

土壌中金属量測定における蛍光X線分析法の有効性

京都大学工学研究科 学生員 加田平賢史
京都大学工学研究科 フェロー 森澤眞輔
三菱総合研究所 池ノ内智浩
京都大学工学研究科 正 員 米田 稔

1、序論

土壌汚染で問題となる重金属は、土壌に多様な形態で保持されている。土壌粒子表面に収着された元素だけでなく、土壌中の固相に吸蔵された微量金属元素も存在する。そのため、土壌中重金属濃度などを抽出法によって求める場合、その抽出方法の選択によって濃度は大きく変化する。そこで測定対象金属を土壌から分離することのできる抽出方法を選ぶ必要がある。

本研究は、全量分析の1つである蛍光X線分析法の迅速・簡便性に着目し、蛍光X線分析法の測定値と、抽出法である塩酸抽出法、硝酸抽出法の測定値とを比較することにより、重金属等の土壌粒子収着量測定方法としての蛍光X線分析法の有効性について考察する。

2、測定方法

2.1 サンプルング方法

土壌試料として神戸市内35箇所の公園で表層土壌を採取した。土壌採取地点を公園に設定した理由としては、各公園の土の性質が土壌中有機炭素量が少ないという点などでよく似ていると考えられること、また比較的均一な採取地点の間隔で土壌の採取ができるということ、そして子供たちがよく遊ぶ児童公園の土を調べることが人体への有害性を検討する意味でも重要だと判断したこと、等が挙げられる。

土壌の採取方法は公園土壌に内径5cmの円筒状ステンレス製採土器を5cm打ち込み、得られた土壌を測定試料とした。この試料を60℃で12時間以上乾燥させた後、デシケーター内で自然冷却させ、2mmのポリエチレン製網ふるいに通したものを風乾細土とする。

2.2 蛍光X線分析法

試料に強力なX線を照射することにより、試料中に含まれる元素に特有の波長を持つ二次X線（蛍光X線）を発生させ、その蛍光X線を分光し、それぞれの強度を測定することにより、それぞれの元素の存在する割合を求める方法である。風乾細土を振動ミルで粉碎したものを直接蛍光X線分析装置で測定するため簡便であり、また土壌内部に包蔵される金属も測定できる。

2.3 0.1N 塩酸抽出法

0.1N塩酸抽出法（以下塩酸抽出法と呼ぶ）では、プロトン添加により有機結合基に吸着されている重金属を交換させるとともに、塩素イオンとのイオン対生成反応によって、液相側で安定させることができる。また、一部の鉄、アルミニウム（水）酸化物に包蔵されている重金属類もこれらの溶解により液相側に放出される。よって、交換態だけでなく酸化物などの形態で土壌中に存在する元素にも着目して抽出を行うことができる。

抽出液を得るには、分析試料（風乾細土）10gに0.1N塩酸50.0 mlを加え、インキュベーター中で30℃恒温に保ちロータリーシェイカーで12時間、振とう強度（回転数）150rpmで振とうする。終了後、約2500rpmで3分間遠心分離にかけ、上澄み液を孔径0.45 μmのアセテートフィルタで濾過し、試料液とする。

2.4 60%硝酸を用いた湿式分解法（以下硝酸抽出法と呼ぶ）

土壌中に吸着あるいは吸蔵により保持された微量重金属は、酸化物、有機物などと強い結合を持ち、こうして蓄積された重金属は、土壌固体相の部分的な消化をすることで溶解することができる。

本研究では土壌粒子内部に包蔵される金属は抽出できないが、塩酸抽出法よりも強い抽出力を持ち簡易に全量分析に近い結果が得られる方法として硝酸と湿式分解装置を用いた湿式分解法を採用した。

抽出液を得るには、分析試料（風乾細土）0.5gに60%濃硝酸15mlを加え湿式分解装置（CEM社製MDS2000）で湿式分解を行い、上澄み液を孔径0.45 μmのアセテートフィルタで濾過し、試料液とする。なお塩酸抽出法、硝酸抽出法、共に抽出液はICP/MSを用いて各種金属濃度を測定した。

キーワード：蛍光X線分析法、塩酸抽出法、硝酸抽出法、相関係数、重金属、土壌汚染

〒606-8501京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻環境リスク工学講座 075-753-5156

