

# 青森・岩手県境地域における水系および土壌中微量有害金属元素分析

大 嶋 倫 和\*・村 中 健\*\*・小比類巻 孝幸\*\*\*

## Analysis of Trace and Toxic Metal Elements in Water and Soil at the Boundary Area Between Aomori and Iwate Prefecture

Norikazu OSHIMA\*, Takeshi MURANAKA\*\* and Takayuki KOHIRUIMAKI\*\*\*

### Abstract

By ICP-MS we are going to investigate trace and toxic metal elements in such water samples as (1) environmental water samples collected around the unlawfully dumped area, (2) input and output water samples in the oozed water processing facility and (3) underground water samples inside the unlawfully dumped area. Although some of samples in the unlawfully dumped area showed high-concentrations, all the other samples collected outside the area indicated the value under the environmental standard for each metal element. Therefore, it is thought that the pollution has stayed inside the unlawfully dumped area. Soil samples are also collected to examine soil pollution. Two kinds of pretreatment methods are tried to get sample solution to measure by ICP-MS.

**Key words:** dumped waste, trace toxic metal, water sample, soil sample

### 1. はじめに

青森・岩手県境産廃不法投棄現場からの浸出水の性状と現場周辺水系に対する影響を、微量有害金属元素に着目して平成15年度から調査を行っている。着目した微量有害金属元素は $^{33}\text{As}$ ,  $^{34}\text{Se}$ ,  $^{48}\text{Cd}$ ,  $^{80}\text{Hg}$ ,  $^{82}\text{Pb}$ の5元素である。定量方法として誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)を採用した。昨年度までの結果としてCd, Hg, PbについてはICP-MS法によって試料水について環境基準値以下であり、さらに定量下限値以下であることを確認した。As, SeについてはICP-MS法を用いると一部の試料で干渉がみられて、測定値の増加傾向がみられた。しかし、公定法である水素化物発生原子吸光法による測定では、As, Se共に環境基準以下であることが確認された<sup>1)</sup>。

本報告ではAs, Seのみではなく、その他3元素も含めて測定同位体質量数、測定モード、内部標準元素の種類を検討し、ICP-MS法での測定条件を見直した。そして、その測定条件での定量下限値を見直して、不法投棄現場からの浸出水および周辺環境水中の有害微量金属元素の挙動調査を継続している。さらに、土壌汚染状況を調査するために、土壌溶出量調査の測定方法およびボーリング土壌からの土壌水の測定方法を検討したので報告する。

### 2. 測定方法

#### 2.1 As, Seの測定条件の検討

AsとSeについて濃度が高めに出ていた平成16年9月採取試料を、株式会社パーキンエルマージャパンに測定依頼し検討していただいた。その結果、両元素ともDRCモードで測定を行うと環境基準値以下の値となり、原子吸光法の結果とほぼ一致した<sup>2)</sup>。

そこで、パーキンエルマージャパンの測定条件を基に試料に含まれる他の含有元素による干渉の少ない測定条件を調べた。Seについては測定質量数をこれまでは82で行っていたが、より干渉を受けにくい78に変更し、As, Se共にメタンガス流量とRPQ (DRC内四重極に適用する交流電圧を調整するパラメータ)を変更した。その結果パーキンエルマージャパンの結果に近い結果が得られた。表1に決定した測定条件を示す。

#### 2.2 Cd, Hg, Pbの測定条件の検討

Cd, Hg, Pbについて干渉の少ない、より質の高い測定条件を検討した。同一試料をDRC使用、DRC未使用両モードで、また、測定質量数も各種の測定を行った。Cdについては質量数114より111で繰り返し精度が良い結果を得た。また、測定モードについてはスタンダードモード、DRCモードのどちらのモードでも定量値に差がないという結果を得た。表1に決定した測定条件を示す。

#### 2.3 内部標準元素の検討

昨年度はAs, Seの測定の際に内部標準元素としてGaを干渉除去を目的として用いた。さらに、長時間連続測定の場合には計数値の変動がみられたので、その改善の

平成18年1月6日受理

\* 循環型社会技術システム研究センター・任期付研究支援員

\*\* 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学工学科・教授・異分野融合科学研究所併任

\*\*\* 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学工学科・助教授

表1 ICP-MS 測定条件

元素	測定質量	メタンガス流量 (ml/min)	RPq	測定モード
As	75	0.1	0.7	DRC
Se	78	0.2	0.45	DRC
Cd	111	—	0.25	スタンダード
Hg	202	—	0.25	スタンダード
Pb	208	—	0.25	スタンダード

