

小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDXRF)を用いた
汚染土地の現場迅速 分析事例

丸茂克美, 氏家 亨, 小野木有佳

On-site Soil Quality Evaluation Using a Portable EDXRF at
a Contaminated Site

Katsumi MARUMO, Toru UJIIE and Yuka ONOKI

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDXRF)を用いた 汚染土地の現場迅速分析事例

丸茂克美, 氏家 亨*, 小野木有佳

On-site Soil Quality Evaluation Using a Portable EDXRF at a Contaminated Site

Katsumi MARUMO, Toru UJIIE* and Yuka ONOKI

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

*Japan Conservation Engineers & Co., LTD.
Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan

(Received 8 December 2006, Accepted 30 December 2006)

A portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) was used for on-site analysis of soil samples from boreholes at a contaminated site. For obtaining total concentrations of heavy metals of soil samples by on-site XRF analysis, soils were set in plastic bag without drying. Quality of the XRF data was evaluated by analyzing the same samples after drying and crushing.

In terms of arsenic and lead concentrations obtained by 1M HCl leaching test (EPA-approved method No.19), thin film method can be applied for a drop of 30mL HCl solution dissolving arsenic and lead. The drop of 30mL HCl solution was evaporated on the thin film and X-rayed using the portable EDXRF. Calibration lines for arsenic and lead are linear enough between 10 to 500mg/kg for arsenic and 30 to 1,500mg/kg for lead.

For obtaining leachable arsenic and lead concentrations in leaching test solution formed by mixing soil with 200mL pure water (EPA-approved method No.18), arsenic and lead in 200mL of leaching test solution were separated from the solution using 0.5g of sodium acrylate polymer. After drying the sodium acrylate polymer, the sodium acrylate polymer was X-rayed, using the portable EDXRF for obtaining arsenic and lead concentrations in the leaching test solution. Calibration lines for arsenic and lead are linear enough between 0.01 to 0.2 mg/L, suggesting the

独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7事業所 〒305-8567

*国土防災技術株式会社 東京都港区虎ノ門3-18-5 青葉ビル 〒105-0001

EDXRF is capable to determine arsenic and lead concentrations for pure water leaching test.

Based on these data, the EDXRF can be regarded as an efficient screening method to be used with confirmatory analysis of the EPA-approved methods No.18 and 19.

[Key words] Portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Arsenic, Lead, Soil contamination, Toxic heavy metals, Leaching test, On-site analysis

土壤汚染現場で掘削されたボーリングコア試料を用いて、小型蛍光 X 線分析装置による現場分析を行った。土壤試料を未乾燥のままポリ袋に入れて現場分析を行うとともに、同じ土壤試料を風乾し、粉碎した後に蛍光 X 線分析することにより未乾燥試料の分析結果の評価を行った。

現場において蛍光 X 線分析により環境省の告示第 19 号の含有量試験を行うため、薄膜法を採用して 1M 塩酸処理した 30 μ L の検液をフィルム上で乾固し、小型蛍光 X 線分析装置を用いて検液に含まれていたひ素と鉛を分析した。この分析ではひ素の場合には 10 ~ 500 mg/kg、また鉛では 30 ~ 1,500 mg/kg の範囲で良好な検量線が作成できた。

現場において蛍光 X 線分析により環境省の告示第 18 号の溶出量試験を行うため、検液 200 mL に 0.5 g のアクリル酸ナトリウムポリマーを加え、検液中に含まれるひ素と鉛をポリマーに吸収させ、ポリマーを乾燥させた後に、蛍光 X 線分析した。この分析では 0.01 ~ 0.2 mg/L の範囲で良好なひ素と鉛の検量線が作成できた。

[キーワード] 小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析、ひ素、鉛、土壤汚染、有害重金属、溶出試験、現場分析

1. はじめに

土壤汚染対策法(平成 14 年法律第 53 号)は土壤汚染の状況の把握に関する措置(土壤汚染状況調査)や、土壤汚染による人の健康被害(例えば特定有害物質である砒素や鉛、カドミウムなどの経口摂取による健康被害)の防止に関する措置(浄化対策など)を定めたもので、特定有害物質を取り扱う事業所など(有害物質使用特定施設)が廃止される場合、この事業所の土地の所有者、管理者、あるいは占有者は、土壤汚染の有無を調べるための土壤汚染状況調査を実施しなくてはならないと定めている。土壤汚染状況調査は、有害物質使用特定施設の設置された工場・事業所の敷地の中で、汚染の可能性のある土地を対象とし、100 平方メートルの単位区画において 1 地点の土壤試料採取等を行い、土壤試料を環境計量証明事業所に送って土壤からの有害金属元素の溶出量や含有量を調べるものである。例えば 500 m \times 500 m の敷地の工場・事

業所の汚染状況調査で、機械的に100平方メートルの単位区画の中心点で土壌試料を採取し、すべての土壌試料を環境計量証明事業所に送って分析する場合には、多大な時間（数日～数週間程度）とコスト（1試料あたりの採取・分析費用を1万円とすると、2,500万円）を必要とする。しかし、分析費に多額の経費を払ったとしても、機械的な土壌試料採取法では、肉眼では判別不能な汚染箇所を見落としとしてしまい、逆に分析対象とする必要のない非汚染土壌を分析する無駄が生じてしまう可能性がある。

蛍光X線分析法は土壌などの固体試料の迅速分析に適しているため、土壌汚染地における現場分析に有効である。特に液体窒素を用いないエネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDXRF）は現場に持ち込むことができるため、現場分析に適している。EDXRFで土壌中の有害物質の現場分析を行い、汚染箇所のスクリーニングを実施できれば、土壌汚染状況調査で汚染の原因となる有害金属元素の種類や汚染土壌の分布状況に関する情報が得られ、汚染箇所を絞り込むことができる¹⁻³⁾。

著者らは、EDXRFを土壌汚染状況調査に有効活用することを目的として、土壌汚染現場にEDXRFを運び込み、現場で有害金属元素の溶出量や含有量を求める実証試験を行ったので、その概要を報告する。

2. 試験方法

2.1 試料の概要

土壌汚染状況調査で実施されたボーリング調査（掘削深度5 m）のコア試料を現場でのEDXRF分析用試料として用いた。これらのボーリングは、著者らの実証試験の直前に実施されたものであり、コアの保管状況は良好である。

EDXRF分析用試料はボーリングコアを観察しながら、汚染の可能性のある箇所を肉眼で選定し、数cm～数10cm間隔で約10gの土壌（量はあくまで目安）を採取した。この試料採取密度は土壌汚染状況調査における公定法試験用の試料採取密度（通常は1m間隔）より緻密であり、汚染箇所の見過ごしを防ぐことができる。

2.2 全量試験のための試料調整

現場で土壌に含まれるすべての形態のひ素や鉛の総量（土壌汚染対策法における全量値）を迅速に評価するため、ボーリングコアから採取した土壌を未乾燥のまま市販のチャック付ポリ袋（ユニパック）に入れ、EDXRF分析用試料とした。その際、X線が照射される土壌面が平坦となるように、ポリ袋を平坦面に押し当てて成型した。

また、未乾燥試料のEDXRF分析結果の妥当性を調べるため、試料を風乾した後に約10g秤量し、10 μ m以下に粉碎し、この粉碎物を外径32mm、肉厚2mm、容量

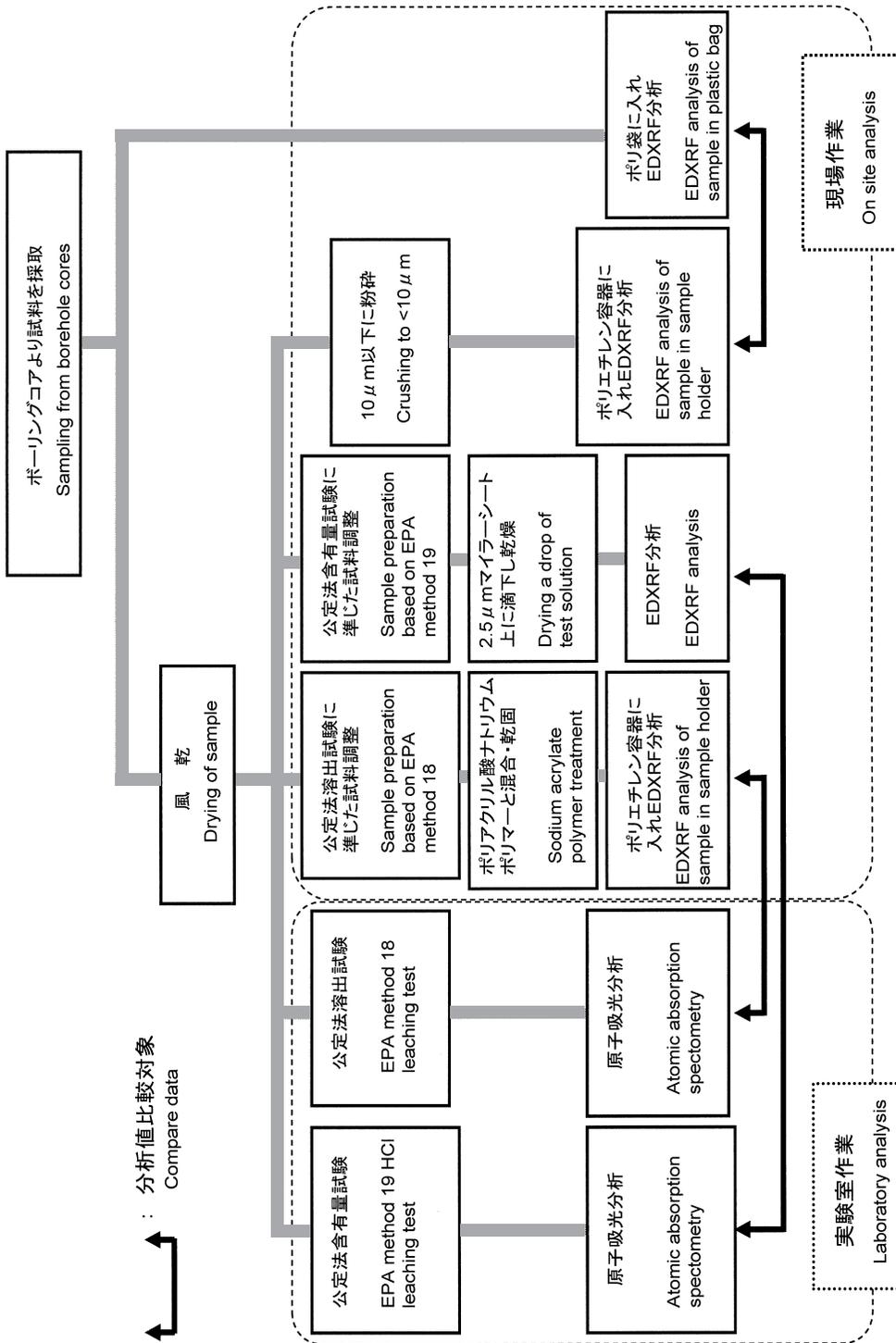


Fig.1 Flow chart of analytical procedure.

8 mL 程度のポリエチレン製円筒容器に入れ 2.5 μm の厚さのマイラーシートで蓋をして現場で土壌に含まれるすべての形態のひ素や鉛の総量を求めた (Fig.1). 粉碎試料を対象とする EDXRF 分析では土壌試料の粒子径を均一にし, かつ X 線照射面を平坦に保つことで, ひ素や鉛に関しては 15 mg/kg 程度の定量下限値とすることが可能である⁴⁾.

2.3 環境省告示第 19 号の公定法含有量試験に準じた試料調整

環境省の告示 19 号による公定法含有量試験⁵⁾ に対応させるため, ボーリングコアから採取した土壌を風乾させ, 0.9 g 秤量して反応容器に入れた後, 30 mL の 1M 塩酸を加えて土壌と反応させ. 容器を 2 時間振とうした後に遠心分離して検液とした. この検液 30 μL をマイクロピペットで秤量し, 2.5 μm の厚さのマイラーシート上に滴下し, 乾燥させて EDXRF 分析を行った (Fig.1).

この公定法含有量試験に準じた試料調整は現場で行うため, できるだけ廃液を発生させないことが重要なので 1 M 塩酸量を少なくしている. ただし土壌量と 1 M 塩酸量の割合は公定法と同じである. また公定法含有量試験方法では遠心分離作業の後に検液を 0.45 μm メッシュのろ紙を用いてろ過しているが, 現場分析ではろ過処理を省略して EDXRF 分析を行い, 作業の迅速化を図った. こうした簡素化した試料調整での EDXRF 分析の妥当性を調べるため, EDXRF 分析に用いた土壌試料を対象に, 環境省告示第 19 号の公定法含有量試験を行い, ひ素と鉛の量を原子吸光分析により測定した (Fig.1).

2.4 環境省告示第 18 号の公定法溶出量試験に準じた試料調整

現場で迅速に溶出量試験を行うため, ボーリングコアから採取した土壌を風乾させ, 32 g 秤量して溶出試験用の反応容器に入れ 320 mL (土壌と水の重量比は概ね 1 : 10 となる) の純水を加えて 1 時間振とうさせた. さらに遠心分離機で土壌粒子と検液に分けた. この試料調整法は現場での廃液発生量減らし, かつ作業の迅速化を図るため, 環境省告示第 18 号の溶出量試験⁵⁾ より振とう時間 (公定法では 6 時間) を短くし, かつ土壌量を少なくしている. ただし土壌と水の重量比は公定法と同じである. また公定法溶出量試験方法では遠心分離作業の後に検液を 0.45 μm メッシュのろ紙を用いてろ過しているが, 現場分析ではろ過処理を省略して EDXRF 分析を行った.

検液 200 mL に 0.5 g のアクリル酸ナトリウムポリマーを加え, 検液中に含まれる溶存元素を吸収させ, アクリル酸ナトリウムポリマーをホットプレート上で乾燥させた後に, 外径 32 mm, 肉厚 2 mm, 容量 8 mL 程度のポリエチレン製円筒容器に入れ

2.5 μm の厚さのマイラーシートで蓋をして分析用試料とした。この際にマイラーシートに接触するアクリル酸ナトリウムポリマーが平坦面を保つように留意した(Fig.1)。

なお、環境省告示第18号の公定法溶出量試験に準じた試料調整法を用いたEDXRF分析の妥当性を調べるため、EDXRF分析に用いた土壌試料を対象に、環境省告示第18号の公定法溶出量試験を行い、ヒ素と鉛の量を原子吸光分析により測定した(Fig.1)。

2.5 分析条件

土壌に含まれるすべての形態の銅、亜鉛、ヒ素、鉛の総量(土壌汚染対策法における全量値)を求めるため、Si-PIN検出器とW管球を装備したエスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製SEA1100(土壌モニター)を使用して検量線法で分析を行った。検量線作成に用いた標準試料は、独立行政法人産業技術総合研究所の土壌、堆積物標準試料(JLk1, JS11, JS12, JSd1, JSd2, JSd3, JSO1, JMS1, NMIJ7302a, NMIJ7303a), 独立行政法人国立環境研究所の堆積物標準試料(NIES CRM No.2), 社団法人日本分析化学会の土壌標準試料(JSAC0401, JSAC0402, JSAC0403, JSAC0411), Canadian Certified Reference Materials Projectの堆積物標準試料(STSD-1, STSD-2, STSD-3, LKSD-1, LKSD-3), China National Analysis Center for Iron and Steelの堆積物標準試料(NCS DC73307, NCS DC73308, NCS DC73309, NCS DC73310, NCS DC73312, NCS DC73314, NCS DC73315, NCS DC73316, NCS DC73318), JFEテクノロジー(株)の土壌標準試料(KKS-1000-001-1, KKS-1000-001-2, KKS-1000-001-3, KKS-1000-001-4, KKS-1000-001-5, KKS-1000-001-6,

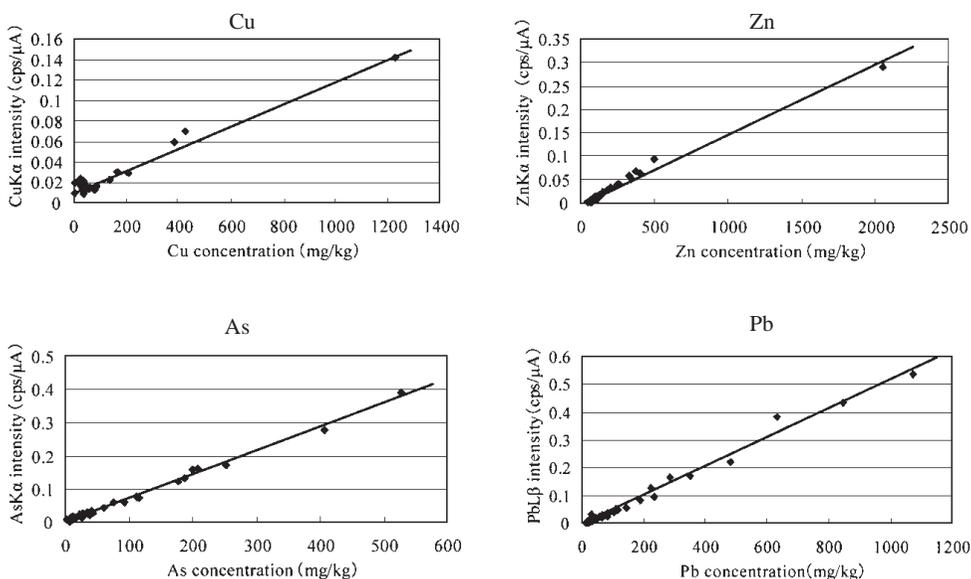


Fig.2 Calibration lines of copper, zinc, arsenic and lead for total concentration of XRF.

KKS-1000-002-1, KKS-1000-002-2, KKS-1000-002-3, KKS-1000-002-4, KKS-1000-002-5, KKS-1000-002-6)である⁶⁾, これらの標準試料を外径 32 mm, 肉厚 2 mm, 容量 8 mL 程度のポリエチレン製円筒容器に入れ2.5 μmの厚さのマイラーシートで蓋をした後, 装置の管電圧を 50 kV に設定し, 一次フィルタにアルミニウムとニッケルの合金, 二次フィルタにクロムを用い⁴⁾. 大気中で銅の Cu Kα 線 (8.040 keV), 亜鉛の Zn Kα 線 (8.630 keV), ひ素の As Kα 線 (10.530 keV), 鉛の Pb Lβ 線 (12.612 keV) の X 線強度を測定して検量線を作成した (Fig.2).

環境省の告示第19号による公定法含有量試験のために 関東化学株式会社製原子吸光分析用標準液を希釈し, この液 30 μL をマイクロピペットで秤量し, 2.5 μm の厚さのマイラーシート上に滴下し, 乾燥させた後, 土壤中に含まれる総量を評価した際と同様の分析条件でEDXRF分析して検量線を作成した(Fig.3). 鉛の検量線の場合には 30 ~ 1,500 mg/kg で直線性が確保された .

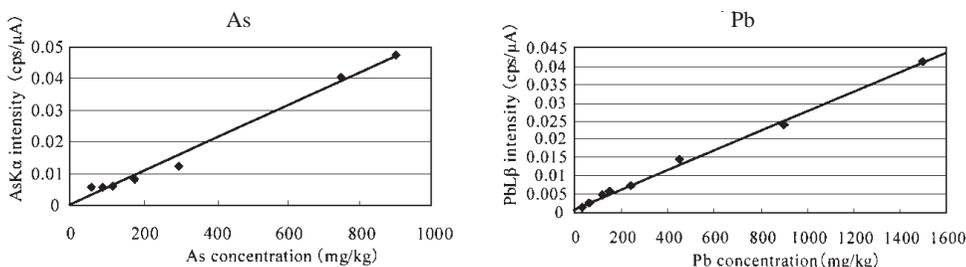


Fig.3 Calibration lines of HCl leachable arsenic and lead for XRF analysis based on EPA method 19.

溶出量試験の場合には関東化学 (株)製原子吸光分析用標準液を希釈し分析対象元素をアクリル酸ナトリウムポリマーに吸収させ,アクリル酸ナトリウムポリマーをホットプレート上で乾燥させた後に, 外径 32 mm, 肉厚 2 mm, 容量 8 mL 程度のポリエチレン製円筒容器に入れ2.5 μmの厚さのマイラーシートで蓋をして検量線作成用試料とし, 土壤中に含まれる総量を評価した際と同様の条件で各元素のX線強度を測定して検量線を作成した (Fig.4). 鉛の検量線の場合には 0.2 mg/L ~ 0.01 mg/L で直線性が確保された .

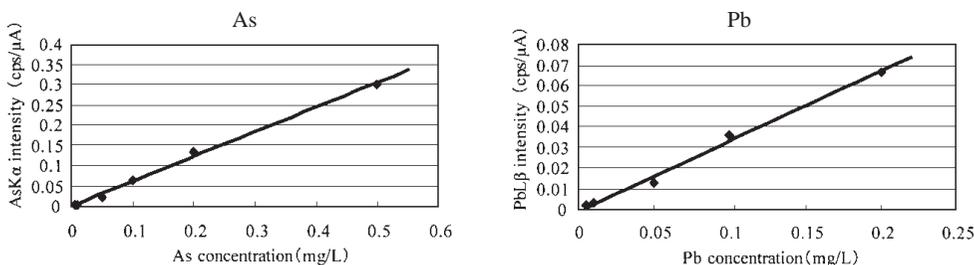
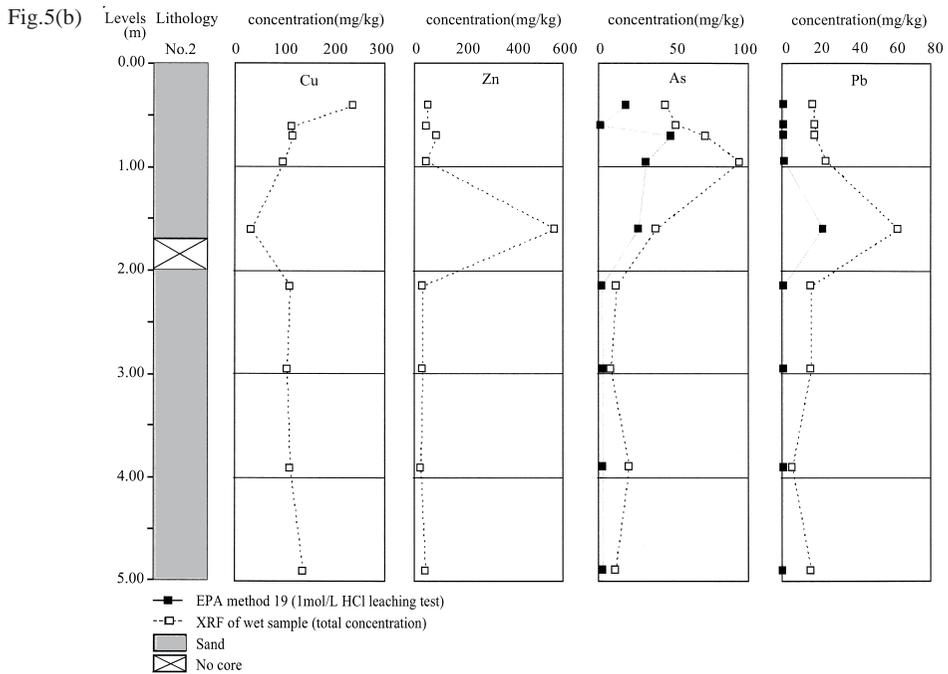
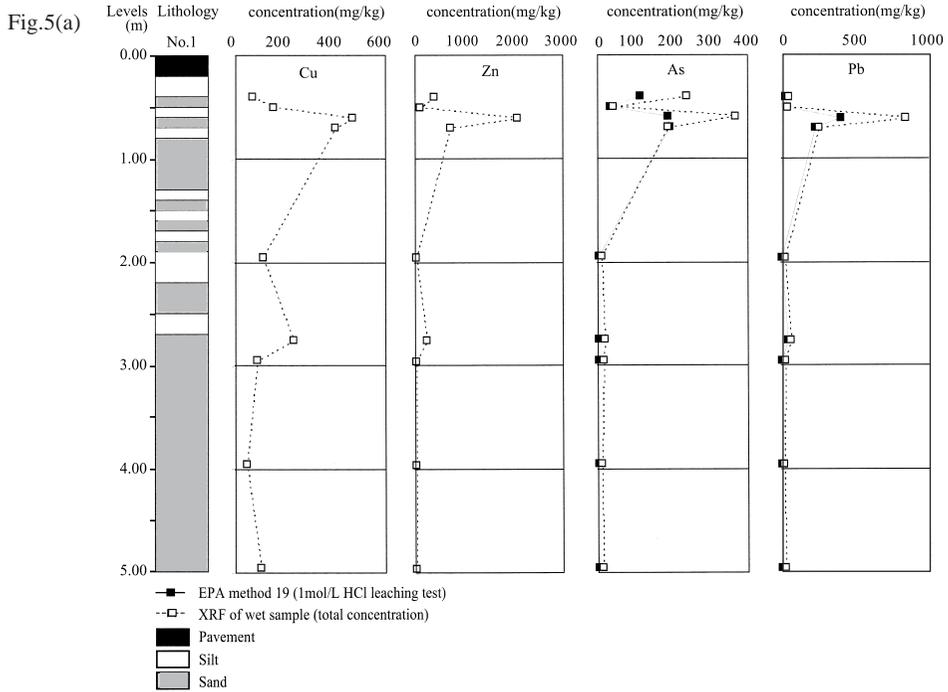


Fig.4 Calibration lines of leachable arsenic and lead for XRF analysis based on EPA method 18.

3. 試験結果

3.1 全量試験結果



未乾燥試料をポリ袋に入れてEDXRF分析を実施した結果、土壤中に高濃度の銅、亜鉛、ヒ素、鉛が含まれることが確認された (Fig.5)。これらの試料を乾燥させた後に

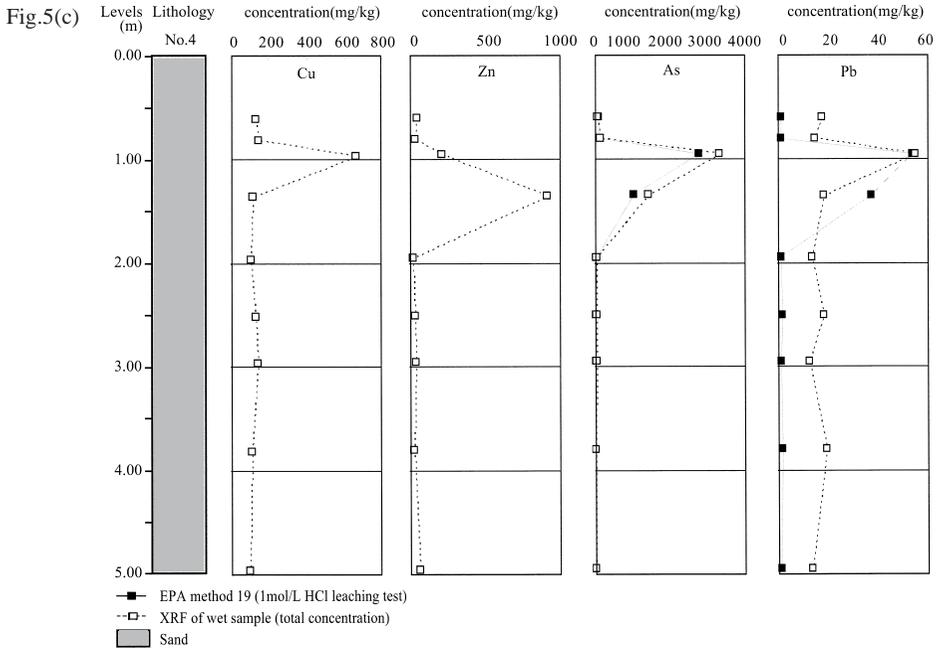


Fig.5 Stratigraphic section of drill holes No.1(a), No.2(b), and No.3 (c), showing total concentrations (XRF) of copper, zinc, arsenic and lead of wet soil samples in plastic bag, together with HCl leachability (EPA method 19) of As and Pb of these soil samples.

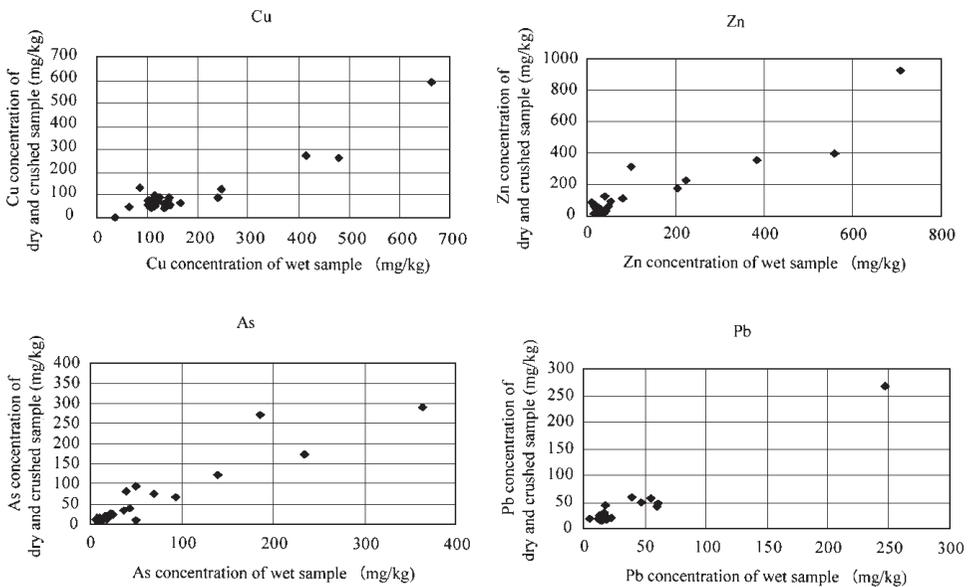


Fig.6 Comparison of copper, zinc, arsenic and lead concentrations obtained by XRF analysis for wet samples in plastic bags with those for dry and crushed soil samples.

粉碎処理した後にEDXRF分析を行い、未乾燥試料の分析結果と比較した結果、未乾燥試料の全量分析値と乾燥・粉碎試料の全量分析値には有意な相違があることが判明した (Fig.6). この相違の原因としては、土壤試料を乾燥や粉碎をしない状態でポリ袋に入れて測定したため、試料が不均一であり、かつ土壤中の水分やポリ袋による蛍光X線の減衰が起きたことが考えられる。

3.2 含有量試験結果

公定法含有量試験方法に準じる方法で作成した検液 30 μ L を 2.5 μ m の厚さのマイラーシート上に滴下し、乾燥させてひ素と鉛をEDXRF分析した結果と、環境省告示第19号に従って試料処理を行い、原子吸光分析した結果を比較した。両者は良い相関を示すものの、EDXRF分析で得られる値が原子吸光分析の値よりひ素で30%、鉛で10%程度高めであることが判明した (Fig.7)。この原因としてはEDXRF分析では検液を0.45 μ m メッシュのろ紙を用いてろ過していないため、コロイド粒子として存在するひ素や鉛が検液に残存し、分析されてしまうことが考えられる。原子吸光分析では公定法含有量試験方法に基づいてろ過処理が行われるため、検液中のコロイド粒子が排除される。

公定法含有量試験方法に準じる方法を用いるEDXRF分析のひ素、鉛含有量と、乾燥・粉碎試料を対象としたEDXRF分析の全量値は近い値であるが (Fig.8)、この理由として土壤中に含まれるひ素と鉛がIM塩酸に溶解し易い形態であることが挙げられる。

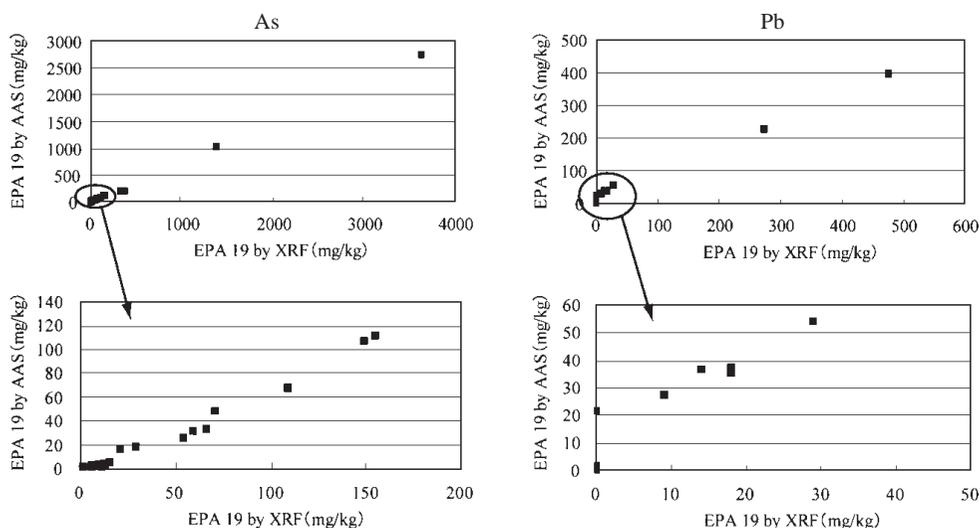


Fig.7 Comparison of arsenic and lead HCl leachability (EPA method 19) by AAS (atomic absorption spectrometry) and XRF analysis.

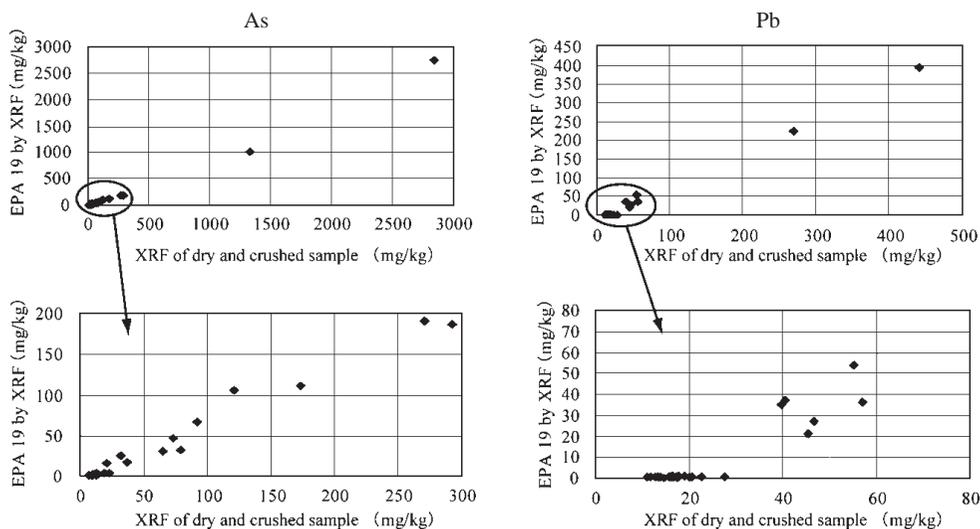


Fig.8 Comparison of arsenic and lead HCl leachability (EPA method 19) by AAS (atomic absorption spectrometry) and total concentration by XRF analysis.

3.3 溶出量試験結果

アクリル酸ナトリウムポリマーを用いて検液中のひ素や鉛を吸収し、EDXRF分析でアクリル酸ナトリウムポリマーのひ素量と鉛量を測定した結果と、環境省告示第18号で検液を作成して原子吸光分析装置を用いて検液中のひ素や鉛の溶出量を測定した結果とを比較した (Fig.9)。その結果、EDXRF分析のひ素や鉛量は、原子吸光分析の約60%に留まることが判明した。この原因としては、アクリル酸ナトリウムポリマー自身や、ポリマーによって吸着された検液の主成分元素(カルシウムや鉄など)に起因する蛍光X線の減衰が挙げられる。また、環境省告示第18号に準じた溶出量試験では振とう時間が短いため、土壌中のひ素や鉛の溶出量が少なかったことも理由に挙げられる。

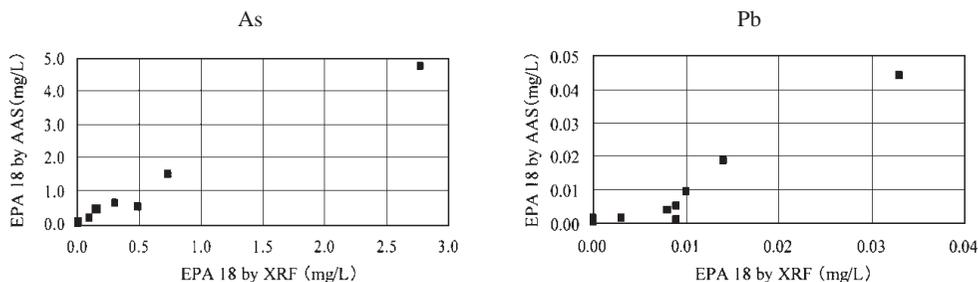


Fig.9 Comparison of leachability (EPA method 18) of arsenic and lead by AAS (atomic absorption spectrometry) and leachability of arsenic and lead obtained by XRF analysis.

4. 考察とまとめ

今回の実証試験により、土壌を未乾燥のまま市販のチャック付ポリ袋に入れ、EDXRFを用いてひ素などの全量試験を現場で行う方法は、試料調整に時間を要せず、8時間の現場作業で約100試料を試験できることが判明した。この方法では試料の粉碎を行わないために分析に用いる試料が不均一な状態であり、また分析時には土壌中の水分やポリ袋による蛍光 X 線の減衰が起きることから、試料を乾燥させて粉碎処理した後にマイラーシートを通して分析する方法に比べて分析の再現性や精度で劣るが、迅速性を考えると実用的な方法である。

また、EDXRFによる現場分析の最大の利点として、多元素同時分析であることが挙げられる。土壌汚染状況調査では、土地の使用履歴によりひ素や鉛などの汚染物質を特定し、その汚染物質に対して公定法溶出試験や含有量試験を行う。しかし、土地の使用履歴が複雑で様々な工場が同じ土地で操業していた場合や、使用履歴から予測できない有害物質を使用していた場合には、汚染物質を見過ごしてしまう可能性がある。こうした場合でも、EDXRFは多元素同時分析であるため、汚染物質を見つけられる。また、実証試験を行った現場ではひ素や鉛が銅や亜鉛に伴っていることが確認されたが、この事実は汚染原因を解明するために有益な情報かもしれない。

公定法含有量試験方法に準じる方法で検液を作成してマイラーシート上に滴下し、乾燥させてひ素と鉛をEDXRF分析する方法で得られるひ素や鉛量は、公定法含有量試験方法に従って原子吸光分析で得られる量に対応することが判明した。従ってEDXRF分析で公定法含有量試験に準じる分析が可能である。

なお、今回の実証試験で使用した土壌汚染地では、公定法含有量試験方法に準じる方法でEDXRF分析して得られたひ素と鉛の含有量が、EDXRF分析して得られたひ素や鉛の全量とほぼ同じであることが判明した。この結果は土壌汚染地に存在するひ素や鉛が1M塩酸で溶解しやすい形態であることを示唆している。

環境省告示第18号に準じた溶出量試験(簡易溶出試験)で得られた検液中のひ素や鉛をアクリル酸ナトリウムポリマーに吸収させてEDXRF分析して得られたひ素と鉛の溶出量は、環境省告示第18号による正規の溶出試験を行って原子吸光分析装置で分析して得られた溶出量の約60%に留まっている。この原因としては現場分析に適するように溶出時間を短くしたため、ひ素と鉛の溶出が十分でなかったことが挙げられる。またアクリル酸ナトリウムポリマー自身や、ポリマーによって吸着された検液の主成分元素(カルシウムや鉄など)に起因する蛍光 X 線の減衰も挙げられる。

謝 辞

本研究は環境省受託研究費を用いて実施された . 小論をまとめるにあたって , 土壤汚染現場の提供をしていただいた方々に感謝する次第である .

参考文献

- 1) D.J.Kalnicky, R.Singhvi: *Journal of Hazardous Materials*, **83**, 93 (2001).
- 2) 早川泰弘 : ふんせき , 11 , 593-598 (2001) .
- 3) 丸茂克美 , 白鳥寿一 , 菊池達也 , 友口 勝 : 地質ニュース , 第 587 号 , 12 (2003) .
- 4) 丸茂克美 , 氏家 亨 , 江橋俊臣 : X 線分析の進歩 , **36**, 17 (2005).
- 5) 丸茂克美 , 江橋俊臣 , 氏家 亨 : 資源地質 , **53**(2), 125 (2003).
- 6) 丸茂克美 , 氏家 亨 , 小野木有佳 , 根本尚大 , 松野賢吉 : X 線分析の進歩 , **37**, 75 (2006).