3、測定結果

前述の測定方法により求めた物質濃度により、測定方法間の相関係数を求めた結果を表1に示す。Cr、Znについては、蛍光X線分析法において検出されなかった試料があるため、相関係数を求めることができなかった。Naについては、塩酸抽出法と硝酸抽出法との間のみに高い相関が見られるため、Naは土壌粒子の構成成分にも多量に含まれており、塩酸抽出法や硝酸抽出法では完全には抽出されない可能性が考えられる。Mg、Mnについては3つの測定方法間に比較的高い相関が見られるため、主に土壌表面に弱い結合で保持されていることが示唆される。またAl、Cu、Fe、Pbについては、硝酸抽出法と蛍光X線分析法との間のみに比較的高い相関が見られるため、主に土壌表面に強い結合で保持されていることが示唆される。各測定方法間で相関があるとはいいいにくい結果となったK、Zrについては、土壌中で様々な存在形態をとっている可能性が考えられる。

次に、蛍光X線分析法において検出されなかった試料のあるCr、Znについて、検出された試料の濃度値を用いて各測定方法間の相関係数を求めた。Crについては、塩酸抽出法と蛍光X線分析法との相関が全く見られなかったため、硝酸抽出法と蛍光X線分析法との比較のみ図1に示す。またZnについて図2に示す。図には、蛍光X線分析法において検出できなかった地点における、塩酸抽出法、硝酸抽出法による測定値も、蛍光X線分析での濃度を0として示している。参考までに塩酸抽出法と硝酸抽出法の定量限界値を表2に示す。蛍光X線分析法の定量限界値はこの値よりも高いと考えられる。図1よりCrについては、高濃度においては硝酸抽出法と蛍光X線分析法とに正の相関がみられる可能性も考えられるが、高濃度でのデータ数が少なく、はっきりしたことは言えない。また図2よりZnについては、塩酸抽出法、硝酸抽出法ともに蛍光X線分析法と高い相関が見られている。そのため、Znの大部分は土壌表面に、しかも弱い結合力で保持されていることが考えられる。

4、結論

本研究では、迅速・簡便な全量分析法である蛍光X線分析法の有効性について検討するため、塩酸抽出法、硝酸抽出法による土壌中金属濃度との相関係数を求めた。その結果、蛍光X線分析法は塩酸抽出法とはほとんど相関がなく、また硝酸抽出法とは比較的高い相関が見られる金属があることがわかった。硝酸抽出法は塩酸抽出法よりも土壌表面に強く結合している金属を抽出することができるため、蛍光X線分析法は、土壌表面に弱く結合している金属量のみを把握するには適しておらず、土壌表面に強い結合力で保持されている金属量も含めて把握できる測定方法であると考えられる。蛍光X線分析法は、測定までの前処理が簡便であり、また迅速な測定が可能であるため、いくつかの金属の土壌収着量の全量分析法としては有効であると考えられる。

表1 測定方法間の相関係数結果

	塩酸抽出法- 硝酸抽出法	塩酸抽出法- 蛍光X線分析法	硝酸抽出法- 蛍光X線分析法
Al	- 0.183	0.286	0.554
Cu	0.226	0.179	0.975
Fe	0.048	- 0.262	0.782
K	0.162	- 0.099	- 0.021
Mg	0.676	0.474	0.842
Mn	0.530	0.466	0.812
Na	0.817	0.058	- 0.056
Pb	0.327	0.303	0.697
Zr	- 0.165	- 0.043	- 0.009
Cr	0.013	-	-
Zn	0.936	-	-

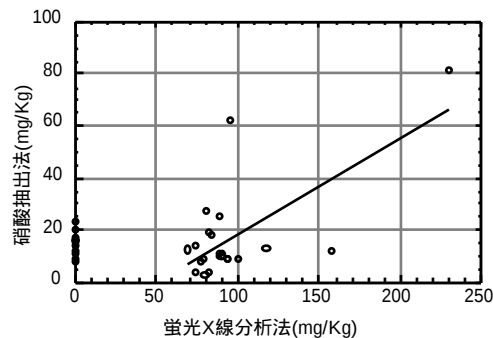


図1 Crについての測定方法間の相関係数

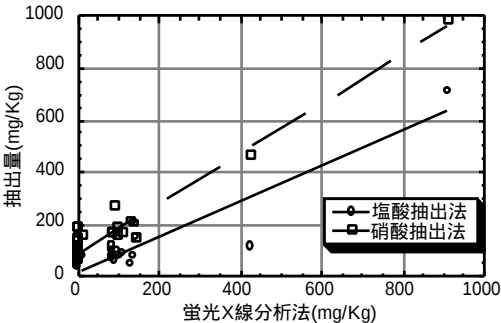


図2 Znについての測定方法間の相関係数

表2 抽出法による定量限界値

	塩酸抽出法(mg/kg)	硝酸抽出法(mg/kg)
Na	0.525	2.775
Mg	2	12.75
Al	4.25	74.25
K	1.875	35.25
Cr	0.0005	0.0975
Mn	0.25	0.4425
Fe	68.75	247.5
Cu	0.065	0.975
Zn	0.01875	2.1
Zr	0.001225	0.705
Pb	0.008	0.1875