危険物流出事故等における周辺土壌のイオン分析手法 に関する検証

塚原 学*, 黒田 裕司**, 鳥谷 淳*

概 要

危険物施設で発生した危険物流出等の事故原因を特定するため、これまで配管破断面等の金属組織観察、 周辺土壌の水素イオン濃度及び水分量の測定、周辺土壌中の油類の成分分析等を行ってきたが、周辺土壌 に含まれるイオンの分析については行っていなかった。そこで、地下貯蔵タンクや金属配管等周辺土壌に 含まれるイオンについて、キャピラリー電気泳動装置を用いて分析を行うための手法について検証した。 その結果、イオンを溶媒中に溶出する前処理時の土壌と溶媒(超純水)の混合量がイオン検出に大きく影 響を及ぼすことがわかった。このため、土壌と超純水の最適な比率を求め、分析条件を決定した。これに より、油とともに土壌中のイオンの分析も早期にできるようになった。

1 はじめに

近年、ガソリンスタンド等の危険物施設における埋設 配管や地下貯蔵タンクからの危険物の漏洩事故が多く発 生している。これらの漏洩事故発生の原因としては金属 配管の腐食が考えられる。腐食の発生にはイオンが影響 するが、危険物施設における配管は土中に埋設されてい るため、配管の腐食には土中に含まれるイオンが影響を 及ぼすと考えられる。平成21年度に実施した「危険物流 出等の事故原因に関する検証」の中で、流出事故等が発 生した危険物施設等の腐食環境をより詳細に調査するた め、現行の分析に加え新たに土壌のイオン分析を行う必 要があるとされた。これまでの分析測定では土壌に流出 した危険物の成分分析に加え、土壌の水素イオン濃度及 び水分量測定を行ってきたが、土壌に含まれるイオン成 分の分析については行われていなかった。

そこで本検証では、流出事故等が発生した危険物施設 の腐食環境をより詳細に調査し、流出事故等の直接的な 原因を明らかにするため、地下貯蔵タンクや金属配管等 周辺土壌のイオン分析手法について検証した。

2 使用機器

本検証ではキャピラリー電気泳動装置(以下「CE」という。)を用いて土壌に含まれる陽イオン及び陰イオン を分析した。キャピラリー電気泳動は、内径100 μm以 下のシリカ製キャピラリー内に泳動液として緩衝液を満 たし、キャピラリーの一方の端から極微量(数ナノリッ トル)の試料を注入し、両端に高電圧をかけて泳動を行

*危険物質検証課 **目黒消防署

い、もう一方の端に設けた検出器で検出する。試料の電 荷、イオン性、イオン半径、形状といった成分ごとの特 性の違いにより移動速度に差異が生じるため、多様な試 料成分を分離することができる。使用した装置は写真1 に示す Agilent CE (アジレント・テクノロジー社)であり、分析に おける測定条件等は以下のとおりである。



写真1 キャピラリー電気泳動装置

陽イオン分析

・キャピラリー	標準フューズドシリカキャピラリー
	(内径 50μm、全長 64.5 cm、有効長 56
	cm) (アジレント・テクノロジー社)
・緩衝液	陽イオン分析用バッファ(アジレント・テクノ
	ロジー社)
・カセット温度	25 °C
・材料注入圧力	50.0 hPa
・材料注入時間	2.0秒
・極性	Positive (+)

・電圧	30 kV
・測定時間	8分
・検出器	ダイオードアレイ検出器
・検出波長	試料:310 nm±20 nm
	標準:215 nm±10 nm
・標準試料	陽イオン標準液
	$(NH_4^+: 100 \text{ ppm}, K^+: 100 \text{ ppm}, Na^+: 100$
	ppm, Ca ²⁺ :100 ppm, Mg ²⁺ :100 ppm)
(2) 陰イオン分枝	斤
・キャピラリー	標準フューズドシリカキャピラリー
	(内径 50µm、全長 112.5 cm、有効長
	104 cm) (アジレント・テクノロジー社)
・緩衝液	陰イオン分析用バッファ(アジレント・テクノ
	ロジー社)
・カセット温度	30 °C
・材料注入圧力	50.0 hPa
・材料注入時間	6.0秒
・極性	Negative (-)
・電圧	30 kV
・測定時間	15分
・検出器	ダイオードアレイ検出器
・検出波長	試料:350 nm±20 nm
	標準:275 nm±10 nm
・標準試料	陰イオン標準液
	$(Br^{-}: 1000 \text{ ppm}, C1^{-}: 1000 \text{ ppm}, N0_{3}^{-}:$
	1000 ppm, SO ₄ ²⁻ :1000 ppm, F ⁻ :1000 ppm)
※上記陽イオン	~及び陰イオン標準液をそれぞれ 10 倍
に希釈	

