

平成 21 年 6 月 24 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19710063

研究課題名（和文） 土壌汚染修復のための迅速測定・診断技術の開発

研究課題名（英文） Development of rapid measurement method for investigation of soil contamination and remediation of contaminated soil

研究代表者

浦野 真弥（URANO SHINYA）

有限会社環境資源システム総合研究所 研究第二部 部長

研究者番号：30436761

研究成果の概要：土壌汚染調査や汚染土壌修復時に適用可能性のある複数の分析方法が提案、市販されているが、測定事例が少なく、公定法との相関が不明であるなど、前処理も含めた実際の土壌調査での適用性は不明確であった。そこで、既存の測定方法の整理、土壌からの金属等の溶出挙動に基づいた迅速な前処理方法の検討と測定精度の向上を図ると共に、実際の土壌試験で共存する主要な無機物の濃度データを蓄積し、迅速に測定・診断できる技術を開発した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,001,689	0	2,001,689
2008 年度	1,100,000	331,137	1,431,137
年度			
年度			
年度			
総計	3,101,689	331,137	3,432,826

研究分野：

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：土壌汚染調査、重金属、迅速測定、吸光光度分析、分析妨害、溶出挙動

1. 研究開始当初の背景

我が国では潜在的には90万を超える事業所で土壌汚染調査が必要であるとも言われている。一方、汚染調査の大部分は自主的な調査であるとの報告が環境省から出されており、また汚染が発覚した土地の8割程度は重金属等による汚染であった。

これらの汚染状況調査や汚染修復状況の状況確認では、迅速性や低コストであることが強く求められることが多々ある。しかし、土壌汚染対策法や地方自治体条例等で指定されている公定分析方法は、精度が高い反面、迅

速性やコストの点では問題があり、全ての土壌汚染調査、修復時のモニタリングに適するわけではない。

一方、土壌汚染調査等に適用可能性のある簡易で迅速な分析技術は複数あるが、その多くは環境水や排水、工業製品を対象として開発された技術であり、土壌由来の夾雑物の影響についてはほとんど検討されてこなかった。さらに、分析と並んで非常に重要な要素である迅速な前処理方法や迅速な分析方法によって得られた測定値の持つ意味については言及されてこなかった。

そのため、実際には種々の簡易測定法や迅速測定法が存在するにもかかわらず、利用されることはほとんど無い状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では基準超過事例の多い第二種特定有害物質の簡易で迅速な分析方法の土壤適用性を明らかにし、さらに迅速な前処理方法を検討して、汚染調査や汚染土壤の修復現場でも利用できる迅速測定・診断に利用できる技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

研究では、(1) 既存情報の整理、(2) 分析方法の評価、(3) 迅速前処理方法の検討を行った。以下にその方法を示す。

(1) 既存の簡易・迅速分析法の整理

研究を開始するにあたり、まず土壤汚染調査、汚染修復時に使用できる可能性のある簡易・迅速分析法に関する最新の情報を収集し、測定原理、適用可能元素、定量範囲、イニシャルコスト、ランニングコスト、妨害情報などの特徴を整理した。

(2) 簡易・迅速分析方法の評価

①簡易・迅速分析技術の基礎性能評価

整理した簡易、迅速分析法の中から迅速性、多元素適用性の面で優れる分析方法について、標準溶液の実測により正確性および精度を把握した。

②簡易・迅速分析技術の土壤適用性の明確化

簡易性、迅速性の面で優れると判断した吸光光度分析、電気化学分析、検知管分析、比色分析について、土壤の溶出液試料、酸抽出液試料等に対する適用性を精密分析との比較により確認した。

また、吸光光度分析については、試薬メーカー情報と多数の土壤試験液中の共存物質測定結果から妨害可能性の高い元素を抽出し、影響の程度を混合標準液で実測し、土壤適用性を明らかにした。

さらに、この測定妨害情報と(3)①溶出挙動解析結果から、測定妨害影響の低減方法について検討した。

(3) 迅速前処理方法の検討

①元素に着目した重金属等の溶出挙動の把握

黒ボク土、関東ローム土含む複数の汚染土壤からの元素の溶出挙動データを蓄積した。対象元素は特に汚染事例の多い、鉛、六価クロム、フッ素を中心として、カドミウム、ホウ素などについても検討した。

②迅速前処理方法の精度向上

迅速な前処理方法について検討するため、

鉛、カドミウム、六価クロム、フッ素、ホウ素、ヒ素を含む汚染土壤について、溶出挙動データを蓄積して、溶出時間と公定法測定濃度との関係を明らかにした。さらに精度に与える振とう時間延長の影響について検討した。

