

土壌の簡易迅速分析技術の評価手法の検討およびその適用 — 重金属、シアン等 —

樋口 雅人 鎌滝 裕輝 星 純也 佐々木裕子

要 旨

東京都が公募した「土壌の重金属等の簡易迅速分析技術」について、条例上の調査として現場で使うための技術評価方法を次のように定め、評価を実施した。

- ① 評価は、提出された報告書の検討、聞き取り調査、分析操作等の確認試験により行うこととし、調査事項等を定めた。
- ② 報告書については、当所が作製し、事前に申請者に提供した土壌及び溶液試料の分析結果の報告も求めた。
- ③ 条例上の土壌汚染調査等に活用する観点から、分析精度、操作性、迅速性等に係る評価基準を定め、これに基づき調査検討内容の評価を行った。

評価の結果、重金属6種、シアン、ふっ素及びほう素の計9種の対象項目のうち、水銀の溶出量試験や六価クロムの含有量試験など、一部の項目では現場で使用可能な技術はなかったが、その他の項目では、蛍光X線分析法や吸光光度法、ボルタンメトリー法などに基づく分析技術が適用可能と評価された。

キーワード：土壌汚染、重金属、簡易迅速分析法、技術評価、溶出量、含有量

Study of Evaluation Method of Simple and Rapid Analysis Technique of the Soil and the Application

HIGUCHI Masato, KAMATAKI Hiroki,
HOSHI Junya, SASAKI Yuko

Summary

Tokyo Metropolitan Government invites public participation for “Simple and Rapid Analysis Technique for the Soil Pollution by Heavy Metals” and evaluated the techniques.

We established items for investigation and evaluated each technique by examination of a submitted report, hearing investigation and confirmation of the operation method. We demanded reports of analysis of the soil and the solution samples which we made, to each applicant. To use for soil pollution investigations, we established evaluation standards such as analysis precision and operability, quickness, and evaluated investigation examination results.

X-ray analysis and absorptiometry, voltammetry method were evaluated as useful techniques.

Key word : Soil Pollution, Heavy Metals, Simple and Rapid Analysis Technique

1 はじめに

近年工場等の跡地の再利用時に土壤汚染が判明する事例が増加してきた。そこで平成 15 年 2 月に重金属や揮発性有機化合物等による汚染を対象に「土壤汚染対策法」（以下、「法」という）が施行された。法では地下水等の飲用による健康被害を考慮した“溶出量基準”と、土壤の直接摂取による健康被害を考慮した“含有量基準”の 2 種類の基準が設定され、汚染が判明した場合に除去・浄化等の措置が義務づけられている。

一方、東京都では国に先駆け平成 13 年 10 月から工場・事業場の廃止時や土地改変に際し、土壤汚染の調査と汚染が確認された場合の対策を盛り込んだ「都民の健康と安全を確保する環境に関する条例」（以下、「条例」という）を施行した。平成 16 年度までに都内で条例 116 条及び 117 条に基づく届出は 2,400 件ほどあり、そのうち 700 件程度が土壤汚染ないし、土壤汚染のおそれありとして対策が取られている¹⁾。

法及び条例では、土壤汚染の判断に環境省告示により定められた検液作成及び分析法（以下、「公定法」という）を用いることとなっている。しかし公定法は土壤の採取、風乾、振とう抽出、夾雑物の除去、測定と煩雑な工程を経るため結果が判明するまでに 1~2 間必要となる。汚染対策が必要な事業者等にとって、より簡易で迅速な測定方法が利用できれば時間と経費などの負担軽減になり、対策が進むことが期待できる。

そこで都環境局では土地調査や汚染対策に関し、高濃度地点の絞り込みなどのスクリーニング法として、簡易迅速分析技術を公募し、優良な技術を選定して条例上の調査に活用することとした。本事業は平成 17~19 年度の 3 年間にわたり実施する予定であるが、初年度は都内で土壤汚染の判明率の高い重金属等の第 2 種特定有害物質の簡易迅速分析技術を公募し評価を行うことにより適用可能な技術を選定することとした。

