

土壌環境汚染計測モニタリング機械システムの
開発に関するフェジビリティスタディ

報 告 書

- 要 旨 -

平成18年3月

財団法人 機械システム振興協会
委託先 財団法人 エンジニアリング振興協会

KEIRIN  この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

序

わが国経済の安定成長への推進にあたり、機械情報産業をめぐる経済的、社会的諸条件は急速な変化を見せており、社会生活における環境、都市、防災、住宅、福祉、教育等、直面する問題の解決を図るためには技術開発力の強化に加えて、多様化、高度化する社会的ニーズに適応する機械情報システムの研究開発が必要であります。

このような社会情勢の変化に対応するため、財団法人機械システム振興協会では、日本自転車振興会から機械工業振興資金の交付を受けて、システム技術開発調査研究事業、システム開発事業、新機械システム普及促進事業等を実施しております。

このうち、システム技術開発調査研究事業及びシステム開発事業については、当協会に総合システム調査開発委員会(委員長：政策研究院 リサーチフェロー藤正 巖氏)を設置し、同委員会のご指導のもとに推進しております。

本「土壌環境汚染計測モニタリング機械システムの開発に関するフィージビリティスタディ」は、上記事業の一環として、当協会が財団法人エンジニアリング振興協会に委託し、実施した成果をまとめたもので、関係諸分野の皆様方のお役に立てれば幸いです。

平成18年3月

財団法人 機械システム振興協会

はじめに

本報告書は、土壤環境汚染のオンサイト・リアルタイム測定技術の開発を目的として、レーザープラズマ分光分析法による重金属測定の実証実験の成果をとりまとめたものです。

近年、都市再生プロジェクトが活発化する中で、工場跡地の再開発等に伴い土壤汚染が発覚する事例が著しく増加しており、汚染物質が人の健康に害を及ぼすことからその影響が懸念されています。そのため、汚染を未然に防ぐ手段に加えて、汚染が明らかとなった場合の土壤汚染調査およびその対策が重要な問題となってきています。

汚染調査に関しては、平成 15 年(2003 年) 2 月に土壤汚染対策法が施行され汚染土壌対策が本格的に動き出した後も、調査に多大な時間とコストがかかることがマイナスに働き、現場で十分な調査が実行されない例が顕在化しています。このマイナス要因を除くため、従来の公定法(採取した土壌を基準化された方法で化学分析)に代わる技術、または公定法を行う前段階で、汚染が懸念されるサイトからさらにエリア絞り込むための概査技術の開発が強く望まれています。具体的には、原位置で短期間にかつ低コストで汚染状況が把握できる測定技術の開発です。本技術のうち、揮発性有機化合物(VOC)や油などの汚染物質に関しては、既に原位置測定システムが一部実用化されていますが、重金属に対して原位置測定が可能な技術は現在でも皆無といえます。

このような背景のもと、本スタディは土壤中の重金属汚染をオンサイト・リアルタイムで測定できる技術を目指し、レーザープラズマ分光分析法に着目して開始されました。レーザープラズマ分光分析法は、煩雑な前処理なしに多元素の同時分析が可能なため、この特徴を活かして原位置における土壤中重金属の測定可能性を検討したものです。基礎研究の段階で、マトリックスである土壤そのものが非常に特殊性を有する繊細なサンプルで、土質の種類およびその状態に応じて含有重金属の分析感度が左右されてしまう事象が認められましたが、研究を通じて新しい手法などを開発・適用することにより本問題も解決し、結果、重金属汚染事例の 80%を占める重金属(鉛、クロム、水銀、ヒ素)について、汚染指定基準値以下の含有量をオンサイト・リアルタイム測定可能な技術が実現したものです。

最後に、本スタディの成果が原位置計測システムとして実用化され、近い将来、土壤汚染計測の一つの技術として産業界・社会に役立つことを切望する次第であります。

平成 18 年 3 月

財団法人 エンジニアリング振興協会

目 次

序

はじめに

1	スタディの目的	1
2	スタディの実施体制	3
3	スタディの成果の要約	7
3 - 1	分析の高感度化、適応土質の拡大のための技術検討	9
3-1.1	時間分解分光技術	10
3-1.2	サブターゲット法	24
3 - 2	実際の汚染土壌を用いた性能評価	33
3-2.1	実汚染土壌試料の化学分析結果	34
3-2.2	時間分解分光法による分析結果	36
3-2.3	サブターゲット法による分析結果	38
3 - 3	分析感度や適応土質の検討	43
3-3.1	各種の土質に対する重金属検出性能の検討	43
3-3.2	重金属の種類による検出性能の検討	55
3 - 4	土壌汚染計測システムの仕様の概略検討	71
4	スタディの今後の課題及び展開	75

おわりに

1. スタディの目的

近年、都市再生プロジェクトが活発化する中、工場跡地などの統廃合や土地の有効活用のための不動産取引が増加している。土壤汚染は、こうした土地取引の際に顕在化する事例が多く、土地の売り手や買い手、さらには住民にも様々なリスク負担を強いる社会的かつ産業上の問題である。

土壤汚染が判明した事例件数は、環境省に報告されたものだけで平成 17 年末までに 1,458 件に上り、その 6 割近くが都市圏に集中しているとされる。しかし、現実の土壤汚染はその数百倍はあると言われ、調査を必要とする土地は全国で約 90 万カ所に上るとの推計もある。必要な汚染調査が行われない理由として、現状の技術で綿密な現地調査を行う場合、多大な費用や期間を要するという問題があると考えられる。土壤試料の採取・化学分析に基づく現状の調査には、2 週間から 1 か月程の期間を要し、調査点数がそのまま費用に反映されるなど、時間と費用の面で十分な調査の実施を阻害している。対策措置までを含む土壤汚染対策全体のコストを低減するためには、現地調査による汚染概況の迅速な把握が重要であり、汚染を短期間かつ低コストで調査するニーズが高まっている。

汚染の範囲や程度の迅速な把握を可能とする技術の開発を目指して、各方面で取り組みがなされているが、土壤汚染をオンサイト・リアルタイムに測定する機械システムは未だ実現していない。このために、製造業をはじめとする各種の産業において様々なリスクが発生している。これらのリスクを適切に管理する上で、できる限り早い段階で汚染の拡がりや程度といった概況を把握することが求められている。迅速で的確な対策措置の実施のためには、汚染状況の早期把握が重要であり、汚染状況を効率的に調査できる新しい汚染測定機械システムが必要となっている。

このような土壤汚染測定機械システムを実現するための中核技術として、レーザープラズマ分光分析法の適用が考えられる。レーザープラズマ分光分析法には、測定対象物の溶媒への抽出といった前処理を必要とせず固体試料を直接分析することが可能、また多種の元素の同時分析が可能といった、オンサイトにおける環境分析に適した特長がある。

しかしながらレーザープラズマ分光分析法を土壤環境計測に適用した事例は、国内外を通じて極めて少なく、本分析法の適用性や土壤中重金属の検出に関する技術的課題は明らかになっていなかった。例えば、海外研究機関による先行研究事例においては、検出感度の向上策として土壤試料に非常に大きな荷重をかけて圧縮成型し、土壤中重金属の検出感度を高めるといった実用上実施困難な方法で必要な検出感度を実現しているという状況であり、土壤の計測に適したレーザープラズマ分光分析技術は確立されていなかった。

平成 16 年度に実施した調査研究では、上記の課題を解決するために、各種の土壤性状を模擬した汚染土壤試料を製作し、それらにレーザープラズマ分光分析法を適用する基礎実験を行うことで、土壤の各種性状が検出性能に与える影響を把握するとともに、TEA-CO₂ レーザーという従来のレーザー分光分析でほとんど使用されてこなかった光源を用いることで、その場分析の条件で砂質分を含む土壤中の 100mg/kg 程度の重金属検出が可能となった。

本スタディでは、平成 16 年度調査研究の実施により明らかとなった研究課題、すなわち、より微量の土壤含有量が問題となる元素を検出するための高感度分析技術の開発、及び粘性土や水分を多量に含む土質への適応を目的として技術的な検討を行う。

土壤固有の分析に適した高感度分析技術や、広範囲の土質に適応する分析技術の開発を目指した実

験的検討を重点的に行い、その過程で、当該分析技術を汚染サイトで実施するための機構やシステムの仕様に関する知見を得ることが可能である。

上記の研究項目の実施を通じて、土壌のオンサイト計測機械システムの実現を可能とする技術の確立が可能となる。

本スタディで実施する体系的な実験等の検討は、国際的にも先駆性が高く、土壌のように複雑で不均質な対象の分析に適したレーザープラズマ分光分析技術の確立に資するものである。

レーザープラズマ分光分析に基づくオンサイト、リアルタイム分析が実現すれば、環境の計測・モニタリングの質と自由度を飛躍的に高めることができるため、環境計測分野における革新的技術になると期待される。

2 . スタディの実施体制

本スタディは、財団法人機械システム振興協会の中に設けられた「総合システム調査開発委員会」の指導のもと、委託先の財団法人エンジニアリング振興協会において実施された。

また、財団法人エンジニアリング振興協会の中に、産学の有識者により構成された「土壌環境汚染計測モニタリング機械システムの開発に関するフィージビリティスタディ 委員会」を設置し、スタディを実施するための下部組織として作業部会を設けた。作業部会は、スタディ目標の設定、研究計画・実験計画の作成、研究の解析・評価に関する指導を委員会から受けて、スタディを実施した。

本スタディの実施体制を図 2-1 に示す。

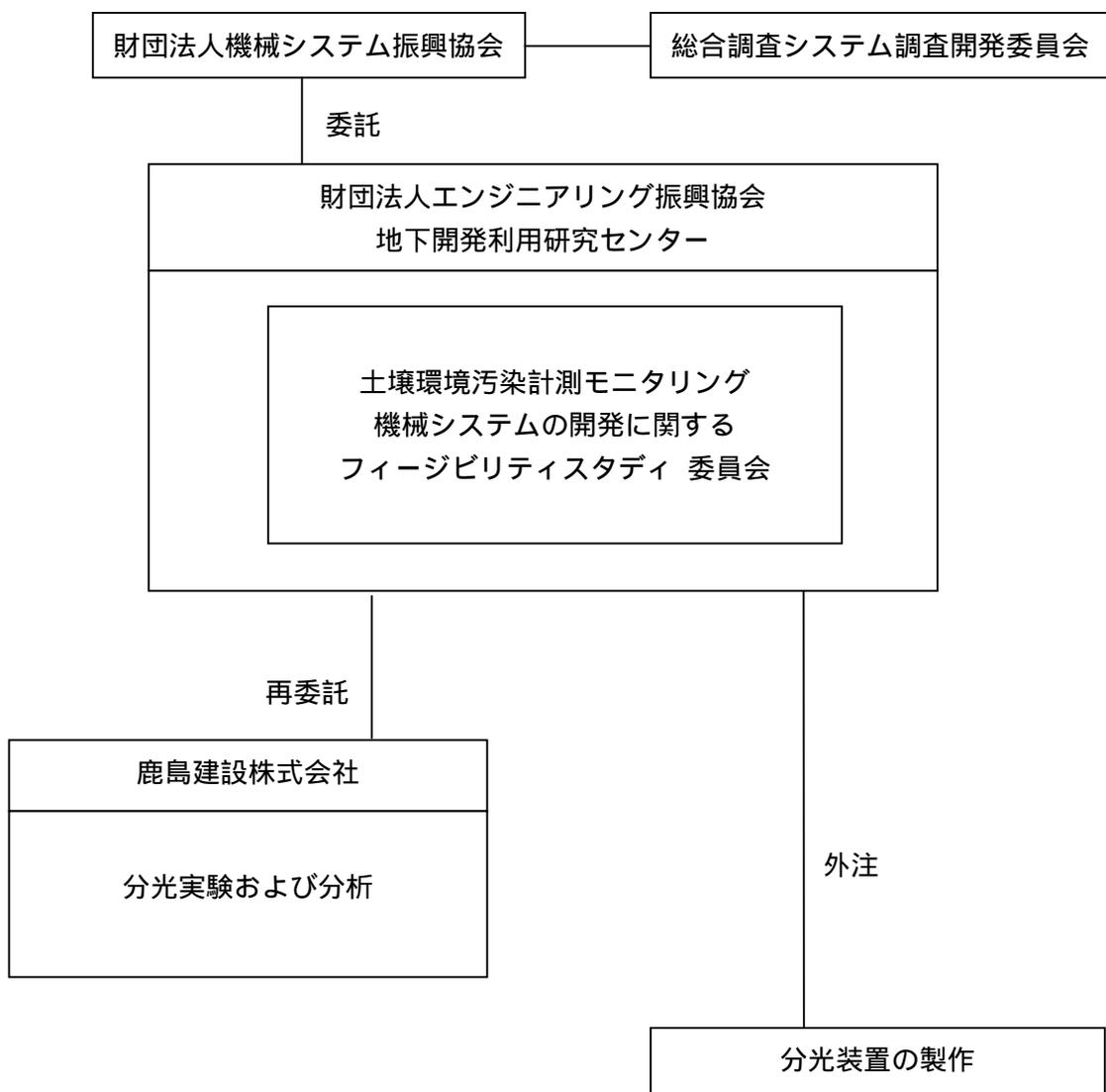


図 2-1 本スタディの実施体制

総合システム調査開発委員会委員名簿

(順不同・敬称略)

委員長	政策研究院 リサーチフェロー	藤 正 巖
委 員	独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携部門 コーディネータ	太 田 公 廣
委 員	独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携部門 コーディネータ	志 村 洋 文
委 員	東北大学 未来科学技術共同研究センター センター長	中 島 一 郎
委 員	東京工業大学大学院 総合理工学研究科 教授	廣 田 薫
委 員	東京大学大学院 工学系研究科 助教授	藤 岡 健 彦
委 員	東京大学大学院 新領域創成科学研究科 教授	大 和 裕 幸

