

# 土壤中重金属類のオンサイト分析法開発

## - 土壤汚染を現場で解析・評価するために -

土壤・地下水汚染対策チーム 石山 高

### 1 はじめに

顕在化する土壤汚染問題に対し、環境科学国際センターでは土壤・地下水汚染対策プロジェクトチームを組織し総合的な対応を行っている。当チームでは、現在、表層地盤の物理化学的特性に着目した合理的かつ画期的な土壤汚染評価システムの構築に取り組んでいる。具体的な研究内容は土壤電気伝導度計や物理探査機器による土壤汚染調査手法の検討(研究1)及び土壤中重金属の簡易計測法開発(研究2)であり、これらを組み合わせたオンサイト土壤汚染評価システムの構築を最終目標としている(図1)。オンサイト土壤汚染評価とは現場に実験器具や分析装置などを持ち込み、その場で短時間のうちに汚染物質の特定や濃度把握を行い、詳細な汚染状況を調査解析する手法である。オンサイト土壤汚染評価システムの構築は、調査に要する時間、労力及びコストの削減だけでなく、迅速かつ的確な行政判断を下すための支援策としても有効である。ここでは、今年度、重点的に取り組んでいる土壤中重金属の簡易計測法開発(研究2)について発表する。測定元素としては高濃度の土壤汚染が予想される亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、銅(Cu)及び鉛(Pb)を取り上げ、土壤汚染対策法で規定されている含有量試験(公定法)を対象に分析操作の迅速化及び簡略化を試みた。特に鉛とカドミウムは土壤汚染対策法で第二種特定有害物質に指定されており、簡易迅速な測定手法の確立が早急に求められている。重金属による土壤汚染を現場で解析評価しようとする試みは革新的なものであり、経済性及び環境負荷低減の面からも得られる利点は大きい。

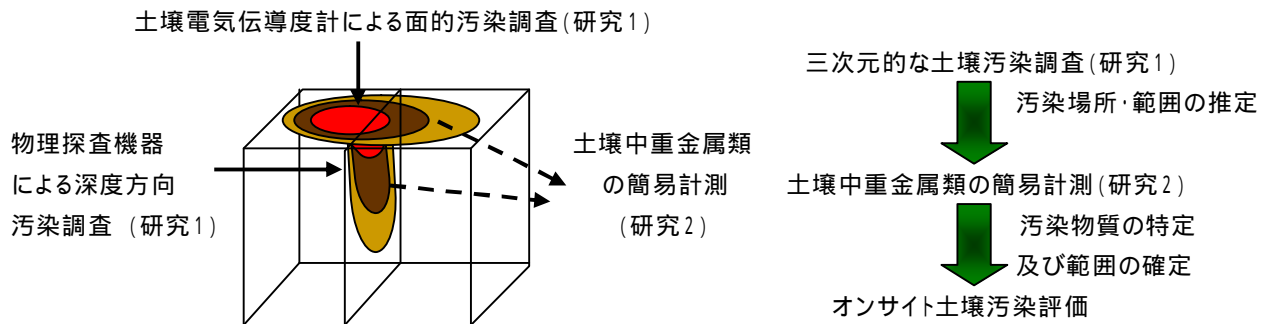


図1 オンサイト土壤汚染評価システム

### 2 土壤中重金属簡易計測法の原理及び特長

重金属元素の分析法としては原子吸光分析(AAS)法、誘導結合プラズマ発光分析(ICP/AES)法及び誘導結合プラズマ質量分析(ICP/MS)法がJISで規格化されているが<sup>1)</sup>、特殊なダクト施設などを必要とするこれらの方法をオンサイト分析(現場分析)法として適用することは困難である。そこで本研究では簡易迅速な電気化学分析法であるストリッピングボルタンメトリー(SV)の適用を試みた。この分析法は、感度と精度が高く、使用する装置は小型で汚染現場への持ち込みも容易である(図2)。



図2 SVによる現場分析風景

SVは、電解液中の金属元素を一定時間、作用電極上に析出(前電解過程)させた後、これを電気化学的に溶出(溶出過程)させ、その際に記録されるチャート(電流電位曲線という)のピーク高さあるいはピーク面積から濃度測定する分析法である(図3)。この方法は、高感度、高精度、簡便、迅速であり、条件によっては数元素の同時分析も可能である。SVは金属元素の簡易計測法として広く利用されているが、土壌分析にはあまり応用されていない。

