土壌中のヒ素，鉛溶出量の簡易迅速分析方法の検討

前田建設工業㈱　正会員　○須江　まゆ
応用地質㈱　正会員　中條　邦英
前田建設工業㈱　正会員　山本　達生

1. 背景・目的

現在，土壌中の重金属濃度は，環境省告示第46号(以下，公定法とする)で定められた方法で分析を行い，土壌環境基準への適合性で汚染の有無を判断している．汚染の有無を判断したい土壌を，原位置(試料採取した現地)にて公定法で分析する場合，使用する分析機器や設置環境の整備に高額なコストがかかる．さらに，分析機器の操作に高度なスキルを要することから専門的な知識を持ったオペレーターの配置が必要となる．このような状況を鑑み，原位置で採取した土壌試料の分析は分析機関へ依頼する場合がほとんどであり，汚染の有無を判断するまでに１週間程度の期間を要する．そのため，土壌汚染対策工事のケースでは，処理後土壌の仮置場の確保や，管理手間による事業費の増大が課題となる．

この課題を解決するために，東京都が簡易で迅速な分析技術を複数選定している[1)]．しかし，風乾操作に時間がかかる泥水状の土壌試料を，短時間で分析できる方法は示されていない．そこで，含水比の高い土壌試料(泥水状)を対象とした場合でも，原位置にて短時間でヒ素と鉛の溶出量が環境基準に適合しているか判断可能な簡易迅速法(以下，迅速法とする)の検討を行った．

2. 迅速法の概要と検証方法

図-1に公定法と迅速法のフローを示す．フローは(1)試料調整，(2)溶出操作，(3)分析の3工程に大別される．迅速法は，風乾の省略とマイクロ波による溶出促進による時間短縮と，蛍光X線分析法の適用により原位置で分析が可能な方法とした．検証は，迅速法と公定法でそれぞれ分析した溶出濃度の比較で行った．使用した土壌は，上総層群土丹層の粘性土に，三酸化二ヒ素（As_2O_3）及び硝酸鉛（$Pb(NO_3)_2$）を添加し，公定法で分析した溶出濃度が0.005，0.01，0.05，0.1mg/L程度となるように調整した模擬汚染土を使用した．以下に，工程ごとの迅速法の概要を記載する．

(1)試料調整

公定法では，土壌試料の風乾，粉砕，ふるい操作により，礫(2.0mm以上)の除去と土壌の均質化を図る試料調整を行う．迅速法では，土水比1:10程度に泥水化してふるい分けすることにより，礫の除去と均質化に必要な時間の大幅な短縮が図れる試料調整方法とした．

(2)溶出操作

公定法では，試料調整した土壌に対し，質量比で1:10となるように加水し，6時間振とうさせて重金属の溶出操作を行う．迅速法では溶出時間の短縮のため，マイクロ波を利用して溶出促進を図る溶出操作とした．マイクロ波照射後は冷却し，蒸発した水分と同量の水を加水した．その後，メンブレンフィルター(0.45μm)でろ過して検液を作成した．

(3)分析

公定法では，誘導結合プラズマ質量分析法や原子吸光分析法が採用されている．この公定法で用いられている測定装置は振動に弱く，可燃性ガス等を使用することから，空調や換気等の付帯設備を完備する必要があり，イニシャルコストやランニングコストが高いなどデメリットが多い．そこで，迅速法では蛍光X線法を適用した．

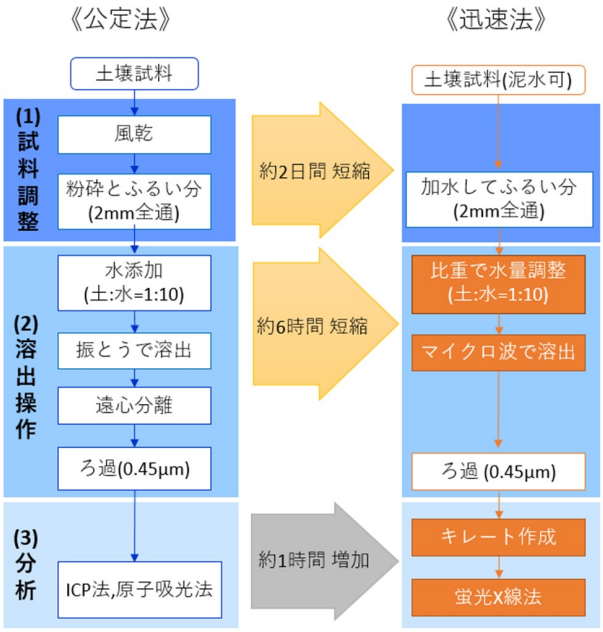

図-1 公定法と迅速法のフロー

キーワード　土壌汚染，重金属，簡易分析，泥水，溶出量
連絡先　〒179-8914 東京都練馬区旭町1-39-16前田建設工業㈱技術研究所TEL 03-3977-2241 FAX03-3977-2251