土壤環境汚染計測モニタリング機械システムの開発に関するフィージビリティスタディ
委員会名簿

(順不同・敬称略)

委員長	福井大学教育地域科学部 教授	香川 喜一郎
委員	独立行政法人理化学研究所 レーザー物理部門 前任研究員	杉岡 幸次
委員	中央大学大学院公共政策研究科 教授	佐藤 雄也
委員	株式会社イー・アール・エス 代表取締役社長	阪田 弘道
委員	鹿島建設株式会社 土木管理本部 土木技術部 部長	藤村 久夫
委員	鹿島建設株式会社 技術研究所 先端・マイクロクスグループ グループ長	三浦 悟
オブザーバ	経済産業省 経済産業政策局 地域経済産業グループ 産業施設課 課長補佐	富永 潤一
オブザーバ	経済産業省 製造産業局 産業機械課 国際プラント室 課長補佐	大隈 恵枝
事務局	財団法人エンジニアリング振興協会 地下開発利用研究センター 技術開発第一部 研究員	橋本 励

土壌環境汚染計測モニタリング機械システムの開発に関するフィージビリティスタディ
実行組織

(順不同・敬称略)

財団法人エンジニアリング振興協会 地下開発利用研究センター 研究理事	奥村 忠彦
財団法人エンジニアリング振興協会 地下開発利用研究センター 技術開発第一部 研究主幹	城所 敏郎
財団法人エンジニアリング振興協会 地下開発利用研究センター 技術開発第一部 研究主幹	小林 俊一
財団法人エンジニアリング振興協会 地下開発利用研究センター 技術開発第一部 研究員	橋本 励
協力員 鹿島建設株式会社 技術研究所 先端・メトロイクスグループ グループ長	三浦 悟
協力員 鹿島建設株式会社 技術研究所 先端・メトロイクスグループ 主任研究員	露木 健一郎

3 . スタディの成果の要約

本スタディは、重金属による土壤汚染をその場で一次調査するための機械システムの実現を目指して行ったものである。土壤の迅速分析技術として、計測のリアルタイム性、前処理の省略、多元素同時分析というオンサイト環境計測を行う上で理想的な特徴を有するレーザープラズマ分光分析法に着目した。本スタディでは、従来のレーザープラズマ分光研究で十分に行われてこなかったプラズマ発光の物理機構に踏み込んで検出感度の向上と適応土質の拡大のための実験的検討を主として実施した。その結果として、土壤分析に適したプラズマ生成技術の確立が実現した。

以下に、本スタディの概要を記す。

(1) 模擬汚染土壤試料を用いた実験による高感度分析技術の検討

平成 16 年度調査研究において、土壤分析に適するレーザープラズマの生成技術を検討した結果、砂質土を含む土壤について、加圧成型等の前処理なしに 100mg/kg 程度の検出感度が得られる見通しを得たが、対象元素を確実に検出するためには分析の高感度化や適応土質の拡大といった性能向上が課題となった。

そこで、時間分解分光技術、サブターゲット法という高感度分析及び適応土質拡大のための技術を検討した。

時間分解分光技術の検討

プラズマ分光分析において微量成分の検出を妨げるバックグラウンド発光を低減する技術として、時間分解分光技術の有効性を模擬汚染土壤による実験で検討した。その結果、重金属とバックグラウンド発光の強度比で表される検出性能が 5~7 倍程度改善されることを確認した。

サブターゲット法の考案、有効性の確認

適応土質の拡大と高感度化を実現するための技術として、微細な孔を有する金属表面に土壤を薄く付着させるサブターゲット法を新規に考案し、その有効性を確認した。微細な土粒子は、レーザー照射時に飛散しやすく、またナノオーダーの粘土鉱物に吸着された重金属を十分に解離・励起するための特別な技術が必要であった。微細な土粒子を金属表面の微細孔に閉じこめること(サブターゲット法)により、レーザー照射による土粒子の飛散を抑え、かつ粘土鉱物に強固に吸着された重金属の解離・励起が可能となった。

従来、分析が困難であった微小粒径の粘性土、泥状の高含水土でも、重金属の検出が実現した。

(2) 実際の汚染土壤試料を用いた室内実験による分析技術の性能評価

時間分解分光法、及び考案したサブターゲット法の有効性を検討するために、実際の土壤汚染サイトから採取した試料を用いて 2 手法による検出実験を行い、結果を評価した。

時間分解分光法の有効性を確認

時間分解分光法を用いることにより、実際の汚染土壤に含まれる鉛の検出能力が、7 倍程度向上することが分かった。

サブターゲット法の有効性を確認

サブターゲット法により測定された鉛の発光強度と、強酸で全量分解し測定した鉛含有量との間に強い相関が確認された。また泥状の高含水土であっても、鉛の検出が可能であった。サブターゲット法の考案により、従来困難であった広範囲の土質への適応が実現した。

(3) 分析の感度や適用範囲の検討、性能向上手段の検討

土質や重金属種が分析感度に与える影響を把握するために、異なる土質、重金属種からなる模擬汚染土壌試料を用いて、重金属検出実験を行った。

土質の影響に関する検討

土質の異なる材料土を用いて製作した模擬汚染土にサブターゲット法を適用した。実験の結果、サブターゲット法が幅広い土質（砂質土や粘性土、水分を多量に含む土壌）に適用できることが確かめられた。

重金属の種類に関する検討

重金属汚染事例の80%程度を占める重金属種（Pb、Cr、Hg、As）について、模擬汚染土壌を用いた実験でサブターゲット法の性能を検討した。その結果、上記全ての重金属種に対して、環境基準値以下の含有量を検知できる技術が実現した。

(4) 土壌分析に必要な機器構成の検討・機械システムの設計データの取得

土壌分析に必要な分光分析装置、レーザー光源などの主要な仕様に関する知見を得た。また、オンサイトでサブターゲット法を実施するための機構を考案した。

以上の研究項目の実施により、レーザープラズマ分光分析法に基づく新規の土壌汚染計測技術が実現した。オンサイトにおける高密度測定、深度方向の連続測定を可能とする土壌汚染調査技術は実現しておらず、本技術の実用化により、土壌汚染調査の不確実性を経済的に低減できるものと期待される。

今後、本スタディで得られた知見に基づき、より具体的なハードウェア検討、汚染の判定技術やデータベース整備などのソフトウェアに関する技術開発を行い、汚染調査機械システムの試作、土壌汚染サイトでの実証実験を行うことにより、本スタディの成果を産業界・社会に還元することが可能となり、実用的なオンサイト環境計測システムとして幅広く展開を図ることかできると考えられる。

3 - 1 . 分析の高感度化、適応土質の拡大のための技術検討

平成 16 年度に実施した調査研究では、模擬汚染土壌を用いてレーザープラズマ分光技術の基礎的な適用可能性を検討したところ、試料の加圧固化といった前処理をせず、土壌に含まれる 100mg/kg 程度の重金属を検出可能な技術の基盤が得られた。また、当該技術を実際の汚染土壌に適用して、性能確認を行うこと、より高い分析感度の実現、適応可能な土質範囲の拡大、水分影響の軽減といった課題が明らかとなった。

こうした土壌の分析に特有の課題を克服するために、本スタディでは分析の高感度化、及び適応土質の拡大を図る技術として、時間分解分光法、サブターゲット法を検討し、土壌のオンサイト調査のための測定手法を検討した（図 3-1）。

本章では、時間分解分光法による分析感度の向上効果について述べるとともに、土質や水分量等の影響を受けにくく、かつ高感度分析を実現する手法としてサブターゲット効果を利用した分析法の提案を行い、その効果を検討した結果について述べる。

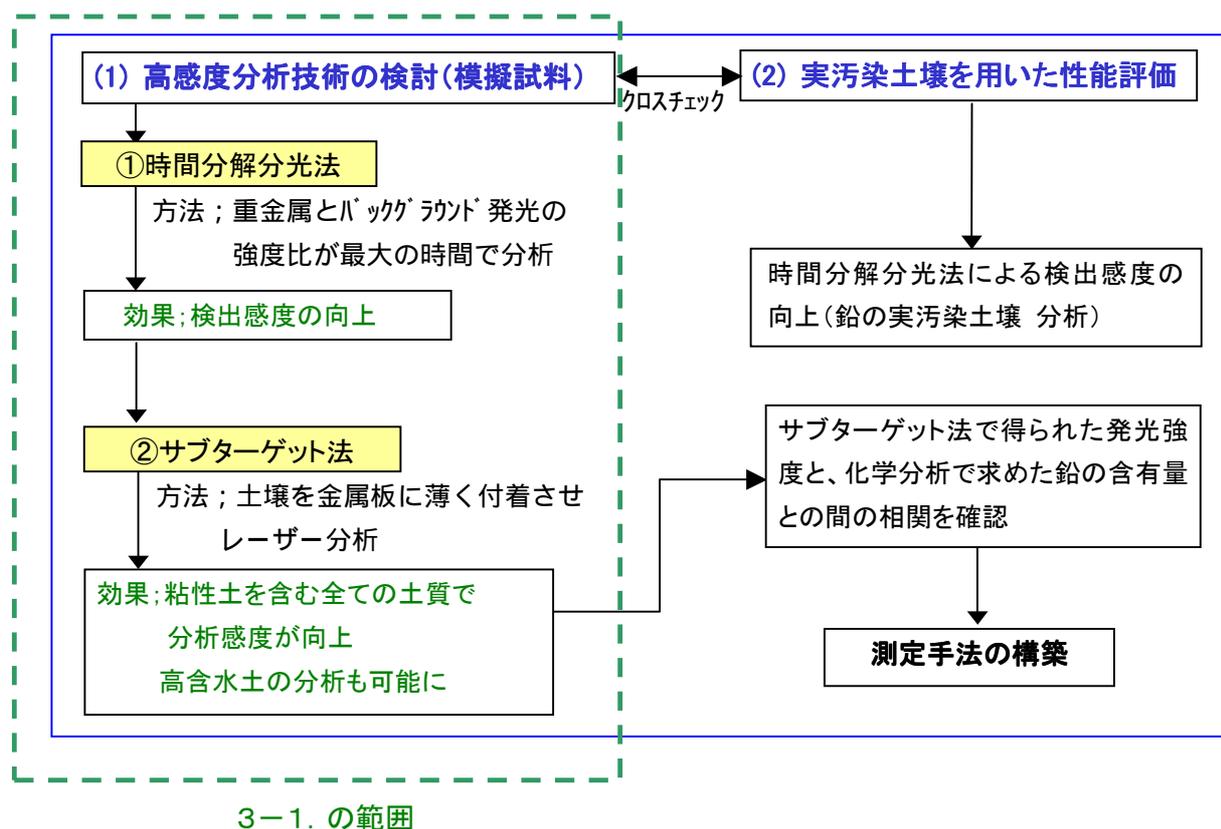


図 3-1 測定手法の構築のための研究フロー

3-1.1 時間分解分光技術

レーザープラズマ分光分析法では、不要なバックグラウンド発光の強度を抑制し、検出対象元素の発光を強めることが重要である。微量成分の検出限界は、その発光線がバックグラウンド発光に埋もれて検出できなくなることにより決まるため、検出対象元素の発光線 (Signal) と不要なノイズ成分 (Background) の発光強度の比 (S/B) を大きくすることにより、分析の高感度化が実現される。

前章で述べた基礎的な実験検討では、レーザー光のエネルギー密度や波長を適正化することで、上記の S/B を最大化する方法を検討した。しかしながら、そうした技術を用いて検出できる重金属濃度は 100mg/kg 程度であったため、汚染の指定基準値を下回することはできたものの、土壌汚染の原位置調査システムの信頼性を向上するためには、より高感度の分析技術を確立することが重要である。また、珪砂よりも粒径が小さく、多様な鉱物を含む粘性土あるいは水を多量に含む土壌では、検出感度の低下が懸念されるため、技術の汎用性を高める上でも、高感度化が重要であると考えられる。本研究では、検出対象元素とバックグラウンドの発光が極大を迎えるまでの時間差を利用して、S/B を最大化する技術である時間分解分光法を検討した。

土壌に適したレーザー分光分析技術を開発する上で、これまでレーザー分光技術が対象としてきた金属や樹脂などより、材料の組成や不均質性などの点で、土壌により近い性質をもつコンクリートの分析技術が、役に立つと考えられる。コンクリートを対象としたレーザープラズマ分光技術の研究¹⁾が最近になって行われており、その中で、コンクリート中の珪素発光 (Si 251.6 nm) 及びバックグラウンド発光の時間的変化について報告されている (図 3-1-1)。

図 3-1-1 より、この場合の計測対象である珪素の発光強度とバックグラウンド発光強度が極大となる時間に差があることが分かる。

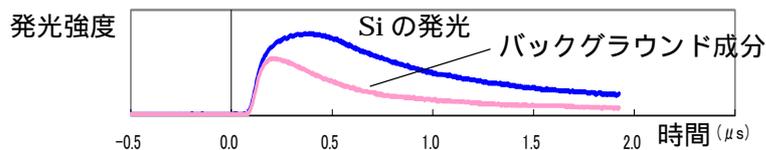


図 3-1-1 コンクリートのレーザー分析における発光強度の時間的変化

従って、検出対象の発光が強く、バックグラウンド発光が弱い時間帯を選び、その時間帯のプラズマ発光スペクトルを求めれば、高い検出感度が得られることになる。この現象を利用して分析の感度を向上する技術を本研究では時間分解分光技術と呼ぶ。時間分解分光技術は、次のように説明できる。