3 検証方法

(1) 分析における土壌の前処理条件

採取した土壌に含まれるイオンを分析するにあたり、 本検証では文献¹⁾等を参考として、以下の手順により最 適な土壌の前処理条件の検討を行った。

ア 土壌の採取

危険物の漏洩現場において、漏洩したと考えられる付 近の土壌(汚染土壌)と対照試料として漏洩物の影響が ない土壌(非汚染土壌)を採取した。また、土壌に含ま れる含有量のばらつきを考慮し、各箇所において複数の 土壌を採取した。

土壌の採取にあたり、次の点を考慮した。

(7) 採取箇所

地表ではなく、地中の土壌を採取した。その理由とし て地表の土壌は空気や雨水に曝露するため、鉱物中に微 量存在する重金属が溶出したり、酸化に伴い重金属等の 溶出が促進される場合があるので避けることとした。

(1) 採取数

漏洩物の分布は漏洩箇所を中心に局所的に高濃度と 低濃度の箇所が存在するため、土壌の採取数は複数とした。 イ 土壌の風乾 採取した土壤は風乾し、中小礫や木片等の異物を取り 除いた。土塊、団粒を粉砕した後、非金属製の2mmの目 のふるいに通過させて得た土壌を混合した。土壌を微細 化し、十分混合することにより均質化した。土壌の風乾 方法は一般的には大気中やホットプレート上にて行う。 採取した土壌は湿っていたり状態が異なるため、風乾時 間は適宜乾燥する時間とした。

ウ 土壌の保存

土壌は分析対象物が吸着若しくは溶出しない容器や袋 に保存する。溶液及び袋は暗所に静置し、できるだけ速 やかに試験を行う。本検証ではポリエチレン製容器にて 保存した。

エ 土壌の溶液化

CE は液体中のイオンを分析する装置であるため、固体である土壌に含まれるイオンを分析するためには溶液化しなければならない。よって、土壌を溶媒と混合する必要がある。本検証では溶媒として超純水を用いた。CE分析では、この土壌と溶媒の混合割合が土壌中に含まれるイオンの検出に大きく影響を及ぼす。よって、分析に最適な土壌の量(g)と超純水の量(mL)について検討を行った。

オ 試料液の調製

土壌中の含有イオンが溶媒中に溶出するよう、溶液を 室温(約25℃)、常圧(約1気圧)にて攪拌した。攪拌 容器は分析対象物が吸着若しくは溶出しない容器であっ て、溶媒の1.5倍以上の容積を持つものとし、本検証 では攪拌容器としてガラス瓶を用いた。攪拌後の混合液 を一定時間静置し、ろ紙を用いて上澄み液をろ過後、ガ ラス瓶に採りこれを試料液とした。なお、一定時間静置 後も上澄みが生成しない場合は、遠心分離器を用いて混 合液を上澄みと沈殿物に分離し、上澄み液を試料とした。 カ 分析

調製した試料液のイオン分析を CE により行った。

(2) イオン濃度に対するピーク強度

CEにおけるイオン検出量を調べるため、土に含ませた 陽イオン及び陰イオン標準液の濃度とピーク強度の関係 を調べた。

(3) 漏洩事故等の現場で採取した土壌の測定事例

検証の結果得られた最適条件下において、実際に危険 物流出事故等が発生したタンクや金属配管周辺の土壌の 分析を行った。

4 検証結果

(1) 分析における土壌の前処理条件

ア 前処理における最適条件

本検証では、溶液の攪拌方法として、スターラーによ る攪拌と超音波洗浄器による攪拌を検討した。土壌試料 には消防技術安全所(以下「安全所」という。)敷地内 の土壌(非汚染土壌)を用いた。試料液の調製条件を表 1に示す。安全所敷地内の土は乾燥していたため風乾時

攪拌方法	スターラー	超音波洗浄器		
風乾環境	大気中			
風乾時間	2 時間			
攪拌温度	25℃ 室温			
攪拌時間	2 時間			
回転数	1000 rpm	—		