筆者らは本事業のうち簡易迅速分析技術の技術的な評価基準の作成及び評価を行ったので報告する。

2 簡易迅速分析技術の評価方法

(1) 評価対象

東京都では平成 17 年 8 月 15 日に「土壤汚染調査（重金属等）の簡易で迅速な分析技術」の公募を行った。対象物質および応募要件を表 1 に示す。

表 1 対象物質及び応募要件

対象物質	カドミウム及びその化合物(Cd) 六価クロム化合物(Cr ⁶⁺) 水銀及びその化合物(Hg) セレン及びその化合物(Se) 鉛及びその化合物(Pb) 砒素及びその化合物(As) ふっ素及びその化合物(F) ほう素及びその化合物(B) シアン及びその化合物(CN ⁻)
応募要件	1 分析対象物質について溶出量または含有量を分析できること 2 科学的根拠に基づき、分析法の原理を明示できること 3 試薬の成分を明示できること 4 前処理を含む分析手順を明示し、第三者が再現できること 5 土壤試料に分析実績があるなど、実用段階にあること

申請のあった簡易迅速分析技術のうち、上記応募要件に該当する分析技術について当所において技術的な評価を実施した。

(2) 評価方法の概要

簡易迅速分析技術の評価は、各申請者より提出された報告書の検討、当所で行った聞き取り調査及び分析操作等の確認試験により行った。

報告書の内容は表 2 に示す技術の科学的原理、使用機器の性能等や当所が提供した試料の分析結果等である。

このうち検量線データ、測定範囲、定量下限及び検出下限については標準品、また土壤及び溶液試料については当所で作製した試料を用いて測定した結果を求めた。

聞き取り調査及び確認試験は当所において申請者に必

表 2 報告書内容

簡易迅速分析技術の科学的原理*
必要な機器・器材・試薬等*
必要な人員数・技能*
分析フロー、標準作業手順書*
定量方法（絶対検量線、標準添加法、内標準法）*
検量線データ（各濃度 3 回ずつ）**
測定範囲**
定量下限、検出下限**
汚染土壤試料の分析結果（濃度及び標準偏差）**
溶液試料の分析結果（濃度及び標準偏差）**
前処理に要する時間*
測定に要する時間*
イニシャルコスト、ランニングコスト
特許、その他

* : 聞き取り調査により確認した項目

** : 提出されたデータについて検証を行った項目

要な機器・試薬等を用意させて行った。土壌試料を用いて前処理から分析までの手順を再現させることで、報告書の内容との整合性、所要時間や作業者に求められる技術等を確認した。

(3) 評価用試料

ア 汚染土壌の作製

提供した汚染土壌試料は、土壌汚染の指定区域等から汚染土壌を入手して調製した。汚染土壌試料は評価を行うため、均一性が厳密に保たれている必要がある。そこで環境標準試料の作成方法 2) に従い、汚染土壌を風乾後に乳鉢により粉碎し、2 mm、0.5 mm、0.1 mm メッシュのふるいを順次通過させて0.1 mm 以下とすることで均一化した。

但しカドミウム及び六価クロムは汚染土壌が入手できなかった。そこでカドミウムについては硝酸カドミウム水溶液を0.1 mm 以下の非汚染土壌と混和しスラリー状にして、風乾させた後、0.1 mm メッシュのふるいをかけて汚染土壌試料とした。

六価クロムについては土壌中には共存する鉄や有機物などのため、試薬添加では安定した濃度の汚染土壌を得られなかった。そこでクロムを多く含む土壌を高温炉(600 °C、8 h) で処理することで調製した。

