

# 土壌汚染への取組－現場型簡易・迅速測定法の検討－

分析研究科 高橋明宏 吉川光英

## 1 はじめに

近年、環境問題は産業型公害から市民生活や事業活動と密接に関わる都市・生活型公害へと変化してきました。東京都では市街地再開発や工場廃止に伴い、土壌の汚染が明らかになるケースが多く見られ、これらに対する社会的関心も高まっています。

汚染の可能性が高い土地の所有者は、町工場等の中小事業者であることが多く、多額の費用が必要な汚染調査は、経済的負担が大きいものとなっています。このため、詳細な現状把握が進まず、土壌汚染対策を推進する上で障害のひとつとなっています。また、土壌汚染が確認された場合、その対策が必要となります。将来的な土地利用を考慮し、多くの場合に掘削除去が行われていますが、費用や掘削土の処分先の確保が問題となっています。

そこで、東京都では土壌汚染調査における分析の迅速化、汚染範囲の絞り込みによる対策土量の減少（処理土量・コストの低減）を図るため、現場対応可能な簡易迅速分析技術（以下簡易法）を公募選定し、東京都環境確保条例の調査に使用できることとしました。これにより、分析費用の低減化や調査期間の短縮化が期待されています。

当研究所では、東京都の公募に対し申請された簡易・迅速分析技術について、作業性や分析精度など技術面の評価を実施しています。今回は、土壌汚染の現状と研究所で行った簡易・迅速測定法の評価方法と選定された技術の概要、研究所が実施している土壌汚染への取り組み等を報告します。

## 2 土壌汚染の状況

「土壌汚染をめぐるブラウンフィールド対策手法検討調査検討会」報告（環境省、平成19年3月）によると、国内において土壌汚染が存在する土地の面積は約11.3万haと推定されています。このうち、土壌汚染対策費がその資産価格の一定割合以上（概ね3割程度）と高額なため、土壌汚染対策が実施されず、その土地本来が有する潜在価値に比べて低い用途または未利用となっている土地（＝ブラウンフィールド）は2.8万haとされています。

基準を超える濃度の土壌汚染が発見された場合、その土地は指定区域の指定を受け、土地の形質の変更が制限されるとともに、通常は盛土や掘削除去などの措置が行われます。

しかし、上記の報告では、汚染面積3,000m<sup>2</sup>、汚染深さ3mの事例で掘削除去を行った場合の対策費用は約4.5億円と試算されており、対策費用が高額であることから、土壌汚染が確認された場合にブラウンフィールドになるケースも多いことが指摘されています。

都内における土壌汚染の状況ですが、平成18年度中に東京都に届出のあった452件の汚染状況調査のうち、約41%の187件で基準超過が確認されるなど、発生頻度は決して少なくありません。また、発生した汚染土量は50万t以上となっており、汚染の判別を適切に行うことにより汚染土量の削減を図ることも重要となっています。

## 3 現場型簡易・迅速測定法

### 3.1 公募条件と選定対象

土壌分析では、土壌試料の調製や前処理が測定操作以上に時間を要し、データの精度や

感度に大きく影響するため、公募に当たっては以下の要件を満たす技術としました。①前処理を含む分析手順を明示し、第三者が再現できる、②科学的な根拠に基づき、分析法の原理が明示できる、③土壌分析の実績など実用段階にある。

また、公募した簡易法は、都内で判明する土壌汚染のほとんどが第一種の揮発性有機化合物（VOC）や第二種の重金属類であることを踏まえて、平成 17、19 年度には第二種の溶出量と含有量、平成 18～19 年度には第一種の溶出量、平成 21 年度は第一種の溶出量および第二種の溶出量と含有量の簡易法を選定対象としました。

### 3.2 選定基準と評価方法

#### （1）選定基準

選定基準（表 1）は、都の土壌汚染対策検討委員会の審議を経て策定されたものです。この基準をもとに、公募の要件を満たす申請技術の技術評価を行いました。

表 1 選定基準

|                                      |
|--------------------------------------|
| ①公定法と比べ簡便で短時間に分析できること                |
| ②一定の精度・感度が確保されていること                  |
| ・第一種は、測定結果が公定法に比べて+30～-20%の範囲内に収まること |
| ・第二種の測定結果が公定法に比べて±20%の範囲内に収まること      |
| ・基準値の 1/2 以下まで測定可能なこと                |
| ・繰り返し精度（標準偏差/平均値×100）が±20%の範囲内に収まること |
| ③人体及び環境に有害な物質等を使用しないこと               |