表3 定量下限値結果

元素	定量下限値
As	0.2
Se	0.2
Cd	0.2
Hg	0.1
Pb	0.6

(単位  $\mu\text{g/L}$ )

表2 Se の定量下限値算出例

標準液濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )		ブランク	0.1	0.2	0.5	1.0
強度 (cps)	1 回目	110	168	216	413	723
	2 回目	83	134	208	390	705
	3 回目	81	136	199	393	684
	4 回目	78	138	203	384	696
	5 回目	89	147	193	385	684
平均		88.2	144.6	203.8	393.0	698.4
標準偏差		11.48	12.52	7.83	10.53	14.62
変動係数		13.01	8.66	3.84	2.68	2.09
濃度変動係数			22.19	6.78	3.45	2.40
Se の定量下限値		$x=0.2$ ( $\mu\text{g/L}$ )				

ために目的5元素すべての濃度測定を内部標準法で行う事とし、内部標準元素を検討した。上水試験方法<sup>3)</sup>ではAs, SeにはY, そしてCd, PbにはTlを用いるとされているが(Hgについては規定されていない。), 測定試料にそれらの2元素は若干含まれていた。そこで、測定試料の中の含有量が少ない元素として前者に対してはIn, 後者に対してはPtが適当であると考えられた。

それぞれ2種類の内部標準元素を用いて定量値について比較検討を行った。その結果はどちらの内部標準元素でも定量値に差はなかった。よって、本研究では無害性と測定試料における含有率の低さから、As, SeにはIn, そしてCd, PbにはPtを用いる事にした。また、HgについてもTlおよびPtのどちらでも定量値に差がなかったのでPtを用いる事にした。

## 2.4 定量下限試験

本研究では、定量下限値の求め方として上水試験方法を参考とした。表2にSeの定量下限値算出例を示す。標準液を各濃度調製、濃度0~1.0 ( $\mu\text{g/L}$ )までの測定を5回繰り返す、この結果から平均、標準偏差、変動係数および濃度変動係数を計算する<sup>4)</sup>。濃度変動係数は(1)式で表される。

$$\text{濃度変動係数} = \frac{\text{標準偏差}}{(\text{各濃度の平均強度} - \text{ブランク試料の平均強度}) \cdots (1)}$$

表4 河川水標準物質測定結果

測定元素	測定値	認証値±不確かさ
As	5.1	5.3±0.2
Se	5.0	5.0±0.1
Cd	1.0	1.01±0.01
Pb	10.3	10.1±0.2

(単位  $\mu\text{g/L}$ )

標準液濃度と濃度変動係数との関係式を求め、濃度変動係数10(%)の濃度を定量下限値として求める。なお、(1)式で濃度変動係数はブランク試料の強度がほとんどゼロならば変動係数と同じである。無視できない数値が出ている場合は、変動係数に違いがあるので、濃度に換算したものを求める。

この結果から  $y = -1.2523 + 2.2126/x$  ( $x$ : 濃度 ( $\mu\text{g/L}$ ),  $y$ : 濃度変動係数 (%)) の双曲線回帰式が求められ、 $y=10(\%)$  の  $x$  として  $x=0.2$  ( $\mu\text{g/L}$ ) を算出した。表3に5元素について決定した定量下限値を示す。

## 2.5 河川水標準物質の測定

表4に河川水標準物質の定量結果を示す。2.1~2.3で検討した測定方法の精度確認のため行った。河川水標準物質は社団法人日本分析化学会より頒布されているもので、環境水質基準および水道水質基準などを参考にして、採取した河川水に微量無機成分を添加したものである。なお、認証値<sup>5)</sup>は日本分析化学会の選定した30ヶ所の試験所による共同実験の結果であるが、Hgの測定は行われていない。

測定結果と認証値を比較すると、4元素とも認証値±不確かさ内であり良好な結果を得た。

## 2.6 土壌中微量有害金属元素測定のための検液調製方法

土壌中微量有害金属元素の測定のために表層土壌と、ボーリングによるコア土壌の採取を行った。それぞれの検液作成方法は次のように行った。

前者は、環境庁告示第46号(土壌の汚染に係る環境基準について)付表<sup>6)</sup>を基に検液を作成して測定した。採取した土壌をインキュベーター(サンブラテック製P-BOX)で乾燥し、中小礫などを除去、土塊、団粒を粗碎

