

# 日本海側における自然由来重金属土壌汚染の簡易分析法に関する基礎研究

長岡工業高等専門学校 学生会員 富山 恵介  
正会員 岩波 基

## 1. はじめに

地下環境汚染は、1982 年に始まる環境省の地下水汚染調査により、全国規模で汚染状況が明らかにされてきた。さらに 2003 年より土壌汚染対策法が制定され、土壌汚染の恐れがある土地の調査、都道府県への報告が義務付けられた。これにより環境への意識が高まり、工場などの環境対策は自主的に進められつつある。

だが、トンネル等の土木工事により掘り出された自然由来の重金属含有土壌については未だに十分な対応がなされていない。それは、環境省制定の公定法による重金属溶出量の判定には 2 日以上が必要であり現場での迅速な処理が不可能であることに起因している。

しかし ICP 発光分光法に基づく公定法は、微量元素を高い精度で検出できる特徴を有し、他の手法と比べ圧倒的なアドバンテージを有している。このプロセスを筆者らが精査したところ、全体の実に 96%もの時間が試料の前処理に費やされていることが判明し、大幅な時間短縮の可能性があることが明らかとなった。

また、日本海側にはグリーンタフが広範囲に分布しており、それが高濃度に重金属を含有していることが多い。このため、トンネル工事における掘削土処理が問題となっている。

そこで、本研究は重金属を含むグリーンタフの掘削土分析について、公定法の分析結果を迅速かつ高精度で行える簡易重金属溶出量判定法(以下、簡易分析法と呼ぶ)の開発に取り組むことを目的としている。

## 2. 簡易分析方法の現状

表-1 に現状の重金属を分析できる簡易分析法の種類を示す。ICP 発光分光分析法は時間比較のために記載した。表-1 のように現在主流となっている簡易分析法は、蛍光 X 線分析法やボルタンメトリー法(電気分析法)が主流である。確かにこれらの方法は分析にかかる時間は公定法と比較して短く、また分析装置を現場に持ち込むことができる。しかし、どの簡易分析法も精度の信頼性では ICP 発光分光分析装置に劣る。公定法等に用いられる ICP 発光分光分析装置はすべての重金属に対して相性がよく、また精度も優れている。その分、前処理に多くの時間が必要である。

## 3. 簡易分析方法の検討

表-2 に公定法と簡易分析法の手順と所要時間を示す。

表に示すように、公定法では前処理に 1460 分かかるので、簡易分析法でその段階に改善を施し、時間短縮を試みた。まず、風乾では重金属の揮発は一番沸点の低い Hg

表-1 現状の簡易分析法の種類<sup>1)</sup>

| 分析可能な原子            | 可能な分析方法                              | 分析時間                          |        | 分析法の種類                                              |
|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------|-----------------------------------------------------|
|                    |                                      | 分析のみ                          | 前処理含む  |                                                     |
| Cd, Pb, As, Hg, Se | ストリッピングボルタンメトリーによる<br>オンサイト重金属の迅速抽出法 | 1分                            | 10～30分 | ボルタンメトリー法(電気分析法)                                    |
|                    | 固相抽出・蛍光X線法による重金属の迅速検出法               | 30分                           | 40～50分 | 濃縮法<br>蛍光X線分析                                       |
|                    | エネルギー分散型蛍光X線分析装置(卓上型)<br>JSXシリーズ     | 8分                            | 20分    | FIA(フローインジェクション)法<br>吸光光度法、還元原子吸光法、蛍光光度法<br>蛍光X線分析法 |
|                    | FIA分析法および蛍光X線分析法                     | FIA法: 5～15分<br>蛍光X線: 約15分/全元素 |        | 蛍光X線分析(エネルギー分散型)                                    |
|                    | ICP発光分光分析法                           | 1日                            | 2日     | 迅速溶出法<br>ICP-MS、ICP-AES、原子吸光、吸光光度                   |

キーワード 土壌汚染 簡易分析法 重金属

連絡先 新潟県長岡市西片貝町 888 長岡工業高等専門学校 環境都市工学科 電話 & FAX 0258-34-92732

でも 356.73 なので、ドライヤーなどで強制乾燥しても揮発しないと考え、所要時間を短縮した。

日本海側のグリーンタフの掘削土を盛土として使用したとき、粒度分布のばらつきが少ないので砂よりも細かい土砂を視認によって集めても分析結果に大きな差はないことを確認した。よって篩分けを省略した。

