

〔報告〕

土壌の簡易迅速分析技術の活用と普及のための検討

吉川 光英 執行 響子* 佐々木裕子**

(*非常勤研究員 **現・国立環境研究所)

1 はじめに

東京都は、土壌汚染対策を円滑に進めるため平成 17 年度から 19 年度までに土壌汚染に関する優良な簡易・迅速分析法（以下、「簡易法」という。）を条例に基づく調査に使用できる技術として選定した^{1) 2)}が、これらの技術の普及・活用³⁾を進める上での課題も見えてきた。

第一種特定有害物質（VOC）の簡易法については、ほとんどの技術が分析機器にガスクロマトグラフ（検出器：PID/ELCD）を共通して用いているが、分析前操作で VOC を抽出する際の水温設定や試料の振とう・静置時間など抽出条件のみが細かく異なっていた。また、第二種特定有害物質（重金属等）の簡易法では、複数項目の汚染が見込まれる場合、対応する複数の簡易法を同時に実施しなければならず、分析法が異なると、作業スペースの確保が困難になることが予想されるなどの課題が明らかとなった。そこで当所では、これらの課題について各簡易法の抽出プロセスを整理し、共有技術として相互利用できないかとの観点から、公定法との相関を調べ評価・検討を行ったので報告する。

2 実施方法

2. 1 第一種特定有害物質（VOC）

簡易法のうち、今回検討した抽出条件と公定法の抽出条件を表 1 に示した。評価検討用汚染土壌として、① VOC11 種類の標準物質を添加し、均一化した模擬汚染土壌、② VOC 実汚染土壌を用いた。上記 2 種の土壌を表 1 に示す簡易法 1～6 用及び公定法用として各 n=5 で採取した。ただし、採取操作は n 毎に同時に 5 分以内で行った。この試料を用いて簡易法 1～6 と公定法の各抽出条件で抽出し検液を調製した。測定は、VOC11 種類が分離定量できるガスクロ条件で行い、結果は 11 項目全体で評価した。

評価検討用汚染土壌の調製方法と分析条件を以下に示した。

表 1 VOC 簡易法と公定法の抽出条件

簡易法	抽出条件
1	500mlデュラン瓶に水200mlを入れ恒温水槽40℃で保持→土壌20gを加え、振とう1分→40℃で静置2分
2	500mlデュラン瓶に土壌20gと水200mlを入れ、振とう1分→静置2分
3	500ml広口瓶に水200mlを入れ恒温水槽35℃で保持→土壌20gを加え振とう1分→静置2分
4	500mlデュラン瓶に土壌20gと水200mlを入れ、振とう1分→恒温水槽30℃で静置10分
5	250mlデュラン瓶に土壌10gと水100mlを入れ、振とう1分→恒温水槽30℃で静置20分
6	500mlガラス瓶に土壌20gと水200mlを入れ、振とう1分→恒温水槽37℃で静置30分
公定法	60gの土壌を秤量し、1000mlデュラン瓶に水600mlを入れ、4時間攪拌抽出し、30分静置後、上澄を分取して検液とする。なお、ろ過の操作は未実施（平成15年環境省告示第18号）

(1) 模擬汚染土壌の調製

ガス採取セプタム付き 1000ml 容デュラン瓶に、濃度 1000ppm の VOC11 種混合標準液 350 μ l を充てんしたキャピラリーと粒径 0.1～0.5mm の均一化した非汚染土壌 500g を入れた。標準液の添加量は、指定基準値付近の濃度になるよう定めた。ただし、1,1,1-トリクロロエタンは基準値が 1ppm と高いため、当該量では低めに設定されるが、ピーク分離ができる条件を考慮の上決定した。これを 50～80℃で加温・混和し、VOC をガスとして土壌の空隙に入れ、現場の実汚染土壌に近い状態のものを調製した。

(2) 実汚染土壌の調製

都内クリーニング工場敷地内で汚染土壌約 10kg（3000ml ポリ容器 3 本、2000ml ポリ容器 1 本）を採取し、密閉後現場で速やかに保冷し、その後冷蔵室で保

管した。土塊をほぐし、目開き 5mm のふるいを通過させ、速やかに密閉容器に入れ、ケースごとよく振り混ぜ均一化した。500ml 容の広口デュラン瓶 10 本（うち予備 4 本）に土壌を空隙なく詰め、分析に着手するまで冷蔵庫に保管した。

(3) 分析条件

使用機器：ガスクロマトグラフ分析計 JEOL 社製
310C
検出器：PID；ランプ 10.2eV、電流 70mA、温度 150℃
ELCD；温度 980℃
カラム：Frontier Lab 社製 NBW-310SS30（長さ 30m、
内径 0.53mm、膜厚 3.0 μm）
キャリアガス：ヘリウム
カラムオープン温度：55℃（5 分間保持）→（15℃/分
昇温）→130℃
注入口温度：55℃
試料注入方法：ヘッドスペース法
サンプルガス注入量：0.4ml