4. 研究成果

(1) 既存の簡易・迅速分析法の整理

既存の簡易・迅速分析技術は、測定技術ごとに、特徴が大きく異なることから、利用目的により最適な分析方法は異なる。本研究では簡易測定が有効となる利用場面を考慮して、迅速性および多元素への適用性を重視し、次いで簡易性を考慮した。

検液調整などの前処理を除いた分析部分の迅速性については、多くの測定方法が数分から数十分での測定が可能であり、また、測定に30分以上の待ち時間を要する技術も存在したが、並行作業により実質的な一検体当たりの測定時間は短いと考えられた。

多元素測定が可能であるという点では、蛍光X線分析法、電解電位分析法、吸光光度分析法が挙げられた。

蛍光X線分析は、現場での簡易スクリーニング調査目的で効果は高いと考えられたが、原理的に公定法との相関が薄いため、目安にはなるものの、本研究で目的とした基準値と関連づけた汚染診断には向かないと判断した。

そこで、多元素適用性および簡易性という観点で優れていた吸光光度分析を中心に、測定感度が高い電解電位分析についても検討することとした。さらに多元素への適用性は低い、簡易性の観点から目視比色法や検知管法についても検討することとした。

(2) 簡易・迅速分析方法の評価

①簡易・迅速分析技術の基礎性能評価

吸光光度分析(鉛、カドミウム、六価クロム、フッ素、ホウ素、シアン)、電解電位分析(鉛、カドミウム)、目視比色分析(六価クロム)、検知管(ヒ素)について低濃度標準の繰り返し測定を行い、実測量下限を求めた。また、目視比色分析や検知管については、人の目による誤差を含むことから、この点についても複数の判定者による読み取り誤差や繰り返し測定精度を確認した(表1、2)。

吸光光度分析および電解電位分析については、分析方法や測定元素、測定原理により異なったが、定量下限は概ねメーカー公称値と同等から数倍というものがほとんどであった。

六価クロムの目視比色分析については、最小読み取り値が0.05であり、溶出基準値付近の濃度を高めに読み取る傾向があったが、基準値の4倍濃度では、人に寄らずほぼ正確に読み取ることができていた。また、測定誤差は20~30%程度と考えられた。

表1 六価クロムの目視比色分析の精度
(0.05mg/l標準)

判定者	判定濃度[mg/L]
A	0.1
B	0.15
C	0.07
D	0.09
E	0.075
平均	0.097
標準偏差	0.03
変動係数	33

表2 六価クロム目視比色分析の精度
(0.20mg/l標準)

判定者	判定濃度[mg/L]
A	0.2
B	0.3
C	0.2
D	0.2
E	0.2
平均	0.22
標準偏差	0.04
変動係数	20

ヒ素の検知管の定量下限は0.01mg/lであるが、その半分程度の濃度から着色が認知され始め、やや高めに検出される傾向があった。0.05mg/l、0.10mg/lの標準測定の結果から、全体的には30%程度の誤差を含むと考えられた(表3)。

表3 ヒ素の低濃度標準の検知管測定結果

調製濃度 [mg/L]	測定濃度 [mg/L]	備考
0.004	不検出	
	不検出	
	不検出	
0.005	0.01	淡赤色
	不検出	
	不検出	
0.006	0.01	淡赤色
	0.01	淡赤色
	0.01	淡赤色

②簡易・迅速分析技術の土壤適用性の明確化

吸光光度分析、電解電位分析、検知管、目視比色法について、汚染元素を含む複数の土壤溶出量試験液、含有量試験液の分析を行い、適用可能性を調査した。

吸光光度分析について、公定法でも同じ発色原理(ジフェニルカルバジド法)が採用されている六価クロムについては、土壤の含有量試験液および溶出量試験液に対して十分な測定感度および精度を示し、特に妨害影響を受けるケースは見受けられなかった(表4)。ただし、使用した機器では、公定法分析濃度や調製濃度に対して0.01mg/l程度高い値を示したため、低濃度試料を測定する場合には注意が必要で、初めて使用要する際には標準液で確認が必要であると考えられた。

表4 溶出液への吸光光度分析適用結果
(六価クロム)

試験項目	土壤試料	公定法分析濃度 [mg/l]	簡易法分析濃度 [mg/l]
含有	1	1.9	2.0
		5.8	6.2
		0.046	0.05
	2	6.3	6.6
		0.051	0.06
		2.4	2.4
溶出	4	3.8	3.8
		8.7	8.6
		0.077	0.09
	5	9.4	9.6
		0.037	0.05
	6	6.2	6.2
	7	0.050*	0.07