- a . パルスレーザーの照射直後には、ターゲット (試料) 近傍に高温プラズマが発生する。
- b . 上記の高温プラズマ中には、大きな運動エネルギーを持つ自由電子やイオンが高い確率で含まれるが、自由電子がイオンに補足されて束縛準位に遷移する過程で放出される光は、広い波長範囲にわたって連続的な光強度分布 (連続スペクトル) をもち、この光がバックグラウンド発光となる。
- c . このため、微量物質の検出を阻害するバックグラウンド発光は、レーザー照射直後の時間帯で

特に強く、プラズマの温度低下により急速に弱まる（図 3-1-2）。

- d . 一方、検出対象成分の発光は、レーザー照射直後の高温プラズマによって直接的に誘起されるものではなく、レーザー照射によって試料から周囲のガス体中に広がっていく衝撃波の中で励起された原子が発するものであるため、プラズマの温度が低下した後も発光の減衰は比較的緩やかである（図 3-1-2）。
- f . 検出対象成分の発光、バックグラウンド発光の寿命には上記のような差があるため、分光システムの光検出部にプラズマ発光を取り込むためのタイミング機構（以下ゲートと呼ぶ）を用いて、検出対象成分の発光とバックグラウンド発光の比が最大となる時間帯で分光スペクトルを求めることにより、高感度の分析が実現される（図 3-1-3）。

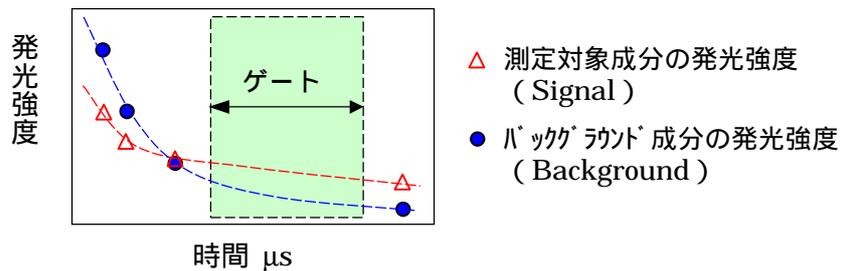


図 3-1-2 時間による発光強度の変化の概念図

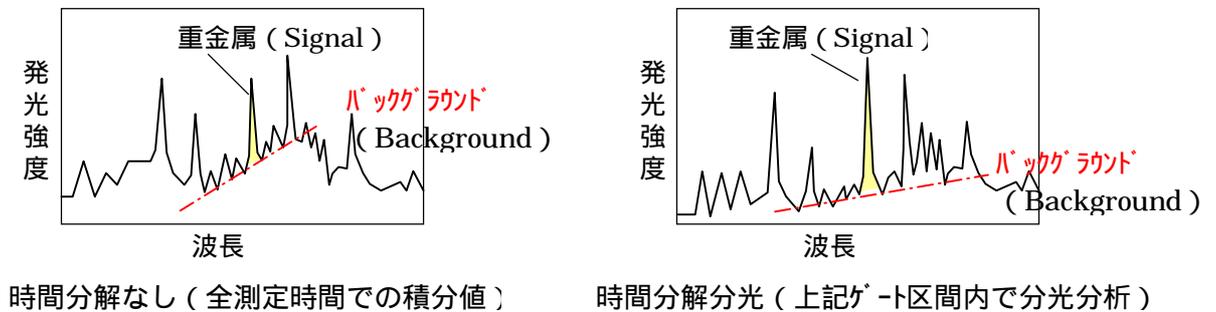


図 3-1-3 時間分解分光によるスペクトル改善 (S/B 比が増大)

以上のような時間分解分光測定を実現するため、本スタディでは写真 3-1-1、及び図 3-1-4 に示す実験システムを導入し、実験を行った。図 3-1-4 に示す本実験システムによれば、レーザー照射時のプラズマ発光は、遅延パルス発生器で設定された微小な時間遅れをもって光検出器により測定され、図 3-1-3 に示したようなスペクトルの改善 (S/B 値の向上) が可能となる。

時間分解分光の実験で使用した装置仕様は、下記のとおりである。

- ・ ゲート付き光検出器 時間分解能： 最小 5 ns
- ・ 光増幅装置 (Image Intensifier) 付き
- ・ 波長分解能： 0.13nm (回折格子 1200 本/mm 使用時)
- ・ A/D 変換： 16bit
- ・ 検出波長範囲： 200 ~ 800nm
- ・ 1 回の測定で観測可能な波長範囲： 50 ~ 100nm (回折格子の切替により可変)

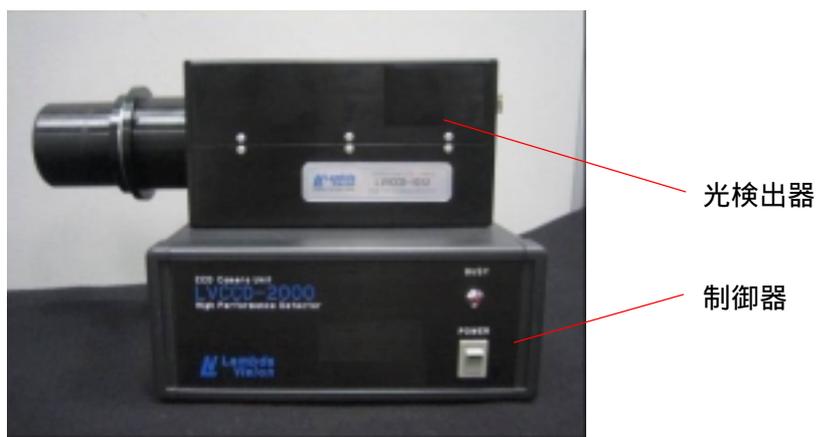


写真 3-1-1 時間分解分光システムを構成する主要な機器

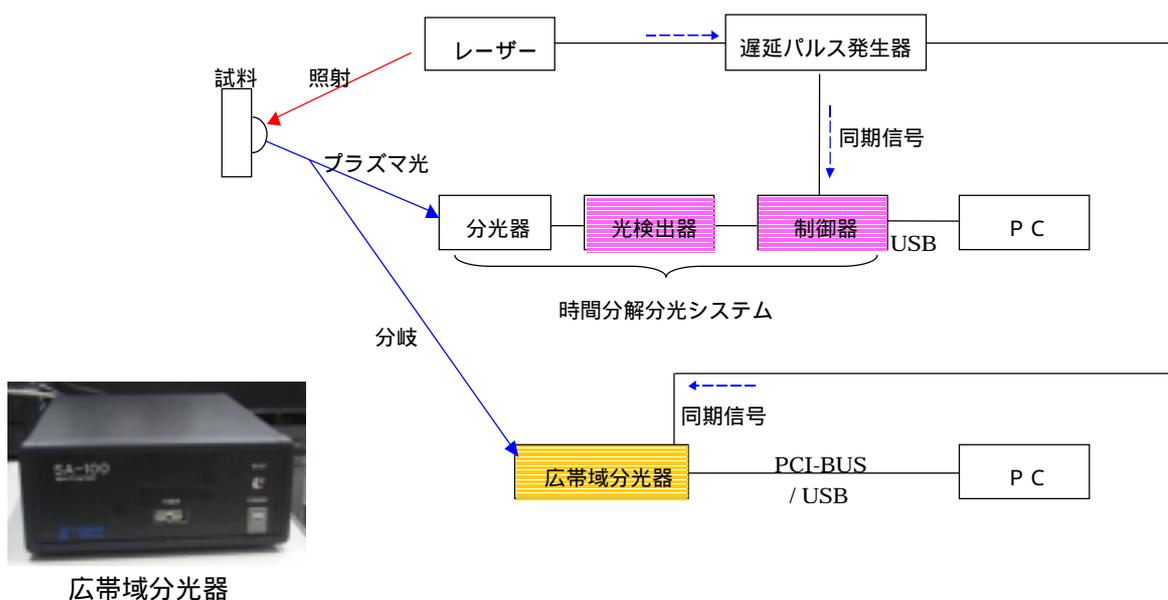


図 3-1-4 実験システムの構成

時間分解分光技術を土壤中重金属の計測に適用した結果について以下に述べる。

(1) ゲート動作時間の検討のための基礎実験

レーザー照射時刻から所定の時間遅れをもって光検出器を動作させる機能(ゲート)を使用するにあたり、ゲートの動作タイミングを変化させることでスペクトルの S/B(図 3-1-3 参照) がどのように変化するか基礎的な検討を行った。

基礎実験は、プラズマ発光に影響を与える要因を極力少なくして行うことが、実験の再現性や結果の解釈の点で重要である。すなわち、土壌試料にレーザーを照射するとクレータが形成され、繰り返し照射ごとの照射点におけるエネルギー密度を一定に保つことが難しいという問題点が懸念された。このため、本実験の試料にはレーザーの繰り返し照射前後で試料の形状が変化しにくい(クレータが生じにくい)セメントペーストを用いた。

実験では、レーザー集光条件がスペクトルの S/B に与える影響について検討した。

セメントペーストに Cu 800mg/kg を含む試料を作製し、ゲートの取り込み開始時刻を変化させて、レーザー誘起プラズマ発光のスペクトルを取得した。

レーザーの 1 パルスあたりエネルギーは 750mJ、照射繰り返し数は 10Hz、露光時間は 1s または 2s (スペクトルの積算回数は 10 回または 20 回) とした。

ゲート開始時刻をレーザー照射後 1 μ s とした場合の分光スペクトルを図 3.1-5 に示す。また、ゲート開始時刻をレーザー照射後 20 μ s とした場合の分光スペクトルを図 3.1-6 に示す。なお、ゲートの終了時刻は両者ともに 100 μ s とした。

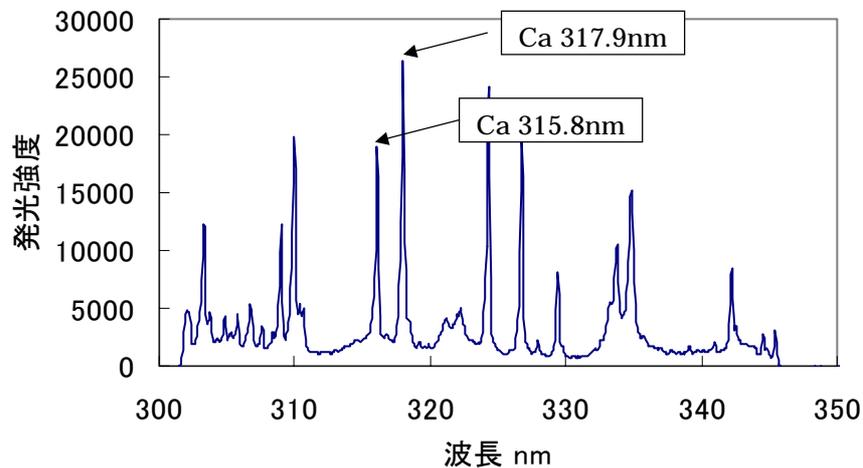


図 3-1-5 ゲート開始時刻 1 μ s とした場合の分光スペクトル
(試料: Cu800mg/kg 含有セメントペースト)

図 3-1-5 より、ゲート開始時刻を 1 μ s とした場合、Ca の発光は明瞭であるが、Cu の発光線(この波長領域では 324.7nm と 327.4nm に見られるはず)は確認できない。

これに対して、図 3-1-6 のゲート開始時刻を 20 μ s とした場合には、全体の発光量がやや低下した Cu の発光線を確認することができる。

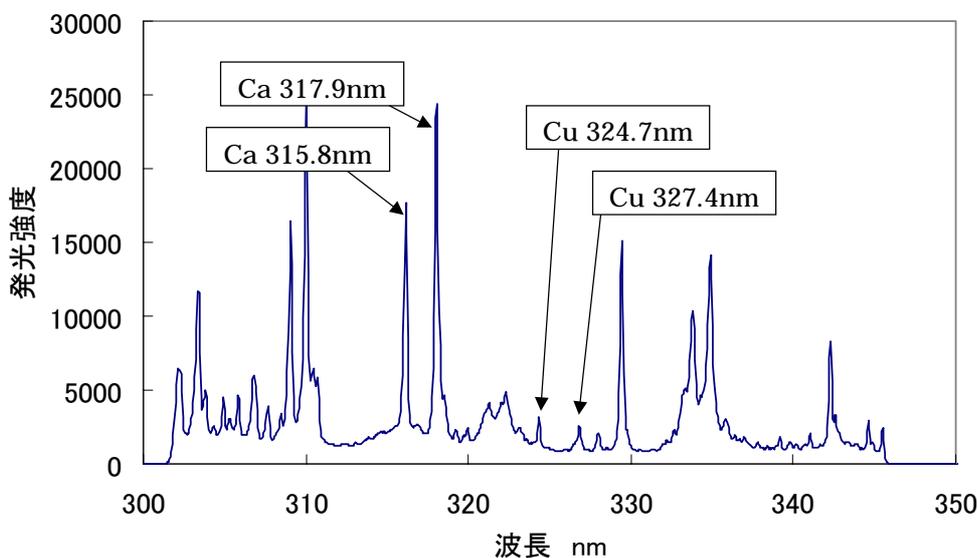


図 3-1-6 ゲート開始時刻 20 μ s とした場合の分光スペクトル
(試料：Cu800mg/kg 含有セメントペースト)

なお、これらの発光線が Cu の発光線であることを確認するために、より含有量の大きい (10,000mg/kg) Cu を混入した試料で実験を行った (図 3-1-7)。本図より、図 3-1-6 で検出した 2 つのピークが Cu の発光線であることは明らかであり、また 324.7nm 発光線の S/B は Cu の混入量にほぼ比例的して増大することが分かる (324.7nm の S/B * 定数(650) = Cu 含有量)。