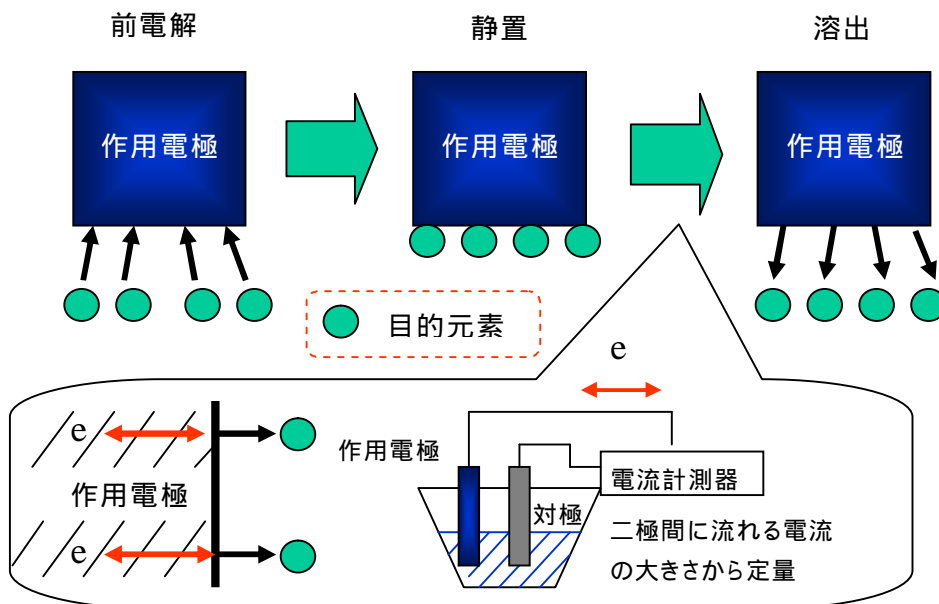
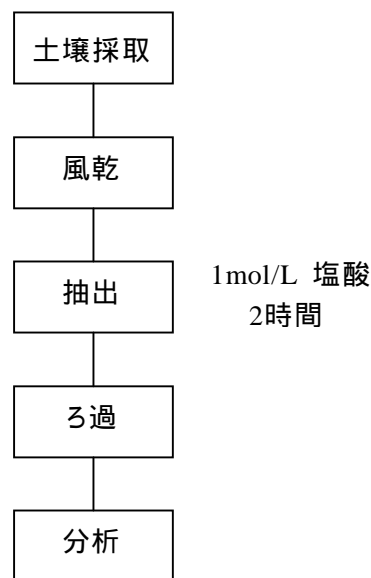


図3 SVの原理図

### 3 土壌分析の流れ及び簡易前処理法の開発

公定法の操作手順を図4に示す。この方法<sup>2)</sup>では土壌の風乾処理や抽出操作に長時間を要する。本研究では現場で適用可能な土壌汚染評価システムを構築するため前処理の簡略化を試みた。

風乾処理には通常1~2日間を要するが、採取した土壌試料をホットプレート上(設定温度70℃)でよくほぐしながら15~20分加熱することで風乾処理と同等の乾燥効果が得られた。抽出溶媒(抽出に用いる溶液)には1mol/L塩酸が最適であり、この溶液をあらかじめ70℃に加熱することで抽出時間が大幅に短縮できた。この簡易抽出法の適用により、抽出作業は約15分で完了した。抽出に必要な土壌試料量及び溶媒量を公定法の1/6までスケールダウン(削減)した。その結果、持ち運びが容易な小型振とう機(重量:約1kg)が利用可能となり、現場での抽出作業がより簡便になった。操作のスケールダウン化は試薬量や廃液量の削減などの観点からも非常に有用である。試料量の低減にとまなう分析精度の低下は認められなかった。



\* 土壌試料量は 6g 以上、土壌試料と 1mol/L 塩酸の重量体積比は 3%

図4 含有量試験(公定法)の操作手順

#### 4 亜鉛、カドミウム、銅及び鉛の簡易計測

亜鉛、カドミウム、銅及び鉛は水銀とアマルガム(水銀との合金)を生成するため、水銀膜微小電極を作用電極として選択した。この電極は水素過電圧が大きいので亜鉛の溶出ピークが検出される負電位領域においても安定したバックグラウンド電流(ベースライン)が得られた。

水銀膜微小電極を用いた代表的な亜鉛、カドミウム、銅及び鉛の電流電位曲線を図5に示す。微小電極を適用した本法では、nAレベルの非常に安定したベースラインが得られ、これにより感度が大きく向上した。使用した水銀( $5 \times 10^{-9}$ g)は測定終了後、容器内に厳重に保管し、系外への水銀の漏洩を防いだ。