検量線は 5 点とし、溶出液中の各物質濃度は以下の通りとした。

0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04（単位：mg/l）

ただし、模擬汚染土壌については、以下の分析条のみ実汚染土壌と相違した条件とした。

カラムオープン温度：40℃（5 分間保持）→（18℃/分
昇温）→130℃

抽出条件検討の手順を図 1 に示した。

2. 2 第二種特定有害物質（重金属等）

簡易法のうち、非破壊分析である蛍光エックス線法を除くと抽出操作は、①超音波 ②自公転脱泡装置 ③プロペラ攪拌 ④振とう機 ⑤手で振とうが採用されている。試料には、目開き 0.1mm のふるいをかけ均一化した実汚染土壌を汚染項目毎に用い、簡易法および公定法の抽出による検液を公定法で測定して、結果を比較した。公定法による分析は、検液の調製から機器測定まで、平成 15 年度環境省告示第 18 号および同第 19 号に従った。分析項目を表 2 に示す。

なお、汚染土壌の確保の面から、各簡易法の選定項目について、公定法と比較することとした。

【VOC11 種添加模擬汚染土壌の作製手順】

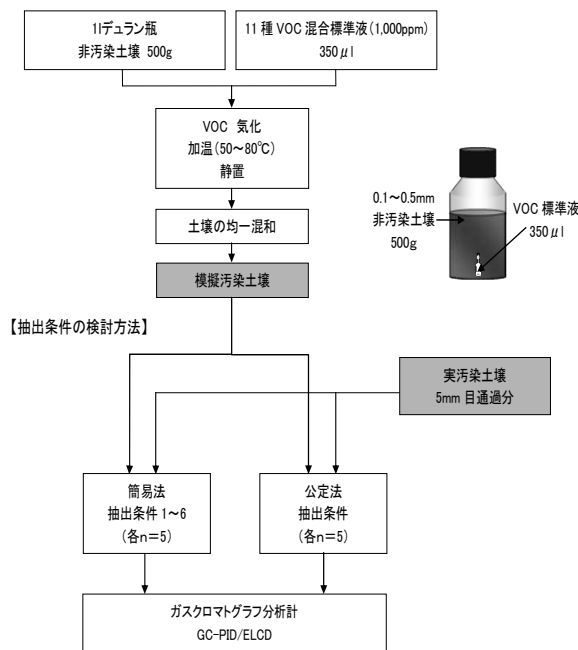


図 1 VOC 簡易法抽出条件の検討手順

3 結果と考察

(1) VOC 簡易法抽出条件の検討

抽出条件が簡易法による分析値と抽出条件が公定法による分析値の相関を図 2 に示す。評価の判定は、回帰直線の傾き（感度）と決定係数（精度）の 2 点で行った。選定された測定項目に対しては、いずれの簡易法も公定法と比較し感度、精度ともに良好であった。しかし、VOC11 種全項目に対して選定項目、非選定項目ともに感度、精度が良好であったのは簡易法 1 と 3 であった（ただし、簡易法 1 は申請した項目全てが選定されており、非選定はなかった。残りは申請しなかった項目で非申請項目とした）。簡易法 1 及び 3 の抽出法は、土壌を加え、振とうする前に容器中の精製水を加温するプロセスが共通しており、抽出時の温度条件を他の方法よりも安定的に保持できることが良好な結果につながったものと考えられた。上記の結果より、簡易法 1 及び 3 の抽出条件ならば公定法と比較して、ほぼ同程度の精度・感度で測定できることが明らかとなり、他の簡易法の抽出条件としても相互利用が可能であることが示唆された。

(2) 重金属等の簡易法抽出条件の検討

抽出条件が簡易法による分析値と抽出条件が公定法による分析値の関係を図 3 に示す。超音波では抽出時間 10 分の水銀溶出量、30 分の 6 価クロム溶出量、また、

自公転脱泡装置では抽出時間 30 分のシアン溶出量等、公定法と比較してやや高い測定結果を示す項目もあった。しかし、その他の項目は概ね公定法の抽出法で得た検液と同程度の結果が得られた。他の抽出操作についても良好な結果を得た。この結果より、簡易法分析において、測定対象物質が同じ場合には他の抽出方法を用いることができるという運用上の可能性が示された。