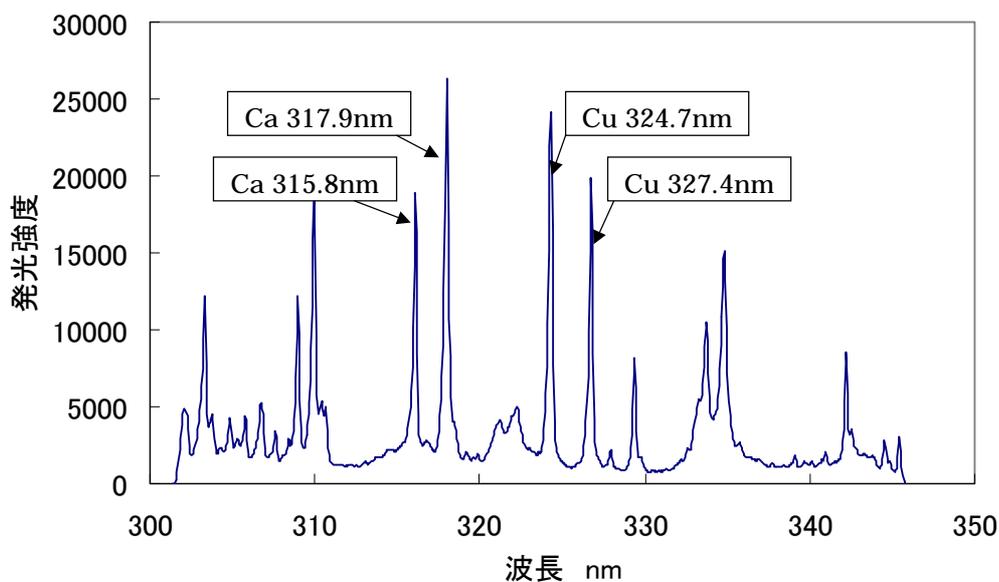


図 3-1-7 ゲート開始時刻 20 μ s とした場合の分光スペクトル
(試料：Cu10,000mg/kg 含有セメントペースト)

上記の実験結果から、一定時間だけゲートを遅らせて分光分析することにより、Cu の検出が可能となることが分かった。つまり、セメントペーストに含まれる重金属 (Cu) の分析に時間分解分光法が有効であり、またゲートの開始時刻に適当な値が存在すると言える。

ゲートの開始時刻の適正範囲を求めるために、ゲート開始時刻を変化させながら、Cu 327.4nm の発光強度 (Signal) とバックグラウンドの発光強度を測定した。

実験結果を図 3-1-8 に示す。

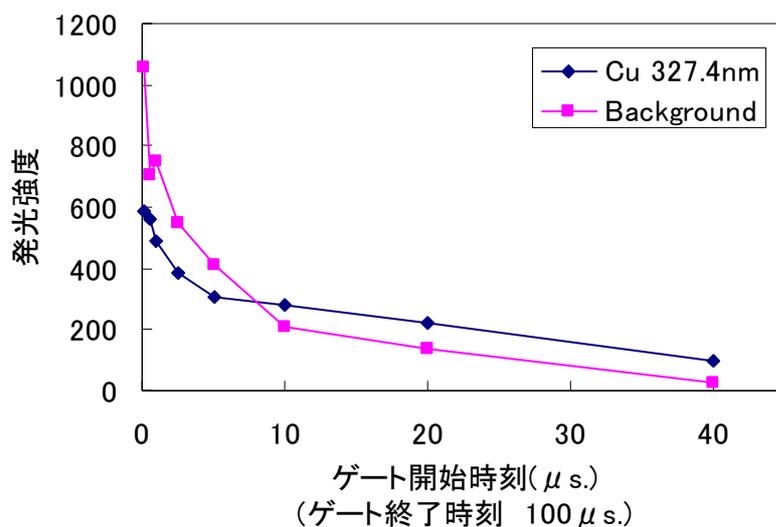


図 3-1-8 ゲート開始時刻と Cu 及びバックグラウンド発光強度の関係

図より、レーザー照射直後はバックグラウンドの発光が強く、分析に適さないことが分かる。また、ゲート開始時刻 10μs 以降になると、発光寿命の長い Cu 発光がバックグラウンド発光を上回り、S/B が大幅に改善されることが分かる。その後も S/B は同様の傾向を示すが、時刻 30μs 以降では発光強度自体が低下し、測定系のノイズによる影響が問題となるため、ゲート開始時刻の適正範囲としては、10~20μs 程度が妥当であると考えられる。

また、これらの実験結果は、Cu の発光に時間遅れが生じている可能性を示唆している。時間遅れが生じた原因については、より詳細な検討が必要であるが、レーザー照射によって試料表面の物質が微粒子として噴出し、それらがプラズマ中で分解・蒸発するのに一定の時間を要するため、励起・発光のタイミングが遅れると考えることもできる。このことは、粘性土質の土壤に含まれる重金属検出の場合にも類似の現象が生じると予想され、時間分解分光法による重金属の分析に影響を与える可能性もある。

(2) 模擬汚染土壌を用いた実験

本実験では、模擬汚染土壌試料を用いて、土壌に含まれる重金属(Pb)の検出に対する時間分解分光法の有効性を検討した。以下に、砂質土と粘性土の模擬汚染土壌に対して時間分解分光法を適用した結果を示す。

(a) 砂質土の分析結果

本実験では、砂質土にその乾燥重量あたり 1500mg/kg の Pb を混入した試料を使用した。はじめに、時間分解分光機能を使用しない場合と使用する場合で、同じ土壌試料の分光スペクトルを比較し、効果の確認を行った。集光系のデフォーカス距離は 3mm とした(集光レンズの焦点距離は 100mm)。

図 3-1-9 に、時間分解分光機能を使用せずに取得した分光スペクトルを示す。本図より、時間分解分光機能を使用しない場合、Pb 発光線の S/B は 1.6 程度 (= 8300/5200) である。

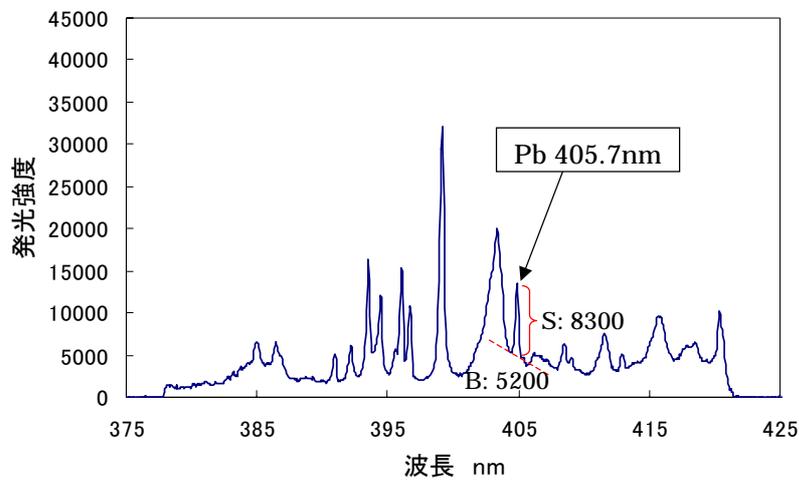


図 3-1-9 時間分解分光機能を使用しない場合の分光スペクトル
(試料：砂質土 + Pb 1500mg/kg)

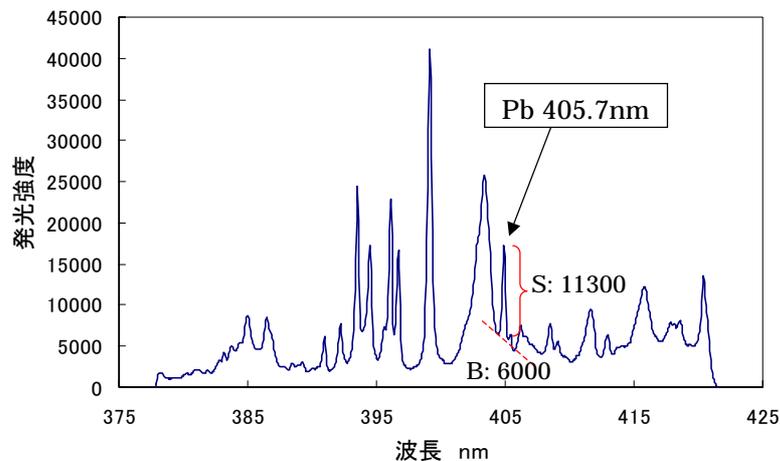


図 3-1-10 時間分解分光機能を使用した場合の分光スペクトル
(ゲート開始時刻：0.2μs)

一方、時間分解分光機能を使用し、ゲート開始時刻を変化させて取得した場合の分光スペクトルを図 3-1-10～図 3-1-12 に示す。図 3-1-10 は、ゲート開始時刻を $0.2\mu\text{s}$ とした場合の結果である。図 3-1-10 より、Cu 発光線の S/B は 1.9 程度 ($= 11300/6000$) と若干改善しているが、レーザー照射直後の高温プラズマに起因するバックグラウンド発光の影響が残っていると思われる。

次に、ゲート開始時刻を $1.0\mu\text{s}$ とした場合の結果を図 3-1-11 に示す。ゲート開始時刻を遅らせることにより、Cu 発光線の S/B は改善されて 2.8 程度 ($= 12400/4500$) に改善された。

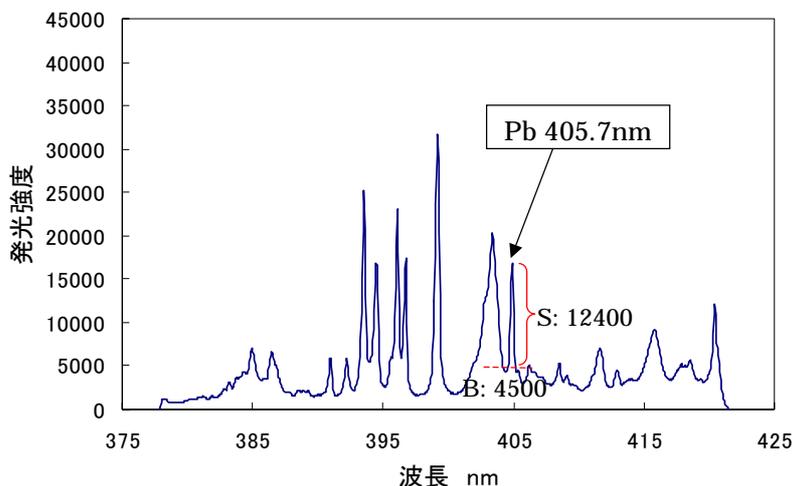


図 3-1-11 時間分解分光機能を使用した場合の分光スペクトル
(ゲート開始時刻: $1.0\mu\text{s}$)

さらに、ゲート開始時刻を $10.0\mu\text{s}$ とした場合の結果を図 3-1-12 に示す。

本図より、Cu 発光線の S/B は大幅に改善されて 12.4 程度 ($= 3700/300$) になっている。この時の S/B は、時間分解機能を使用しない場合と比べて、7 倍程度の改善効果である。

これらの実験から、(1) の Cu 混入セメントペーストを試料に用いた実験と同様に、ゲート開始時刻を $10\mu\text{s}$ 程度とすることで、S/B を大幅に改善できることが確認された。

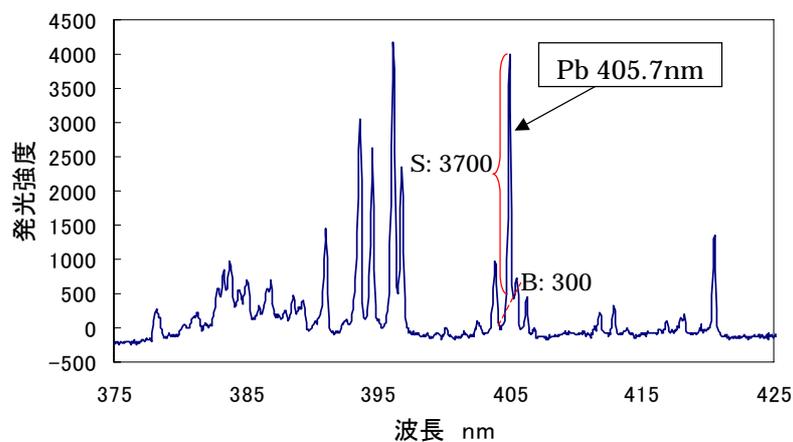


図 3-1-12 時間分解分光機能を使用した場合の分光スペクトル
(ゲート開始時刻: $10.0\mu\text{s}$)

時間分解分光技術により分析感度が向上することを確認できたので、150mg/kg（環境基準値）のPbを含む模擬汚染土壌試料を用いて、検出性能を確認した。

図3-1-13は、砂質土にPb 150mg/kgを含む模擬汚染土壌試料の時間分解分光法による分析結果である。本図で、S/Bは約5.5と十分大きな値であり、時間分解分光機能を使用することでPb 150mg/kgの分析は十分に可能であると推察される。このスペクトルのS/Bから推測すると、本手法によるPbの検出下限界は30～50mg/kg程度と考えられる。

