

# S2-07 土壤無機汚染物質の迅速・低コスト分析システムの開発

基本方針: 行政指定課題であるので、**実用性と環境負荷低減を重視した。**

対象物質: 汚染事例の多い物質を中心に、**Pb、Cd、Cr(VI)、F、CN、B、As**とした。

## 従来の土壤試験・分析方法

風乾: **2~4日**

溶出量試験: **6+2時間**  
含有量試験: **2+2時間**

分析前処理: **1~3時間**  
**大型蒸留器/電力・薬品大量使用**

定量分析: **1~3時間**  
**高価・大型器機/維持管理費高価**  
**/高度技術者必要**

・公定法の技術的問題点と改善策の提案

## 本研究 (グリーンアナリシス) の成果

・高速風乾装置を開発

・迅速溶出量試験方法を提案  
・迅速含有量試験方法を提案

・ミニ蒸留ユニットを開発  
・分子認識ゲルによる精製・濃縮方法の開発

・低価格FIA装置による分析方法を開発  
・パット試薬使用 検量線組込型分光光度計  
の土壤試験液への適用方法を評価・開発

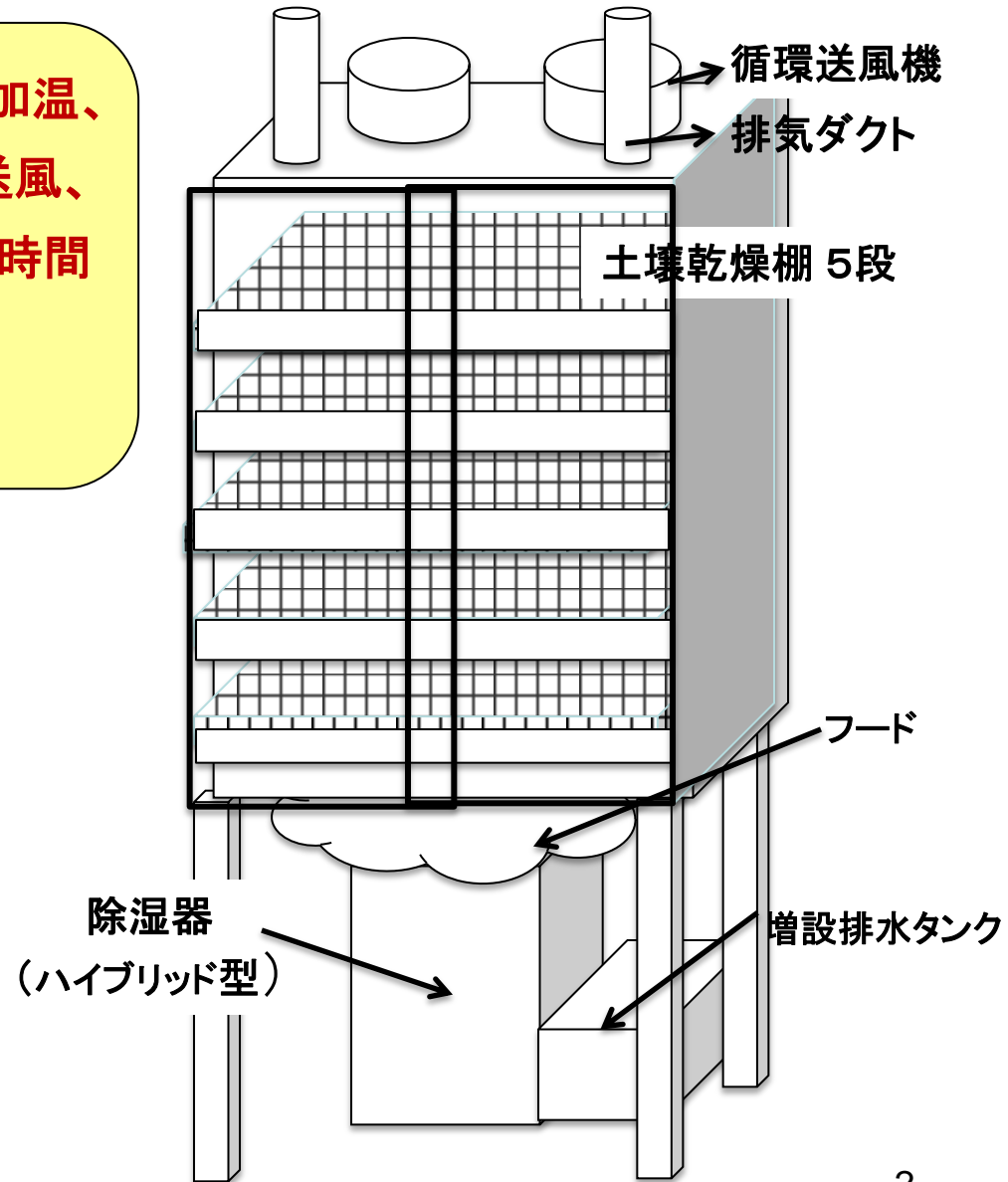
・土壤への吸着・脱離特性の解析  
・分析妨害物質の溶出特性の解析  
・他の迅速分析方法の調査・評価