機関の参加協力を得て行ったものです。ご協力いただいた機関に深く謝意を表します。

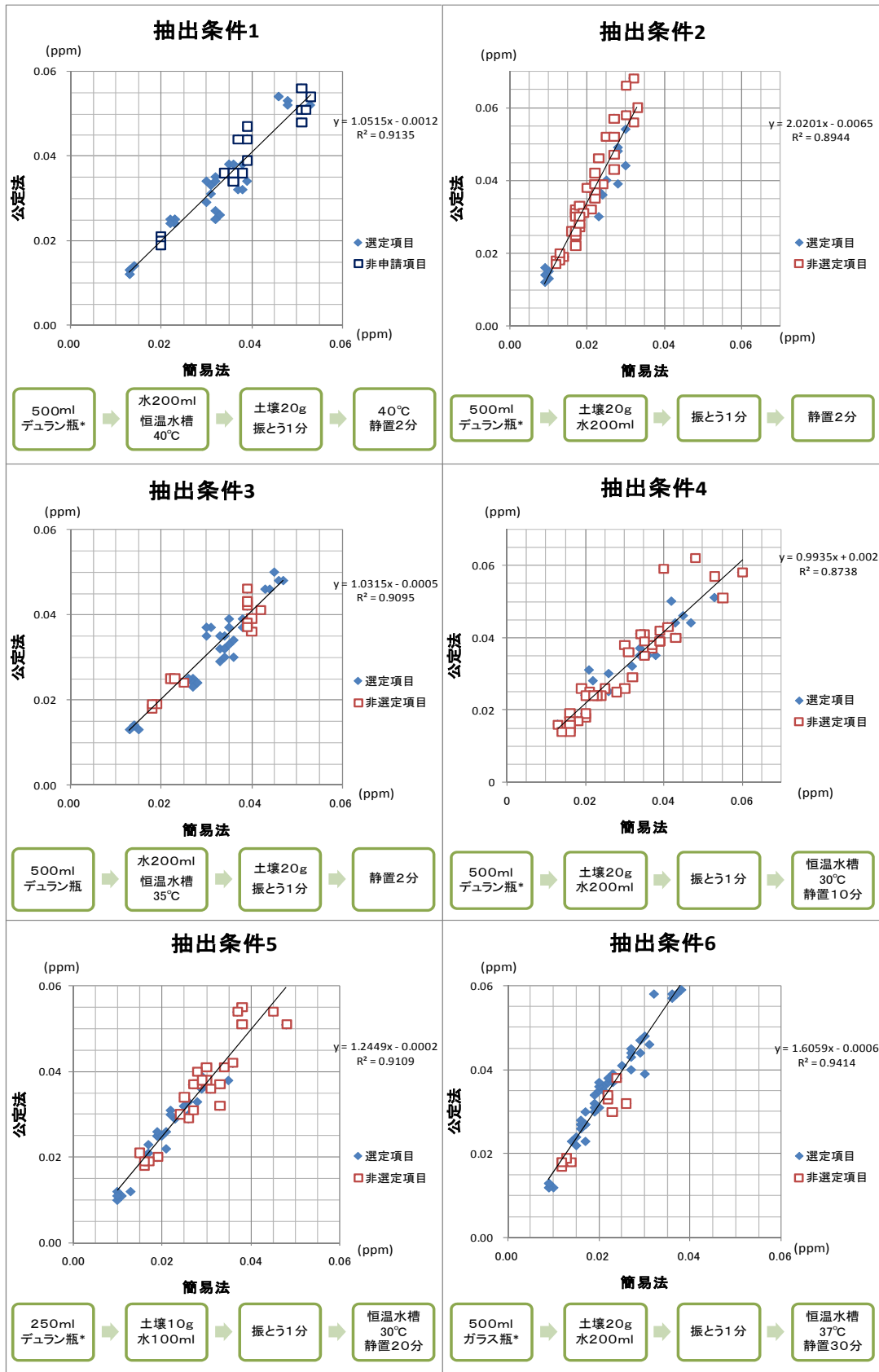
謝辞

本検討は、東京都が選定した簡易法技術を保有する

表 2 重金属等分析項目一覧

抽出液の種類	抽出液作製法	溶出量 (環境省告示第 18 号対応)								
		Pb	Cd	As	Se	B	Hg	Cr6+	CN	F
公定法	6 時間振とう	●	●	●	●	●	●	●	●	●
簡易抽出液	超音波 10 分	●	●	-	●	-	●	-	-	-
	超音波 30 分	-	-	-	-	-	-	●	-	-
	自公転脱泡装置 30 分	●	●	-	●	-	-	●	●	●
	自公転脱泡装置 20 分	-	-	-	-	●	●	-	-	-
	プロペラ攪拌 30 分	-	●	●	-	●	-	●	-	●
	振とう機 60 分	●	●	●	●	-	-	-	-	●
	手で振とう 1 分	●	●	-	-	-	-	●	●	●