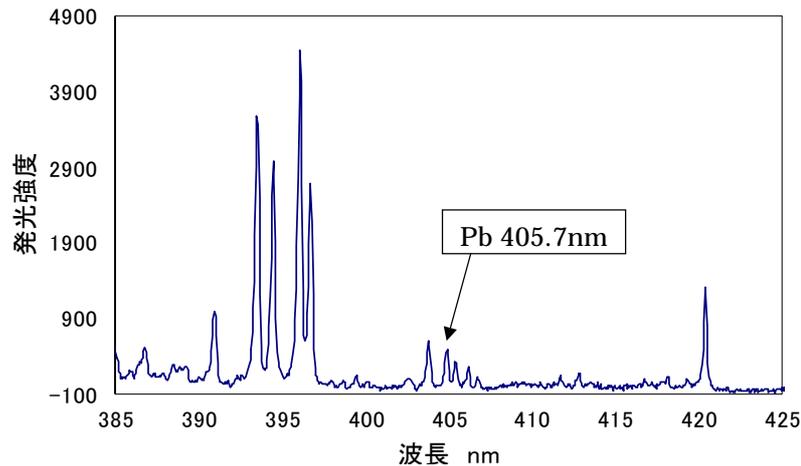


図3-1-13 時間分解分光法によるPb150mg/kg含有試料の分析結果
(ゲート開始時刻：10.0 μ s、試料：砂質土 + Pb 150mg/kg)

参考として、昨年度の調査研究で実施した時間分解なしの実験データを図3-1-14に示す。なお、昨年度の実験で使用した試料も砂質土に150mg/kgのPbを混入したものである。

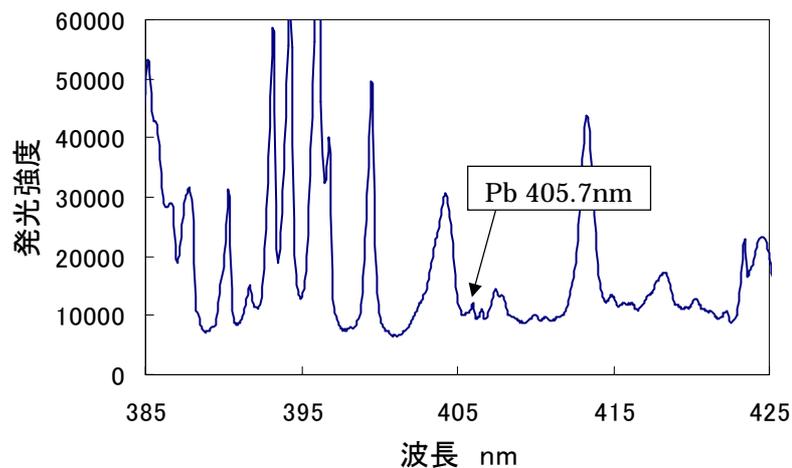


図3-1-14 時間分解を行わない場合のPb150mg/kg含有試料の分析結果
(試料：砂質土 + Pb 150mg/kg、昨年度調査研究より)

図 3-1-14 は、“時間分解なし・直接照射”という条件で分析を行った結果である。Pb405.7nm の発光線をようやく確認できるが S/B は小さく、100mg/kg 程度の検出が限界と考えられる。時間分解分光機能を使用した結果（図 3-1-13）と使用しない場合（図 3-1-14）の比較から、統計上の汚染事例数が最多の重金属種の一つである Pb の検出能力については、時間分解分光法により 3～5 倍程度の改善効果があることが分かった。

以上の実験結果及び考察から、以下の知見が得られた。

- ・砂質土の場合、ゲート開始時刻の適正值は 10 μ s 程度である。
- ・時間分解分光法により、重金属（Pb）の検出能力は 3～5 倍程度改善できる。
- ・砂質土の場合、30～50mg/kg の重金属（Pb）の検出も可能であると思われる。

（b）粘性土の分析結果

昨年度実施した調査研究では、時間分解分光法を適用せずに土壤中重金属の検出実験を行っている。実験の結果、砂質土の場合には 100mg/kg 程度の重金属検出が比較的容易であるが、粘性土の場合は難しくなるという課題が確認された。

本スタディで導入した時間分解分光システムの効果を確認するため、粘性土からなる模擬汚染土壌試料を用いて分析実験を行った。

本実験では、関東ロームに Cu を 800mg/kg 混入したものを試料として用いた。なお、Cu 混入土壌は、CuSO₄ 水溶液を乾燥した関東ロームに攪拌しながら混ぜて作製した。

砂質土の実験と同様に、ゲートの開始時刻を変化させて、分光スペクトルを取得した。以下に実験結果を示す。

図 3-1-15 は、ゲート開始時刻を 1.0 μ s として時間分解分光法により Cu 混入粘性土の分析を行った結果である。

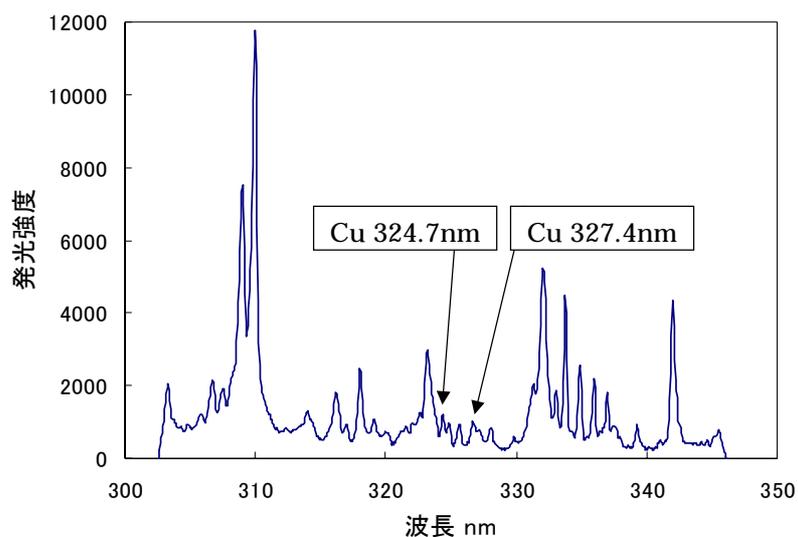


図 3-1-15 時間分解分光法による Cu 混入粘性土の分析結果
（ゲート開始時刻： 1.0 μ s、試料： 粘性土 + Cu 800mg/kg）

ゲート開始時刻を 1.0 μ s とした場合では、レーザー照射直後の高温プラズマに起因するバックグラウンドの影響が残り、324.7nm 発光線の S/B は 0.6 程度と改善効果は小さい。

図 3-1-16 に、ゲート開始時刻を 5.0 μ s として時間分解分光法により Cu 混入粘性土の分析を行った結果を示す。

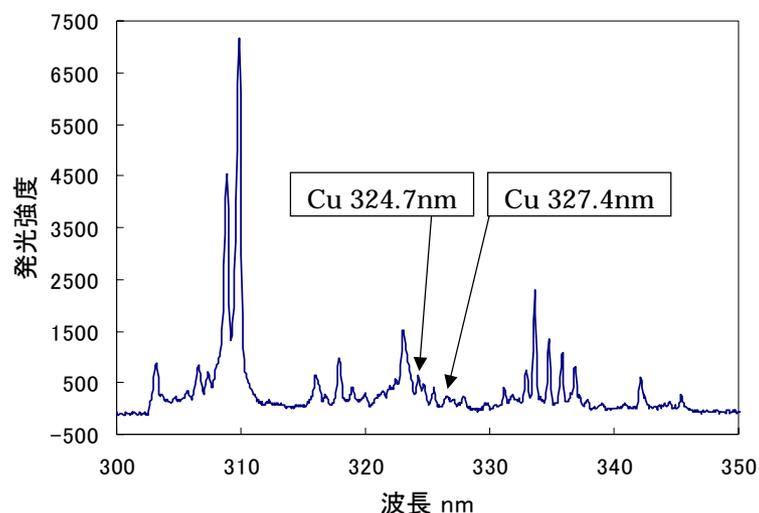


図 3-1-16 時間分解分光法による Cu 混入粘性土の分析結果
(ゲート開始時刻： 5.0 μ s、試料： 粘性土 + Cu 800mg/kg)

ゲート開始時刻を 5.0 μ s とした場合、1.0 μ s の場合と比較してバックグラウンドの影響を多少軽減できており、324.7nm 発光線の S/B は 0.8 程度とやや改善されている。

さらに、図 3-1-17 に、ゲート開始時刻を 7.0 μ s として時間分解分光法により Cu 混入粘性土の分析を行った結果を示す。

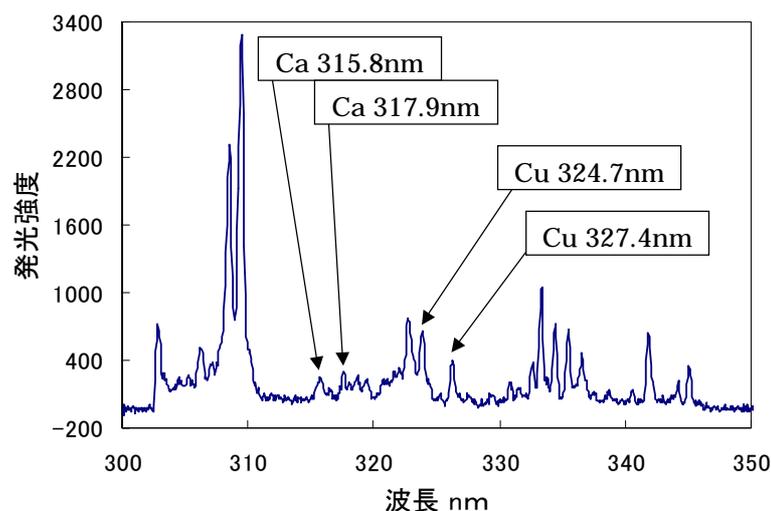


図 3-1-17 時間分解分光法による Cu 混入粘性土の分析結果
(ゲート開始時刻： 7.0 μ s、試料： 粘性土 + Cu 800mg/kg)

ゲート開始時刻を 7.0 μ s とした場合、スペクトル上で 324.7nm 発光線を明瞭に確認でき、また S/B も 1.3 程度と改善効果大きい。

さらに、図 3-1-18 に、ゲート開始時刻を 10.0 μ s として時間分解分光法により Cu 混入粘性土の分析を行った結果を示す。

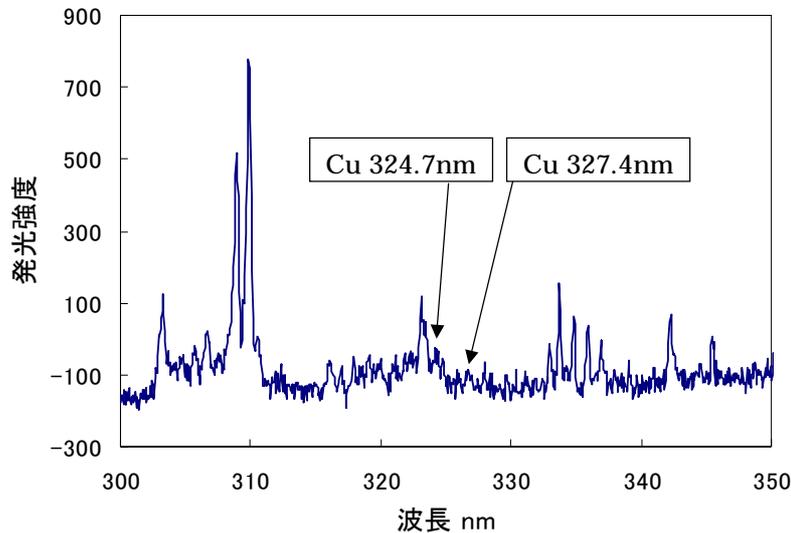


図 3-1-18 時間分解分光法による Cu 混入粘性土の分析結果
(ゲート開始時刻： 10.0 μ s、試料： 粘性土 + Cu 800mg/kg)

ゲート開始時刻を 10.0 μ s とした場合、プラズマ全体の発光強度が低下しているため計測系のノイズが目立つスペクトルとなっており、324.7nm 発光線はようやく確認できる程度である。また S/B も 0.5 程度と、ゲート開始時刻 7.0 μ s の場合と比較して低下している。

以上の実験結果から、土壌が砂質土の場合、ゲート開始時刻は 10 μ s が適正值であったが、粘性土の場合にはプラズマ全体の発光強度が小さく減衰も早いので、10 μ s では十分な S/B で測定を行えないことが分かった。

また、ゲート開始時刻 7.0 μ s の場合の S/B は 1.3 程度であり、時間分解分光機能による改善効果は見られるものの、砂質土の場合 (Pb 150mg/kg の分析で S/B は約 5.5) と比べて、その効果は限定的である。

粘性土の分析結果で図 3-1-17 に Ca の発光線を示しているが、土壌主成分元素の一つである Ca の発光が弱いことが注目される。Ca の 315.8nm と 317.9nm の発光線は、13.1eV と高い励起エネルギーであり、これらが十分に励起されていないことから、粘性土に対するレーザー励起プラズマについては、プラズマ温度が比較的低いことが推察される。

砂質土に比べて粘性土に含まれる重金属の分析が難しい原因については、現在も未解明の課題が残るが、砂質土に比べ粒子が細かく衝撃波で飛散しやすい粘性土は、プラズマ発光の駆動力となる衝撃波の反作用を受けとめられないため、衝撃波の速度が小さくなり、プラズマ温度も低くなるため、十分な励起・発光が行われず、結果として S/B が低下するというモデルも考えられる。

さらに、土壌に放出された重金属が、ナノオーダーの粘土鉱物に吸着されて、容易に解離しないことが影響している可能性も考えられる。粘土鉱物の物理・化学的性質に関する研究によって、層状のケイ酸塩鉱物（スメクタイト等）や中空状の非晶質鉱物（アロフェン等）などの粘土鉱物は陽イオンを吸着することが知られている。粘土鉱物が元々持っていた陽イオンと外部から加えられた陽イオンが交換される陽イオン交換反応によって、ある種の粘土鉱物では Pb や Cu などが選択的に吸着されるため²⁾、土壌に含まれる重金属類の含有量を測定しても、分析方法によっては真の含有量と異なる結果が得られることがしばしばである。