#### （2）評価方法

各申請者には、研究所で作製した評価用試料を配布し、申請者が簡易法で分析した結果と研究所が公定法で分析した結果を比較し、簡易法により分析が正確に行えることを確認しました。また、研究所において前処理から測定までの実作業を行い、申請内容との整合性や操作性の確認を行いました。これら実証試験での確認および試験結果、分析に要する費用なども記載した実証試験結果報告書の提出を受け、信頼性、実用性、簡便性、操作性、安全性などについて技術評価を行いました。

また、揮発性の汚染物質については、試料採取後の試料の取扱いが測定結果に大きく影響することから、当所の立会いの下で申請者が実際の汚染現場で土壌を採取して直ちに分析し、現場で分析できる技術であるかどうかを確認しました。

### 3.3 選定分析技術の概要

#### （1）第一種特定有害物質

平成18年度に4技術、のべ24項目、平成19年度には4技術、のべ18項目の簡易法を選定しました。表 2 に選定されたVOCの技術数をまとめて示します。選定技術は、固相（土壌）－水相－気相で振とうし、気相を電気伝導度と光イオン検出器付ガスクロマトグラフ（GC）又はガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定するものでした。

表 2 第一種特定有害物質の溶出量の選定分析技術数（平成 18 年～19 年度）

|             | 四塩化炭素 | 1,2-ジクロロエタン | 1,1-ジクロロエチレン | シス-1,2-ジクロロエチレン | 1,3-ジクロロプロペン | ジクロロメタン | テトラクロロエチレン | 1,1,1-トリクロロエタン | 1,1,2-トリクロロエタン | トリクロロエチレン | ベンゼン |
|-------------|-------|-------------|--------------|-----------------|--------------|---------|------------|----------------|----------------|-----------|------|
| ポータブルGC/MS法 | 1     | 1           | 1            | 1               | 0            | 1       | 1          | 0              | 0              | 1         | 1    |
| ポータブルGC法    | 0     | 1           | 5            | 6               | 1            | 4       | 4          | 4              | 3              | 4         | 2    |
| 計           | 1     | 2           | 6            | 7               | 1            | 5       | 5          | 4              | 3              | 5         | 3    |

選定技術ごとに適用可能な VOC の種類は異なりますが、GC/MS を除き製造元が同一の GC のため、その違いは機器の性能ではなく、前処理条件に起因すると推測されました。これについては、平成 20 年度に検討を行った結果、良好な前処理条件が明らかとなり、共有技術として利用できる可能性が示されています。

申請技術の分析手法は、ヘッドスペース法を用いており、容器に VOC 非汚染水を入れて所定温度にし、汚染土壌を加え、1～2 分間振とう後に、気相を測定する手法が大半でした。すなわち、公定法では固相(土壌)－水相で VOC を水相に抽出し、ろ過後、水相－気相で VOC を気相に分配後、気相を測定するのに対し、固相－水相－気相の共存状態で振とうし、直接気相に VOC を分配し、測定する手法でした。そこで、両法の測定条件の隔たりが大きな事項である土壌共存の影響を検討しました。土壌共存に関しては、代表的な申請手法を用いた添加回収試験(表 3)では、土壌による吸着などが見られず 11 種の VOC は 89%～98% 回収されたことから問題ないと判断しました。

表 3 土壌共存時の回収率

| 第一種特定有害物質          | 回収率 |
|--------------------|-----|
| 1,1-ジクロロエチレン       | 98% |
| ジクロロメタン            | 97% |
| cis-1,2-ジクロロエチレン   | 95% |
| 1,1,1-トリクロロエタン     | 99% |
| 四塩化炭素              | 98% |
| 1,2-ジクロロエタン        | 94% |
| ベンゼン               | 94% |
| トリクロロエチレン          | 91% |
| cis-1,3-ジクロロプロパン   | 92% |
| trans-1,3-ジクロロプロパン | 90% |
| 1,1,2-トリクロロエタン     | 94% |
| テトラクロロエチレン         | 89% |

## (2) 第二種特定有害物質

平成 17 年度に 13 技術、のべ 30 項目、平成 19 年度には 21 技術、のべ 54 項目の簡易法を選定しました。表 4 に選定された技術数をまとめて示します。原理的には、蛍光 X 線法、ボルタンメトリー法、吸光光度法、その他(イオン計や比色計を用いた技術など)の分析技術が選定されました。

蛍光 X 線法は、含有する元素の量＝全含有量を測定するため、法で定めている含有量(1 M HCl で抽出)より高い値を示します。現在は、土壌調査や汚染サイトで広く活用されており、現場での操作性、小型・軽量化だけでなく、干渉対策用のフィルターなどの開発・改良が進められています。非破壊分析法ですが、精度確保には粉碎、ふるい別などの試料調製のほか、土壌標準試料を用いた適切な検量線作成が必要なことも確認されました。

