-8 マイクロ波照射時間の算定

5. おわりに

本検証により、以下に示す3点が明らかになった。

- ① 土壌試料を試料調整の工程で泥水状とすることで、試料調整の大幅な時間短縮が可能。
- ② マイクロ波照射による溶出促進により、6時間の操作時間を約2.5分に短縮可能。
- ③ 検液中の重金属をキレート物質により錯体とし、蛍光X線分析装置で分析することで、採取した現地で分析が可能。

これらの結果より、採取した現地にて全工程1.5時間程度で公定法による土壌溶出濃度とほぼ同値となる溶出濃度が得られることが分かった。本迅速法は、汚染土壌の調査や対策工事³⁾等でも適用可能であると考えられる。

なお、実際の採取した現地で適用する際は、試料の土質や地質の状況によって溶出傾向が異なることが推察される。そのため、現場毎に代表的な試料を用いてマイクロ波抽出時間について、最適時間の予備実験を行う必要があると考えられる。

また、今後はセレン、カドミウム、水銀等への適用性についても検討を実施していく予定である。

謝辞：本報告を執筆するにあたり、多大なるご尽力を賜りました、応用地質株式会社の中條様にこの場を借りて御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 吉川光英ら：土壌の簡易迅速分析技術の活用と普及のための検討, 東京都環境科学研究所年報, pp149-153, 2009.
- 2) 中條邦英ら：蛍光X線分析計によるヒ素及び鉛等の溶出量試験方法の検討, 全国地質調査業協会連合会 技術フォーラム講演集, p74, 2010.
- 3) 山本達生ら：自然由来ヒ素汚染土壌の分離浄化処理工法, 土木学会年次学術講演概要集, Vol.71, VII-031, 2016.