抽出液の種類	抽出液作製法	含有量 (環境省告示第 19 号対応)								
		Pb	Cd	As	Se	B	Hg	Cr6+	CN	F
公定法	2 時間振とう	●	●	●	●	●	-	●	-	-
簡易塩酸抽出液	超音波 5 分	●	●	-	●	-	-	-	-	-
	自公転脱泡装置 5 分	●	●	-	●	-	-	-	-	-
	自公転脱泡装置 20 分	-	-	-	-	-	-	●	-	-
	プロペラ攪拌 10 分	●	-	-	●	-	-	-	-	-
	小型振とう機 1 分	-	-	●	-	-	-	-	-	-
	小型振とう機 30 分	-	-	-	-	●	-	-	-	-
	振とう機 60 分	●	●	●	●	-	-	-	-	-
	手で振とう 1 分	●	●	-	-	●	-	●	-	-



* 瓶は全てガス採取用セプトム付き

図2 GC(PID/ELCD)によるVOCの測定結果—公定法と簡易法の抽出条件

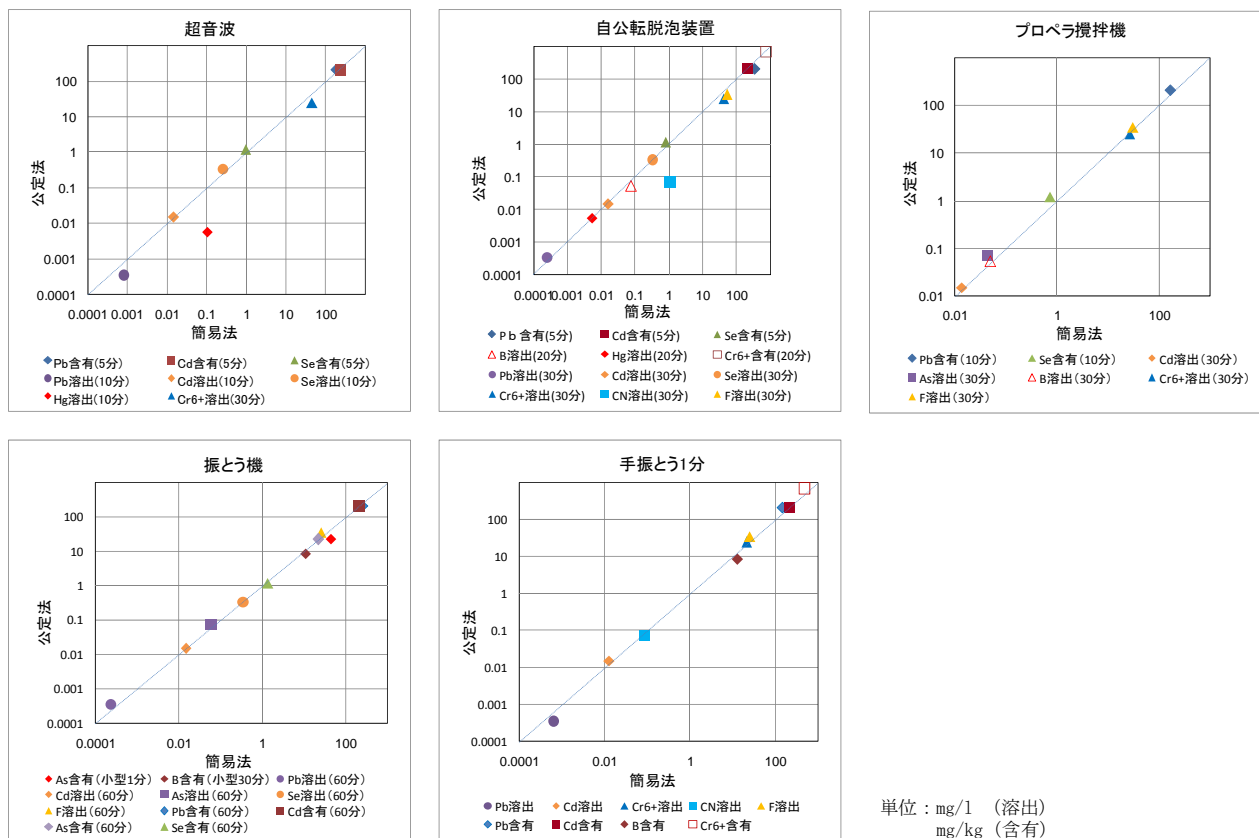


図3 第二種特定有害物質（重金属等）の測定結果—公定法と簡易法の抽出方法

参考文献

- 1) 東京都環境局: 都が選定した土壌汚染調査 (揮発性有機化合物)の簡易で迅速な分析技術の詳細について
<http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/dojyo/kanizinsoku5.htm>
- 2) 東京都環境局: 都が選定した土壌汚染調査 (重金属等)の簡易で迅速な分析技術の詳細について
<http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/dojyo/kanizinsoku2.htm>
- 3) 東京都環境局: 土壌汚染調査における簡易分析法採用マニュアル (重金属編)
<http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/dojyo/kanizinsoku4.htm>