申請機器の感度並びに全含有量と溶出量に相関が見られないことから、含有量のみが選定されていますが、平成 21 年度は土壌の抽出液から測定対象物質を凝集沈殿により取り出して分析する手法も申請されていることから、将来的には幅広い活用も期待できます。

ボルタンメトリー法は、近年土壌への適用について検討が進み、オンサイト型機器や精製・濃縮機能を組み込んだカートリッジを用いた技術が選定されました。同法は、目的元素を電極に濃縮し、選択的に定量できるため精度・感度が高く、原理的にも適用可能な元素が多いことから、今後も対象技術や項目の増加が期待できます。

表 4 第二種特定有害物質の溶出量、含有量の選定分析技術数(平成 17 年, 19 年度)

|           | Cd  |     | Cr <sup>6+</sup> |     | Hg  |     | Se  |     | Pb  |     | As  |     | F   |     | B   |     | CN  |     |
|-----------|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|           | 溶出量 | 含有量 | 溶出量              | 含有量 | 溶出量 | 含有量 | 溶出量 | 含有量 | 溶出量 | 含有量 | 溶出量 | 含有量 | 溶出量 | 含有量 | 溶出量 | 含有量 | 溶出量 | 含有量 |
| 蛍光 X 線法   | 0   | 6   | 0                | 0   | 0   | 1   | 0   | 0   | 0   | 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| ボルタンメトリー法 | 4   | 6   | 1                | 1   | 3   | 3   | 4   | 4   | 5   | 5   | 1   | 3   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 吸光光度法     | 0   | 2   | 4                | 2   | 0   | 0   | 0   | 1   | 1   | 2   | 0   | 0   | 7   | 1   | 3   | 2   | 2   | 1   |
| その他       | 2   | 0   | 0                | 0   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 計         | 6   | 14  | 5                | 3   | 4   | 4   | 4   | 5   | 6   | 12  | 2   | 3   | 8   | 1   | 3   | 2   | 2   | 1   |

吸光光度法は公定法をスケールダウンした技術が多数選定されました。試薬のキット化など実用性や操作性に優れた技術が多く、測定には通常の分光光度計に加え、発光ダイオードや単波長にした機器を用い、他の原理では代替が困難なシアン、ふっ素、ほう素、六価クロムへの適用例が多くありました。

分析の前処理である抽出操作には、振とう器、自公転脱泡装置、プロペラ型攪拌器、超音波抽出器など様々な手法が用いられていましたが、複数項目の汚染サイトへの適用に向けては、平成20年度の検討で、各抽出法の相互利用の可能性も示されています。

#### 4 環境科学研究所におけるその他の取り組み（自然由来のヒ素汚染の検討）

通常の土壤汚染は、ほとんどの場合、事業活動や不法投棄などに伴い発生しています。しかし、地域によっては、自然に存在する鉱物等に由来する自然由来の土壤汚染が存在することが知られています。例えば仙台市では、市営地下鉄の工事残土に環境基準を超える濃度のヒ素が含まれていた事例があります。都内においても、湾岸部等に広く存在する有楽町層には自然由来のヒ素が含まれる場合があることが知られており、東京都建設局でも調査結果を報告しています。自然由来の土壤汚染は、土壤汚染対策法の指定区域の対象外となっています。しかし、自然由来の判定法ではその判断が困難な場合もあり、「掘削除去」が広く行われています。このような状況から、ヒ素を対象として、自然由来の判定法について民間企業と共同研究を実施しています。

ヒ素が含まれている有楽町層は沖積層であることから、ヒ素の起因としては、鉱物等の堆積（無機態のヒ素）のほかに海産生物の影響（有機態のヒ素）が考えられます。そこで、最初に数カ所の汚染土壌を用いて、ヒ素の形態分析を行いました。その結果、アルセノベタイン等の有機態のヒ素は検出されず、ほとんどが無機態のヒ素であり、ヒ素の形態からその起因を判定するのは困難であることが確認できました。現在は、ヒ素が自然条件下で蓄積するときに、同時に蓄積する物質があるのか検討を進めています。そのような物質が明らかとなれば、ヒ素に加えてある特定の物質が存在することをヒ素の自然由来の指標にできると考えています。

#### 5 おわりに

人口と産業が集中・集積した東京では、土地の利用も非常に高度なものとなっています。このため、その土地が本来持っている価値に見合った利用がなされることが、より快適な東京の街作りには不可欠であり、土壤汚染対策は大変重要となっています。今回紹介した簡易法については、今後の利用が期待されており、東京都環境局のホームページに情報が掲載されています (<http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/dojyo/kanizinsoku.htm>)。

今後研究所では、簡易法に関しては、普及に伴い発生した問題点や課題について適切に対応する予定です。また、汚染土壌の処理技術等の研究も実施するなど、土壤汚染対策の推進に研究や技術支援を通じて協力していく予定です。