表1 調製条件

間を2時間とした。スターラーの回転数は当安全所にお ける過去の検証²¹から1000 rpm とした。

表1の調製条件において、以下の項目について検討し た。

(ア) 攪拌方法による比較

土壌 0.5 g、1.0 g、2.0 gを超純水 10 mL、30 mL、50 mL に混合し、スターラー及び超音波洗浄器により調製した試料液を分析した。攪拌方法の違いによる陽イオンの 測定結果をそれぞれ表 2 及び表 3 に示す。

表2 スターラーにより攪拌した試料液の測定結果

	10 mL	30 mL	50 mL
0.5 g	K^+ Na $^+$	Na^+ Ca^{2+}	$\mathrm{Na}^{\scriptscriptstyle +}$ $\mathrm{Ca}^{\scriptscriptstyle 2+}$
0.0 g	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$	Mg^{2^+}	Mg^{2^+}
1.0	K^+ Na ⁺	K ⁺ Na ⁺	K^{+} Na ⁺
1.0 g	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$
20 ~	K ⁺ Na ⁺	K^{+} Na ⁺	K ⁺ Na ⁺
2.0 g	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$	$\mathrm{Ca}^{2^+}~\mathrm{Mg}^{2^+}$

表3 超音波洗浄器により攪拌した試料液の測定結果

	10 mL	30 mL	50 mL
0.5 g	${ m K}^{\!\!\!+}~{ m Na}^{\!\!\!\!+}$	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$
	${ m Ca}^{2^{+}}~{ m Mg}^{2^{+}}$	$\mathrm{Mg^{2+}}$	$\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$
1.0 g	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$ $\mathrm{Mg^{2+}}$	$\mathrm{K}^{\!$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$
2.0 g	${ m K}^+~{ m Na}^+$	$\mathrm{K}^{\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!+}$	$\mathrm{K}^{\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!+}$
	${ m Ca}^{2^+}~{ m Mg}^{2^+}$	$\mathrm{Ca}^{2^{\!\!+}}~\mathrm{Mg}^{2^{\!\!+}}$	$\mathrm{Ca}^{2^{\!\!+}}~\mathrm{Mg}^{2^{\!\!+}}$

表2及び表3からほぼ全てのケースにおいて K⁺、Na⁺、 Ca²⁺、Mg²⁺のピークが検出され、スターラー及び超音波洗 浄器による攪拌方法での大きな違いは確認されなかった。 (1) 攪拌時間による比較

試料液の攪拌時間による変化を調べるため、時間を15 分毎に区切って同様に分析を行った。(7)の結果からスタ ーラー及び超音波洗浄器ともに全てのイオンを検出した ケースの一例である土壌2.0gを超純水30mLに混合し た試料液について分析した。測定結果を表4に示す。

表4 攪拌時間と攪拌方法の違いによる測定結果

攪拌時間	スターラー	超音波洗浄器
15 分	K ⁺ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
30分	K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
45分	K^+ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
60分	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	$\rm K^{\scriptscriptstyle +},~Na^{\scriptscriptstyle +},~Ca^{2\scriptscriptstyle +},~Mg^{2\scriptscriptstyle +}$
75 分	K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	$\rm K^{\scriptscriptstyle +},~Na^{\scriptscriptstyle +},~Ca^{2\scriptscriptstyle +},~Mg^{2\scriptscriptstyle +}$
90分	K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	$\rm K^{\scriptscriptstyle +},~Na^{\scriptscriptstyle +},~Ca^{2\scriptscriptstyle +},~Mg^{2\scriptscriptstyle +}$
100分	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	$\rm K^{\scriptscriptstyle +},~Na^{\scriptscriptstyle +},~Ca^{2\scriptscriptstyle +},~Mg^{2\scriptscriptstyle +}$
120 分	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺

表4から、45分以降についてはスターラー及び超音波 洗浄器共に K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺のピークが検出されたこ とから、攪拌時間による大きな違いは見られなかった。 (ウ) 試料液の時間経過による比較

試料液の時間経過による変化を調べるため、試料液を 調製後1週間静置させた上澄み液についても同様に分析 を行った。スターラー及び超音波洗浄器で攪拌した試料 液から検出された陽イオンをそれぞれ表5及び表6に示 す。

表5 スターラーにより攪拌した試料液の測定結果

	10 mL	30 mL	50 mL
0.5 g	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}\mathrm{Mg}^{2^{+}}$	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$ $\mathrm{Mg^{2+}}$	K ⁺ Na ⁺ Ca ²⁺
1.0 g	$egin{array}{c} { m K}^{\!\!\!+} & { m Na}^{\!\!\!\!\!+} \\ { m Ca}^{2^{\!\!\!\!+}} & { m Mg}^{2^{\!\!\!\!\!+}} \end{array}$	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$ $\mathrm{Mg^{2+}}$	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$ $\mathrm{Mg^{2+}}$
2.0 g	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$

表6 超音波洗浄器により攪拌した試料液の測定結果

	10 mL	30 mL	50 mL			
0.5 g	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$			
1.0 g	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$ $\mathrm{Mg^{2+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$	$\mathrm{K}^{\!\!\!+}~\mathrm{Na}^{\!\!\!\!+}$ $\mathrm{Ca}^{2^{+}}~\mathrm{Mg}^{2^{+}}$			
2.0 g	\mathbb{K}^+ Na ⁺ Ca ²⁺ Mg ²⁺	$Na^+ Ca^{2+}$ Mg^{2+}	$\mathrm{Na^{+}~Ca^{2+}}$ $\mathrm{Mg^{2+}}$			

表5及び表6より、調製から1週間経過した場合、ス ターラー及び超音波洗浄器共に検出されたイオンに何ケ ースか違いが見られたことから、試料液調製後は速やか に測定を行う必要があることが分かった。

上記から攪拌方法による大きな違いは見られなかっ たことから、本検証ではより簡便な方法である超音波洗 浄器を用いて攪拌することとした。

イ イオン検出条件

イオンの検出結果に大きく影響を及ぼすのは、攪拌時 の土壌と溶媒(超純水)の混合量であることから、検出 に最適な土壌の重量(g)と超純水の量(mL)を調べた。本検 証では、イオン標準液を含ませた土壌を用いて表1の前 処理を行い、CE測定において全てのイオンが検出される かどうかで、最適な混合量を判断した。

(ア) 本検証で使用した土

本検証では関東地方に広く分布している土(赤玉土、 鹿沼土)、海浜(お台場海浜公園、葛西臨海公園)の土、 河川(江戸川、荒川、多摩川、鶴見川)の土を用いた。 なお、赤玉土、鹿沼土については市販されているものを 用いた。それぞれの土の外観を写真2に示す。



- (イ) イオン標準液の調製
- ・陽イオン標準液

NH₄Cl, KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂の試薬を用いて陽イ オン標準液 (含有イオン:NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺、濃 度:100 mg/L) を調製した。 ・陰イオン標準液

NaBr, NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NaF の試薬を用いて陰イ オン標準液(含有イオン:Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻、濃 度:1000 mg/L)を調製した。陽イオン及び陰イオン標準 液をそれぞれ 10 倍希釈した。

調製した陽イオン及び陰イオン標準液の CE 測定結果 を図1及び図2に示す。図より、調製した各イオン標準 液の含有イオンのピークが全て検出されていることがわ かる。よって、この標準液を用いて実験を行った。



(ウ) 土壌と超純水の最適混合量

イオン標準液を 100 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L の 濃度に調製し、それぞれ土壌 0.1g、1.0g、5.0g、10.0 gに含有(以下「イオン含有土壌」という。)させた。な お、土壌 1.0g当たりに含ませる量を 0.5 mL と少量にし た。このイオン含有土壌を平皿上に均一に広げ、大気中 で乾燥するまで適宜風乾させた。乾燥したイオン含有土 壌を超純水 10 mL、30 mL、50 mL に混合し、超音波洗浄 器により 2時間攪拌した。攪拌後の混合液を遠心分離器

(回転数:10000 rpm)を用いて、上澄みと沈殿物に分離 するまで適宜かけた(約90分程で分離)。生成した上澄 み液をろ紙(アドバンテック5A)を用いてろ過し、ガラ ス瓶に採りこれを試料液とし分析を行った。

本検証では、まず関東地方に広く分布している一般的 な土である赤玉土を用いて土壌と超純水の最適混合量を 調べ、その後、赤玉土以外の土についても同様に検出可 能か調べた。

a 陽イオン

(a) 赤玉土での分析

イオン標準液濃度 100 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L における試料液の CE 測定結果をそれぞれ図3から図5 に、分析結果を表7に示す。

表 7	赤玉土	での陽イ	′オン	·分析結果
表 7	赤玉土	での陽イ	イオン	·分析結果

標準液の濃度	1	100 mg/	L	1	000 mg/	L	2	000 mg/	L
土/超純水の量	10 mL	30 mL	50 mL	10 mL	30 mL	50 mL	10 mL	30 mL	50 mL
0.1 g	×	×	×	0	×	×	0	0	×
1.0 g	-	×	×	_	0	0	_	0	0
5.0 g	-	0	×	_	0	0	_	0	0
10.0 g	_	0	×	—	0	0	—	0	0

○:陽イオン標準液の含有イオンを全て検出

--: 懸濁するため分析不可能

表7から、土壌5.0 gまたは10.0 gを超純水30 mLに混 合した時が、100 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/Lのいずれ の濃度の標準液においても5種類の含有イオン(NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)が全て検出可能であった。この混合量 において、濃度が100 mg/L以下の標準液においても同様 に分析を行った。分析結果を表8に示す。

表8 濃度	100 mg/L以	」下の陽イオ:	ン標準液分析結果

標準液の濃度	1 mg/L	10 mg/L	50 mg/L
土/超純水の量	30 mL	30 mL	30 mL
5.0 g	×	×	×
10.0 g	×	×	×

表8から、濃度1 mg/L、10 mg/L、50 mg/Lの標準液 においては5種類の含有イオンを全て検出することはで きなかった。よって、CEでは濃度100 mg/L以上のイオン 含有土壌5.0 gまたは10.0 gを超純水30 mLに混合した時 に検出が可能であった。



図3 陽イオン標準液(濃度:100 mg/L)の測定結果

(b) 赤玉土以外の土での分析

赤玉土での分析結果から、他の種類の土について、濃 度100 mg/Lのイオン含有土壌5.0gまたは10.0gを超純水 30 mLに混合させて同様にCE測定を行った。分析結果を表 9に示す。

表9 赤玉土以外の土での陽イオン分析結果

	鹿沼土	お台場 海浜公園	葛西 臨海公園	江戸川	荒川	多摩川	鶴見川
標準液の濃度	100 mg/L						
土/超純水の量	30 mL						
5.0 g	0	0	0	0	0	0	0
10.0 g	0	0	0	0	0	0	0



図4 陽イオン標準液(濃度:1000 mg/L)の測定結果

表9から、他の種類の土についても赤玉土での最適混 合量で陽イオンが検出可能であった。

- b 陰イオン
- (a) 赤玉土での分析

陽イオンの結果を基に、赤玉土での陰イオン標準液の 分析結果を表 10 に示す。

表10 赤	∜玉土での陰イ	オン標準	液分析結果
-------	---------	------	-------

標準液の濃度	100 mg/L		1000	mg/L	2000 mg/L		
土/超純水の量	30 mL	50 mL	30 mL	50 mL	30 mL	50 mL	
5.0 g	×	×	0	0	0	0	
10.0 g	×	×	0	0	0	0	

^{○:}陰イオン標準液の含有イオンを全て検出

表10から、土壌5.0 gまたは10.0 gに超純水30 mLまた は50 mLを混合した時が、1000 mg/L、2000 mg/Lの濃度の



図5 陽イオン標準液(濃度:2000 mg/L)の測定結果

標準液において5種類の含有イオン(Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻)が全て検出可能であった。この混合量において、濃 度が500 mg/Lの標準液においても同様に分析を行った。 濃度500 mg/Lのイオン標準液の分析結果を表11に示す。

表11 濃度500 mg/Lの陰イオン標準液分析結果

標準液の濃度	500 mg/L			
土/超純水の量	30 mL	50 mL		
5.0 g	×	×		
10.0 g	×	×		

表11から、濃度500 mg/Lの標準液においては5種類の 含有イオンを全て検出することはできなかった。よって、 CEは濃度1000 mg/L以上の陰イオンにおいて検出が可能 であった。

(b) 赤玉土以外の土での分析

赤玉土の分析結果から、他の種類の土について、濃度 1000 mg/L のイオン含有土壌 5.0 g または 10.0 g を超純 水 30 mL に混合させて同様に分析を行った。分析結果を 表 12 に示す。

	鹿沼土	お台場 海浜公園	葛西 臨海公園	江戸川	荒川	多摩川	鶴見川	
標準液の濃度	1000 mg/L							
土/超純水の量	30 mL							
5.0 g	0	0	0	0	0	0	0	
10.0 g	0	0	0	0	0	0	0	