# 高速風乾装置の試作

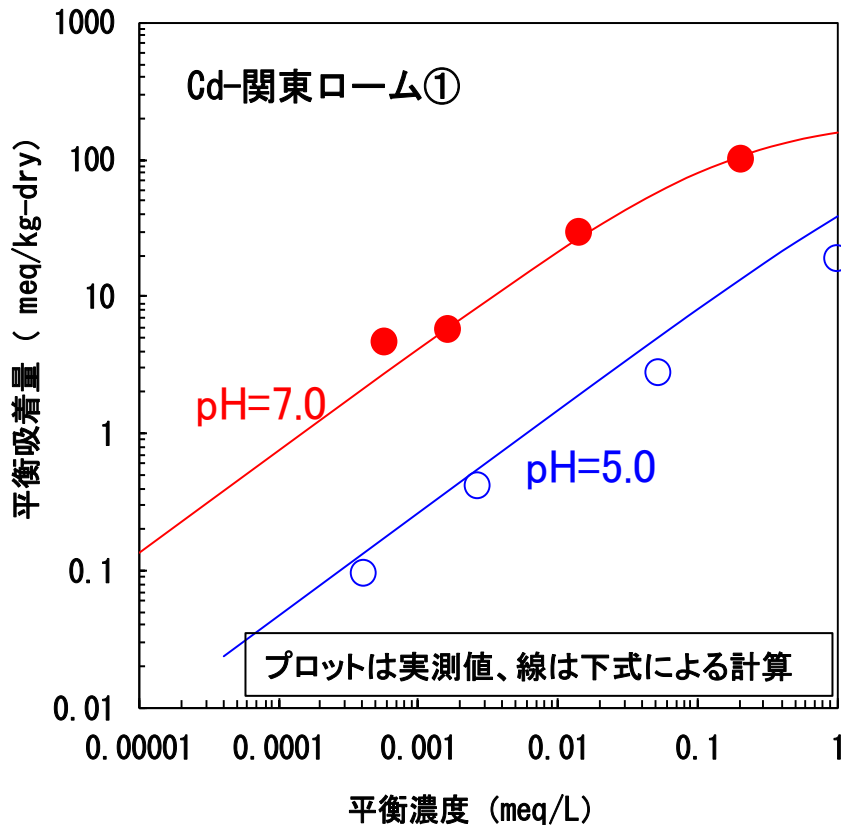
- ・W900×D600×H1,800の装置で、30～35℃加温、ハイブリッド式除湿機、循環送風器で各段に送風、網状容器等使用等により、60試料を同時に15時間以内に風乾
- 前日導入試料は翌日朝に試験開始可能