レーザー分光法で粘性土の高感度分析を行おうとする場合、土壌を構成するナノ粒子に強固に吸着されている重金属を効率よく解離し、励起・発光させるための特別なプラズマ生成技術が必要になると考えられる。

以上の実験結果及び考察から、以下の知見が得られた。

- ・粘性土に対しても時間分解分光法の効果を確認できた。
- ・粘性土の場合、ゲート開始時刻の適正值は 10 μ s 以下（今回の実験範囲では 7 μ s）である。
- ・ただし粘性土に対する時間分解分光法の効果は限定的であり、重金属（Cu）の検出能力は 100mg/kg 前後と考えられる。
- ・粘性土の分析に適したレーザー照射条件では、砂質土に比べてプラズマ温度は低いため、重金属の発光強度は小さく、その発光寿命も比較的短い。
- ・ナノ粒子である粘土鉱物中に吸着された重金属を解離し、励起・発光させるための特別なプラズマ生成技術が必要である。

なおここで、土壌の分析に TEA-CO₂（大気圧横方向放電励起）レーザーが適していることを再確認しておきたい。従来のレーザープラズマ分光分析では、一般に YAG レーザーを使用しており、以下に示す海外の先行研究³⁾でも YAG レーザーを用いて分析を行っている。

図 3-1-19 は、粘性土に 500 ~ 10,000 mg/kg の Pb を人為的に混入した試料を加圧成型した後、YAG レーザー照射で発生させたプラズマ発光から時間分解分光法により求めたスペクトルである。

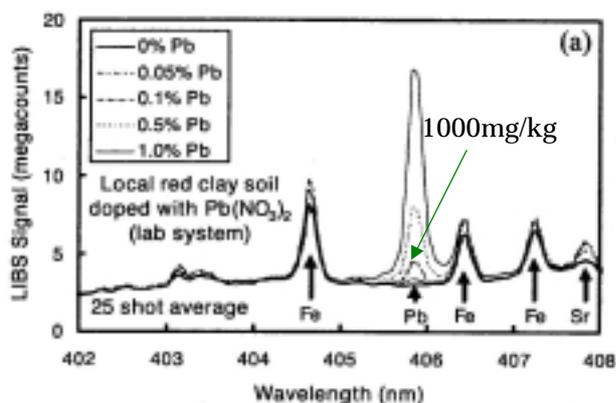


図 3-1-19 YAG レーザーによる Pb 混入粘性土の分析例
（試料の加圧成型後、時間分解分光法で分析、US Army Research Lab., 2001）

YAG レーザーによる分析結果である図 3-1-19 と、TEA-CO₂ レーザーの分析結果として例えば図 3-1-9 を比較すると、後方で用いた試料は分析が比較的容易な砂質土ではあるが、時間分解分光機能を使用せずに含有量 150mg/kg の Pb を十分に検出できており、時間分解分光機能を使用しても 500mg/kg の識別は困難な YAG レーザーに比較して、TEA-CO₂ レーザーの優位性は明らかである。また、YAG レーザーによる分析では、土壌に対してプラズマ発光を発生するのに十分なエネルギー密度でレーザーを照射すると、土壌粒子が飛散して測定が難しくなるので、試料をペレット状に加圧成型する前処理が行われるが、TEA-CO₂ レーザーでは YAG レーザーに比べて低いエネルギー密度で照射してもプラズマを発生させることが可能であるため、試料の固化という前処理を必要としないという利点もある（後述する実汚染土の分析でも、同様のことが確認できる）。

（ 3 ）時間分解分光技術のまとめ

時間分解分光技術の実験結果をまとめると、以下のとおりである。

- ・繰り返し実験に適するセメントペースト Cu 混入試験体により実験を行った結果、レーザー照射直後はバックグラウンドの発光が強く分析に適さないこと、及びある時間以降では発光強度自体が低下し、測定系のノイズが影響する。
- ・ゲート開始時刻を変化させて S/B を測定したところ、ゲート開始時刻の適正值は 10～20 μ s であった。
- ・重金属（Cu）の発光強度は、重金属（Cu）の混入濃度にほぼ比例的して増大することを確認した。
- ・重金属発光強度の時間的変化を調べたところ、重金属（Cu）の発光に何らかの原因で時間遅れが生じている可能性が示唆された。

- ・模擬汚染土壌試料として砂質土を用いた実験の結果、ゲート開始時刻の適正值は 10 μ s 程度であることが分かった。
- ・時間分解分光法により、重金属（Pb）の検出能力は 3～5 倍程度改善できる。
- ・砂質土の場合、30～50mg/kg の重金属（Pb）の検出も可能であると思われる。

- ・模擬汚染土壌試料として粘性土を用いた実験の結果、粘性土に対しても時間分解分光法の効果を確認できた。
- ・粘性土の場合、ゲート開始時刻の適正值は 10 μ s 以下（今回の実験範囲では 7 μ s）である。
- ・ただし粘性土に対する時間分解分光法の効果は限定的であり、重金属（Cu）の検出能力は 100mg/kg 前後と推定される。
- ・粘性土の分析に適したレーザー照射条件では、砂質土に比べてプラズマ温度は低いいため、重金属の発光強度は小さく、その発光寿命も比較的短い。
- ・ナノ粒子である粘土鉱物中に吸着された重金属を解離し、励起・発光させるための特別なプラズマ生成技術が必要である。

3-1.2 サブターゲット法

前節では、時間分解分光技術により土壤中重金属の検出感度を向上できることを示した。特に砂質土に対しては、3～5 倍程度の検出能力改善効果が認められ、30～50mg/kg 程度の重金属を検出できるという結果が得られた。

一方で、粘性土については、検出感度の改善効果が限定的であることも明らかとなった。その原因として、前節で述べた各種の実験結果から、レーザープラズマの生成に重要な役割を果たしている衝撃波のエネルギー不足、及びナノ粒子である粘性土と重金属との強固な結合が影響していると推定された。

前節の実験結果と考察をふまえ、粘性土の高感度分析を実現するための新規技術として、サブターゲット法を提案する。本節では、その特徴と効果について述べる。

(1) サブターゲット効果に関する基礎検討

砂質土と粘性土のプラズマ分光スペクトルの比較から、粘性土ではプラズマ温度が比較的低くなることが推定された。また、昨年度調査研究でも、粘性土に粒径の異なる砂を混入してレーザー誘起プラズマの分析を行い、複数の重金属発光線強度からプラズマ温度を評価したところ、混入する砂の粒径が大きいほど、プラズマ温度が高くなるという結果を得ている。

これらの実験結果と、レーザー誘起プラズマは衝撃波によって生成されるという物理機構に基づけば、砂などの硬質材料を粘性土に混入させることで、レーザー照射時に強い衝撃波を発生させ、重金属の発光強度を増加させること(砂のサブターゲット効果)が期待できる。サブターゲット効果の基礎的な検討として、混入する砂の量による発光強度の変化を調べた実験について、以下に述べる。

本実験では、Pb 1500mg/kg を含む粘性土(関東ローム)に混入させる砂の量を変え、重金属(Pb)の発光強度の変化を調べた。レーザーの出力は750mJ、繰り返し周波数10Hzで照射し、OMAの露光時間は2秒間で測定した。

図3-1-20～図3-1-23に、粘性土に対する砂の混入率が0%(粘性土のみ)、30%、60%、90%の場合の分光スペクトルを示す。縦軸の発光強度は相対値である。

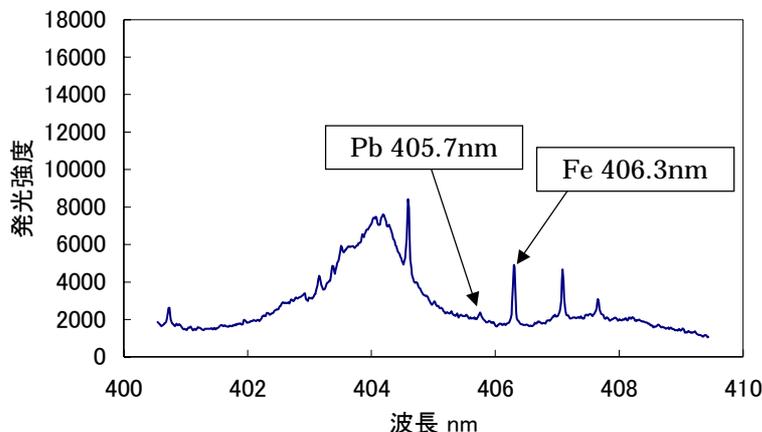


図3-1-20 粘性土に対する砂の混入率が0%(粘性土のみ)の場合の発光スペクトル

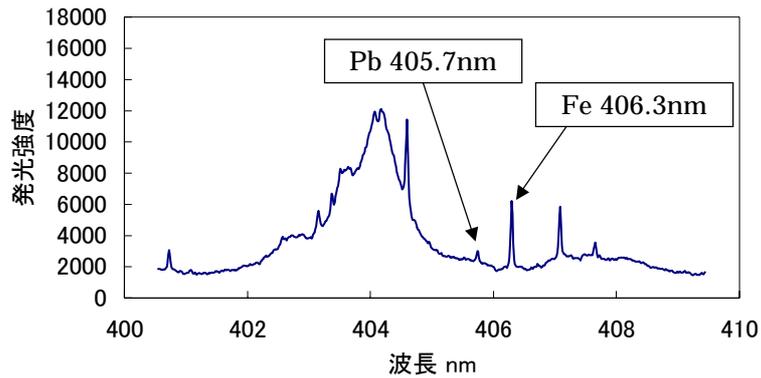


図 3-1-21 粘性土に対する砂の混入率が 30% の場合の発光スペクトル

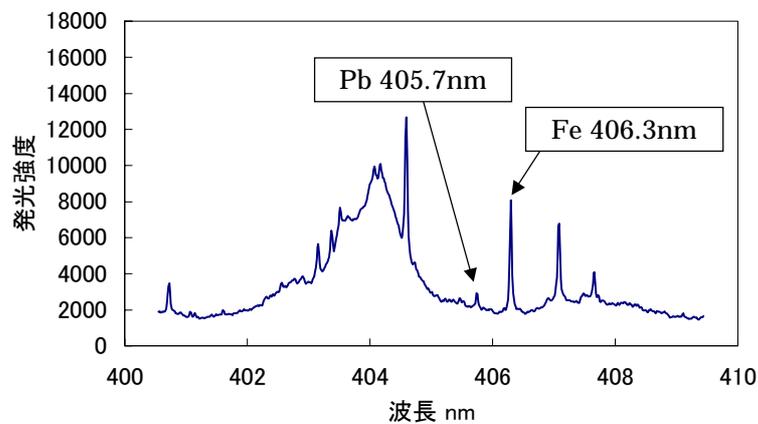


図 3-1-22 粘性土に対する砂の混入率が 60% の場合の発光スペクトル

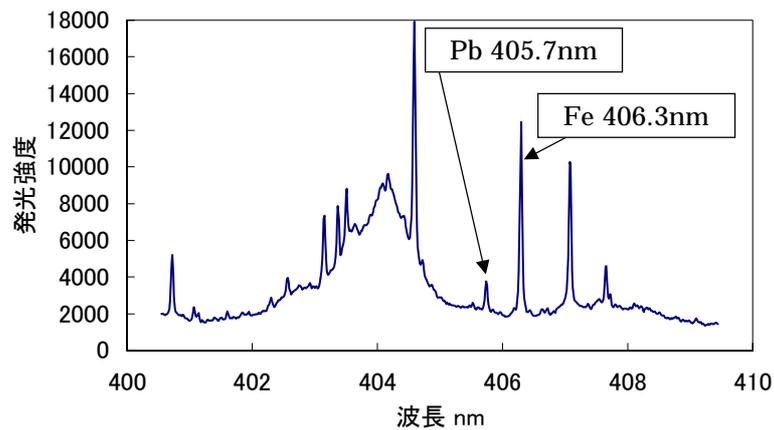


図 3-1-23 粘性土に対する砂の混入率が 90% の場合の発光スペクトル

これらの実験結果から、砂を混入することによって、試料における Pb 含有量は低下するにも関わらず、Pb の発光強度は増大し、S/B も増加していることが分かる。また、土壌の主成分元素の一つである Fe の発光強度も同様に増加している。

砂の含有比率 (%) と Pb 及び Fe の発光強度の関係、及び次式で定義される Pb の発光効率との関係を図 3-1-24 に示す。

$$\text{Pb の発光効率} = \text{Pb 405.7nm 発光強度} / \text{Pb 含有量}$$

図 3-1-24 より、砂の混入率の増加に伴い、Pb 及び Fe の発光強度が増加すること、また Pb 発光効率は砂の混入率が 60%以上で急激に増加することが分かる。

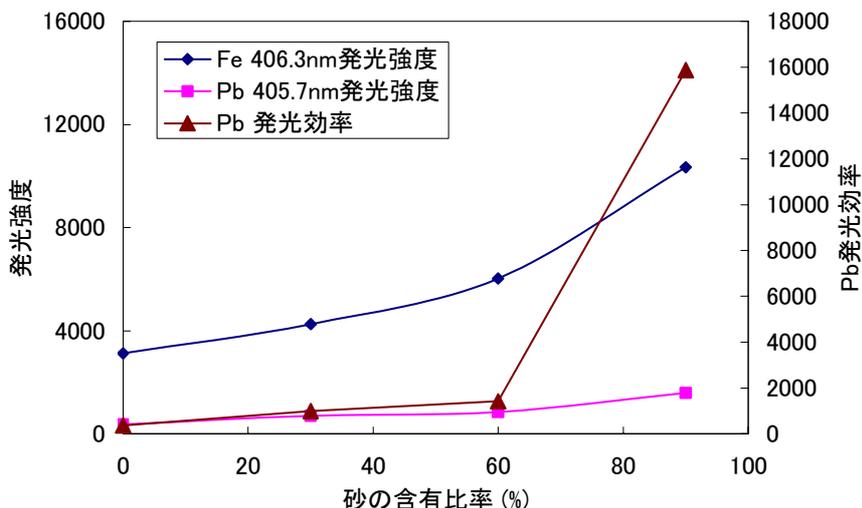


図 3-1-24 粘性土に対する砂の混入率と Pb の発光強度、発光効率の関係

以上の実験から、粘性土に砂を混入するとその混入率に比例して発光強度は増加することが確認された。また Pb のみならず、土壌の主成分元素の一つである Fe の発光強度も増加していることから、砂の混入によりプラズマ全体の発光強度が増加したと考えられる。レーザー照射時に試料から噴出する原子が衝撃波を作り、その衝撃波の前面でプラズマ発光が生じるという物理モデルに基づけば、砂を混入することによって、試料の平均的な硬度が増加し、発生する衝撃波の速度が増大することでプラズマ発光が強くなる効果 (砂のサブターゲット効果) が作用した結果であると推察される。