	結果
--	----

表 12 から、他の種類の土についても赤玉土での最適 混合量で陰イオンの検出が可能であった。

よって、現場での土壌の採取量が少ない場合も考慮し、 CE 分析における土壌の最適量を少量の5.0gとした。最 適混合量は、陽イオン、陰イオンともに土壌5.0gを超 純水30 mL に混合させた時であった。また、CE のイオン 検出は陽イオンではイオン濃度100 mg/L 以上、陰イオン ではイオン濃度1000 mg/L 以上を土に含有させた場合に おいて検出可能であった。陽イオンと陰イオンの検出限 界には約10倍の濃度差があるが、CE 分析時に測定する 陽イオン標準液と陰イオン標準液の間にも約10倍の濃 度差があることから、CE は陰イオンよりも陽イオンの方 が検出感度が高いといえる。

(2) イオン濃度に対するピーク強度

CEにおけるイオン検出量を調べるため、土に含ませた 陽イオン及び陰イオン標準液の濃度とピーク強度の関係 を調べた。土壌は関東地方において代表的な土壌である 赤玉土及び鹿沼土について調べた。いずれの土壌も前(1) から得られた最適混合量で攪拌し、測定を行った。

a 陽イオン

濃度100 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/Lのイオン含有土 壊について分析した。5種類の各イオンについて、土壌 の含有濃度に対するCEピーク強度を調べた。

(a) 赤玉土での分析

赤玉土での各陽イオン濃度に対するCEピーク強度を 図6に示す。



図6 赤玉土での各陽イオン濃度に対する CE ピーク強度

(b) 鹿沼土での分析

鹿沼土での各陽イオン濃度に対するCEピーク強度を 図7に示す。



図7 鹿沼土での各陽イオン濃度に対するCEピーク強度

b 陰イオン

濃度1000 mg/L、1500 mg/L、2000 mg/Lのイオン含有土 壌について分析した。5種類の各イオンについて、土壌 の含有濃度に対するCEピーク強度を調べた。

(a) 赤玉土での分析

赤玉土での各陰イオン濃度に対する CE ピーク強度を 図8に示す。



図8 赤玉土での各陰イオン濃度に対するCEピーク強度

(b) 鹿沼土での分析

鹿沼土での各陰イオン濃度に対するCEピーク強度を 図9に示す。



図9 鹿沼土での各陰イオン濃度に対するCEピーク強度

以上のように、各イオン濃度に対する CE ピーク強度を グラフ化し検量線を作成することにより、CE におけるイ オン検出量がわかるようになる。

(3) 漏洩事故等の現場で採取した土壌の測定事例

本検証で得られた最適条件下において、実際に危険物 流出事故等が発生したタンクや金属配管周辺の土壌の分 析を行った。以下に、事例①~③の陽イオン及び陰イオ ンの測定結果をそれぞれ示す。

① 地下埋設配管からの重油漏洩現場



② 地下埋設配管からのガソリン漏洩現場



③ 使用廃止した専用タンク掘り起こし現場



本検証で得られた最適条件下において、実際の現場の 土壌から配管等の腐食原因であると考えられる Cl⁻や S0₄²⁻のイオンが検出された。

6 おわりに

- (1) 周辺土壌に含まれるイオンを分析する際の土壌の最 適な前処理条件を確立した。土壌と溶媒の攪拌方法と して、スターラー及び超音波洗浄器による攪拌を検討 したが、測定結果に大きな違いがなかったことから、 より簡便な方法である超音波洗浄器により攪拌を行う こととした。
- (2) 周辺土壌に含まれるイオンを分析する際には攪拌時における土壌と溶媒(超純水)の混合量が重要であった。本検証から、最適混合量は陽イオン、陰イオンともに土壌5.0gを超純水30mLに混合させた時であり、 陽イオンはイオン濃度100mg/L以上、陰イオンはイオン濃度1000mg/L以上において検出可能であった。
- (3)本検証で得られた知見により、実際に現場から採取した土を分析した結果、使用廃止した専用タンク掘り起こし現場や地下埋設配管からのガソリン漏洩現場の土から配管等の腐食の原因であると考えられる Cl⁻やSO₄²⁻のイオンが検出できた。
- (4) 危険物流出事故に伴う分析として、ガスクロマトグ ラフ質量分析計にて土壌中に含まれる油分の成分分析、 蛍光 X 線にて土壌中に含まれる元素の分析を行ってい るが、本検証により新たに土壌中に含まれるイオンの 分析を行うことが可能となった。
- (5) 今後は現場において、漏洩箇所の土及びバックグラ ウンドとして同一敷地内の漏洩箇所から離れた土を複 数採取し、イオン分析することとする。

[参考文献]

- 1) JIS ハンドブック 53 環境測定Ⅱ 水質
- 水面上に漂う微量油分の分析方法に関する検証 平成22年 度検証課題 水田亮