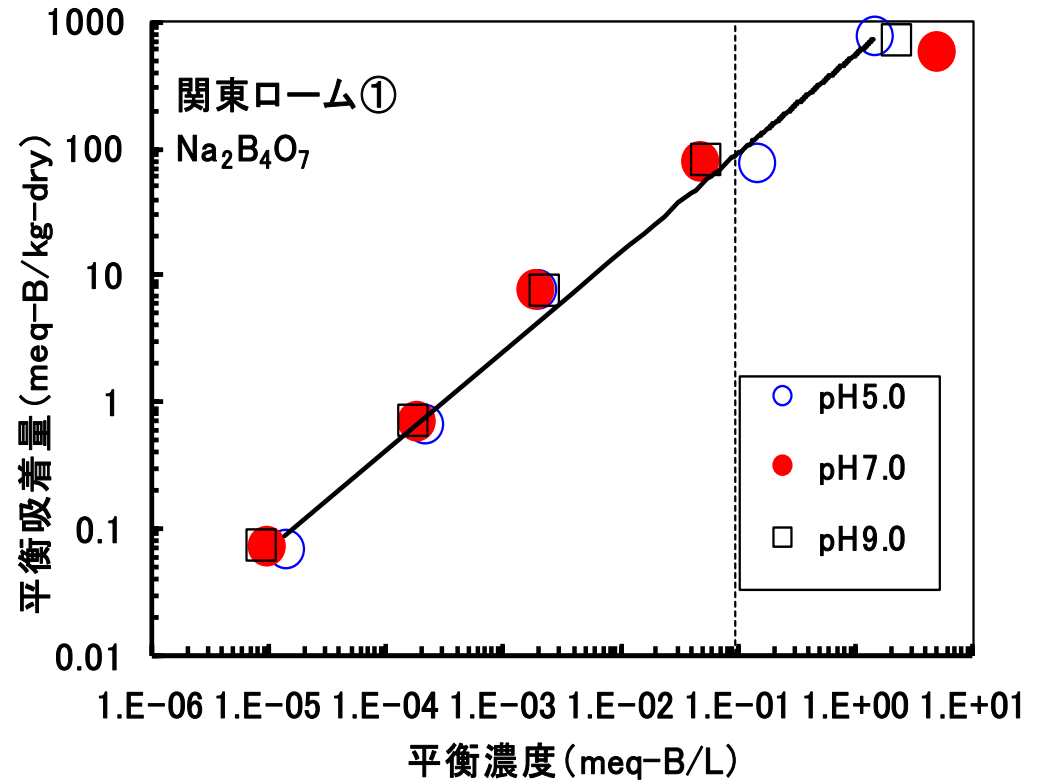
6試料カゴ×2列×5段 配置



# 無機汚染物質の土壌への吸着平衡の解析



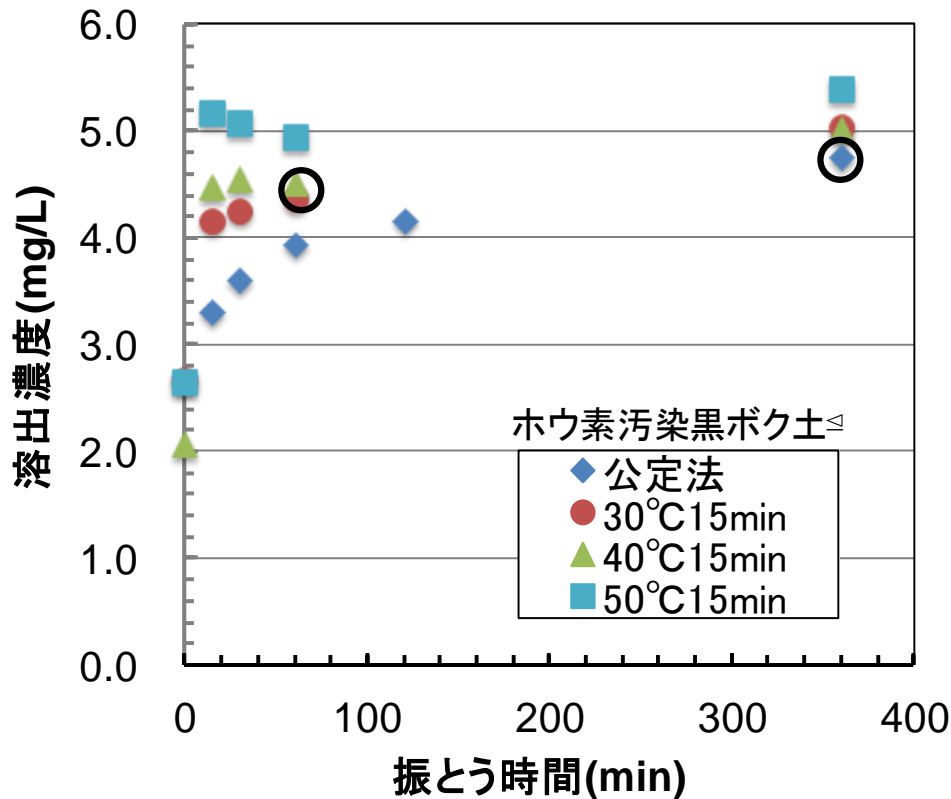
$$\text{競争イオン交換式 } Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + (C_2^{n_2} / K_2^1 C_1^{n_1})}$$