イ 溶液試料の作製

基準値に近い濃度の試料について分析精度を確認する

分析対象物質	分析方法
カドミウム	フリューム原子吸光法
六価クロム	ジフェニルカルバジド吸光光度法
水銀	還元気化原子吸光法
セレン	水素化物発生原子吸光法
鉛	フリューム原子吸光法
砒素	水素化物発生原子吸光法
ふっ素	ランタン-アリザリコンプレキソン吸光光度法
ほう素	ICP-MS
シアン	4-ピリジンカルボン酸-ピラルゴロン吸光光度法

ことは、技術の評価上重要であるが、汚染土壌試料は実際の汚染現場で採取したため、必ずしも基準値近傍の濃度とは限らない。そこで溶出量、含有量の基準値に近い溶液試料を作製し申請者に提供した。含有量試験用の溶液は汚染土壌ないし分析対象物質の試薬を添加した土壌の抽出液を用いて作製した。さらにこれを非汚染土壌の抽出液を用いて希釈することで溶出試験用溶液とした。

ウ 評価用試料の公定法による値付け

正しい評価を行うためには提供試料の公定法による値付けが重要である。そこで汚染土壌試料については表 3 に示す公定法に従い 10 回ずつ繰り返し分析した(表 4)。提供した試料のうち水銀溶出試験用試料は濃度が低いため変動係数はやや大きい、いずれも標準偏差は低く、試料の均一性はほぼ確保されたと考えられる。

表 4 公定法による提供土壌、溶液試料の濃度

		基準値	提供土壌試料		溶液試料
Cr ⁶⁺ 調製土壌	溶出	0.05 mg/L	8.5±0.09	mg/L	0.05 mg/L
	含有	250 mg/kg	110±1.5	mg/kg	7.5 mg/L
Cd調製土壌	溶出	0.01 mg/L	0.024±0.002	mg/L	0.02 mg/L
	含有	150 mg/kg	87±1.7	mg/kg	4.5 mg/L
Hg汚染土壌	溶出	0.0005 mg/L	0.00007±0.00003	mg/L	0.002 mg/L
	含有	15 mg/kg	10±1.0	mg/kg	0.5 mg/L
Se汚染土壌	溶出	0.01 mg/L	36±2.4	mg/L	0.08 mg/L
	含有	150 mg/kg	800±31	mg/kg	4.5 mg/L
Pb汚染土壌	溶出	0.01 mg/L	<0.001	mg/L	0.02 mg/L
	含有	150 mg/kg	95±3.0	mg/kg	4.5 mg/L
As汚染土壌	溶出	0.01 mg/L	0.0009±0.00005	mg/L	0.13 mg/L
	含有	150 mg/kg	6.2±0.2	mg/kg	4.5 mg/L
F汚染土壌	溶出	0.8 mg/L	0.5±0.04	mg/L	0.80 mg/L
	含有	4000 mg/kg	160±11	mg/kg	120 mg/L
B汚染土壌	溶出	1 mg/L	0.69±0.09	mg/L	1.0 mg/L
	含有	4000 mg/kg	53±2.8	mg/kg	120 mg/L
CN汚染土壌	溶出	0 mg/L	0.77±0.03	mg/L	ND mg/L
	含有	50 mg/kg	4.5±0.5	mg/kg	1.5 mg/L

表5 評価対象項目及び基準について	
濃度	公定法の値を1として 1 ± 0.2 の範囲内か
定量下限	定量下限値が公定法と同程度又は基準値の1/2を満たしているか
精度	分析値の変動係数が10%以下か
操作性	どの程度の専門性、経験、熟練を要するか
迅速性（前処理）	公定法より短縮が図られているか
迅速性（分析）	公定法より短縮が図られているか
安全性 有害性	安全性や有害物質による二次公害が懸念されないか

(4) 評価基準

簡易迅速分析技術について、下記の項目について技術評価を行った（表5）。

評価基準は、土壤汚染現場で申請者だけでなく第三者が迅速に分析を出来ることに加え、スクリーニング法ではあるが条例上の調査に用いるという観点で作成した。すなわち、現場での活用する際に、汚染を見逃すようなことがないように公定法に近い評価基準を設定した。