粘性土のような微粒子に含まれる重金属の分析感度を向上させるために、砂などの硬質の材料を混入することが有効であるという実験結果を得たが、実際の土壌汚染現場でオンサイト分析を行うことを考えると、測定の都度、砂などのサブターゲット粒子を測定対象の土壌に混入することは、手間とコストの面から適当とは言えず、また、サブターゲット粒子の混合状態を一定に保つことも容易でない。

このため、サブターゲット効果を与える硬質の材料を粒子として混入するのではなく、土壌の背後に置く (サブターゲットに少量の土壌を付着させる) ことで、分析の簡便性、迅速性と高感度化、粘性土への適応の双方を満足する手法として、後述の金属板を用いたサブターゲット法を考案した。

(2) サブターゲット法の概要

これまでの実験結果を考慮すると、粘性土の高感度分析が難しい原因として、下記を挙げることができる(図 3-1-25 参照)。

- ・粉体である土壌に高強度パルスレーザーを照射すると、レーザー照射点から拡散する衝撃波により、土壌試料に小孔(クレーター)が生じるが、微粒子である粘性土は、衝撃波によって飛散しやすい(従来の YAG レーザーを使用した土壌分析では、土壌試料を数トンもの荷重で加圧成型してペレット化することで、微粒子の飛散を抑え、分析感度の向上を図っていると考えられる)。
- ・硬質で粒径が比較的大きい砂質土にレーザーを照射した場合、粘性土と比べてプラズマ発生の駆動力となる高速の衝撃波が得られやすいが、微粒子を集めただけの粘性土は衝撃波の反作用を受けとめることができない。
- ・高速の衝撃波が発生しにくい粘性土では、誘起されるプラズマ温度は低く、粘土鉱物中に吸着された重金属の解離が進まない。また励起エネルギーの大きな重金属は励起、発光しない。

上記のモデルに基づけば、粘性土の高感度分析を実現するためには、下記のような技術が必要であると言える。

微粒子である粘性土を飛散させずに、

十分な速度の衝撃波を発生させることにより高温のプラズマを生成し、かつ一定時間高温プラズマを維持することによって、

ナノ粒子である層状・中空状の粘土鉱物に吸着されている重金属を解離し、励起・発光させる。

以上のような条件を満たす新規技術として、微小な多数の孔を有する金属表面に土壌を薄く付着させ、レーザー照射により発生するプラズマの分光分析を行う手法(以下、サブターゲット法と呼ぶ)を考案した。

サブターゲット法の概要を図 3-1-26 に示す。

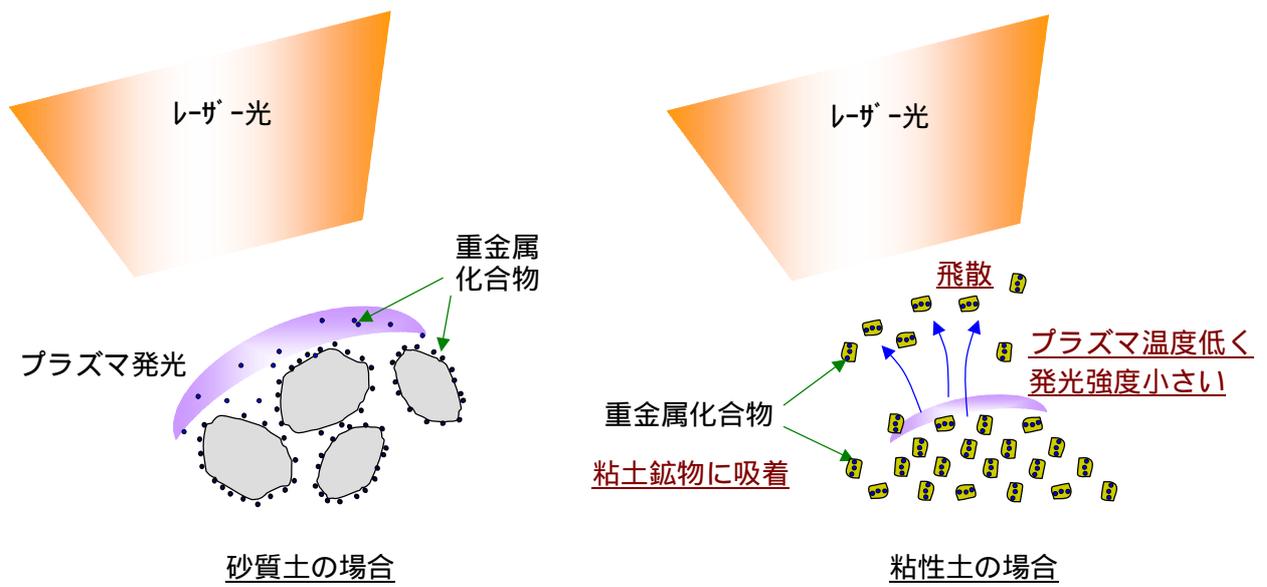


図 3-1-25 粘性土におけるレーザープラズマ生成の課題

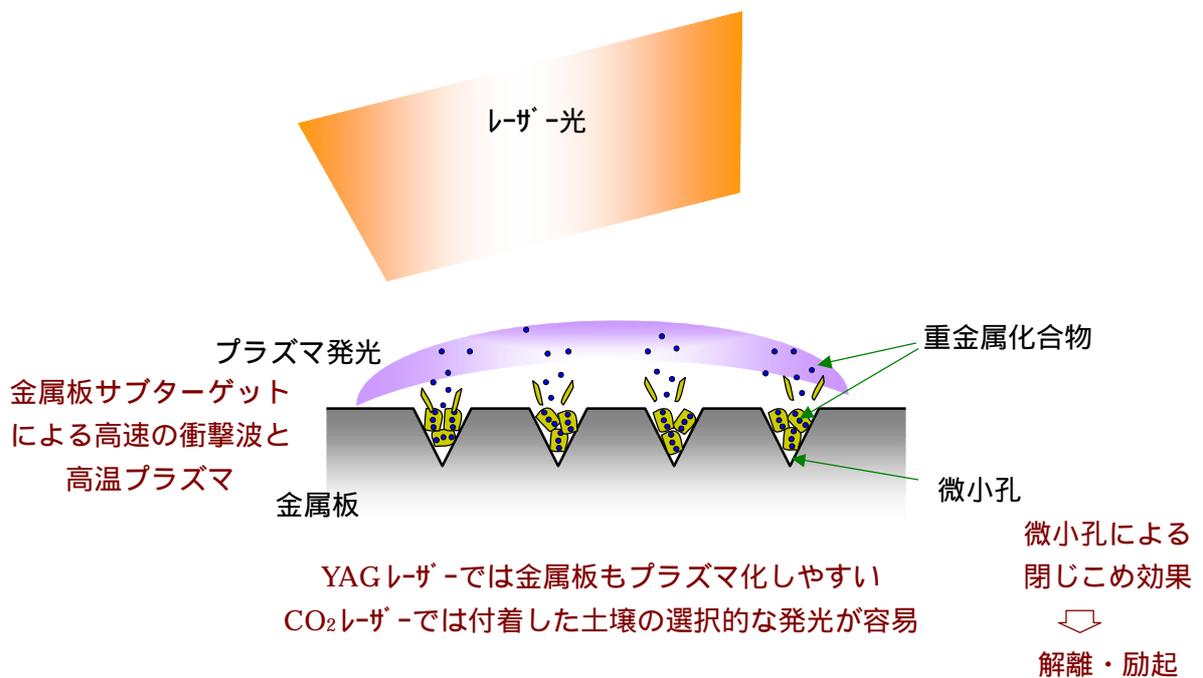


図 3-1-26 サターゲット法の概要

サブターゲット法は、上述の3つの課題に対して下記のような効果を提供するものである。

微小孔に粘性土を閉じこめることで、レーザー照射時の衝撃波によって微細な土壌粒子が飛散することを防ぐ。

微細な粒子が緩く集合した状態と言える粘性土にレーザーを照射しても、硬さの不足から高速の衝撃波を得ることは難しいが、金属サブターゲットに土壌粒子を付着させる、すなわち土壌粒子の背後に金属サブターゲットを置くことで、高速の衝撃波を容易に発生させることができ、分析に必要な強度のプラズマ発光を得ることができる。

ナノオーダーの微細な粘土鉱物の間隙や内部に入り込み、結合・吸着されている重金属を分析にかけるために、粘土鉱物と重金属との結合・吸着を解離させ、かつ励起・発光させるに必要なプラズマ温度とその保持時間を確保することができる。

なお、レーザー照射により発生する衝撃波の速度は、被照射物の硬さの影響を受けること、及びその結果、レーザー誘起プラズマの温度も被照射物の硬さの影響を受けることが最近の研究で報告されている⁴⁾。

また、CO₂レーザーに比べ波長が短く、光子エネルギーの大きなYAGレーザーを使用する従来のレーザープラズマ分光(LIBS)では、金属サブターゲット自体をプラズマ化してしまうため、バックグラウンド発光の増大や妨害線の出現が避けられず、分析感度の低下を招くことから、上述の効果は期待できない。

(3) サブターゲット法による効果の検討

サブターゲット法の効果を検討するため、金属板の表面にヤスリ状の溝をつけて、その表面に粘性土を付着させ、レーザー分光分析を行った。

本実験では、銅板にカッターで直線状の傷をつけたものをサブターゲット板として実験に供した(図3-1-27)。直線状の傷の間隔は約0.5mm、傷の深さは数十μm程度である。

Pb 1500mg/kgを含有する粘性土(関東ローム)の模擬汚染土壌を試作したサブターゲット板の表面に付着させ、レーザーを照射して発生したプラズマの分光分析を行った。

得られたプラズマ発光のスペクトルを図3-1-28に示す。



図3-1-27 サブターゲット板

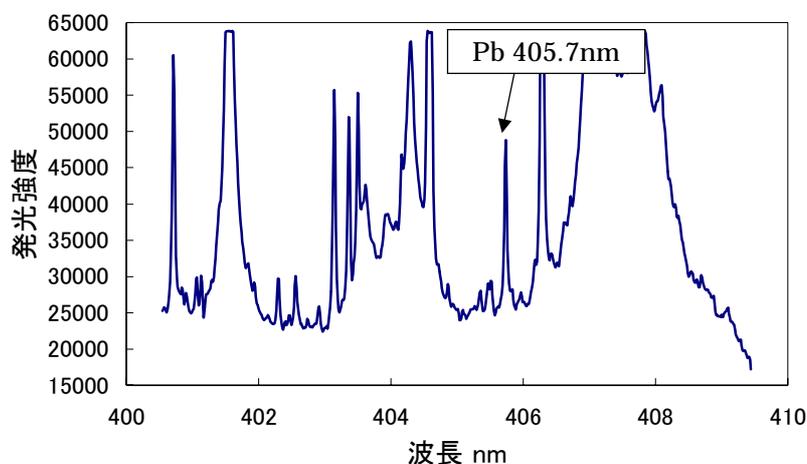


図3-1-28 サブターゲット法による粘性土中のPbの分析

図 3-1-28 で、Pb 405.7nm の発光線を明瞭に確認することができる。本図の実験と同じ Pb 含有量の粘性土に対して、直接照射(サブターゲットなし)で分析を行った結果が、図 3-1-20 である。両図で Pb 発光線の強度を比較すると、サブターゲット法を用いることにより Pb の発光強度が大幅に増加していることが分かる。サブターゲットなし(直接照射、図 3-1-20)では、S/B は 0.2 程度と低いが、サブターゲット法による分析結果(図 3-1-28)では、S/B は 0.8 程度であり、約 4 倍の改善効果が見られる。図 3-1-28 の実験結果では、バックグラウンド発光が比較的大きいが、これは金属板に付着させた土壌試料が、1 回のレーザー照射で落ちてしまうため、雰囲気ガスのプラズマ発光が増大した影響と考えられる。サブターゲット板の改良により、土壌試料付着性を改善すれば、S/B をさらに向上することが可能と思われる。

粘性土の分析に、サブターゲット法が有効であることが確認されたので、水分影響の低減効果についても検討を行った。本実験では、粘性土(関東ローム)に 1000mg/kg の Cu を混入させた模擬汚染土壌試料を用いて、乾燥状態と含水状態(含水率 40%程度)で発光スペクトルを比較した。サブターゲット板は、Ni 板にヤスリ状の溝をカッターでつけたものを用いた。溝の間隔は約 0.5mm、溝の深さは数十 μ m 程度である。レーザーは 10Hz、1J/pulse で照射した。乾燥状態の土壌の分析結果を図 3-1-29 に示し、含水状態の土壌の分析結果を図 3-1-30 に示す。