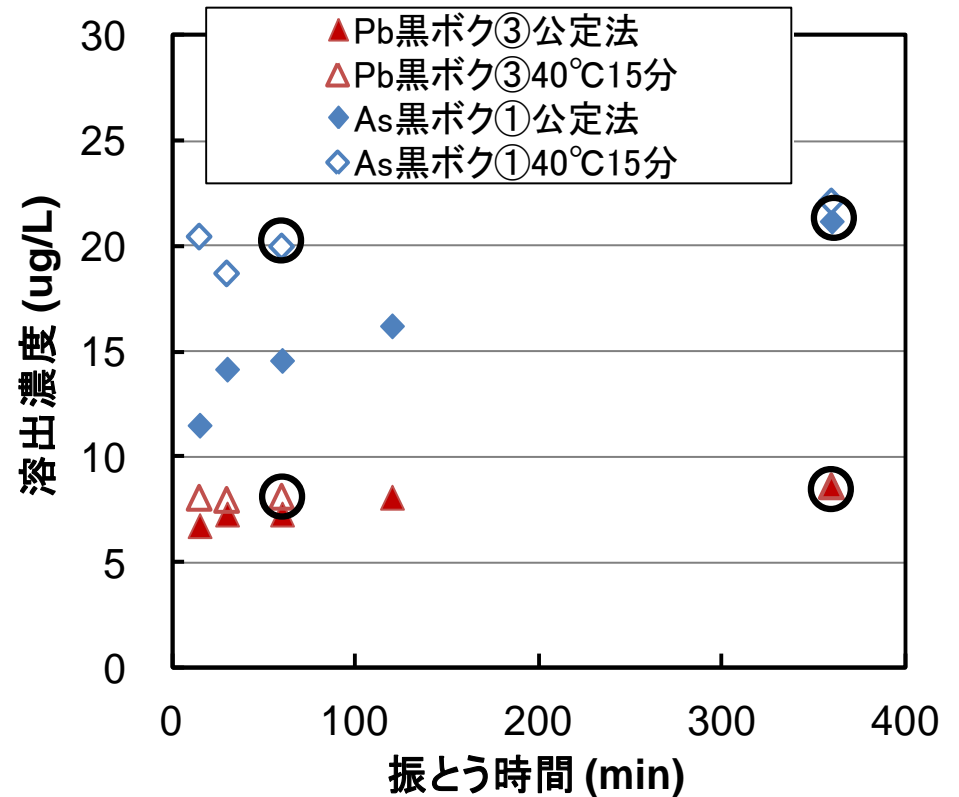
$$\text{Freundlich式 } Q = k C_1^{n_1}$$

- ・カドミウムと酸性域の鉛、クロム酸、ヒ酸[As(V)]は、競争イオン交換式
- ・一部解離するメタ亜ヒ酸[As(III)]は、競争イオン交換式とFreundlich式
- ・非解離のホウ酸は、Freundlich式で解析できた。
- ・中・塩基性域の鉛、フッ素、シアンは土壌中での反応の影響大

# 迅速溶解量試験方法の開発



初期加熱温度と溶出量との関係例

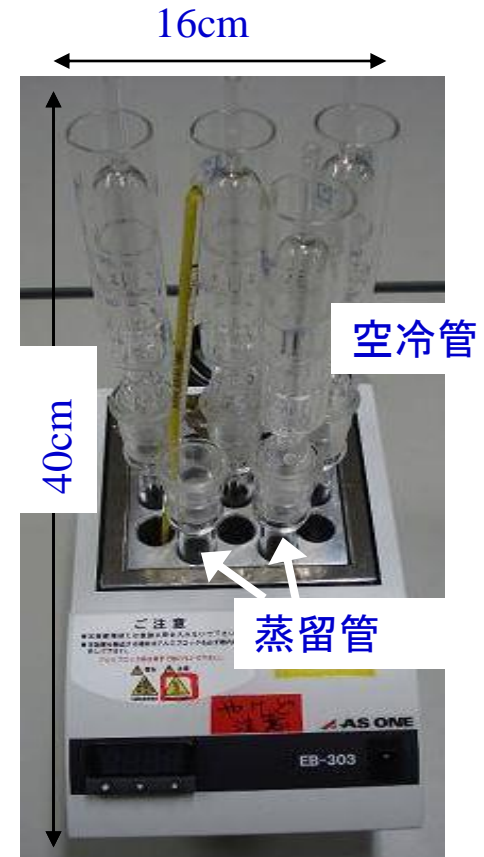


初期40°C加温60分と公定法360分での溶出量の比較例

- ・各種溶出影響因子の試験から、初期40°C15分加温、60分間振とう溶出法を考案した。
- ・公定法でも室温(15~25°C)によって、約20%の差があった。
- ・公定法6時間でも平衡に達しない試料以外では公定法の誤差と同等の20%以内となった。

# シアン用ミニ蒸留ユニットと公定法蒸留との比較

	ミニ蒸留ユニットでの蒸留		公定法での蒸留	
	溶出量試験	含有量試験	溶出量試験	含有量試験
蒸留管容器	20mL × 8本	80mL × 4本	500 mL丸底フラスコ	
冷却方式	空冷式冷却管		水式冷却管	
1試料当たり 設置面積	幅16 × 奥行27cm 溶出1/30、含有1/15		幅約60cm × 奥行約30cm	
電力消費	200Wブロック ヒーター 1試料あたり 1/15	200Wブロックヒ ーター 1試料あたり 1/5	250Wのマントルヒータ	
試料量	5 mL	1 g	50 mL	5~10 g
蒸留液量	5 mL	25 mL	250 mL	250 mL
1試料当たりの 試薬液量 (廃液量)	1/50 (1/80)	1/10 (1/10)	リン酸10mL EDTA10mL	酢酸亜鉛20 mL 濃硫酸 10mL
蒸留時間	20分(1/2)	60分(2/3)	30~50分	70~100分



・不必要な大量蒸留をやめ、迅速で環境負荷を大幅に低減できる装置が開発できた。  
 溶出量試験液での回収率94~104%, 含有量試験土壌での回収率95~99%

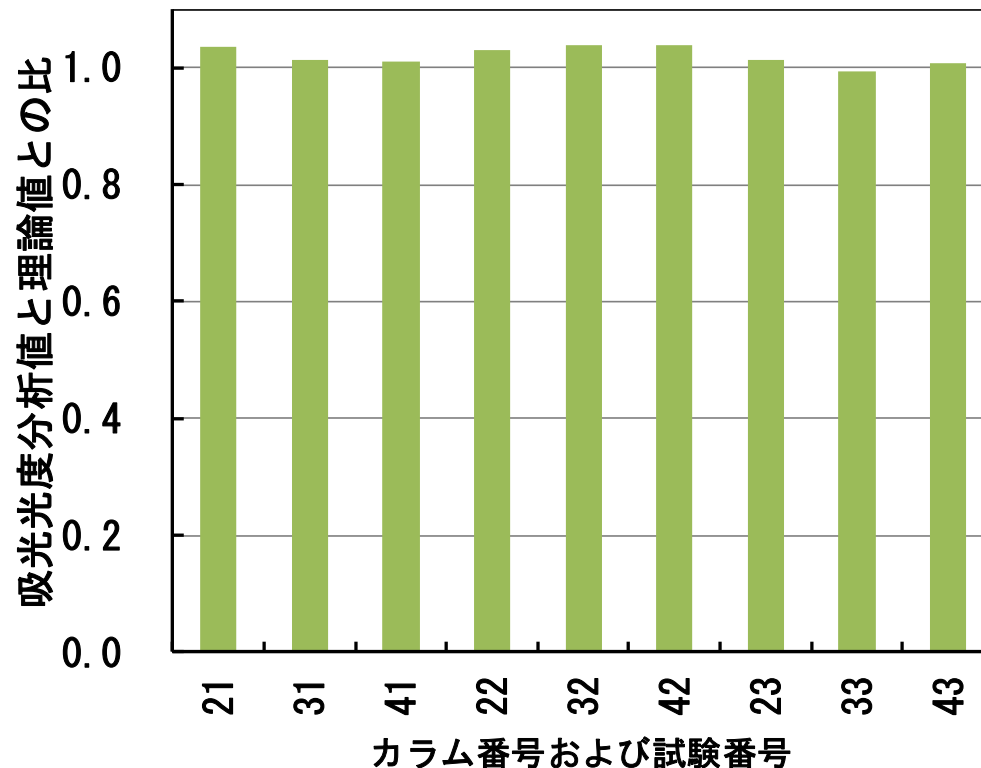
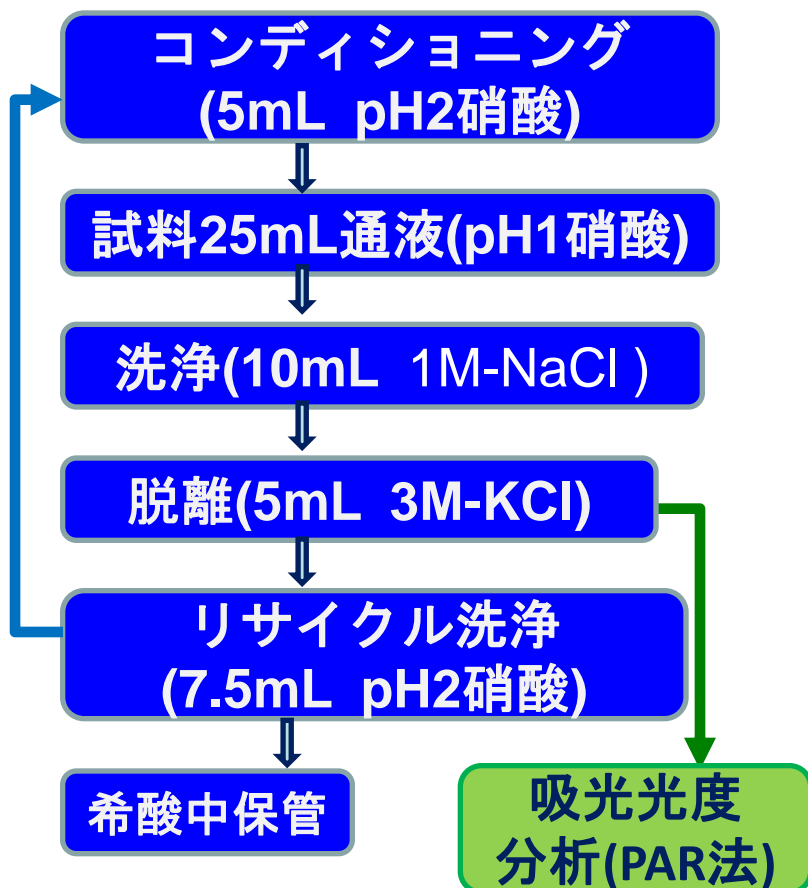
## フッ素用ミニ蒸留ユニットと公定法蒸留との比較

	ミニ蒸留ユニットでの蒸留	公定法での蒸留
蒸留容器 水蒸気発生容器	14mL 試験管型 × 3本 28mL 試験管型 × 3本	500 mL丸底フラスコ1個 1000mL丸底フラスコ1個
冷却方式	空冷式冷却管	水冷式冷却管
設置面積	3試料で 幅16 × 奥行27cm 1試料あたり1/20	1試料で 幅80 × 奥行40cm
電力消費	200Wブロックヒーター30分加熱 1試料当たり1/20	500W & 1000Wマントルヒーター 60～90分加熱
試料量	3 mL	200 mL程度
蒸留液量(吸収液+留液)	12 mL	220 mL程度
1試料当たり試薬液量 (廃液量)	硫酸のみで1/10 (1/30)	硫酸 30mL、リン酸 1mL 二酸化ケイ素 1g
蒸留時間	30分(1/2～1/3)	60～90分

- ・不必要な大量蒸留をやめ、迅速で環境負荷を大幅に低減できる装置が開発できた。
- ・1～4 mg/L標準溶液での収率94±2%、土壌試験液への適用性確認中

# 分子認識ゲルによる精製・濃縮方法の開発

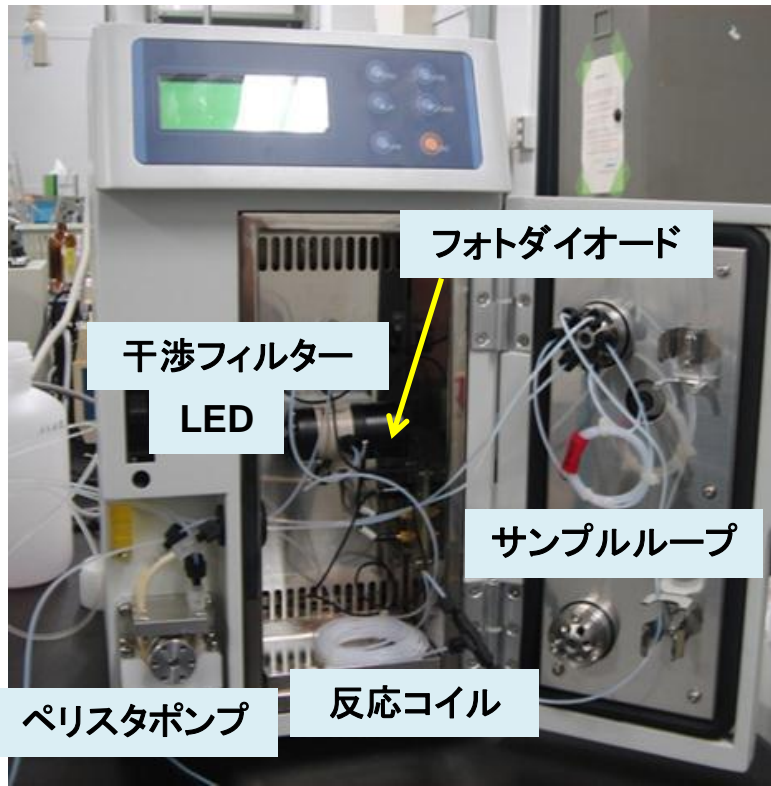
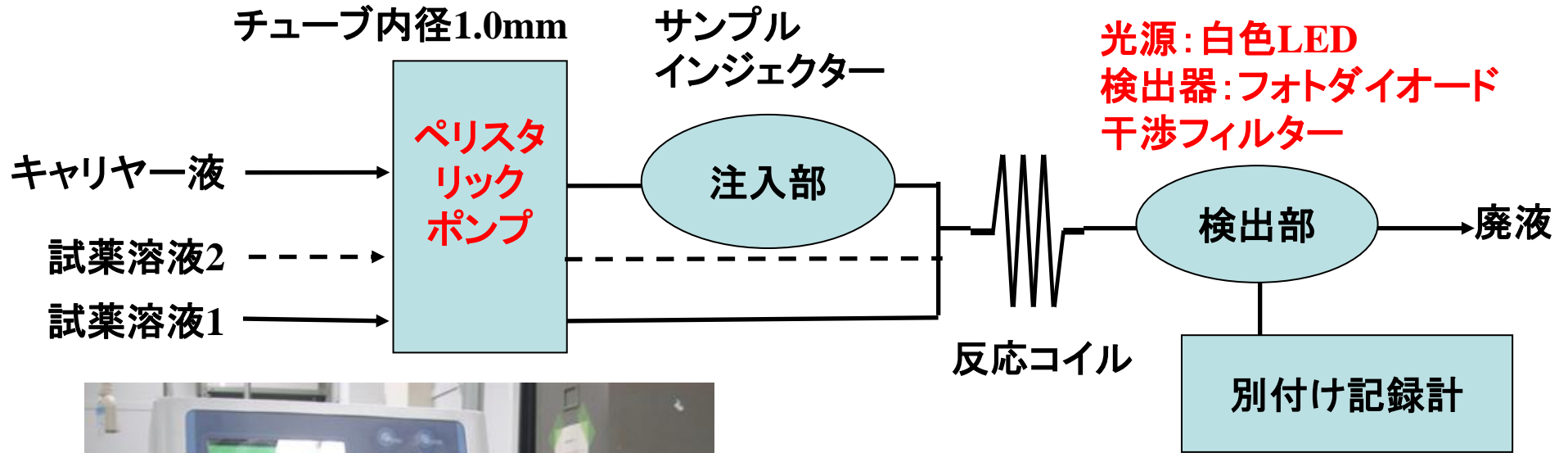
## 鉛の精製・濃縮手順(Pb-01ゲル)



0.05mg/LのPb混合液の精製・濃縮結果の例

- ・各種土壌から溶出する共存物の最大濃度を含む模擬溶出液でも再現性を確認
- ・実際の溶出液/含有量試験液で、確実な精製・濃縮ができることを確認
- ・カドミウムについても同様の技術を確立

# 低価格 フローインジェクションアナライザー(FIA装置)の開発



- ・従来装置より価格約1/4
- ・設置面積約1/8
- ・フッ素、ホウ素、シアン、6価クロム、鉛、カドミウムを対象
- ・キャリアー液と試薬溶液の種類と濃度、流量、反応コイルの太さ・長さと温度等の影響を検討して最適な分析方法を開発



# 開発したFIA分析方法の概要と現行法との比較

測定項目	キャリアー液	試薬溶液	定量範囲 mg/L	RSD %	1試料分析時間	公定法との比較
F	水	6g/Lアルフツソン溶液+ 0.6mg/Lフッ化物イオン	0.04~1	2 (0.08mg/L)	6 min	感度:3.3 倍 時間:1/10 試薬量:1/25 試料量:1/75
B	水	0.25%アゾメチンH+0.75%アスコルビン酸+2.6M酢酸アンモニウム+1%EDTA溶液	0.2~7	5 (0.2 mg/L)	3.5 min	感度:5倍 時間:1/34 試薬量:1/5 試料量:1/125
CN	水	0.3Mリン酸塩緩衝液+0.1g/LクロラミンT溶液と0.1M 4-ピリジンカルボン酸+0.05M 1,3-ジメチルバルビツール酸溶液	0.004~ 500	4 (0.02mg/L)	3 min	感度:12.5倍 時間:1/10 試薬量:1/5 試料量:1/100
Cr(VI)	水	0.5 g/Lジフェニルカルバジド+5%アセトン+0.34M硫酸溶液)	0.005~5	3 (0.005 mg/L)	3 min	感度:16倍 時間:1/1.6 試薬量:1/10 試料量:1/125
Pb	1.5M KCl	20mg/L PAR: 4-(ピリジル-(2)-アゾ)-レゾルシノール溶液 (pH10)	0.015~ 0.5	2 (0.1mg/L)	3 min	新たな方法
Cd	pH=5 HNO3	CADION法パックド試薬:3種類の1/20 & 1/10希釈溶液	0.003~ 0.3	4 (0.01mg/L)	4 min	新たな方法

・6項目について、高感度、迅速で、環境負荷の小さいFIA分析方法が開発できた。

# 市販パックド試薬の土壌試験液への適用性の評価結果

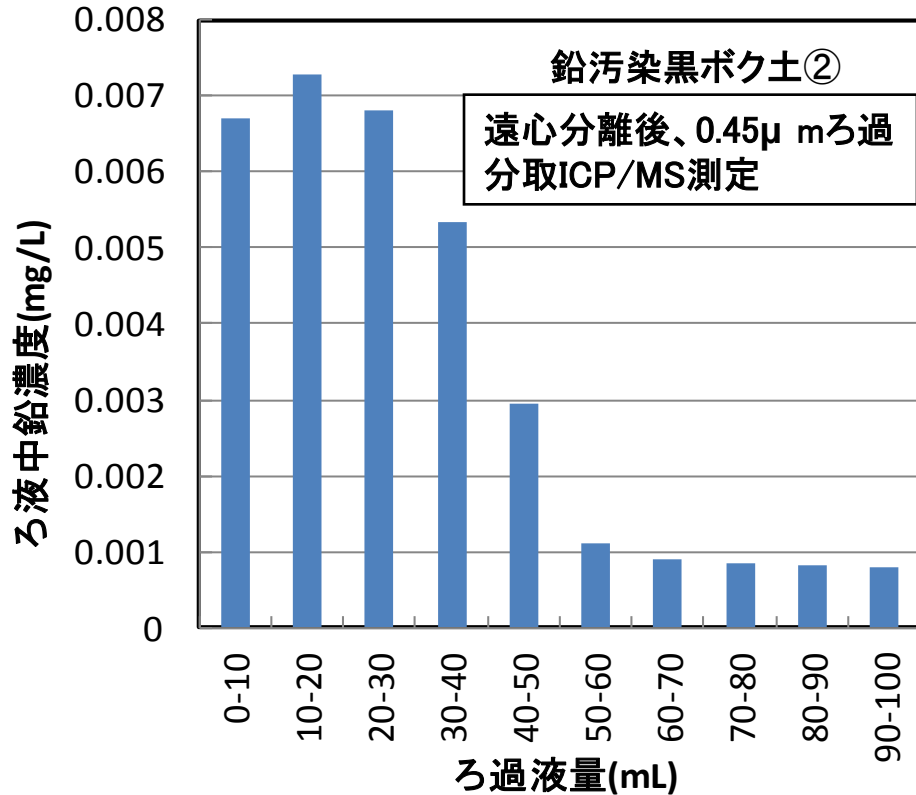
- ・6測定項目、7メーカー、40種類の市販パックド試薬の各種情報を収集・整理
- ・土壌試験液への適用可能性があった21試薬の定量限界を実験的に確認
- ・感度・精度の比較的高い16試薬について、土壌試験での共存物質の妨害を実験的に確認

対象物質	試験	そのまま適用可能	改善検討必要	保留/不適合	改善検討策
鉛	溶出/含有	0	3	1	分子認識ゲルによる精製・濃縮
カドミウム	溶出/含有	0	2	2	分子認識ゲルによる精製・濃縮
六価クロム	溶出/含有	2以上	0	0	不要
ふっ素	溶出/含有	0	3	4	ミニ蒸留ユニットの開発 (発色反応迅速化/ 固体吸着剤による精製)
ほう素	溶出	2	0	0	不要
	含有	1	1	0	不要
シアン	溶出/含有	0	2以上	0	ミニ蒸留ユニットの開発

- ・6価クロムとほう素は、そのまま適用可能試薬あり、鉛とカドミウムは精製・濃縮が必要、ふっ素とシアンは蒸留が必要と判定 →適切な分析前処理方法を開発

# 公定法の技術的問題点と改善策の提案

## 溶出液ろ過時の鉛濃度の変化例



ろ過液量を増やすとフミン質と結合した鉛等がろ過ケーキに捕捉されて損失が非常に大きくなる！  
 →ろ過抵抗が上昇したら、ろ紙を交換する。

## シアン物の保管・風乾時の溶出濃度の変化例

湿潤保管		風乾	
4日 (含水率37%)	7日 (同37%)	4日 (同11%)	7日 (同10%)
1.39 mg/L	0.80 mg/L	0.29 mg/L	0.18 mg/L

シアン物は、保管・風乾時の生分解や揮発等によって損失が大きくなる！ → VOC汚染土壌と同じ扱いにする。

鉛も、保管・風乾時の炭酸化等によって溶出量が複雑に変化する！ → 採取後速やかに試験する。

- ・室内温度によって溶出量が異なる。
- ・6時間以上、溶出量が増え続く土壌がある。