*調製濃度

また、同様に公定法分析で吸光光度法が採用されているフッ素については、公定法と同じ原理であるランタンアリザリンコンプレキソン法の場合には、含有量試験液で妨害影響が大きくそのままでは測定できないケースがほとんどであったが、溶出液については、測定できる場合が多かった。

鉛(PAR法)については、溶出液、含有量試験液共に妨害影響を受けることが多く、簡便な分離精製などの技術との組み合わせが必要であると考えられた。

カドミウム(ジチゾン法)については、公定法分析値と同等から数十%低い数値を示すことが多かったが、極端にずれた値を示すことはなかった。

ホウ素については、アゾメチン-H法およびカルミン法について検討したが、共にあまり妨害影響を受けていないようであった。ただし、測定データ数が不十分であると考えられることから、更なるデータ蓄積が求められる。

以上の結果から、六価クロムとホウ素を除いて土壤溶出液中の共存元素から多少の妨害を受けることが示されたため、土壤溶出液中の主要な共存元素濃度レベルの調査と影響元素および影響の程度を明確化するために影響試験を行った。

土壤溶出量試験液および含有量試験液中の主要な共存元素の濃度測定結果を表5に示す。なお、ホウ素など分析対象元素による汚染があった土壤については表データから除外した。

溶出濃度は試験毎、元素毎に大きく異なっており、全体的には含有量試験で溶出量試験の数倍から数百倍の濃度を示している。ただし、実際に含有量試験液について基準値近辺の測定する際には、100倍以上の希釈が行われるため、含有量試験液に含まれている濃度が共存することは考えられない。逆に含有量試験液について、基準値の数十分の1しか分析対象物質が含まれていないような試料の簡易測定をすることは、現時点で共存影響への懸念が排除できず、不適當であると考えられた。

表5 含有量試験液中の主要共存元素濃度

	含有量試験(120分), n=11			溶出量試験(360分), n=12		
	最小濃度 [mg/l]	最大濃度 [mg/l]	t分布最大 (95%上限) [mg/l]	最小濃度 [mg/l]	最大濃度 [mg/l]	t分布最大 (95%上限) [mg/l]
Zn	0.4	3.9	4.6	0.014	0.18	0.21
Mn	2.8	18	18	0.013	0.35	0.29
Fe	120	670	727	0.47	1.2	1.5
Cu	0.21	5.2	5.4	0.005	0.07	0.08
Al	58	2100	2457	1.1	1.7	2.05
Ni	0.18	0.39	0.45	0.0007	0.0045	0.01
B	0.07	0.33	0.6	0.034	0.44	0.37
Cr	0.05	0.3	0.4	0.003	0.02	0.02
Co	0.13	0.37	0.44	0.001	0	0
Mg	0.14	66.5	33	0.1	7.3	6.05
Ba	0.59	2.39	3.2	0.12	0.3	0.45
Ca	2.2	502	176	1.8	40	35.4
Si	10	586	669	1.8	10	9.87

実際の汚染土壌あるいは非汚染土壌の含有量試験および溶出量試験で得られた共存金属の最大溶出濃度（ただし、当該元素による汚染影響があると考えられた値は除く）と吸光度試験メーカーが公開している影響が見られない濃度との比を取り、土壌試験液の分析において、妨害影響を受ける可能性がある元素を抽出した。その結果、鉄(鉛のPAR法、カドミウムのジチゾン法での測定妨害可能性)、アルミニウム(カドミウム(同上)、フッ素のランタンアリザリンコンプレキソン法での測定妨害可能性)、マンガン(鉛(同上)の測定妨害可能性)、ニッケル(シアン(ピリジンフリーKönig反応法)での妨害可能性)に注意する必要があることが分かった。

そこで、各分析対象元素の標準溶液に共存影響が考えられる元素を、表5の最小濃度やt分布最大溶出濃度(95%)を参考に添加して、妨害影響試験を行った。カドミウム測定時の鉄の影響を図1に、フッ素測定時のアルミニウムの影響を図2に示す。

カドミウム測定時の鉄については、共存濃度上昇に応じて緩やかにカドミウム表示濃度を下げることが分かった。カドミウム測定時のアルミニウムの影響についてもほぼ同等であった。ただし、両元素共に20mg/lの共存で0.02mg/lのカドミウム表示濃度押し下げで、その影響は比較的小さかった。