ピーク高さで作成した検量線(図6)は、試薬からの空試験値が認められた亜鉛及び銅では原点を通らなかったものの、 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以上で直線となった。感度(検量線の傾き)は、亜鉛が5.9、カドミウムが58、銅が45、鉛が $34 \text{ nA}/(\mu\text{g/L})$ であった。各金属元素の相対標準偏差(測定値のばらつき度合いを示す因子)は3%程度であり、測定値のばらつきは小さかった。検出限界(検出可能な最低濃度)は、亜鉛、カドミウムが $0.05$ 、銅が $0.04$ 、鉛が $0.07 \mu\text{g/L}$ であった。これらの数値を土壤中濃度に換算するとすべての金属元素で $0.1 \text{ mg/kg}$ 以下であったことから、本法は短時間で簡単に土壤汚染の有無(鉛、カドミウムの基準値: $150 \text{ mg/kg}$ )が評価可能な分析技術であることが確認できた。1回の測定に要する時間は3分程度であり、AAS、ICP/AES及びICP/MS法に比べて測定時間は短縮した。

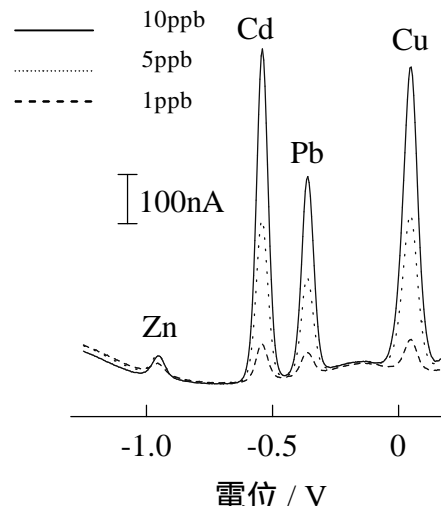


図5 代表的な電流電位曲線  
析出:  $-1.3 \text{ V}$ , 2分  
溶出:  $-1.3$   $0.15 \text{ V}$ ,  $50 \text{ mV/s}$

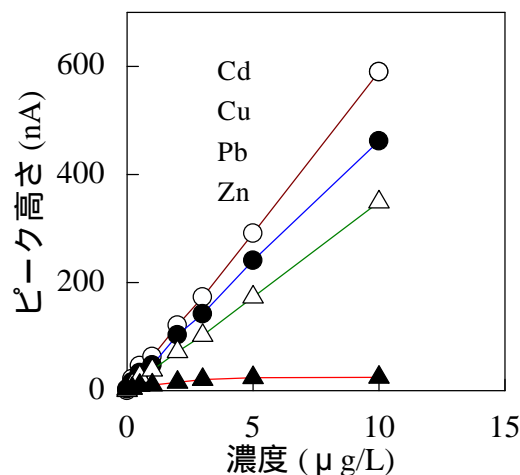


図6 検量線 実験条件は図5参照

#### 5 簡易計測法による土壤汚染調査

SVを利用した簡易計測法を事業所の周辺土壤調査に適用した。この調査では事業所内からの雨水排水による重金属汚染が懸念されたため、雨水排水口付近の土壤を中心に分析を行うこととした(図7)。その結果、土壤含有量基準は超過しなかったものの、雨水排水口直下(試料 No.1)の表層及び下層で比較的高い濃度の亜鉛、銅及び鉛が検出された。また、雨水排水口から離れるとともに土壤中重金属濃度は減少する傾向を示した(図8)。別の雨水排水口付近の土壤でも同様の濃度分布が確認できたことから、SVを利用した簡易計測法により重金属汚染の発生源及び汚染範囲の把握が可能であることが確認できた。今回分析した事業所周辺の土壤では深さ方向でも重金属の濃度分布が大きく異なり、雨水排水口から離れた場所の土壤(試料 No.3)でも下層に比べて高濃度の重金属が表層で検出された。現行の土壤汚染対策法では採取した表層(地表から深さ $5 \text{ cm}$ )及び深さ $5 \sim 50 \text{ cm}$ の土壤を均等に混合する試料調製法が規定されているが、人間が直接摂取する可能性が高い土壤は最表層部分である。したがって、今後は表層と下層それぞれにおける詳細な濃度把握が不可欠と思われる。