蛍光X線分析装置は，ユニットハウス内の事務机に簡単に設置でき，化学分析の専門的な知識がない作業員でも操作が可能である．さらに，多元素一斉分析(ヒ素，鉛，水銀，セレン，カドミウム等)が可能であるため，状況に応じて目的成分以外の重金属の有無を判断することもできるため，環境影響を防止するための業務効率向上に寄与できると考えた．方法は，(2)で作成した検液中の重金属をキレート剤でキレート錯体として沈殿させ，ろ過後のキレート錯体をエネルギー分散型の蛍光X線分析装置OURSTEX120(アワーズテック社製)で分析した．本方法は，検液中の重金属濃度が低い場合でも，検液を増加させれば濃縮処理をせずに検出精度を向上することもできる[2)]．

3. 結果と考察

図-2，3 に迅速法と公定法の関係を示す．迅速法の値はヒ素，鉛共にマイクロ波抽出時間に関わらず，公定法の値と高い相関性があることを確認した．次に，図-2，3 に示した迅速法と公定法の近似式の傾きの値を縦軸とし，マイクロ波照射時間を横軸としたグラフを図-4 に示す．迅速法と公定法の近似式の傾きが 1 のとき両方法の値が等しくなる．図-4 より，近似式の傾きが 1 のときのマイクロ波照射時間は，ヒ素が 2 分 30 秒，鉛が 2 分であった．一方，ヒ素と鉛の抽出操作を同じマイクロ波照射時間にすると，多元素同時分析が可能な蛍光 X 線法の長所を生かして分析時間を短縮することが可能となる．そこで，2～2 分 30 秒の間で最もヒ素と鉛の傾きの差分が小さくなる時間を求めると約 2 分 20 秒であった．マイクロ波照射時間を 2 分 20 秒に設定した場合，ヒ素と鉛どちらにおいても公定法と迅速法の値の差が±10%以内となり，精度よく公定法の分析値を推定できると考えられる．

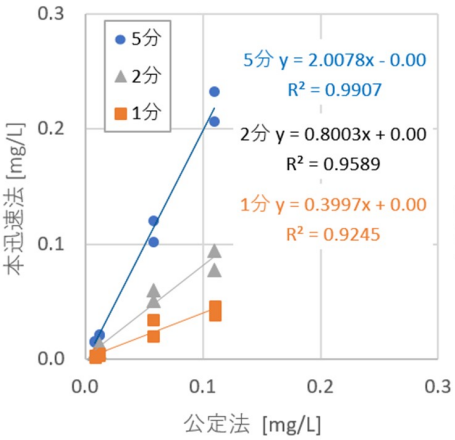

図-2 迅速法と公定法の関係(ヒ素)

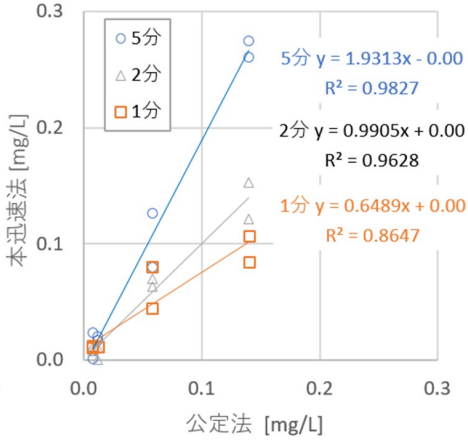

図-3 迅速法と公定法の関係(鉛)

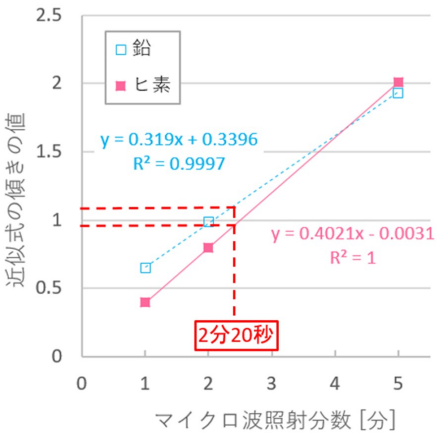

図-4 マイクロ波照射時間の算定

4. まとめ

本検証により，以下に示す3点が明らかになった．①土壌試料を試料調整の工程で泥水状とすることで，試料調整の大幅な時間短縮が可能．②マイクロ波照射による溶出促進により，6時間の操作時間を約2.5分に短縮可能．③検液中の重金属をキレート物質により錯体とし，蛍光X線分析装置で分析することで，原位置で分析が可能．

これらの結果より，原位置にて全工程1.5時間程度で公定法による土壌溶出濃度とほぼ同値となる溶出濃度が得られることが分かった．迅速法は，汚染土壌の調査や対策工事[3)]で適用可能であると考えられる．

なお，実際の原位置で適用する際は，試料の土質や地質の状況によって溶出傾向が異なることが推察される．そのため，現場毎に代表的な試料を用いて迅速法による分析プロセスの最適化を図る必要がある．

【参考文献】

1) 吉川光英ら：土壌の簡易迅速分析技術の活用と普及のための検討，東京都環境科学研究所年報,pp149-153,2009

2) 中條邦英ら：蛍光X線分析計によるヒ素及び鉛等の溶出量試験方法の検討,全国地質調査業協会連合会 技術フォーラム講演集,p74,2010

3) 山本達生ら：自然由来ヒ素汚染土壌の分離浄化処理工法,土木学会年次学術講演概要集,Vol.71,Ⅶ-031,2016