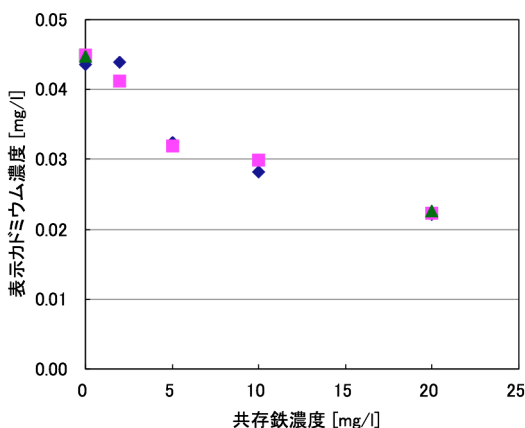


図1 鉄(3価)の共存影響(カドミウム)

アルミニウムのフッ素測定時の影響については、アルミニウム濃度が同じ場合、フッ素濃度が低いほど強く影響し、基準値近辺では注意が必要であると考えられたが、アルミニウムの共存濃度を考慮すると溶出量基準値の5倍以上の溶出濃度で、実用できる可能性があることが分かった。

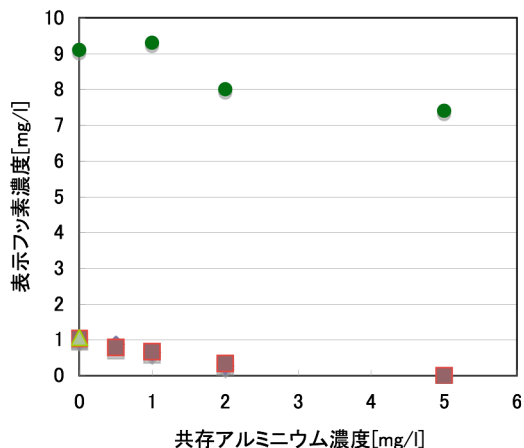


図2 アルミニウムの共存影響(フッ素)

鉄の鉛測定時の影響については、濃度に対する影響は大きなものではなかったが、測定変動が大きく、挙動が安定しなかったことから、今後の確認調査が必要である。

マンガンの鉛測定時の影響については、非常に大きく、マンガンがあたかも鉛のように振る舞うことから、マンガン共存濃度に応じて表示濃度が高くなることが分かった。そのため、マンガンの除去あるいは別途マンガン濃度を測定して、鉛濃度を算出する必要があると考えられた。

ニッケルのシアン測定影響については、通常、土壌に共存するレベルでは全く影響しないことが分かった。

以上の結果から、六価クロムやホウ素に加えて、カドミウムや一定濃度以上のフッ素、遊離シアンについて、土壌汚染調査や土壌修復時の迅速測定法として吸光度法の適用可能性が高いことが明らかになった。ただし、今回、検討した共存濃度は、複合汚染等による競合を考慮していないため、今後、分析対象元素が高濃度共存した場合、例えば、カドミウム測定時に鉛が高濃度共存しているような場合についても検討が必要であろう。

また、吸光度法以外の高感度あるいは簡易迅速な測定方法について土壌への適用性を検討した結果を表6~8に示す。

鉛の電解電位分析では、様々な濃度、土質の溶出液に対して概ねICP/AESまたはICP/MSと同等の測定値を示した。しかし、含有量試験液については、30%~50%の誤差を示す試料も見受けられた。この原因については定かではないが、プラス影響については銅の共存

影響の可能性、マイナス影響については中和やpH測定など分析操作中の吸着ロスの疑いが考えられた。

電解電位の繰り返し測定精度については、試験した溶出量試験液、含有量試験液について変動係数で3~6%弱と迅速測定法としては十分なものであった。

表6 土壤試験液の電解電位分析結果 (鉛)

試験項目	土壤試料	電解電位分析濃度	
		ICP測定濃度[mg/l]	[mg/l]
含有量	1	1.22	1.8
		1.18	1.4
	2	1.81	1.87
		4.9	4.8
	3	6.5	6.8
		24.3	25
		39.9	49.6
	4	4.8	4.4
5	4.4	3.3	
溶出量	6	N.D.<0.01	<0.002
	7	0.041	0.040
	8	0.068	0.068

表7 電解電位分析繰り返し測定結果 (鉛)

		溶出量試験液	含有量試験液 (測定時75倍希釈)
簡易分析値	1回目	0.069	3.3
	2回目	0.073	3.4
	3回目	0.069	3.2
	4回目	0.065	3.3
	5回目	0.062	3.4
	平均	0.068	3.3
	CV(%)	5.9	3.0
ICP/AES分析値		0.068	4.4

ヒ素の検知管については、感度(最小目盛0.01mg/l)の問題もあり、不検出の例が多いが、標準液の測定で見られたように検知管の方がやや高い数字を示すケースが多いようである。したがって、基準値付近で擬陽性を示す可能性があると考えられるが、一方で多くの陰性試料を陰性と判断できること、仮に擬陽性であっても安全側の判断となることから、簡易迅速な測定方法として土壤調査や修復時に利用可能性があると判断された。