ア 濃度

提供した汚染土壌試料は、抽出等の前処理を3回実施し、得られた検液についてそれぞれ3回ずつ、計9回の測定した結果を求めさせた。また溶液試料については5回測定した結果を求めさせた。このようにして得られた簡易迅速分析技術の結果と公定法の値を比較し、評価を行った。

濃度結果は現場での汚染の有無を確認する際に最も重要な要素であることから、公定法の値に対し 1 ± 0.2 と許容範囲を設定した。これは従来の二重測定で求められる 1 ± 0.3 よりも厳しいが、現場での使用の場合土壌の状態、操作者の経験や技術力等の違いにより測定結果の変動が大きくなる可能性も考慮して設定した。

イ 精度（変動係数）

提供した土壌試料の9回及び溶液試料5回の標準偏差から、それぞれ変動係数 $\{ (\text{標準偏差} / \text{濃度平均}) \times 100 (\%) \}$ を算出し評価を行った。

汚染土壌試料は均一化が図られているため、当所における分析では表2に示すように試料間の誤差を生じる要因はわずかであった。そのため評価基準とする変動係数の許容範囲は10%以内と低めに設定した。

ウ 定量下限

定量下限値は、測定範囲の下限値付近に調製した標準

品を用いて測定した結果を求めさせた。簡易迅速分析技術はスクリーニング法であるため、公定法で求められている基準値の1/10までの定量下限は必要ないが、基準の超過の有無を確実に判断する必要がある。そこで、評価基準は基準値の1/2以下に設定した。ただしシアンに関しては公定法の基準値が不検出（0.1 mg/L以下）であることから、公定法と同じ定量下限値に設定した。

エ 操作性

各迅速分析技術について現場で第三者がフローシートや標準作業手順書(SOP)に基づいて申請技術を再現できること、また申請技術に必要な専門性、熟練度、経験等を評価した。また聞き取り調査及び確認試験により分析技術の各工程を実際に再現させて確認を行った。

オ 迅速性

公定法は抽出に時間を要し、酸分解や蒸留などの前処理に時間と手間のかかるものが多い。このため、各簡易迅速分析技術がどのようにして短時間で公定法と同程度の効率で抽出を行うのか、測定に際していかに簡易迅速化を図っているのかを評価した。

特に抽出の迅速化については、時間短縮や抽出方法の変更が抽出率に与える影響が大きい。そのため各申請者が迅速化の影響をどの程度データ収集・調査しているかについても確認を行った。

カ 安全性・有害性

現場で使用する際に作業者の安全性が確保されているか、また分析を行う際に、有害な物質の使用により現場を汚染するおそれがないかについても評価した。

3 簡易迅速分析技術の概要と技術評価

(1) 前処理の簡易迅速化

前処理工程のうち風乾については、土壌をホットプレ

ートやオープン、ドライヤーにより乾燥する方法や、水分量を測定して補正を行う方法により短縮が図られていた。次の抽出工程では現場対応の振とう機や自公転脱泡装置、プロペラによる強制攪拌、手による短時間の振とう、超音波抽出などを用いて、1分～1時間と抽出時間の短縮化が行われていた。得られた検液の夾雑物除去を行わない技術も多かったが、一部の技術ではフィルターや固相カラムを用いていた。

(2) 分析方法

ア 蛍光 X 線分析

非破壊で定量が可能であるため、上述の前処理の必要がない。しかし測定に際し土壌試料に空隙や亀裂があると分析精度が低下するため、土壌試料の粉碎・均質化など適切な調製が必要であった。

また、本法は科学的原理上、土壌中の重金属全てを測定する全量分析であるため、1 mol 塩酸による抽出を行う含有量試験よりも概ね高い値を示す。しかし過小評価により汚染を見落とす危険性は少ないことから、評価基準を満たせば重金属の含有量試験への適用可能とした。