した後、ポリエチレン製のふるい（目開き  $1,572\mu\text{m}$ ）を通過させた。乾燥土壌と溶媒（超純水に塩酸を加え、pH 5 としたものを、さらに超純水で 10 倍に希釈したもの）を重量体積比 10% の割合で混合した試料液を 500 ml 分液ロートに調製する（土壌 50 g：溶媒 500 ml と土壌 20 g：溶媒 200 ml の 2 種類）。調製した試料液を常温常圧で分液ロート振盪機（東京理化工機製 MMV-1000 W 型）で振とう回数 200 rpm、振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したものを用いて、6 時間連続して振とうする。ここまでの操作を行って得られた試料液を 10 分から 30 分程度静置後、遠心分離機（KUBOTA 製 KN-70）で回転数 3,000 rpm、遠心時間 20 分で分離する。その上澄み液をメンブランフィルター（ADVANTEC 製 DISMIC-25cs：孔系  $0.45\mu\text{m}$ ）でろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とした。

後者のボーリング試料採取は平成 17 年 10 月 27 日～28 日にかけて浸出水簡易処理施設があった場所の近くで深さ 10 m まで行った。このコア土壌を約 0.33 m 毎

に区分して、高速冷却遠心機（佐久間製作所製 MODEL 50A-IVD）で温度  $4^{\circ}\text{C}$ 、回転数 8,700 rpm、遠心時間 1 時間で土壌水を抽出した。その土壌水を水系試料と同様に測定した。

### 3. 採取試料の測定

#### 3.1 採取地点

現場からの浸出水および周辺環境水の採取を行っているが、浸出水処理施設稼働により簡易処理施設が廃止され、また、現場内の作業の進行状況により若干採取地点を変更した。

具体的には、新しい採取地点としては浸出水処理施設へ流入する処理前の原水 ⑩-1、処理後に施設外へ放流される放流水 ⑩-2 の 2 地点である。また、① 現場内の表流水は平成 17 年 6 月まで、② 現場内付近ため池は平成 17 年 9 月まで採取し、その後中止した。③ 岩手県側沢改め海上川上流、④ 旧水源、⑤ 新水源、⑥ 小板沢、⑦ 杉倉川上流の杉倉川橋付近、⑧ 杉倉川下流の落合橋付近、⑨ 熊原川の平成橋付近の 7 地点は引き続き採取し合計 11 地点である。

図 1 に現場内表流水、現場周辺環境水採取地点および浸出水処理施設を示す。図 2 に青森県調査試料水のうち

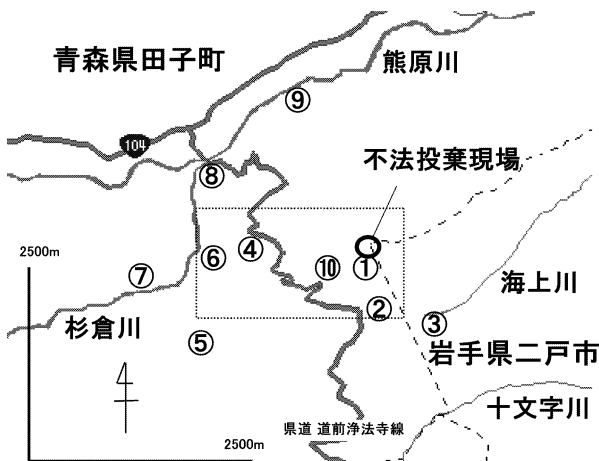


図 1 現場内表流水、現場周辺環境水採取地点および浸出水処理施設

① 現場内表流水 ② 現場内付近ため池 ③ 海上川上流 ④ 旧水源 ⑤ 新水源 ⑥ 小板沢 ⑦ 杉倉川上流の杉倉川橋付近 ⑧ 杉倉川下流の落合橋付近 ⑨ 熊原川の平成橋付近 ⑩ 浸出水処理施設  
[ ]内は図 2 に拡大して示す。

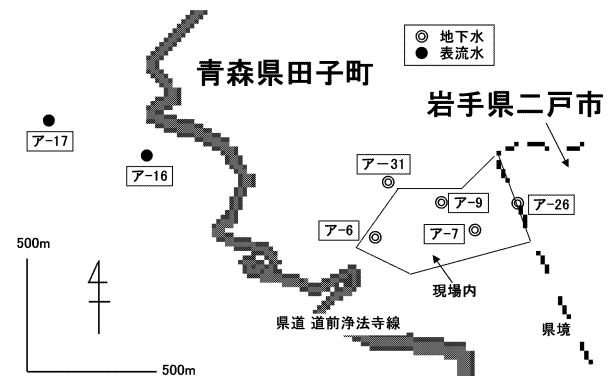


図 2 青森県調査試料水の採取地点

現場内 ア-6、ア-7、ア-9、ア-16、ア-26  
現場周辺 ア-16、ア-17、ア-31

表 5 現場内表流水および現場周辺環境水試料採取地点 GPS データ

採取地点	緯度	経度	標高 (m)
① 現場内表流水	N40°16.622'	E141°05.854'	453
② 現場内付近ため池	N40°16.402'	E141°06.018'	443
③ 海上川上流	N40°16.355'	E141°06.551'	415
④ 旧水源	N40°16.861'	E141°05.108'	254
⑤ 新水源	N40°16.470'	E141°04.779'	205
⑥ 小板沢	N40°16.695'	E141°04.625'	195
⑦ 杉倉川上流杉倉川橋付近	N40°16.397'	E141°03.937'	186
⑧ 杉倉川下流落合橋付近	N40°17.352'	E141°04.690'	174
⑨ 熊原川平成橋付近	N40°17.936'	E141°05.483'	195

当研究で測定した地下水(現場内ア-6, ア-7, ア-9, ア-26, 現場周辺ア-31)と表流水(ア-16, ア-17)の採取地点を示す。また, 表5に図1に示した地点のGPSで調べた緯度, 経度および標高を示す。

### 3.2 現場周辺環境水, 浸出水処理施設入出力試料水および現場内表流水の測定結果

図3~5に測定結果を示す。As, Se, Cd, Pbについての環境基準は10  $\mu\text{g/L}$ , Hgについては0.5  $\mu\text{g/L}$ であり, 各図とも縦軸のフルスケールを環境基準の2倍に目盛った。

図3に示す現場周辺環境水はすべて環境基準未満であった。

図4の浸出水処理施設入出力水の結果は, 現場から流入してきた原水ではHg, Pbで環境基準を超える時もあり, As, Se, Cdも高めであった。しかし, 処理後の放流水では環境基準未満となり, 水処理が良好であるという

結果を得た。

図5の現場内表流水では平成17年6月採取の試料でHgが環境基準よりやや高く, AsとSeは環境基準は満たしているものの現場周辺環境水に比べると高めであった。

### 3.3 青森県調査試料水の測定結果

青森県で調査のために現場内外に井戸を掘削してあるので, そのうち地下水5点および現場周辺表流水2点を選択して平成17年8月から調査を行った。

図6に青森県採取試料水の測定結果を示す。いずれの元素についても環境基準内に収まっている。Pbおよびア-7のAsについては共存元素による干渉の可能性があるので本報告では省いた。この点について今後調べていく。

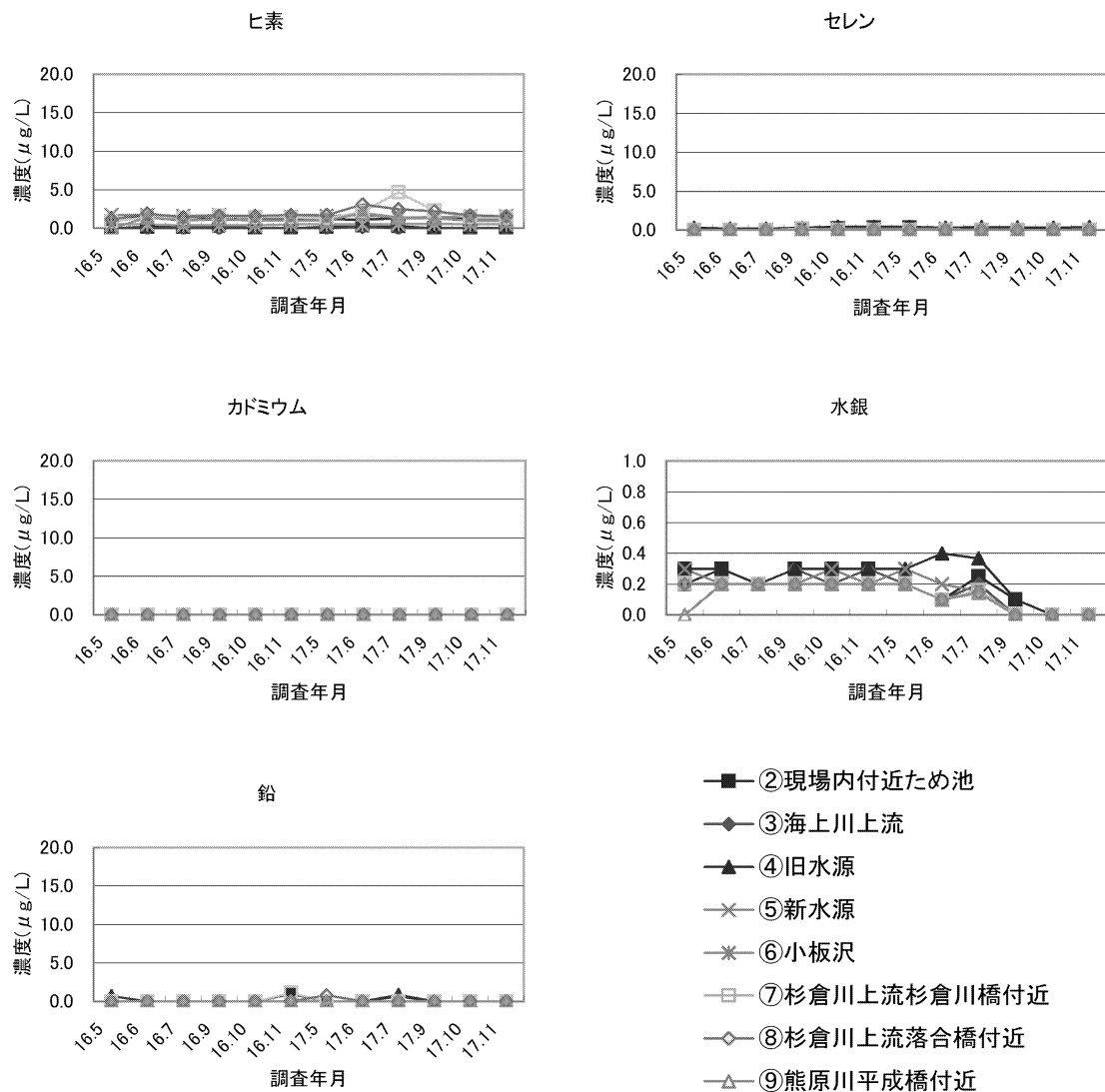


図3 現場周辺環境水の測定結果

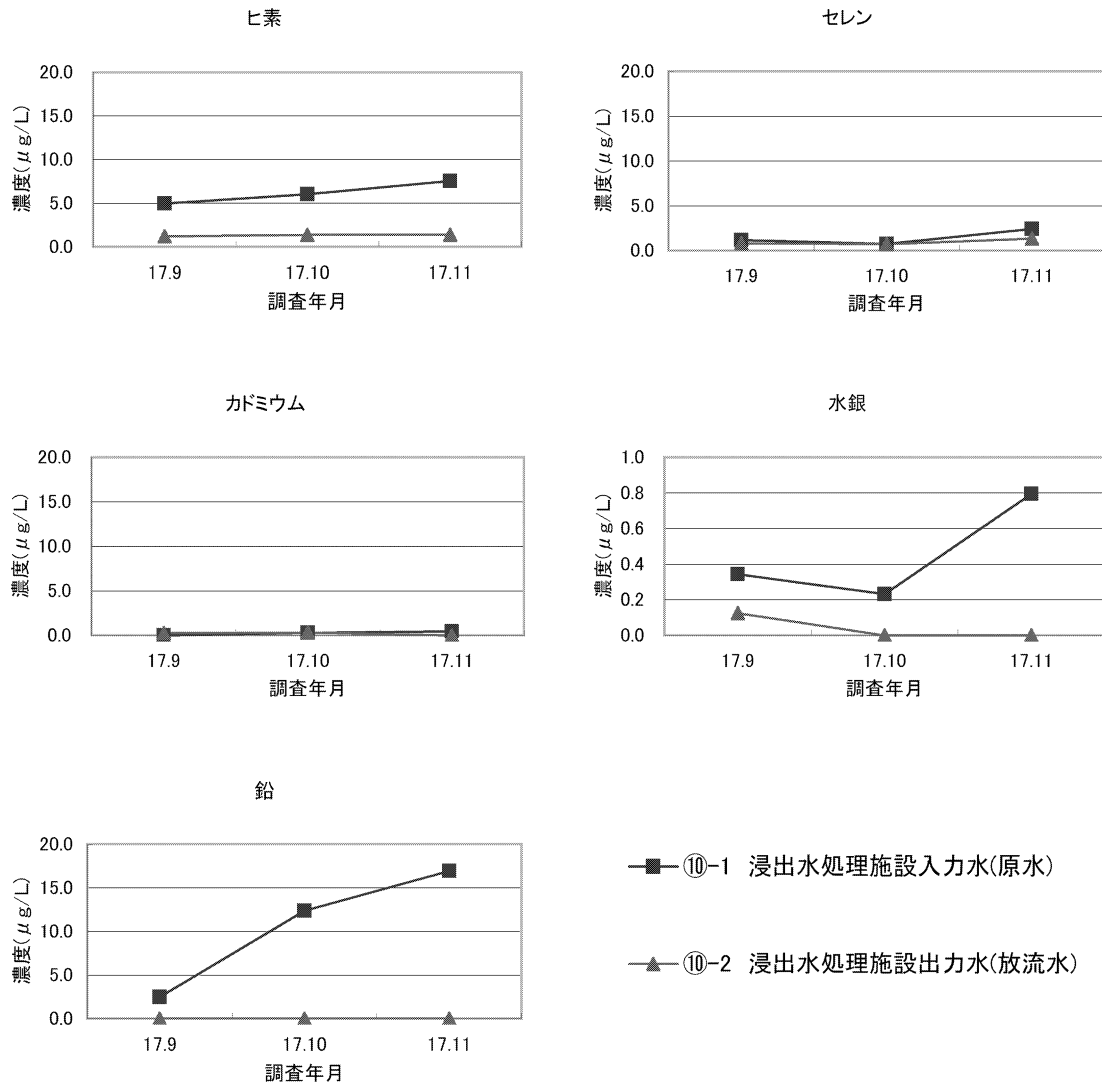


図4 浸出水処理施設入出力水の測定結果

### 3.4 表層土壌

公定法では検液調製の際には乾燥土壌 50 g と溶媒 500 ml を混合して試料液を 500 ml 以上にする事になっている。しかし、これを 500 ml の分液ロートに入れた場合、振とうされずに土壌が停滞していたので、土壌 20 g と溶媒 200 ml の試料液も調製し、検液調製方法を検討した。

得られた定量値は、混合試料液が多い 500 ml の方が、混合試料液が少ない 200 ml の方よりも値が低かった。

### 3.5 ボーリング土壌の測定結果

環境水および浸出水処理施設内の測定結果から濃度が高めになる As と Pb について測定した。

その結果、両元素とも全区間で環境基準未満であった。

## 4. 考 察

### 4.1 水系試料

図 4, 5 にそれぞれ示されているように、浸出水処理施設へ流入した原水および現場内表流水では環境基準を超えて高濃度のものもあった。しかし、図 3 に示されるように現場周辺環境水は全地点、全元素で環境基準未満であった。このことから、汚染は現場内に留まっていると考えられる。また、図 5 の現場内表流水で、平成 17 年 6 月に採取した試料で Hg が環境基準を超えたのは、試料採取前日に集中豪雨があり、その影響だと考えられる。つまり、土壌に吸着している微量有害金属元素は、降雨の影響で溶出する可能性があったが、現場廃棄物にシートが被せられ、浸出水処理施設が完成稼働したので、そのような事はほとんどなくなったと考えられる。