表8 土壤試験液の検知管測定結果 (ヒ素)

試験項目	土壤試料	希釈倍率	測定濃度 [mg/l]*	
			検知管	水素化物ICP
溶出	1	1	<0.01	<0.009
	2	1	<0.01	<0.006
	3	1	<0.01	<0.006
	4	1	<0.01	<0.006
	5	1	<0.01	<0.006
	6	1	0.01	<0.003
	7	1	<0.01	<0.003
含有	1	20	<0.01	<0.0002
	2	20	<0.01	<0.0002
	3	20	trace	0.009
		5	0.015	0.009
	4	20	<0.01	0.001
5	20	<0.01	<0.0005	

*含有のICP測定濃度は希釈時濃度

(3) 迅速前処理方法の検討

土壤の汚染調査や汚染修復時の状況判断等に迅速な測定方法を使用する場合に分析方法と同程度重要な検液調整の方法について1分間の短時間手振とうによる迅速化の可能性を検討した結果を図3に示す。ここでは鉛、カドミウム、六価クロム、ホウ素、ヒ素を含む汚染土壤について1分手振とうによる溶出試験を行い、平行して行った公定法での溶出濃度との関係をプロットした。

元素や試験によって金属等の溶出挙動は異なるが、全体としては、指数がほぼ1で係数が1.46すなわち、広い濃度範囲にわたり1分の手振とうで平均して公定法濃度の68%程度の溶出濃度となることを示している。

さらに30分に振とう時間を延長することにより、係数は1.13となり、平均して90%程度の溶出率が見込めることが示された(図4)。また、試料点数は減少しているが、1分と比較して、重相関係数が若干向上しており、30分振とうすることにより測定精度の向上が期待できることが示された。なお、10分振とうについては、平均溶出率は増加したが、測定精度は1分と同等であった。

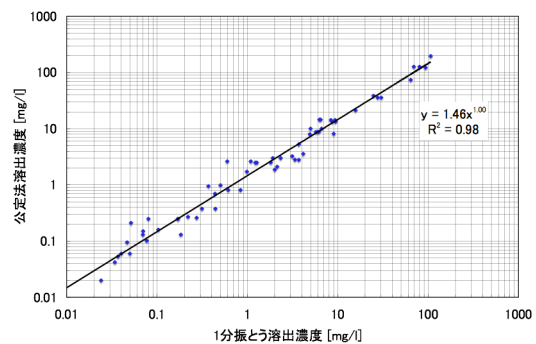


図3 1分振とう溶出濃度と公定法濃度の関係 (n=64)

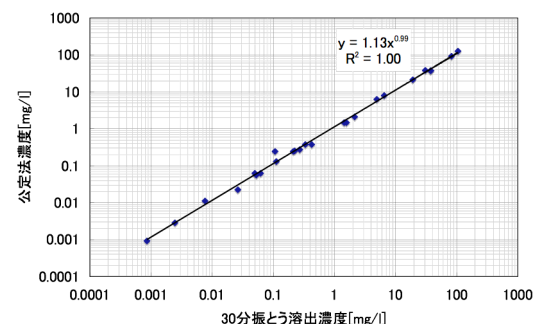


図4 30分振とう溶出濃度と公定法濃度の関係 (n=25)

このような溶出挙動や精度、加えて分析機器の特徴について了解した上で簡易迅速測定法を利用することで、汚染調査や汚染土壤修復の過程で迅速な判断が可能となると考

えられる。例えば土壌溶出液の測定精度が30%程度分析技術を用いて現場で1分手振とうを行えば、元素によっては10分程度で測定結果が得られ、また測定した結果が基準の2倍であれば、かなりの確度で基準を超過しているといった様に汚染状況を迅速に判断することができると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

- ①浦野真弥、清水優子、浦野紘平、土壌・地下水
中重金属等の迅速測定法の開発、第43回日本水環境学会年会、2009年3月16日、
山口大学吉田キャンパス
- ②浦野真弥、岩田一子、土壌中重金属等の迅速試験方法の適用範囲の拡大、北海道大学
第16回衛生工学シンポジウム、2008年11月13日、北海道大学
- ③浦野真弥、清水優子、浦野紘平、土壌中重金属等の簡易・迅速分析方法について、第14回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、2008年6月5日、埼玉会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浦野 真弥 (URANO SHINYA)

有限会社 環境資源システム総合研究所
研究第二部 部長

研究者番号：30436761

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし