

課題名	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
課題代表者名	浦野 紘平（横浜国立大学大学院環境情報研究院 特任教授）
研究実施期間	平成21～23年度
累計予算額	82,505千円（うち23年度 27,405千円） 予算額は、間接経費を含む。

研究体制

- (1) 土壤からの水溶出/酸抽出特性の解析と低コスト土壤用フローインジェクションアナライザーの開発に関する研究（横浜国立大学）
- (2) 迅速な水溶出/酸抽出方法と簡易前処理組み合わせ分光光度計の開発及び他の測定方法の調査・試験・評価に関する研究（(有)環境資源システム総合研究所）

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

土壤汚染対策法第二種特定有害物質である無機汚染物質による土壤汚染地が極めて多数存在するが、汚染実態や浄化状況の把握のために行う現在の試験・分析方法は、非常に多くの時間とコストを要するため、土壤汚染対策が十分進まない状況にある。このため、調査や対策を大幅に促進できる「迅速・低コストな試験・分析システムの開発」と普及が強く求められている。本研究は、このような背景から、図1のような構成で、土壤無機汚染物質の迅速、低コスト、かつ環境負荷の少ないグリーンアナリシスの開発を行うこととした。なお、本研究は環境省土壤環境課の要望課題として公募された研究であり、実用性を重視して進めたので、研究成果を行政が認定して活用することが望まれる。

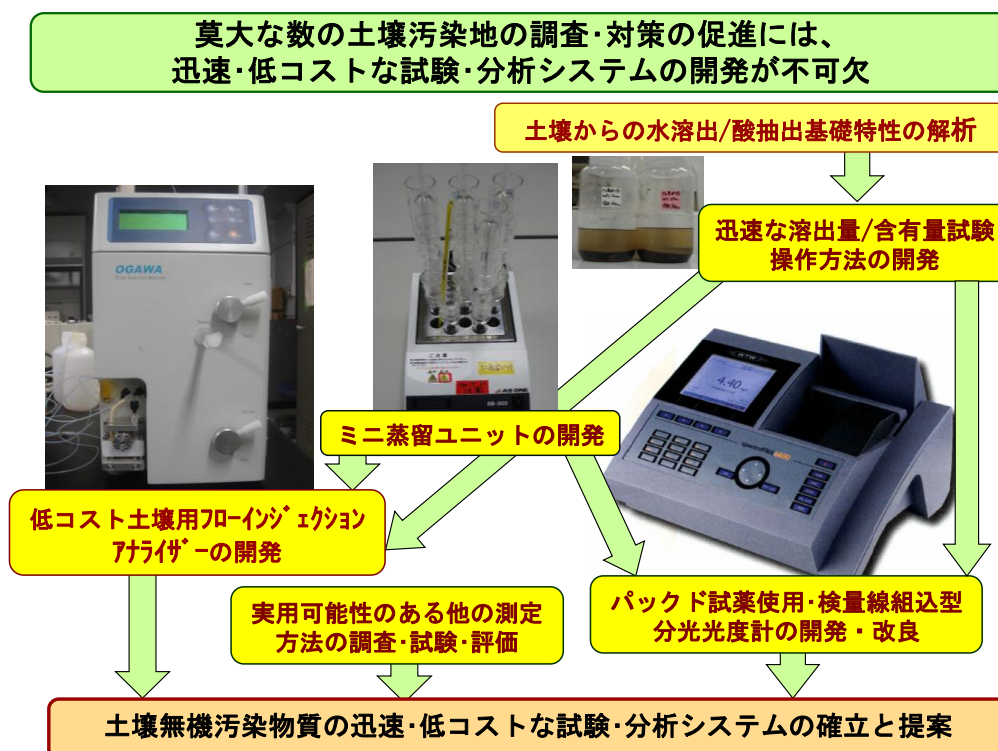


図1 研究の全体構成

2. 研究開発目的

本研究では、超過事例が多い鉛、フッ素、六価クロム、ヒ素、これらに次いで汚染事例が多いホウ素とシアン、及び汚染事例数は少ないが、農用地等では古くから問題になっているカドミウムを対象に、土壤からの水溶出/酸抽出特性を明らかにし、それらを基にした迅速な水溶出/酸抽出方法(溶出量試験/含有量試験方法)を開

発し、また、適用範囲が比較的広い吸光光度法の感度や精度を向上させ、迅速化・低コスト化できる技術を開発するとともに、実用可能性のある他の技術の長所と短所を調査・試験・評価して、各汚染物質について実用可能な迅速・低コスト分析システムを提供することを全体目的としている。そのうち、サブテーマ(1)では、土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析を行って溶出試験や含有量試験の迅速化等の基礎とするとともに、低コスト土壌用フローインジェクションアナライザー(FIA装置)を開発し、また従来の蒸留器より大幅に小型で低コストのミニ蒸留ユニットの開発を行うことを具体的な目的とした。また、サブテーマ(2)では、汚染判定試験において、長時間を要する風乾を高速で行うための装置を開発するとともに、6時間振とうと前後操作で必ず残業を要する溶出量試験、並びに含有量試験を迅速化する方法及び蒸留等の分析前処理を低コストで迅速に行える装置と方法などを開発した。また、試薬の調製や検量線の作成を行わずに簡易・迅速に分析できるパックド試薬使用・検量線組込型分光光度計による定量分析の適用範囲を拡大する方法を開発することを具体的な目的とし、併せて採用審査の際に求められた事項として、本研究によって明らかになった公定法の問題点を整理し、改善方法を提案することとした。

3. 研究開発の方法。

(1) 土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析と低コスト土壌用フローインジェクションアナライザーの開発に関する研究

1) 土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析方法

3種類の代表土壌を選定し、基礎特性値を明らかにした上で、それらの土壌に対する異なるpHでの鉛、カドミウム、6価クロム、ヒ素、ホウ素の吸着等温線を求め、競争イオン交換式とFreundlich式によって解析した。

また、カドミウムと鉛の吸着等温線と脱離等温線を比較して可逆性を調べた。さらに、土壌中の鉛の存在状態を水可溶性、イオン交換態、炭酸塩態、硫化物態、酸不溶性等に分けて定量し、酸素や二酸化炭素との接触による変化を測定して考察した。

2) 低コスト土壌用フローインジェクションアナライザーの開発

ペリスタリックポンプ、LED光源と干渉フィルター、フォトダイオード検出器を用いて試作した低コストなフローインジェクションアナライザー(FIA装置)によって、シアン、ホウ素、フッ素、6価クロム、鉛、カドミウムを分析するためのキャリアー液の組成、発色試薬の種類と濃度、流量、反応コイル長さ、反応温度などの条件を検討して最適化し、土壌試験液への適用性を確認した。

3) 空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットの開発

シアン溶出液及び土壌(含有量試験)からシアン化物を効率的に蒸留するため、小型ブロックヒーター及び試験管型蒸留容器と空冷式吸接管を組み合わせたミニ蒸留ユニットを試作し、液の組成と量、試料の種類と量、蒸留温度等の影響を調べ、最適な蒸留条件を決定した。

(2) 迅速な水溶出/酸抽出方法と簡易前処理組み合わせ分光光度計の開発及びその他の測定方法の調査・試験・評価に関する研究

1) 高速風乾装置の開発

含水率45%の土壌60試料を同時に約12時間で風乾できるように、温度を30℃付近に制御するとともに、乾燥空気を高速で循環できる装置を試作し、性能を測定、評価した。

2) 迅速な溶出/酸抽出方法の開発

既報にある加温、微細化、超音波照射、脱気、塩添加等の迅速化効果を検証するとともに、15℃～60℃での溶出平衡濃度と溶出速度、及び温度変化に伴う可逆性などを詳細に調べた上で、多数の汚染土壌試料について、初期40℃加温による迅速溶出量試験法の有効性を検討し、あわせて含有量試験法の迅速化も検討した。

3) 前処理組み合わせ分光光度計の開発

検量線組込型分光光度計などで使用されている40種類の市販パックド試薬のメーカー、価格、発色原理、定量範囲、分析妨害物質等を調査して整理するとともに、土壌試験液に適用する場合の分析妨害濃度を実測で詳細に確認するとともに、定量限界と精度(再現性)の確認実験を行い、土壌試験液への適用性を評価した。

また、市販パックド試薬では精製・濃縮が必要と判断された鉛とカドミウムについて、分子認識ゲルを用いた精製・濃縮におけるコンディショニング方法、試料液のpHと流速、脱離液の組成と流速などの影響を調べて最適化した。さらに、蒸留が必要と判断されたフッ素について、空冷式ミニ蒸留ユニットを試作し、硫酸の添加量、水蒸気の送分量、蒸留温度等の影響を調べ、最適な蒸留条件を決定した。

4) 他の測定方法の調査・試験・評価及び公定法の課題と改善策

蛍光X線法、ボルタンメトリー法、検知管法等について現在までの技術開発状況と特徴を調査し、確認試験を実施して土壌試験への適用性を評価した。また、以上の研究で明らかになった公定法の問題点を整理し、改善方法を提案した。

4. 結果及び考察

(1) 土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析と低コスト土壌用フローインジェクションアナライザーの開発に関する研究

1) 土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析方法

カドミウムと酸性域での鉛の吸着・脱離平衡は競争イオン交換式、ホウ素の吸着平衡は物理吸着の Freundlich 式、6価クロムとヒ素の吸着平衡は競争イオン交換式と Freundlich 式の組み合わせで解析できることを明らかにした。また、カドミウムの吸着と脱離は可逆的であったが、鉛は土壌中で複雑に変化して吸着・脱離は不可逆であることを明らかにした。とくに、中性域での鉛はフミン質などの有機物と結合して吸着性が大きく低下すること、また、二酸化炭素や酸素との反応によって、脱離性が大きく変化することなどを明らかにした。

2) 低コスト土壌用フローインジェクションアナライザーの開発

従来の1/3以下の低コストのフローインジェクションアナライザー(FIA装置)を用い、シアンは4-ピリジンカルボン酸-1,3-ジメチルバルビツール酸法、フッ素はランタンアリザリンコンプレキソン(アルフッソン)法、ホウ素はアゾメチンH法、6価クロムはジフェニルカルバジド法、鉛は分子認識ゲルで精製・濃縮後にPAR法、カドミウムは分子認識ゲルで精製・濃縮後にカディオン法で分析するためのキャリアー液の組成、発色試薬の種類と濃度、流量、反応コイル長さ、反応温度等の最適条件を決定し、土壌の試験液への適用性を確認した。また、検量線を求め、定量範囲及び繰り返し再現性を明らかにした。さらに、JIS法FIAや環境省告示の分析法(公定法)と比較して、表1に示すように、省試薬、高感度、高精度、かつ迅速な分析が可能であることを明らかにした。

表1 本研究で開発されたFIA法と従来の吸光光度法との比較

測定項目	キャリアー液	試薬溶液	定量範囲 mg/L	RSD % (測定濃度)	1試料 分析時間	公定法 との比較
CN	水	0.3Mリン酸塩緩衝液+0.1g/LクロラミンT溶液と0.1M4-ピリジンカルボン酸+0.05M1,3-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
F	水	6g/Lアルフッソン溶液+0.6mg/Lフッ化物イオン	0.04~1	2 (0.08mg/L)	5 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
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)	0.02~0.5	2 (0.1mg/L)	3 min	新たな方法 (高感度化には精製・ 濃縮が必要)
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	5 (0.01mg/L)	4 min	新たな方法 (高感度・高精度化に は精製・濃縮が必要)

3) 空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットの開発

3種類の蒸留管を用いた空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットを試作し、溶出試験液の蒸留と含有量試験のための土壌からの蒸留の試料量や温度、時間等の最適条件を決定し、種々のシアン化合物と実際の土壌試験液や標準添加土壌での回収率を確認した。その結果、表2に示すように、従来法より設置面積、エネルギー消費量、必要試薬量、廃液量を1/10~1/30にでき、装置コストも約1/4にでき、迅速化もできることを示した。

表2 本研究で開発したシアン用ミニ蒸留ユニットの公定法との特徴比較

	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		水冷式冷却管	
設置面積	16cm×27cm 1試料あたり 1/30	16cm×27cm 1試料あたり 1/15	幅約60cm×奥行約30cm	
加熱器 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のマントルヒーター	
試料量	5 mL	0.5~1 g	50 mL	5~10 g
蒸留液量	5 mL	25 mL	250 mL	250 mL
試薬液量 (廃液量)	1試料あたり 1/50 (1/80)	1試料あたり 1/10 (1/10)	リン酸10mL EDTA10mL	酢酸亜鉛20mL 濃硫酸 10mL
蒸留時間	20分 (約1/2)	50分 (約2/3)	30~50分	70~100分

(2) 迅速な水溶出/酸抽出方法と簡易前処理組み合わせ分光光度計の開発及びその他の測定方法の調査・試験・評価に関する研究

1) 高速風乾装置の開発

高速風乾装置を試作し、含水率が45%と高い土壌でも約12時間(6~15時間)で60試料を同時に風乾できることを確認した。

2) 迅速な溶出/酸抽出方法の開発

多種多様な汚染土壌試料について、溶出量/含有量試験での濃度の経時変化を調べ、温度影響が大きいこと、微細化、超音波照射、脱気、塩添加等は効果が小さいことを確認した。その上で、40℃に初期加温すれば、図2に例を示したように、大部分の場合、1時間でほぼ公定法6時間振とうと同じ値が得られ、迅速化できることを明らかにした。ただし、鉛やヒ素に汚染された有機物含有量の多い黒ぼく土では、公定法での6時間以降も溶出量が増え続ける現象が認められたので、60分後の有機物溶出量を260nm吸光度で測定し、大きい場合には6時間振とうにするなどの工夫が必要であった。

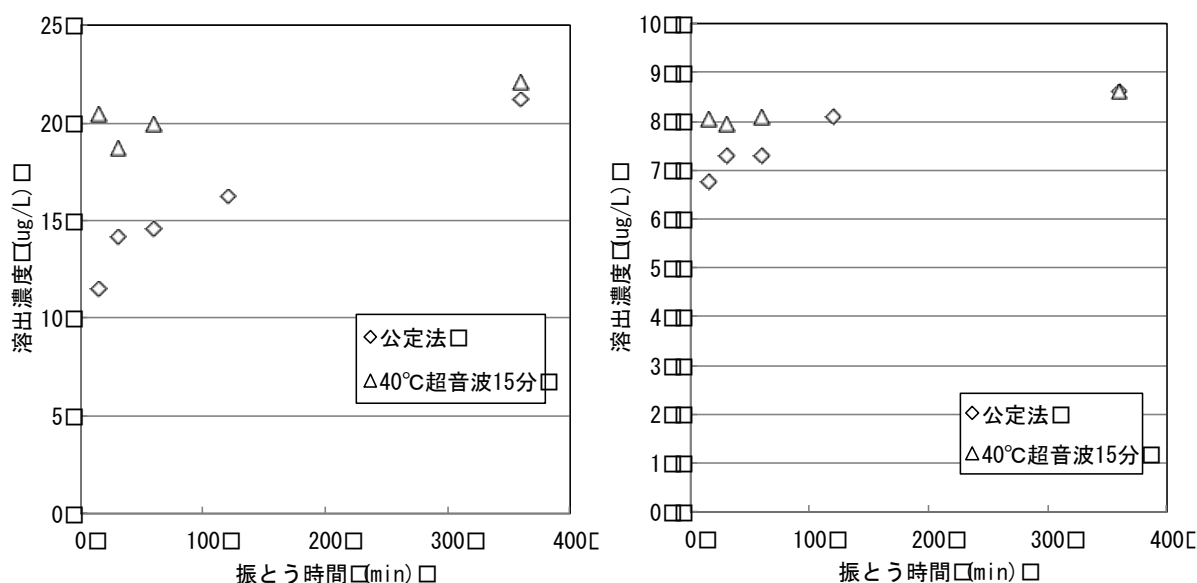


図2 加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較例
(左:ヒ素汚染黒ボク土①、右:六価クロム汚染ローム①)

3) 前処理組み合わせ分光光度計の開発

パックド試薬使用・検量線組込型分光光度計に用いられる40種類のパックド試薬の情報を収集し、土壤試験液に適用できる可能性のある16試薬、78組み合わせについて、分析感度と16土壤の試験液中妨害性物質の影響を実測によって調べたところ、メーカー表示の分析感度が得られない試薬や土壤試験液中の分析妨害物で正しい分析値が得られない試薬があることを明らかにした。これらの調査と実測の結果を踏まえて、土壤の溶出量試験液や含有量試験液の分析への適用性を評価した結果、表3のように整理された。

表3 市販パックド試薬の土壤適用性の一次評価結果と課題

対象物質	試験	適合試薬	改善検討試薬	保留/不適合試薬	改善検討試薬の課題
鉛	溶出/含有	0	3	1	感度不足 妨害影響
カドミウム	溶出/含有	0	2	2	感度不足 妨害影響
六価クロム	溶出/含有	>2	0	0	なし
ふっ素	溶出/含有	0	3	4	妨害影響
ほう素	溶出	2	0	0	なし
	含有	1	1	0	なし
シアン	溶出/含有	0	>2	0	妨害影響

この結果から、市販試薬では、感度不足で妨害影響があると判定された鉛とカドミウムについては、分子認識ゲルによる精製・濃縮条件を検討し、十分な精製と分析が可能になる図3のような方法を開発した。

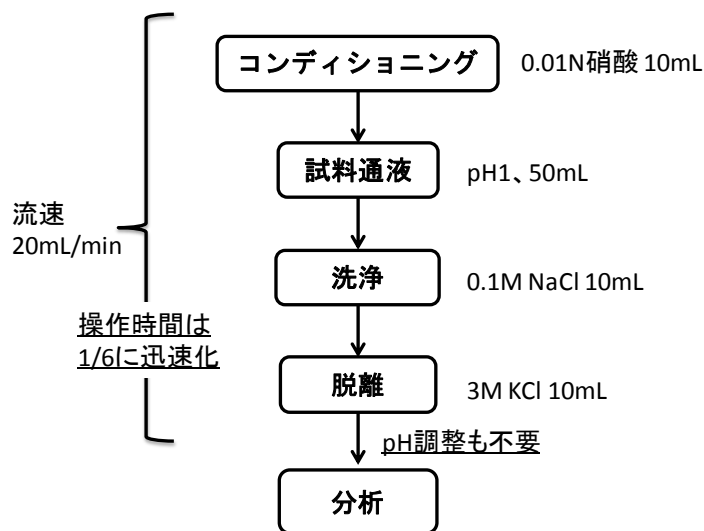


図3 土壤試験液用に最適化した分子認識ゲルによる鉛精製・濃縮操作

また、妨害影響があると判定されたシアンとフッ素については、サブテーマ(1)で空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットを開発したのに加えて、本サブテーマ(2)で空冷式フッ素用ミニ蒸留ユニットを開発し、土壤試験液の最適蒸留条件を決定し、従来法より、設置面積、エネルギー消費量、必要試薬量、廃液量を1/8~1/30にでき、装置価格も約1/3にできることを示した。

4) 他の測定方法の調査・試験・評価及び公定法の課題と改善策

蛍光X線法は、溶出量試験には適用が困難であるが、含有量試験のスクリーニングには使用可能であることが分かった。また、ボルタンメトリー法は、鉛とヒ素の分析に使用例があり、公定法との相関も報告されているが、前処理を適切に行わないと誤差が大きくなり、適用には十分注意する必要があることが分かった。ヒ素の分析に適用されている検知管法は、感度がやや不十分であるが、汚染の有無の判定には使用可能と考えられた。

さらに、公定法でも、溶出量試験の室温によって±18%も溶出濃度に差が出ること、定められた6時間振とうでは溶出濃度が増え続ける場合があること、ろ過操作時に鉛が損失しやすいこと、シアンも保管や風乾時に損失しやすいこと等々の問題点があることを明らかにし、改善方法を提案した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究によって、科学技術的に以下のような新しい知見が得られた。

- 1) 多様な作用をもつ土壌に対する多くの無機汚染物質の吸着・脱離平衡の解析が競争イオン交換式や液相物理吸着のFreundlich式で解析できることが示された。
- 2) 汚染土壌中に存在する様々な鉛の形態とそれらの変化挙動を明らかになった。
- 3) 多くの無機汚染物質についての新しいFIA(流れ分析)法が開発された。
- 4) 小型で環境負荷が大幅に低減できるシアン用とフッ素用の空冷式ミニ蒸留ユニットを開発できた。
- 5) 土壌からの多くの無機汚染物質の溶出速度とその温度影響を明らかになった。
- 6) 土壌試験液中の各種分析妨害物質を分子認識ゲルで分離精製する技術が確立された。

(2) 環境政策への貢献

極めて多数ある無機物質で汚染されている土地の調査や対策を推進するために不可欠である「実用的な迅速・低コスト分析技術」として、誰でも容易に使用できる低コストで高感度のフローインジェクションアナライザーによる、シアン、フッ素、ホウ素、6価クロム、鉛、カドミウムの分析方法が開発された。また、従来の方法よりも消費電力や有害薬剤の使用量(廃棄量)、及び設置場所が大幅に低減できるシアンとフッ素の蒸留装置が開発された。さらに、迅速な溶出試験方法が提案され、併せて公定試験法の問題点の明確化と改善提案がなされた。

これらの成果を行政が認定して活用すれば、土壌汚染対策法に基づく調査と対策の促進に大きく貢献するものと考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Yuyu Liu^{1,2,*}, Takeshi Kobayashi¹, Takashi Kameya¹, Yukari Takahashi¹, Yuko Ohashi¹: *Advanced Materials Research*, Vols. 287-290 (2011) pp 2822-2825, "Simulation of adsorption equilibrium of heavy metal cations on soils in circumneutral aqueous solution: influences of solution pH and dissolved humus substances."
- 2) 尾崎成子、中村栄子: *J. Flow Injection Anal.*, 28 (1), 17-22 (2011) 4-ピリジンカルボン酸-1,3ジメチルバルビツール酸発色を用いる簡易型三流路フローインジェクション分析によるシアン化物イオンの定量
- 3) 大崎真理子、辰巳美紀、尾崎成子、中村栄子: *J. Flow Injection Anal.*, 29 (1), 受理 (2012) フッ化物イオン添加のアルフッソン溶液を用いるフッ化物イオンの高感度FIA法,

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 環境科学会奨励賞受賞講演、小林剛: 環境科学会2009年会講演要旨集、pp.64-65 (2009) 「有害化学物質の土壌汚染の評価及び自主管理に関する研究」
- 2) 加藤友子、中村栄子: 日本工業用水協会第45回研究発表会講演要旨集、pp.85-86 (2010) 「小型蒸留器を用いた蒸留前処理-FIA法によるシアン化物イオンの定量」
- 3) 尾崎成子、中村栄子: 第71回分析化学討論会講演要旨集、p.98 (2010) 「4-ピリジンカルボン酸-1,3ジメチルバルビツール酸発色三流路型FIAを用いたシアン化物イオンの定量」
- 4) 小林剛、劉予宇、浦野紘平: 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.26-29 (2010) 「カドミウムや鉛等の重金属類の土壌からの溶出速度」
- 5) 清水優子、浦野真弥、浦野紘平: 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.38-41 (2010) 「無機土壌汚染物質の迅速前処理方法の検討」
- 6) 浦野真弥、宇野恵、清水優子、浦野紘平: 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.161-163 (2010) 「無機汚染物質の迅速分析法の適用可能性の評価と拡大」
- 7) 劉予宇、小林剛、浦野真弥、浦野紘平: 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.562-565 (2010) 「カドミウム及び鉛の土壌中での吸着・脱離平衡の測定と解析」
- 8) 浦野真弥、清水優子、宇野恵、浦野紘平: 第44回日本水環境学会年会講演集、pp.595 (2010) 「土壌地下水中の有害無機物質の簡易測定における妨害影響と低減方法の検討」

- 9) 尾崎成子、中村栄子：日本分析化学会第59年会講演要旨集、p.19 (2010)「小型蒸留器での蒸留-FIA法による土壤中シアン化合物の迅速定量」
- 10) 小林剛、劉予宇、佐藤全倫：第13回日本水環境学会シンポジウム講演集、p.291 (2010)「原位置浄化のための重金属等土壤汚染の迅速分析技術」
- 11) 松木有香、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、pp.75-76 (2011)「小型蒸留ユニット-FIA法による土壤中のシアン化合物の定量」
- 12) 大崎真理子、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、pp.79-80 (2011)「アリザリンコンプレキソン発色-FIA法によるフッ化物イオンの定量」
- 13) 浦野真弥、久保さゆり、浦野紘平：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、pp.145-148 (2011)「重金属等の溶出影響因子と迅速溶出法」
- 14) 高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、浦野真弥、浦野紘平：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、pp.149-152 (2011)「土壤への六価クロム、ホウ素及びヒ素の平衡吸着量の解析」
- 15) 小林剛、劉予宇、高橋ゆかり、佐藤全倫、浦野真弥、浦野紘平：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、pp.396-398 (2011)「鉛等の土壤への吸着・脱離機構の解析」
- 16) 宇野恵、久保さゆり、浦野真弥、浦野紘平：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、pp.598-601 (2011)「重金属等の簡易迅速分析での妨害影響と適用事例」
- 17) 浦野真弥、宇野恵、浦野紘平：第45回日本水環境学会年会、p.637 (2011)「土壤・地下水中の有害無機物質の安価で迅速な測定方法の検討」
- 18) 浦野真弥：エコケミストリー研究会 第12回効率的環境汚染測定・評価技術フォーラムセミナー、pp.43-51 (2011)「土壤中重金属類の測り方」
- 19) 高橋ゆかり、伊藤美恵子、小林剛、浦野真弥、浦野紘平：第20回環境化学討論会講演要旨集、pp.364-365 (2011)「低コストフローインジェクションアナライザーによる土壤溶出液中のPb(II)分析」
- 20) Shigeko Ozaki, Eiko Nakamura: ICAS2011/AbstractsPDF/Poster Session/S16/24P167.pdf in Abstract USB of IUPAC International Congress on Analytical Science (ICAS) (2011) "Distillation using miniature apparatus for FIA of cyanide in soils,"
- 21) 松木有香、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、p.75-76 (2011)「小型蒸留ユニット-FIA法による土壤中のシアン化合物の定量」
- 22) 大崎真理子、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、pp.79-80 (2011)「アリザリンコンプレキソン発色-FIA法によるフッ化物イオンの定量」
- 23) 尾崎成子、中村栄子：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、p.42 (2011)「ミニ蒸留ユニットを用いた蒸留によるシアンの土壤含有量試験」
- 24) 大崎真理子、尾崎成子、庄司貴、辰巳美紀、中村栄子：日本分析化学会第60年会講演要旨集、p.161 (2011)「ランタン-アリザリンコンプレキソン発色-簡易型二流路FIAによるフッ化物イオンの迅速・高感度定量」
- 25) 辰巳美紀、尾崎成子、中村栄子：日本分析化学会第60年会講演要旨集、p.168 (2011)「ジフェニルカルバジド発色-簡易型二流路FIAによる土壤中のクロム(VI)の定量」
- 26) 高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、久保寺良光、浦野紘平：第46回水環境学会年会講演要旨集、p.195 (2012)「土壤への有害アニオンの平衡吸着量の測定解析」
- 27) 尾崎成子、辰巳美紀、中村栄子：日本工業用水協会第47回研究発表会講演要旨集、pp.94-95 (2012)「FIA法によるクロム(VI)の定量-JIS K 01070の検討」
- 28) 辰巳美紀、尾崎成子、中村栄子：日本工業用水協会第47回研究発表会講演要旨集、pp.96-97 (2012)「FIA法によるフッ素の定量-JIS K 01070の検討」
- 29) 久保寺良光、高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、浦野紘平：第18回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会 (2012年6月発表、要旨提出済み)「モデル汚染土壌を用いた環境雰囲気による鉛の存在形態変化の測定・解析」
- 30) 浦野真弥、久保さゆり、越前令枝、宇野恵、浦野紘平：第18回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会 (2012年6月発表、要旨提出済み)「低コスト迅速な土壤無機汚染物質の測定方法の検討と課題」

7. 研究者略歴

課題代表者：浦野 紘平

1942年生まれ、東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了、工学博士、現在 横浜国立大学大学院環境情報研究院特任教授

研究参画者

(1): 浦野 紘平 (同上)

: 中村 栄子 1945年生まれ、横浜国立大学教育学部卒業、工学博士、現在 横浜国立大学教育人間科学部名誉教授(22年度まで自然環境講座 教授)

: 小林 剛 1969年生まれ、横浜国立大学大学院工学研究科博士課程前期修了、博士(工学)、現在 横浜国立大学大学院環境情報研究院准教授

(2): 浦野 真弥 1969年生まれ、京都大学大学院工学研究科博士課程修了、博士(工学)、現在 (有)環境資源システム総合研究所研究第二部長

S2-07 土壌無機汚染物質の迅速・低コスト分析システムの開発**(1) 土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析と低コスト土壌用フローインジェクションアナライザ
ーの開発に関する研究**

横浜国立大学 大学院環境情報研究院 特任教授 浦野紘平
教育人間科学部名誉教授（22年度まで自然環境講座 教授）中村栄子
大学院環境情報研究院 准教授 小林 剛

平成21～23年度累計予算額：49,697千円（うち、平成23年度予算額：16,337千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 操作が容易で、多くの無機汚染物質分析に適用可能性がある吸光光度法を中心に、適切な前処理方法を組み合わせた迅速・低コストな分析システムを開発・評価し、提案することを目的として、土壌からの水溶出/酸抽出基礎特性の解析と低コスト土壌用フローインジェクションアナライザー(FIA装置)の開発を行った。

主な研究成果としては、カドミウムと酸性域での鉛の吸着・脱離平衡は競争イオン交換式、ホウ素の吸着平衡は物理吸着のFreundlich式、6価クロムとヒ素の吸着平衡は競争イオン交換式とFreundlich式の組み合わせで解析できることを明らかにした。一方、中性域での鉛は溶出有機物によって吸着性が大きく低下し、また、脱離性は二酸化炭素や酸素との反応によって変化することを明らかにした。

また、従来の1/3以下の低コストなフローインジェクションアナライザー(FIA装置)を用いて、シアン、フッ素、ホウ素、6価クロムについて、使用試薬の種類と濃度、流量、反応コイル長さ、反応温度などの最適分析条件を明らかにし、土壌試験液への適用性を確認した。また、鉛とカドミウムの精製・濃縮後のFIA分析条件を明らかにした。

さらに、空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットを試作して溶出液と土壌からの最適蒸留条件を決定し、従来法より、設置面積、エネルギー消費量、必要試薬量と廃液量などを1/10～1/30にでき、装置コストも約1/4にでき、迅速化もできることを示した。

[キーワード] 土壌汚染、迅速分析、吸着特性、流れ分析(FIA)、蒸留ユニット

1. はじめに

土壌汚染対策法で規定されている環境庁告示第46号¹⁾ 及び環境省告示19号²⁾ による土壌汚染の有無判定のための試験・分析方法（公定法）では、土壌の風乾で2日～3日、風乾以降の土壌調製（破碎、除礫、篩い分け）、検液調製（溶出、固液分離）で3時間～8時間以上、分析前処理及び分析で数時間、結果の取りまとめに1日などと土壌試料の採取から汚染有無を判断するまでに1週間以上を要する。そのため、人手及びコストがかかり、迅速な汚染概況の把握が困難となっている。このため汚染判断の迅速化方法がいくつか提案されているが、技術保有者が個別に事例を提供している事例が多く、本格的な研究開発は行われていない。

一方、環境省から毎年公表されている土壌汚染対策法施行以降の土壌調査の事例³⁾ をみると、

平成22年度までの特定有害物質別の要措置区域等指定件数710件のうち、512件が重金属等の無機物質による汚染であり、また37件がVOC類と重金属等による複合汚染であり、超過事例全体の77%が重金属等の無機物質による汚染であったことが示されている。

すなわち、土壤汚染対策法第二種特定有害物質である無機汚染物質による土壤汚染地が極めて多数存在するが、汚染実態や浄化状況を把握するために用いられる現在の試験・分析方法（公定法）では、非常に多くの時間とコストを要するため、土壤汚染対策が十分進まない状況にある。このため、調査や対策を大幅に促進できる本格的な「迅速・低コストな試験・分析システムの開発」と普及が強く求められている。本研究は、このような背景から、環境省土壤環境課の要望課題として公募された研究であることを踏まえ、学術論文の発表数よりも実用性を重視して進めたので、その成果を行政が認定して活用することが望まれる。

2. 研究開発目的

本研究全体では、超過事例が多い鉛、フッ素、六価クロム、ヒ素、これらに次いで汚染事例が多いホウ素とシアン、及び汚染事例数は少ないが、農用地等では古くから問題になっているカドミウムを対象に、土壤からの水溶出/酸抽出特性を明らかにし、それらを基にした迅速な水溶出/酸抽出方法（溶出量試験/含有量試験方法）を開発し、また、適用範囲が比較的広い吸光度法の感度や精度を向上させ、迅速化・低コスト化できる技術を開発するとともに、実用可能性のある他の技術の長所と短所を調査・試験・評価して、各汚染物質について実用可能な迅速・低コスト分析システムを提供することを目的としている。そのうち、本サブテーマ(1)では、土壤からの水溶出/酸抽出特性の解析を行って溶出量試験や含有量試験の迅速化等の基礎とするとともに、低コスト土壤用フローインジェクションアナライザー(FIA装置)を開発し、また従来の蒸留器より大幅に小型で低コストなミニ蒸留ユニットの開発を行うことを具体的な目的とした。

3. 研究開発方法

本サブテーマ(1)は、土壤からの水溶出/酸抽出特性の解析、及び低コスト土壤用フローインジェクションアナライザー（FIA装置）の開発とFIAの前処理にも用いられる空冷式のシアン用ミニ蒸留ユニットの開発に大別される。それぞれの具体的な研究開発方法は、以下の通りである。

（1）土壤からの水溶出/酸抽出特性の解析の研究開発方法

1）代表土壤試料の調製と基礎物性の測定

代表土壤試料としては、神奈川県横浜市及び平塚市から汚染されていない黒ぼく土①、ローム土①、砂質土①を採取し、礫や植物の根などを取り除いて2 mmメッシュのふるいにかけて通過したものをを用いた。一般的に黒ぼく土及びローム土は、粒径は小さく比表面積が大きい、有機炭素含有率が大きく異なるため、比較することにより土壤有機物への吸着特性が考察できることが考えられた。また、ローム土と砂質土とでは、有機炭素含有率は共に小さいが、粒径や比表面積が大きく異なるため、これらを比較することにより無機鉱物への吸着特性を比較できると考えた。そこで、これらの代表土壤試料について、粒径組成、平均粒径 D_{50} (通過質量百分率が50%となる粒径)、比表面積、真密度、有機炭素含有率、カチオン交換容量(CEC)、アニオン交換容量(AEC)を測定した。

2）吸着平衡及び脱離平衡の解析方法

重金属類の土壌間隙水中の濃度と土壌への吸着量との関係については、Freundlich式やLangmuir式など物理吸着の吸着等温式を用いて解析されることが多い。しかしながら、これらの吸着等温式では、適用できる濃度範囲が狭く、また土壌ごとに大きく異なる共存物の影響についてはほとんど考慮されていない、例えば、pHが変化しただけで吸着等温式が成り立たなくなってしまう。

浦野らにより、カチオンとなる有害金属のキレート樹脂への吸着平衡は、(1)式のような競争イオン交換式で表せることが実験的に求められている。これまでに、当研究グループでは、この式が有害金属の土壌への吸着現象に対しても成り立つことを報告してきている^{4) 5)}。

$$Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + \frac{C_2^{n_2}}{K_2^1 \cdot C_1^{n_1}}} \quad \dots (1)$$

ここで、 C_1 [meq/L]と C_2 [meq/L]は、溶解している目的とするイオン1と共存するイオン2との平衡濃度で、 Q_1 [meq/kg-dry] は、イオン1の平衡イオン交換量（平衡吸着量）である。 n_1 [-]と n_2 [-]はイオンの等温線の傾きを表すカチオン交換定数であり、 K_2^1 [(meq/L) $^{n_2-n_1}$] はイオン1とイオン2の選択係数である。 Q_{\max} [meq/kg-dry]は土壌や粘土鉱物の最大イオン交換容量である。 C_1 が十分に大きい場合、 Q_1 は、 Q_{\max} に漸近し、(2)式となる。一方、 C_1 が十分に小さく、(1)式の分母の1が十分に無視できる場合、(1)式は(3)式のように表すことができる。

$$Q_1 \cong Q_{\max} \quad \dots (2) \qquad Q_1 = \frac{Q_{\max} \cdot K_2^1}{C_2^{n_2}} C_1^{n_1} \quad \dots (3)$$

この時 C_2 が実験的に一定値にコントロールされている場合には、(3)式より Q_1 と C_1 は、Freundlich型の吸着等温式 $Q = kC^{1/n}$ となり、両対数グラフで直線関係となる。 n_1 は $\log Q_1$ と $\log C_1$ の傾きから求めることができる。 n_2 も n_1 と同様の方法で求めることができるが、 Q_1 、 C_1 、そして C_2 の実験データを重回帰分析することによっても求められる。また、(1)式は(4)式のように多成分が共存する系へと拡張することもできる。

$$Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left(\frac{C_k^{n_k}}{K_k^1} \right) \frac{1}{C_1^{n_1}}} \quad \dots (4)$$

これまでに、当研究グループでは、この式がアニオンの土壌試料への吸着現象に対しても成り立つとかどうか検討をしてきている⁶⁾が、本研究では、カチオンまたはアニオンの各土壌試料に対する吸着平衡について、pHを変えて測定し、カチオンについては水素イオンが共存、アニオンについては水酸化イオンが共存した場合の有害無機イオンの土壌への吸着（イオン交換）が、上の式で表せるかどうかの確認を行うとともに、代表土壌試料についての競争イオン交換式のパラメータを得て考察することとした。

さらに、設定pHでは解離しない有害無機物質については、Freundlich式による解析を行った。

3) 吸着平衡実験方法

カチオンについては、カドミウム及び鉛について、黒ぼく土①、ローム土①、砂質土①への吸着平衡を測定し、競争イオン交換式での解析を行った。アニオンについては、クロム酸、ヒ酸、メタ亜ヒ酸、ホウ酸について、同じ土壌への吸着平衡を測定し、競争イオン交換式やFreundlich式

での解析を行った。各無機汚染物質の土壌への吸着平衡実験の手順を以下に示す。

- i) 約0.2 g-dryの湿潤土壌を、50mL～1Lの容量のポリプロピレン製の容器に採取した。吸着平衡を測定する無機汚染物質水溶液とイオン交換水を、所定の初期濃度となり、かつ固液比が1:10～8000になるように加え、硝酸溶液あるいは水酸化ナトリウム溶液を用いて設定したpHになるように調整した。
- ii) 振とう器（アズワン(株)製AS-1N）を用い、25℃の恒温室内において100 spmで24 時間以上振とうした。振とう中にpH調整を数回行い、設定したpHにおける吸着平衡状態となるようにした。
- iii) 振とう後、3000 rpmで10分間遠心分離した後、上澄み液を孔径0.45μmのメンブレンフィルター(ADVANTEC 社製、直径25 mm)を用いてろ過し、固液分離した。このろ液を適宜希釈してICP-MSの測定あるいは比色分析に供した。
- iv) ろ液中の測定対象有害無機物質濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置ICP-MS（Perkin Elmer 社製 ELAN DRC-e ICP)を用いて定量した。平衡吸着量は、無機汚染物質の初期濃度とろ液の平衡濃度との差より算出した。なお、六価クロムについては、パックド試薬（Merck社製）を用いて吸光度法で定量した。

4) 脱離平衡実験方法

a) モデル汚染土壌の調製方法

脱離平衡を測定するために、はじめに代表土壌とした黒ぼく土①及びローム土①を用いて、カドミウムと鉛による汚染土壌を以下の方法で作成した。

- i) 所定の濃度のカドミウムと鉛の溶液をそれぞれCd(NO₃)₂及びPb(NO₃)₂で調製した。
- ii) 吸着平衡実験により得られた吸着等温線から、土壌溶出量試験の基準値(許容される溶出濃度)を液相濃度としたときに平衡となる土壌中含有量を求めた。調製するモデル汚染土壌は基準値の2倍及び10倍となることを目標に調製し、それぞれ添加する無機汚染物質量を設定することとした。
- iii) モデル汚染土壌は、ポリ袋に入れた非汚染土壌（2mmふるいで、あらかじめ礫等を取り除いたもの）を適宜攪拌しながら、ii) で調製した無機汚染物質水溶液を霧吹きによりスプレー状に添加して汚染することとした。ただし、均一に汚染させるように十分攪拌するとともに、土壌の含水率と添加した水量を把握しながら添加した。含水率が高くなりすぎてしまった場合には、室内空気にさらして風乾、適宜攪拌した後に、再び、無機汚染物質水溶液を添加した。
- iv) 所定の無機汚染物質水溶液を添加した後、ポリエチレン製ふた付き広口瓶に移して冷暗所にて室温保存した。数日に一度容器の重量を測定して含水率変化を確認し、乾燥しすぎないように注意した。含水率が低下した場合には、水をiv)と同様に霧吹きで攪拌しながら添加した。

b) 脱離平衡実験方法

上記の汚染土壌からの脱離平衡実験の手順を以下に示す。

- i) 約10g-dryのモデル汚染土壌を250mLポリエチレン製ふた付き広口瓶に入れ、事前に微量の硝酸溶液でpH6.0に調整した100mLのイオン交換水を添加した。なお、液固比L/Sは約10:1となる。
- ii) 25℃の恒温室内に設置した振とう器に固定し、100spmで、振とうしてモデル汚染土壌から水中へと脱離させた。また、振とう中に適宜少量の硝酸または水酸化ナトリウム溶液で所定のpH±0.1となるように調整した。
- iii) 定時に少量の上澄み液をポリプロピレン製5mL遠沈容器に採取し、遠心分離した後、上澄み液

を硝酸溶液で希釈して、ICP-MSにより定量した。脱離後の平衡吸着量は平衡濃度から算出した。

iv) 液相濃度が変化しなくなった後に、試料の入った広口瓶を静置し、静かに液層を除去した後、再度、 $\text{pH}6.0 \pm 0.1$ に調整したイオン交換水を加えて、再度、同様に脱離実験を行った。この時、液固比L/Sは約5:1とした。なお、iii)までの脱離を「1回目脱離」、iv)の脱離を「2回目脱離」というように表記することとした。

5) 溶出速度の実験方法

より簡易、迅速な溶出量試験方法及び含有量試験方法を検討するために、無機汚染物質がどの程度の速度で水によって溶出されたり、酸によって抽出されるかを把握する必要がある。また、他の分析妨害物質との溶出または抽出時間が大きく異なるようであれば、時間を調節することで分析妨害を低減することも期待できる。そこで、汚染後の放置期間が1週間と1ヶ月間のモデル汚染土壌を用いて、脱離平衡実験と同時に無機汚染物質の水溶出速度を解析した。なお、溶出速度は pH を 6.0 ± 0.1 にコントロールして測定した。

6) 環境雰囲気による鉛の形態変化の測定方法

a) 汚染土壌の調製

鉛の形態変化について調べるために、黒ぼく土を $\text{pH}5$ と $\text{pH}7$ 、ローム土を $\text{pH}7$ と $\text{pH}9$ に調整して塩化鉛溶液を加えたモデル汚染土壌を調製し、空気または二酸化炭素1.5%含有空気を通気した。これらの土壌について表(1)-1に示す方法で水溶解態鉛、イオン交換態鉛、炭酸塩態+酸化物態鉛、硫化物態等の酸可溶態鉛、及び酸不溶態鉛に分画して測定し、それらの経日変化を考察した。なお、これらの分画方法は、Tessierらの方法⁷⁾を参考にした。

表(1)-1 鉛の形態別試験における分画の種類

分画		溶出に用いた試薬 (1g-乾燥土壌重量あたり)	抽出時間	
I	水溶解態鉛(Pb^{2+})	溶出量試験条件 (10倍量の水溶出分)	10ml イオン交換水 ($\text{pH}5.8-6.3$)、 環境省告示第46号 ¹⁾	6時間
II	イオン交換態鉛 (Pb^{2+})	Iで溶出せず、かつ MgCl_2 とのイオン交換により溶出	8ml 1mol/L MgCl_2 ($\text{pH}7.0$)	1時間
III	炭酸塩+酸化物態鉛 (PbO , PbCO_3)	IIで溶出せず、かつ酢酸ナトリウム緩衝液($\text{pH}5$)で溶出	8ml 1mol/L 酢酸ナトリウム緩衝液 ($\text{pH}5.0$)	5時間
IV	硫化物態等の酸可溶態鉛(PbS など)	IIIで溶出せず、1mol/L塩酸で溶出(含有量試験条件)	1mol/L HCl を固液比3:100となるように添加、 環境省告示第19号 ²⁾	2時間
V	酸不溶態鉛	添加量ー(I+II+III+IV)		-

モデル汚染土壌は、以下のようにして調製した。

- i) 2mmメッシュの篩でふるい、含水率約10%以下にまで風乾した黒ぼく土①及びローム土①をそれぞれ2分割し、一方に硫化鉄(II)を0.6mmol/kg-dry(52.7mg/kg-dry)となるよう粉末のまま添加した土壌と添加しない土壌を調製した。
- ii) 上の土壌をさらにそれぞれ2分割し、黒ぼく土①には、一方には何も添加せず、もう一方には $\text{pH}7.0$ となるように酸化カルシウム粉末を添加した。ローム土①には、一方が $\text{pH}7.0$ 、もう一方が $\text{pH}9.0$ となるように酸化カルシウムを添加した。
- iii) 土壌中の鉛濃度が10 mmol/kg-dryとなるようにそれぞれの土壌に塩化鉛水溶液を添加した。すなわち、塩化鉛を50mg量り取り、イオン交換水を加えて全量を600mL(塩化鉛の溶解度:

1080mg/100g 水) としたものの全量を土壌に均一に加え、土壌全体がイオン交換水で浸るようにした。この状態で2日間置いた。

iv) この土壌をナス型フラスコに入れ、含水率が40-45%となるまで減圧濃縮した。

v) モデル汚染土壌は調製後、密閉して保管し、できるだけ速やかに試験に使用した。

b) 通気処理方法

各モデル汚染土壌試料の通気変化は以下のように行った。

i) 空、水を入れたもの2本、及びグラスウールを入れた吸収瓶を4本直列につないだ。さらに流量計をつなぎ、分配器でガスを各カラムに約200mL/minで流せるように4流路に分配し、それぞれ40g-dryの土壌を入れた4本の塩ビ製カラムに連結した。ポンプから送られる空気は吸収瓶を通して加湿した。また、1.5%二酸化炭素含有空気を流す系には、二酸化炭素ポンプからキャピラリーカラムを通して空気と混合させた。

ii) それぞれの土壌について、加湿された1.5%二酸化炭素含有空気または空気を7及び14日通気した。7日目と14日目に試料をサンプリングし、サンプリング後、すみやかに溶出量試験、塩化マグネシウムによる溶出、炭酸緩衝液溶出(pH5)及び含有量試験を行った(各n=2)。

7) 非汚染土壌からの分析妨害物の水溶出/酸抽出速度の測定方法

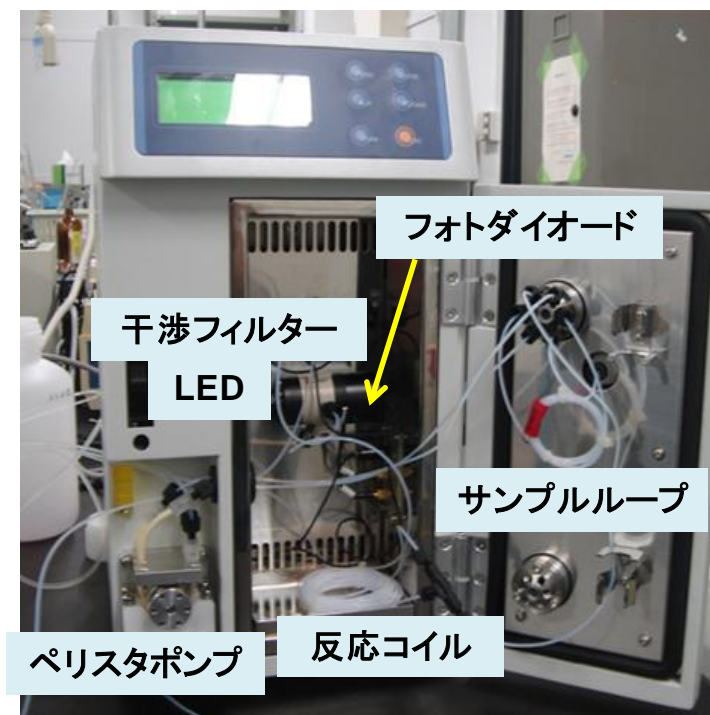
土壌の溶出量試験や含有量試験を行う際に汚染物質ではないが、主要な土壌構成成分であるアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)をはじめ亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)、銅(Cu)等がどのように水で溶出、または酸で抽出されるのかについては、ほとんど情報が無いが、濃度によっては吸光光度法で分析する際に妨害する可能性がある。

そこで、本研究では代表土壌とした黒ぼく土①、ローム土①及び砂質土①からのAl、Si、Fe、Mg、Ca、Zn、Mn及びCuの水溶出/酸抽出速度を測定、解析することとした。土壌からの分析妨害物の水溶出及び酸抽出の条件はそれぞれ、環境省告示第18号の土壌溶出量調査及び環境省告示第19号の土壌含有量調査(公定法)に準拠して実施することとした。ただし、溶出速度については、公定法では6h後の溶出量を測定するが、本研究では15min、30min、1h、2h、6h後の溶出量を測定し、経時変化をみることにした。酸抽出速度については、公定法では2h後の抽出量を測定するが、本研究では10min、30min、1h、2h後の抽出量を測定し、経時変化をみることにした。

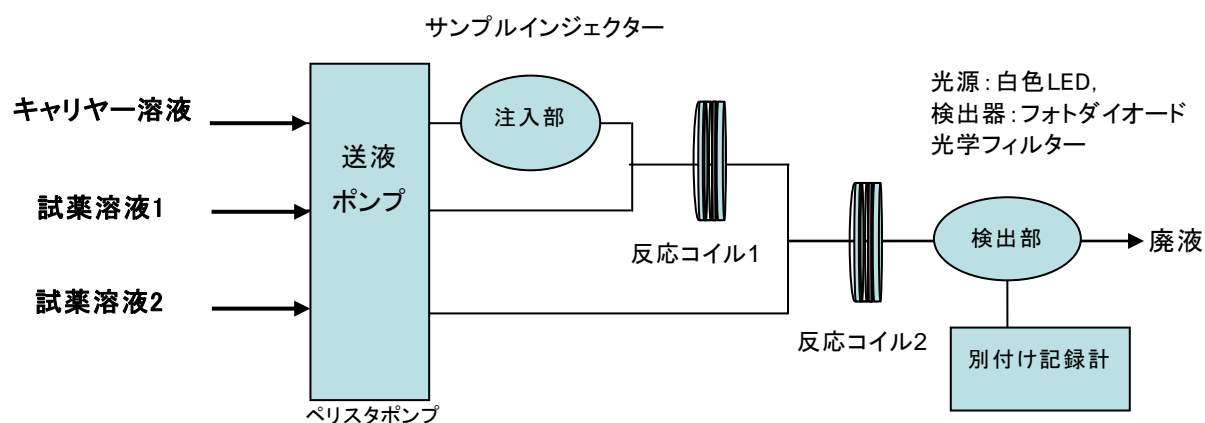
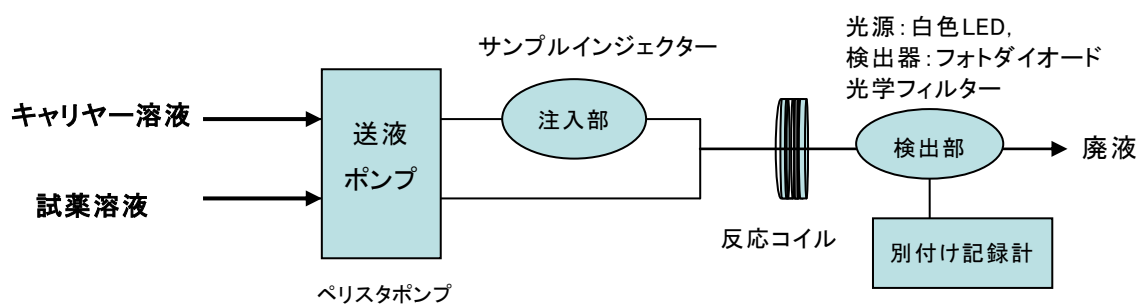
(2) 低コスト土壌用フローインジェクションアナライザー(FIA装置)の研究開発方法

1) FIAの研究開発方法

図(1)-1に示すような、従来より大幅に低コストなFIA装置の試作機を用い、図(1)-2のように、2流路または3流路で、シアン、フッ素、ホウ素、クロム(VI)等のアニオン、及び鉛とカドミウムの合計6項目の土壌汚染物質について、迅速かつ簡便な分析法の開発を行った。表(1)-2に本研究での発色原理等、各土壌汚染物質の分析方法の概要を示す。



図(1)-1 低コストFIA装置の概観



図(1)-2 2流路型(上)及び3流路型(下)での低コストFIAのフロー

試薬溶液（RS）の種類と濃度、流量、反応温度、反応コイル（RC）長さ、試料注入量等の発色への影響を検討し、最適分析条件を決定した。決定した最適条件で、標準液を用いて検量線を作成し、定量範囲、検出限界、繰返し精度（RSD）を求めた。

また、表(1)-2に示す土壤試験検液作成方法に従って調製した各土壤試験検液を用いて、定量及び添加回収実験等を行い、確立した低コストFIA装置による分析方法が土壤試験へ適用可能であることを確認した。なお、シアン、フッ素、クロム(VI)については、発色原理を同じくする2流路FIA法が平成23年3月JIS K 0170：流れ分析法による水質試験方法に定める分析法の一つされている（以下、JIS-FIA法という）ので、開発した分析法とJIS-FIA法を比較した。

表(1)-2 簡易FIA開発方法と公定法との比較及び土壤試験検液作成方法の概要

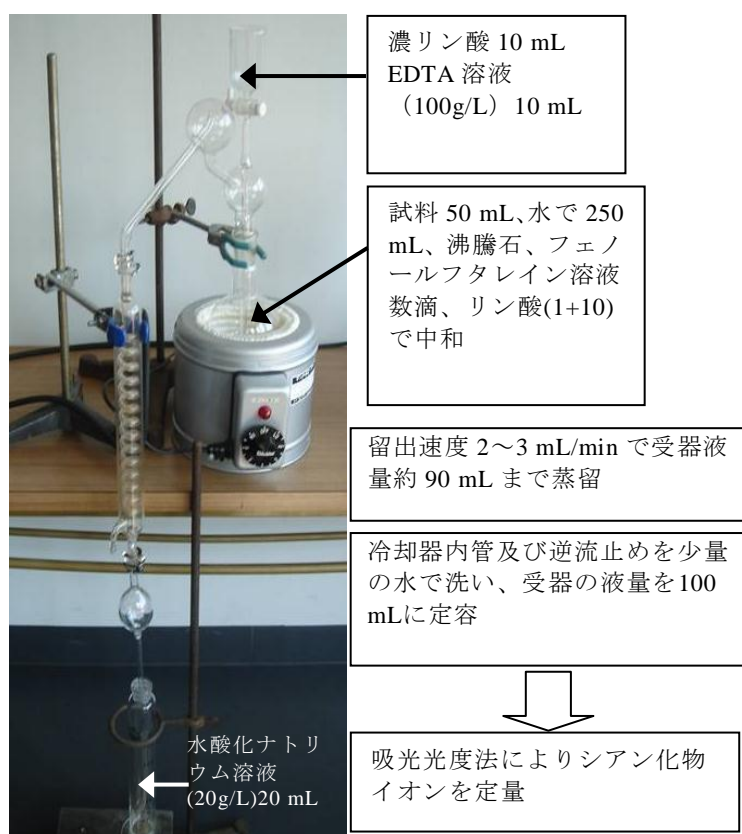
項目	開発方法	公定法 ⁸⁾	JIS-FIA法 ⁹⁾	土壤試験検液作成方法	
				土壤溶出量 ¹⁾	土壤含有量 ²⁾
シアン	クロラミンTにより生成する塩化シアンと4-ピリジンカルボン酸-1,3-ジメチルパルピツール酸との反応による青色発色、pH 6.0、測定波長 605 nm、3 流路	クロラミン T により生成する塩化シアンと 4-ピリジンカルボン酸（またはピリジン）-ピラゾロンによる青色発色、pH 7.2 (pH 6.8)、測定波長 638 nm (620 nm)	発色原理は左記と同じ 2 流路 3 流路	土壤と溶媒の混合比 10 w/v%、溶媒は塩酸を加え pH 5.8~6.3 とした水溶液、6 時間連続振とう、静置後遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過、ろ液を検液とする	土壤と水の混合比 2~4 w/v%、土壤及び水を蒸留フラスコにとり、中和後、酢酸亜鉛溶液(100 g/L)と硫酸(1+35)を加える。受器に水酸化ナトリウム溶液 (20 g/L)を入れ、加熱蒸留し、留出液を定容して検液とする
ホウ素	アゾメチンHとの反応による黄色発色、pH 6.5、測定波長 405 nm、2 流路	発色原理は左記と同じ、pH 5.9、測定波長 410 nm	該当なし		土壤と溶媒の混合比 3 w/v%、溶媒は 1 mol/L 塩酸、2 時間連続振とう、静置後必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液を検液とする
フッ素	アルフッソン(ランタン-アリザリンコンプレキソンと弱酸性緩衝剤の混合試薬)との反応による青色発色、測定波長 620 nm、2 流路	発色原理は左記と同じ (La-ALC)との反応による、pH 4.7)、測定波長 620 nm	発色原理は左記と同じ、 2 流路 3 流路		溶媒は 0.005 mol/炭酸ナトリウム-0.01 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液、それ以外は上記と同じ
クロム(VI)	硫酸酸性中でのジフェニルカルバジドとの反応による赤紫色発色、測定波長 540 nm、2 流路	発色原理は左記と同じ	発色原理は左記と同じ 2 流路 3 流路		ホウ素、フッ素と同じ
鉛	PAR との反応による赤紫色発色、pH 10、測定波長 520 nm、2 流路	該当なし	該当なし		
カドミウム	カディオオン法、測定波長 520 nm、2 流路				

2) 空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットの研究開発方法

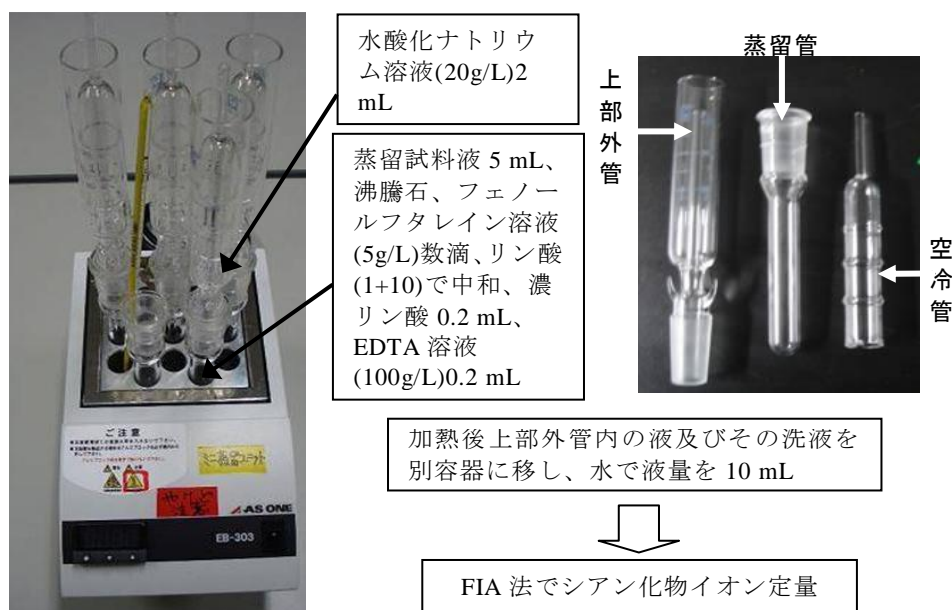
シアン蒸留が不可欠である。工場排水試験法JIS K 0102の38.3.2では、図(1)-3に示すような大型装置を用いて、リン酸酸性（pH 2以下）、EDTA存在下で加熱蒸留し、蒸留液量250 mLから70 mLの留出液を得ることとしている。土壤含有量試験についても、シアン化合物は、化合物の土壤溶出量基準は全シアンとして定められており、全シアンの分析にはリン酸酸性（pH 2以下）での加

熱土壌を直接蒸留フラスコに入れて水を加え、酢酸亜鉛—希硫酸酸性（pH 5.5）での加熱蒸留により得られる留出液を分析することと定められている。この加熱蒸留装置及び操作を図(1)-3に示す。

しかし、FIA法などの吸光光度法では分析に必要な試験液（留出液）はごく少量であるので、蒸留装置の小型化が可能である。そこで本研究では、ミニ蒸留ユニットによる蒸留とFIA法を組み合わせた土壌中シアン分析法の開発を検討した。すなわち、図(1)-4に示すような空冷式の小型装置を試作して、加熱時間、ブロックヒーター温度、蒸留液量、固液比等の蒸留条件を変えて検討を行い、最適蒸留条件を決定した。具体的には、蒸留管（容量約20 mL：外径18 mm×高さ100 mm）に試料液5 mL（公定法の1/50量、以下加える試薬溶液量も公定法の1/50とした）をとり、リン酸（1+10）で中和後、沸騰石、EDTA溶液（100 g/L）0.2 mL、濃リン酸0.2 mLを加えた。外管（外径25 mm×高さ120 mm）に吸収液の水酸化ナトリウム溶液（20 g/L）2 mLを入れて、蒸留管上部に取り付けた。空冷管（外径20 mm×高さ100 mm）を内管（外管の中心にある蒸気が上がってくる細管）に被せた。150°Cに温度設定して加熱したブロックヒーター（アズワン製ドライブロックバス EB-303）に蒸留管をセットし、加熱蒸留した。なお、ブロックヒーターには、蒸留管が8本までセットできる。蒸留終了後、外管内の留出液を水で10 mLにして、FIA分析試料液とした。



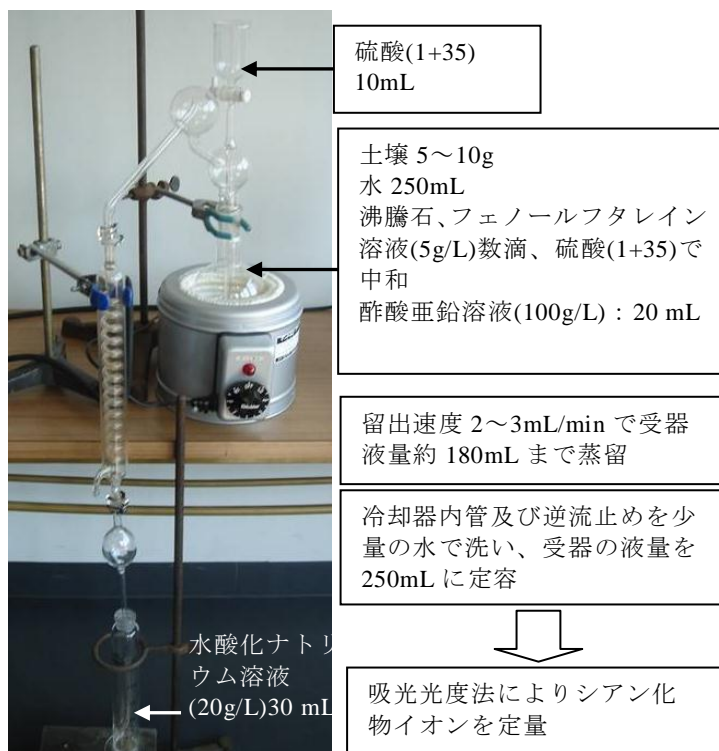
図(1)-3 公定法での土壌溶出量試験用蒸留装置及び操作



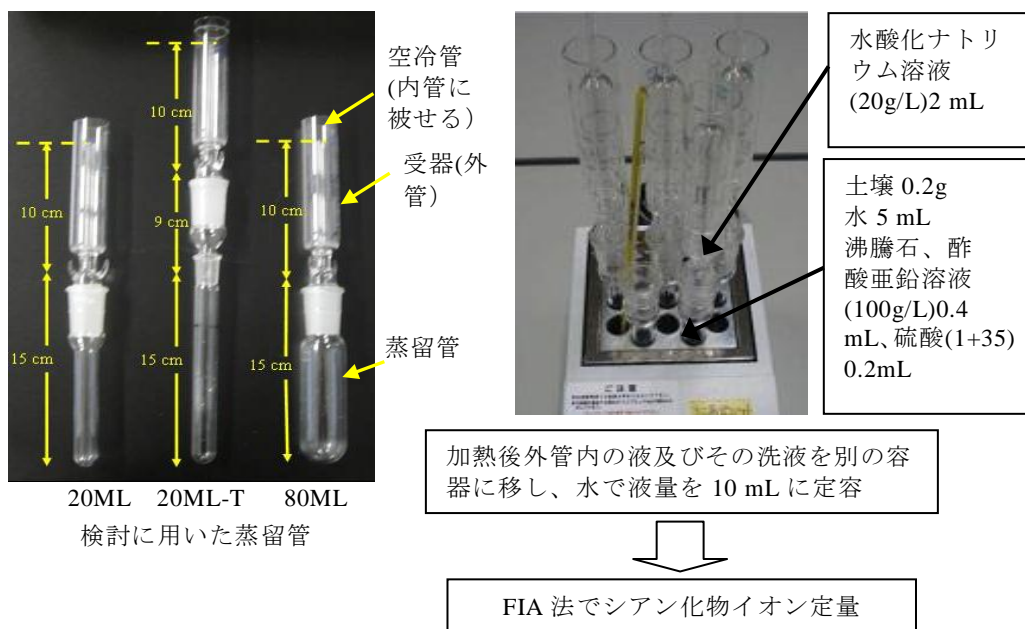
図(1)-4 検討に用いた土壌溶出量試験用ミニ蒸留ユニット及び操作

ミニ蒸留ユニットの大きさ：W16×D27×H40 cm

また、シアン化合物の土壌含有量試験液は、公定法では図(1)-5に示すような大型装置で土壌を酢酸亜鉛存在下、弱酸性で加熱蒸留し、留出するシアン化水素をアルカリ溶液に捕集して調製し、試験液中のCN⁻の定量は、JIS K 0102 38.2のピリジン-ピラズロン吸光光度法、またはJISK0102 38.3の4-ピリジンカルボン酸-ピラズロン吸光光度法によることとなっている。これらの公定法では土壌試料の加熱蒸留により留出液約150 mLを得て、これを水で定容にして試験液250 mLを調製しなければならない。しかし、FIA法を用いれば極少量の液でCN⁻の定量が可能であり、試験液は1/50の5 mLもあれば十分である。そこで本研究では、図(1)-4に示すような公定法の1/50～1/10の蒸留規模のミニ蒸留ユニットを用いて、加熱時間、ブロックヒーター設定温度、固液比などの蒸留条件を検討した。すなわち、土壌を直接蒸留管に入れ、これに水を加えて蒸留管の中でシアン化合物の土壌からの溶出と、加熱によるシアン化合物の分解とシアン化水素の蒸留とを併せて行うことになる。不均質な土壌試料の蒸留を扱うので、使用土壌量、すなわち蒸留管は、それらの容量を基準に20ML、20ML-T、80MLと便宜的に名づけた。3種類のミニ蒸留ユニット及び公定法蒸留装置の特徴と蒸留の概要を表(1)-3に示す。蒸留管に土壌試料を入れ、次いで水、沸騰石、酢酸亜鉛溶液(100 g/L)及び硫酸(1+35)を加えた。公定法の1/50の蒸留液量にしたときは、加える試薬量も公定法の1/50とした。受器となる外管に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 2 mLを入れ、空冷管を内管(外管の中心にある蒸気が上がってくる細管)に被せたものを蒸留管の上部に取り付けた。これを150℃に温度設定して加熱したブロックヒーターにセットして蒸留した。なお、20MLではブロックヒーターに8本までセットできる。蒸留後、外管内の液を共栓付試験管にとり、管内を水で洗浄して洗液も試験管に加えて、最終的に水で10 mLとした。外管内の液量が10 mLを超えるときは最終的に20 mLとした。この定容した留出液をFIA分析試料液として、開発した低コストFIA装置によりCN⁻を定量した。得られた定量値から、土壌試料中のシアン化合物の含有量を求めた。



図(1)-5 公定法に定める土壌含有量試験用蒸留装置及び操作



図(1)-6 土壌含有量試験用ミニ蒸留ユニット及び操作

表(1)-3 ミニ蒸留ユニット及び公定法蒸留装置の特徴と蒸留の概要

	ミニ蒸留ユニット			公定法 蒸留装置
	20ML	20ML-T	80ML	
蒸留管容量	約20 mL		約80 mL	500 mL丸底フラスコ 球径11×高さ20 cm
蒸留管の大きさ	外径1.8×高さ15 cm	外径1.8×高さ24 cm	外径3.5×高さ15 cm	
装置全体の大きさ	幅16×奥行27×高 さ38 cm	幅16×奥行27×高 さ47 cm	幅16×奥行27×高 さ38 cm	幅60×奥行30×高さ135 ~165cm
土壌試料量	0.2 g		1.0 g	5~10 g
水	5 mL		25 mL	250 mL
沸騰石	3個		5個	10個
酢酸亜鉛溶液 (100g/L)	0.4 mL		2 mL	20 mL
硫酸 (1+35)	0.2 mL		1 mL	10 mL
加熱効率 (加熱時間)	200 Wヒーター で蒸留管8本を同 時加熱 (30分間)	200 Wヒーター で蒸留管8本を同 時加熱 (40分間)	200 Wヒーターで蒸 留管4本を同時加熱 (50分間)	250 Wヒーターで500 mLフラスコ1個を加 熱 (50~75分間)

なお、迅速化、省力化のためのフッ素用ミニ蒸留ユニットについては、サブテーマ(2)で開発した。また、土壌溶出液等では鉛とカドミウムのFIA分析では、大量に共存する分析妨害物を除去し、濃縮を行うため、サブテーマ(2)-bで検討した選択性の高い分子認識ゲルによる精製・濃縮方法を組み込むことを検討した。

4. 結果及び考察

(1) 土壌からの水溶出/酸抽出特性の解析

1) 土壌試料の特性値

①と比べて50倍近くも大きい。また、比表面積はローム土①は砂質土①と比べて3倍以上大きく、イオン交換等による吸着サイトが多くあることが推定される。実際に、カチオン交換容量は、ローム土は、砂質土と比べて3倍程度大きく、黒ぼく土も約4倍程度大きくなっている。砂質土は、岩石等が物理的に風化され、粒径が小さくなったもので、細孔構造が発達していないので、岩石の組成をかなりよく反映するとされている。一方、ローム土や黒ぼく土は、鉱物の化学的風化により二次生成した粒径2 μ m以下の小さな粘土鉱物を多く含有し、比表面積が大きく、負電荷を有しているため、鉛やカドミウム等のカチオンの吸着性に大きく寄与すると考えられる。さらに、有機炭素含有率は、表層付近にある黒ぼく土①がフミン質等を多く含み、他の土壌と比較して大きな値となっている。

以上のように、黒ぼく土①とローム土①とでは、いずれも粒径が小さく比表面積が大きい、有機炭素含有率が大きく異なるため、土壌有機物が無機汚染物質の吸着特性への影響を考察でき代表土壌試料の特性値を測定した結果を表(1)-4に示した。これより、吸着・脱離速度に大きく影響を及ぼす可能性がある粒径分布は、各土壌で大きく異なり、50%径D₅₀で見ると、砂質土①はロー

ム土

ると考えられた。また、ローム土と砂質土は、いずれも有機炭素含有率は小さいが、粒径や比表面積は大きく異なるため、無機鉱物の違いが無機汚染物質の吸着特性に及ぼす影響を考察できると考えられた。なお、土壌の陰イオン交換サイトは少ないことが知られており、アニオン交換容量を正確に測定することは難しいため、日本土壌肥料学会の手法により測定した値を参考値とすることにした。

表(1)-4 供試代表土壌試料の特性値の測定結果

代表土壌試料		黒ぼく土①	ローム土①	砂質土①	
採取地		横浜市	横浜市	平塚市	
土性名		埴壤土	埴壤土	砂土	
粒径組成	粗砂(0.2~2.0 mm)	(%)	14.2	3.3	91.6
	細砂(0.02~0.2mm)	(%)	32.6	34.0	05.9
	シルト(0.002~0.02mm)	(%)	32.7	39.1	01.2
	粘土(~0.002 mm)	(%)	20.5	23.6	01.3
50%通過粒径(D ₅₀)	(μm)	16	11	510	
比表面積	(m ² /g)	280	380	110	
真密度	(g/cm ³)	2.59	2.90	2.83	
有機炭素含有率	(%)	9.8	1.2	<0.3	
カチオン交換容量(CEC)	(meq/kg-dry)	300	200	73	
アニオン交換容量(AEC)	(meq/kg-dry)	<8	53	<6	

〈測定方法〉

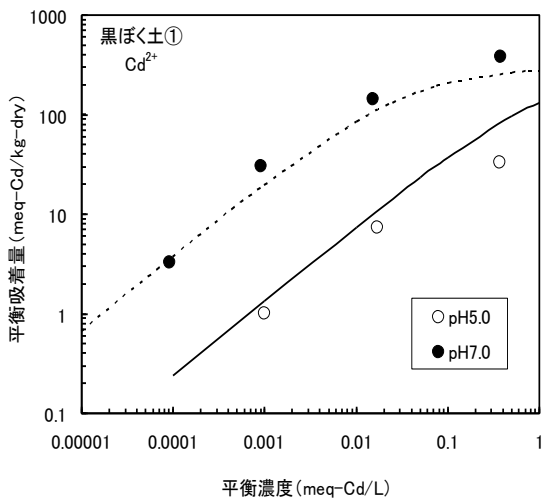
粒径組成：JISA1204 土の粒度試験方法、比表面積：中野政詩他著「土壌物理環境測定法」3.3G、真密度：JISA1202 土粒子の密度試験、カチオン交換容量：日本土壌肥料学会編「土壌環境分析法」のSemimicro-Schollenberger法、アニオン交換容量：日本土壌肥料学会編「土壌、水質及び植物体分析法」の陰イオン交換容量測定法

2) カチオンの吸着平衡

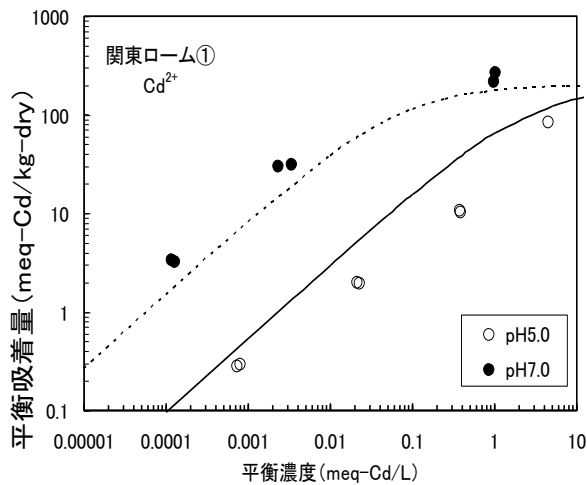
pH7.0及びpH5.0でのカドミウムの各土壌への吸着平衡実験の結果の例を図(1)-7と図(1)-8に示し、鉛の各土壌への吸着平衡実験結果の例を図(1)-9と図(1)-10に示す。実線はp.3の(1)式から選択係数 K を変化させて多くの実測値に合うようにフィッティングして求めた。ここで、 Q_{max} はカチオン交換容量(CEC)を用い、 n_{Pb} 、 n_{Cd} 及び n_H は、既報から土壌の違いには関係なくカチオンそれぞれによって定まる一定値とされており、ここでは既報⁴⁾、⁵⁾で得た値をそのまま、あるいはわずかに修正して用いることができた。求められた吸着等温線(計算線)のパラメータを表(1)-5にまとめて示す。

各土壌、各金属ともにpHが低下すると吸着量が低下することが確認できた。これは、水素イオンと競争吸着となっていた汚染物質カチオンが吸着できなくなったためと考えられる。ややばらつきはあるものの、提案された競争イオン交換式(1)により、カドミウム及び鉛の酸性から中性領域での土壌への吸着平衡がよく表せることが確認できた。しかし、pH7.0(中性領域)での鉛の黒ぼく土①への吸着については、低濃度域(約0.03 meq/L以下)で競争イオン交換式では表せず、計算線よりも吸着量が小さくなる傾向が見られた。黒ぼく土のpH7.0の時のろ過後の試料水溶液は、淡黄色透明となっており、pH5.0の時や他の土壌では無色透明となっていた。すなわち、黒ぼく土①は有機炭素含有率が高く、pH7.0では、土壌中のフミン質等が溶解したと考えられ、鉛がこの有機物と結合して溶解しやすくなっていたことが推察された。溶出量試験液のpHが高くなる場合には、有機炭素含有率が影響を及ぼし、提案した競争イオン交換式は利用できないと考えられた。そこ

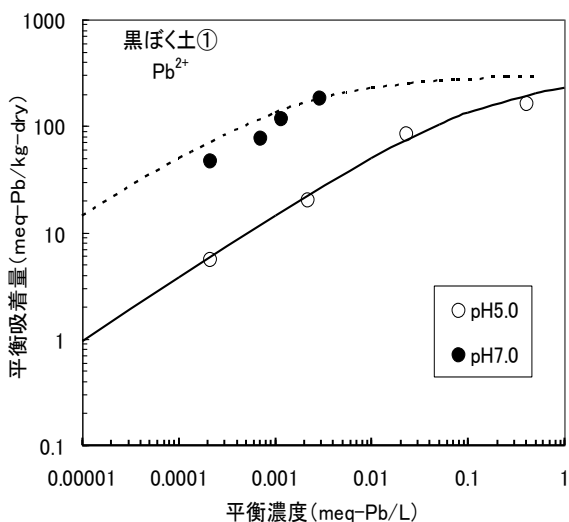
で、鉛の吸着へのフミン質の影響について、測定と考察を行った。



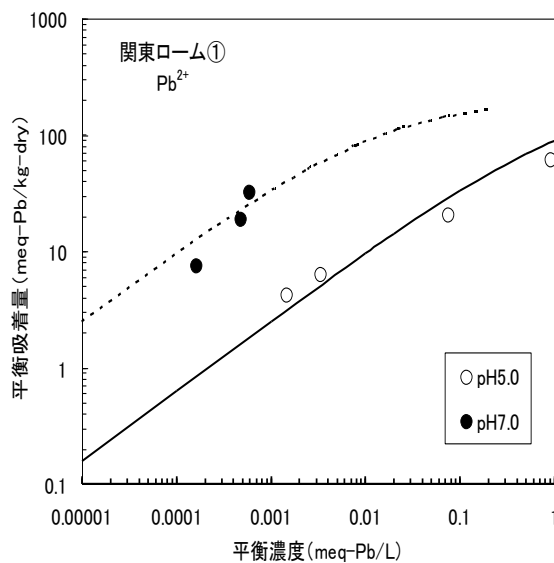
図(1)-7 Cdの吸着平衡(黒ぼく土①)



図(1)-8 Cdの吸着平衡(ローム土①)



図(1)-9 Pb吸着平衡(黒ぼく土①)

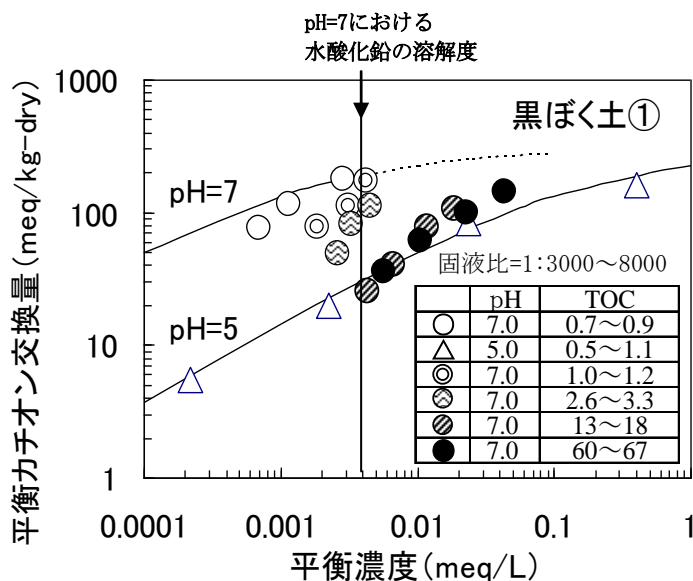


図(1)-10 Pbの吸着平衡(ローム土①)

表(1)-5 カドミウムと鉛の競争イオン交換式 (計算線) のパラメータ

	黒ぼく土①	ローム土①	砂質土①
Q_{max} [meq/kg-dry]	300	200	73
n_{Cd} [-]	0.75	0.75	0.75
K_H^{Cd} [(meq/L) ^{nH-nCd}]	0.050	0.030	0.11
n_{Pb} [-]	0.60	0.60	0.60
K_H^{Pb} [(meq/L) ^{nH-nPb}]	0.20	0.050	0.10
n_H [-]	0.60	0.60	0.60

次に、黒ぼく土①を用い、有機炭素濃度（TOC）が0.7-67mg-C/Lの6段階となるようにフミン質を添加してpH7での吸着平衡を測定した結果を図(1)-9に示す。TOC（フミン質）の増加とともに、水への溶出量が急増した。TOCが高い場合には、水酸化鉛の溶解度以上の溶出濃度となることも確認された。このことから、有機物と結合した鉛が溶出液中に存在し、ろ過の際に一部が通過してしまい、土壌中の有機物濃度が溶出基準値の判定に大きく影響を及ぼす可能性が示された。



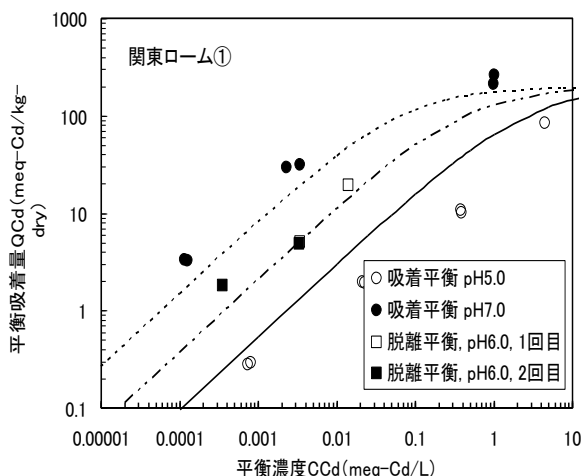
図(1)-11 鉛吸着へのフミン質の影響

2) カチオンの脱離平衡

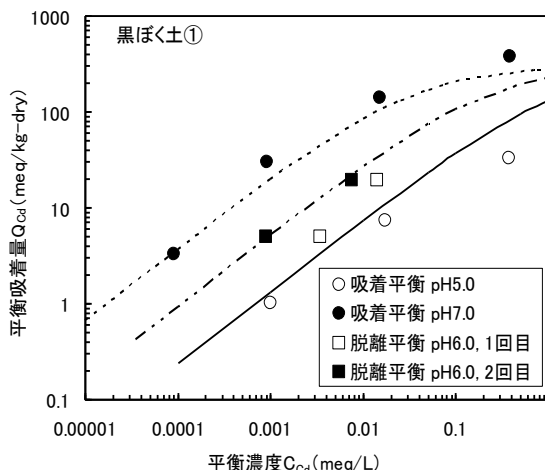
黒ぼく土①とローム土①におけるカドミウムの脱離平衡実験結果を図(1)-12と図(1)-13に示し、黒ぼく土①からの鉛の脱離平衡実験結果を図(1)-14に示す。いずれも、pH6.0±0.1で実験を行い、測定値を吸着平衡関係図上にプロットした。また、pH5.0及びpH7.0の時とともにpH6.0の時の計算線も示した。

カドミウムについては、黒ぼく土①では、1回目脱離、2回目脱離の測定値が提案された競争イオン交換式から計算されたpH6.0の等温線の近くになり、吸着と脱離が可逆であると見なせた。ただし、今回の実験に用いたモデル汚染土壌は汚染後の放置期間が1週間もしくは1ヶ月間と短期間であり、より長期間放置したモデル汚染土壌を用いたときも同様のことが言えるか確認する必要がある。

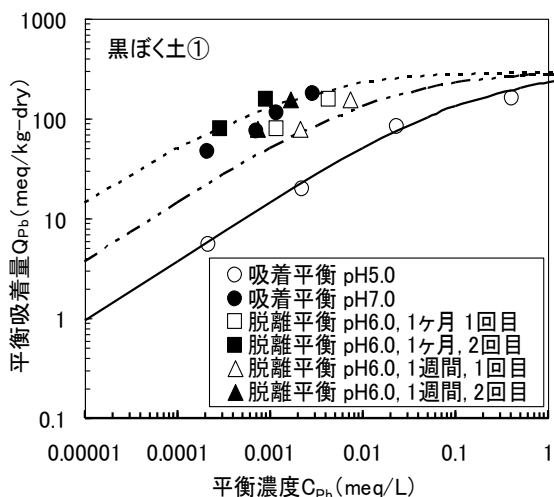
鉛については、1ヶ月モデル汚染土壌を用いて得られた脱離平衡のプロットは、1週間モデル汚染土壌の値よりも左上側に位置しており、汚染が長期間にわたる場合に、鉛が溶出しにくい形態に変化すると考えられた。



図(1)-12 脱離平衡と吸着平衡との比較
(Cd, 汚染後 11ヶ月の黒ぼく土①)



図(1)-13 脱離平衡と吸着平衡との比較
(Cd, 汚染後1ヶ月のローム土①)

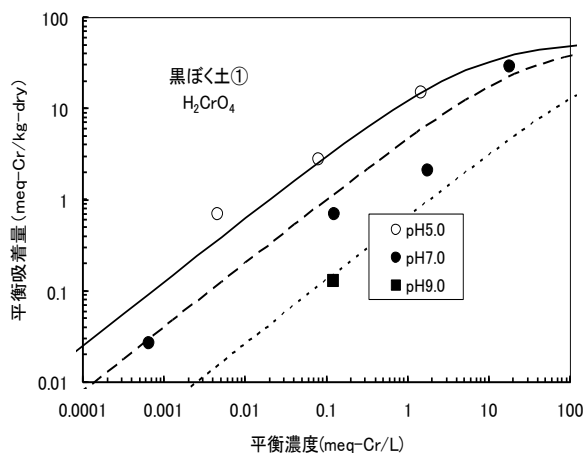


図(1)-14 脱離平衡と吸着平衡との比較
(Pb, 汚染後1週間、1ヶ月の黒ぼく土①)

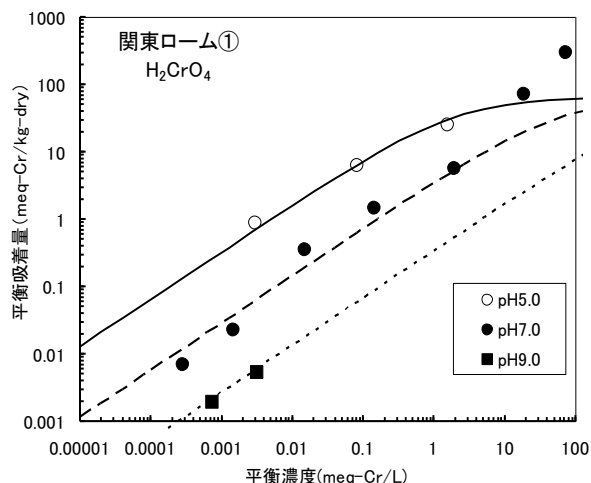
3) アニオンの吸着平衡

a) クロム酸の吸着平衡

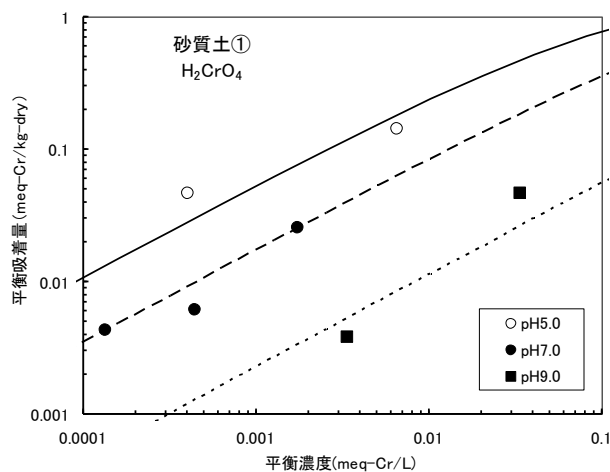
クロム酸の吸着平衡実験の結果の例を図(1)-15～図(1)-17に示す。pH影響が顕著に見られ、いずれの土壌でもpHが低い方が平衡吸着量は増加した。これは、一価のクロム酸水素イオン HCrO_4^- と二価のクロム酸イオン CrO_4^{2-} とが競争関係にあるためと考えられる。すなわち、pH5.0で97%が一価のアニオンに解離し、pH7.0では約22%が一価、残りが二価、pH9.0では、ほとんどが二価のアニオンの状態で水溶液中に存在している。各pHにおいて、それぞれこの割合で一価あるいは二価のイオンが存在していると仮定し、クロム酸の土壌への吸着を、水酸化物イオンと一価及び二価のイオンの競争イオン交換であると考え、提案した(4)式での解析を試みた。この結果、クロム酸は、これらの競争イオン交換等温式で解析でき、そのパラメータが表(1)-6のように求められた。なお、各土壌のアニオン交換容量は、パラメータの一つとして、実験結果より求めた。



図(1)-15 クロム酸の吸着平衡関係の例(1)



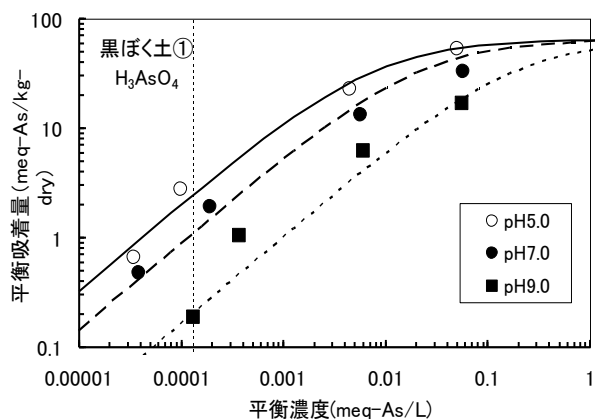
図(1)-16 クロム酸の吸着平衡関係の例(2)



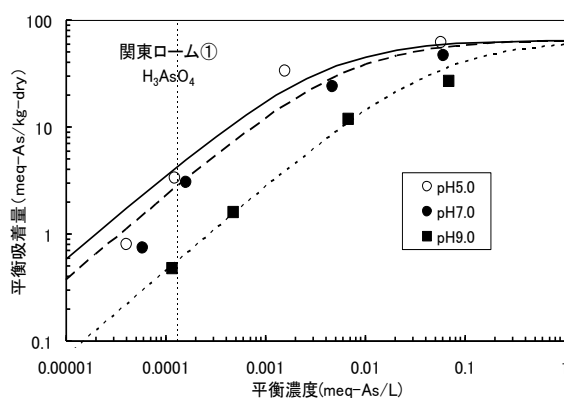
図(1)-17 クロム酸の吸着平衡関係の例(3)

b) ヒ酸の吸着平衡

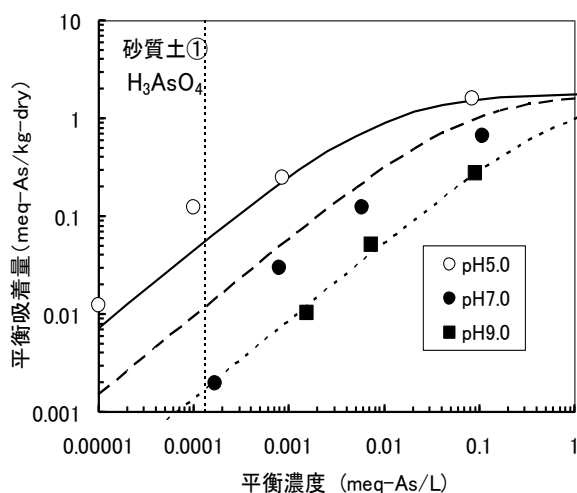
ヒ酸の吸着平衡実験の結果を図(1)-18～図(1)-20に示す。いずれの土壌でも、pHが低い方が平衡吸着量は増加したが、pH5.0と7.0との吸着量の差は、pH7.0と9.0との吸着量の差に比べて小さいことが確認された。ヒ酸は、pH5.0では約96%が一価のアニオン H_2AsO_4^- に解離し、残りは非解離の分子状 H_3AsO_4 で存在し、pH7.0では約66%が一価、残りが二価のアニオン HAsO_4^{2-} に解離し、pH9.0では98%以上が二価のアニオンの状態で水溶液中に存在していることによると考えられた。各pHにおいて、それぞれこの割合で一価あるいは二価のイオンが存在していると仮定し、ヒ酸の土壌への吸着を、(4)式を用いて解析を試みた。この結果、ヒ酸は、水酸化物イオンとの競争イオン交換等温式で解析でき、そのパラメータを表(1)-5のように求められた。



図(1)-18 ヒ酸の吸着平衡関係の例(1)



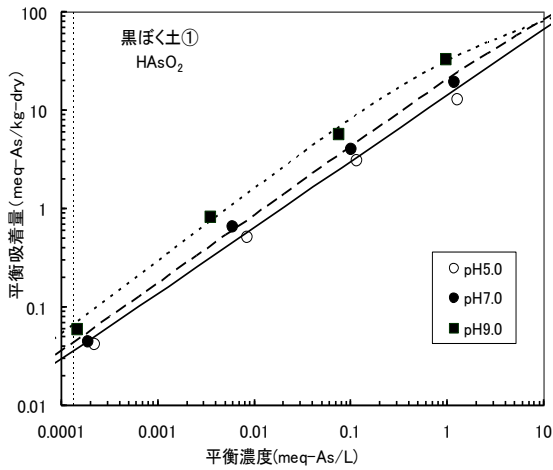
図(1)-19 ヒ酸の吸着平衡関係の例(2)



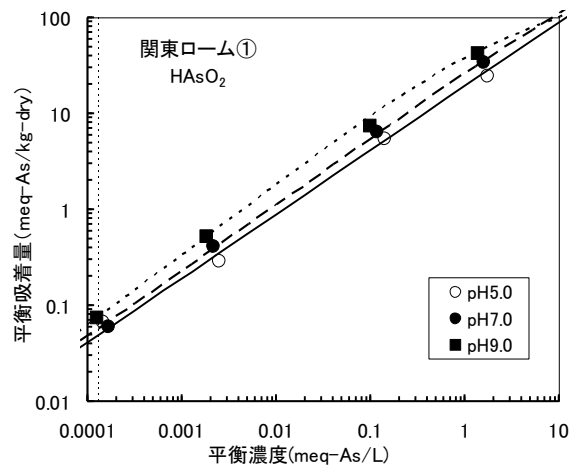
図(1)-20 ヒ酸の吸着平衡関係の例(3)

c) メタ亜ヒ酸の吸着平衡

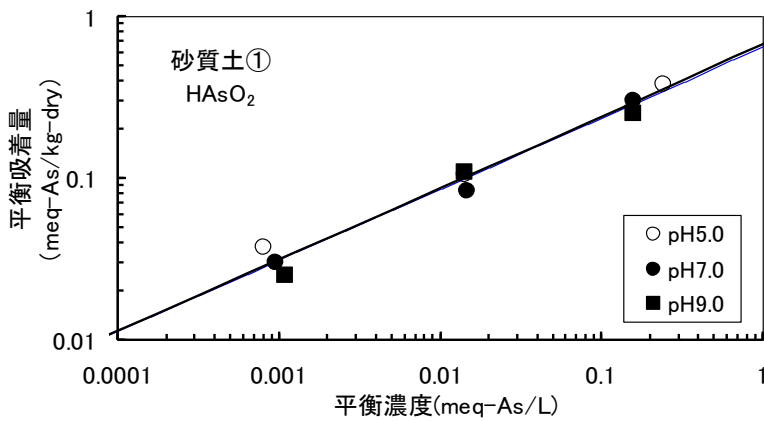
メタ亜ヒ酸の吸着平衡実験の結果を図(1)-21～図(1)-23に示す。黒ぼく土及びローム土では、pHが高くなるに従って、平衡吸着量も増加するという結果が得られ、クロム酸や亜ヒ酸の土壌への吸着とは逆の傾向が見られた。メタ亜ヒ酸のpKaは9.08であり、pHによって解離・非解離の割合が変化する。すなわち、pH5.0ではほとんど解離しないと考えられ、pH9.0では、半分近くは一価のメタ亜ヒ酸イオン AsO_2^- に解離すると考えられる。このことより、解離したメタ亜ヒ酸イオンは競争イオン交換式で解析し、非解離のメタ亜ヒ酸 HAsO_2 はFreundlich式で解析し、全吸着量は競争イオン交換吸着量と物理吸着量の和として解析したところ、各式のパラメータが求められ、両方で解析することができた。なお、イオン交換による吸着サイトが少ない砂質土では、pHによる差はほとんど見られなかったため、吸着は物理吸着のみとみなして解析できた。



図(1)-21 メタ亜ヒ酸の吸着平衡関係の例(1)



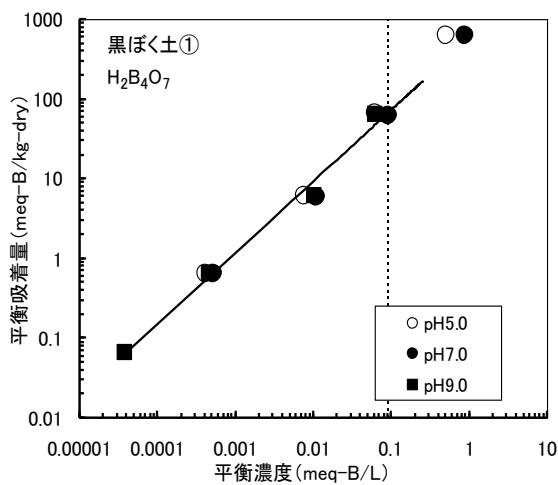
図(1)-22 メタ亜ヒ酸の吸着平衡関係の例(2)



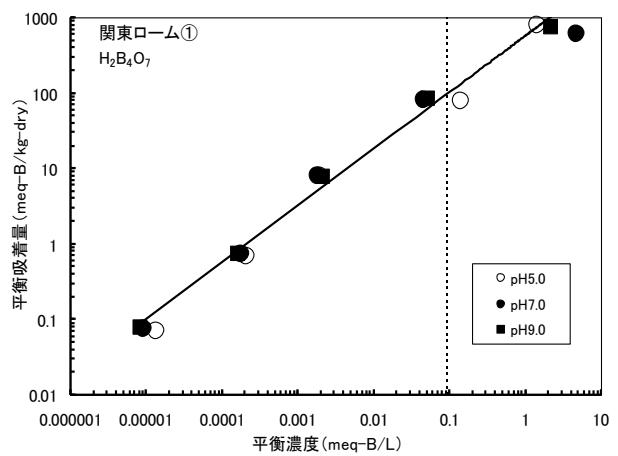
図(1)-23 メタ亜ヒ酸の吸着平衡関係の例(3)

d) ホウ酸の吸着平衡

ホウ酸の吸着平衡実験の結果の例を図(1)-24、図(1)-25に示す。pH5.0~9.0の範囲でほとんどイオン化しないホウ酸ではpHの影響は小さく、Freundlich式で表すことができ、そのパラメータを表(1)-6のように求めることができた。



図(1)-24 ホウ酸の吸着平衡関係の例(1)



図(1)-25 ホウ酸の吸着平衡関係の例(2)

以上の結果より、対象とした有害無機汚染物質は、水溶液中でイオンに解離しているものは、競争イオン交換式で解析でき、解離していない状態のものは、Freundlich式で解析できた。また、水溶液中でイオンに解離しているものと解離していないものが共存している場合には、全吸着量は、競争イオン交換による吸着量と物理吸着による吸着量の和として表すことができた。

表(1)-6 各アニオンの吸着等温式のパラメータ

吸着物	定数	パラメータ	単位	黒ぼく土①	ローム土①	砂質土①
H ₂ CrO ₄	競争イオン交換吸着の定数	n _{HCrO₄⁻}	-	0.70	0.70	0.70
		n _{CrO₄²⁻}	-	0.70	0.70	0.70
		$K_{\frac{CrO_4^{2-}}{HCrO_4^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{HCrO₄⁻}-1/n_{CrO₄²⁻}}	3.9	0.54	4.0
		$K_{\frac{HCrO_4^-}{OH^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{OH⁻}-1/n_{H₂CrO₄⁻}}	0.00038	0.0012	0.0050
		$K_{\frac{CrO_4^{2-}}{OH^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{OH⁻}-1/n_{CrO₄²⁻}}	0.0015	0.00065	0.020
H ₃ AsO ₄	競争イオン交換吸着の定数	n _{H₂AsO₄⁻}	-	0.80	0.80	0.80
		n _{HAsO₄²⁻}	-	0.80	0.80	0.80
		$K_{\frac{HAsO_4^{2-}}{H_2AsO_4^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{H₂AsO₄⁻}-1/n_{HAsO₄²⁻}}	6.1	7.8	1.9
		$K_{\frac{H_2AsO_4^-}{OH^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{OH⁻}-1/n_{H₂AsO₄⁻}}	0.10	0.18	0.080
		$K_{\frac{HAsO_4^{2-}}{OH^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{OH⁻}-1/n_{HAsO₄²⁻}}	0.61	1.4	0.15
HAsO ₂	物理吸着の定数	k _{HAsO₂}	-	12	17	0.64
		1/n _{HAsO₂}	-	0.66	0.66	0.44
	競争イオン交換吸着の定数	n _{HAsO₂}	(meq/L) ^{1/n_{H₂AsO₄⁻}-1/n_{HAsO₂⁻}}	0.77	0.77	/
		$K_{\frac{AsO_2^-}{OH^-}}$	(meq/L) ^{1/n_{OH⁻}-1/n_{H₂AsO₄⁻}}	0.17	0.15	
H ₂ B ₄ O ₇	物理吸着の定数	k _{H₂B₄O₇}	$\frac{\text{meq/kg-dry}}{(\text{meq/L})^{1/n_{H_2B_4O_7}}}$	700	480	42
		1/n _{H₂B₄O₇}	-	0.93	0.74	1.1

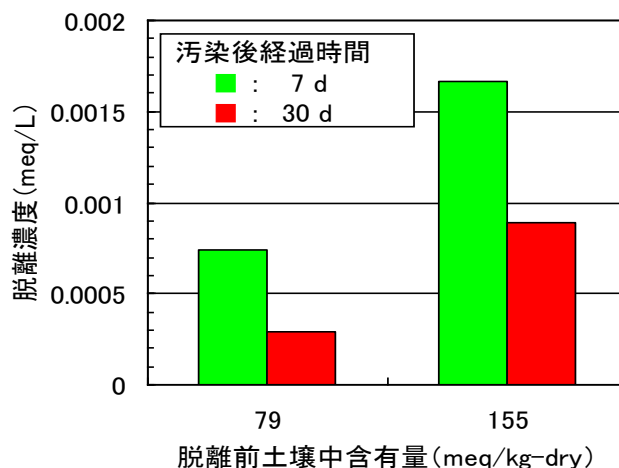
4) 鉛の溶出速度と存在形態の解析

a) 溶出速度

無機汚染物質の、水溶出速度を測定するために、土壤に一度吸着させて平衡状態に到達させた後に、遠心分離して水層を取り除き、再び清浄な水を加えて溶出実験を試みた結果、いずれの土

壤も6hではほぼ脱離平衡となっていることが確認できた。

しかし、鉛では汚染期間を1週間と1ヶ月間としたモデル汚染土壌を用いたが、汚染期間が長くなるほど、図(1)-26に例を示すように、脱離平衡となる濃度が低下することが確認された。土壌中に存在する鉛の含有量は等しい試料であるため、汚染期間が長期になると、鉛の土壌中での存在形態が変化してより溶出しにくくなったと考えられた。そこで、環境雰囲気の違いによる土壌中での鉛の存在形態の変化について調べることにした。



図(1)-26 汚染期間の違いによる脱離性の違い

b) 土壌中の鉛の存在形態の変化

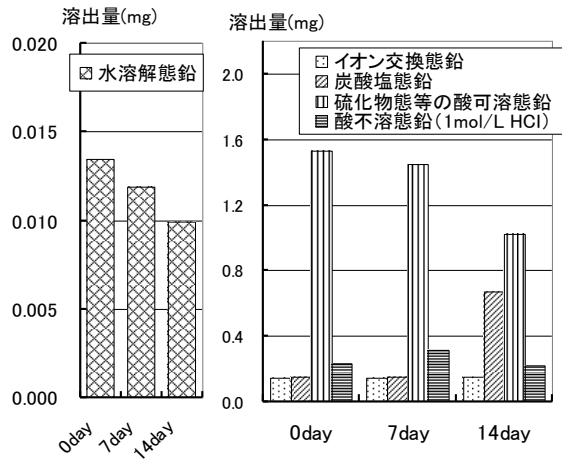
土壌中で鉛の形態がどのように変化していくのかを把握するため、環境雰囲気を変えて表(1)-1に示した画分中の鉛濃度を測定した結果を図(1)-27及び図(1)-28に示す。

黒ぼく土①、ローム土①とも、塩化鉛溶液を土壌に加えた直後に水可溶態やイオン交換態の鉛が著しく減少し、炭酸塩態及び酸化物態や硫化物態等に変化した。

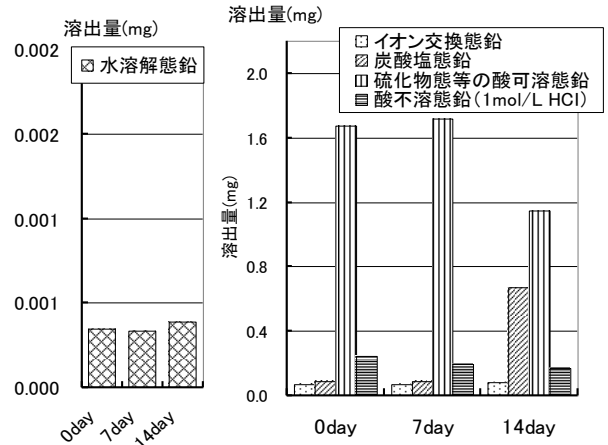
pH5の黒ぼく土に空気を通気したところ、水溶解態が減少し、イオン交換態が増加したのに対して、二酸化炭素1.5%含有空気を通気したところ、水溶解態が減少し、炭酸塩態が増加した。

これらの結果から、土壌中の二酸化炭素濃度が炭酸塩の生成に影響を及ぼすことが考えられた。また、硫化物態の量は、pH5よりもpH7の方が高かった。これは、pHが大きくなるにつれて土壌中の硫化水素が一部解離して硫化物イオンとなり、硫化鉛が生成したことによると推定された。pH5では、pH7よりも硫化水素が解離しにくいため、硫化鉛は生成しにくく、通気日数とともに硫化鉛が酸化されて一部が硫酸鉛となったと推定された。

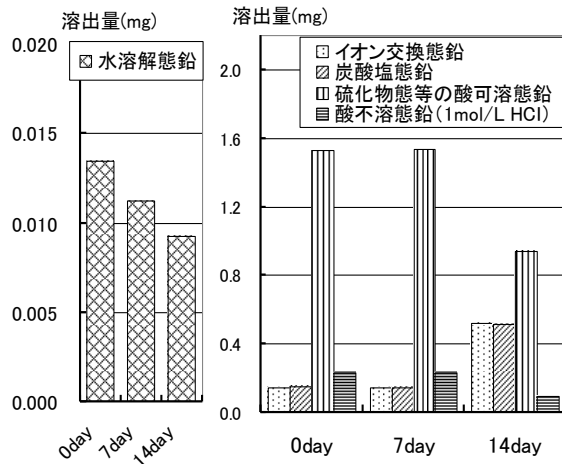
i) pH5、1.5%CO₂+室内空気



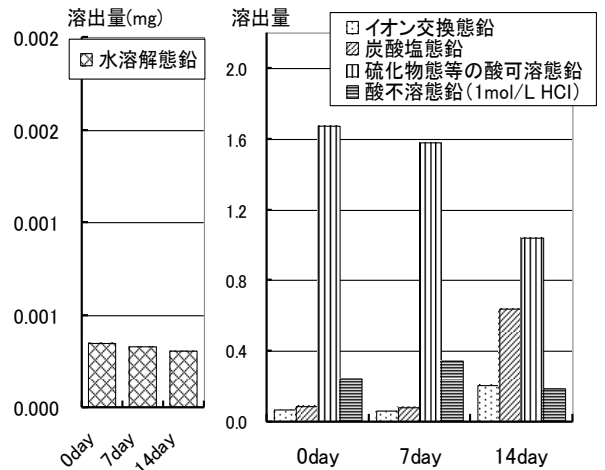
ii) pH7、1.5%CO₂+室内空気



iii) pH7、室内空気

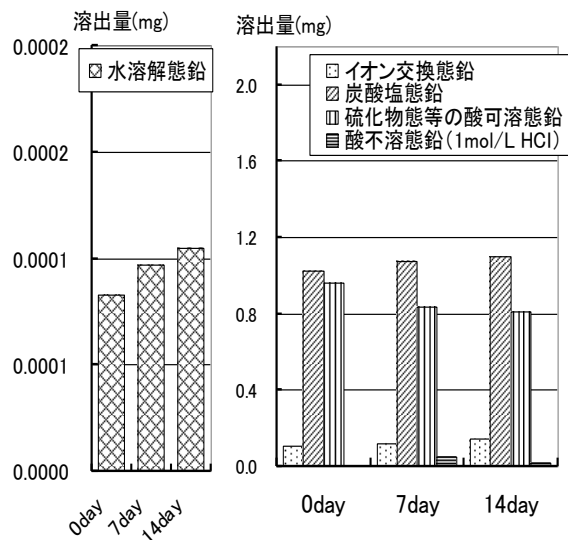


iv) pH9、室内空気

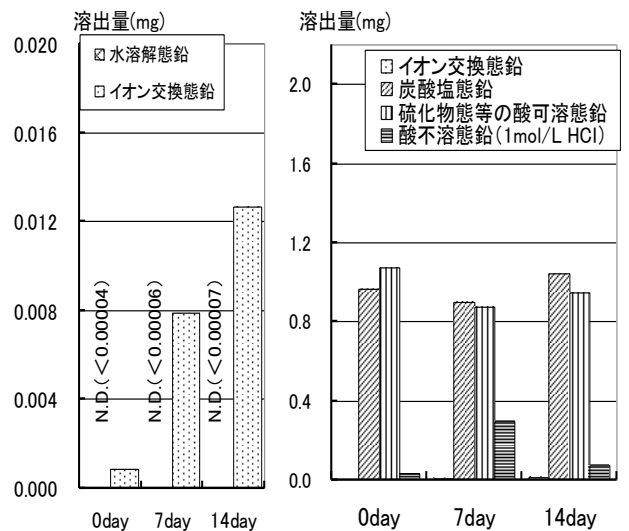


図(1)-27 環境雰囲気の違いによる鉛の形態の時間変化 (黒ぼく土①)

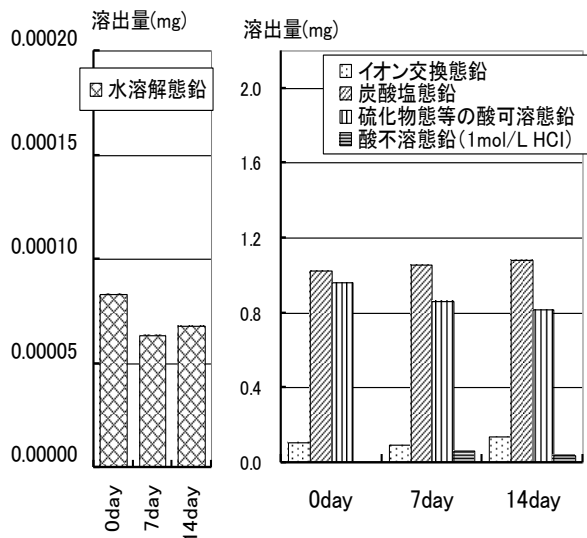
i) pH7、1.5%CO₂+室内空気



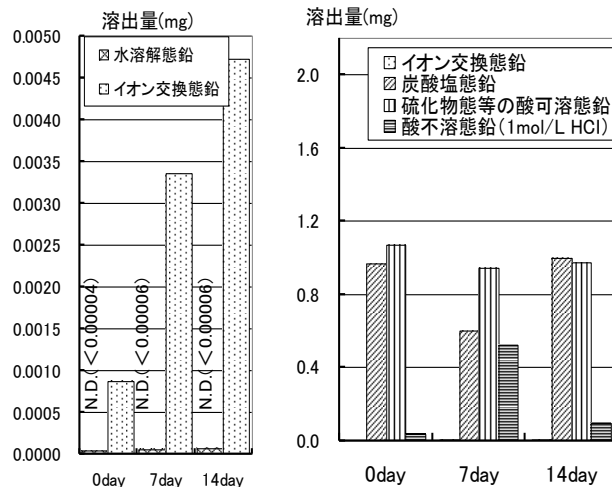
ii) pH9、1.5%CO₂+室内空気



iii) pH7、室内空気



iv) pH9、室内空気



図(1)－28 環境雰囲気の違いによる鉛の形態の時間変化（ローム土①）

また、Ⅲの画分について、pH5の酢酸緩衝液により、表面錯体の一部や炭酸鉛が溶出するが、溶出した重金属の一部は酸化物鉱物や腐食物質などに再吸着されることが報告されている¹⁰⁾。このことから、黒ぼく土については、腐食物質へ鉛が再吸着した可能性が考えられた。さらに、前述したように、pH7では、鉛イオンが有機物に結合して土壤に物理吸着し、これがpH5よりもpH7で酸可溶態の濃度が高かった原因であると推定された。

黒ぼく土①は、14日間のガス通気後、pH5の土壤はpH4.5程度に、pH7の土壤はpH5.9程度にpHが低下した。このpH低下がイオン交換態の増加原因の一つであると推定された。

ローム土に関しては、 Pb^{2+} の形態で添加された鉛は、pH7では95%程度、pH9では99.9%以上が土壤中ですぐやかに炭酸塩態鉛及び酸化鉛や硫化物等の酸可溶態鉛に変化した。pH7では、空気または二酸化炭素1.5%含有空気を通気したところ、いずれも通気後はイオン交換態がやや増加し、硫化物態等がやや減少した。これは、土壤中の硫化鉛が通気によって硫酸鉛に酸化され、鉛イオンと硫酸イオンに解離したためであると推定された。

また、pH9のローム土に空気または二酸化炭素1.5%含有空気を通気したところ、いずれもイオン交換態が大幅に増加し、硫化物態等がやや減少し、それらの変化は二酸化炭素1.5%含有空気を通気した場合の方が顕著であった。この原因として、アルカリ性では鉛イオンは水酸化鉛、酸化鉛、さらに炭酸鉛へと変化するためと推定された。

水中の二酸化炭素は、pH7ではほとんどが炭酸水素イオンとして存在するが、pH9では炭酸イオンに解離するため炭酸鉛が生成しやすいことによると考えられた。また、通気中に土壤のpHは、pH7に調製したものはpH6.1に、pH9に調製したものは1.5%含有空気を通気したものがpH7.5、空気を通気したものはpH8.1程度まで低下した。このpH低下も、イオン交換態が増加した一因であると推定された。

また、硫化物態等の酸可溶態鉛の量は、pH7よりもpH9の方が高かった。これは、アルカリ側でpHが大きくなるにつれ硫化物の一部が硫化物イオンとなることにより、硫化鉛等の酸可溶態鉛が生成し、このうちの一部が硫酸鉛に変化したと推定された。pH7では、pH9のときよりも硫化水

素が解離しにくいいため、硫化鉛が生成しにくい、通気日数とともに硫化鉛が酸化されて硫酸鉛となる割合が大きくなったと考えられた。なお、土壤に硫化鉄を添加した条件でも同様の試験を実施したが、硫化鉄の影響はほとんど見られなかった。

以上のように、鉛の土壤中での存在形態は、土壤の種類とpH、及び二酸化炭素や酸素との接触によって変化し、水溶出量（溶出量試験値）が増減することが分かった。したがって、実際の汚染土壤の溶出量試験を行う際には、サンプリング後の保管状況や風乾操作によって鉛の溶出量が大きく変化する可能性があるので十分に注意する必要がある。

5) 非汚染土壤からの分析妨害物の水溶出速度

汚染されていない黒ぼく土①、ローム土①及び砂質土①を、公定法の溶出量試験と同一条件で振とうした際に、主要な分析妨害物質の溶出濃度の6hまでの経時変化を測定した結果を表(1)-7に示す。6h後の溶出濃度を見ると、全体的な傾向として、 $Ca > Si > Mg > Fe > Al > Zn > Mn > Cu$ の順で高濃度の溶出が見られた。特に、Cuは砂質土①で約0.01mg/Lで溶出したほかはいずれも0.005mg/L以下であった。また、FeやAlは砂質土①で溶出濃度が高く、CaやZn等は黒ぼく土①で溶出濃度が高く見られた。土壤によって分析妨害物の溶出濃度が大きく異なり、FeやCaでは数100倍、ZnやMnなどでは数10倍、溶出濃度が異なった。高濃度で溶出する物質は分析を妨害する可能性があると考えられた。

また、黒ぼく土①ではAlやZn、ローム土①ではCaやZnのように溶出初期に一度、濃度が高くなった後に減少し、再び高くなるという複雑な挙動を示す土壤や元素が見られた。この原因としては、まずpHの変動が考えられた。溶出量試験はpH6.0の試験液を用いて溶出させたが、土壤のpHや緩衝作用によってpHが変化する際に、吸着の促進と、溶出の促進とが重ね合わされてこのような現象が生じたことが推定される。また、もう一つの原因として、これらの無機元素が土壤中に不均一に分布しており、水中に投入された後、各無機元素イオンの移動性が高まって、土壤粒子表面の一部で、吸着が促進されたことも考えられる。

さらに、6h値に対する溶出率の変化を見ると、いずれの土壤でもFe及びSiは溶出速度が遅く、6h経過しても平衡状態には到達していないと推定された。AlとSiは粘土鉱物であるケイ酸塩鉱物を構成する主要な元素である。また、FeやMgも雲母やクロライト等の一部のケイ酸塩鉱物に含まれる。また、CaやMg、Feは主要なイオン交換元素として存在し、Mn、Zn、Cuも少量のイオン交換元素として存在する。

ここで、Siは前述のようにいずれの土壤でも平衡状態に到達するのが遅いが、Alは黒ぼく土①では1h時間程度の比較的短時間に平衡状態に到達する。いずれも土壤中に多量に存在し、土壤の鉱物を構成する主要な元素であるが、SiよりもAlが早く平衡へと到達した。これは、Al及びSiの溶解平衡、吸着平衡の違いによるものと推定される。特に、Alの溶出濃度は、砂質土① > 黒ぼく土① > ローム土①となっており、ローム土①では、砂質土①の18分の1以下（定量下限以下）となっている。いずれの土壤も、含有量はかなり高いと考えられること、Alは3価のカチオンとなり、土壤に多量に吸着すると考えられることから、表面積が大きく、カチオン交換容量の高いローム土①に多く吸着して低濃度となったと考えられた。黒ぼく土①からのAlの脱離は、粒径が小さいために他の土壤と比べて溶出速度が早く、また平衡濃度も低いため、より短時間に平衡状態に到達したと考えられた。一方、砂質土①では、Ca以外の物質は、6hを経過しても平衡状態には到達していないことが示された。砂質土①は、黒ぼく土①、ローム土①に比べると溶出速度が遅く、溶出

時間が長くなるほど分析妨害物質濃度も高くなると考えられた。これは、砂質土①は他の土壌と比べて粒径が大きく、表面積が小さいため、表面からの溶解速度と粒子内での拡散速度が小さくなることが原因と考えられた。すなわち、後から付与される汚染物質は、土壌粒子外表面付近に留まり、溶出され易くなることも予測される。

表(1)-7 非汚染土壌からの分析妨害物質の溶出濃度の経時変化 (mg/L)

試料名	元素	溶出時間				
		15min	30min	1h	2h	6h
黒ぼく土①	Al	0.27	0.24	0.22	0.23	0.23
	Si	5.4	6.2	7.1	8.2	9.4
	Fe	7.5×10^{-3}	9.0×10^{-3}	9.4×10^{-3}	1.2×10^{-2}	2.3×10^{-2}
	Mg	6.7	6.7	6.6	6.9	7.0
	Ca	34	34	34	35	35
	Zn	0.40	0.39	0.39	0.41	0.44
	Mn	0.17	0.17	0.18	0.18	0.20
	Cu	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$
ローム土①	Al	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >
	Si	4.4	4.6	5.1	6.1	8.5
	Fe	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	5.4×10^{-3}	8.8×10^{-3}
	Mg	0.38	0.36	0.37	0.39	0.39
	Ca	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2
	Zn	6.0×10^{-3}	9.4×10^{-3}	7.3×10^{-3}	8.6×10^{-3}	1.5×10^{-2}
	Mn	$5.0 \times 10^{-2} >$	$5.0 \times 10^{-2} >$	$5.0 \times 10^{-2} >$	$5.0 \times 10^{-2} >$	$5.0 \times 10^{-2} >$
	Cu	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$
砂質土①	Al	0.51	0.58	0.76	1.1	1.8
	Si	0.99	1.2	1.3	2.0	3.4
	Fe	0.29	0.69	1.3	2.5	3.6
	Mg	0.14	0.16	0.26	0.38	0.60
	Ca	0.18	0.16	0.26	0.30	0.32
	Zn	$5.0 \times 10^{-3} >$	9.8×10^{-3}	1.4×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.0×10^{-2}
	Mn	3.5×10^{-2}	4.0×10^{-2}	8.2×10^{-2}	0.12	0.18
	Cu	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	$5.0 \times 10^{-3} >$	7.8×10^{-3}	9.9×10^{-3}

以上をまとめると、水への溶出速度を抑制し、平衡状態への到達を遅くする要因としては、土壌の粒径が大きく表面積が小さいため、鉱物が含有する元素の溶解が遅くなること、また、土壌を構成する主要元素であり、溶解平衡、吸着平衡まで、十分な余裕があることなどが考えられる。したがって、これらの条件を満たす土壌や物質については、溶出時間を短縮することにより、分析妨害物質の溶出濃度を低減できる可能性が示された。

6) 非汚染土壌からの分析妨害物の酸抽出速度

汚染されていない黒ぼく土①、ローム土①及び砂質土①について、公定法の含有量試験と同一条件で振とうした際に、1規定塩酸で抽出される主要な分析妨害物濃度の2hまでの経時変化を測定した結果を表(1)-8に示す。

表(1)-8 非汚染土壌における含有量試験時の分析妨害物質の抽出液濃度の経時変化(mg/L)

試料名	元素	抽出時間			
		10min	30min	1h	2h
黒ぼく土①	Al	720	960	1170	1320
	Si	216	330	420	480
	Fe	66	120	234	360
	Mg	4.2	4.5	5.1	7.5
	Ca	42	42	42	42
	Zn	2.6	2.8	2.9	2.9
	Mn	1.3	2.6	6.0	11
	Cu	2.0	2.1	2.2	2.3
ローム土①	Al	570	810	1290	1620
	Si	195	282	510	660
	Fe	51	69	141	225
	Mg	4.5	4.8	5.4	6.3
	Ca	23	23	25	25
	Zn	0.18	0.21	0.28	0.33
	Mn	0.15>	0.20	0.42	0.81
	Cu	0.84	1.0	1.3	1.4
砂質土①	Al	27	36	51	57
	Si	36	42	54	57
	Fe	21	33	57	78
	Mg	7.5	11	18	24
	Ca	18	23	29	29
	Zn	0.33	0.39	0.51	0.57
	Mn	0.75	1.1	1.8	2.1
	Cu	0.12	0.14	0.19	0.21

2h後の抽出液濃度を見ると、全体的な傾向としてAl>Si>Fe>Ca>Mg>Mn>Zn>Cuの順で抽出液濃度が高くなった。また、AlやSiはローム土①で抽出液濃度が高く、FeやCa等は黒ぼく土①で抽出液濃度が高くなった。すなわち、土壌によって分析妨害物の抽出液濃度は大きく異なり、Alでは約30倍、MnやSi、Cuでは10数倍、酸抽出量が異なったが、溶出量試験ほどの大きな差は見られなかった。また、表(1)-7に示した水溶出の結果と比較すると、酸抽出の方が各物質とも高濃

度で抽出された。砂質土①では、いずれの分析妨害物も水溶出の数10倍の濃度であった。ローム土①及び黒ぼく土①のSi、Mg、Ca、Zn、Mnでは、砂質土①と同様に数10倍の濃度であったが、Feでは26,000倍及び16,000倍、Alでは16,000倍及び5,700倍、Cuでは300倍及び500倍と非常に高濃度となることが確認できた。溶出量基準値または含有量基準値と試験後の溶出液濃度または抽出液濃度とを比較すると、より高倍率で酸抽出されたFe、Al、Cuはより含有量試験時に分析妨害を生じやすいこととなる。逆にSi、Mg、Ca、Zn、Mnは酸抽出液の方が低倍率であり、溶出量試験時に分析妨害を生じやすいと考えられた。

いずれの土壌でもほとんどの分析妨害物質については、2hでは平衡状態には到達していないことが確認された。また、FeやMn、SiやAlのような土壌の鉱物を構成する主要な元素は酸抽出の速度が比較的遅いことが確認できた。これは、酸抽出条件であるpH=0の状態では、土壌粒子にはほとんど吸着しなくなり、溶解度も非常に大きくなるために平衡状態には到達しないためと考えられた。また、砂質土①は、黒ぼく土①、ローム土①に比べると酸抽出速度が遅く、抽出時間が長くなるほど分析妨害物質濃度も高くなった。これは、他の土壌と比べて粒径が大きく、表面積が小さい砂質土①は、初期にイオン交換で吸着していたカチオンが脱離した後は、土壌粒子がゆっくりと溶解したためと推定された。なお、Caはいずれの土壌でも酸抽出速度が速く、0.5hで大部分が溶出し、2hでほぼ濃度変化が見られなくなった。これは、Caはイオン交換体や塩として土壌中に存在しており、脱離しやすく、溶解度も非常に高いため、速やかに抽出されたと考えられる。さらに、Mg、Zn、Cuについても黒ぼく土①、ローム土①では、0.5h以内で抽出されることが分かった。これは、Mg、Zn、Cuはイオン交換体や塩のような脱離されやすい形態で存在しているためと考えられた。以上のように、Ca、Mg、Zn、Cuは比較的短時間で抽出されるため、妨害物質として常に注意する必要がある、Si、Al、Fe、Mnは、抽出時間を短くすることにより、その影響を低減できる可能性が考えられた。

(2) 低コスト土壌用フローインジェクションアナライザー (FIA装置) の結果及び考察

1) シアン分析用FIAの開発

a) 最適分析条件の検討

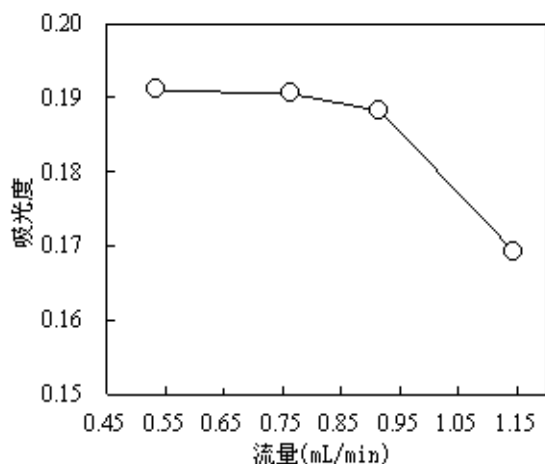
シアン分析の流量は、4-ピリジンカルボン酸-1,3-ジメチルバルビツール酸発色によるFIA法を定めたISO規格¹⁾¹⁾を参考にした。試薬溶液1 (RS1) の緩衝液にコハク酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.3) を用い、緩衝液濃度を0.3 mol/Lとした。また、試薬溶液2 (RS2) の4-ピリジンカルボン酸及び1,3-ジメチルバルビツール酸の濃度は各0.1mol/Lとした。反応温度はISO法では65°Cであるが、使用した装置は60°Cより高い温度設定ができないため、温度は最高使用温度の60°Cとした。

流量を0.53~1.14 mL/min (送液ポンプの回転数7~15 rpm) と変化させて、吸光度への影響を調べた結果を、図(1)-29に示す。12 rpmまではほぼ一定の吸光度が得られたが、15 rpmでは吸光度は低下した。これは流量が大きいと反応時間が短くなり発色反応が十分に起こらないためと考えられた。そこで、流量は0.76 mL/minとした。

反応コイル (RC) の長さの影響を調べたところ、RC1の長さが1 mでは、発色の低下とピークの割れが観測されたため、RC1の長さを2 mとした。またRC2の長さは2 mとすると、発色反応が十分に起こらず、吸光度が低下したため、RC2の長さは3 mとした。

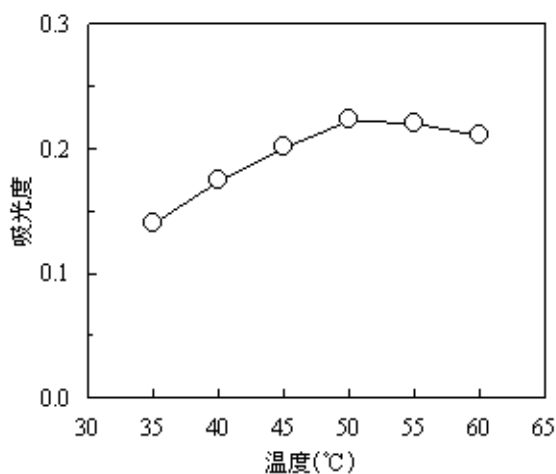
反応恒温槽の温度を35~60°Cと変化させたときの吸光度への影響を図(1)-30に示す。50°Cで最も

高い吸光度が得られ、55℃と60℃で吸光度がやや減少しているのは、最大発色に達した後、退色が起きているためと考えられたので、恒温槽温度は50℃とした。



図(1)-29 流量の影響

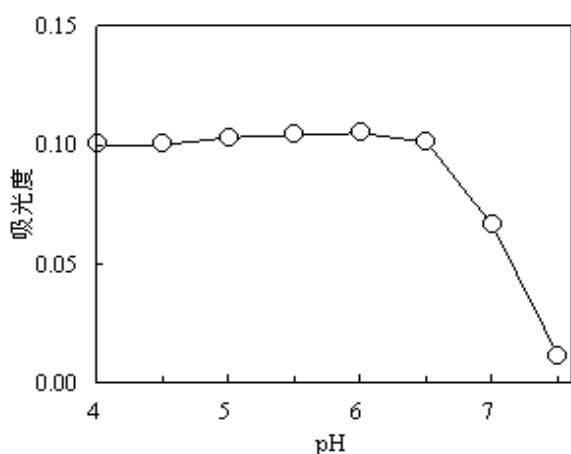
シアン化物イオン濃度：0.2 mg/L、試料注入量：100 μ L、CS：水、RS1：クロラミンT(0.1 g/L)–0.3 mol/L コハク酸ナトリウム緩衝液(pH 4.3)、RS2：4-ピリジンカルボン酸–1,3-ジメチルバルビツール酸(各 0.1 mol/L)溶液、RC1：0.5mm i.d. \times 2 m、RC2：0.5mm i.d. \times 3 m、TC：60℃



図(1)-30 温度の影響

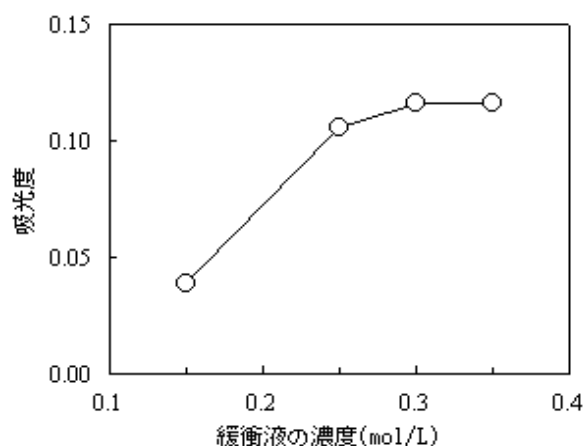
シアン化物イオン濃度：0.2 mg/L、流量：0.76 mL/min、温度を除き、その他の条件は図(1)-29と同じ

RS1の緩衝液にリン酸塩緩衝液を用いて、pHを4～7.5と変化させたときの吸光度への影響を図(1)-31に示す。pH 6.5以上では吸光度が急激に減少し、アルカリ性では発色がみられなかった。pH 4～6.5ではほぼ一定の吸光度が得られたので、RS1の緩衝液にリン酸二水素カリウム–リン酸水素二ナトリウム緩衝液を用い、pHを6とした。また、pHを6として、緩衝液濃度を0.1～0.3 mol/Lと変化させて発色への影響を検討した結果を図(1)-32に示す。緩衝液濃度0.1 mol/Lでは、緩衝能が十分でなく、0.25 mol/L以上ではほぼ一定の吸光度が得られたことから、緩衝液の濃度は0.3 mol/Lとした。



図(1)-31 緩衝液のpHの影響

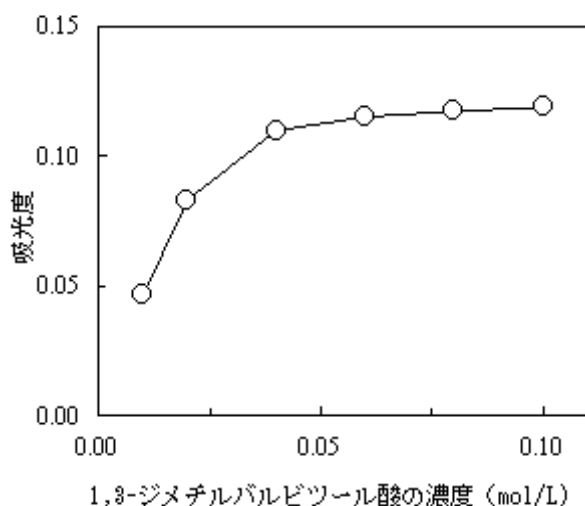
シアン化物イオン濃度：0.1 mg/L、温度50℃、RS1：クロラミンT(0.1 g/L)–0.3 mol/Lリン酸塩緩衝液、pHを除くその他の条件は図(1)-29と同じ



図(1)-32 緩衝液濃度の影響

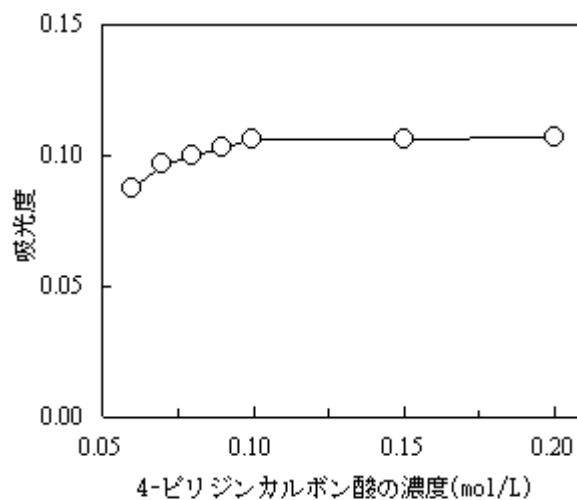
シアン化物イオン濃度：0.1 mg/L、pH 6.0、RS1中のリン酸塩緩衝液の濃度を除くその他の条件は図(1)-29と同じ

RS2中の4-ピリジンカルボン酸濃度を0.1 mol/Lとして、1,3-ジメチルバルビツール酸濃度を0.01～0.1 mol/Lと変化させて吸光度への影響を検討した結果を図(1)-33に示す。1,3-ジメチルバルビツール酸濃度が0.04 mol/Lより低いと濃度の減少とともに吸光度は低下したが、0.04 mol/L以上では一定の吸光度が得られた。次にRS2中の1,3-ジメチルバルビツール酸濃度を0.05 mol/Lとして、4-ピリジンカルボン酸濃度を0.05～0.2 mol/Lと変化させて発色への影響を検討した結果を図(1)-34に示す。4-ピリジンカルボン酸濃度が0.1 mol/Lより低いと濃度の減少に伴って吸光度が低くなった。一方、0.1～0.2 mol/Lの濃度範囲では、吸光度はほぼ一定であった。これらの結果から、RS2の4-ピリジンカルボン酸濃度は0.1 mol/L、1,3-ジメチルバルビツール酸濃度は0.05 mol/Lとした。



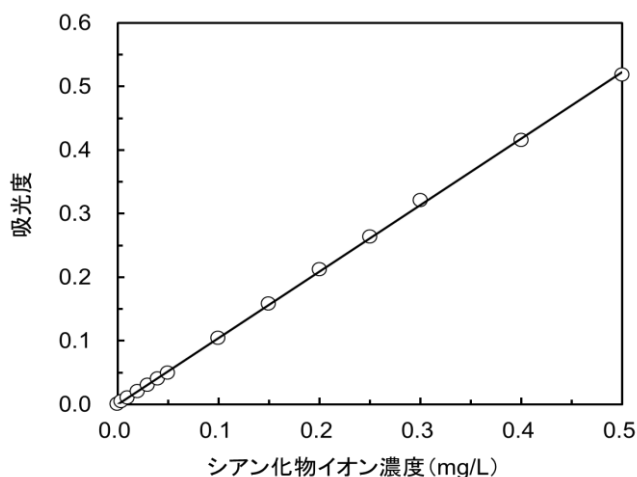
図(1)-33 1,3-ジメチルバルビツール酸濃度の影響

シアン化物イオン濃度：0.1 mg/L、pH 6.0、RS2中の1,3-ジメチルバルビツール酸濃度を除くその他の条件は図(1)-29と同じ



図(1)-34 4-ピリジン酸カルボン酸濃度の影響

シアン化物イオン濃度：0.1 mg/L、RS2中の1,3-ジメチルバルビツール酸濃度0.1 mol/L、4-ピリジンカルボン酸濃度を除くその他の条件は図(1)-29と同じ



図(1)-35 シアンの検量線

試料注入量：100 μ L、流量：0.76 mL/min
 CS：水、RS1：クロラミンT (0.1 g/L)–0.3 mol/Lリン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム緩衝液 (pH 6.0)、RS2：4-ピリジンカルボン酸 (0.1 mol/L)–1,3-ジメチルバルビツール酸 (0.05 mol/L) 溶液、RC1：0.5mm i.d.×2m、RC2：0.5mm i.d.×3m、TC：50°C

以上の結果から、最適なFIA条件を次のように定めた。

キャリアー (CS) : 水、試薬溶液1(RS1) : クロラミンT(0.1 g/L)–0.3 mol/Lリン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム緩衝液(pH 6.0)、試薬溶液2(RS2) : 4-ピリジンカルボン酸(0.1 mol/L)–1,3-ジメチルバルビツール酸(0.05 mol/L)溶液、流量 : 0.76 mL/min、反応コイル1(RC1) : 0.5mm i.d.×2m、反応コイル2(RC2) : 0.5mm i.d.×3m、恒温槽温度(TC) : 50°C、試料注入量 : 100 µL

これらの条件でシアン化物イオン濃度として0.004~0.5 mg/Lのシアン化カリウム標準液をサンプルインジェクターから100 µL注入して検量線を作成したところ、図(1)-35に示す。CN⁻濃度 (x mg/L) と吸光度 (y) との間に良好な直線関係が得られ、 $y = 1.044x + 0.0002$ ($R^2 = 0.9997$) であった。また、0.05 mg/L以下の低濃度領域でも、濃度と吸光度との間に良好な直線関係が得られ、高感度で定量できることが分かった。繰返し精度 ($n = 10$) は0.1 mg/Lで2%、0.02 mg/Lで4%であった。検出限界 (3σ) 及び定量下限 (10σ) はそれぞれ0.0015及び0.005 mg/Lであった。また、試料処理速度は1時間あたり20試料であった。

b) 公定法との比較

開発した簡易FIA法と公定法 (JIS K 0102の38に定める吸光光度法) との比較を表(1)-9に示す。開発したFIA法は、公定法に比べて1/10濃度のCN⁻を同程度の精度で定量できる。また、公定法では最大かつ一定な発色を得るのに30分間を必要とするが、本法によれば、1試料あたり約3分間で分析できるので、大幅に迅速化できる。また、試料量及び試薬使用量も大幅に節約できる。

表(1)-9 1試料あたりの本FIA法と公定法の比較

項目	本FIA法	公定法 ¹⁾
クロラミンT量	0.075 mg ²⁾	5 mg
4-ピリジンカルボン酸ナトリウム量	11 mg ²⁾	180 mg
1,3-ジメチルバルビツール酸量	6 mg ²⁾	0 mg
ピラゾロン量	0 mg	30 mg
リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素カリウム量	13-18 mg ²⁾	356-340 mg
試料量	100 µL	10 mL
分析時間	3分	30分
定量下限	0.005 mg/L	0.05mg/L
繰返し精度	2~4%	2~10%

¹⁾ JIS K 0102 の38. 3-吸光光度法 ²⁾ 濃度(g/L)×流量(mL/min)×分析時間(min)で算出

2) ホウ素分析用FIAの開発

a) 最適分析条件の検討

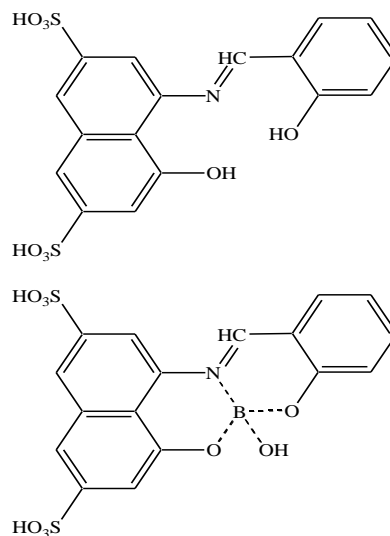
アゾメチンH (1-(サリチリデンアミノ)-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸) はホウ酸と反応して、弱酸性で黄色のホウ素-アゾメチンH錯体を生成する。発色試薬であるアゾメチンH溶液自身も黄色であり、ホウ素-アゾメチンH錯体の生成による黄色の発色は、アゾメチンH溶液との吸光度の差を測定して検出することになる。

アゾメチンH及びホウ素-アゾメチンH錯体の推定される構造式を図(1)-36に示す。

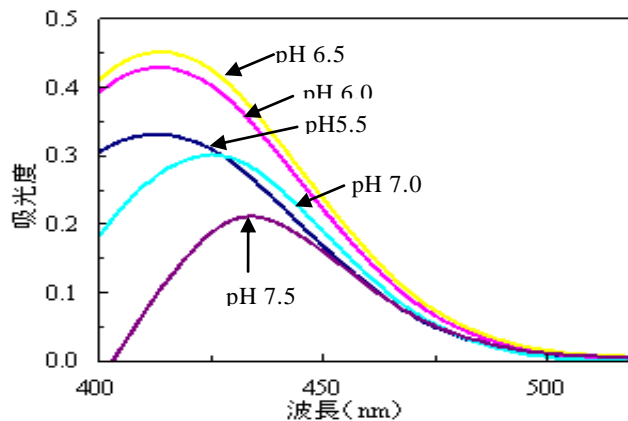
図(1)-36から推定されるように、アゾメチンHの2つの水酸基がホウ素との錯体形成に関与し、これらの解離はpHに大きく依存する。したがって、錯体生成反応、すなわち発色はpHの影響を受けるものと考えられる。pHを5~7.5と変化させて、ホウ素-アゾメチンH錯体の吸収スペクトルを測定したところ、図(1)-37に示すような結果が得られた。pHが高くなると、極大吸収波長は長波長側にずれることが分かった。また、吸光度はpH 6.5のとき最大となり、吸収極大波長は410~415 nmであったので、pHを6.5とし、測定波長を410 nm付近もしくは415 nm付近とすることが望ましい。しかし、本研究で用いた低コストFIA装置の標準型では、検出部に白色LED光源を用い、光学フィルターによって測定波長の光を取り出すが、480 nm以下では光量が弱く、ホウ素の分析に必要な410~415 nmの光が得られないことが分かった。そこで、検出部に光学フィルターを付けず、白色LED光源ではなく、405 nm付近の光を放つLED光源に変えて、吸光度を測定することとした。

初期の試薬溶液 (RS) 濃度は、JIS K 0102の47.2に定めるアゾメチンH吸光光度法 (回分法) を参考にして、RS中のアゾメチンH濃度を0.5%、アスコルビン酸濃度を1.5%とした。また、アゾメチンHによる発色は、回分法では放置時間を2時間としていることから、反応が遅いと考えて、試料注入量を400 μ L、反応コイル (RC) の長さを10 mとした。アゾメチンH及び生成したホウ素-アゾメチンH錯体は加水分解しやすいといわれ、反応温度は低く保ちたいので、恒温槽 (TC) で安定した温度制御が可能な40 $^{\circ}$ Cとした。なお、RS中の酢酸アンモニウム濃度は3.3%(0.4 mol/L)とした。

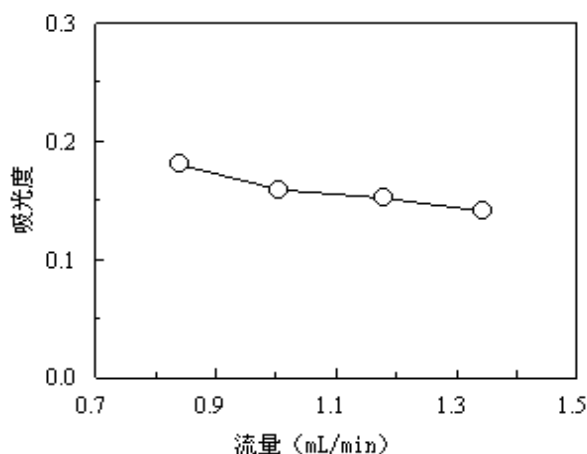
以上の条件で、ペリスタポンプに内径2.0 mm \times 10 cmのファーマドチューブを使用して流量の影響を検討したところ、ポンプの回転数x (rpm) と流量y (mL/min) との間には、 $y=0.1683x$ が成り立った。送液ポンプの流量を0.84~1.35 mL/min (回転



図(1)-36 推定される構造式:アゾメチンH (上)、ホウ素-アゾメチンH錯体 (下)



図(1)-37 ホウ素-アゾメチン H 錯体の吸収スペクトルに及ぼす pH の影響

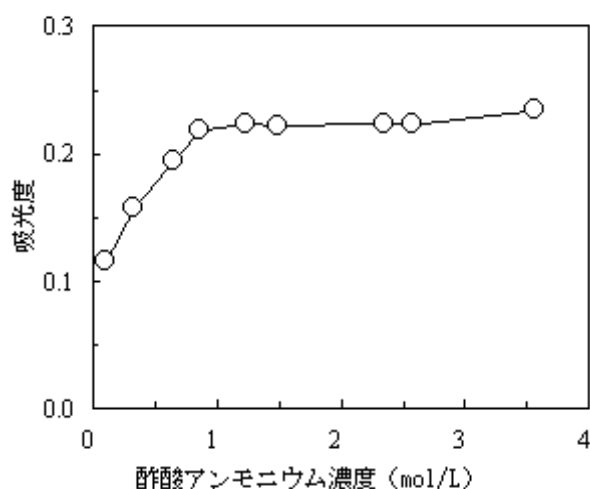


図(1)-38 流量の影響

濃度: Bとして1.0 mg/L、試料注入量: 400 μ L
CS: 水、RS: アゾメチンH (0.5%) -アスコルビン酸 (1.5%) -酢酸アンモニウム (3.3%) 溶液、pH 6.5、RC: 0.5 mm i.d. \times 10 m、TC: 40 $^{\circ}$ C

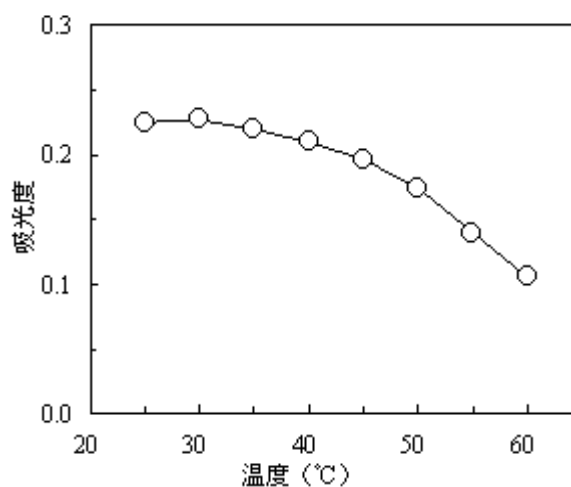
数5～8 rpm) と変化させて、吸光度への影響を調べた結果を、図(1)-38に示す。流量が大きくなると、吸光度は低下する傾向がみられた。しかし、流量が小さいと、ピークシグナルの検出時間が遅くなる。流量0.8 mL/minでは分析に6分間以上かかるので、流量は約3分間で分析可能な1.2 mL/minとなるように流量は1.18mL/min (回転数を7 rpm) とした。

RS中の酢酸アンモニウム濃度を0.1～3.6 mol/Lに変化させて吸光度への影響を調べた結果を図(1)-39に示す。酢酸アンモニウム濃度が1 mol/L以上で吸光度は最大となり、ほぼ一定の値を示したので、酢酸アンモニウム濃度は1.3 mol/L (10%) とした。また、反応恒温槽の温度を25～60℃に変化させたときの吸光度への影響を図(1)-40に示す。温度が高くなると吸光度は低下し、30℃以上では退色が始まると考えられたので、できる限り低い40℃に設定することとした。



図(1)-39 酢酸アンモニウム濃度の影響

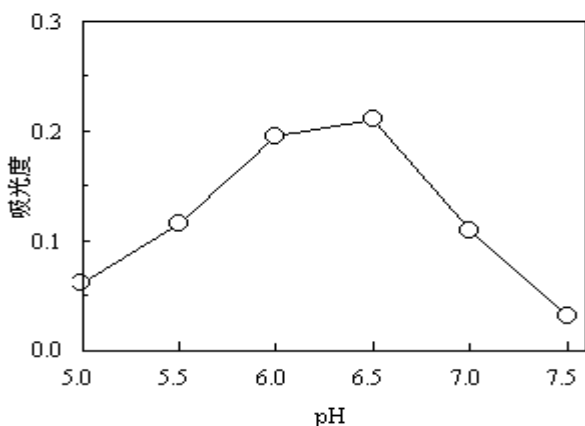
濃度：Bとして1.0 mg/L、流量：1.2 mL/min
酢酸アンモニウム濃度を除くその他の条件は
図(1)-38と同じ



図(1)-40 温度の影響

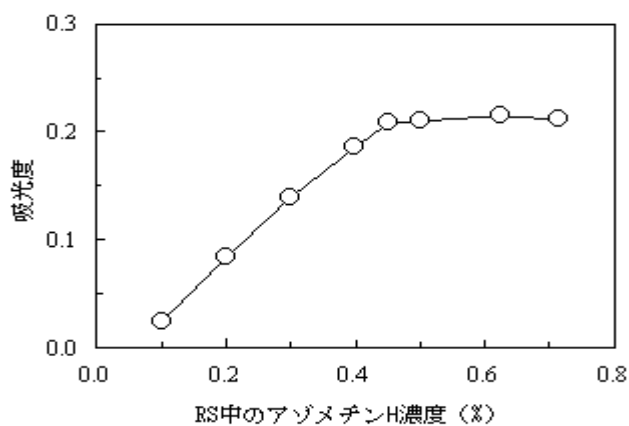
濃度：Bとして1.0 mg/L、流量：1.2 mL/min、
RS中の酢酸アンモニウム濃度：10%、温
度を除くその他の条件は図(1)-38と同じ

酢酸またはアンモニアの添加によりpHを調整して、RSのpHを5～7.5と変化させたときの吸光度への影響を図(1)-41に示す。pH 6.5のとき最も高い吸光度の値を示したのでRSのpHは6.5とした。このpH6.5は、図(1)-37に示したホウ素-アズメチンH錯体の吸収スペクトルで、pH 6.5のときに吸光度が最高になったという結果とも一致する。次いで、アズメチンH濃度を0.1～0.7%と変化させたときの吸光度への影響を図(1)-42に示す。アズメチンH濃度が0.45%より低いと吸光度は小さく、0.5%以上で一定最大の吸光度が得られた。アズメチンH濃度が0.8%以上では、RSの着色が非常に強く、吸光度が1.6以上となって、用いた低コストFIA装置ではブランク（ベースライン）が高すぎて、生成する錯体の吸光度の測定が不可能であったので、アズメチン濃度は0.5%とした。



図(1)-41 pHの影響

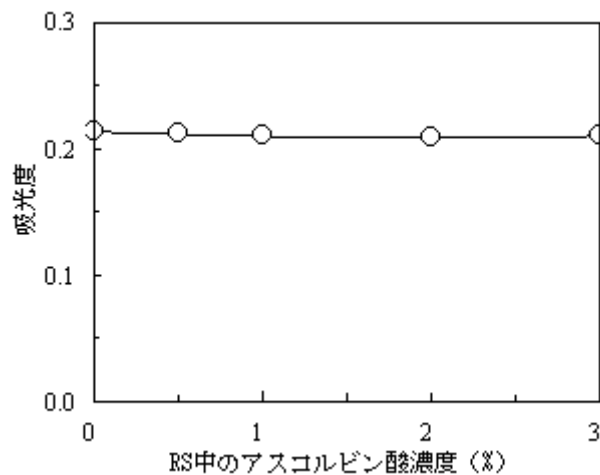
濃度：Bとして1.0 mg/L、流量：1.2 mL/min、RS中の酢酸アンモニウム濃度：10%、温度：60°C、pHを除くその他の条件は図(1)-38と同じ



図(1)-42 アスコルビン酸濃度の影響

濃度：Bとして1.0 mg/L、流量：1.2 mL/min、RS：各濃度のアスコルビン酸-アスコルビン酸(1.5%) -酢酸アンモニウム(10%)溶液を除くその他の条件は図(1)-38と同じ

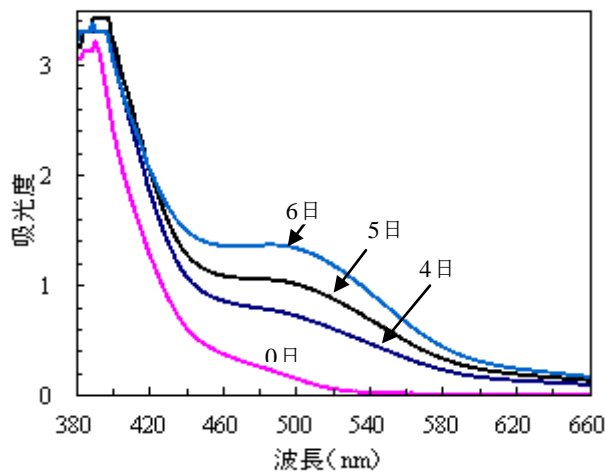
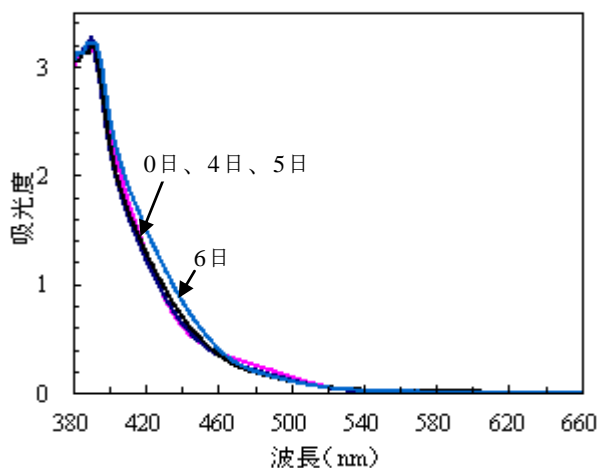
アスコルビン酸は、酸化されやすいアスコルビンHの変質を防ぐための還元剤として添加されている。そこで、アスコルビン酸濃度を0~3%と変化させたときの吸光度への影響を図(1)-43に示す。アスコルビン酸濃度による吸光度への影響はみられなかった。しかし、アスコルビン酸を加えたRSと、加えていないRSの吸収スペクトルの経時変化を図(1)-44に示す。アスコルビン酸を加えないと、RS中のアスコルビンHが酸化されやすく、赤紫色の物質を生成したのでアスコルビン酸を加えることとした。



図(1)-43 アスコルビン酸濃度の影響

濃度：Bとして1.0 mg/L、流量：1.2 mL/min、RS中の酢酸アンモニウム、アスコルビン酸の濃度10%、0.5%を除くその他の条件は図(1)-34と同じ

さらに、これまで定めた分析条件で、0.04~2.0 mg/Lのホウ素標準溶液をサンプルインジェ

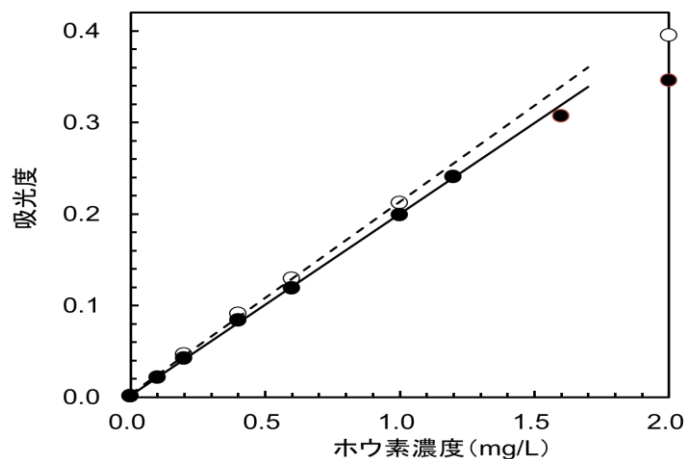


図(1)-44 試薬溶液 (RS) の吸収スペクトルの経時変化

アスコルビン酸 (1.5%) を加えたRS (左) 及びアスコルビン酸を加えていないRS (右)

クターから、200 μL 及び400 μL のサンプルループに注入して、それぞれ検量線を作成したところ、図(1)-45に示すように、試料注入量による違いはほとんどなかったため、200 μL 注入とした。

以上の条件では、ホウ素濃度0.04~1.6 mg/Lの範囲で、濃度 (x mg/L) と吸光度 (y) との間に良好な直線関係が得られ、 $y = 0.198x + 0.002$ ($R^2 = 0.9997$) であった。繰返し精度 ($n = 9$) は1.0 mg/Lで0.8%、0.04 mg/Lで4%であった。また、試料処理速度は1時間あたり15~20試料となった。



図(1)-45 ホウ素の検量線

試料注入量：●200 μL 、○400 μL

CS: 水、RS: アゾメチンH (0.5%) -アスコルビン酸 (1.5%)
-酢酸アンモニウム (10%) 溶液、pH 6.5、流量: 1.2 mL/min、
RC: 0.5 mm i.d.×10 m、TC: 40°C

b) 公定法との比較

開発した簡易FIA法と公定法 (JIS K 0102の47に定める吸光光度法) との比較を表(1)-10に示す。開発した簡易FIA法は、JIS K 0102の47.2に定めるアゾメチンH吸光光度法 (回分法) に比べて、1/5濃度のホウ素を高精度で定量できる。また、回分法では最大かつ一定な発色を得るのに120分間を必要とするが、本FIA法によれば、1試料あたり4分間以内で分析できるので、分析時間を大幅に短縮でき、試料量及び試薬使用量を大幅に節約できる。

表(1)-10 1試料あたりの本FIA法とJIS法の比較

項目	本FIA法	JIS法 ¹⁾
アゾメチンH量	10.5 mg ²⁾	50 mg
アスコルビン酸量	32 mg ²⁾	150 mg
酢酸アンモニウム量	0.21 g ²⁾	5 g
試料量	200 μL	25 mL
分析時間	3.5分	120分
定量下限	0.04 mg/L	0.2 mg/L
繰返し精度	0.8~4%	3~10%

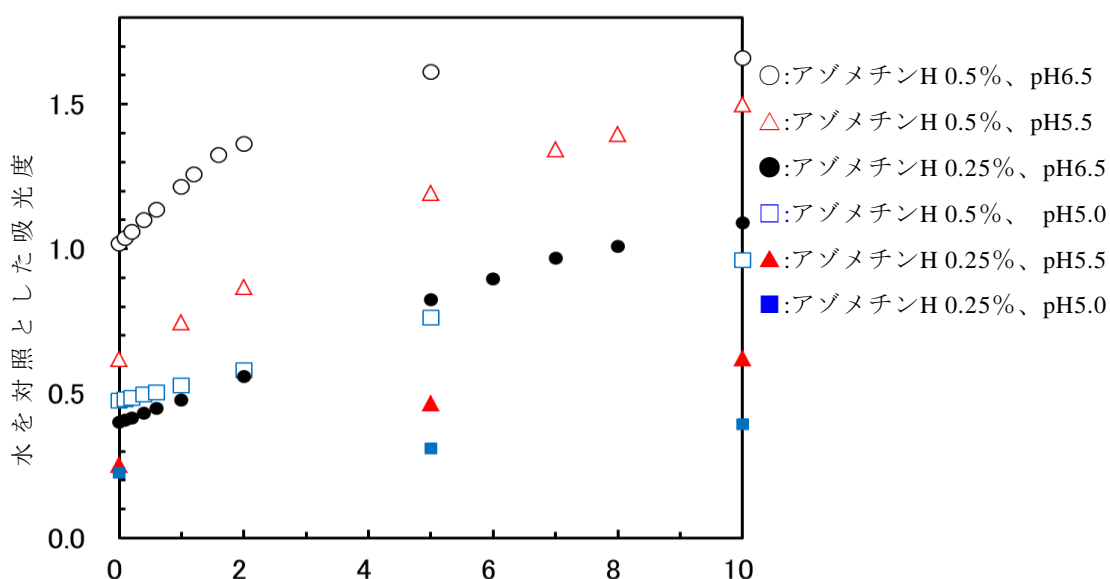
¹⁾ JIS K 0102 の47.2吸光光度法

²⁾ 濃度 (g/L) ×流量 (mL/min) ×分析時間 (min) で算出

c) 土壌試験への適用方法と適用性の確認

アゾメチンHとの錯体生成による発色を原理としたホウ素の定量法では、発色試薬溶液のアゾメチンH自身による着色が強く、測定波長でのブランク吸光度が高いため、定量範囲が狭くなる。ホウ素の土壌溶出量基準は1 mg/Lであり、a)で述べたホウ素のFIA法では、定量下限が0.04 mg/Lであり、溶出量基準の1/25までを定量できて高感度化に成功したが、定量上限が1.6 mg/Lで、溶出量基準の1.6倍を超える土壌試料については、希釈などの前処理が必要となる。そこで、定量上限を高くする分析条件を検討し、土壌試験への適用を図った。

すなわち、RS中のアゾメチンH濃度を低くして、あるいはpHを低くすることによって試薬溶液(RS)自身の吸光度、すなわちブランクを低くすることを考えた。a)で定めたアゾメチンH濃度0.5%でpHを6.5から6.0、5.5と低くして検討した。また、アゾメチンH濃度を半分の0.25%とした時も同様にpHを低下させて検討した結果を図(1)-46に示す。



図(1)-46 各アゾメチンH濃度、各pHでの検量線

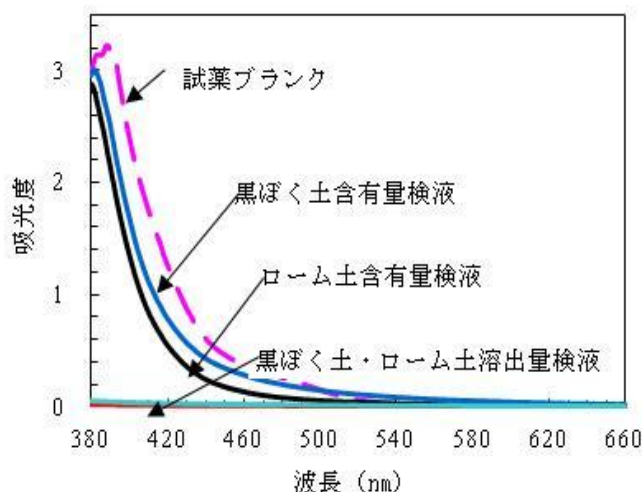
試料注入量：200 μ L、CS：水、RS中のアスコルビン酸：アゾメチンH濃度の3倍、酢酸アンモニウム濃度：10%、流量：1.2 mL/min、RC：0.5 mm i.d. \times 10 m、TC：40 $^{\circ}$ C

RS中のアゾメチンH濃度あるいはpHを低くすると、RSのブランクは小さくなったが、感度(直線の傾き)も低下した。感度の低下が小さく、直線の範囲が広い条件を選んで、RS中のアゾメチン濃度を0.25%、pHを6.5とした。この分析条件では、ホウ素濃度0.2~7 mg/Lの範囲で、濃度x (mg/L)と吸光度yとの間に良好な直線関係が得られ、 $y = 0.0827x$ ($R^2 = 0.9994$)であり、繰返し精度(n=6)は5.0 mg/Lで0.4%、0.2 mg/Lで4.2%であった。本法を土壌溶出量試験に適用すれば、溶出量基準(1 mg/L)の1/5から7倍までの定量が可能であると考えられる。ローム土及び黒ぼく土を用いて、土壌溶出量試験及び土壌含有量試験への適用可能性を確認したところ、試験液は、いずれも黄褐色に着色していた。土壌試験液の吸収スペクトルを、図(1)-47に示す。測定波長405 nmにおけるローム土及び黒ぼく土の溶出量試験液の吸光度はそれぞれ、0.012及び0.039であり、ローム土及び黒ぼく土の含有量試験液の吸光度はそれぞれ、1.07及び1.37であった。このため、アゾメチンHを含

まないRS (ブランク測定用RS) を用いて試料ブランクを測定し、測定値から差し引いて補正することとした。

土壌溶出量試験への適用性を検討した結果を表(1)-11に示す。本発色反応は、アルミニウムや鉄(III)などが共存すると、正の誤差を与えることが知られている。土壌中にはこれらの金属が多く存在する。表(1)-11に示すように、土壌溶出量試験液をそのままFIA装置に注入して測定すると、吸光度は高い値を示した。そこで、EDTA

(1%) を添加したRSを用いて測定すると、吸光度は下り、正常値となった。これは、EDTAの添加によって、アルミニウムや鉄(III)などの妨害物質がマスキングされ、正の妨害が抑えられたためと考えられる。この測定に用いた黒ぼく土のホウ素溶出量は、溶出量基準の1/25、ローム土では基準の1/25にも満たなかった。そこで、これらの溶出量試験液を用いて添加回収実験を行ったところ、回収率は101%及び98%と良好な結果が得られた。



図(1)-47 土壌試験液の吸収スペクトル

表(1)-11 ホウ素の土壌溶出量試験

土壌		測定値 (A)	ブランク値 (B)	A-B	溶出量 (mg/L)	回収率 (%)
ローム土	希釈、添加等なし	0.0866	0.0066	0.0800	0.36	—
	RSにEDTA1%を添加	0.0087	0.0057	0.0030	N.D.	—
	ホウ素1.0 mg/Lを添加	0.2101	0.0057	0.2044	1.01	101
黒ぼく	希釈、添加等なし	0.0454	0.0178	0.0276	0.09	—
	RSにEDTA1%を添加	0.0273	0.0173	0.0100	0.04	—
	ホウ素1.0 mg/Lを添加	0.2226	0.0173	0.2052	1.02	98

次に、土壌含有量試験への適用性を検討した。含有量試験液は黄色く、測定波長付近に強い吸収をもち、405 nmにおける吸光度は、溶出量試験液の30~90倍であった (図(1)-47)。さらに、含有量試験液の特徴は、塩酸1mol/Lの強酸性溶液であること、及び分析を妨害するアルミニウムや鉄(III)を多量に含んでいるので希釈が必要であることが分かった。土壌含有量基準は4000 mg/kgであり、土壌のホウ素含有量が基準値であれば、希釈していない試験液のホウ素濃度は120 mg/Lである。本FIA法の定量下限は0.04 mg/Lであり、250倍希釈しても含有量基準の1/10までの定量が可能である。また、アゾメチンHとの発色反応は強酸性では起こらないので、RS中の酢酸アンモニウムの濃度を0~30%と変化させて、酸に対する酢酸アンモニウム溶液の緩衝能を調べた結果、酢

酸アンモニウム濃度が20%以上では、塩酸0.01 mol/L溶液では発色がほとんど妨害なく起こることが確認され、含有量試験液を100倍以上希釈して分析すればよいことが分かった。さらに、RS中に添加するEDTAの濃度を0~10%と変化させて、アルミニウムイオンに対するEDTAのマスキング効果を調べた結果、EDTA濃度1%以上で、アルミニウムイオン200 mg/Lが共存していてもほとんど妨害がないことが分かった。

以上より、土壌含有量試験は、RS中の酢酸アンモニウム濃度を20%、EDTA濃度を1%として、試験液を100倍希釈して行った。土壌試験の結果をまとめたものを、表(1)-12に示す。土壌試験液のホウ素濃度は0.04 mg/L以下であった。添加回収実験の回収率は91~101%と良好な結果となり、公定法での結果ともほぼ一致し、開発したFIA法が、ホウ素の土壌試験に適用可能であることが確認された。

表(1)-12 本 FIA 法による土壌含有量試験と公定法^{註)}との比較

土壌試験液	ホウ素 添加濃度 (mg/L)	本 FIA 法 定量値 (mg/L)	本 FIA 法 回収率 (%)	公定法 定量値 (mg/L)	公定法 回収率 (%)
溶出量試験液 (ローム土)	0.0	N.D.	—	N.D.	—
	1.0	1.01	101	1.10	110
溶出量試験液 (黒ぼく)	0.0	0.04	—	0.016	—
	1.0	1.02	98	1.18	116
含有量試験液 1/100 (ローム土)	0.0	N.D.	—	0.014	—
	1.0	0.98	96	1.02	101
含有量試験液 1/100 (黒ぼく)	0.0	0.04	—	0.014	—
	1.0	0.95	91	0.99	98

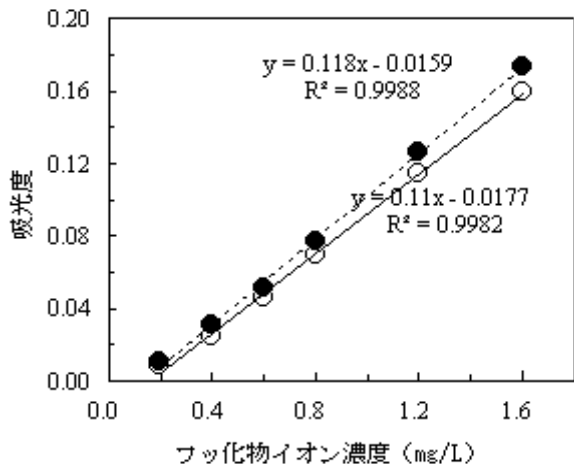
註) JIS K 0102 の 47.3 ICP-AES 法

3) フッ素分析用FIAの開発

a) 最適分析条件の検討

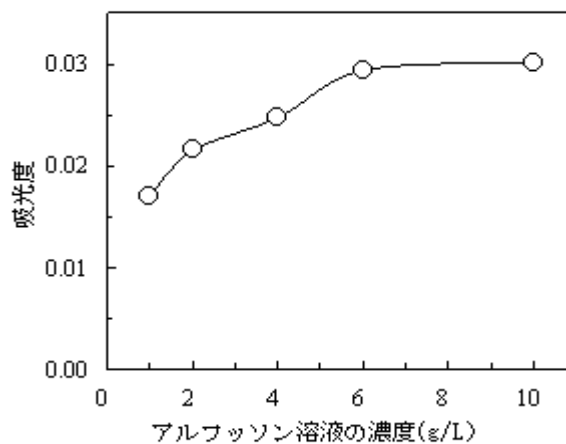
フッ素の土壌分析の公定法では、水蒸気蒸留の前処理をした試料に、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法を適用している。この吸光光度法は、弱酸性溶液中でランタンとアリザリンコンプレキソンとの赤紫色の錯体(以下、La-ALCと記す)がフッ化物イオンと反応して青紫色の複合錯体(以下、F-La-ALCと記す)を生成するのを利用している。La-ALC及びF-La-ALCの吸収極大波長はそれぞれ520 nm、565 nm付近にあるが、測定はF-La-ALCとLa-ALCとの吸光度差が最も大きくなる波長620 nm付近で行われる。また、増感効果のために発色時にアセトンを添加することになっている。しかし、この複合錯体の生成速度が大きくないために、公定法である回分法では、発色時間として常温、1時間が規定されている。迅速簡便な方法としてこの発色原理を利用したFIA法が報告されており、2011年3月には流れ分析法による水質試験方法がJIS K 0170として規格化され、その7部にFIA法、CFA法が示されている。これらの方法は、いずれも発色試薬溶液のランタンアリザリンコンプレキソン溶液にアセトンが添加されている。本研究で用いた低コストFIA装置では、ポンプにペリスタポンプを用いるので、チューブの劣化を防ぐために、有機溶媒の使用は極力避けたい。そこで、調製が簡便な同仁化学製アルフッソン(La-ALC錯体とpH調整用の緩衝剤の混合剤)を発色試薬溶液として、アセトンを含まないアルフッソン溶液(4 g/L)とアセトンを10%含むアルフッソン溶液(4 g/L)を用い、フッ化物イオン標準液(0.2~1.6 mg/L)での吸光度を比較した結果を図(1)-48に示す。この場合のアセトンの増感効果は1.07倍で小さかったので、本操作ではアセトンを添加しないこととした。次に、フッ化物イオン標準液(0.4 mg/L)を用いて、アセトン無し

のアルフッソン溶液のアルフッソン濃度の影響を検討した結果を図(1)-49に示す。アルフッソン濃度6 g/L以上で一定最大の吸光度を示した。アルフッソン濃度6 g/Lの溶液を用いることとした。



図(1)-48 発色溶液中のアセトン濃度の影響

キャリアー：水、試薬溶液：アルフッソン溶液(4 g/L)；●アセトン10%、○アセトン0%、流量：0.51 mL/min、温度：60℃、反応コイル：5 m、フッ化物イオン濃度：0.5mg/L、試料量：200 μL



図(1)-49 発色溶液のアルフッソン濃度の影響

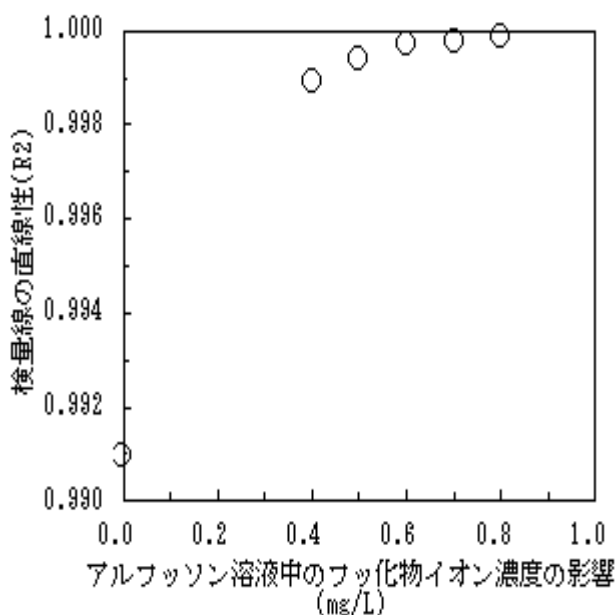
キャリアー：水、流量：0.51 mL/min、温度：60℃、反応コイル：5 m、フッ化物イオン濃度：0.4 mg/L、試料量：200 μL

図(1)-48及び図(1)-49の条件で、フッ化物イオン0～0.8 mg/Lの検量線を作成したところ、0.2 mg/Lより低い濃度では直線性が失われた。種々検討したところ、発色試薬溶液に予めフッ化物イオンを添加しておけば良いことが分かった。フッ化物イオンの添加量を変えたアルフッソン溶液を用い、フッ化物イオン0.008～0.8 mg/Lでの検量線の直線性を R^2 で検討した結果を図(1)-50に示す。フッ化物イオン濃度が0.6 mg/L以上でほぼ1に近い R^2 を示したので、発色試薬溶液としてフッ化物イオン6 mg/Lを含むアルフッソン溶液(6 g/L)を用いることとした。なお、この効果の詳細はまだはっきりしないが、生成速度が大きくはないF-La-ALC複合錯体の生成が促進されるのではないかと考えられた。

次に、フッ化物イオン(0.4 mg/L)標準液を用い、内径0.5 mmと0.8 mmのそれぞれで反応コイル長さを5 mと10 mとに変え、また、10 mでは流量0.51 mL/minだけではなく0.21 mL/minでも検討した結果を図(1)-51に示す。なお、図の横軸は、反応コイルの体積を流量で割った値を混合時間として示した。混合時間230秒(内径0.5 mm、長さ10 m、流量0.51 mL/min)以上でほぼ一定の吸光度が得られたことから反応コイルの長さは10 mとした。

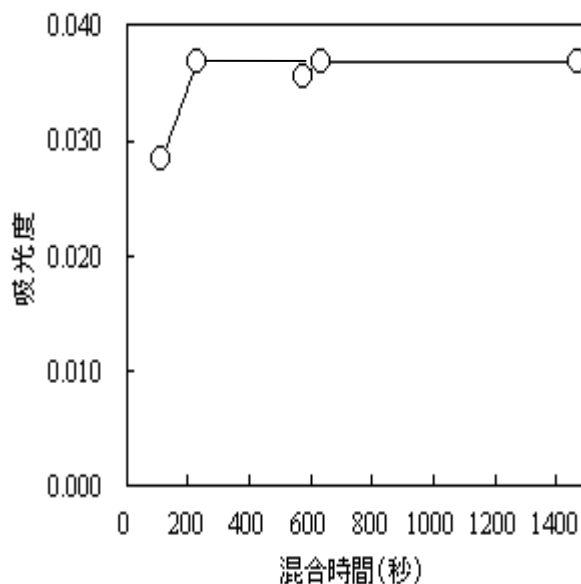
フッ化物イオン標準液(0.4、0.8 mg/L)を用い、反応温度の影響を検討した結果を図(1)-52に示す。50℃以上でほぼ一定の吸光度が得られたことから、恒温槽の温度は60℃とした。

反応コイル10 m、流量0.51 mL/minの条件では、1試料の分析時間が約5分かかることから、流量を大きくすることを検討した。なお、用いた低コストFIA装置のペリスタポンプの最大回転数が15 rpmで最大流量は0.765 mL/minのため、プランジャーポンプを装備したFIA装置を用いて検討した結果を図(1)-53に示す。いずれも流量が大きくなるにつれ、吸光度が低くなったので、時間短縮よりも高感度化を優先して低コストFIA装置でも可能な流量0.51 mL/minを採用することとした。また、試料流入量400μLの方が吸光度はやや高かったことから、試料注入量は400μLとした。



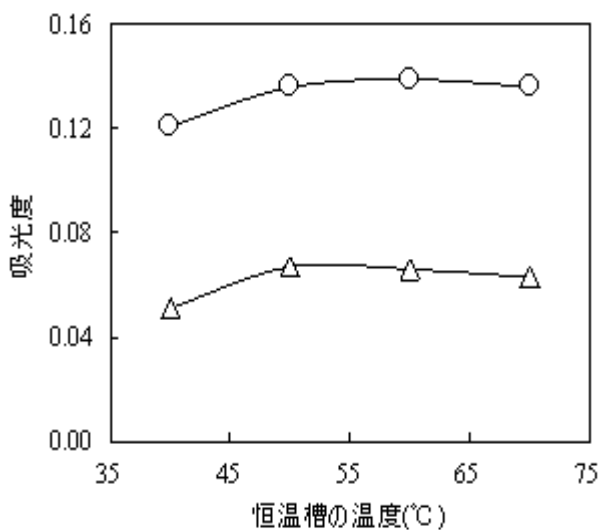
図(1)-50 発色溶液中のフッ化物イオン濃度の影響

キャリアー：水、試薬溶液：アルフッソン溶液(6 g/L)、流量：0.51 mL/min、温度：60℃、反応コイル：5 m、フッ化物イオン濃度：0.5mg/L、試料量：200 μ L



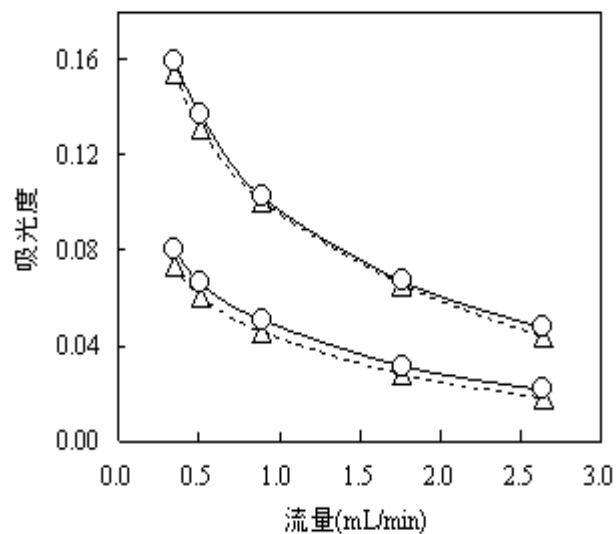
図(1)-51 混合反応時間の影響

キャリアー：水、試薬溶液：アルフッソン溶液(6 g/L、フッ化物イオン0.6 mg/L)、流量：0.21/0.51 mL/min、温度：60℃、反応コイル：5 /10m、フッ化物イオン濃度：0.4mg/L



図(1)-52 恒温槽温度の影響

キャリアー：水、試薬溶液：アルフッソン溶液(6 g/L、フッ化物イオン0.6 mg/L)、流量：0.51 mL/min、反応コイル：10 m、フッ化物イオン濃度：○0.8 mg/L、△0.4 mg/L試料量：400 μ L



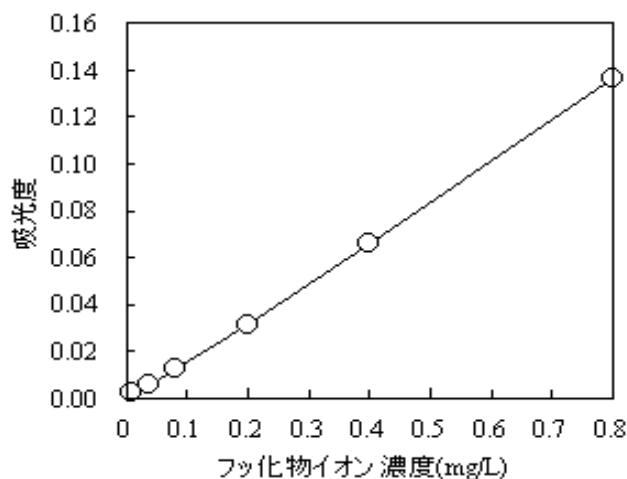
図(1)-53 流量及び試料注入量の影響

キャリアー：水、試薬溶液：アルフッソン溶液(6 g/L、フッ化物イオン0.6 mg/L)、反応コイル：10 m、フッ化物イオン濃度：0.8 mg/L、0.4 mg/L、試料量：○400 μ L、△：200 μ L

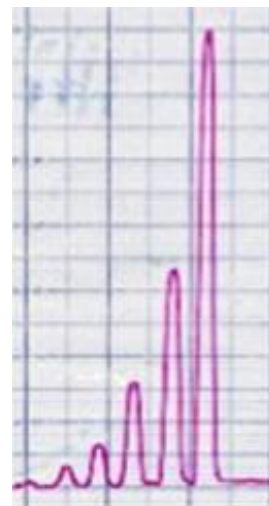
以上の検討の結果、フッ化物イオンのFIA条件を以下のように定めた。

キャリアー：水、試薬溶液：アルフッソン溶液(6 g/L、フッ化物イオン0.6 mg/L)、
流量：0.51 mL/min、反応コイル：10 m、恒温槽温度：60℃、試料量：400 μ L

これらの条件で、フッ化物イオンの検量線を作成した結果を図(1)-54に示す。また、シグナルピークの一列を図(1)-55に示す。フッ化物イオン0.008~0.8 mg/Lまでの濃度範囲で、濃度と吸光度との間に良好な直線関係が得られている。また、フッ化物イオン標準液を用いた繰り返し実験の繰り返し精度を表(1)-13に示す。フッ化物イオン濃度が、土壌の環境基準の1/100の0.008 mg/Lでも繰り返し精度4%と高精度であった。



図(1)-54 フッ素の検量線



図(1)-55 ピークシグナル例

F mg/L:左から 0.008、0.04、0.08、0.2、0.4、0.8

表(1)-13 繰り返し測定精度

各フッ化物イオン濃度における吸光度					
0.008 mg/L	0.04 mg/L	0.08 mg/L	0.2 mg/L	0.4 mg/L	0.8 mg/L
0.0019	0.0059	0.0122	0.0314	0.0660	0.1368
0.0020	0.0061	0.0123	0.0320	0.0661	0.1359
0.0018	0.0060	0.0125	0.0315	0.0670	0.1372
0.0018	0.0063	0.0122	0.0319	0.0665	0.1375
0.0019	0.0063	0.0126	0.0316	0.0664	0.1379
平均値	0.0019	0.0061	0.0124	0.0317	0.1371
変動係数%	4.0	2.6	1.3	0.7	0.5

b) JIS-FIA法との比較検討

平成23年3月にJIS化されたフッ素のFIA法と開発したFIA法について、標準液を用いた検量線を作成し、定量範囲、繰り返し精度、試薬量などを比較するとともに、土壌試験の公定法でのフッ素分析との比較を行った結果を表(1)-14に示す。なお、定量下限値及び繰り返し精度は、本FIA法では検量線の直線範囲の最小濃度及び繰り返し実験の結果の値で示し、公定法でのそれらはいず

れも記載値で示した。本FIA法はアセトン不用で、感度は公定法の10倍、測定時間は約1/12であり、さらに、試料量を1/75にでき、前処理の水蒸気蒸留装置を大幅に小型化しても分析できることになる。また、JISのFIA法と比較しても、アセトンを用いない点や検量線が極めて低濃度域まで直線性がある点で優れているといえる。

表(1)-14 本FIA法とJISのFIA法及び公定法との比較

項目	本 FIA 法	JIS の FIA 法	公定法
アルフッソン量 mg	7.2	7.2	250
アセトン量 mL	0	0.5 ₄	10
添加フッ化物イオン μg	0.7 ₂	0	0
試料注入量 μL	400	200	30000
合計流量 mL/min	0.5	3	-
反応コイルの長さ m	10	10	-
反応温度 °C	60	70	室温
分析時間 min	4.8	1.2	60
定量下限 mg/L	0.008	0.2	0.08
定量下限での繰り返し精度%以下	4	3.6	3~10

c) 土壌試験への適用性の検討

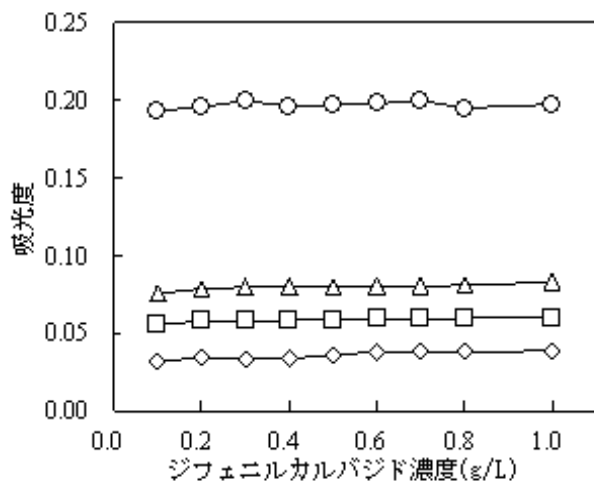
土壌試験の公定法では、フッ素の定量は水蒸気蒸留の前処理を行ってから、ランタンアリザリコンプレキソン吸光光度法を行うので、吸光光度法を妨害する成分は共存しない。本FIA法でも蒸留処理後の試料に適用すれば、問題なく測定できると考えられる。

4) クロム(VI)分析用FIAの開発

a) 最適分析条件の検討

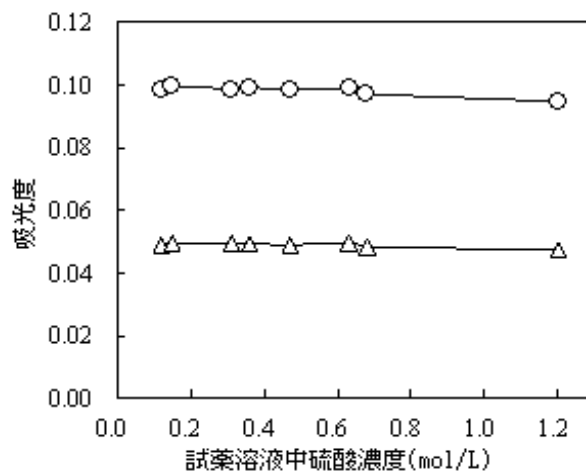
クロム(VI)と特異的に反応するジフェニルカルバジド吸光光度法は高感度なため、回分法だけではなく、2011年3月に規格化された流れ分析法のJIS K 0170-7のクロム(VI)の試験方法にも取り入れられている。しかし、JIS K 0170-7では発色試薬であるジフェニルカルバジド溶液としてアセトン50%のものが用いられており、低コストFIA装置のようにペリスタリティックポンプを用いる場合にはアセトンの使用量は極力少なくしたいので、アセトン濃度をJIS K0170-7の1/10の5%とすることとし、2流路型FIA装置を用いて、キャリアーは水、流量0.85 mL/min、反応温度40°C、硫酸濃度1.2 mol/Lの試薬溶液のジフェニルカルバジド濃度を0.1~1.0 g/Lと変えて0.1-0.5 mg/Lのクロム(VI)標準液を200μL注入し、波長540 nmの吸光度に与える影響を検討した結果を図(1)-56に示す。ジフェニルカルバジド濃度0.4 g/L以上ではほぼ一定の吸光度が得られた。しかし、ジフェニルカルバジド濃度が0.4 g/L以下では4 mg/L以上の高濃度で直線性が悪くなったことから、ジフェニルカルバジド濃度は0.5 g/Lとした。

また、ジフェニルカルバジドとクロム(VI)との反応時の硫酸濃度は回分法では0.03~0.1 mol/Lが適していると報告されている。一方、JIS K0170-7での試薬溶液の硫酸濃度は1.2 mol/Lとなっているので、試薬溶液の硫酸濃度を0.1~1.2 mol/Lと変えて、吸光度に与える影響を検討した結果を図(1)-57に示す。硫酸濃度が0.6 mol/L以上になると吸光度が減少したので硫酸濃度を0.34 mol/Lとした。なお、流量及び恒温槽の温度の検討では、試薬溶液はJIS K 0170-7と同一とした。



図(1)-56 ジフェニルカルバジド濃度の影響

キャリアー：水、試薬溶液：ジフェニルカルバジド各濃度、アセトン5%、硫酸1.2 mol/L、流量：0.85 mL/min、温度：40℃、クロム(VI)濃度(mg/L)：○0.5、△0.2、□0.15、◇0.1

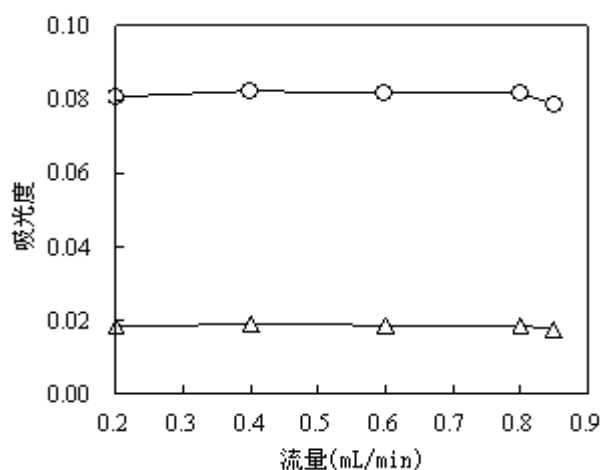


図(1)-57 硫酸濃度の影響

キャリアー：水、試薬溶液：ジフェニルカルバジド0.5 g/L濃度、アセトン5%、硫酸各濃度、流量：0.85 mL/min、温度：40℃、クロム(VI)濃度(mg/L)：○0.2、△0.1

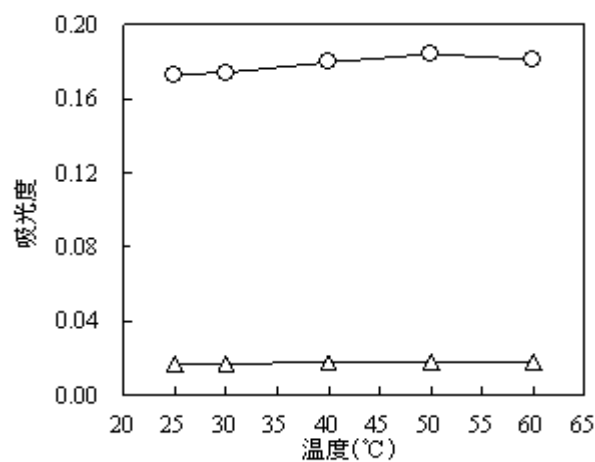
ジフェニルカルバジド1.0 g/L、アセトン50%、硫酸濃度1.2 mol/Lの溶液を用い、反応温度40℃、流量を0.2～0.85 mL/minと変えて、吸光度への影響を検討した結果を図(1)-58に示す。検討した範囲の流量では、その影響は小さかったので、測定時間の短縮を考慮して0.85 mL/minとした。

試薬溶液(ジフェニルカルバジド1.0 g/L、アセトン50%、硫酸濃度1.2 mol/L)を用い、0.85 mL/minで、反応温度を25～60℃と変えて、吸光度への影響を検討した結果を図(1)-59に示す。40から60℃でほぼ一定の吸光度が得られていることから、恒温槽の温度は40℃とした。



図(1)-58 流量の影響

キャリアー：水、試薬溶液：ジフェニルカルバジド1.0g/L濃度、アセトン50%、硫酸1.2 mol/L、温度：40℃、クロム(VI)濃度(mg/L)：○0.2、△0.05



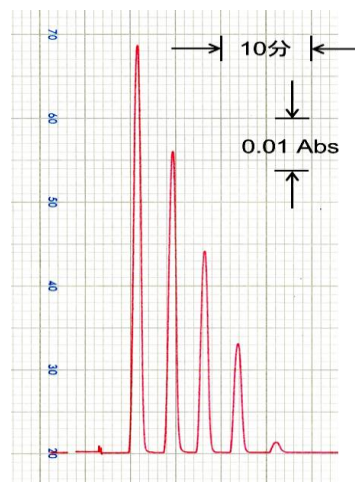
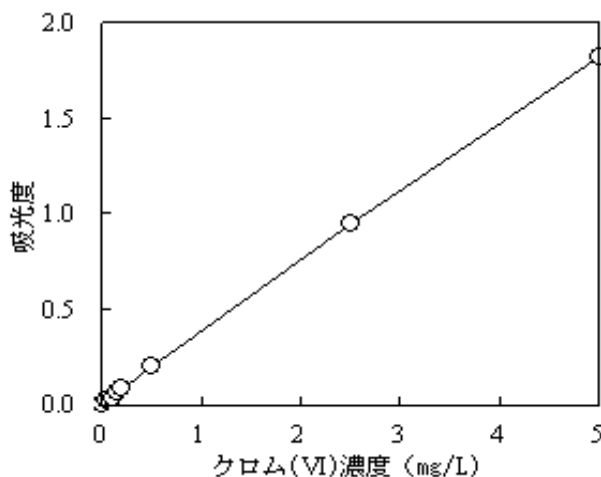
図(1)-59 反応温度の影響

キャリアー：水、試薬溶液：ジフェニルカルバジド1.0g/L濃度、アセトン50%、硫酸1.2 mol/L、流量：0.85 mL/min、クロム(VI)濃度(mg/L)：○0.5、△0.05

以上の検討の結果、次の条件を最適分析条とした。

キャリアー液：水、試薬溶液：ジフェニルカルバジド(0.5 g/L)-アセトン(5%)-硫酸酸性(0.34 mol/L)溶液、合計流量：0.85 mL/min、ペリスタポンプのチューブ内径1 mm、最大回転数15 rpm]、反応コイル長：5 m(内径0.5 mm)、恒温槽温度：40℃、試料注入量：200μL、測定波長：540 nm

この条件で検量線を作成した結果を図(1)-60に示し、図(1)-61には相当するピークシグナルを示す。クロム(VI)0.005~5 mg/Lの範囲で吸光度と濃度との間に良好な直線関係が得られた。また、0.005、0.2 mg/Lでの繰り返し測定(n=5)の相対標準偏差は、それぞれ3%と0.2%であった。



図(1)-60 クロム(VI)の検量線

図(1)-61 ピークシグナル例

キャリアー：水、試薬溶液：ジフェニルカルバジド0.5 g/L、アセトン5%、硫酸各濃度、流量：0.85 mL/min、温度：40℃、ピークシグナルの各濃度(左から)：0.2、0.15、0.1、0.05、0.005 mg/L

b) JIS K 0170-7-FIA法との比較

平成23年3月にJIS化されたクロム(VI)のFIA法と開発したFIA法でクロム(VI)標準液を用いた検量線を作成し、定量範囲、繰り返し精度、試薬量などを比較するとともに、土壌試験の公定法との比較も行った結果を表(1)-15に示す。本開発したFIA法は公定法と比べ、感度が16倍であり、一試料に要する試薬量は約1/10、試料量は約1/125、時間は1/1.6になっている。また、JISのFIA法と比べても1/10~1/2の試薬量で同じ感度を有する優れた方法といえる。

表(1)-15 開発したFIA法とJISのFIA法及び公定法との比較

項目	開発した FIA 法	JISFIA 法	公定法
ジフェニルカルバジド量 mg	1.3	2.5	10
アセトン量 mL	0.13	1.25	1.0
硫酸量 mL	0.10	0.33	0.25
試料注入量 μ L	200	200	25000
合計流量 mL/min	0.85	1.0	-
反応コイルの長さ m	5	5	-
分析時間 min	3	2.5	5
定量下限 mg/L	0.005	0.005	0.08
繰り返し精度 %以下	3	10	3-10
ブランクの扱い	ジフェニルカルバジド無しの試薬溶液を使用してブランクを求める	酸性でエタノールによりクロム(VI)を還元後発色	

c) 土壌試験への適用性の検討

溶出量液及び含有量液はともに、黄褐色に着色することがあり、含有量液では測定波長540 nmでの吸光度が0.06前後となるものもあった。そこで、試薬溶液としてジフェニルカルバジドを含まないアセトン(5%)-硫酸酸性(0.34 mol/L)溶液を用いて他の条件はa)と同様にし、試料200 μ Lを注入

して得た吸光度を、a)の方法で測定して得た吸光度から差し引いて求めた添加回収実験の結果を表(1)-16、表(1)-17に示す。なお、本FIAシステムの流路は比較的短いために、試薬溶液の置換は約5分間で行うことができる。また、用いた土壌の検液のクロム(VI)の濃度は0.005 mg/L以下であった。添加回収実験の回収率は95～102%となり土壌試験液に適用できることが確認された。

表(1)-16 土壌溶出量検液での添加回収実験

土壌の種類	Cr(VI)添加量	Cr(VI)定量値	Cr(VI)回収率	RSD(n=3)
	μg	μg	%	%
ローム土	0.0	N.D.	-	-
	1.0	1.0	102	1.3
	2.5	2.5	102	1.3
黒ぼく土	0.0	N.D.	-	-
	1.0	0.97	97	3.1
	2.5	2.4	96	1.1

表(1)-17 土壌含有量検液での添加回収実験

土壌の種類	Cr(VI)添加量	Cr(VI)定量値	Cr(VI)回収率	RSD(n=3)
	μg	μg	%	%
ローム土	0.0	N.D.	-	-
	1.0	1.0	100	1.7
	2.5	2.4	99	1.2
黒ぼく土	0.0	N.D.	-	-
	1.0	0.95	95	0.9
	2.5	2.4	96	0.7

5) 鉛分析用FIAの開発

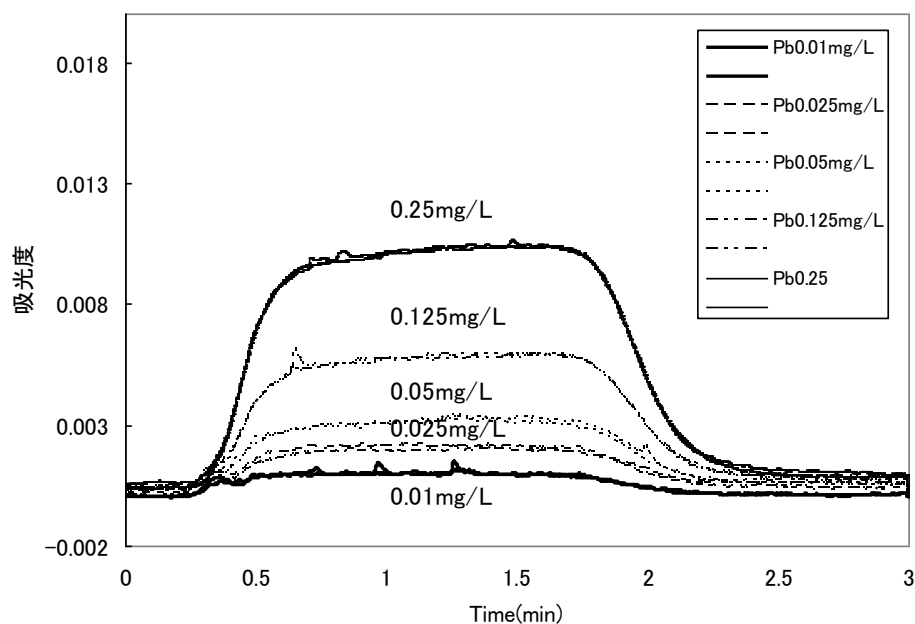
a) 最適分析条件の検討

サブテーマ(2)-bで土壌試験液中の鉛の回分分析のために開発された分子認識ゲル（ジーエルサイエンス社製Pb-01）による精製・濃縮方法で得られる溶液と似合わせて、キャリアー溶液は1.5M-KCl水溶液とし、発色試薬として20mg/LのPAR {4-(2-pyridylazo)-resorcinol}水溶液を用い、流量を装置の最大流速である0.37mL/min、恒温槽温度を50℃、反応コイル内径0.5mm 長さ1m、検出波長を520nm、鉛標準液の注入量100μLで分析したところ、0.02mg/L～0.3mg/Lで直線的な検量線が得られることが確認された。また、0.05mg/L標準溶液を5回繰返し測定したときの再現性も±3%で良好であった。

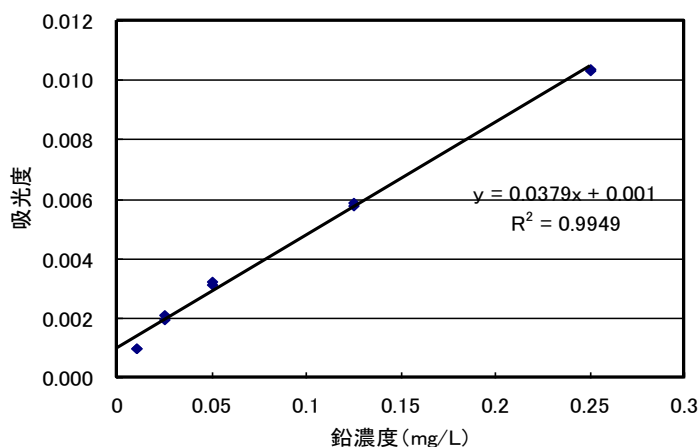
b) 土壌試験への適用性の検討

上記の方法を土壌溶出液に適用した場合、共存物質の影響を大きく受け、またショックピークも大きくなることが確認された。そこで、20mg/LのPARに0.3%となるだけのシアン化カリウムを添加して、分析妨害物をマスキングしたが、試料注入量を100μLでは、インジェクション時のショックピークや分析妨害物の影響を大きく受け、再現性よく定量することが困難であった。このインジェクション時のショックピークは、シアン化カリウム濃度や流量等を変化させても無視できるようにはならなかった。そこで、注入量を500μLまで増加させて吸光度が安定して一定となった値で定量することを試みたところ、図(1)-62に示すようなチャートとなり、試料注入後1.0～1.7分の吸光度はほぼ注入量に比例した。そこで、この条件で検量線を求めた結果を図(1)-63に示す。

これより、試料注入後1.0～1.7分の吸光度で定量すれば、ショックピークの影響を受けずに再現性よく定量できることが確認された。

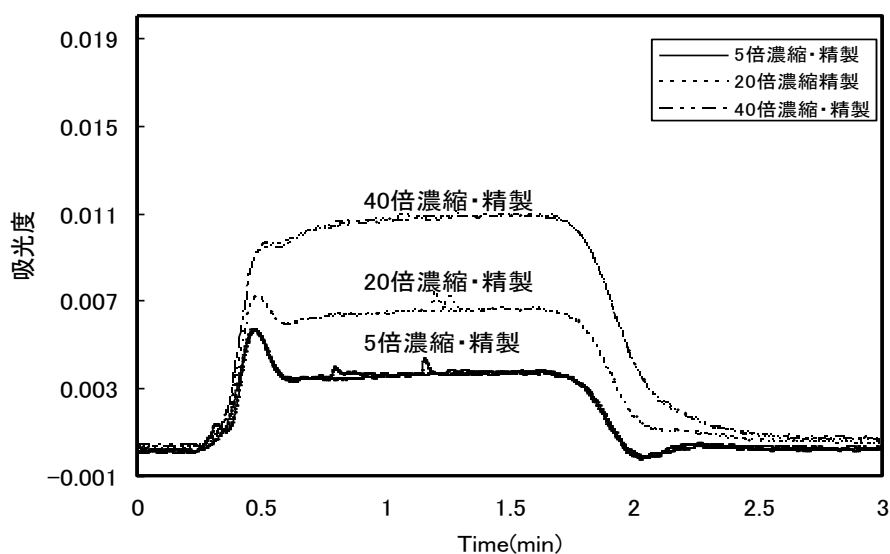


図(1)-62 開発したFIA法で鉛標準液を測定したときのチャート



図(1)-63 鉛の検量線

さらに、黒ぼく土④の溶出液に鉛標準液を添加して溶出基準値と同じ0.01mg/Lとなるようにした液について、サブテーマ(2)-bで開発された鉛選択性の高い分子認識ゲルによる精製・濃縮を行った検液について、上記のFIA分析を行った時のチャートの例を図(1)-64に示す。鉛を添加した溶出液試料を精製時に5倍濃縮、20倍濃縮、40倍濃縮して測定したときの定量値は、それぞれの添加量（理論値）の116%、103%、108%となった。以上の結果ら、土壌溶出液等では分析妨害物が大量に共存するため、サブテーマ(2)で開発した鉛選択性の高い分子認識ゲルにより精製と濃縮を行い、FIAへの試料液注入量を500 μ Lと大量にすることにより、試料液中の共存物質の影響を受けずに溶出基準値0.01mg/Lよりかなり低濃度まで定量が可能であることが確認された。

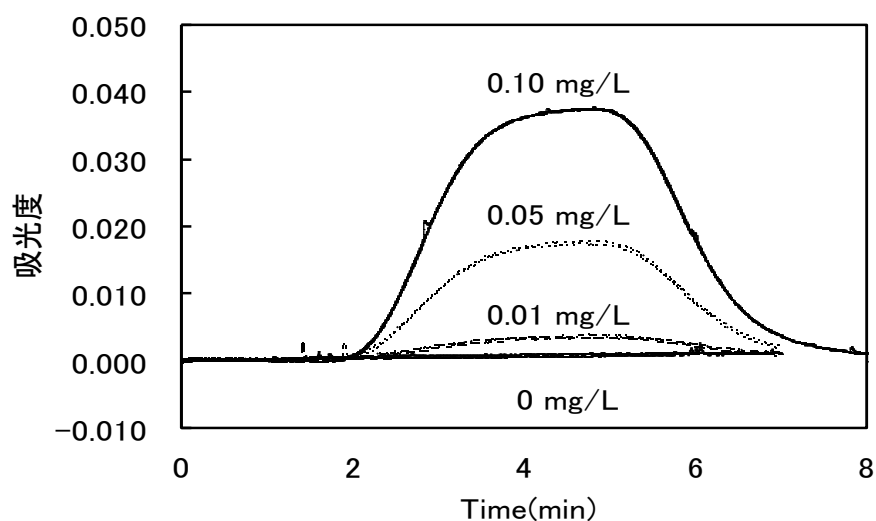


図(1)-64 土壌溶出液に鉛を標準添加してFIA法で測定したときのチャートの例

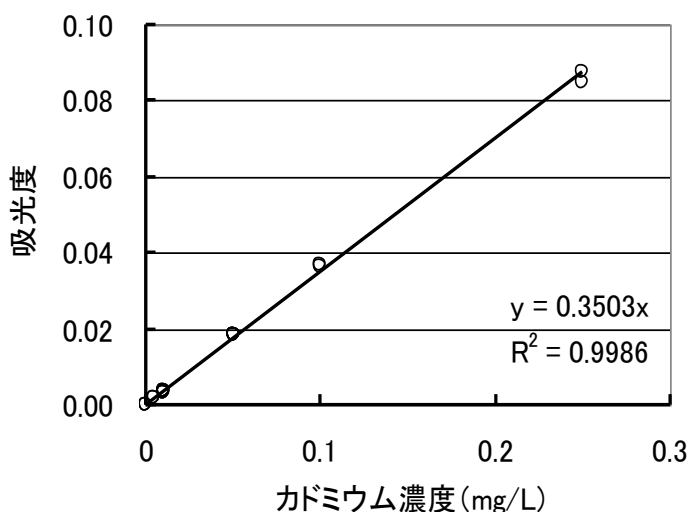
6) カドミウム分析用FIAの開発

a) 最適条件の検討

カドミウム標準液を用いて、キャリア溶液をpH5の硝酸溶液、流量を0.37mL/min、内径0.5mmの反応コイルを長さ5mとして、恒温槽を40℃、測定波長520nm、試料液注入量500 μ Lとし、発色試薬を回分での分析用に開発されたカディオン法によるMERCK社製市販パックド試薬のCd-1(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル1.9%とトリエタノールアミン1.2%の混合水溶液)の1/10濃度希釈液、Cd-2 (N,N-ジメチルホルムアミド99.9%にカディオンを加えた溶液) の1/50濃度に希釈した液を事前に混ぜて、Cd-3試薬(チオ尿素100%) 0.14gを水で希釈して50mLに調製した液のキャリアと混合する3流路(本FIA装置の最大流路)での分析条件を検討した場合のチャートの例を図(1)-65に、カドミウムの検量線を図(1)-66に示す。検量線は、0.005~0.25mg/Lの範囲で直線性を示し、この時の定量下限値は0.003mg/Lとなり、溶出基準値の0.01 mg/Lの1/3となった。



図(1)-65 カドミウム標準溶液を測定したときのチャートの例



図(1)-66 カドミウムの検量線

b) 土壌試験への適用性の検討

土壌溶出液では分析妨害物が大量に共存することが多いので、黒ぼく土①の溶出液について、サブテーマ(2)-bで開発されたカドミウム選択性の高い分子認識ゲル（ジーエルサイエンス社製 Cd-01）による精製・濃縮方法を行った後に、上記の方法を検討した結果、カドミウムは共存物質による影響でマイナスの妨害を受けることが確認された。また、この妨害は鉛のように試料注入量を増やしても低減することができなかった。

サブテーマ(2)-bの研究でパックド試薬を用いるカドミウムの測定においては、 Fe^{3+} や Al^{3+} がカドミウムの測定時にマイナス妨害をすることが分かっており、分子認識ゲルで回分分析による定量には影響がないレベルまでこれらの妨害物質を低減できることが示されているが、FIAでは影響が残ることが分かった。そこで、Cd-1試薬を別にして、Cd-2液とCd-3液と予めを混合して流すことを検討したが、カディオオンが析出して再現性のある結果は得られなかった。すなわち、カディオオンは、界面活性剤等を含むCd-1試薬と混合すれば析出しないが、チオ尿素水溶液には溶解しきれないことが分かったので、さらに、Cd-1液とCd-3液とを混合し、Cd-3液を別流路で流すことも検討したが、やはりカディオオンが析出して再現性のある結果は得られなかった。すなわち、カディオオンは、N,N-ジメチルホルムアミドの濃い溶液でしか溶解しきれないことが分かった。

本FIA装置では、流路数を2または3としたので、2試薬を混合して用いざるを得なかったが、本来はマスキングをしてから発色させることが有効と考えられ、各試薬を分けて4流路で流すことが必要と考えられた。今後、 Fe^{3+} や Al^{3+} などの影響をできるだけ受けない前処理手法を確立するか、4流路でのFIA分析方法を開発することが課題であると考えられた。ただし、カドミウムによる汚染事例は多くないので、FIAによらずにサブテーマ(2)-bで開発したパックド試薬使用の検量線組込型分光光度計で回分分析することでも対応できると考えられた。

以上の本研究で開発した低コストFIA装置での分析方法を表(1)-18にまとめて示す。Cdの分析方法を土壌試験液に適用する方法は課題が残ったが、他の5項目については、土壌試験液の分析を迅速、高感度、高精度で、かつ試薬量も大幅に削減できる方法が開発されたので、これらの方法を公定法として認定して普及することが望まれる。

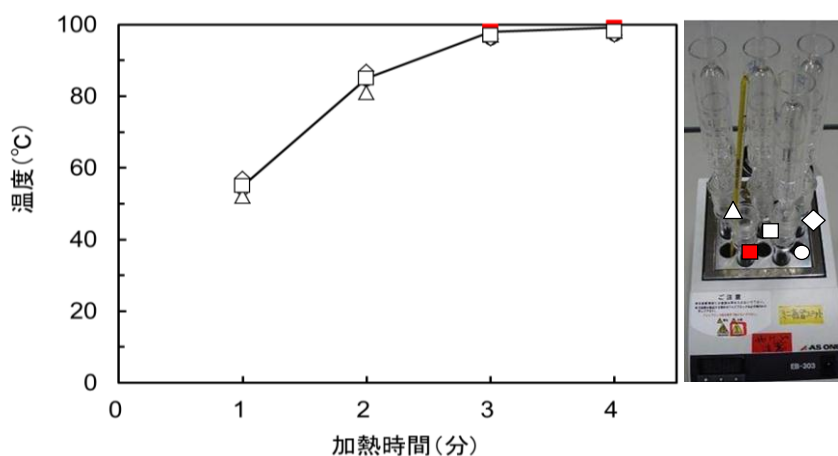
表(1)-18 本研究で開発されたFIA法と従来の吸光光度法との比較

測定項目	キャリアー液	試薬溶液	定量範囲 mg/L	RSD % (測定濃度)	1試料 分析時間	公定法 との比較
CN	水	0.3Mリン酸塩緩衝液+0.1g/LクロラミンT溶液と0.1M4-ピリジンカルボン酸+0.05M1,3-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
F	水	6g/Lアルフッソン溶液+0.6mg/Lフッ化物イオン	0.04~1	2 (0.08mg/L)	5 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
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)	0.02~0.5	2 (0.1mg/L)	3 min	新たな方法 (高感度化には精製・濃縮が必要)
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	5 (0.01mg/L)	4 min	新たな方法 (高感度・高精度化には精製・濃縮が必要)

7) 空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットの開発

a) 液体試料の蒸留条件の検討

ブロックヒーターの加熱性能を調べた結果を図(1)-67に示す。蒸留管20MLをセットするブロックヒーターの位置による液温上昇に違いはみられなかった。また、加熱時間とともに留出液量は増加し、加熱温度がほぼ均一であることが確認された。

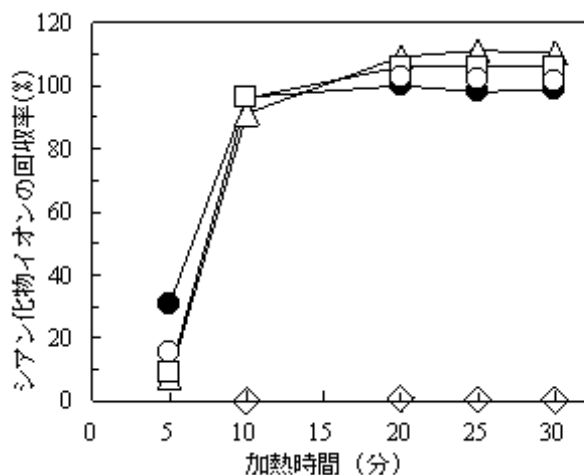


図(1)-67 加熱による蒸留管内の液温の時間変化

蒸留液量: 5 mL、ブロック内位置: ○, △, ◇, □, ■

また、シアン化カリウム、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムなど数種のシアン化合物の溶液5 mLを用いて蒸留を行い、シアン化物イオンの回収率の時間変化を調べた結果を図(1)-68に示す。加熱時間20分間以上で、シアン化合物溶液からのシアン化物イオンの回収率はほぼ100%となった。

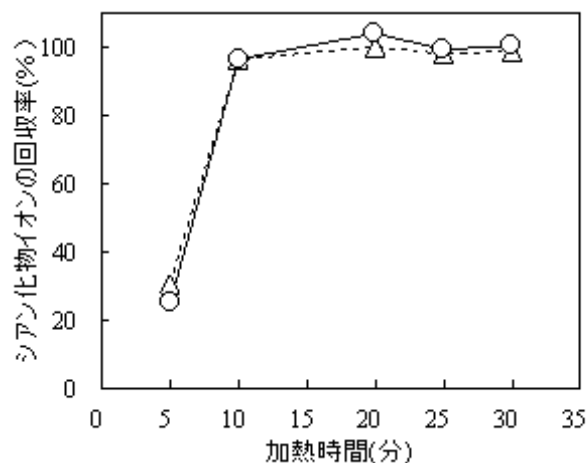
さらに、CN⁻として0.25 μgのシアン化カリウム溶液5 mLまたは10 mLを用い、ミニ蒸留ユニットによる蒸留を行い、シアン化物イオンの回収率を調べた結果を図(1)-69に示す。蒸留液量を5 mLから10 mLに変えても、回収率の時間変化及び回収率にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。



図(1)-68 シアン化合物溶液の回収率の時間変化

濃度：CN⁻として0.05 mg/L、蒸留液量5 mL

●シアン化カリウム溶液、△ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム溶液、□ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム溶液、○ニトロプルシドナトリウム溶液、◇チオシアン酸カリウム溶液



図(1)-69 試料液量5 mLと10 mLでの蒸留

シアン化カリウム：CN⁻として0.25 μg

試料液量：○10mL、△5mL

鉄(III)、マンガン及び亜鉛は、土壌試験液中に共存する上位3つの高濃度重金属であるので、シアン化カリウム溶液を試料として、シアン化水素の蒸留留出に対するこれらの物質の影響について調べた結果を表(1)-19に示す。鉄(III)1000 mg/L、マンガン及び亜鉛各100 mg/Lの共存下でも良好な回収率が得られた。

ローム土及び黒ぼく土の2種類の土壌溶出量試験液について、ミニ蒸留ユニットを用いてリン酸性下での加熱蒸留を行い、得られた留出液中のCN⁻を本法FIA法により定量した結果を、表(1)-20に示す。用いたローム土及び黒ぼく土いずれの溶出量試験液からも全シアンは不検出であった。また、添加回収実験を行ったところ、回収率はローム土試験液で98~104%、黒ぼく土試験液で94~98%と良好な結果が得られた。

すなわち、ミニ蒸留ユニットによる蒸留と開発した低コストFIA法の組み合わせにより、土壌溶出量試験の低コスト、迅速な分析が可能となった。

表(1)-19 蒸留における共存物質の影響

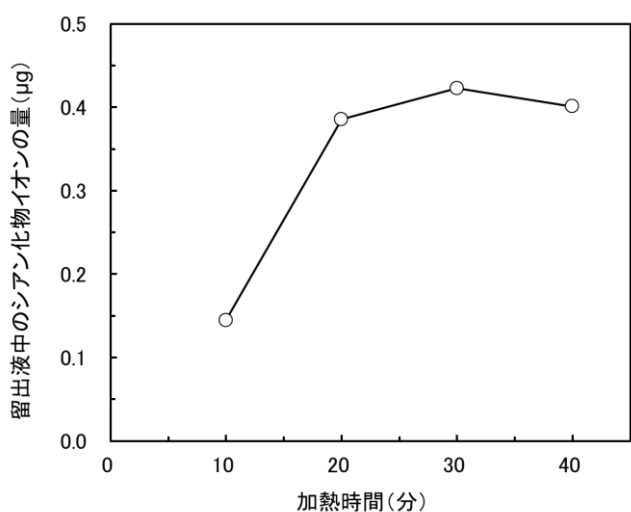
試料液	共存物質及び添加 (mg/L)	CN ⁻ 回収量 (μg)	CN ⁻ 回収率 (%)	
シアン化カリウム溶液(CNとして0.05 mg/L) 蒸留液量：5 mL	なし	0.250	100	
	Fe(Ⅲ)	200	0.241	97
		400	0.253	101
		600	0.239	96
		800	0.247	99
		1000	0.247	99
	Mn(Ⅱ)	20	0.242	97
		60	0.246	98
		100	0.237	95
	Zn(Ⅱ)	20	0.258	103
		60	0.252	101
		100	0.253	101

表(1)-20 土壌溶出量試験液の測定及び回収実験

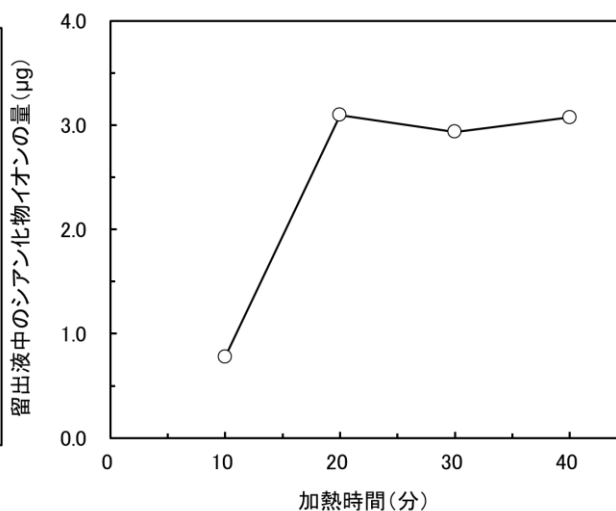
土壌試料 (蒸留液量)	CN ⁻ 添加量 (μg)	CN ⁻ 定量値 (μg)	CN ⁻ 回収率 (%)
ローム土 (5 mL)	0.00	不検出	—
	0.25	0.252	101
	1.00	1.04	104
	5.00	4.89	98
黒ぼく土 (5 mL)	0.00	不検出	—
	0.25	0.237	95
	1.00	0.98	98
	5.00	4.68	94

b) 土壌含有量試験への適用性の検討

ミニ蒸留ユニット20MLを用いて、加熱時間を変化させてシアン化物イオンの回収率に対する加熱時間の影響を検討した結果を図(1)-70及び図(1)-71に示す。



図(1)-70 20MLミニ蒸留によるシアン化水素発生量の時間変化 ローム土：0.2 g、水：5 mL



図(1)-71 20MLミニ蒸留によるシアン化水素発生量の時間変化 黒ぼく土：0.2 g、水：5 mL

ローム土及び黒ぼく土いずれもで、留出液中のCN量が最大一定となった時間を加熱時間とし、30分間とした。土壤溶出量試験の場合には加熱時間は20分間で十分であったが、土壤含有量試験では溶出量試験より加熱時間が長く、溶出時間が必要であるためと考えられた。

ミニ蒸留ユニット20MLを用いて、土壤試料量0.2 g、水5 mL、酢酸亜鉛溶液（100 g/L）0.4 mL、硫酸（1+35）0.2 mLの公定法の1/50スケールで、ブロックヒーター温度150°C、加熱時間30分間の蒸留を行い、開発したFIA法によりCNを定量した結果を表(1)-21に示す。RSDは良好な値が得られ、公定法により得られた含有量の値ともよく一致した。

表(1)-21 土壤含有量試験での20MLミニ蒸留-FIA法と公定法の比較

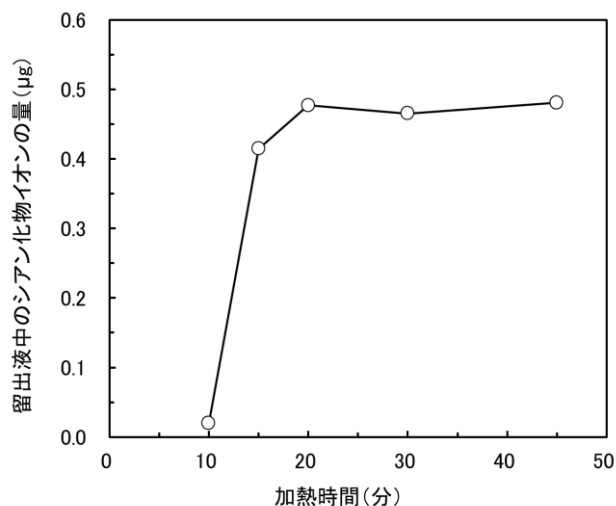
蒸留法 (ローム土：水)	CN土壤含有量 (mg/kg)	RSD (%)	蒸留法 (黒ぼく土：水)	CN土壤含有量 (mg/kg)	RSD (%)
20ML (0.2 g : 5 mL)	1.33 1.29 1.28	2.0	20ML (0.2 g : 5 mL)	13.3 14.0 14.7	5.1
公定法 (5 g : 250mL)	1.20 1.26 1.24	2.7	公定法 (5 g : 250mL)	13.5 15.5 13.0	9.4

土壤中ではシアン化合物は不均質に存在することがあるので、蒸留に用いる土壤試料量を多くすることによって、試験値のバラツキを小さくできると考えて固液比の影響を調べた。公定法では、蒸留液量は、土壤5～10 gに対して水250 mLと定められているため、土壤0.2 gに対して水5 mLでミニ蒸留ユニット20MLによる蒸留を検討してきたが、土壤試料量を0.5 gに増やし、公定法より固液比を大きくして蒸留を行った結果を表(1)-22に示す。

表(1)-22 蒸留試料液の固液比の影響

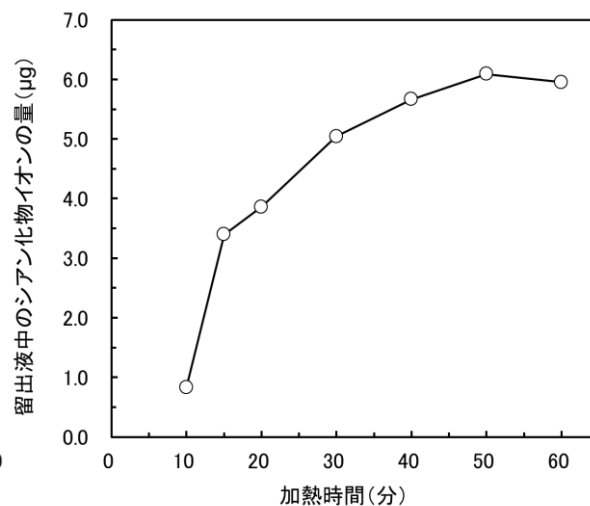
蒸留法 (ローム土：水)	CN定量値 (μg)	CN土壤含有量 (mg/kg)	蒸留法 (黒ぼく土：水)	CN定量値 (μg)	CN土壤含有量 (mg/kg)
20ML (0.2 g : 5 mL)	0.312 0.324	1.56 1.62	0.2 g : 5 mL	3.29 3.44	16.4 17.2
20ML (0.5 g : 5 mL)	0.766 0.781 0.857	1.53 1.56 1.71	0.5 g : 5 mL	7.52 7.26 6.90	15.0 14.5 13.8
公定法 5 g : 250 mL	8.71	1.74	公定法 5 g : 250 mL	69.9	14.0

土壤試料量を0.2 gから0.5 gにしても、固液比の違いによる影響はほとんどみられなかった。また、公定法により得られた含有量の値ともよく一致した結果が得られた。しかし、この条件で蒸留を行うと、蒸留管内の水の沸騰に伴い大量の蒸気が発生して土壤は押し上げられ、蒸留管からさらに内管（細管）を上昇して、受器に入ってしまうという問題が生じた。留出液に土壤が混入するトラブルが約20%の実験で起こった。そこで蒸留管をある程度大きくすることを考え、20MLと高さは同じであるが、外径が約2倍大きい80MLによる蒸留条件を検討した。80MLは、20MLよりも容量が4～5倍大きいので、土壤1.0 g及び水25 mLと公定法の1/10とし、加える試薬溶液量も1/10として加熱蒸留した結果を、図(1)-72及び図(1)-73に示す。



図(1)-72 80MLミニ蒸留によるシアニ化水素発生量の時間変化

ローム土：1.0 g、水：25 mL



図(1)-73 80MLミニ蒸留によるシアニ化水素発生量の時間変化

黒ぼく土：1.0 g、水：25 mL

黒ぼく土では、留出液中のCN⁻量が最大一定となるのに約50分間を要した。80MLでは土壤及び蒸留液量が多いので、20MLでの加熱時間よりも長くしないと、シアニ化水素の留出が不十分であると推測された。沸騰に伴う土壤の細管への上昇はなくなったが、長時間加熱しなくてはならない。加熱時間短縮のためには、ヒーター温度を従来の150℃より高くする必要があると考えた。ヒーター温度を180℃に設定して、黒ぼく土での加熱時間と留出液中のCN⁻量との関係を調べて再検討した結果、加熱時間を40分間に短縮することができた。

また、土壤の上昇の高さは土壤試料中のシアニ濃度が高いと起こりやすいことが示唆され、細管の上までの高さが約25 cmの20MLより高い34 cmの20ML-Tを用いれば、CN⁻として約10 µgを含む土壤試料液の蒸留時の土壤の上昇に耐えられると推定できた。そこで、土壤含有量試験への適用性を確認するために、ローム土を用いて、3種類のミニ蒸留ユニット、20ML、20ML-T及び80MLによる添加回収実験を行った結果を表(1)-23に示す。いずれの蒸留ユニットの場合でも、95～104%の良好な回収率が得られた。

表(1)-23 土壤含有量試験における添加回収実験

蒸留管 (加熱時間)	固液比 (土壤：水)	KCN 添加量 (CN ⁻ µg)	CN ⁻ 定量値 (µg)	CN ⁻ 回収率 (%)
20ML (30 分間)	0.2 g : 5 mL	0.0	0.12	—
		5.0	5.32	104
		10	土壤混入	—
20ML-T (30 分間)	0.2 g : 5 mL	0.0	0.12	—
		5.0	5.16	101
		7.0	7.24	102
		8.0	8.20	101
		10	10.05	99.3
80ML (40 分間)	1.0 g : 25 mL	0.0	0.54	—
		7.0	7.42	98.3
		10	10.04	95.0

ミニ蒸留ユニットによる蒸留法は、公定法に比べて簡便であり、シアン化合物の土壌含有量試験に適用可能であると考えられる。土壌混入のリスクのある20MLを除き、20ML-Tと80MLを比較すると、80MLは蒸留管が大きい分、20ML-Tより使用する試料・試薬液量、廃棄液量も多くなり、消費エネルギーも大きく、時間もかかる。しかし、20ML-Tでは、土壌0.2 g中のCN量が概ね10 µg以下、すなわち土壌含有量試験値が土壌含有量基準（50 mg/kg）以下の土壌であれば土壌の受器への混入を防げて、土壌試料液の蒸留が可能であることが分かったが、基準超過のシアン汚染土壌には十分対応できていない。また、シアン化合物が不均質に存在すると考えられる土壌をそのまま蒸留に用いる含有量試験では、土壌試料を多くはかりとることによって、試験値のバラツキを小さくできると考えられるので、土壌試料量の多い80MLミニ蒸留ユニットが適切である。そこで、さらに80MLミニ蒸留-FIA法による土壌含有量試験を、調製汚染土壌を用いて行った。結果を表(1)-24に示す。ローム土、黒ぼく土の4回の繰り返し測定でのRSDは約2%と小さく良好であった。以上の結果から、土壌含有量試験には80MLミニ蒸留ユニットが最適と判断した。

表(1)-24 80MLミニ蒸留-FIA法による土壌含有量試験

土壌試料	CN土壌含有量(mg/kg)	平均値(mg/kg)	RSD (%)
ローム土	0.90	0.92	2.4
	0.91		
	0.90		
	0.95		
黒ぼく土	6.12	6.05	1.9
	5.99		
	6.17		
	5.99		

以上のように、開発した空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットの特徴を公定法の蒸留方法とを比較して表(1)-25に示す。本装置と方法は、冷却水が不要で、何処でも使用できることのほかに、大幅な省スペース、省エネルギー、試薬量と廃液量の削減などができる優れたものといえる。

表(1)-25 本研究で開発した空冷式シアン用ミニ蒸留ユニットの公定法との特徴比較

	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		水冷式冷却管	
設置面積	16cm×27cm 1試料あたり 1/30	16cm×27cm 1試料あたり 1/15	幅約60cm×奥行約30cm	
加熱器 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	0.5~1 g	50 mL	5~10 g
蒸留液量	5 mL	25 mL	250 mL	250 mL
試薬液量 (廃液量)	1試料あたり 1/50 (1/80)	1試料あたり 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 (約1/2)	50分 (約2/3)	30~50分	70~100分

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究によって、科学技術的に以下のような新しい知見が得られている。

- ① 多様な作用をもつ土壌に対する様々な無機汚染物質及び分析妨害物質の吸着・脱離現象と物質移動現象が科学的に解明された。
- ② 汚染土壌中に存在する様々な鉛の形態とその変化が明らかにされた。
- ③ 吸光光度法の新しい様々なFIA(流れ分析)法が開発され、土壌試験液への適用性が確認された。

(2) 環境政策への貢献

極めて多数ある無機物質による汚染地の調査や対策を推進するために不可欠な実用的な「迅速・低コスト分析技術」として、誰でも容易に使用できる高感度の低コストフローインジェクションアナライザーが開発された。また、従来法より消費電力や設置場所が1/10以下になる蒸留装置が開発された。これらの成果を行政が認定して活用すれば、土壌汚染対策法に基づく調査と対策の促進に大きく貢献するものと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Yuyu Liu^{1,2,*}, Takeshi Kobayashi¹, Takashi Kameya¹, Yukari Takahashi¹, Yuko Ohashi¹: *Advanced Materials Research*, Vols. 287-290 (2011) pp 2822-2825, "Simulation of adsorption equilibrium of heavy metal cations on soils in circumneutral aqueous solution: influences of solution pH and dissolved humus substances."
- 2) 尾崎成子、中村栄子: *J. Flow Injection Anal.*, 28 (1), 17-22 (2011)
「4-ピリジンカルボン酸 - 1,3ジメチルバルビツール酸発色を用いる簡易型三流路フローインジェクション分析によるシアン化物イオンの定量」
- 3) 大崎真理子, 辰巳美紀, 尾崎成子, 中村栄子: フッ化物イオン添加のアルフッソン溶液を用いるフッ化物イオンの高感度FIA法, *J. Flow Injection Anal.*, 29 (1), 受理 (2012).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 小林剛: 環境科学会誌、23(1), pp.54-56 (2010)
環境科学会奨励賞受賞総説「有害化学物質の土壌汚染の評価及び自主管理に関する研究と今後の課題」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 環境科学会奨励賞受賞講演、小林剛：環境科学会2009年会講演要旨集、pp.64-65 (2009)
「有害化学物質の土壤汚染の評価及び自主管理に関する研究」
- 2) 加藤友子、中村栄子：日本工業用水協会第45回研究発表会講演要旨集、pp.85-86 (2010)
「小型蒸留器を用いた蒸留前処理 - FIA法によるシアン化物イオンの定量」
- 3) 尾崎成子、中村栄子：第71回分析化学討論会講演要旨集、p.98 (2010)「4-ピリジンカルボン酸-1,3ジメチルバルビツール酸発色三流路型FIAを用いたシアン化物イオンの定量」
- 4) 小林剛、劉予宇、浦野紘平：第16回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.26-29 (2010)「カドミウムや鉛等の重金属類の土壤からの溶出速度」
- 5) 劉予宇、小林剛、浦野真弥、浦野紘平：第16回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.562-565 (2010)「カドミウム及び鉛の土壤中での吸着・脱離平衡の測定と解析」
- 6) 尾崎成子、中村栄子：日本分析化学会第59年会講演要旨集、p.19 (2010)「小型蒸留器での蒸留 - FIA法による土壤中シアン化合物の迅速定量」
- 7) 小林剛、劉予宇、佐藤全倫：第13回日本水環境学会シンポジウム講演集、p.291 (2010)「原位置浄化のための重金属等土壤汚染の迅速分析技術」
- 8) 松木有香、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、pp.75-76 (2011)「小型蒸留ユニット-FIA法による土壤中のシアン化合物の定量」
- 9) 大崎真理子、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、pp.79-80 (2011)「アリザリンコンプレキソン発色-FIA法によるフッ化物イオンの定量」
- 10) 高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、浦野真弥、浦野紘平：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、p.149-152 (2011)「土壤への六価クロム、ホウ素及びヒ素の平衡吸着量の解析」
- 11) 小林剛、劉予宇、高橋ゆかり、佐藤全倫、浦野真弥、浦野紘平：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、p.396-398 (2011)「鉛等の土壤への吸着・脱離機構の解析」
- 12) 高橋ゆかり、伊藤美恵子、小林剛、浦野真弥、浦野紘平：第20回環境化学討論会講演要旨集、p.364-365 (2011)「低コストフローインジェクションアナライザーによる土壤溶出液中のPb(II)分析」
- 13) 高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、久保寺良光、浦野紘平：第46回水環境学会年会講演要旨集、p.195 (2012)「土壤への有害アニオンの平衡吸着量の測定解析」
- 14) Shigeko Ozaki, Eiko Nakamura : ICAS2011/AbstractsPDF/Poster Session/S16/24P167.pdf in Abstract USB of IUPAC International Congress on Analytical Science (ICAS) 2011.
“Distillation using miniature apparatus for FIA of cyanide in soils,”
- 15) 松木有香、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、p.75-76 (2011)
「小型蒸留ユニット-FIA法による土壤中のシアン化合物の定量」
- 16) 大崎真理子、中村栄子：日本工業用水協会第46回研究発表会講演要旨、p.79-80 (2011)
「アリザリンコンプレキソン発色-FIA法によるフッ化物イオンの定量」
- 17) 尾崎成子、中村栄子：第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、p.42 (2011)「ミニ蒸留ユニットを用いた蒸留によるシアンの土壤含有量試験」
- 18) 大崎真理子、尾崎成子、庄司貴、辰巳美紀、中村栄子：日本分析化学会第60年会講演要旨集、p.161 (2011)「ランタン-アリザリンコンプレキソン発色-簡易型二流路FIAによるフッ化物イオ

ンの迅速・高感度定量」

- 19) 辰巳美紀、尾崎成子、中村栄子：日本分析化学会第60年会講演要旨集、p.168 (2011)「ジフェニルカルバジド発色ー簡易型二流路FIAによる土壌中のクロム(VI)の定量」
- 20) 尾崎成子、辰巳美紀、中村栄子：日本工業用水協会第47回研究発表会講演要旨集、p.94-95 (2012)「FIA法によるクロム(VI)の定量-JIS K 01070の検討」
- 21) 辰巳美紀、尾崎成子、中村栄子：日本工業用水協会第47回研究発表会講演要旨集、p.96-97 (2012)「FIA法によるフッ素の定量-JIS K 01070の検討」
- 22) 久保寺良光、高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、浦野紘平：第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2012年6月発表、要旨提出済み)「モデル汚染土壌を用いた環境雰囲気による鉛の存在形態変化の測定・解析」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 環境庁告示第46号、付表 (平成3年)
- 2) 環境省告示第19号 (平成15年)
- 3) 環境省 水・大気環境局、平成22年度 土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果 (2012)
- 4) 亀屋隆志、大橋優子、小林剛、浦野紘平、金属汚染予測のための各種土壌における高濃度範囲の金属カチオン交換量の解析、土木学会誌、Vol.776/VII-33, pp.29-37 (2004)
- 5) 亀屋隆志、大橋優子、小林剛、汚染土壌中の鉛の含有量と溶出量の関係とpH影響、環境工学研究論文集、46, pp.299-305(2009).
- 6) 大橋優子、亀屋隆志、小林剛：土壌及び地下水汚染金属アニオンの各種土壌での吸着保持量及び金属アニオンの影響、水環境学会誌、31,(9), pp.533-539 (2008)
- 7) A. Tessier, P.G.C. Campbell, and M. Bisson: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals., Analytical Chemistry, 51, pp.844-851 (1979)
- 8) 日本工業規格、工場排水試験方法 JIS K 0102 (2008)
- 9) 日本工業規格、流れ分析法による水質試験方法 JIS K 0170 (2011)
- 10) 和田信一郎：土壌中における重金属類の動態、地球環境、Vol.15,No.1 pp.15-21 (2010)
- 11) ISO14403: Water quality-Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (2002)

(2) 迅速な水溶出/酸抽出方法と簡易前処理組み合わせ分光光度計の開発及び他の測定方法の調査・試験・評価に関する研究

(有) 環境資源システム総合研究所 研究第二部部長 浦野真弥

平成21～23年度累計予算額：32,808千円（うち、平成23年度予算額：11,068千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、操作が容易で、多くの無機汚染物質分析に適用可能性がある吸光光度法を中心に、適切な前処理方法を組み合わせた迅速・低コストな分析システムを開発・評価し、提案することを目的として、迅速な水溶出/酸抽出方法と簡易前処理を組み合わせたパックド試薬使用の検量線組込型分光光度計の開発及び実用可能性のある他の測定方法の調査・試験・評価を行った。

主な研究成果としては、60試料を同時に風乾できる高速風乾装置を試作し、性能を確認した。また、空冷式フッ素用ミニ蒸留ユニットを試作して土壤試験液の最適蒸留条件を決定し、従来法より、設置面積、エネルギー消費量、必要試薬量、廃液量を1/8～1/30にでき、装置価格も約1/3にできることを示した。さらに、多種多様な汚染土壤試料について溶出量/含有量試験での濃度の経時変化を調べ、40℃に初期加温すれば、大部分の場合、1時間でほぼ公定法と同じ値が得られ、迅速化できることを示した。また、パックド試薬使用・検量線組込型分光光度計に用いられる40種類のパックド試薬の情報を収集・整理した上で、16試薬、78組み合わせについて、分析感度と16土壤の試験液中の妨害性物質の影響を実測し、土壤の溶出量試験液や含有量試験液の分析への適用性を明らかにした。また、蛍光X線法、ボルタメントリー法、検知管法などの他の分析方法の特徴を明らかにした。

この他に、公定法でも、溶出量試験の室温によって±18%も変化すること、定められた6時間振とうでも溶出濃度が増え続ける場合があること、ろ過操作時に鉛が損失しやすいこと、シアンも保管や風乾時に損失しやすいこと等々の問題点があることを示し、改善方法を提案した。

[キーワード]

土壤汚染、迅速分析、蒸留ユニット、パックド試薬、吸光光度法

1. はじめに

土壤汚染対策法で規定されている環境庁告示第46号¹⁾及び環境省告示19号²⁾による土壤汚染の有無判定のための試験・分析方法（公定法）では、土壤の風乾で2日～3日、風乾以降の土壤調製（破碎、除礫、篩い分け）、検液調製（溶出、固液分離）で3時間～8時間以上、分析前処理及び分析で数時間、結果の取りまとめに1日などと土壤試料の採取から汚染有無を判断するまでに1週間以上を要する。そのため、人手及びコストがかかり、迅速な汚染概況の把握が困難となっている。このため汚染判断の迅速化方法がいくつか提案されてい汚染であり、37件がVOC類と重金属等による複合汚染であったことが示されており、超過事例全体の77%が重金属等による汚染であったことが示されている。

すなわち、土壤汚染対策法第二種特定有害物質である無機汚染物質による土壤汚染地が極めて多

数存在するが、汚染実態や浄化状況を把握するために用いられる現在の試験・分析方法（公定法）では、非常に多くの時間とコストを要するため、土壤汚染対策が十分進まない状況にある。このため、調査や対策を大幅に促進できる本格的な「迅速・低コストな試験・分析システムの開発」と普及が強く求められている。

本研究は、このような背景から、環境省土壤環境課の要望で公募された研究であることを踏まえ、学術論文の発表数よりも実用性を重視して進めたので、その成果を行政が認定して活用することが望まれる。

るが、技術保有者が個別に事例を提供している事例が多く、本格的な研究開発は行われていない。

一方、環境省から毎年公表されている土壤汚染対策法施行以降の土壤調査の事例³⁾をみると、平成22年度までの特定有害物質別の要措置区域等指定件数710件のうち、512件が重金属等による

2. 研究開発目的

本研究全体では、超過事例が多い鉛、フッ素、六価クロム、ヒ素、これらに次いで汚染事例が多いホウ素やとシアン、及び土壤汚染対策法の汚染事例数は少ないが、農用地等では古くから問題になっているカドミウムを対象に、土壤からの無機汚染物質の水溶出/酸抽出特性を明らかにし、それらを基にした迅速な水溶出/酸抽出方法（溶出量試験/含有量試験方法）を開発し、また、適用範囲が比較的広い吸光光度法の感度や精度を向上させ、迅速化・低コスト化できる技術を開発するとともに、実用可能性のある他の技術の長所と短所を調査・試験・評価して、各汚染物質について実用可能な迅速・低コスト分析システムを提供することを目的としている。このうち、本サブテーマ(2)では、汚染判定試験において、長時間を要する風乾を高速で行うための装置の開発、6時間振とうと前後操作で必ず残業を要する溶出量試験、並びに含有量試験を迅速化する方法、精製・濃縮や蒸留等の分析前処理を低コストで迅速に行える装置と方法の開発を行い、また、試薬の調製や検量線の作成を行わずに簡易・迅速に分析できるパックド試薬使用・検量線組込型分光光度計による定量分析の適用範囲を拡大する方法を開発することを目的とした。

さらに、採用審査の際に求められた事項として、上記の研究によって明らかになった公定法の問題点を提示し、改善方法を提案することも目的とした。

3. 研究開発方法

本サブテーマ(2)は、a.迅速な水溶出/酸抽出方法の開発、b.簡易前処理組み合わせ吸光光度計の開発、c.実用可能性のある他の測定方法の調査・試験・評価に大別される。それぞれの具体的な研究開発方法は以下の通りである。

(1) 高速風乾装置の研究開発方法

1) 温度の溶出濃度への影響の確認

土壤の迅速な乾燥方法の検討では、まず、各種の実汚染土壤及び調整土壤を一定温度環境で乾燥時間を変化させた公定法に準じた溶出量試験を行い、温度による溶出量の変化を調べた。ただし、湿潤土壤については、予め含水率を測定して、乾重当たりで液固比10となるよう溶媒を加えて溶出量試験を実施した。そのため、風乾土壤と乾重量との違いから、10%程の溶出濃度の誤差を含むと考えられる。温度については公定法相当の20℃のほか、50℃、80℃の3温度とし、湿潤状

態の土壌を対照とした。なお、恒温槽で温度管理したため低湿度となっている。

汚染土壌の調製は、まず風乾により土壌含水率を10%以下に下げ、調製目標量の汚染物質を含む土壌とほぼ同重量の水溶液を加え、含浸させた。これを数日間常温で放置して試験目的に見合った含水率まで低下させてポリ瓶等に保管して、少なくとも調整後1か月以上経過してから試験に供した。ただし、シアン汚染土壌については、保管時の損失が著しいことから用事調製とした。土壌試料の調製濃度及び調製時期を表(2)-1～表(2)-3に示す。これらの調製汚染土壌については、以降の溶出影響因子の比較試験等にも使用した。

溶質試験液は、汚染元素であるPb、Cd、F、B、Asのほかに、分析妨害となるFe、Al、Mn、Si、Ca、Mg、フミン質の指標としての260nm吸光度を、ICP/MS（Perkin Elmer製ELAN DRC-e型）または吸光光度計（Shimadzu UV-1240型）により定量した。

表(2)-1 調製汚染土壌リスト1

汚染物質	Pb					Cd	
	黒ボク①	黒ボク③	黒ボク⑥	関東ローム土①	関東ローム土①	黒ボク①	関東ローム土①
調製負荷濃度 (mg/kg-dry)	83	326	実汚染	646	1801	345	319
調製/採取年月	2005.4	2009.12	2010.5	2005.4	2010.2	2005.5	2005.9

表(2)-2 調製汚染土壌リスト2

汚染物質	As			Cr(VI)	F		B	
	黒ボク①	黒ボク②	関東ローム土①	関東ローム土①	黒ボク③	関東ローム土①	黒ボク③	関東ローム土①
調製負荷濃度 (mg/kg-dry)	320	82	772	1003	1118	1168	217	227
調製/採取年月	2005.4	2005.4	2005.4	2005.9	2010.2	2010.2	2010.2	2010.2

表(2)-3 調製汚染土壌リスト3

土壌試料	黒ボク③	黒ボク③	黒ボク③	関東ローム土①	関東ローム土①
調製負荷濃度 (mg/kg-dry)	235	504	500	248	500
調製/採取年月	2010.2	2010.3	2011.5	2010.2	2011.5

2) 高速風乾装置の試作と性能評価

土壌汚染対策法においては、風乾方法について明確な記述は存在せず、測定業者ごとに異なる環境で乾燥していることも考えられる。したがって、日常的にあり得る条件で高速化すればよい。土壌の乾燥では、湿度、乾燥のための熱（気化熱分）供給、土壌内部及び下層土壌からの水分移動を制御することが必要となる。そのため、除湿機による低湿度環境の構築、風による土壌表面湿潤空気の移動及び気化熱供給、土壌量及び容器の工夫による湿潤土壌の厚さ制御などによって、乾燥を促進することを検討した。ただし、1)の研究で、一部汚染項目については、溶出濃度に

対する乾燥温度の影響があったため、夏の室温としてあり得る30℃を上限として考えた。試作した装置は除湿機、乾燥棚、空気循環部から構成し、装置下部の除湿機により室内空気を乾燥し、十分な風量で循環通気して除湿する方法とした。また、設計目標としては、含水率45%の土壌250g程度ずつ60試料（初期水分量として6,750g）を同時に約12時間で含水率15%未満（残存水分量として1,456g）まで風乾することを想定し、除去しなければならない水分量と目標乾燥時間から、除湿機を選定した。すなわち、30℃の湿度15%の空気を土壌乾燥棚に送って、湿度40%の空気が排出されるとすると、30℃の飽和水蒸気圧が31.8Torr=30.3g/m³であることから、最低必要な送気量は、 $(6,750 - 1,456) \times 24 / 12 \times \{30.3 \times (0.4 - 0.15)\} = 1398 \text{ m}^3/\text{d}$ となる。ただし、室温が低いと除湿能力が落ちること、土壌との接触状況によっては、排気の湿度が40%まで上がらない可能性があることから、十分な余裕をみて送気量約5m³/minの除湿機を1台使用することとした。

また、気化熱により土壌及び庫内の温度が低下することを防ぐために30℃を上限として、土壌乾燥棚から離れた位置に設置したヘアドライヤーで加熱した空気を庫内に吹き込み気化熱を供給した。また、30℃以上にならないように、ドライヤーを温度センサーと連動させてオンオフ制御することとした。さらにサーキュレーターを使用して除湿空気が装置内の格段に効率的に流れるように乾燥空気の循環方法を工夫した。

この装置の除湿性能試験では、まず土質の異なる2土壌（黒ぼく土、ローム土）を霧吹きで含水率50%程度に調整した。この水分調製土壌250g程度（溶出量試験及び含有量試験各2回を行うことのできる量）を清浄なパルプ紙を敷いたステンレスメッシュボールの上に概ね均一の厚さになるように広げた。これを黒ぼく土について30個、ローム土について30個を用意し、5断の乾燥棚に各6個ずつ、合計12個交互に設置した。この状態で除湿機とドライヤーを作動させ、含水率の経時変化を測定した。

（2）迅速な溶出/酸抽出方法の研究開発方法

1）溶出/抽出挙動の予備的蓄積・整理

試験の迅速化を図る場合には、まず、通常の試験条件で対象元素がどのような溶出挙動（速度）を知ることが必要である。そこで、多数の汚染項目と土壌について、溶出挙動を把握するために、実汚染土壌及び1ヶ月以上の保管期間を取った調製汚染土壌に対して公定法に準じた溶出量試験と含有量試験を実施して、振とう時間までの溶出濃度の変化をICP/AES（HORIBA製JY138型）またはICP/MS、吸光光度計を用いて測定した。

2）既報にある迅速溶出/抽出方法の検証

既報に示されている迅速な試験方法で系統的に研究されている例は少ないが、環境省の「低コスト・低負荷型土壌汚染調査・対策技術検討調査及びダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査」対象技術の選定⁴⁾、東京都「土壌汚染調査（重金属等）の簡易で迅速な分析技術」の選定⁵⁾がある。これらの中で、溶出量試験や含有量試験の溶液調製方法の迅速化については、手や振とう機により公定法規定の6時間もしくは2時間よりも短時間の溶出を行う方法、超音波を照射して溶出させる方法、攪拌翼により攪拌する方法、自転と公転を同時に行う装置を使つての自公転脱泡法、加温酸溶出法などが提案されている。これらの迅速溶出方法に期待できる溶出促進効果としては、固液接触の改善や粒内拡散速度の向上、及び加温による粒内拡散速度の向上などが考えられる。しかし、系統的に研究が実施されていないため、効果の有無や程度については、不明である。そこで、本研究では、微細化、加温、超音波照射、脱気、塩類添加について、溶出濃度へ

の影響を実測で検証することとした。

a) 微細化の影響

微細化の影響は、ホウ素汚染黒ぼく土③及びホウ素汚染ローム土①を用いて、2 mm篩下の汚染土壌の20℃（恒温槽）を対照系として、2 mm篩下で40℃、0.4 mm篩下で20℃（恒温槽）での360分の振とう溶出量試験を実施して検証した。

b) 温度の平衡溶出濃度への影響

温度の平衡溶出量への影響は、ホウ素汚染黒ぼく土③、鉛汚染黒ぼく土③、鉛汚染ローム土②、カドミウム汚染ローム土①を用いて、恒温槽内で溶媒温度を20℃、40℃、60℃に維持した溶出量試験を実施し、溶出温度が速度及び平衡溶出濃度に及ぼす影響について検証した。

c) 温度の溶出速度への影響

温度の溶出速度への影響は、ホウ素汚染黒ぼく土③及び鉛汚染黒ぼく土③、鉛汚染ローム土①、カドミウム汚染ローム土①について各温度、各時間での土壌1kg当たりの溶出可能量（平衡濃度とその時間の溶出濃度の差）と溶出速度の関係を求めて検証した。

d) 平衡溶出濃度の可逆性確認

加温により溶出速度を促進させる場合、吸着と脱離の可逆性が濃度管理の上で重要となる。そこで、鉛汚染黒ぼく土③、鉛汚染ローム土②、六価クロム汚染ローム土①、ホウ素汚染黒ぼく土③-2について、恒温槽内で温度を20℃、40℃、60℃に維持して6時間振とう溶出量試験を行った後に、さらに20℃で24時間振とう溶出させて、可逆性を確認した。

e) 超音波照射の影響

超音波照射は、土壌の二次粒子を一次粒子に破碎することや混合を促進することで土壌粒子内からの測定対象物質の溶出を促進する可能性が考えられるので、公定法条件において短時間溶出率の低めであったホウ素汚染黒ぼく土③及びホウ素汚染ローム土①を用いて、槽面積約150cm²、槽容量約20L、発信周波数38kHz、出力930Wの装置で超音波照射15分、あるいは30分のみ、あるいは超音波照射後に振とう溶出した場合について、公定法条件での6時間までの溶出量を測定して効果を検証した。

f) 脱気の影響

乾燥した土壌の場合、土壌粒子の細孔内に空気が存在しているため溶媒が入りにくく、溶出が遅れる可能性がある。使用溶媒中で脱気を行うことにより、溶媒が速やかに土壌細孔内に浸透し、溶出を促進する可能性がある。試験ではホウ素汚染黒ぼく土③及びホウ素汚染ローム土①を用いて、土壌と溶媒を混合後に吸引ポンプを用いて減圧脱気（約0.2atm）を3分、あるいは15分行い、その後、振とう溶出を行い、公定法溶出濃度との比較を行い、その効果を検証した。

g) 塩類添加

土壌汚染対策法に基づく溶出量試験によって溶出する成分量は含有されている量のある割合であり、必ずしも全量は溶出しない。これらは蛍光X線分析による測定値や含有量試験値と洋室濃度との関係からも明らかである。すなわち、土壌溶出量試験で溶出する成分は比較的溶解性が高い化合物であり、そのうちのある割合がイオン交換による溶出となっている可能性が高い。そこで、イオン交換を促進するために多くの比色分析において妨害しないことを確認した2000mg-Cl/L（0.056M）塩化ナトリウム溶液でホウ素汚染ローム土①に対する溶出促進効果を検証した。

3) 初期加温による迅速な溶出量試験法の開発

上記の研究で温度を上げることにより平衡溶出濃度及び溶出速度が上昇することが明らかになり、360分以内に平衡に到達する土壌については、40℃では試験誤差範囲内で温度可逆性を示したので、加温により溶出を迅速化できる可能性がある。そこで、40℃及び50℃で試験を実施した。また、温調機付きの超音波洗浄機が市販されていることから、弱いながらも溶出促進効果が見られた超音波照射を併用した場合についても検討した。この加温の影響については、様々な汚染項目について確認するため、鉛汚染黒ぼく土③、カドミウム汚染黒ぼく土①、カドミウム汚染ローム土①、ヒ素汚染黒ぼく土①、ヒ素汚染ローム土①、六価クロム汚染ローム土①、シアン汚染黒ぼく土③、フッ素汚染ローム土①、鉛フッ素汚染黒ぼく土③、鉛汚染黒ぼく土⑥を用いた。溶出量試験は、公定法溶出量試験の比に準じて土壌試料5gと常温の溶媒50mLを混合した後、直ちに40℃±2℃、もしくは50℃±2℃に設定した超音波洗浄器内に容器を入れ、温浴中で15分間超音波照射を行った。15分経過後、直ちに容器を温浴槽から取り出し、20℃恒温槽内に設置した振とう器にセットして、振とう溶出量試験を開始し、振とう時間30分、60分、120分、360分をサンプリング時間として、振とう容器を取り出し、遠心分離後に0.45µmメンブレンフィルターでろ過を行い、検液とした。なお、溶出時間は、振とう開始時間を0とした。なお、シアンについては、測定の信頼度及び操作の安全性の観点から、加温による気相への移行についても、予備試験を実施して問題ないことを確認した。

4) 加温による迅速な含有量試験法の開発

含有量試験についても加温による迅速化を検討するため、ホウ素汚染黒ぼく土③、ホウ素汚染ローム土①、鉛汚染黒ぼく土③、鉛汚染ローム土①について、酸抽出量の変化を実測した。液固比や溶媒などは公定法の含有量試験に準拠して行ったが、試験スケールは1/2とした。

(3) 前処理組み合わせ分光光度計の開発

1) 市販パックド試薬の整理と評価

a) 全体像の把握

現在入手可能な市販のパックド試薬計7メーカー、6分析項目、40種類について、分析項目ごとに発色原理とメーカー数、含有成分、定量範囲、妨害情報、一分析当たりのコスト等の情報を収集・整理した。

b) 分析精度の確認

パックド試薬の分析精度については、各試薬の定量下限付近の標準液の繰り返し分析をメーカー指定の方法に準拠して実施し、調整濃度に対する表示値の正確性、変動から精度を確認した。ただし、一部の試薬では温度の規定が厳格に示されていたが、本研究の趣旨にそぐわないと判断して、常温で実験した。なお、全ての試薬について濃度が直読できる機器を揃えることは困難であったことから、検量線組み込み型吸光光度計（WTW製Spectroflex6600型、HACH製DR2400型）対応試薬以外では、汎用の吸光光度計（Shimadzu製UV-1240型）を用いて、複数濃度の標準液の測定から検量線を作成して濃度を算出した。

c) 妨害可能性のある共存物質の土壌試験液中濃度

吸光光度分析の際に共存物質が妨害影響を及ぼす場合があるが、妨害元素及び濃度については、メーカーから提示されている場合と、全く記載がない場合がある。また、妨害濃度が提示されていても、メーカーごとに妨害の判定基準や試験条件の設定が異なることが考えられ、土壌試験液の分析に、どの程度影響があるかは全く不明である。そこで、土壌試験液を対象とした吸光光度

分析における妨害影響を把握するため、まず土壤試験液中に含まれ、分析妨害をする可能性のある元素の濃度を測定した。

d) 妨害物影響と一次評価結果

妨害影響試験は、分析目的物質を含む標準液に妨害の可能性のある元素の混合標準を添加して、濃度応答を確認することによって行った。この添加する元素及び濃度の選定は、まず、溶出量試験液及び含有量試験液中の共存元素濃度（t分布95%上限濃度を利用）及び各試薬メーカーが提示している当該元素が共存しても妨害しない濃度との比を測定項目と試薬ごとに算出した。ただし、含有量試験は基準値の1/10程度が定量できる希釈倍率を設定して、その時の液中濃度で比を算出した。その条件下でメーカー提示の妨害しない濃度を超過して存在する元素、すなわち比が1を超える元素を妨害試験の対象元素とした。さらに、メーカー提示値の正確性に対する懸念や土壤試験液中の共存物質濃度が大きくなることも考慮して、この比が0.1以上となる元素についても、試験対象とした。試験濃度の設定は、試験対象とする共存元素の抽出で選定された妨害可能性のある元素について、土壤試験液中に存在する最大濃度（t分布95%確率）を参考に、切りの良い濃度で試験を実施し、影響が見られた場合にはさらに低濃度の応答を確認した。ただし、メーカーごとに定量下限や測定可能濃度範囲が異なるため、共存する元素ごとに同一の濃度を設定した。また、すべての市販試薬を試験することはできないため、有害物の使用状況や代替試薬の存在などに従って試験対象試薬を選別した6分析項目について、6試薬メーカー、15試薬の分析精度及び土壤中に共存する主要11共存元素の影響について試験を実施することとした。

2) 鉛とカドミウムの精製・濃縮方法の開発

a) 鉛とカドミウムの精製・濃縮の必要条件の推算と精製・濃縮用分子認識ゲル

妨害影響試験の結果から、共存物質濃度は共存しうる最大濃度とし、妨害影響の許容範囲を基準値の1/10とし、妨害影響は妨害物質濃度に比例すると仮定して溶出量試験液中の鉛あるいはカドミウムを市販パックド試薬で測定する際の妨害物質の目標除去率を計算した。

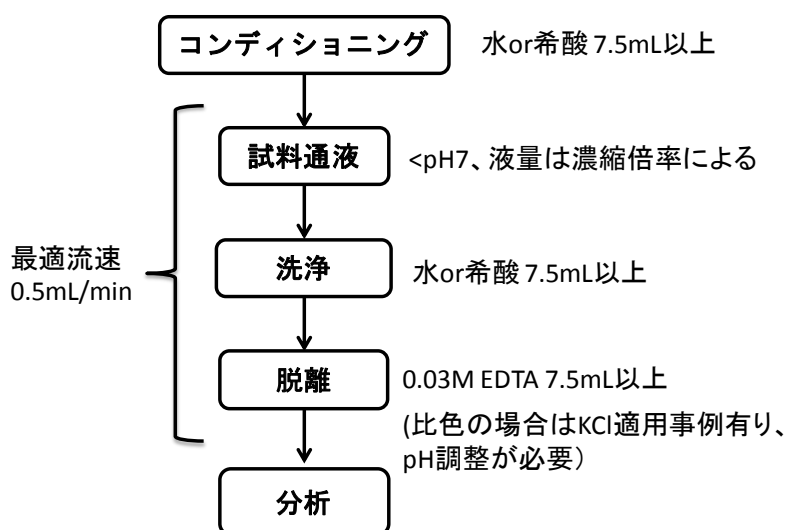
特に鉛及びカドミウムについては、溶出量試験において高い妨害物質除去率が求められると同時に濃縮が必要となることから、近年、開発された分子認識ゲルの適用を検討した。この分子認識ゲルは、クラウンエーテル様のサイズによる分離とキレート的な化学結合の相互作用により高選択性を持つとされる樹脂で、遷移金属用、鉛用、カドミウム用など各種販売されている。そこで土壤分析において妨害可能性のある元素を除去できると思われる遷移金属分離用の TE-05、TE-08、TE-11、鉛精製・濃縮用の Pb-1、Pb-02、カドミウム精製・濃縮用の Cd-01、フッ素精製・濃縮用の F-01、F-02 について性能や操作方法などの情報を整理したが、ここでは鉛及びカドミウム用樹脂について要点を表(2)-4 に示す。

これらについて、使用前のコンディショニング方法、試料液量、試料 pH、通液流速、脱離液組成、脱離流速、洗浄液組成、リサイクル方法などについて、最適化を図り、実試料への適用性、繰り返し使用の可能性を検討した。鉛用の分子認識ゲルによる精製のためのメーカー提示操作フローを図(2)-1 に示す。これは主に ICP/AES などの精密分析機器での濃縮分析を目的として開発されているため、吸光光度分析に適用するには試料液量、通水速度、脱離液組成など、そのままの操作では分析妨害及び操作時間の観点において問題がある。なお、以降の全ての試験で用いた混合標準の組成を表(2)-5 に示す。これらの混合標準は測定対象物質である鉛及びカドミウム濃度を溶出量基準値の5倍もしくは1/2として、主要共存物質濃度を土壤試験液中に存在する最大濃度

もしくは 1/5 に調製したものである。

表(2)-4 分子認識ゲルの性能

樹脂の種類	ジーエルサイエンス Pb-01	ジーエルサイエンス Pb-02	ジーエルサイエンス Cd-01
母体構造	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
官能基	—	—	—
見掛け密度 (g/mL)	0.4	0.4	0.4
粒径(μm)	150-250	150-250	150-250
総イオン交換容量 (mmol/g)	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.3
	0.20	0.22	0.21
通液可能pH範囲	<0-7	<0-7	2-9.5(sometimes down to pH1)
試料pH	特段の記載無し (<7)	特段の記載無し (<7)	1か2
通液量上限	回収目的の場合カラム容量の10%未満	回収目的の場合カラム容量の10%未満	回収目的の場合カラム容量の10%未満
脱離液	0.03M EDTA	0.03M EDTA	0.5M以上の酸
最低脱離液量(mL)	7.5mL	7.5mL	7.5mL
最適脱離流量(mL/g/min)	0.5	0.5	0.5
選択性	Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ K ⁺ も弱く結合する	Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ K ⁺ も弱く結合する	Cd ²⁺ (Pb ²⁺ も強く結合する) その他の元素もpHが高いと多少結合するが、アルカリ金属とアルカリ土類金属は結合しない。
価格[円/(1g/6mL 5本入)]	36,000	60,000	180,000



図(2)-1 メーカー提示の精製手順

表(2)-5 精製・濃縮実験に用いた混合標準の組成

	混合標準1 (mg/L)	混合標準2 (mg/L)	混合標準3 (mg/L)	混合標準4 (mg/L)
Pb	0.05	0.05	0.005	0.005
Cd	0.05	0.05	0.005	0.005
Mn	0.5	0.1	0.1	0.5
Zn	0.5	0.1	0.1	0.5
Ni	0.05	0.01	0.01	0.05
Fe	2	0.4	0.4	2
Al	2	0.4	0.4	2
Ca	50	10	10	50
Mg	10	2	2	10

b) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルのコンディショニング方法の検討

試料通液後のカートリッジ内に残留している成分を完全に追い出すために洗浄操作が行われるが、メーカー推奨の0.01N硝酸を用いていた場合、KClによる鉛脱離液pHが2~3となり、吸光度分析の際にpH調製が必要となる。そこでまず、効率化のためにNaClを洗浄液として通液して、鉛を洗浄時に溶脱させることなくカートリッジにイオン交換されている酸を一部追い出して脱離液のpHを調整なしにできる領域に維持できるかを検討した。試験は試料と同等のpH1(0.1N)に調製した硝酸を試料通液時と同量の50mL通液し、ついで洗浄液として0.01N硝酸、イオン交換水、0.01M、0.1M、1MのNaClをそれぞれ10mLから20mL通液した後、脱離液として3.3M KClを10mL通液して、そのpHを測定した。なお、通液はすべて自然流下とした。

c) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの吸着性能のpH依存性の検討

鉛を少なくとも溶出量基準の半分以下まで定量するためには、最も高感度の試薬でも5倍以上の濃縮が必要となる。また、同時に非常に高い割合で妨害物質を除去することが必要となるため、Pb-01及びPb-02に対して、混合標準2を用いてpHと鉛及び各種共存物質の吸着性を確認した。この際の操作手順は図(2)-1に示したメーカー提示の方法とした。通液試料及びリーク液中の元素濃度はICP/MSにより測定した。

d) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの吸着速度の最適化

土壌試験液を測定する際に妨害となる物質及び必要な除去率を求め、それらの物質が分析を妨害しない最適な通水pH(pH1)、鉛脱離に必要な脱離液(KCl)及び濃度(3M以上)、及び効率化のための洗浄方法(0.1M-NaCl)などを定めた。しかし、メーカー指定の自然流下による試料通液、洗浄、脱離では一検体の処理に1時間程度を要することから、土壌汚染測定試験全体の迅速性を損なうと考えられた。そこで、試料の通液速度を高め、操作時間を短縮することを検討した。試験は、0.05mg/L鉛標準を用いて、メーカー指定の自然流下(1~3mL/min)を約10~50mL/minの範囲で変化させてリークした鉛濃度を測定した。なお、通液はWaters Sep-pak コンセントレーターにより一定速度で行った。さらにカートリッジの性能差も考慮して、複数カートリッジを用いて繰り返し試験を実施した。

e) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの脱離性能の確認

鉛の濃縮脱離条件として、メーカーは 0.03M-EDTA を標準脱離液として提示している。しかし、これは脱離液を原子吸光光度計や ICP/AES、ICP/MS で測定することを想定したもので、吸光光度分析では発色妨害となる可能性が高い。そこで、0.03M の EDTA 溶液のほかに、吸光光度法への適用が報告⁶⁾されている 3.3M の KCl 溶液、2 価イオンとして 0.1M の CaCl₂ 溶液のそれぞれに鉛標準を添加して各社の試薬で分析した。なお、カルシウムについては、適用可能性が全く不明であったため、分析妨害しないことが確認されている濃度の 10 倍程度とした。

f) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの脱離溶媒及び脱離速度の最適化

脱離溶媒を 4M の KCl として、脱離速度を約 5ml/min~20ml/min に変化させて脱離速度の最適化を図った。0.05mg/L 鉛標準を用いて、安全を見て吸着の通水速度 20ml/min とし、各脱離速度での脱離率は、A 社製パックド試薬 (PAR 法) を用いた比色分析により確認した。

g) 土壌溶出液への適用

鉛混合標準等を用いた精製・濃縮条件の最適化試験により、土壌試験液の精製・濃縮比色分析のための条件が定められることから、複数の土壌溶出液に対して、この開発した精製・濃縮方法を適用して、A 社製パックド試薬による定量分析を行い、ICP/MS 測定値と比較した。

h) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの高有機物負荷の影響

カートリッジの繰り返し使用時に有機物によって性能劣化が生じないか確認するため、種々の黒ぼく土 (n=9) の溶出液中の溶存有機物(DOC)濃度を測定し、土壌試験液として想定される最大濃度を t 分布最大濃度 (95%) として把握した結果、平均濃度は 41mg/L で、標準偏差は 23mg/L、t 分布 95% 上限濃度は 84mg/L と求められた。そこで、土壌溶出液としてほぼ最大濃度と考えられる黒ぼく土⑥溶出液 (DOC 約 85mg/L) を Pb-01 カートリッジに通液し、リーク液中の UV260nm の吸光度を有機物指標として測定した。260nm の吸光度が入口濃度の 90% を越えた時点で、カートリッジがほぼ破過したとみなして、その後に鉛の標準溶液を用いた濃縮操作を行った。次いで、黒ぼく⑥溶出液に鉛を 10µg/L となるよう標準添加した試料の精製・濃縮を行い、鉛比色分析及び ICP/MS による共存物等の濃度測定を行った。

i) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの含有量試験液への適用と繰り返し耐久性の確認

本法で用いる分子認識ゲルカートリッジは高価であるため、コスト面から繰り返し利用することが前提となる。したがって、繰り返し利用する際に、次の試料測定の手続きとならないよう残留している成分を洗浄する必要がある。まずメーカーが原子吸光や ICP/AES 等の前処理に使う場合に推奨している脱離液 0.03M-EDTA 及び 0.1N 硝酸を検討したが、EDTA では錯体を形成する金属に対してのみ洗浄効果があり、元素ごとに幅があると考えられたことから使用しないこととした。硝酸については、分析妨害物質を効率よく洗浄できると考えられる濃度を 0.1 規定に定め、この 0.1N 硝酸によるリサイクル洗浄液中に含まれている金属濃度を分析して評価した。なお、含有量試験液については、基準値との関係から濃縮は不要となるため、予め 10 倍に希釈して等倍量となる条件で脱離を行った。

j) カドミウムの精製方法の開発

カドミウムについては、カドミウム吸着用ゲル Cd-01 を用いて、混合標準溶液を用いた吸着特性の pH 依存性、通水速度の最適化、脱離速度の最適化、洗浄方法の検討、使用溶媒での検量線の変化確認等を行って最適条件を定め、その条件で土壌試験液に適用性を確認した。

3) フッ素用簡易蒸留ユニットの研究開発方法

a) 市販多連蒸留器の性能試験・評価

本研究の妨害影響試験結果でも示されているように、フッ素は土壤試験液中で鉄やアルミニウム、有機物などと結合し、吸光光度法などで全量を測定できない恐れがあるため、公定法試験では、水蒸気蒸留を行った後に吸光光度分析を行うこととされている。しかし、これらの公定法の水蒸気蒸留装置は大掛かりで、一度に複数の蒸留を行う場合には場所を取るだけでなく、エネルギー消費も大きく、温度管理も難しく、使用器具によっては突沸が頻発するなど、安定した回収率を得ることが難しい。そこでまず、公定法よりも省スペースの市販の多連蒸留装置（三菱化学アナリテック社製）について、蒸留過程での温度変化を測定した後、標準溶液や土壤溶出液を用いて性能評価を行った。試験条件は、メーカー指定のヒーター温度195℃、試料量15mL、リン酸0.2mL添加、硫酸8mL、水蒸気用水50mL、送気量100mL/min、吸収液0.5M水酸化ナトリウム5mLとして、30分から40分程度水蒸気蒸留を行った。

b) フッ素用ミニ蒸留ユニットの開発

サブテーマ(1)で開発したシアン用のミニ蒸留ユニットをベースに、新たに水蒸気発生用ガラス容器とそれに適合するブロックヒーターを設計、試作した。試作した蒸留装置を用いて、ヒーター設定温度、試料量、硫酸液量、送気量、吸収液アルカリ濃度、吸収液量、蒸留時間等のフッ素回収率への影響を調査し、装置の改良を行い、最適条件を定めた。また、水蒸気発生量、試料液の温度、吸収液の温度なども測定して蒸留状態の把握に努めた。さらに蒸留過程で、条件によってはフッ素の揮散ロスやガラス器具の腐食が起り、回収率の低下が起きることが明らかになったため、この点を確認しながら開発を進めた。

4. 結果及び考察

(1) 高速風乾装置の研究開発方法

1) 温度の溶出濃度への影響の確認

温度による影響の試験結果を表(2)-6、表(2)-7に示す。鉛は温度が高いほど、溶出濃度が高くなり、風乾温度を高くしすぎることにはできないことが分かった。カドミウムは、温度による顕著な違いは見られなかった。ヒ素は、黒ぼく土では乾燥及び加温による溶出量の増加傾向が見られたが、ローム土では影響は見られず、溶出傾向に違いが認められた。六価クロム、フッ素及びホウ素は、温度及び乾燥時間で溶出濃度に全く変化が見られなかった。なお、これらの表に記載していない汚染元素は定量下限未満であった。

その他の共存物質の挙動の例を表(2)-8に示す。全体的に温度が上がるほど、また時間が長くなるほどケイ素や鉄、マンガンなど土壤構成成分の溶出量が増加する傾向が見られたが、この傾向は黒ぼく土で顕著であり、ローム土では、全体的に溶出濃度が低く、温度影響は小さかった。これは黒ぼく土では、加熱により高分子有機物の溶出濃度が増加していることが関与していると推察される。これはフミン酸等の二重結合や環状骨格を持つ有機物濃度の指標としてしばしば用いられる260nm吸光度の変化で確認された。すなわち、加熱による有機物の溶出に伴う土壤粒子の崩壊・構成成分の溶出量増加、あるいは有機物に保持されている土壤構成成分の溶出増加が起きたと考えられる⁶⁾。

表(2)-6 溶出濃度への乾燥温度及び乾燥時間の影響1

乾燥温度(°C)	鉛カドミウム汚染黒ボク土③				鉛カドミウム汚染ローム土①				六価クロム汚染ローム土①		
	乾燥時間(h)	含水率(%)	Pb(mg/L)	Cd(mg/L)	乾燥時間(h)	含水率(%)	Pb(ug/L)	Cd(mg/L)	乾燥時間(h)	含水率(%)	Cr(VI)(mg/L)
乾燥なし湿潤	0	34.2	0.0008	0.045	0	37.6	-	0.079	0	40.2	9.6
20	4	10.5	0.0008	0.044	4	20.3	-	0.063	4	18.8	8.5
	8	9.6	0.0011	0.049	8	13.1	-	0.070	8	11.2	9
	20	6.4	0.0010	0.049	20	12.2	-	0.069	20	11.7	9.2
50	4.5	7	0.0011	0.045	4.5	12.4	-	0.064	4.5	17.5	8.6
	9	4.2	0.0012	0.049	9	6.3	-	0.066	9	7.5	9.9
	22.5	5	0.0012	0.047	22.5	10	-	0.067	22.5	9.7	10.1
80	1.5	9.3	0.0023	0.046	1.5	17.8	-	0.064	1.5	21.1	8.3
	3	3.5	0.0023	0.050	3	5.8	-	0.066	3	5.9	10.3
	7.5	1.9	0.0021	0.049	7.5	2.7	-	0.067	7.5	2.4	9.6

表(2)-7 溶出濃度への乾燥温度及び乾燥時間の影響2

乾燥温度(°C)	フッ素ホウ素汚染黒ボク土③				フッ素ホウ素汚染ローム土①			ヒ素汚染黒ボク②			ヒ素汚染ローム①		
	乾燥時間(h)	含水率(%)	B(mg/L)	F(mg/L)	乾燥時間(h)	含水率(%)	F(mg/L)	乾燥時間(h)	含水率(%)	As(mg/L)	乾燥時間(h)	含水率(%)	As(mg/L)
乾燥なし湿潤	0	37.1	2.0	1.4	0	38.9	3.6	0	32.9	11.2	0	39.9	8.6
20	4	17	1.8	1.4	4	20.5	2.7	4.5	16.3	16.5	4.5	26.3	8.6
	8	9.5	2.1	1.4	8	12.3	4.3	9	7	20.9	9	13.3	10.1
	24	8.1	2.2	1.4	24	11	3.3	24	6.9	21.2	24	12.8	10.4
50	2.5	7	2.0	1.4	2.5	9.1	4.8	2.5	9.8	22.8	2.5	19.6	8.6
	9	5.4	1.8	0.7	9	8.2	3.9	9	4.8	22.6	9	7.5	9.8
	24	5	1.6	1.4	24	7.5	4.4	24	4.3	23.4	24	8.3	9.6
80	2	5.8	1.6	1.4	2	9.6	5.1	2	5.8	22.8	2	15	6.4
	4	2.9	1.5	1.3	4	1.9	1.8	4	2.8	35.7	4	4.9	8.3
	8	1.8	1.5	1.3	8	2	2.6	9	1.8	34.7	9	3.8	7.9

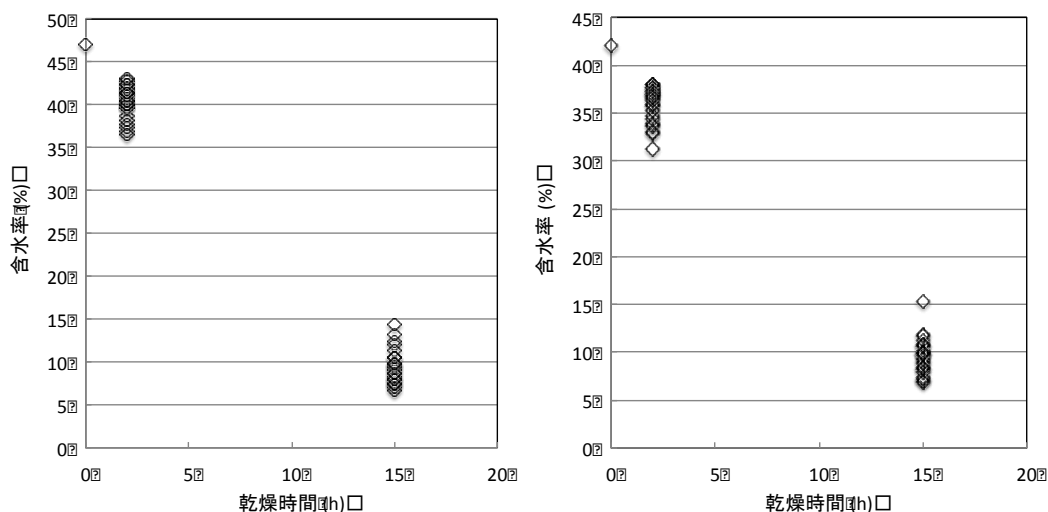
表(2)-8 共存物質の溶出濃度への温度及び乾燥時間の影響の例 (As黒ぼく②)

乾燥温度(°C)	乾燥時間(h)	含水率(%)	Fe(mg/L)	Al(mg/L)	Mn(mg/L)	Si(mg/L)	Ca(mg/L)	Mg(mg/L)	UV260nm
乾燥なし湿潤	0	32.9	0.91	1.23	0.017	5.3	1.3	0.37	0.665
20	4.5	16.3	2.19	3.50	0.052	6.6	1.6	0.40	0.8
	9	7	2.34	3.89	0.060	5.7	1.3	0.33	0.846
	24	6.9	1.81	3.04	0.050	5.9	2.4	0.55	0.949
50	2.5	9.8	2.11	3.61	0.060	5.9	1.4	0.41	0.962
	9	4.8	2.07	3.57	0.065	4.9	1.2	0.32	1.082
	24	4.3	1.85	3.32	0.058	6.9	2.2	0.54	1.06
80	2	5.8	1.80	3.09	0.057	7.9	1.7	0.44	0.986
	4	2.8	2.35	3.94	0.059	7.7	3.8	0.60	1.042
	9	1.8	2.20	3.79	0.058	10.6	4.2	0.78	1.146

2) 高速風乾装置の性能評価

温度を約30℃に保ち、除湿機を使って湿度を約15%とした空気を強制循環できる試作装置によって黒ぼく土30試料及びローム土30試料を同時に風乾した場合の含水率変化の例を図(2)-2に示す。いずれの土壌についても初期含水率47%から2時間で30%から40%程度となり、その後は直線的に含水率が低下して15時間後には6%から15%程度となり、土質による違いはほとんど見られなかった。また、乾燥棚の上下方向で特に含水率の減少傾向に差は見られなかったが、装置に設置した際の湿潤土壌の厚みや庫内での空気の風量の違い等が影響して、各時間での含水率には±5%弱の幅は見られた。しかし、いずれも12時間程度で含水率は約15%となった。

本試験装置はあくまで実験的な試作機であるが、この様に約30℃の乾燥空気の循環と風の流れを利用することで、終業時間までに乾燥装置に投入すれば、翌朝、始業時には60試料を風乾状態とすることができることが示された。従来、2日から3日を要し、土質によっても乾燥時間が異なるために測定管理がしにくいという問題もあった土壌の風乾を確実に約12時間で行えるため、土壌汚染調査の迅速化に大きく寄与することができる。この方法は、自然にあり得る温度と湿度での高速化であり、公定法の範囲であるので、広く実用されることが望まれる。



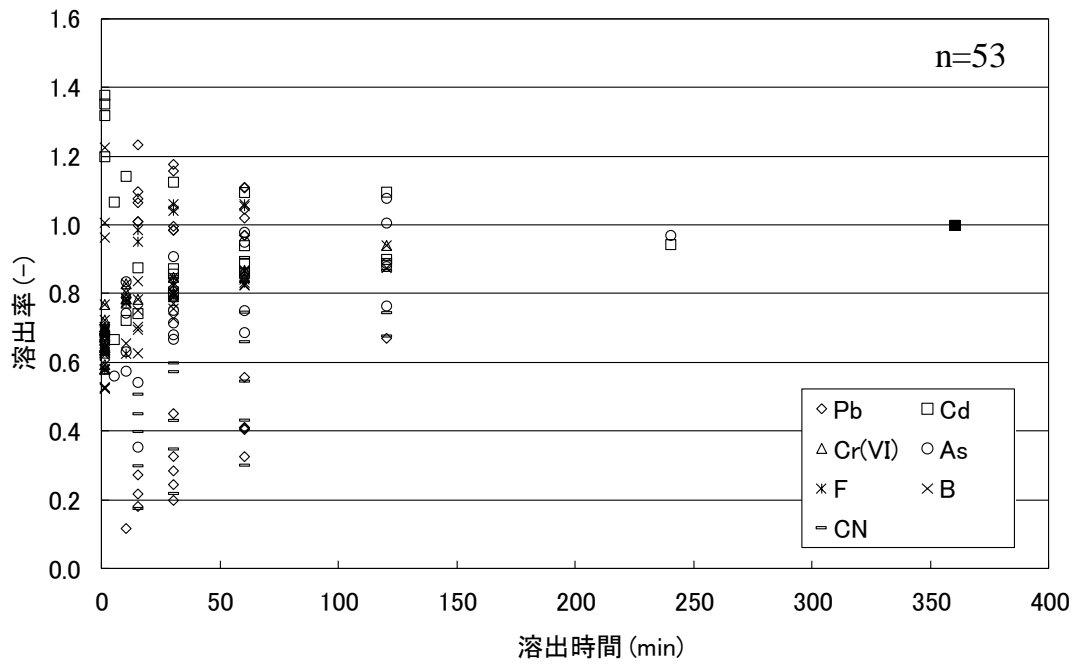
図(2)-2 風乾装置での含水率変化 (左：黒ぼく土、右：ローム土)

(2) 迅速な溶出/酸抽出方法の開発

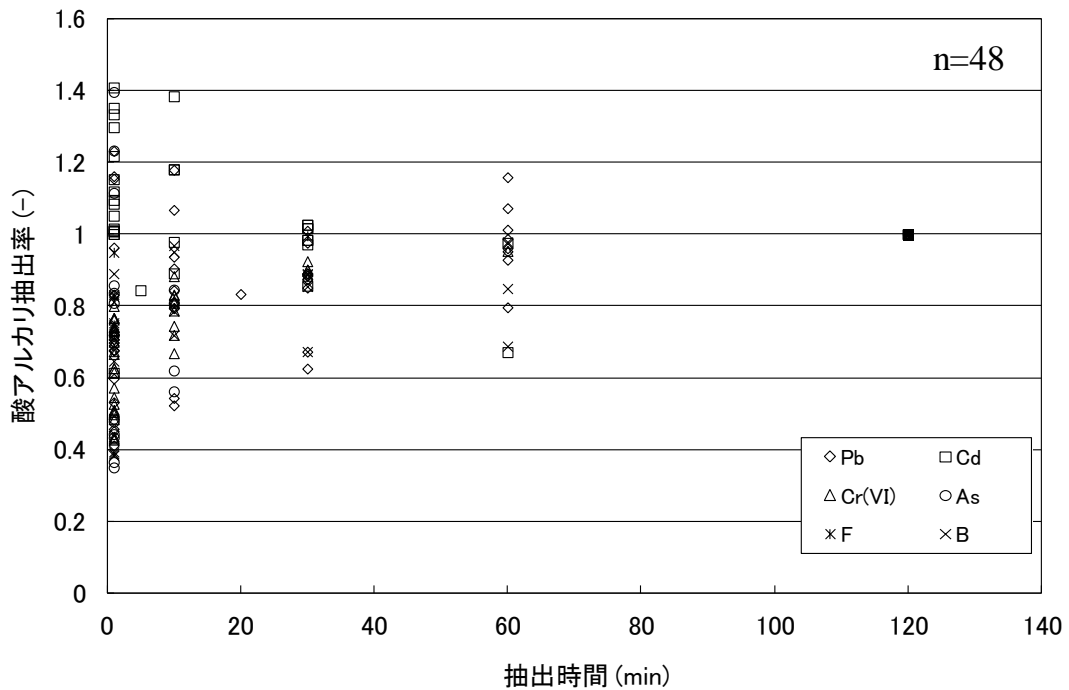
1) 溶出/抽出挙動の蓄積・整理

各種汚染土壌からの有害金属等の溶出量試験での挙動を図(2)-3に示す。鉛とシアンの一部の試料で溶出挙動が異なっているが、ほとんどの試料は60分で最終360分(6時間)値の概ね70~110%の範囲に収まっていることが分かった。

また、各種汚染土壌からの有害金属等の含有量試験での挙動を図(2)-4に示す。項目によって挙動に差が認められ、カドミウムやフッ素は比較的短時間で最終値(120分値)と同等、もしくはそれを越える濃度が検出されることが多かった。その他の元素については、60分で最終120分(2時間)値の概ね80~120%程度になっていることが分かった。



図(2)-3 各種汚染項目の溶出量試験時の挙動例1

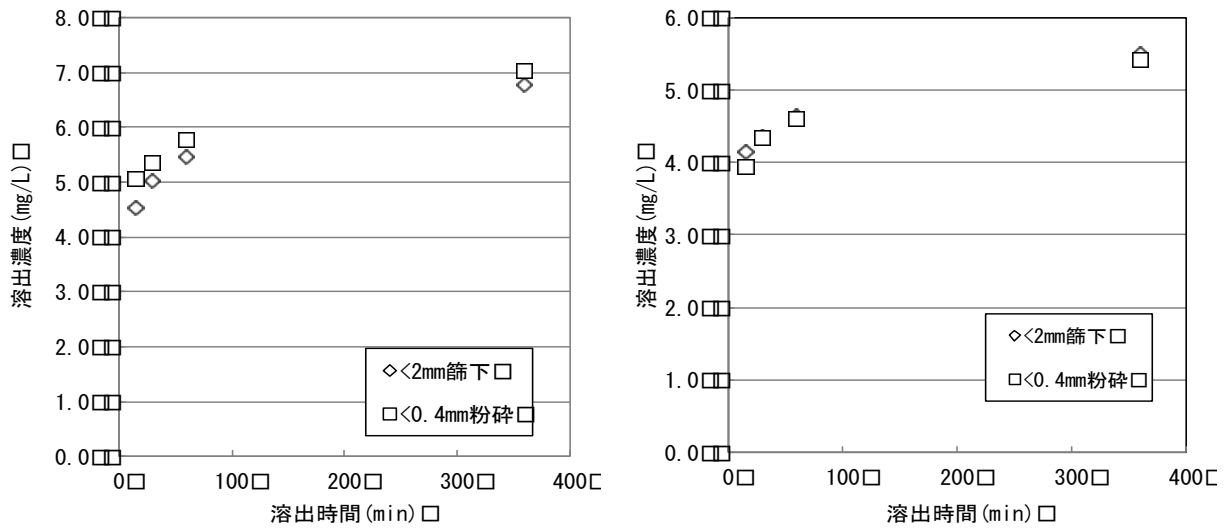


図(2)-4 各種汚染項目の含有量試験時の挙動例2

2) 既報にある迅速溶出方法の検証

a) 微細化の影響

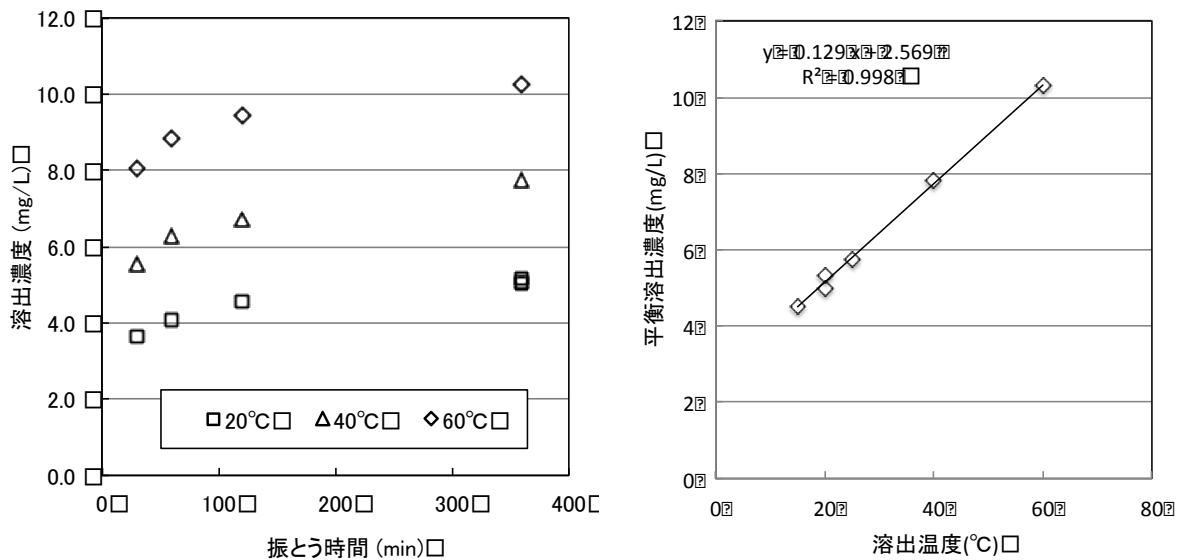
微細化の影響を検証した結果を図(2)-5に示す。土壤によらず、微細化による溶出濃度への影響はほとんど見られなかった。



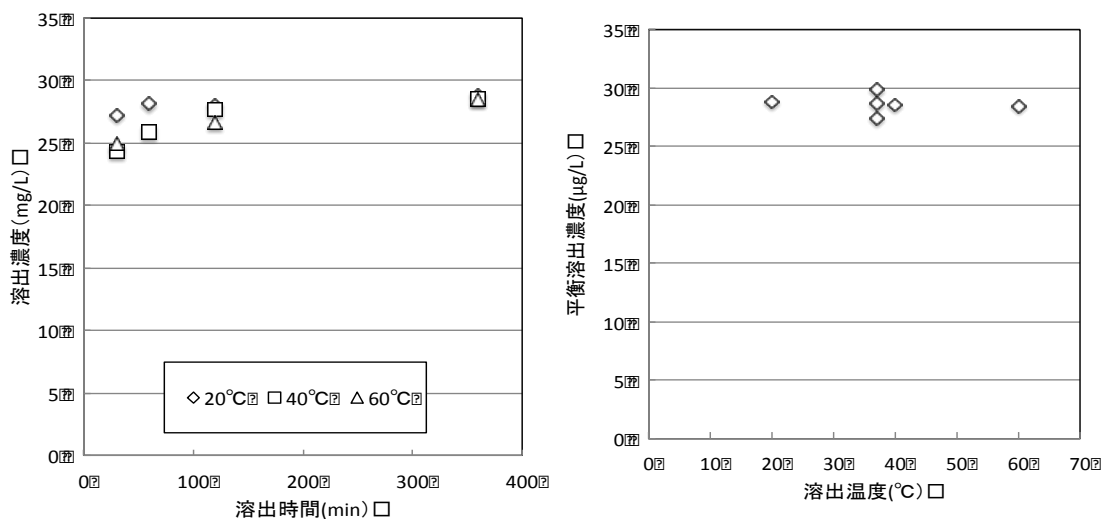
図(2-5) 微細化時の溶出濃度の変化 (左：ホウ素汚染黒ぼく土③、右：ホウ素汚染ローム土①)

b) 温度の平衡溶出濃度への影響

ホウ素汚染土壌またはカドミウム汚染土壌について温度の平衡溶出濃度への影響を検証した結果を図(2-6)と図(2-7)に示す。ホウ素は、15分までの溶出を除けば、温度によらずほぼ類似した濃度変化をとった。また、20℃における平衡溶出濃度については、3試験を平行して行ったがその変動係数は1.3%と非常に小さかった。平衡溶出濃度は温度と強い正の相関を示し、温度によって平衡溶出濃度が支配されていることが示された。また、鉛汚染黒ぼく土③及び鉛汚染ローム土①についても、同様の傾向を示した。



図(2-6) 各温度での溶出濃度時間変化 (左) と平衡溶出濃度 (右) (ホウ素汚染黒ぼく土③)



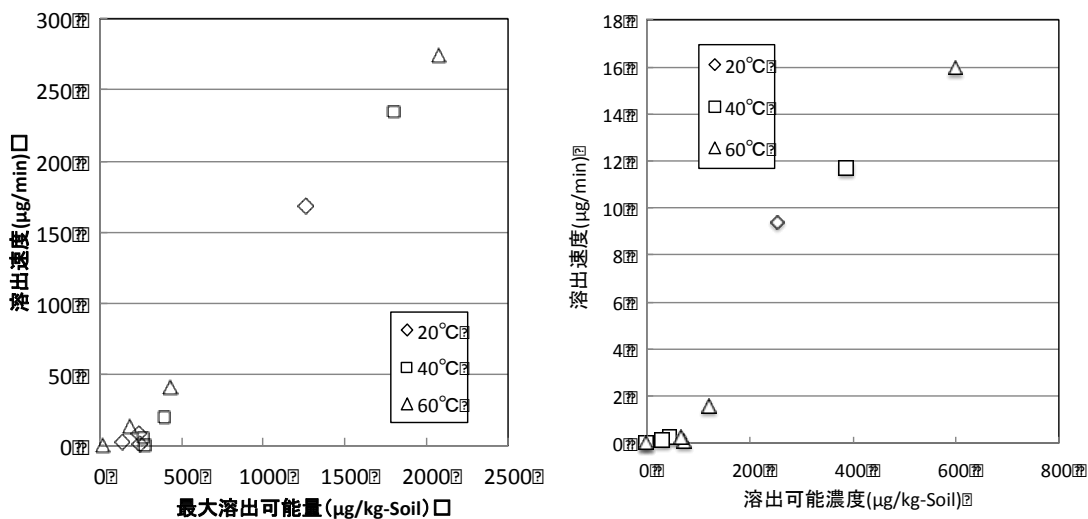
図(2)-7 各温度での溶出濃度時間変化 (左) と平衡溶出濃度 (右) (カドミウム汚染ローム土①)

カドミウムの溶出濃度の経時変化では温度による差はあまり見られず、ばらつきの範囲であった。また、平衡溶出濃度も3条件の温度で一致し、溶出温度と平衡濃度の関係も横ばいとなった。

それぞれの溶出濃度や溶出濃度の経時変化には違いが認められるが、カドミウム汚染ローム土①を除いて類似の傾向を示した。汚染物質は土壤中で水可溶態、酸化物態、炭酸態、不溶態など様々な形態で存在していると考えられるが、それぞれにある温度での溶解度は異なるため、温度の上昇によって溶解する形態、比率が変わるようであれば、直線で近似されないはずである。しかし、実際には高い温度依存性を示していることから、主に土壤中の特定形態の化合物が溶出量に関与しており、その物質の溶解度によって支配されていたと推定された。例えば、カドミウム汚染土壌の事例については、この可溶態の量が20°Cでの溶解度未満であり、温度依存性を示さなかったと推定された。

c) 温度の溶出速度への影響

ホウ素汚染黒ぼく土③及び鉛汚染黒ぼく土③の各温度、各時間の土壌1kg当たりの溶出可能量(平衡濃度とその時間の溶出濃度の差)と溶出速度の関係を図(2)-8に示す。



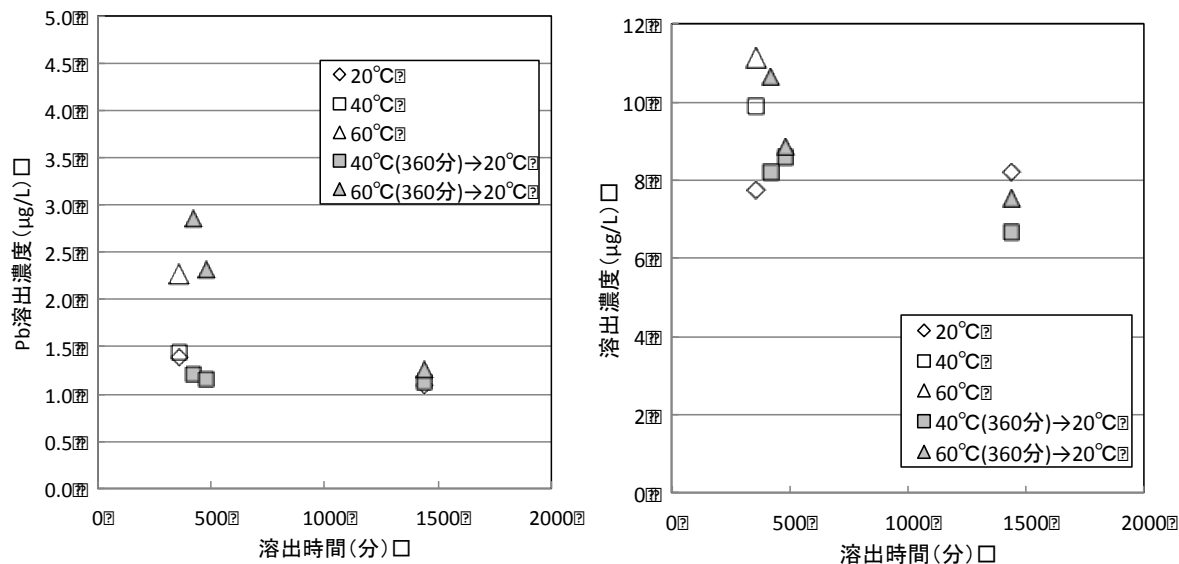
図(2)-8 各温度での溶出可能量と溶出速度の関係 (左:ホウ素黒ぼく土③、右:鉛黒ぼく土③)

ここに示していない鉛汚染ローム土①、カドミウム汚染ローム土①を含めて、溶出可能量が大きいほど、温度によらず溶出速度が加速的に増加する傾向を示したが、これらの場合にも温度とともに平衡濃度が上昇し、結果として初期の最大溶出可能量が增大して溶出速度が大きくなったものと考えられる。

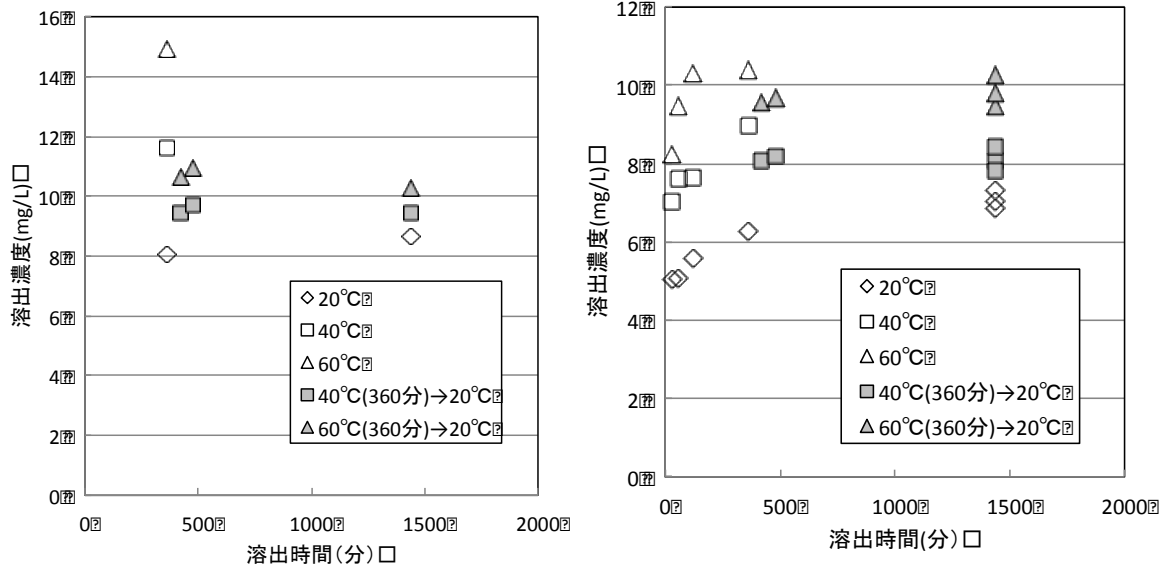
d) 平衡溶出濃度の可逆性確認

鉛汚染土壌について加温溶出後に常温(20℃)にした場合の可逆性を確認した結果を図(2)-9に、六価クロム汚染土壌についての可逆性を調べた結果を図(2)-10に示す。黒ぼく土については、加温360分時点で濃度が高かった場合でも、その後の数時間で急激に濃度低下が起こり、最終的には公定法溶出濃度(20℃、360分値)と一致した。ローム土①においても、類似の挙動を取り、60℃で6時間振とうした後で20℃に戻した場合でも、公定法の溶出濃度に戻り、可逆性があることが示された。

六価クロムについても、360分では温度に応じて平衡溶出濃度が上昇したが、40℃及び60℃の系を20℃にした場合、一時間ほどで急速に溶出濃度が低下し、公定法の誤差範囲内で一致した。ホウ素については、他の汚染項目と傾向が異なり、60℃の振とう溶出では360分まで温度に応じて濃度上昇した後、20℃に変化させても、20℃の平衡濃度まで戻らなかった。また、40℃での振とう溶出については20℃に戻した後で、公定法(360分値)の30%近く高い値を示したが、本来の平衡濃度と見なせる24時間値とは10%差になっており試験誤差相当であった。このように6時間で平衡に達しない土壌や汚染項目においては、初期加温が正の誤差を生じさせる場合があり、この誤差幅については、種々の汚染土壌、溶出項目への温度影響データを取ることで最大値としてどの程度であるかが明確になる。しかし、短時間加温した場合には、無機物の溶解度により支配されると考えられるため、そのようなケースは少ないと考えられる。



図(2)-9 各温度での平衡溶出濃度と温度可逆性 (左：鉛汚染黒ぼく土③、右：鉛汚染ローム土②)

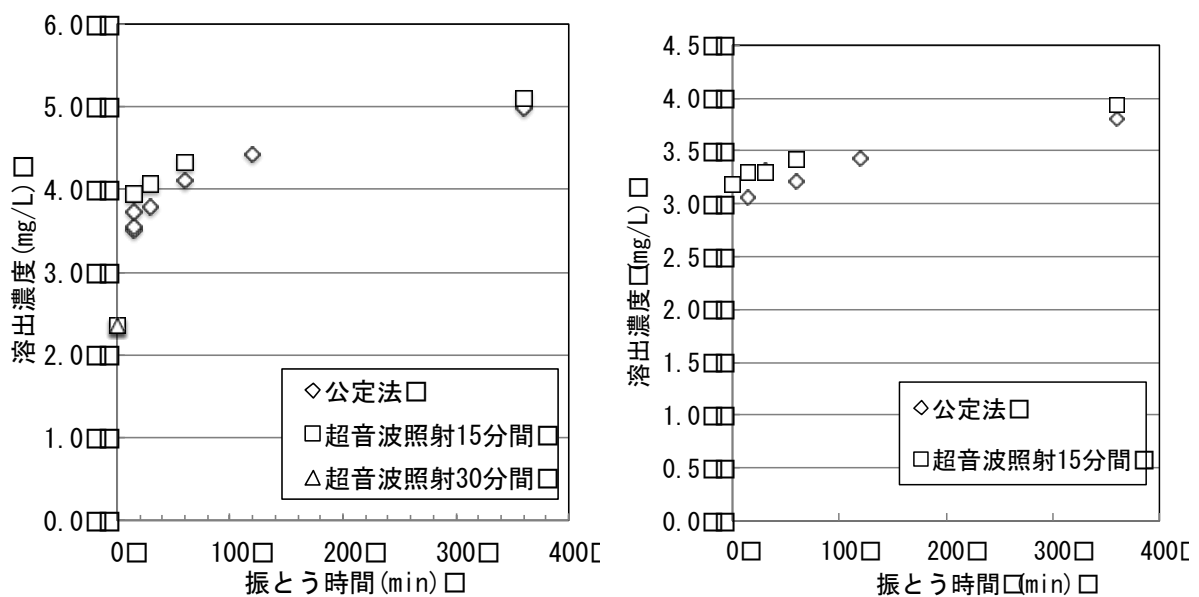


図(2)-10 各温度での平衡溶出濃度と温度可逆性

(左：六価クロム汚染ローム土①、右：ホウ素汚染黒ぼく土③-2)

e) 超音波照射の影響

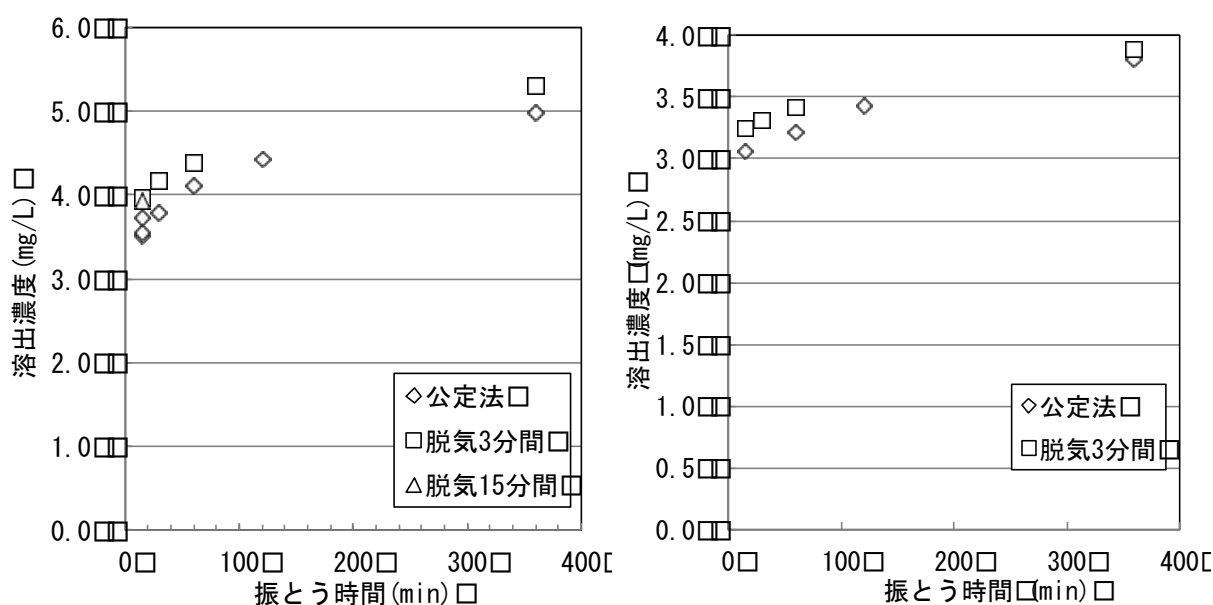
超音波照射による溶出濃度への影響を確認した結果を図(2)-11に示す。ホウ素汚染黒ぼく土については15分間あるいは30分間超音波を照射したが、効果は変わらなかった。また、この黒ぼく土の超音波15分間照射と公定法条件で15分間溶出させた場合を比較すると、公定法条件の方がやや高い溶出濃度を示している。また、超音波照射後の振とう時間30分や60分では、それぞれ公定法条件の振とう時間60分や120分に近い濃度を示している。また、ローム土では照射のみで15分間往復振とうと同等の濃度を示している。したがって、短時間の超音波照射の効果は土壌によって異なることが分かった。



図(2)-11 超音波照射時の溶出挙動 (左：ホウ素汚染黒ぼく土③/右：ホウ素汚染ローム土①)

f) 脱気の影響

脱気試験結果を図(2)-12に示す。脱気時間については、3分間と15分間で同じ結果を示したことから3分間以上脱気してもほとんど効果は見込めないと考えられた。脱気後に振とう溶出させた場合の溶出濃度を公定法条件と比較すると超音波照射と同様に30分間から1時間程度の時間短縮効果があると考えられた。なお、減圧脱気しながら超音波照射した場合の溶出濃度への影響についてもホウ素汚染黒ぼく土③を用いて試験を行ったが、効果は全く見られず、むしろ一方のみの処理を行った場合よりも低い値を示した。これは土壤汚染物質が土壤中に偏在しており、超音波を照射しながら脱気することで逆に粒子内に拡散し、濃度差によって再結合していると推察された。なお、脱気前後で酸化還元電位 (ORP)に変化は見られなかったことから、ORPの変化は関係していないことが分かった。



図(2)-12 事前脱気時の溶出挙動

(左：ホウ素汚染黒ぼく土③/右：ホウ素汚染ローム土①)

g) 塩類添加

塩類濃度の影響を検証した結果、塩類添加による溶出促進効果は全く見られなかった。

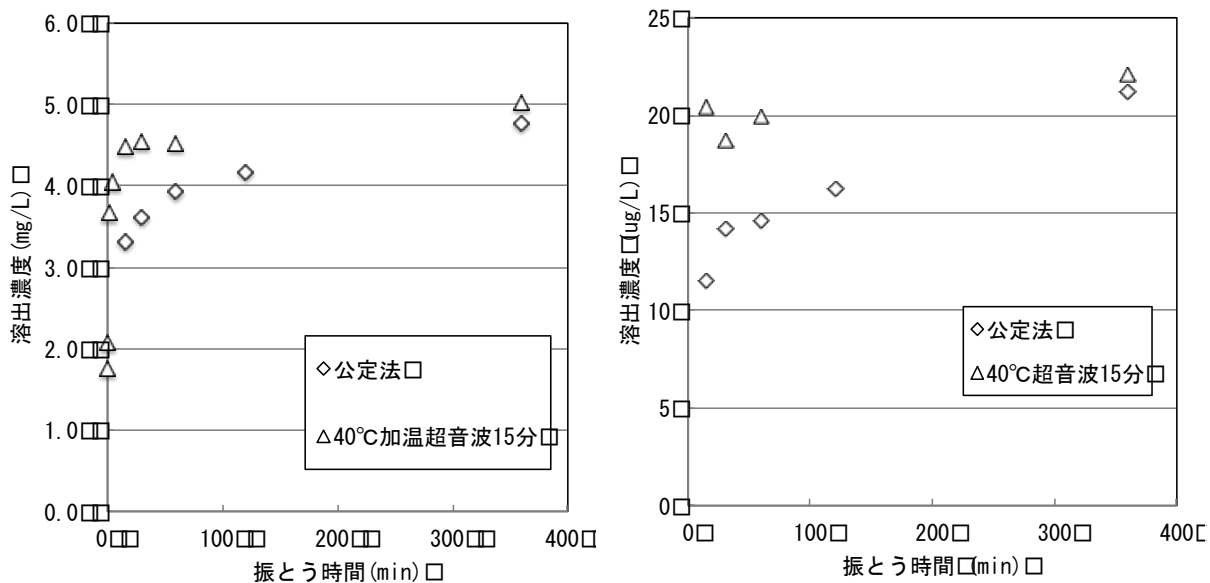
3) 初期加温による迅速な溶出量試験法の開発

初期のみ40℃に加温した場合の試験結果の一例を図(2)-13から図(2)-15に示す。ホウ素汚染黒ぼく土③、ヒ素汚染黒ぼく土①、六価クロム汚染ローム土①などについては、公定法での溶出挙動に差はあれ、40℃15分間加温後に振とう溶出することにより、溶出が促進され、結果的に30分から60分で公定法溶出濃度の誤差範囲に入った。フッ素汚染ローム土①など、元から短時間で溶出する土壤においては、溶出初期から同等の値を示した。一方、鉛フッ素汚染黒ぼく土③では、6時間で平衡に到達していないと考えられ、40℃加温・超音波照射の効果も小さく、およそ4時間程度で公定法と同等の溶出濃度となった。

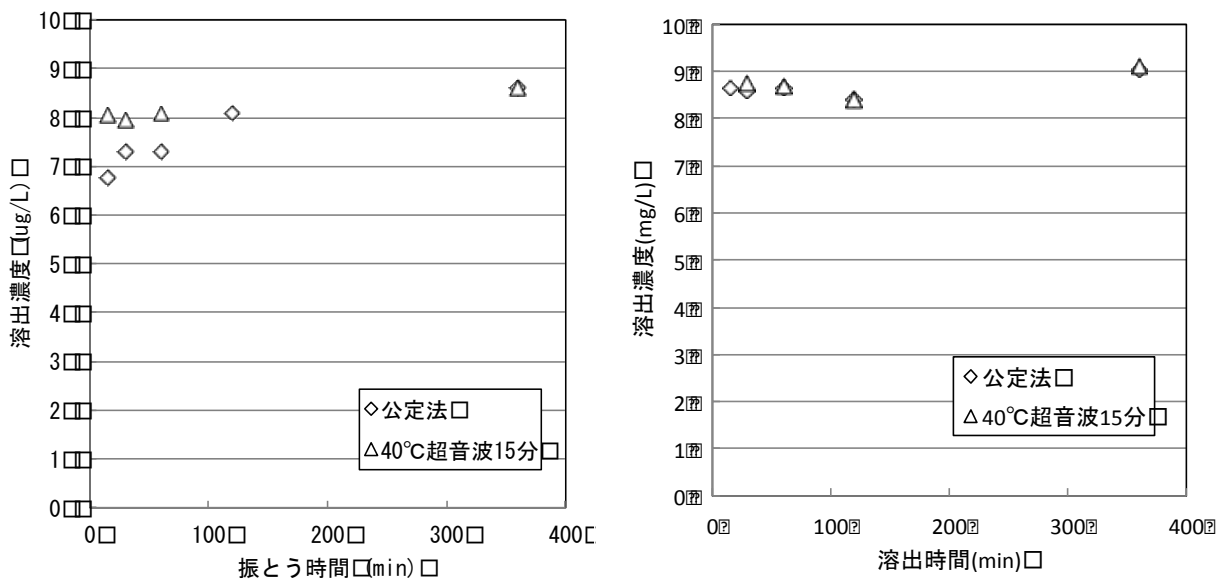
このような溶出形態を取る土壤は、把握されている限り全て黒ぼく土であり、また溶出液に着色が見られること、有機物溶出濃度が高いこと、ろ過抵抗が大きく固液分離過程で測定値の変動が起きやすいことが観察され、公定法溶出量試験でも風乾の仕方や溶出温度、固液分離過程で6時

間値には数倍の開きが生じることがあった。これら平衡濃度、固液分離と有機物の関連については、公定法の問題点として論じる。

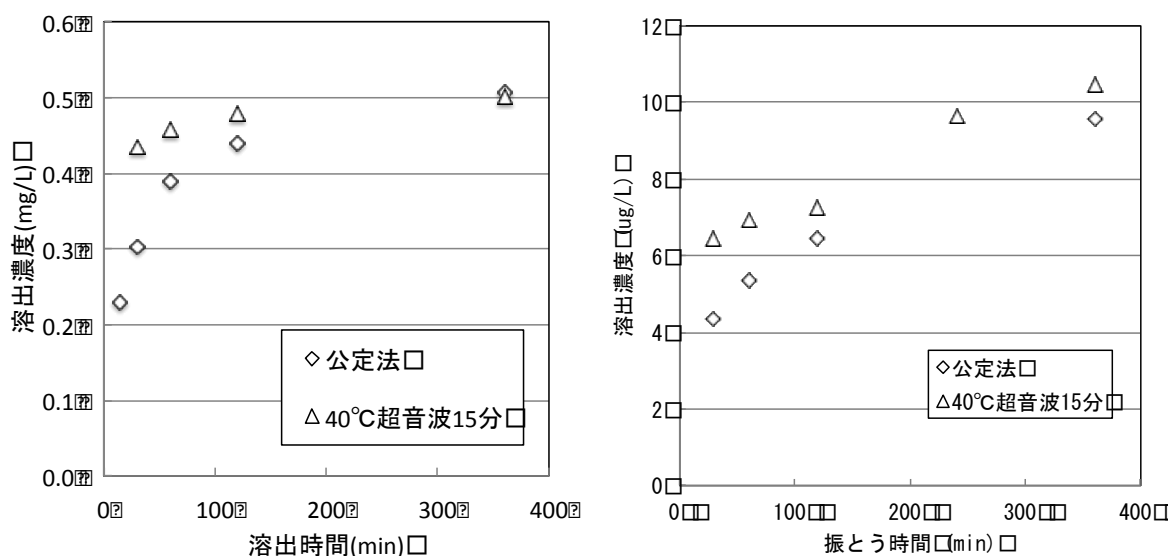
以上の試験の結果から、40℃加温超音波照射15分間後の60分間振とう溶出を一つの条件とした場合について、公定法との関係を調べた結果を表(2)-9に整理して示す。全体では14試験中10試験で公定法の誤差範囲とみなせる20%以内の差に収まった。それ以上の差となった試料について見ると、いずれも溶出量基準未満であり、黒ぼく土が多く、中でも差の大きかった鉛とフッ素汚染黒ぼく土③、ヒ素汚染黒ぼく土②では有機物溶出量が高く、極端に溶出速度が遅い試料であった。



図(2)-13 40℃加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：ホウ素黒ぼく土③、右：ヒ素汚染黒ぼく土①)



図(2)-14 40℃加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：六価クロム汚染ローム土①、右：フッ素汚染ローム土①)



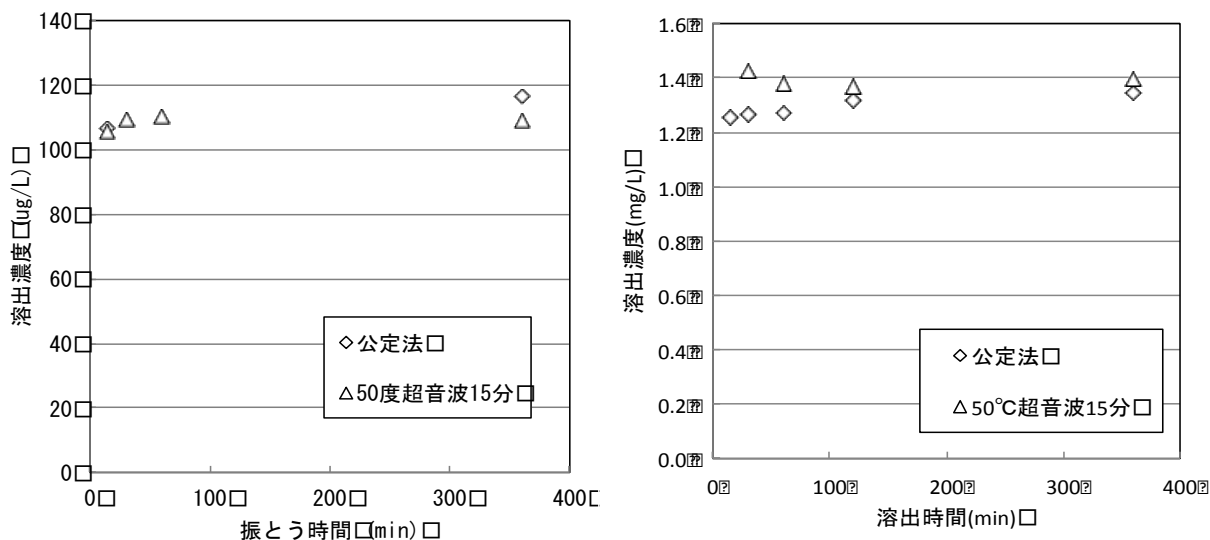
図(2)-15 40°C加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：シアン汚染黒ぼく土③/右：鉛とフッ素汚染黒ぼく土③)

表(2)-9 40°C加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較

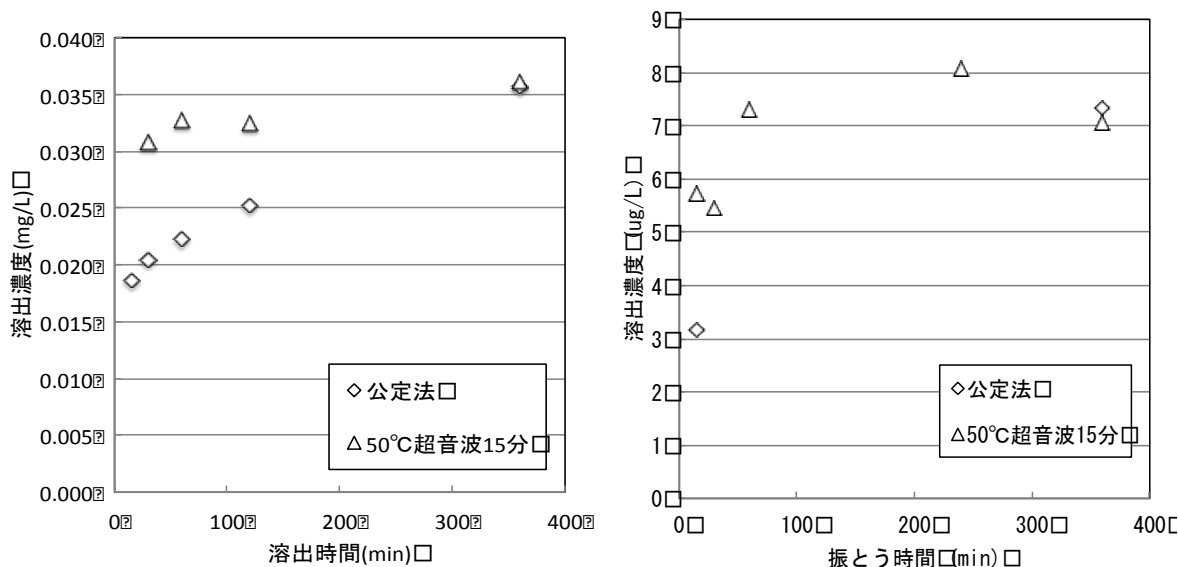
試料名	対象項目	公定法溶出濃度 (mg/L)	40°C加温超音波 15分後60分振とう 溶出濃度(mg/L)	対公定法比
鉛汚染黒ボク③	Pb	0.0026	0.0020	0.76
鉛フッ素汚染黒ボク③	Pb	0.0096	0.0069	0.72
カドミウム汚染関東ローム土①	Cd	0.12	0.13	1.05
カドミウム汚染黒ボク①	Cd	0.076	0.079	1.04
ヒ素汚染黒ボク②	As	0.0043	0.0027	0.62
ヒ素汚染黒ボク①	As	0.021	0.020	0.94
ヒ素汚染関東ローム土①	As	0.0026	0.0024	0.94
六価クロム汚染関東ローム土①	Cr(VI)	0.0086	0.0081	0.94
フッ素汚染黒ボク土③	F	1.3	1.3	0.98
フッ素汚染関東ローム土①	F	9.0	8.7	0.96
ホウ素汚染黒ボク土③	B	4.8	4.5	0.95
ホウ素汚染関東ローム土①	B	4.1	3.3	0.80
シアン汚染黒ボク③	CN	0.17	0.16	0.91
シアン汚染関東ローム土①	CN	0.093	0.069	0.74

以上から、初期40°C加温による迅速溶出量試験方法では、15分間の加温後の1時間振とう溶出で、多くの汚染項目、汚染土壌について、公定法溶出濃度の誤差範囲内で一致し、迅速化が可能であった。しかし、鉛やヒ素汚染黒ぼく土の一部では、40°Cの加温超音波照射法でも十分な溶出促進効果が得られなかった。さらに、温度影響試験では60°Cでは不可逆溶出を見せた試料（ホウ素汚染黒ぼく土③）が存在したことを踏まえて、50°Cでの迅速試験の可能性も検討した結果の一例を図(2)-16と図(2)-17に示す。カドミウム汚染ローム土①、フッ素汚染黒ぼく土③などでは、当該汚染項目の公定法の溶出濃度も溶出初期からほぼ横ばいであったが、50°C加温超音波照射15分間後

の振とう溶出でもほぼ横ばいの傾向を示し、公定法溶出濃度と同等の値を示した。シアン汚染ローム土②および鉛フッ素汚染黒ぼく土③では、振とう溶出時間60分程度で公定法と同等の結果が得られたが、ヒ素汚染黒ぼく土②では、50℃であっても初期に溶出促進効果が見られたのみでほとんど溶出促進効果が見られなかった。原理的に加温超音波照射法は、加温超音波照射中及び照射後の振とうで温度が公定法より高く保たれている間のみ効果を発揮するものと考えられるので、高分子有機物と結合して溶出している場合や溶出が遅い化合形態の汚染物質では、加温の間に溶出しきらなかったものと考えられる。



図(2)-16 50℃加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：カドミウム汚染ローム土①、右：フッ素汚染黒ぼく土③)



図(2)-17 50℃加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：シアン汚染ローム土②、右：鉛とフッ素汚染黒ぼく土③)

公定法と50℃加温超音波照射15分間後振とう溶出60分間との比較を表(2)-10に整理して示す。19試料中11試料で公定法±20%の値を示し、50℃が40℃よりも有利であるとは言えなかった。

表(2)-10 50℃加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較

試料名	対象項目	公定法溶出濃度 (mg/L)	50℃加温超音波 15分後60分振とう 溶出濃度(mg/L)	対公定法 比
鉛フッ素汚染黒ボク土③	Pb	0.0073	0.0073	1.00
鉛汚染黒ボク土③		0.0012	0.0016	1.27
鉛汚染ローム土②		0.010	0.013	1.32
カドミウム汚染黒ボク土①	Cd	0.072	0.075	1.05
カドミウム汚染ローム土①		0.119	0.115	0.97
ヒ素汚染黒ボク土①	As	0.044	0.021	0.47
ヒ素汚染黒ボク土②		0.0062	0.0037	0.60
ヒ素汚染ローム土①		0.0025	0.0027	1.08
六価クロム汚染ローム土①	Cr(VI)	8.1	8.5	1.05
フッ素汚染黒ボク土③	F	1.6	1.1	0.66
		0.61	0.83	1.36
フッ素汚染ローム土①		7.4	7.0	0.95
ホウ素汚染黒ボク土③	B	0.005	0.005	1.02
ホウ素汚染ローム土①		3.0	3.2	1.07
シアン汚染黒ボク土③	CN	0.32	0.35	1.08
シアン汚染黒ボク土④		0.32	0.40	1.25
シアン汚染黒ボク土⑥		0.28	0.35	1.22
シアン汚染ローム土①		0.074	0.078	1.06
シアン汚染ローム土②		0.036	0.033	0.92

前述したように、超音波照射単独の場合には公定法溶出量試験に対して、初期溶出濃度で10%程度、時間として1時間弱の迅速化効果があることが示された一方で、加温については、40℃付近であっても超音波照射以上の溶出促進効果が認められた。これらを併用した場合、加温のみの場合よりも溶出促進の効果が無いのであれば、敢えて実行する必要はないということになる。そこで、複数の汚染土壌に対して、50℃に加温しながら超音波を照射した場合と、加温のみを行った場合について、超音波照射の効果があるか確認した結果を表(2)-11に示す。

表(2)-11 超音波照射の有無と溶出濃度

試料名	対象項目	50℃加温超音波 15分後60分振とう 溶出濃度(mg/L)	50℃加温のみ15 分後60分振とう溶 出濃度(mg/L)
鉛汚染黒ボク土③	Pb	0.0016	0.0013
鉛汚染ローム土②		0.013	0.013
鉛汚染ローム土②		0.013	0.013
カドミウム汚染黒ボク土①	Cd	0.075	0.071
カドミウム汚染ローム土①		0.115	0.116
ヒ素汚染黒ボク土①	As	0.021	0.016
ヒ素汚染ローム土①		0.0027	0.0029
六価クロム汚染ローム土①	Cr(VI)	8.5	8.7
ホウ素汚染ローム土①	B	3.2	3.2
シアン汚染黒ボク土③	CN	0.35	0.38
シアン汚染黒ボク土④		0.40	0.35
シアン汚染黒ボク土⑥		0.35	0.35
シアン汚染ローム土①		0.078	0.074
シアン汚染ローム土②		0.033	0.031

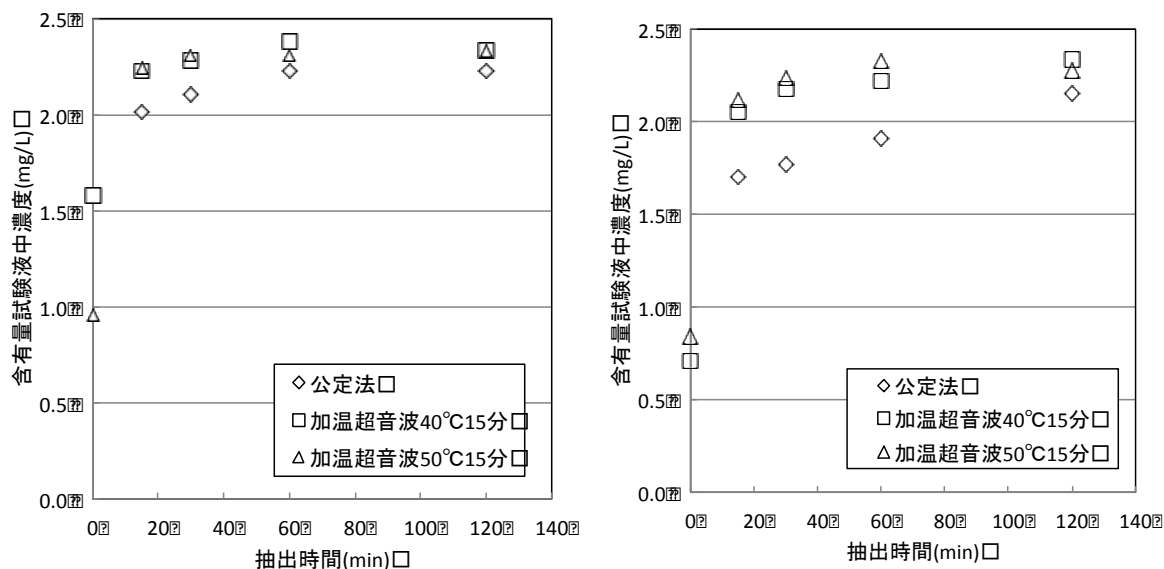
汚染項目、土壌によらず、超音波照射の有無で特定の傾向を示したり、極端に異なる濃度を示すことは無かった。したがって、加温している場合には、超音波照射は不要であると考えられた。

以上より、多くの土壌、汚染項目で、溶出の初期のみ40℃程度に加温して初期溶出速度を高め、ついで常温で60分間振とう溶出することにより公定法と同様の温度にすることで、平衡濃度が公定法の誤差範囲となり、迅速化できることが示された。

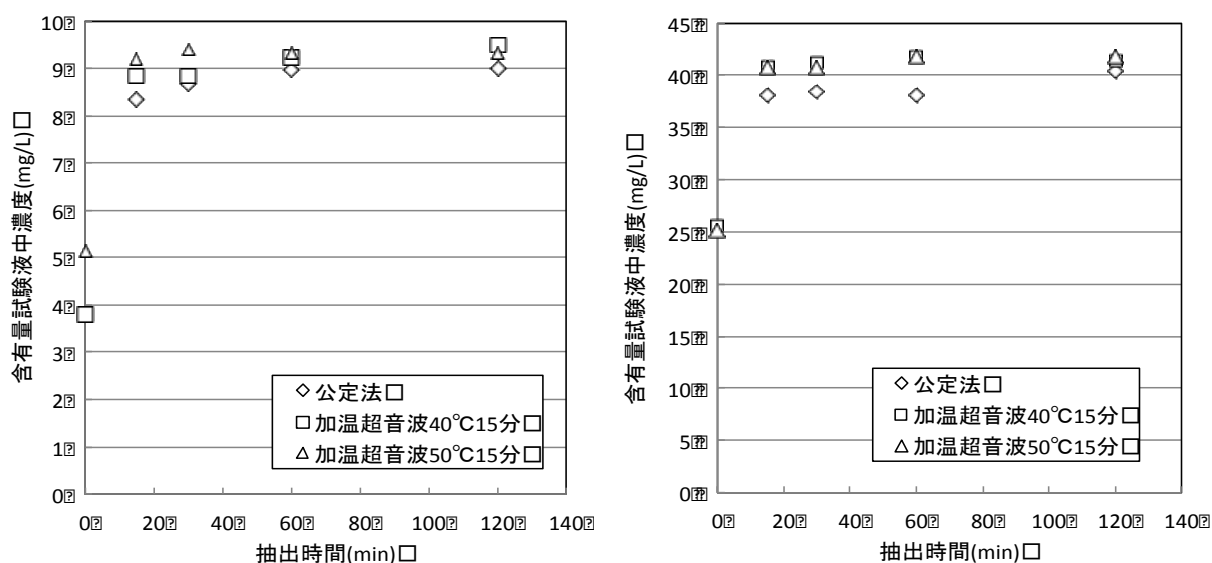
ただし、一部の鉛及びヒ素で汚染された黒ぼく土など、公定法で指定された6時間でも平衡に達していない土壌については、6時間値が変化過程であるため、温度を掛けた場合に同等と見なせる濃度に制御することは困難であった。このような溶出挙動を取る土壌について各種の共存金属類や有機物濃度を測定した結果、特に有機物の関与が考えられ、黒ぼく土の10～20検体に一つ程度の頻度で有機物溶出濃度が著しく高く、溶出挙動が特殊となる土壌が存在していると考えられた。この頻度は汚染形態によって左右されることが想定されるが、260nm吸光度の測定によって、およそその有機物濃度を把握することで判定可能であることが示された。したがって、鉛やヒ素が測定対象であって、有機物溶出濃度が高いことが分かっている土壌については公定法に従って溶出量試験を行うことが適当で、有機物溶出濃度が不明な場合には迅速法を適用して、1時間での260nm吸光度が1.0（約40mg/L）を越えない場合には1時間測定値を採用し、越えた場合には安全のためにさらに5時間振とうして合計6時間の現公定法の試験とするなどの運用が有効となる。

4) 加温による迅速含有量試験方法の開発

40℃及び50℃での加温が含有量試験時にどのような効果を示すかを複数の汚染土壌について確認した結果の一例を図(2)-18と図(2)-19に示す。含有量試験では40℃及び50℃で差は認められなかったが、加温によって15分の振とう溶出で公定法と同等の値となり、加温時間と振とう時間を合わせて30分間にでき、公定法の1/4の時間で終了できる可能性が示された。



図(2)-18 加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：ホウ素汚染黒ぼく土③、右：ホウ素汚染ローム土①)



図(2)-19 加温超音波照射振とう溶出法と公定法の比較
(左：鉛汚染黒ぼく土③/右：鉛汚染ローム土①)

(3) 簡易前処理組み合わせ分光光度計の開発

1) 市販パックド試薬情報の整理と評価

a) 全体像の把握

現在入手可能な市販のパックド試薬の調査結果を、分析項目ごとに発色原理及びメーカー数を表(2)-12に整理して示す。市販パックド試薬は、六価クロムを除いて複数の原理のものが市販されていた。公定法との関係では、六価クロム及びフッ素で公定法と同じ発色原理の試薬が販売されており、シアンについても、同じか類似の方法による試薬が販売されていた。

表(2)-12 市販パックド試薬の発色原理と試薬メーカー数

元素	公定法原理	市販パックド試薬の分析原理と試薬メーカー数		
鉛	ICP/AES等(吸光光度法以外)	PAR法(6)	ジチゾン法(2)	
カドミウム	ICP/AES等(吸光光度法以外)	カディオン法(4)	ジチゾン法(2)	PAN法(1)
六価クロム	ジフェニルカルバジド法	ジフェニルカルバジド法(6)		
フッ素	蒸留ランタンアリザリンコンプレキソン法	ランタンアリザリンコンプレキソン法(3)	SPADNS法(4)	
ホウ素	メチレンブルー吸光光度法、ICP/AES他	アゾメチンH法(4)	カルミン酸法(1)	クルクミン法(1)
シアン	蒸留ピリジンピラゾロン法	ピリジンバルビツール酸法(3)	ピリジンカルボン酸ピラゾロン法(2)	ピリジンカルボン酸バルビツール酸法(4)

その他の元素についてもパックド試薬は市販されているが、前処理操作が煩雑で時間を要するため試験対象から除外した。

市販試薬の分析項目別情報を分析に必要な機器や試薬型番、測定波長、MSDS情報なども含めて整理したが、一例として鉛の結果を表(2)-13に示す。ここでは、反応時間や定量範囲、毒劇物の使用状況、コストなどの要点のみを整理して示した。また、メーカー提示の定量下限が溶出基準値以上となっている項目については、濃縮が必要となるため、関連情報として分析に必要な試料量についても併記した。なお、「-」は、操作や試薬組成から情報収集の段階で重要度が低いと判断

されたため、情報を収集していないことを意味する。このような多くの情報を整理した結果、一つの測定項目について五つ以上の選択肢があることが分かった。また、それぞれの試薬によって、測定時間や測定範囲、コストが大きく異なっていることも分かった。最終的にどの原理のどの試薬を採用するかは、以降の試験で明らかにした分析精度や感度、妨害影響の程度に加えて、他の選択肢の有無や分析者の技術レベル、測定ニーズ、コスト等を勘案して決める必要がある。

表(2)-13 国内入手可能な鉛のパックド試薬情報

試薬メーカー	原理	適用可能pH	測定時間 (min)	測定範囲 (mg/l)	毒物使用	劇物使用	試薬コスト (円/回)
A社	PAR法	3-6	3	0.01-4.00	あり	なし	330
B社	PAR法	3-6	15	0.1-2.0	あり	あり	560
	ジチゾン法	-	-	0.003-0.300	あり	あり	-
C社	PAR法	記載なし	記載なし	0.1-5.0	あり	あり	368
D社	PAR法	3-6	3	0.1-5.0	あり	なし	700

b) 分析精度の確認

各試薬を用いて低濃度標準液を分析した際の調製濃度、平均分析値、標準偏差、実測定量下限(標準偏差の10倍)を表(2)-14に示す。

表(2)-14 各試薬での低濃度標準液での分析結果

対象元素	試薬メーカー	メーカー提示定量 下限(mg/L)	調製標準濃度 (mg/L)	測定回数	平均濃度 (mg/L)	濃度標準偏差 (mg/L)	実測定量下限 (mg/L)
Pb	A社	0.010	0.010	11	0.010	0.000	0.003
	B社	0.1	0.25	5	0.232	0.010	0.1
	C社	0.1	0.1	3	0.094	0.025	0.2
	D社	0.1	0.1	3	0.10	0.003	0.0
Cd	A社	0.002	0.010	3	0.011	0.000	0.002
	B社	0.02	0.1	3	0.11	0.006	0.06
	C社	0.02	0.02	3	0.015	0.005	0.05
	D社	0.05	0.05	3	0.048	0.027	0.27
Cr(VI)	A社	0.010	0.02	5	0.015	0.003	0.025
	B社	0.01	0.02	6	0.033	0.005	0.05
F	A社	0.10	0.5	7	0.36	0.033	0.33
	B社	0.02	0.5	6	0.49	0.012	0.12
	B社	0.02	0.5	3	0.49	0.006	0.06
	D社	0.05	0.5	3	0.50	0.014	0.14
	G社	0.05	0.5	3	0.57	0.00	0.00
	E社	0.2	0.2	5	0.18	0.029	0.3
	F社	-	0.2	5	0.18	0.004	0.0
B	A社	0.05	0.05	5	0.076	0.019	0.19
	E社	0.5	0.5	5	0.54	0.035	0.3
CN	A社	0.002	0.05	5	0.046	0.001	0.007
	B社	0.002	0.05	3	0.037	0.005	0.050

鉛については、試薬によって定量下限が異なるが、概ねメーカー提示と同等の定量下限となっており、正確性についても10%以内のずれであり、迅速方法として満足できるレベルであった。カドミウムについては、メーカー提示定量下限より、やや高くなるケースが多かった。正確性についても10%以上の誤差を示すケースが見受けられた。六価クロムについても、メーカー提示濃度よりやや大きな定量下限を示した。フッ素については、試薬メーカーによって定量下限にばらつきが見られた。正確性についても10%以上の誤差となるものが見られたが、非常に精度高い試薬もあった。ホウ素については、基準値以下の濃度に対して充分測定できる定量下限であった。シアンについても、基準値の0.1mg/Lを分析するには十分な感度の試薬があった。また、B社製のシアン用試薬については、温度の規定が厳格であったが、迅速分析法として、その管理は困難であると判断して、常温で測定したため、正確性及び精度が低くなった可能性が高い。また、感度の面で劣るC社製の鉛用試薬、D社製のカドミウム用試薬、E社製のフッ素用試薬は何らかの精製・濃縮を行う必要があるため、そのままの妨害影響試験は実施しないこととした。

c) 妨害可能性のある共存物質の土壌試験液中濃度

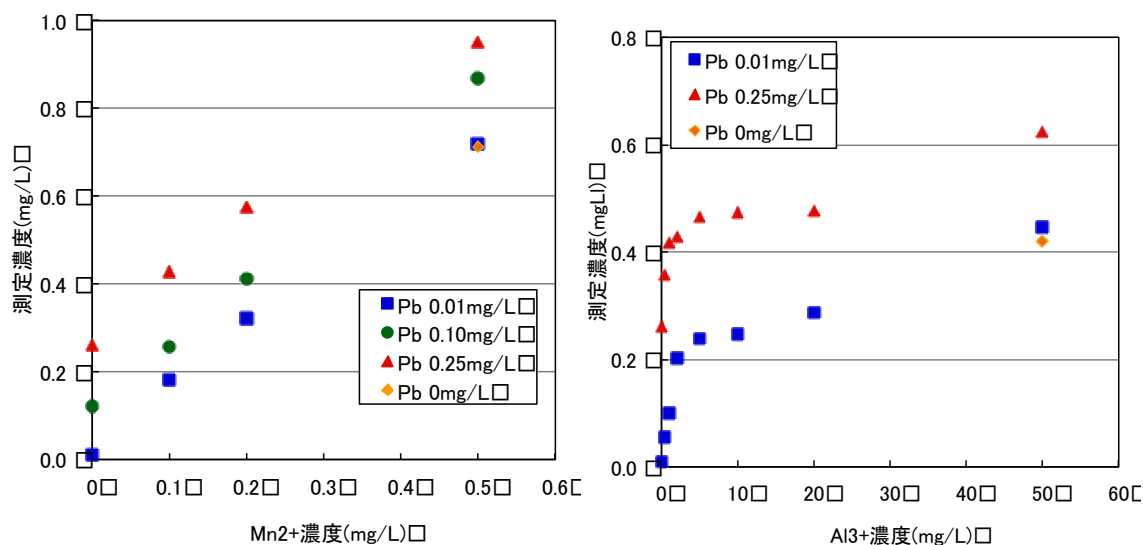
市販のパックド試薬の測定妨害情報をメーカーごとに調査、整理した結果、妨害可能性の高い元素としてZn、Cd、Pb、Mn、Fe、Cu、Al、Niなどの重金属が挙げられた。そこで実汚染土壌、及び非汚染土壌を含む計16土壌に対して溶出量試験と含有量試験を実施し、検液中の妨害金属等の濃度をICP-AES (HORIBA製JY138型) またはICP/MS (Perkin Elmer製ELAN DRC-e型) で分析した。ここで得られた分析値について、明らかな汚染物質データを取り除き、最小値、最大値とともに、t分布における95%上限濃度を算出した結果を表(2)-15に示す。

表(2)-15 土壌試験液中の共存成分濃度の分析結果

	溶出量試験(360分), □12			含有量試験(120分), □11		
	最小濃度 [mg/l]	最大濃度 [mg/l]	t分布最大濃度 (95%上限) [mg/l]	最小濃度 [mg/l]	最大濃度 [mg/l]	t分布最大濃度 (95%上限) [mg/l]
Zn	0.014	0.18	0.21	0.4	3.9	4.6
Mn	0.013	0.35	0.29	2.8	18	18
Fe	0.47	1.2	1.5	120	670	727
Cu	0.005	0.070	0.080	0.21	5.2	5.4
Al	1.1	1.7	2.1	58	2100	2457
Ni	0.0007	0.0045	0.010	0.18	0.39	0.45
B	0.034	0.44	0.37	0.07	0.33	0.6
Cr	0.003	0.020	0.020	0.05	0.3	0.4
Co	0.001	0.004	0.004	0.13	0.37	0.44
Mg	0.1	7.3	6.1	0.14	66.5	33
Ba	0.12	0.30	0.45	0.59	2.39	3.2
Ca	1.8	40	35	2.2	502	176
Si	1.8	10	9.9	10	586	669

d) 共存影響と一次評価結果

表(2)-12に示した6分析項目について、分析精度及び土壌中に共存する主要11共存元素の影響を実測した結果の例として、A社製のPAR法鉛用試薬におけるMn及びAlの共存影響試験結果を図(2)-20に示す。土壌試験液中に含まれる濃度で強い妨害が示され、各鉛濃度、共存物質濃度での影響度合いも明らかになった。



図(2)-20 妨害影響試験の一例 (A社鉛用試薬)

他の6試薬メーカー、15試薬についても同様の試験を行った結果から、市販パックド試薬の土壌汚染調査への適用性の一次判断結果及び改善検討策を表(2)-16にまとめて示す。

表(2)-16 市販パックド試薬の土壌適用性の一次評価結果と改善検討策

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
フッ素	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)
ホウ素	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

市販の試薬をそのままの状態ですぐに土壌試験液に適用できるものは、六価クロム用とホウ素用のみであった。ホウ素については、公定法で指定されている方法とは異なる発色原理によるものであったが、感度、妨害影響の両者を考慮しても公定法と同等の性能を持つので、公定法に組み入れるべきである。その他の項目については、市販の試薬をそのまま土壌汚染測定には使用できないと判断された。鉛とカドミウムについては、濃縮及び高いレベルでの精製が必要になり、フッ素はアルミニウムと強く結合するため、蒸留等が必要であることが分かった。シアンについては、土壌試験液中に共存する濃度で無機金属等を共存させた場合には、妨害影響は見られなかったが、実試料では若干低い濃度を示す場合があったため、蒸留した方が確実であると考えられた。

2) 鉛とカドミウムの精製・濃縮方法の開発

a) 鉛とカドミウムの精製・濃縮の必要条件の推算

妨害影響試験の結果から求めた、溶出量試験液中の鉛あるいはカドミウムを市販パックド試

薬で測定する際の妨害物質の目標除去率を表(2)-17及び表(2)-18に示す。鉛の溶出液では、マンガ、鉄、アルミニウム、カルシウムが妨害する可能性があり、100%に近い除去率が求められることが分かった。カドミウムの溶出液では、多くの試薬で亜鉛、ニッケル、鉄などについて90%以上の除去が必要となると計算された。なお、含有量試験の場合、測定濃度が高くなると同時に妨害可能性のある元素や濃度も変化するが、希釈して分析するため、鉛もカドミウムも、溶出量試験液での妨害除去ができれば、含有量試験液の分析には十分と考えられた。

表(2)-17 溶出量試験液中の鉛測定時の妨害物質の目標除去率

共存物質	試薬メーカー	実測定量下限 (mg/L)	試験時共存濃度 (mg/L)	標準調製濃度 (mg/L)	共存時測定濃度 (mg/L)	設定最大共存濃度 (mg/L)	5倍濃縮時の目標除去率(%)	20倍濃縮時の目標除去率(%)
Mn ²⁺	A社	0.003	0.5	0.01	0.95	0.5	100.0	-
	B社	0.1	0.5	0.25	0.27	0.5	-	99.9
	D社	0.03	0.5	0.25	1.30	0.5	-	100.0
Fe ³⁺	A社	0.003	2	0.01	0.20	2	99.9	-
	B社	0.1	2	0.25	0.15	2	-	99.9
	D社	0.03	10	0.25	0.00	2	-	99.9
Al ³⁺	A社	0.003	2	0.01	0.43	2	100.0	-
	B社	0.1	10	0.25	0.60	2	-	99.9
	D社	0.03	50	0.25	0.23	2	-	97.5
Ca ²⁺	A社	0.003	100	0.01	0.36	50	99.9	-
	B社	0.1	100	0.25	0.24	50	-	98.2
	D社	0.03	100	0.25	0.13	50	-	99.9

表(2)-18 溶出量試験液中のカドミウム測定時の妨害物質の目標除去率

共存元素	試薬メーカー	実測定量下限 (mg/L)	試験時共存濃度 (mg/L)	標準調製濃度 (mg/L)	共存時測定濃度 (mg/L)	設定最大共存濃度 (mg/L)	等倍時の目標除去率 (%)	10倍濃縮時の目標除去率 (%)	50倍濃縮時の目標除去率 (%)
Mn ²⁺	A社	0.002	0.5	0.10	0.103	0.5	精製不要	-	-
	B社	0.06	0.5	0.10	0.142	0.5	-	99.8	-
	D社	0.27	0.5	0.10	0.188	0.5	-	-	100.0
Zn ²⁺	A社	0.002	0.5	0.10	0.184	0.5	98.8	-	-
	B社	0.06	5	0.10	0.087	0.5	-	92.3	-
	D社	0.27	0.5	0.10	0.648	0.5	-	-	100.0
Ni ²⁺	A社	0.002	0.05	0.10	0.109	0.05	83.6	-	-
	B社	0.06	0.05	0.10	0.116	0.05	-	99.4	-
	D社	0.27	0.05	0.10	0.114	0.05	-	-	98.0
Fe ³⁺	A社	0.002	2	0.10	0.078	2.0	95.9	-	-
	B社	0.06	2	0.10	0.088	2.0	-	99.2	-
	D社	0.27	20	0.10	0.128	2.0	-	-	98.5
Al ³⁺	A社	0.002	2	0.10	0.102	2.0	精製不要	-	-
	B社	0.06	2	0.10	0.120	2.0	-	99.5	-
	D社	0.27	50	0.10	0.001	2.0	-	-	99.6
Ca ²⁺	A社	0.002	100	0.10	0.103	50	精製不要	-	-
	B社	0.06	100	0.10	0.000	50	-	99.8	-
	D社	0.27	100	0.10	0.151	50	-	-	99.9
Mg ²⁺	A社	0.002	20	0.10	0.103	10	精製不要	-	-
	B社	0.06	20	0.10	0.048	10	-	99.6	-
	D社	0.27	20	0.10	0.142	10	-	-	99.9

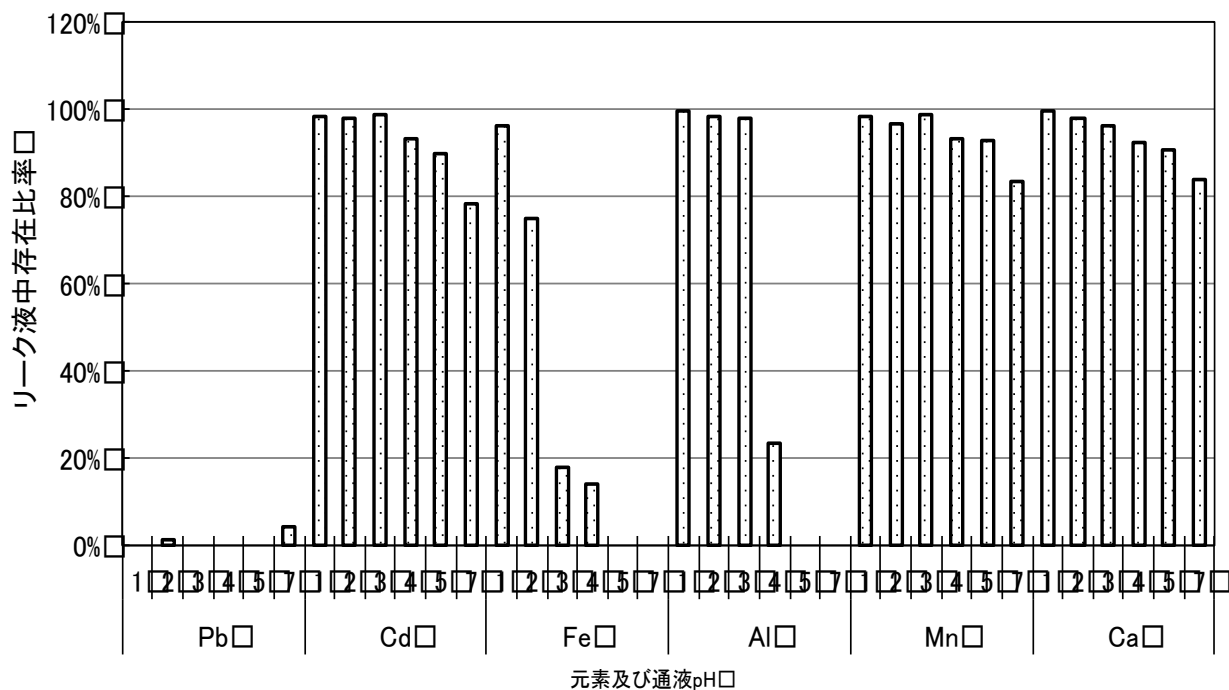
b) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルのコンディショニング方法の検討