### 4.2 土壌試料

表層土壌による土壌溶出量調査については、容器と試

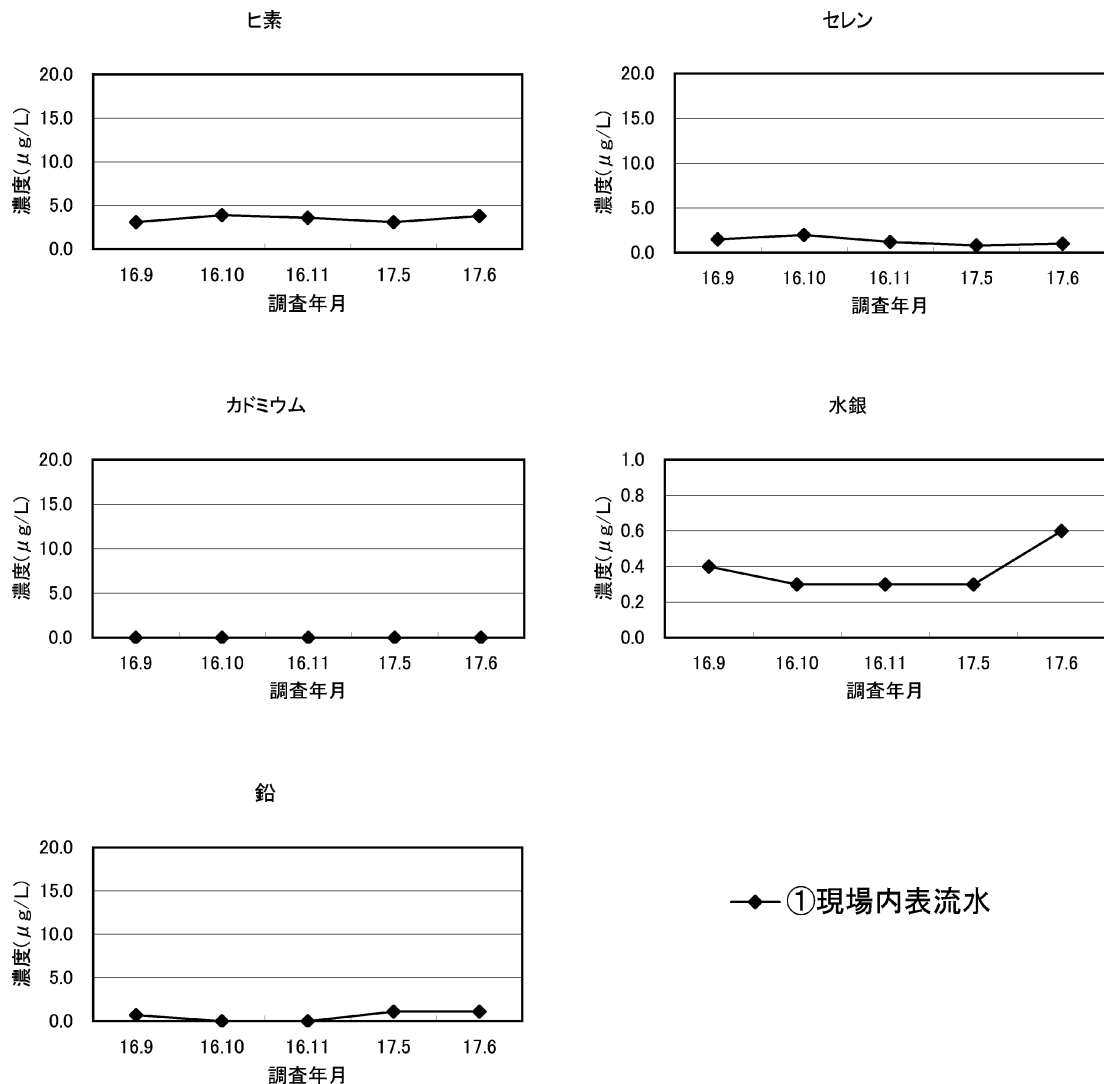


図5 現場内表流水の測定結果

料水の割合が結果に影響を及ぼすようであり、次回は容器を1 L、土壌試料 50 g、溶媒 500 ml で行い、本報告の結果と比較検討をする。また、河川水標準物質を用いて確認したと同じように、土壌標準物質の測定を行い、試料処理方法の良否を確かめる必要がある。

## 5. ま と め

本研究の結果と今後の方針をまとめると以下のようになる。

- (1) 現場周辺環境水、浸出水処理施設内試料水および現場内地下水の調査により現場内は廃棄物の影響があるが、汚染は現場内に留まっている。
- (2) 土壌中の微量有害金属元素の分析方法を確立する。
- (3) 土壌に吸着した微量有害金属元素が降雨により溶出するかどうかを解明するために土壌の調査は大いに意義があり、水系試料と土壌試料の相関

を調査する。

**謝辞:** 本研究は「文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業(平成15年度～平成19年度)」による私学助成を得て行われました。

試料採取の際に現場のご案内および測定結果の検討をしていただいた青森県環境生活部県境再生対策室環境再生計画担当 主幹 佐々木隆文氏、同 技師 前田俊哉氏、同現地事務所 総括主査 岩館聖治氏に感謝致します。

青森県調査試料水を送付していただいた NS 環境株式会社 青森支店、および土壌ボーリングしていただいたジオテックコンサルタンツ株式会社に感謝致します。

また、試料採取に協力いただいた八戸工業大学大学院工学研究科機械システム工学専攻博士後期課程2年島長義氏、試料採取および試料前処理作業等協力いただいた八戸工業大学工学部生物環境化学工学科村中研究室4年小関孝之氏、高屋敷英司氏に感謝します。

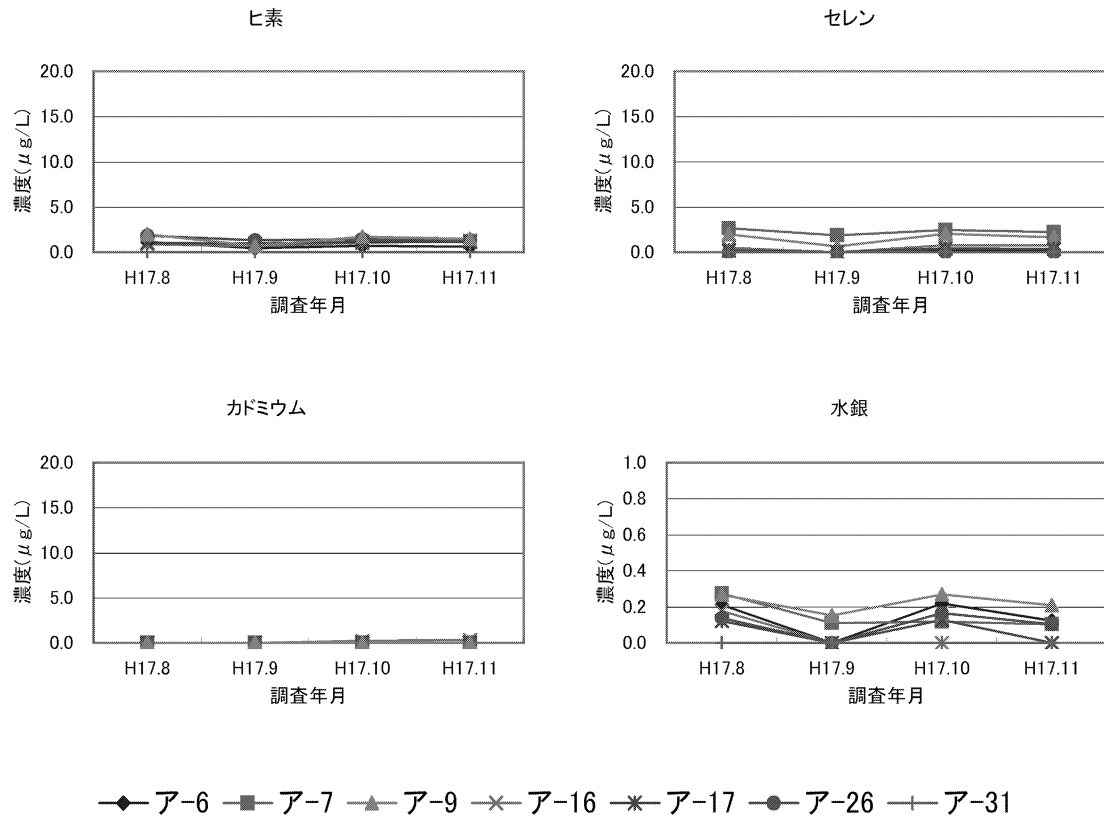


図6 青森県調査試料水の測定結果

## 文 献

- 1) 大畠倫和, 佐藤久佳, 村中 健, 小比類巻孝幸: 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた環境水中微量有害金属元素分析, 八戸工業大学異分野融合科学研究所紀要 第3巻 pp. 37~40 (2005)
- 2) パーキンエルマージャパン: 分析結果報告書 (2005)
- 3) 日本水道協会: 上水試験方法 2001年版 p. 359, 365, 374, 389 (2001)
- 4) 日本水道協会: 上水試験方法 2001年版 pp. 54~57 (2001), 上水試験方法解説編 2001年版 pp. 1~13 (2001)
- 5) (社) 日本分析化学会/河川水標準物質作製小委員会: 認証標準物質 JSAC0301-1 河川水標準物質 (無添加) JSAC0301-2 河川水標準物質 (無添加) JSAC0302 河川水標準物質 (添加) 無機成分分析用 開発成果報告書附属書 p. 3 (2001)
- 6) 環境庁告示第46号 (土壌の汚染に係る環境基準について) 付表 (1992)