イ ストリッピングボルタンメトリー分析

重金属の溶出量及び含有量に適用可能な技術であるが、従来は現場での測定に対応した機器はほとんど開発され

ていなかった。今回の申請では現場で迅速な測定が可能な機器であることに加え、環境影響に配慮して、感度が良いことから一般に使用されている水銀消費量を減らすため水銀電極を極小の粒にした機器や、非水銀系の電極を用いた機器がみられた。

ウ 吸光光度法

公定法と同じ原理の分析法を迅速化、スケールダウンしたものが多いが、鉛の含有量のように公定法には採用されていない吸光法を利用している例もあった。本法は複数の試薬を用いることが多いため手順が煩雑になりやすい。しかしながら一部の申請技術では試薬のキット化により操作を容易にしていた。また、吸光度計は車載型の比較的大型の機器以外に、LED を光源としたり、測定項目ごとに専用光源を用いる機器を製作するなど小型化を図っているケースもあった。

電気加熱原子吸光法は簡易とは言い難いが汚染現場に設置し測定を行った実績もあることから、ユーザの選択肢を増やすために評価対象とした。

(3) 適用可能と評価された技術

実証試験をおこなった技術のうち、上記の評価基準に基づき表 6 に示す技術を現場での適用可能な簡易迅速分析技術と評価した。9 種の対象物質のうち、水銀の溶出

表 6 評価された簡易迅速技術

項目	溶出量	含有量
カドミウム	ボルタンメトリー法 2 技術	蛍光 X 線法 3 技術
		ボルタンメトリー法 3 技術
		原子吸光法 1 技術
六価クロム	吸光光度法 3 技術	—
水銀	—	ボルタンメトリー法 1 技術
セレン	ボルタンメトリー法 1 技術	ボルタンメトリー法 1 技術
		原子吸光法 1 技術
鉛	—	蛍光 X 線法 2 技術
		ボルタンメトリー法 2 技術
		吸光光度法 1 技術
砒素	—	ボルタンメトリー法 1 技術
ふっ素	吸光光度法 2 技術	吸光光度法 1 技術
ほう素	吸光光度法 2 技術	吸光光度法 1 技術
シアン	吸光光度法 1 技術	—

量試験や六価クロムの含有量試験などでは適用可能な技術はなかった。しかし、これら項目についても、一部の申請者により技術の開発・改良が進められていることが、聞き取り調査等により確認されており、今後、感度や精度など技術の改善が図られることが望まれる。

4 まとめ

東京都が公募した重金属等の簡易迅速分析技術について、評価方法や評価基準を定めるとともにそれに基づき技術評価を実施した。

環境汚染の調査には高精度・高感度な分析による情報は必要であるが、一方迅速に対策を進めるためには、効率的な汚染状況把握も重要である。今回の評価に当たっては、現場で指定調査機関が迅速に分析を行うことが出来る技術であることに加え、条例上の調査に用いるという観点から評価基準を作成した。そのため、簡易迅速分析技術とはいえ求める技術レベルが高く、一部項目は評価基準を満たす技術がない結果となった。しかし、これら項目についても、今回の評価で開発、改良が進められている実態が明らかとなり、今後適用可能な技術が確立されることが期待される。

なお、都の土壤汚染対策委員会ではこの評価結果を踏まえ審議をし、条例上でスクリーニング法として活用可能な簡易迅速分析技術を選定した。選定された簡易迅速分析技術については、都環境局ホームページに活用可能な範囲と各技術の標準作業手順書を掲載するとともに、説明会などを通して活用促進が図られている。

平成 18 年度には重金属に次いで汚染事例の多い VOC の簡易迅速分析技術についても評価基準を作成し、実証試験の実施を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 東京都環境白書 2006、東京都環境局、pp.68-71(2006)
- 2) 西川雅高ら：最終処分場の埋立土壌のための環境分析試料の作製と応用、廃棄物学会誌、11、pp.80-86(2000)
- 3) 日本分析化学会標準試料

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/srm.html>