次に時間を短縮するために溶媒は 1N 塩酸として、スターラーで 10 分間攪拌することとした。

また溶媒を 1N 塩酸とすることで固形分が溶解し、遠心分離とろ過時間を短縮することができた。

以上の改善により分析時間を 2 時間程度に短縮することができた。

表-2 公定法と簡易分析法の手順と所要時間

|      |      | 公定法(環境庁告示第46号)                 |         | 簡易法(案)                      |         |
|------|------|--------------------------------|---------|-----------------------------|---------|
|      |      | 操作手順                           | 所要時間(分) | 操作手順                        | 所要時間(分) |
| 1    | 乾燥   | 風乾(自然の状態)                      | 900     | 強制乾燥                        | 10      |
| 2    | 粉碎   | 木槌等で土粒をこわさないように粉碎              | 5       | 乾燥させながらへら等で塊をほぐす            | 5       |
| 3    | 篩い分け | 2mmメッシュの非金属製の篩を用いる             | 10      | なし                          | 0       |
| 4    | 固液比  | 土壌:精製水 = 1:10の比率でブラシチック製容器に入れる | 5       | 土壌:1N塩酸等 = 1:10の比率でビーカーに入れる | 5       |
| 5    | 振とう  | 振とう幅 4~5cmで、200rpmで6時間振とう      | 360     | スターラー等で10分間程度攪拌             | 10      |
| 6    | 静置   |                                | 10      |                             | 10      |
| 7    | 遠心分離 | 3000rpmで20分間 遠心分離              | 20      | 3000rpmで11分間 遠心分離           | 10      |
| 8    | ろ過   | 0.45 $\mu$ mフィルターでろ過(通常吸引ろ過)   | 30      | シリンジを用いた迅速ろ過                | 10      |
| 9    | 液前処理 | 酸を添加して加熱                       | 120     | なし                          | 0       |
| 10   | 測定   | ICPで測定                         | 60      | ICPで測定                      | 60      |
| 合計時間 |      |                                | 1520    |                             | 120     |

#### 4. 分析結果

公定法による分析の結果を表-3 に、簡易分析法による分析の結果を表-4 に示す。これらの表より、簡易分析法では公定法と比較して重金属が多く溶出していることがわかる。また、その溶出量は Pb は公定法の 20 倍程度となった。

Cd と As は 7 倍と 10 倍となった。そして Hg と Se は公定法とほぼ同程度の溶出量であった。そして結果のばらつきを見ると Cd と As は変動係数 0.1 以下で精度が高いことがわかる。

これから Cd と As に関しては簡易分析法の精度が高い可能性がある。

表-3 公定法による分析結果

| 原子名 | 試料名       |       |       | 環境基準(平成15年環境省告示第18号溶出試験)<br>(mg/L) | 環境基準に対しての倍率 |
|-----|-----------|-------|-------|------------------------------------|-------------|
|     | No.1      | No.2  | No.3  |                                    |             |
|     | 濃度 (mg/L) |       |       |                                    |             |
| Cd  | 0.021     | 0.024 | 0.025 | 0.01                               | 2.3         |
| Pb  | 0.23      | 0.41  | 0.31  | 0.01                               | 31.7        |
| As  | 0.32      | 0.37  | 0.42  | 0.01                               | 37.0        |
| Hg  | 0.015     | 0.036 | 0.017 | 0.0005                             | 45.3        |
| Se  | 0.35      | 0.32  | 0.29  | 0.01                               | 32.0        |

表-4 簡易分析法による分析結果

| 原子名 | 試料名       |       |       |            |       |       | 平均倍率 | 標準偏差  | 変動係数  |
|-----|-----------|-------|-------|------------|-------|-------|------|-------|-------|
|     | No.1      | No.2  | No.3  | No.1       | No.2  | No.3  |      |       |       |
|     | 濃度 (mg/L) |       |       | 公定法に対しての倍率 |       |       |      |       |       |
| Cd  | 0.15      | 0.16  | 0.18  | 7.14       | 6.67  | 7.20  | 7.0  | 0.293 | 0.042 |
| Pb  | 6.7       | 6.1   | 6.4   | 29.13      | 14.88 | 20.65 | 21.6 | 7.169 | 0.333 |
| As  | 2.9       | 3.8   | 4.1   | 9.06       | 10.27 | 9.76  | 9.7  | 0.606 | 0.063 |
| Hg  | 0.025     | 0.019 | 0.014 | 1.67       | 0.53  | 0.82  | 1.0  | 0.591 | 0.587 |
| Se  | 0.72      | 0.47  | 0.44  | 2.06       | 1.47  | 1.52  | 1.7  | 0.327 | 0.194 |

#### 5. おわりに

今回の簡易分析法の検討により時間のかかる風乾を強制乾燥させることで省略し、振とうの代わりに 1N 塩酸を溶媒としてスターラーを用いることにより、重金属の溶出にかかる時間の短縮が可能であるということがわかった。今後は溶媒の種類および溶出時間によって溶出量がどの程度変動するかを検討する。また含有量や粒度分布等の分析結果への影響度を実験により把握する。それらを踏まえた上で精度が高く、かつ迅速な簡易分析方法の確立を目指していく。

参考文献：

1)地盤環境の性状保全型建設技術の開発に関する共同研究報告書,国土交通省土木研究所,2001.3