分子認識ゲル Pb-01 に pH1 (0.1N) に調製した硝酸を試料通液時と同量の 50mL 通し、ついで洗浄液として 0.01N 硝酸、イオン交換水、0.01M、0.1M、1M の NaCl をそれぞれ 10mL から 20mL 通液した後、脱離液として 3.3M KCl を 10mL 通液して、pH を測定したが、洗浄時に NaCl を用いた場合には、NaCl 濃度に応じてカートリッジ通液後の洗浄液の pH が低下し、逆に脱離液の pH が上昇することが分かった。パックド試薬の緩衝能から pH3 以上であれば良いことから、NaCl 濃度は 0.01M 以上で良いことが分かったが、安全を見て 0.1M の NaCl を洗浄液として決定することとした。また、洗浄液中の鉛濃度を ICP/MS により測定したが、鉛は含まれていないことが確認された。

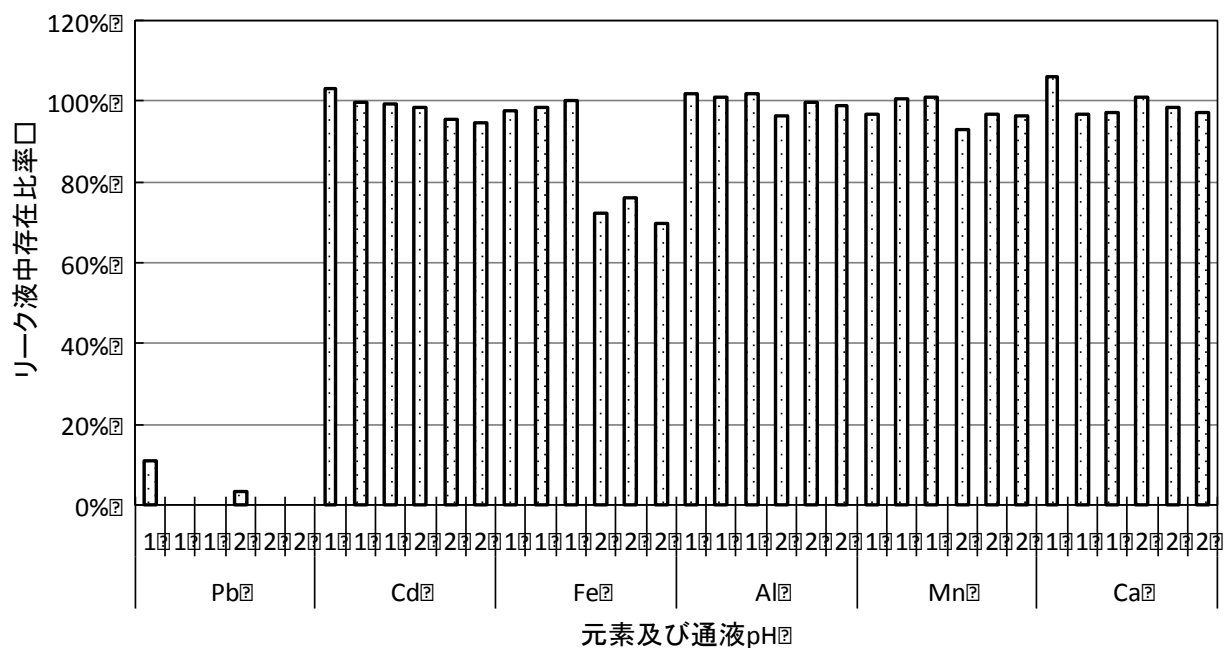
c) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの吸着性能の pH 依存性

分子認識ゲル Pb-01 に対して表(2)-5 に示した混合標準 2 を用いて、使用可能上限の pH7 以下の鉛及び分析妨害物質の流出液中の成分分析を行った結果を図(2)-21 に示す。pH1 から pH5 までは鉛のリークはほとんど見られず、完全に吸着していた。一方、分析妨害物質については、鉄及びアルミニウムなどが、pH が高くなるほど鉛と共に吸着されるため、pH2 以下での操作が妨害物の分離に有効であると考えられた。この結果を受けて、さらに pH1 及び pH2 で低濃度鉛を含む混合標準を繰り返し通液して再現性を確認した結果、図(2)-22 に示すように非常に高い再現性を示し、鉄の分離性能から pH1 での吸着精製が最適であることが分かった。

Pb-02 については、中性域での分析妨害物質の分離性能が高かったが、鉛もリークした。また、低 pH ではほぼ Pb-01 と同一の性能を示したため、以降はより安価な Pb-01 を用いることとした。



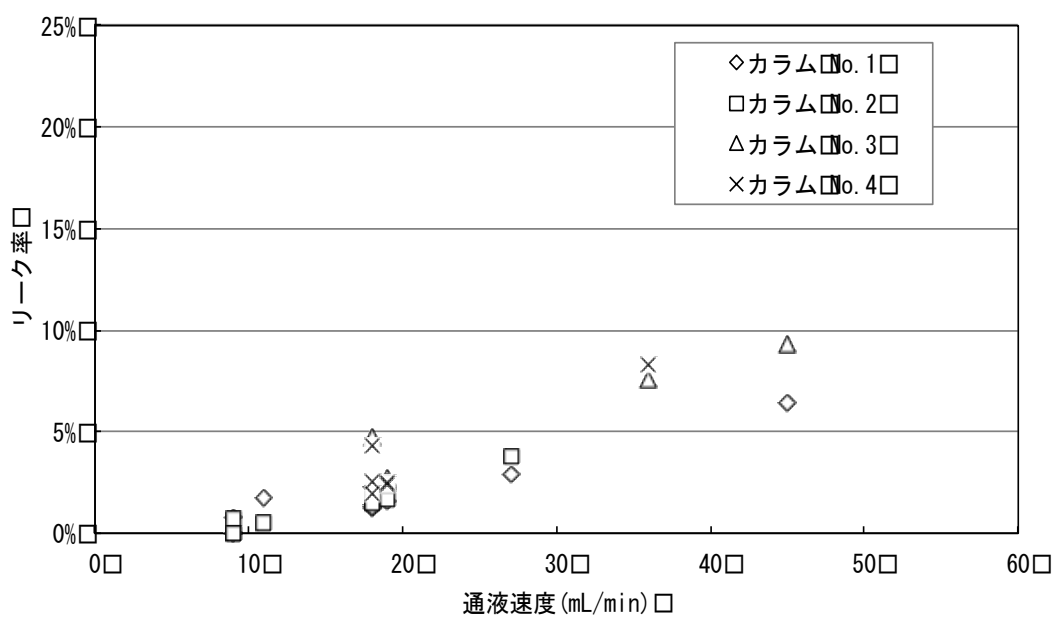
図(2)-21 鉛及び分析妨害物質の各 pH での吸着分離性能 (Pb-01)



図(2)-22 低 pH での吸着分離性能及び繰り返し再現性 (Pb-01)

d) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの吸着速度の最適化

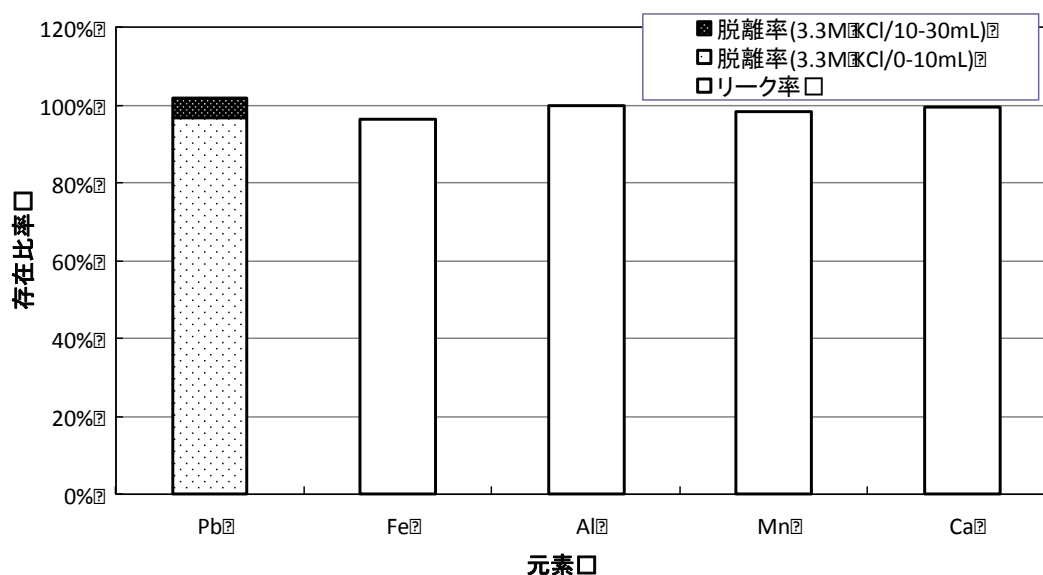
0.05mg/L の鉛標準液を用いて、メーカー指定の自然流下 (1~3mL/min) を 9~45mL/min の範囲で変化させてリークした鉛濃度を測定した結果を図(2)-23 に示す。通液速度が上がるにしたがってリーク割合が増加する結果となった。分析誤差等の許容範囲と通液時間を考えると、30mL/min 以下が望ましいと考えられた。なお、カートリッジによる差は見られなかった。



図(2)-23 通液速度とリーク液中鉛の存在割合

e) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの脱離性能の確認

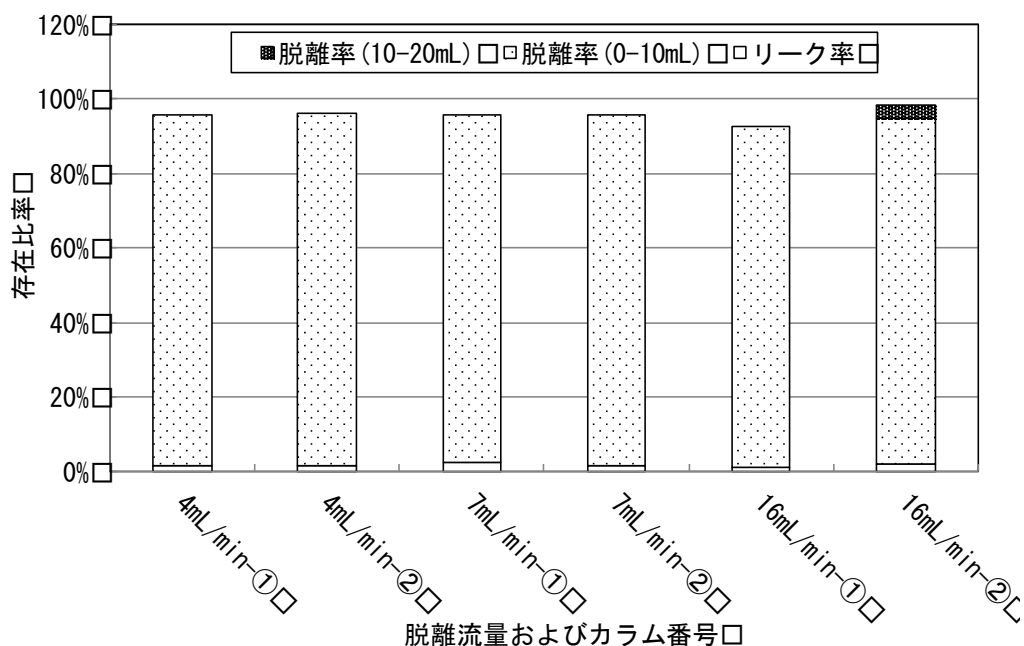
0.03M の EDTA 溶液に加えて、吸光光度法への適用が報告⁶⁾されている 3.3M の KCl 溶液、2 価イオンとして 0.1M の CaCl_2 溶液のそれぞれに鉛標準を添加して各社の試薬で分析した結果、EDTA は非常に妨害が強く、 CaCl_2 は標準溶液の分析結果と比較して弱い負の妨害が見られ、KCl 溶液がよいと判断された。さらに混合標準 2 を用いて、pH1 で 50mL 通水し、3.3M の KCl 溶液を脱離液として、10mL ずつ 2 段階脱離を行った液について、A 社パックド試薬を用いて鉛の比色分析を行った結果を図(2)-24 に示す。脱離液中の分析妨害物質については脱離液自体が ICP/MS 分析の妨害となるため定量できなかったが、リーク液中に妨害物質はほぼ完全にリークしていると考えられる量が存在しており、また、5 倍濃縮条件となる脱離液の比色による定量でも回収率 97% が得られた。以上の結果から、脱離液のみ変更し、メーカー指定の流速で操作している範囲では、精製・濃縮が可能であることが示された。



図(2)-24 KCl 脱離の検討結果 (Pb-01/通液試料 pH1)

f) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの脱離溶媒及び脱離速度の最適化

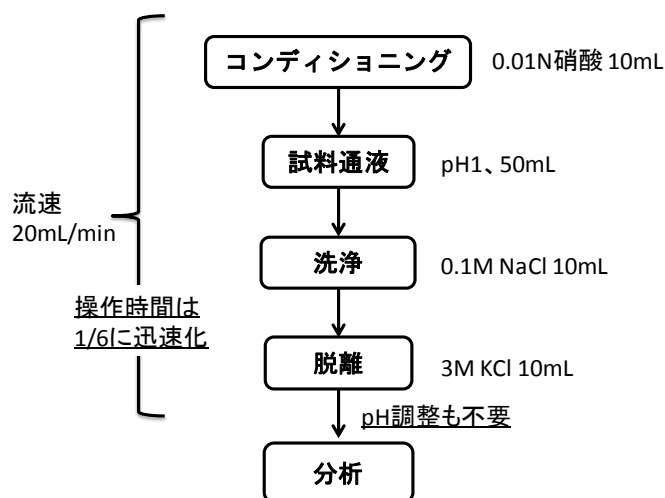
脱離溶媒を 4M の KCl として、脱離速度を約 5ml/min~20mL/min に変化させた結果を図(2)-25 に示す。脱離速度 16mL/min では脱離 2 回目に 4%程回収されたが、一段目の回収率に脱離速度での違いは見られず平均 93%が必要濃縮倍率(脱離 0-10mL)で回収され、迅速性や操作性を考えると、充分許容範囲であった。また、カートリッジによる差も見られなかった。そこで最終確認として、通水及び脱離速度を共に 20mL/min として、複数のカートリッジを用いて計 7 回の繰り返し試験を実施したが、回収率 99%±1.6%と迅速な精製・濃縮方法として、十分な吸着脱離性能を示した。



図(2)-25 脱離速度の検討結果（通水 20mL/min）

以上、迅速な鉛の精製・濃縮方法として、通水 pH、通水速度、通水液量、通水後洗浄方法、脱離液、脱離速度、脱離液量、リサイクル洗浄方法を最適化した。本研究により定めた最適化した操作フローを図(2)-26 に示す。この最適化により、メーカー指定の条件では吸光光度法に適用できず、また、操作時間も一時間程度を要していた精製・濃縮操作を特段の機器を使わずに手動操作で 10 分程度に迅速化することができた。また、通液後の洗浄方法を工夫することにより、比色法で必要となる pH 調整も不要となり、分析の迅速化も可能となった。なお、脱離液については、脱離力から 3M 以上の KCl が適当と判断したが、低温時に析出する可能性があることから 3M を最適条件として定めた。

さらに、市販カートリッジの 1/2 スケールのミニカートリッジを試作して全体スケールの縮小も検討したが、測定精度に全く影響はないことが分かった。その場合、必要な液量等は全て 1/2 となるため、固液分離の手間を含めると更なる迅速化が可能となる。



図(2)-26 土壤試験液の精製・濃縮比色分析に最適化した鉛精製・濃縮操作フロー

g) 土壤溶出液への適用

複数の土壤溶出液に対して、開発した精製・濃縮方法を適用して、A 社鉛パックド試薬（PAR 法）による定量分析を行い、ICP/MS 測定値と比較した結果を表(2)-19 に示す。溶出量基準の半分程度から 10 倍程度の濃度で鉛を含む溶出液について、最大で 15% 程度のずれに留まり、迅速分析法として充分適用できることが示された。また、土壤溶出液に含まれているフミン酸など有機成分が鉛錯化合物を形成して精製・濃縮を妨害することも考えられたが、分離のために行っている pH 調整により鉛錯体から鉛が放出されるため、特段の前処理をすることなく精製・濃縮が可能であることも分かった。ただし、有機物のカートリッジへの付着が確認されたため、これについては繰り返し使用への影響を検討することとした。

表(2)-19 土壤溶出液中鉛の精製・濃縮比色分析と精密分析の比較

試料	ICP/MS測定による 元濃度(mg/L)	濃縮精製比色法に よる測定元濃度 (mg/L)	濃縮精製比色 法平均濃度 (mg/L)	濃縮精製比色 法標準偏差 (mg/L)	DOC(mg/L)
鉛汚染黒ボク土③	0.047	0.044	0.044	0.002	18
		0.043			
		0.046			
鉛汚染黒ボク土③	0.055	0.052	-	-	34
鉛汚染ローム土①	0.047	0.045	-	-	8
鉛汚染ローム土① (標準添加)	0.101	0.085	-	-	
鉛汚染黒ボク土⑥	0.0043	0.0043	-	-	85
鉛汚染黒ボク土⑥ (標準添加)	0.012	0.010	-	-	

h) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの高有機物負荷の影響

まず、種々の黒ぼく土 (n=9) の溶出液中の溶存有機物(DOC)濃度を測定した結果の t 分布 95% 上限濃度 84mg/L と考えられる黒ぼく土⑥溶出液 (DOC 約 85mg/L) を Pb-01 カートリッジに通液し、リーク液中の 260nm の吸光度が入口濃度の 90% を越えた時点で、ほぼ破過したとみなしたところ、通常の試料量 2 回分で 260nm 吸収成分の 90% 以上がリークし、カートリッジへの着色は見られるものの、有機物の吸着量は小さいと推定された。その後鉛の標準溶液を用いた濃縮操作、及び黒ぼく土⑥溶出液に鉛を 10 μ g/L 標準添加試料の精製・濃縮を行った後に、鉛比色分析及び ICP/MS による共存物等の濃度測定を行ったところ、鉛の吸着脱離性能劣化は全く見られなかった。これらのことから、繰り返し使用に対して、有機物の影響は小さいと判断された。ただし、ごく低濃度の鉛測定を行う場合には発色前にブランクを差し引く必要があると考えられた。

i) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの含有量試験液への適用

1 μ g/L 未満～112 μ g/L の鉛を含む土壤含有量試験液について、決定した操作条件で精製・濃縮を行った結果、一部の試料で最大 100% のプラスの分析妨害が確認された。主要妨害物質の目標除去率は達成されていたことから、考慮していない無機成分もしくは有機錯体などがカートリッジ内に残留したことが主原因と考えられた。そこで、通水後の洗浄液量及び洗浄液濃度を高くすることで回避できるか確認したところ、両方が効いていることが分かったため、洗浄液量を 2 倍、NaCl 濃度を 10 倍の 1M とすることとした。この条件下で、再度、含有量試験液に本法を適用した結果を表(2)-20 に示す。含有量基準値 (この条件で 0.45mg/L) の 1/10 程度、2 倍程度、10 倍程度のいずれの試料でも精密機器分析の誤差 5～10% に収まり、繰り返し再現性も高くなった。

表(2)-20 含有量試験液への迅速精製方法の適用結果

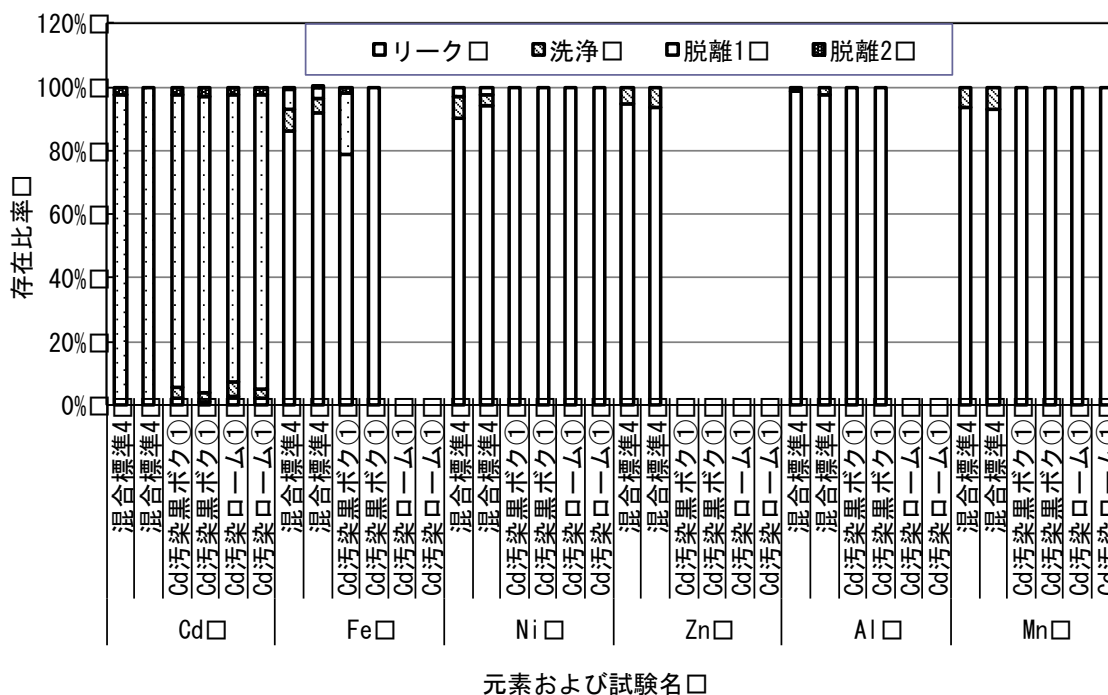
試料	ICP/MS測定による 元濃度(mg/L)	比色法による測定 濃度(mg/L)	平均濃度 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)
鉛汚染黒ボク土① 10倍希釈液	0.049	0.049	0.056	0.0059
		0.059		
		0.059		
鉛汚染黒ボク土③ 10倍希釈液	1.03	0.948	0.951	0.0027
		0.952		
		0.953		
鉛汚染関東ローム土① 10倍希釈液	4.40	4.00	4.01	0.015
		4.02		
		4.02		

j) 鉛精製・濃縮用分子認識ゲルの繰り返し耐久性の確認

通常の濃縮脱離操作の後に行った 0.1N 硝酸によるリサイクル洗浄液中に含まれている金属を分析した結果、いずれも定量下限未満であったので、洗浄液として 0.1N 硝酸で十分であると考えられた。繰り返し使用を行った結果を整理すると、最も多数回使用したカートリッジは、標準溶液及び実試料を合わせて都合 35 回使用したが性能の劣化は全く見られなかった。また、実試料で最大 25 回使用したカートリッジでも性能劣化は確認されなかった。Pb-01 の場合、カートリッジ 1 本当たり 7,000 円程度であるが、35 回の使用実績からすると、一回当たりは 200 円程度となり、低コスト化できると考えられた。

k) カドミウムの精製方法の開発

カドミウム吸着用樹脂 Cd-01 を用いて最適化条件の検討を行った結果、試料 pH については pH2 もしくは pH3、通水脱離速度は自然流下(数 mL/min) が適当であることが分かった。その条件で表(2)-5 に示した混合標準 4 及び土壤溶出液に適用した結果を図(2)-27 に示す。



図(2)-27 混合標準及びカドミウム含有土壤溶出液での精製回収結果

5) 空冷式フッ素用ミニ蒸留ユニットの開発

a) 市販多連蒸留器の性能試験・評価

市販の多連蒸留装置（三菱化学アナリテック社製）を用いてフッ素標準溶液と土壤溶出液に対しても試験を行った結果、標準溶液、土壤試験液ともに高い回収率が得られ、本装置は土壤試験液にも適用できると考えられた。しかし、メーカー指定の条件では、3 倍程度希釈されてしまうため、公定法同様に蒸留前に濃縮が必要となってしまう。このため、試料量や硫酸量、水蒸気発生用水量、蒸留温度などを再検討したが、結果として3 倍希釈程度になる水蒸気が必要であることが分かった。また、本装置の価格は、350 万円程度で、かなり高価である。

b) 空冷式フッ素用ミニ蒸留ユニットの開発

本研究で開発したシアンのミニ蒸留ユニットをベースに、新たに水蒸気発生用のガラス容器を設計、試作した蒸留装置を用いて、水蒸気を蒸留管に送るための空気流量を変化させた場合のフッ素の回収率を表(2)-21 に示す。送気量 200mL/min では平均で 74%であったが、400mL/min では 94%±1.6%を示し、その他の蒸留条件の結果も合わせて、これを蒸留条件に定めた。

また、公定法との比較を表(2)-22 に示す。装置は公定法と比較して大幅に小さく、それに伴い、エネルギー消費量、試薬消費量、廃液発生量、設置面積などが大幅に小さくなっている。なお、分析方法の工夫により、試料液の希釈率を 2 倍以下にすることで、蒸留前の濃縮が不要となることも実証できた。このような改良は低コスト化に加え、環境負荷を大幅に削減できるので、広く普及することが望まれる。

表(2)-21 送気量とフッ素回収率 (F=4mg/L)

試料側ヒーター 設定温度(°C)	水側ヒーター 設定温度(°C)	試料量(mL)	H2SO4 (mL)	水(mL)	送気量 (mL/min)	蒸留直後pH	回収率(%)
180	180	3	3	14	200	10.1	74
180	180	3	3	14	200	9.8	77
180	180	3	3	14	200	9.9	70
180	180	3	3	11	300	9.3	92
180	180	3	3	11	300	9.3	89
180	180	3	3	11	300	9.4	90
180	180	3	3	14	400	8.8	93
180	180	3	3	14	400	9.0	94
180	180	3	3	14	400	9.0	94
180	180	3	3	14	400	8.9	98
180	180	3	3	14	400	9.1	93
180	180	3	3	14	400	9.1	95

表(2)-22 開発した空冷式フッ素用ミニ蒸留ユニットと公定法との比較

	ミニ蒸留ユニットでの蒸留	公定法での蒸留
蒸留容器	14mL 試験管型 × 3本	500 mL丸底フラスコ1個
水蒸気発生容器	28mL試験管型 × 3本	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試料で 幅80×奥行40cm
	1試料あたり1/20	
電力消費	200Wブロックヒーター30分加熱	500W & 1000Wマントルヒーター
	1試料当たり1/20	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	硫酸のみで1/10	硫酸 30mL、リン酸 1mL
(廃液量)	(1/30)	500mL程度
蒸留時間	30分(1/2～1/3)	60～90分

以上の研究開発によって、パックド試薬使用・検量線組込型分光光度計によって、従来から公定法で使用されていた六価クロム、フッ素、ホウ素、シアンをより簡便に測定できる方法を確認、もしくは開発できた。これらは、公定法で定められている方法と同等の性能が確認され、公定法より、迅速、低コスト、かつ低環境負荷のグリーンアナリシスである。さらに本研究により、吸光光度分析の適用範囲が鉛及びカドミウムに拡大されたことにより、選択肢が増えたと言える。さらに、空冷式のシアン用とフッ素用のミニ蒸留ユニットなど、大幅に低コストで低環境負荷の蒸留器も開発された。

(4) その他の分析方法の調査・試験・評価及び公定法の課題と改善策

1) その他の分析方法の調査・試験・評価

土壌中無機汚染物質の分析法として提案されている方法としては、蛍光X線法、ボルタンメトリー法、吸光光度法、原子吸光法、目視比色法(抗原抗体反応比色法)、イオンセンサー法、検知管法などがあり、目視比色法なども現場での土壌汚染判定に適用可能性のあるものが市販されていた。しかし、いずれも、分析技術としては土壌試験液の分析のために新たに開発されたものはなく、土壌汚染測定に合わせて条件変更や検液調製で新たな方法を適用した技術であった。

蛍光X線分析法については、原理的な違いから公定法との相関は低いと考えられ、全含有量測定による汚染可能性調査や汚染分布の調査に利用される事例がほとんどで、溶出量試験や含有量試験に広く利用されている状況ではないが、土壌を限定すれば公定法との相関が見られる場合がある⁸⁾ことが分かった。また、凝集沈殿を用いた迅速な溶出液の濃縮操作により、鉛とヒ素、カドミウム、水銀について高い相関が得られている事例⁹⁾もあったが、詳細は未公開であった。このような方法が広く使用できるようになれば汚染物質が未知である場合や複合汚染のスクリーニングには有用であると考えられた。

ボルタンメトリー法について、土壌汚染調査に適用した事例を収集した結果、鉛及びヒ素について適用された事例があり、精密機器分析と一定の相関が示されていた^{10)、11)}。また、鉛の測定について、精度や土壌適用性を実験により評価した結果、酸分解処理などの分析前処理を施さな

いと測定値が半減する事例があり、誤差が大きくなることが分かった。

検知管法について、ヒ素の標準溶液での測定精度を確認し、ヒ素汚染土壌の溶出試験液に適用してみたが、感度的にはやや不足であった。そこで、加熱濃縮や試料液量増加による感度向上を検討したが、定量性の低下や発泡により測定困難となる場合が見られた。すなわち、検知管に寄るヒ素測定は、読み取り誤差が10%程度、真値からのずれが20%程度存在しうることから、不検出(0.005mg/L)であれば基準値以下、大幅に高ければ超過の可能性が高いといった判定には使用できると考えられたが、基準値近辺の値を示した場合の信頼度は低いと考えられた。

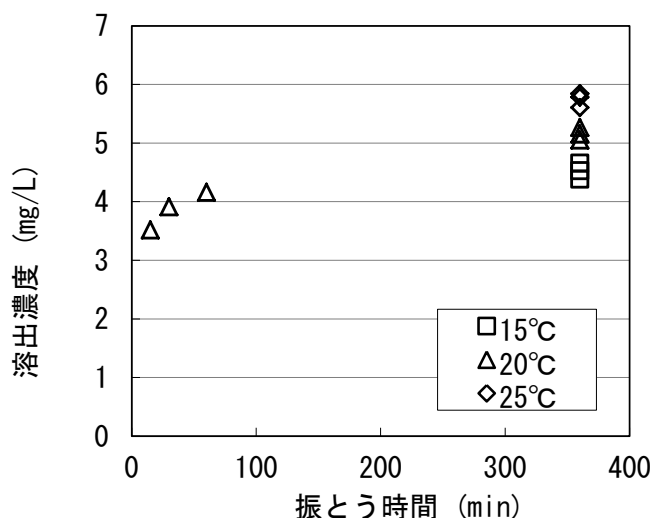
2) 公定法の課題と改善策

本研究の結果から、公定法に関しては以下のような複数の課題が明らかになった。

全体的には、省スペース、省エネルギー、省試薬の視点が欠如している点が挙げられる。検液の分析方法の多くは、水量が豊富な排水用の試験方法であるJIS K0102をベースとしているため、不必要に大きなスケールでの分析前処理(蒸留、酸処理など)が当然のように実施されている。しかし、土壌試験での固液分離後の液体試料は均一と考えられることから、分析に必要な量を前処理すれば十分なはずである。本研究ではそれらの課題に対して、ミニ蒸留ユニットを開発し、また適正な固液分離方法についても提案した。また、本研究開発で公定法との比較等を行っていく中で、室温での溶出量試験での温度誤差、6時間で平衡に到達しない土壌の存在、鉛等の固液分離時の損失、シアン汚染土壌保管時及び風乾時の損失、風乾環境による溶出濃度の変化、フッ素水蒸気蒸留時の添加試薬の必要性、及びホウ素とフッ素の含有量試験の必要性等といった公定法に関する課題が示されたので、代表的な課題について以下に述べる。

a) 溶出量試験の温度

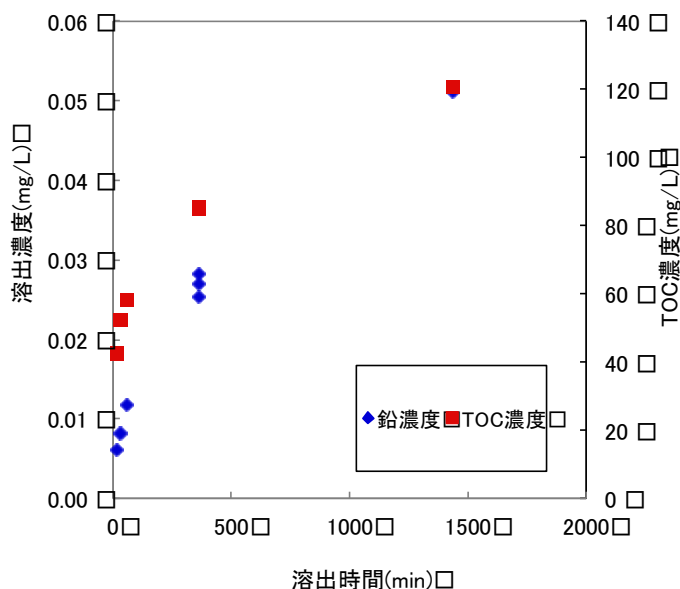
室温と溶出濃度の関係から、図(2)-29に例を示すように、室温としてある15°Cから25°Cの範囲で試験した4土壌で±8%～±18%の誤差が生じることが分かった。しかし、溶出量試験の振とう温度を厳格に規定しても、固液分離などの温度制御がしにくい操作分もあり、精度向上が大きくない割に全体のコスト上昇や作業性の低下が予想される。したがって、この程度の誤差は公定法の持つ本質的な誤差であるといえ、この誤差範囲の低コスト、迅速な方法は公定法と同等と見なすことが必要である。



図(2)-28 室温による溶出量の違いの例 (ホウ素汚染黒ぼく土③)

b) 溶出量試験の振とう時間の妥当性

6時間の振とうで溶出がほぼ平衡濃度に達するとされている点についても、多くの土壌と汚染物質については1~2時間でほぼ平衡濃度に達するので、6時間は不要である一方で、いくつかの土壌と汚染物質については、6時間(360min)では全く平衡濃度に達しない土壌と汚染物質が確認された。このような一例として、鉛汚染黒ぼく土⑥での24時間(1,440min)までの鉛の溶出量変化とTOC濃度の変化を図(2)-29に示す。この土壌では公定法の規定時間である6時間では全く平衡に達していないことが示されている。また、同時に測定したTOC濃度は、鉛の溶出挙動と類似していることが見て取れる。その他、ヒ素でも類似の挙動を取る事例が見られた。すなわち、有機物が多い土壌では、フミン質などの有機物と鉛やヒ素が結合して溶出していると推察され、このことはサブテーマ1(1)で、土壌から抽出されたフミン質を添加した場合に、鉛の土壌への吸着量が減少し、溶出濃度が上昇したことで裏付けられる。すなわち、溶出振とう時間を6時間とする根拠はないといえる。したがって、前後の操作を含めると、必ず残業が必要な溶出量試験の振とう時間を短縮することが、試験の低コスト化と迅速化に有効であるといえる。

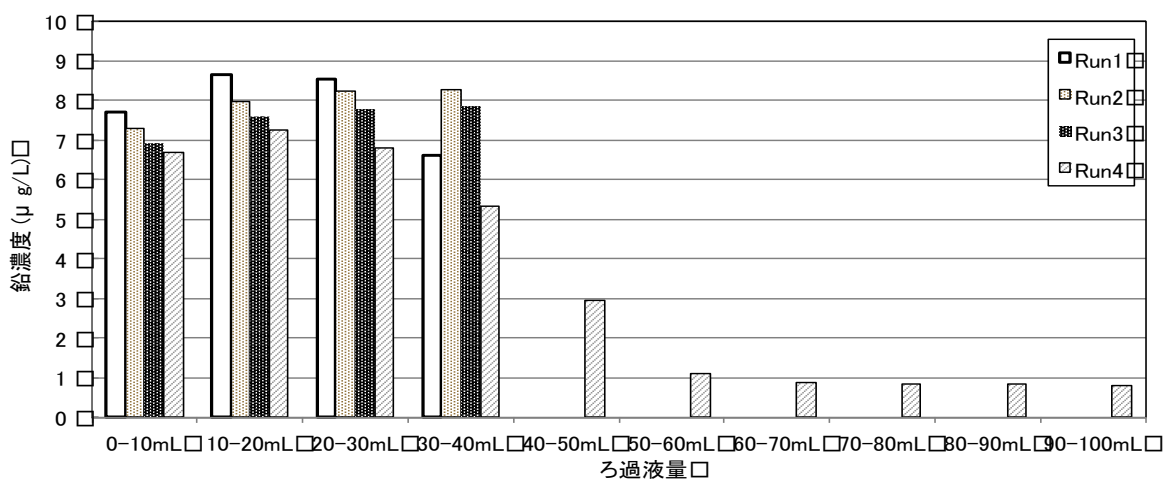


図(2)-29 鉛汚染黒ぼく土⑥の24時間までの鉛及びTOC溶出挙動

c) 鉛の固液分離時の損失と風乾時等の変化

固液分離時の損失については、容器やろ紙への吸着による損失とろ過時のゲル層形成による損失があると考えられたが、吸着による損失は、共存成分の影響により低減され、大きな問題にならないことが分かった。ろ過損失の例として汚染黒ぼく土⑥のろ過時の鉛濃度の変化を図(2)-30に示す。ろ液中濃度は、各画分で $\pm 10\%$ 程度変動しろ過液量の増加と共に1/9程度まで低下した。このようなろ過損失については、ローム土では見られず、一部の黒ぼく土でのみで認められた。この原因を明らかにするため、多数の土壌について共存元素との関係を調べたところ、着色が見られる試料では、遠心分離後に浮遊物がほとんど見られない状況でも、ろ過開始直後にろ過抵抗が増加し、鉛やヒ素、鉄やアルミニウムなどの損失が起こった一方で、カルシウムやマグネシウムでは全く濃度変化が見られなかった。さらにろ液中のTOC濃度を調べたところ、ローム土では7.1~8.3mg/L (n=2)、黒ぼく土では10~85mg/L (n=9、平均43mg/L)であり、有機物濃度が高い試料で

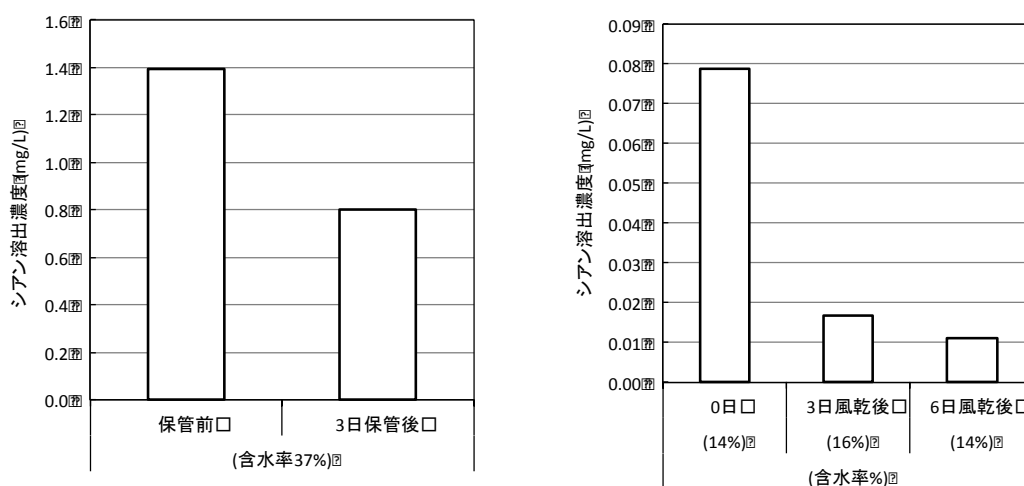
ろ過抵抗が大きかった。さらにこの有機物濃度は260nm吸光度で簡便に測定できることが分かった。このような土壌では、試験液のろ過条件によって試験値に何倍もの誤差が生じることになる。したがって、必要最低限のろ液量とすること、ろ過圧が上昇したらメンブレンフィルターを交換することなどを規定する必要がある。なお、本研究ではろ過液量を20mLと少量かつ一定とした。



図(2)-30 鉛汚染黒ぼく土溶出液の吸着とろ過における損失 (Run4のみ40mL以上ろ過を継続)

d) シアンの土壌保管・風乾時の損失

シアン汚染土壌保管・風乾時の損失について確認した結果の一例としてシアン汚染黒ぼく土③を湿潤状態で密閉保管した場合及びシアン汚染ローム土①を3日間風乾後、さらに風乾を続けた場合の溶出濃度の変化を図(2)-31に示す。黒ぼく土では3日間の密閉保管前後で43%程度の溶出濃度の低下が生じた。また、ローム土の風乾過程では、0日目と3日目で75%減少した。これらの結果から、保管時間及び風乾の方法によって、溶出濃度が大幅に変化することが分かった。これは、シアン化合物が生分解を受けやすく、また気化しやすいことによると考えられる。したがって、シアンについては、VOC汚染土壌と同様に、揮発を防止した試験を迅速に行うことが必要といえる。



黒ぼく土③500mg/kg調整土壌 ローム土①500mg/kg調整土壌
図(2)-31 シアン汚染土壌の保管、風乾に置ける溶出濃度の変化例

その他にもフッ素の水蒸気蒸留時のリン酸や二酸化ケイ素の添加効果を検証したが、添加しなくても全く回収率に影響しなかった。ありとあらゆる組成、濃度を想定する必要がある排水と土壌試験液は異なることを踏まえて、公定法について省エネルギー、省資源、低環境負荷の観点から、不必要な薬剤添加や操作を省略することが望まれる。

また、フッ素及びホウ素の含有量試験の実効性についても疑問がある。含有量試験の基準値は、毒性面から規定されているが、フッ素、ホウ素の存在形態、吸着量、基準値、実測データから考えて、含有量試験値が基準値を超過して溶出量試験値が基準値を超過しない場合は考えにくい。すなわち、溶出量基準の超過の有無のみで汚染判定ができる可能性があると考えられた。この点については、これまで汚染調査で実施されてきた分析結果の解析を行い、その結果に基づき廃止することが望ましい。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究によって、科学技術的に以下のような新しい知見が得られている。

- ① 多様な作用をもつ土壌に対する様々な無機汚染物質及び分析妨害物質の溶出速度とそれに対する影響因子が解明できた。
- ② 吸光度法に用いられる各種の発色試薬の感度と妨害物質が解明された。
- ③ 新しい高選択性吸着剤(分子認識ゲル)の選択性と吸着脱離性能が明らかにされた。
- ④ フッ素の水蒸気蒸留の複雑な機構の解析と影響因子が明確化でき、超小型蒸留器が開発できた。

(2) 環境政策への貢献

極めて多数ある無機物質で汚染されている土地の調査や対策を推進するために不可欠な「実用的な迅速・低コスト分析技術」として、従来より消費電力や設置場所が1/10以下になる蒸留装置が開発された。また、誰でも容易に使用できるパックド試薬使用の検量線組込型分光光度計の土壌汚染評価への使用条件が明確にされ、適用範囲が拡大されてきた。これらの成果を行政が認定して活用すれば、土壌汚染対策法等に基づく調査と対策の促進に大きく貢献するものと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 浦野真弥、清水優子、宇野恵、浦野紘平：第44回日本水環境学会年会講演集、pp.595 (2010)
「土壌地下水中の有害無機物質の簡易測定における妨害影響と低減方法の検討」
- 2) 清水優子、浦野真弥、浦野紘平：第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.38-41 (2010)「無機土壌汚染物質の迅速前処理方法の検討」
- 3) 浦野真弥、宇野恵、清水優子、浦野紘平：第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.161-163 (2010)「無機汚染物質の迅速分析法の適用可能性の評価と拡大」
- 4) 浦野真弥、宇野恵、浦野紘平：第45回日本水環境学会年会、p.637 (2011)
「土壌・地下水中の有害無機物質の安価で迅速な測定方法の検討」
- 5) 浦野真弥、久保さゆり、浦野紘平：第17回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、pp.145-148 (2011)「重金属等の溶出影響因子と迅速溶出法」
- 6) 宇野恵、久保さゆり、浦野真弥、浦野紘平：第17回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、pp.598-601 (2011)「重金属等の簡易迅速分析での妨害影響と適用事例」
- 7) 浦野真弥：エコケミストリー研究会 第12回効率的環境汚染測定・評価技術フォーラムセミナー、pp.43-51 (2011)「土壌中重金属類の測り方」
- 8) 浦野真弥、久保さゆり、越前令枝、宇野恵、浦野紘平：第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2012年6月発表、要旨提出済み)「低コスト迅速な土壌無機汚染物質の測定方法の検討と課題」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 環境庁告示第46号、付表 (平成3年)
- 2) 環境省告示第19号 (平成15年)
- 3) 環境省 水・大気環境局、平成22年度 土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果 (2012)
- 4) 東京都環境局、化学物質・土壌汚染対策 簡易分析法、http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/information/analysis/heavy_metals.html (2012.3確認)
- 5) Gerwin F. Koopmans, Jan E. Groenenberg, Effects of soil oven-drying on concentration and speciation of trace metals and dissolved organic matter in soil extracts of sandy soil, *Geoderma*, 161, pp.147-158 (2011)
- 6) 環境省、平成20年度、低コスト・低負荷型土壌汚染調査対策技術検討調査及びダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査報告書 (2009)
- 7) 古庄義明、佐藤康雄、本多宏子、奥村浩、Pb選択性樹脂導入固相抽出/吸光光度法によるPbの現

- 場分析キットの開発、日本分析化学会年会講演要旨集、58、pp.3 (2009)
- 8) 佐野洋、虫明晋哉、石井六夢、坂井 敬一、蛍光X線分析を用いた重金属土壌汚染の特性評価および浄化対策への応用、第12回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、pp.318-328 (2006)
 - 9) 熱田真一、稲垣静枝、糸永眞吾、蛍光X線分析装置による土壌溶出量・含有量の迅速分析と自然由来重金属判定法、第17回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、pp.415-420 (2011)
 - 10) 岸岡稚青、青野大輔、玉木聡史、岩佐航一郎、新規カートリッジ分析システムによる汚染土壌中微量重金属のオンサイト迅速定量、第14回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、pp.27-30 (2008)
 - 11) 藤川陽子、米田大輔、大谷直生、菅原正孝、濱崎竜英、ホール ルータス、携帯型分析器による土壌中のヒ素・鉛等の分析—ボルタンメトリ法の適用、第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、pp.151-156 (2010)

Development of Rapid and Low-cost Analytical System of Inorganic Soil Pollutants

Principal Investigator: Kohei URANO

Institution: Yokohama National University
Tokiwadai 79-7, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa, 240-8501, Japan
Tel:+81-45-339-4001 / Fax:+81-45-339-4001
E-mail: k-urano@ynu.ac.jp

Cooperated by: Institute of Environment and Resource System (IERS)

[Abstract]

Key Words : Soil pollution, Rapid analysis, Flow injection analyzer, Photometry, Distillation unit

Soils of various sites in Japan are polluted with toxic inorganic chemicals, however, investigations and countermeasures to them have not been progressed, since the test and analytical methods of soil pollution are very complicated and expensive. Therefore, we try to develop new rapid and low-cost analytical system for inorganic pollutants in soil.

This research is consisted of two sub-themes. In sub-theme (1), to consider the adsorption and the desorption characteristics of inorganic pollutants for soils, the adsorption and the desorption isotherms and the desorption rate of cadmium, lead, chromate(VI), arsenite and borate were obtained using the three typical soils, which properties are much different each other.

The adsorption isotherms of cadmium in acidic and in basic solution, and lead in acidic solution are represented by the competitive ion-exchange equation. The adsorption and the desorption of cadmium are considered as reversible. The adsorption of lead in neutral pH solution was affected with organic substances such as humic acid. Chemical species of lead, such as the water soluble type, ion-exchangeable type, carbonate type, and insoluble type in the pH 5 buffer solution, were measured and discussed using soil samples contacted with air (oxygen) and carbon dioxide. Adsorption isotherm of borate is represented by Freundlich equation, and those of chromate(VI) and arsenite are represented by both of the competitive ion-exchange and Freundlich equations.

Leaching behaviors of interfering ions, such as aluminum, calcium, magnesium, iron, zinc, manganese and others, were also examined, and they were quite different in kind of soil.

The performance of a new low cost all-in-one FIA apparatus was confirmed. Optimal conditions for analyses of cyanide, fluoride, borate, chromate and lead ions were established, and conditions for analysis of cadmium ion was tested. Furthermore, very small scale and economical distillation units were developed for cyanide in solution and soil,

In sub-theme (2), a rapid drying apparatus was developed. And leaching rates of various inorganic pollutants were examined using various different kinds of soil and pollutant. The concentrations of almost inorganic pollutants in leachate from many soil samples for 60 minutes

shaking indicated 80—120% of a concentration for 6 hours shaking defined by the official method. Thus, many acceleration methods of the elution were tried, and it was found that the acceleration method by heating in 40 centigrade at first was effective for many soil samples containing various inorganic pollutants.

The applicability of 40 commercial reagents for the determination of inorganic pollutants by photometry was clarified by examining actual detection limits and interferences with coexistence chemicals in soil leachate. Chromate(VI) and borate could be analyzed without any modification by selecting the proper reagent, however, interfering chemicals should be removed in case of analyses of lead, cadmium, cyanide and fluoride ions. Though cyanide and fluoride in the leachate could be purified and concentrated with the treatment of distillation, lead and cadmium ions in leachate require purification and concentration process before their analyses. Therefore, the purification and concentration methods with specific adsorbents are developed for lead and cadmium ions. And very small scale distillation units were developed for fluoride in the solution.

Furthermore, the information about rapid elution and analytical methods previously proposed were summarized and examined applicability for soil pollutions.

莫大な数の土壤汚染地の調査・対策の促進には、
迅速・低コストな試験・分析システムの開発が不可欠

土壤からの水溶出/酸抽出基礎特性の解析

迅速な溶出量/含有量試験
操作方法の開発

ミニ蒸留ユニットの開発

低コスト土壤用フローインジェクション
アナライザーの開発

実用可能性のある他の測定
方法の調査・試験・評価

パックド試薬使用・検量線組込型
分光光度計の開発・改良

土壤無機汚染物質の迅速・低コストな試験・分析システムの確立と提案