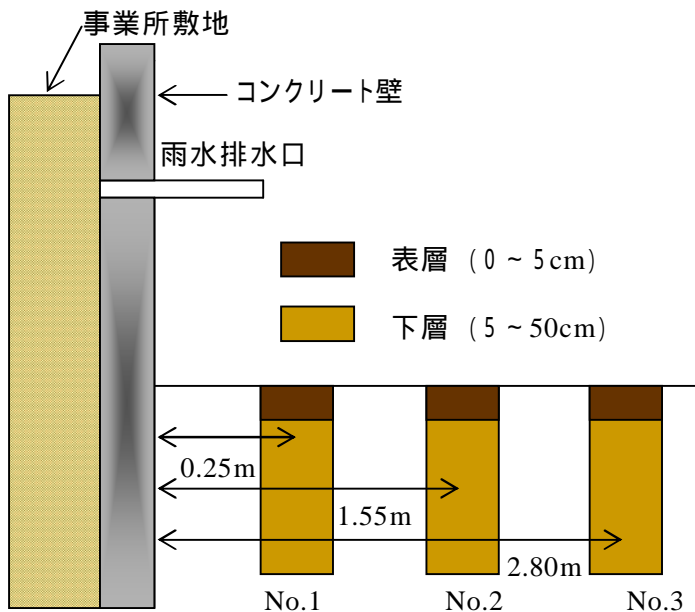


図7 土壌サンプリングポイント

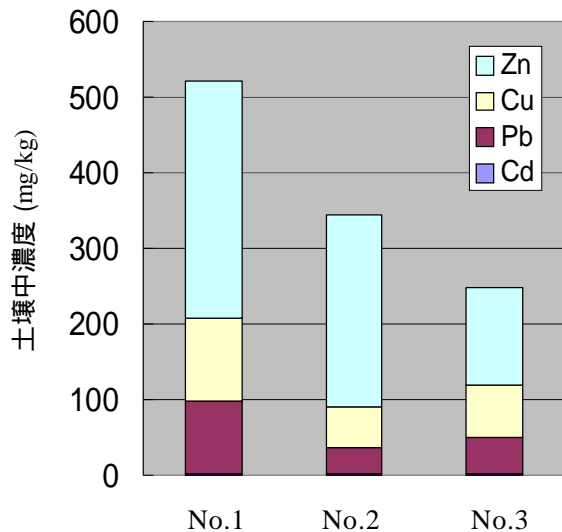


図8 事業所周辺土壌分析結果

## 6 おわりに

簡易前処理法とSVを組み合わせることにより、土壌中重金属の分析に要する時間を大幅に短縮することができた(図9)。特にSVを利用した簡易計測法では特別な設備を用いずにICP/MS法と同等の感度及び精度が得られた。土壌採取から分析までの全所要時間は1試料あたり45分以内であった。以上の結果から本法は土壌中重金属類のオンサイト汚染評価手法として十分に適用可能と思われる。中小企業の廃業に伴う土壌汚染調査では事業者の過大なコスト負担が大きな問題として取り上げられており、このような観点からも低コスト化につながる土壌汚染調査技術の簡略化及び迅速化は非常に重要と思われる。なお、簡易計測法については既に論文発表している<sup>3)</sup>。詳細な内容を知りたい場合には、それを参照されたい。

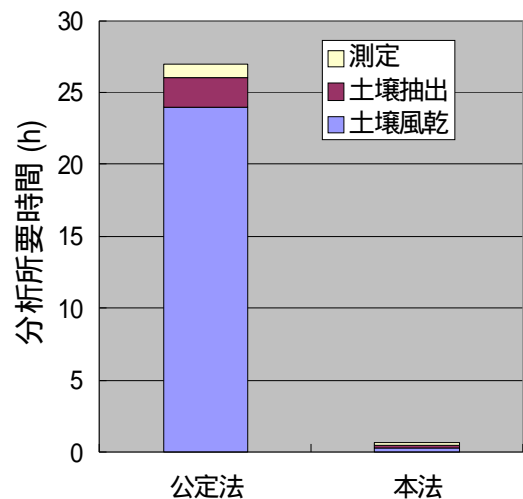


図9 分析所要時間の比較

## 用語解説

- 注1) 土壌汚染対策法: 土壌汚染状況の把握やその汚染による人への健康被害の防止を目的に制定された法律(平成15年3月に施行)。  
 注2) オンサイト土壌汚染評価システム: 汚染現場に分析装置や器具を持ち込んで、その場で汚染状況を評価・解析するシステム。  
 注3) JIS: 日本工業規格の略称。日本工業規格とは適正かつ合理的な工業標準の制定及び普及により工業標準化を促進するために公布された国定の規格。  
 注4) 検量線: 測定元素濃度と測定値(チャート上に記録されるピークの高さやシグナル強度など)との関係を示した曲線(この曲線を基に濃度測定を行う)。

## 文献

- 財団法人日本規格協会 (2003) JIS K 0102 工場排水試験方法。
- 環境省告示第19号 (2003) 土壌含有量調査に係る測定方法。
- 石山高, 高橋基之, 鈴木幸治, 古庄義明 (2004) 水銀膜微小電極を用いたストリッピングボルタンメトリーによる土壌中亜鉛, カドミウム, 銅及び鉛の簡易迅速定量, 水環境学会誌, 27, 715-720。