

平成 30 年 9 月 3 日現在

機関番号：87107

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21702

研究課題名(和文) 土壌診断法の開発に基づく複合化学汚染の実態解明と発生源解析への応用

研究課題名(英文) Elucidation of complex chemical pollution and its application to source analysis using a rapid screening of hazardous chemicals in soils.

研究代表者

宮脇 崇 (Miyawaki, Takashi)

福岡県保健環境研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：70346691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：事故や災害等の緊急時環境調査に適用可能な分析法として、土壌および底質中の有害化学物質を迅速にスクリーニングする手法(土壌診断法)を開発した。マイクロ波等を用いた二相系溶媒による多段階抽出法を考案し、GC-MS、ICP-MS等を測定系とすることで、有機汚染物質および重金属類の有無を1～2日間で判別できるようになった。さらに、土壌診断法を用いて、東日本大震災後のガレキ集積場の土壌汚染調査を実施した。その結果、多環芳香族炭化水素(PAHs)やアルキル化PAHsなどの有機汚染物質が数多く検出された。これらの物質データをもとに、複合汚染の実態解明および発生源解析を行った。

研究成果の概要(英文)：A rapid method for determining hazardous chemicals in soils and sediments was developed to allow pollution surveys to be performed in emergencies such as accidents and disasters. The method involves multistep extraction using microwave-assisted extraction with biphasic organic-aqueous solvents and uses GC-MS, and ICP-MS. Thus, it can investigate the presence of organic pollutants and harmful metal compounds within 1 to 2 days. Additionally, we conducted a soil pollution survey of the disaster waste dump due to the Great East Japan Earthquake using developed method. As a result, a number of organic contaminants such as PAHs and alkylated PAHs were detected from the soil samples. Based on these data, I carried out the investigation of the complex pollution and the analysis of its source.

研究分野：環境分析化学

キーワード：土壌汚染 緊急時環境調査 スクリーニング マイクロウェーブ 複合化学汚染 発生源解析

1. 研究開始当初の背景

現在、国内外において新規に製造される化学物質の種類は年々増加ペースにあり、2015年には米国化学会 Chemical Abstract Service への化学物質の登録数は1億個を突破した。国内には、有害化学物質を監視・規制するため、環境法令が整備されている。しかしながら、これらの法令は平常時に対するものであり、事故や災害等の緊急時については想定していない。先の東日本大震災後の環境調査においてもこの点が問題としてあげられた。

化学物質に係る事故や災害等の緊急時環境調査では、汚染の全体像を把握するのが難しく、調査が長期化することが多い。このような状況では、「何がどれだけあるのか？」を速やかに把握することが重要であり、これにより避難指示や汚染の拡大防止等の行政措置を早期に実施することができる。ところが、化学汚染に係る現行の公定法には、事故や災害を想定した分析手法や調査マニュアルがない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、事故や災害等の緊急時環境調査に適用可能な分析法として、土壌および底質中の有害化学物質を迅速にスクリーニングする手法(土壌診断法)を開発することである。これは、土壌汚染が発生した場合の初期調査に適用するものであり、いわば人の健康診断と同じような概念である。すなわち、スクリーニング分析を行い、当該地域の汚染の全体像を予め把握しておくことで、以後の調査を効率的に行うためのものである。さらに、土壌診断法によって得られた物質データをもとに、複合化学汚染の実態解明や発生源解析にも応用することができる。

3. 研究の方法

有害化学物質を網羅的に計測する手法については数多くの研究例があるものの、その多くが有機化学物質を対象にしたものであり、重金属類を含めた包括的な分析法については報告例がほとんどない。そこで、本研究では、有機化学物質と重金属類を同時にスクリーニングする手法について検討した。

試験試料には、土壌認証標準物質(日本分析化学会, JSAC 0402)を用いた。重金属類の認証値(環境省告示第19号による分析値)が付与された物質5種を対象物質とした。一方、有機化学物質については、認証値が付与されていないため、同試料をソックスレー抽出して、定性・定量された多環芳香族炭化水素類(PAHs)計10種を対象物質とした。

対象とする有機化学物質と重金属類を分析するためには、従来法にはない新たな抽出法を検討する必要がある。本研究では、これらを一斉に抽出する方法と段階的に抽出する方法の2つを考案した。さらに、抽出効率の高い方を対象に、抽出条件の最適化検討を

実施した。最後に、開発した土壌診断法を用いて実試料の分析を行った。

(1)一斉抽出法の検討

抽出容器に試料1gを入れ、1~6N塩酸4mL、ヘキサン6mLの順に加えた後、温度120℃、抽出時間30分間の条件でマイクロ波抽出を行った。抽出後、溶媒がヘキサン(有機化学物質の画分)と塩酸(重金属類の画分)の2相に分離していることを確認して、ヘキサン5mL、塩酸1mLをそれぞれ分取した。ヘキサンについてシリカゲル精製を行った後、既報の条件でGC-MSで測定した。一方、塩酸については、硝酸および超純水を加え、マイクロ波分解を行った後、ICP-MSで測定した。

(2)多段階抽出法の検討

抽出容器に試料1gを入れ、超純水4mL、ヘキサン6mLの順に加えた後、温度120℃、抽出時間30分間の条件でマイクロ波抽出した。抽出後、上層のヘキサン5mL(有機物質の画分)を分取し、2N~濃塩酸4mLを加え、水溶液中の酸濃度を1~6Nに調製した。さらに、温度120℃、抽出時間30分間の条件でマイクロ波抽出を行い、重金属類抽出液を得た。その抽出液を分取し、マイクロ波分解を行った後、ICP-MSで測定した。

(3)抽出条件の最適化検討(重金属類)

多段階抽出法を対象に、抽出温度と抽出時間について最適化検討を行った。温度については、60~140℃の間で5つの条件を設定した。一方、抽出時間については、10~40分間で5つの条件を設定した。その他の分析条件および操作は(2)と同様の手順で行った。

(4)実試料分析および複合化学汚染・発生源解析への応用

開発したスクリーニング法を用いて、東日本大震災によって設置されたガレキ集積場の土壌汚染調査を行った。この調査地は震災前まで農地として使われていたが、2011年に津波被害を受けた後、2012年までそのままの状態になっていた。2013年になり、ガレキ処理施設がつくられ、ガレキの処理が始まった。その後、処理施設が撤去され、2014年には表層土の除去および新しい農土による覆土が行われ、再び農地としての利用が始まった。本研究では、調査地のモニタリングスポットから各年採取した土壌試料を対象に土壌診断を行った。また、得られた物質データをもとに、複合化学汚染の実態把握と発生源解析を試みた。

4. 研究成果

(1)一斉抽出法の検討

一斉抽出による試験結果を図1に示す。有機化学物質では一部のPAHsが検出されず、

高分子側で濃度比率が低くなる傾向が確認された。この抽出条件では、土壌吸着性の強い高分子 PAHs を抽出することが困難であると考えられた。また、溶媒の塩酸濃度が高くなるほど、PAHs の濃度比率が低下していた。一方、重金属類では、すべての項目で認証値と同等以上の値が得られた。特に、As や Se では高い値を示した。しかし、塩酸濃度が高い 6 N の条件では、濃度比率が低下する傾向がみられた。

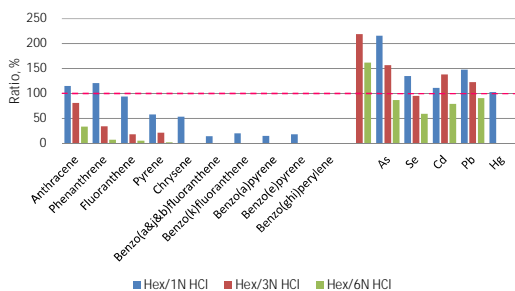


図1 一斉抽出法による濃度比率の結果

(2)多段階抽出法の検討

多段階抽出による試験結果を図2に示す。有機化学物質 (PAHs) の抽出は、同一条件であったため、差異のない結果が得られた。また、高分子側で PAHs の濃度比率が低下したが、概ね 50% 程度の値が得られた。これらの物質については、抽出溶媒のヘキサンにエタノールを添加することで、80% 以上の濃度比率が得られることを確認した。これは、エタノールがヘキサンと水に可溶であること、また誘電率が高いことから、マイクロ波による加熱効果が働いた結果であると考えられた。一方、重金属類は一斉抽出法とほぼ同等の結果であった。1 N 塩酸の条件で抽出効率が最も高く、すべての項目で認証値以上の定量値が得られた。

以上の結果から、有機化学物質と重金属類の同時スクリーニングには、有機化学物質の抽出に優れた多段階抽出法の方が適していると判断された。

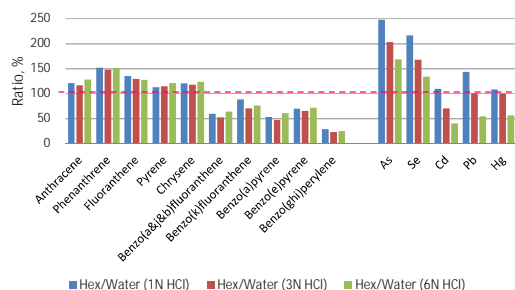


図2 多段階抽出法による濃度比率の結果

(3)抽出条件の最適化検討 (重金属類)

多段階抽出法を対象に重金属類の抽出条件の最適化を行った。(2)の結果から、抽出溶媒である塩酸の濃度は 1 N に設定し、抽出温度と抽出時間について検討試験を行った。

その結果、抽出温度については、Se を除くすべての元素において温度上昇に伴い、濃度比率が向上していることが確認された。特に、60~80 間では大幅な上昇がみられた。一方、100 以上では、Se の濃度比率が低下していたことから、抽出温度は 100 が最適条件であることがわかった。

次に、抽出時間について検討した結果、各条件で大きな差異がなかった。この結果から、土壌中の重金属類の抽出は 10 分間で抽出できることがわかった。しかしながら、30 分以上の条件では、Se の濃度比率が低下していたことから、抽出時間は 10~30 分間が適していると考えられた。

以上の結果から、多段階抽出法による重金属類抽出の最適条件は、抽出溶媒 1 N 塩酸、抽出温度 100、抽出時間 10~30 分間であることが示された。

(4)実試料分析および複合化学汚染・発生源解析への応用

ガレキ集積場の土壌試料について、土壌診断を行った。有機化学物質の結果を図3に示す。有機化学物質は主として PAHs、アルキル化 PAHs、アルカン類が検出された。総濃度は 2011 年で最も高かったが (1920 ng/g)、翌年から濃度が低下し、2014 年には 500 ng/g 程度まで下がっていることが確認された。また、検出物質については、2012 年から包装添加剤が検出されはじめ、2014 年には Oryastrobin などの農薬類が検出された。これは、震災ガレキの搬入時期や農地再利用時の農薬散布の時期と一致しており、その影響があったものと考えられた。

次に、重金属類については亜鉛を主体としており、クロム、銅、鉛などが検出された。総濃度は 2011~2014 年の間で漸次的に低下したが、その間で元素組成の変化は確認されなかった。この結果は、有機化学物質とは異なるものであり、処理された震災ガレキには重金属類が多く含まれていないことが推察された。このように、土壌診断法を適用することで、複合化学汚染の実態を明らかにするだけでなく、検出物質の環境動態から、その起源や変遷について推定することも可能であると考えられた。

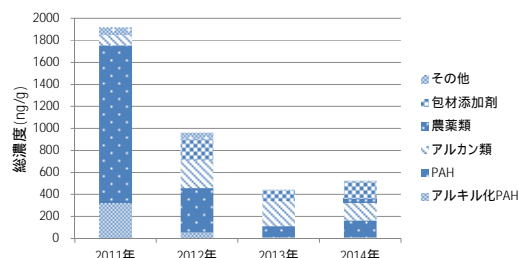


図3 有機化学物質の検出状況

最後に、2011 年の試料において高濃度で検出された PAHs 類の発生源について考察する。PAHs はその起源に応じて特異的な組成を示

すことから、その濃度比を用いて起源解析に適用できる。本研究では既報の手法 (M. Yunker et al.2002) を用いて、Anthracene と Phenanthrene (Ant/(Ant+Phe))、Benzo(a)perylene と Chrysen(BaA/(BaA+Chr))、Fluoranthrene と Pyrene (Fla/(Fla+Pyr))、Indeno(1,2,3-cd)pyrene と Benzo(ghi)perylene (Idp/(Idp+BghiP)) の各濃度比を用いて解析した。その結果を表 1 に示す。PAHs の発生源として“石油揮散由来(1件)”、“石油燃焼由来(2件)”、“バイオマス及び石炭燃焼由来(1件)”が推定された。各濃度比で一致した結果は得られなかったが、石油燃焼由来が複数あったこと、またアルキル化 PAHs が高い濃度で検出されていたことから、当該試料から検出された PAHs は石油燃料やその燃焼を起源とする可能性が高いと考えられる。なお、調査地周辺には化学コンビナートがあり、震災直後には重油流出に伴う火災が発生していたことから、その影響により高濃度の PAHs が検出されたのではないかと考察された。

表 1 PAHs 濃度比による起源推定

source	PAH isomer ratios			
	Ant/(Ant+Phe)	BaA/(BaA+Chr)	Fla/(Fla+Pyr)	Idp/(Idp+BghiP)
petroleum(unburned)	<0.10	<0.20	<0.40	<0.20
petroleum combustion			0.40-0.50	0.20-0.50
petroleum and combustion(mixed) combustion	>0.10	0.20-0.35 >0.35		
biomass and coal combustion			>0.50	>0.50
Soil sample	0.045	0.34	0.49	0.59
source identification	petroleum (unburned)	petroleum and combustion (mixed)	petroleum combustion	biomass and coal combustion

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者および連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 宮脇崇, 山本重一, 古閑彩, 酒谷圭一, 竹中重幸, GC/MS データベースを用いる PM_{2.5} 中の多環芳香族炭化水素の多検体迅速分析の開発と起源解析に関する考察, 福岡県保健環境研究所年報, 43, 59-64, 2016. (査読有り)

2. Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S., Kadokami, K. A rapid method, combining microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with a database, for determining organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 27, 31-45, 2018. (査読有り)

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 宮脇崇, 緊急時汚染調査のための迅速スクリーニング, 日本分析化学会第 64 年会, 福岡市, 2015 年 9 月 10 日 (招待講演)

2. 宮脇崇, 緊急時土壌汚染調査用の迅速スクリーニングの開発, 第 31 回全国環境研究所交流シンポジウム, つくば市, 2016 年 2 月 19 日

3. 宮脇崇, 土壌中有機汚染物質および重金属類の同時スクリーニング法の開発, 第 43 回環境保全・公害防止研究発表会, 山形市, 2016 年 11 月 18 日

4. 宮脇崇, 災害対応における AIQS-DB の活用方法について, 第 2 回緊急時環境調査機関ネットワーク準備会合, 福岡市, 2017 年 3 月 10 日

5. 宮脇崇, 古閑彩, 中島大介, 門上希和夫, 緊急時環境調査を想定した土壌および底質中有機汚染物質の迅速スクリーニング法の開発, 第 26 回環境化学討論会, 静岡市, 2017 年 6 月 8 日

〔図書〕(計 1 件)

1. 宮脇崇 (共著), 非定常時を想定した環境科学・技術の体系化とその応用(P21-27), 国立研究開発法人科学技術振興機構 出版, 2015 年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

福岡県保健環境研究所のホームページにおいて、本研究成果の一部を紹介した。

タイトル：緊急時環境調査について

(<http://www.fihes.pref.fukuoka.jp/~kikaku/Reports/Report43/pdf/np43topics.pdf>)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮脇 崇 (MIYAWAKI Takashi)

福岡県保健環境研究所・水質課・研究員
研究者番号：70346691

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し