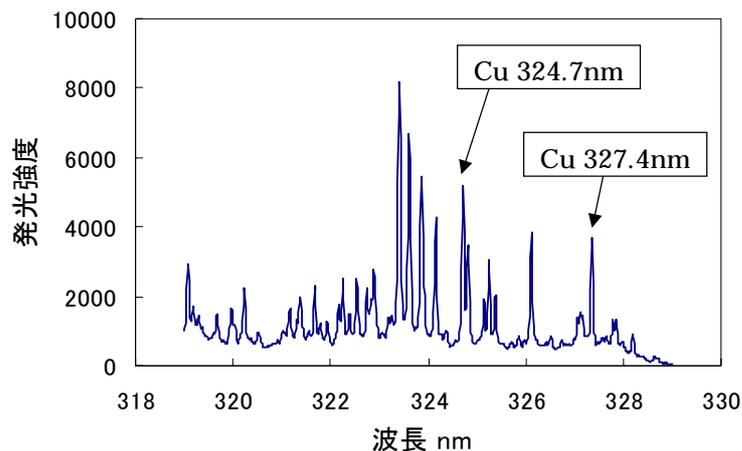


図 3-1-29 サブターゲット法による乾燥土壌(粘性土 + Cu 1000mg/kg)の分析

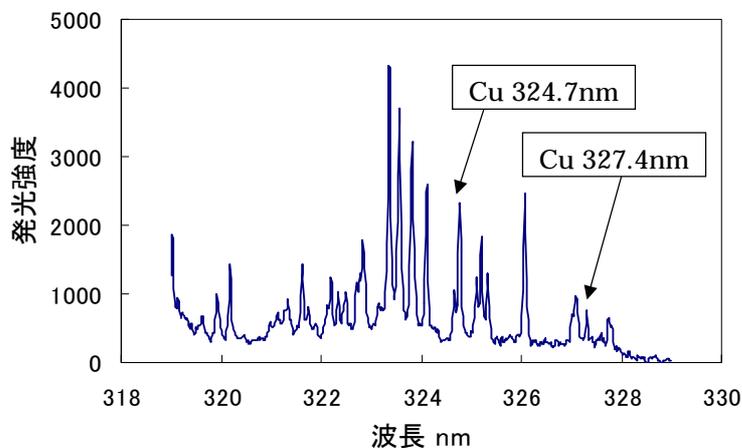


図 3-1-30 サブターゲット法による含水土壌(粘性土 + Cu 1000mg/kg)の分析

両図における Cu 324.7nm の発光強度を比較すると、含水状態では強度が半分程度に低下するが、S/B で比較するとほぼ同等であることが分かる。

このことから、これまでの直接照射法に対するサブターゲット法の優位性が確認された。すなわち、水分を多く含む土壌に対して重金属の発光を強めようとする場合、直接照射法ではレーザー光のエネルギー密度を大きくする方法が一般に採用されるが、その際バックグラウンド発光の増大が避けられず、分析感度の低下が問題となる。一方、サブターゲット法では、レーザーの照射エネルギー密度を増加させずに、重金属の発光を強めることが可能であるため、S/B（分析感度）の低下は生じない。

以上のサブターゲット法の実験結果をまとめると、以下のとおりである。

- ・分析の高感度化、粘性土への適応性向上と実施の簡便性、迅速性の両者を満足する新規の分析手法として、サブターゲット法を考案した。
- ・Pb を含有する粘性土を用い、直接照射法とサブターゲット法で発光スペクトルの比較を行ったところ、S/B 値が 4 倍程度向上することを確認した。
- ・Cu を含有する粘性土を用いて、乾燥状態の土壌と含水状態の土壌で発光スペクトルの比較を行ったところ、含水状態(含水率 40%程度)では Cu 324.7nm の発光強度が半分程度に低下するが、S/B は低下しないことから、サブターゲット法は含水状態の土壌にも有効であることが分かった。

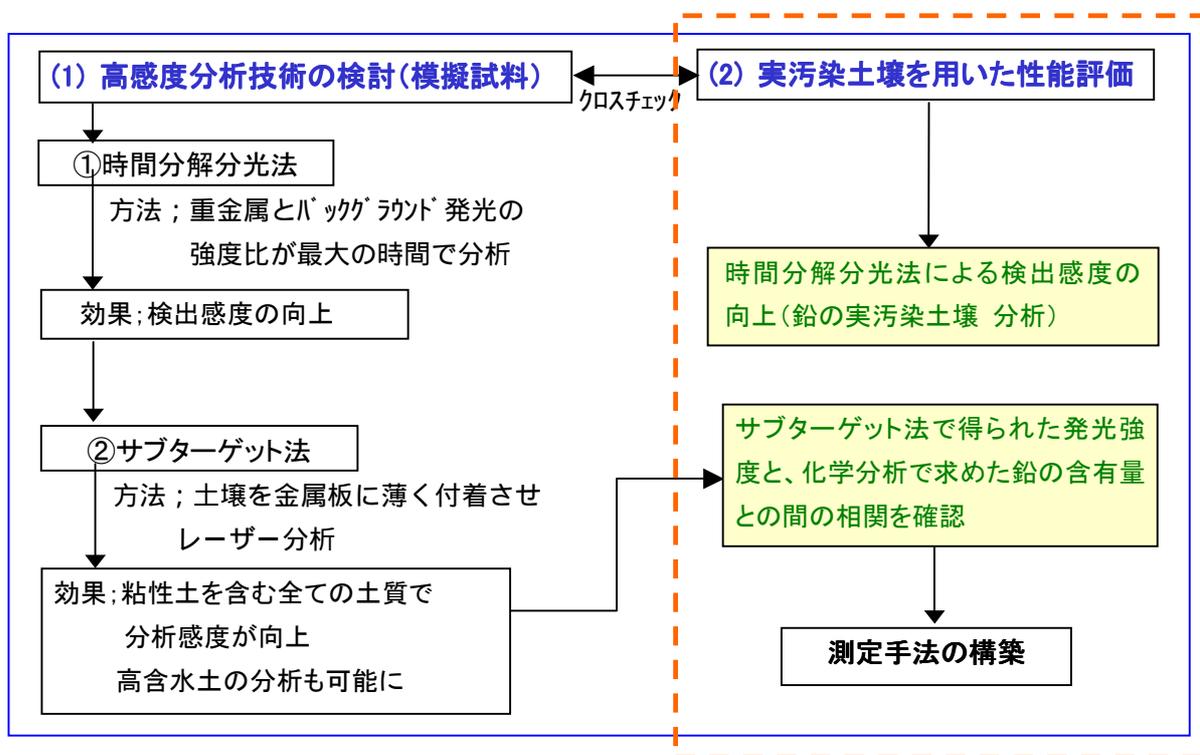
(参考文献)

- 1) K. Kagawa, et al. Applied Spectroscopy, Vol.58, No.8, (2004)
- 2) 久馬 一剛 編： 最新土壌学 (1997)
- 3) R.T. Wainner, et al. Spectrochimica Acta Part B 56 (2001)
- 4) K. Tsuyuki, et al. Applied Spectroscopy, Vol.60, No.1, (2006)

3 - 2 . 実際の汚染土壌を用いた性能評価

分析の高感度化と適応土質の拡大を目的として、土壌分析に適した時間分解分光技術を検討し、新規にサブターゲット法を考案した(3 - 1.)。本章では、時間分解分光技術とサブターゲット法の効果を確認するために、実際の汚染サイトから採取した土壌試料を用いて行った実験の結果について述べる。

また、レーザー分光法による実験データを評価するために、実汚染土壌試料の化学分析を行った。両者の分析結果の関係についても後述する。



3-2. の範囲

図 3-2-1 測定手法の構築のための研究フロー

本章で述べる実験に用いた実汚染土壌試料は、大都市近郊に古くからある工場の跡地で採取したもので、同じ敷地内の土質が異なる 2 地点で試料を採取して実験に供した。

2 地点分の実汚染土壌試料（以下、実汚染土 A、B と呼ぶ）の写真を図 3-2-2、図 3-2-3 に示す。



図 3-2-2 実汚染土 A（砂質土、含水状態）



図 3-2-3 実汚染土 B（粘性土、乾燥状態）

同じ敷地内で採取された試料であるが、一方は砂質分に富み、含水状態で全体的に黒色がかかった外観（実汚染土 A）であり、他方は粘性土に富み、乾燥した状態で薄茶色の外観（実汚染土 B）である。

3-2.1 実汚染土壌試料の化学分析結果

実際の土壌汚染サイトで採取された試料の化学分析を行った結果について以下に示す。

土壌試料の化学分析では、土壌汚染対策法に基づく土壌含有量試験、土壌溶出量試験に加えて、全量分析（強酸分解-全含有量分析）を実施した¹⁾。

なお、土壌汚染対策法に基づく土壌含有量試験と、全量分析（強酸分解-全含有量分析）には、共に「含有量」という表現が使われるが、両者は意味合いが異なるので注意が必要である。前者では、土壌試料と溶媒（純水に塩酸を加え塩酸が 1 mol/L となるようにしたもの）を混合し、2 時間連続振とうした上澄み液を検液として、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）等で重金属量を測定するのに対し、後者では、強酸や強アルカリ溶液で土壌試料を完全に分解させた溶液を検液として、重金属量が測定される。前者は、人が土壌を直接摂取した場合に、胃の中で重金属が溶出することを想定して定められた試験方法であり、長期にわたり土壌を摂取した場合でも健康影響が出ないように基準値は設定されている。後者は、土壌試料に含まれる重金属の全量を測定するものであり、一般的な概念としての組成分析に相当する。

以上のような化学分析の結果を表 3-2-1～表 3-2-3 に示す。

表 3-2-1 土壤含有量試験の結果

測定項目	実汚染土 A	実汚染土 B	基準値
鉛及びその化合物	3800 mg/kg	1600 mg/kg	150 mg/kg

表 3-2-2 土壤溶出量試験の結果

測定項目	実汚染土 A	実汚染土 B	基準値
鉛及びその化合物	0.047 mg/L	0.21 mg/L	0.01 mg/L

表 3-2-3 全量分析（強酸分解-全含有量分析）の結果

測定項目	実汚染土 A	実汚染土 B	基準値
鉛及びその化合物	4800 mg/kg	1400 mg/kg	-

上記の化学分析結果より、土壤に含まれる全ての Pb 含有量（Pb 全量分析結果）と、土壤含有試験及び土壤溶出試験の結果を比較したものを図 3-2-4、図 3-2-5 に示す。

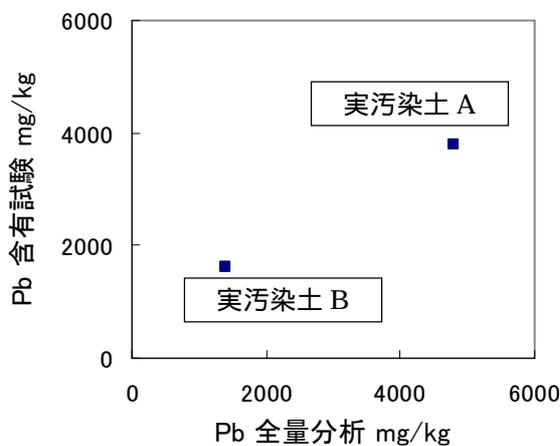


図 3-2-4 全量分析と土壤含有試験の結果比較

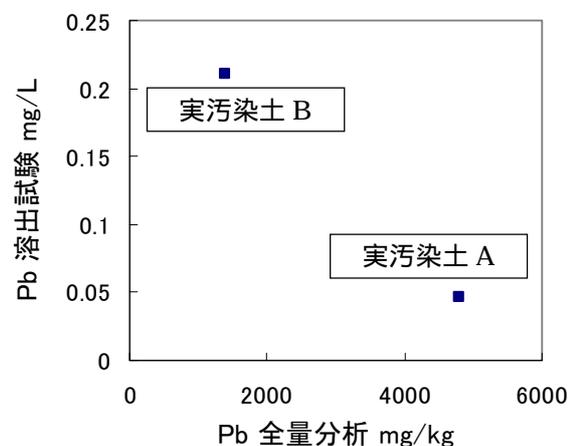


図 3-2-5 全量分析と土壤溶出試験の結果比較

両者を比較すると、全量分析と土壤含有試験の結果には正の相関があるが、全量分析と土壤溶出試験の結果では負の相関が認められる。図 3-2-4 で、2 点を結ぶ直線の傾きが 1 より小さい正の値であることは、土壤含有試験では土壤に含まれる全 Pb のうち塩酸に溶出しないものがあることを示している。一方、図 3-2-5 では負の相関が見られるが、溶出試験では土壤の性状（pH や粘土鉱物の種類

等)や重金属の化合物種類により、水に溶出するPbの量は大きく影響を受けるため、一般に全量分析と土壌溶出試験の結果の相関は高くない。負の相関を示す原因として、例えば、Pbが水に溶けにくい硫化物あるいはPb単体などの形態で存在していた可能性もある。存在形態を特定することは、汚染の原因特定につながるなど重要な意義をもつが、これ以上の検討は本研究の目的から離れるため、実施しなかった。

3-2.2 時間分解分光法による分析結果

前節で化学分析結果を示した実汚染土壌に、時間分解分光法によるレーザー分析を適用した結果について、以下に述べる。

本実験には、粘性土が優勢な実汚染土Bを使用した。はじめレーザー出力を750mJとして分析を行ったところ、Pbの発光強度が小さく、粘性土の影響によりプラズマ発生に必要な衝撃波が十分な速さに達していないと判断されたため、レーザーの出力を1.5J程度に増加させて照射した。また、デフォーカス距離は2mm、照射の繰り返し周波数は10Hzで実験を行った。

時間分解機能を使用しないで(時間積分で)取得した分光スペクトルを図3-2-6に示す。

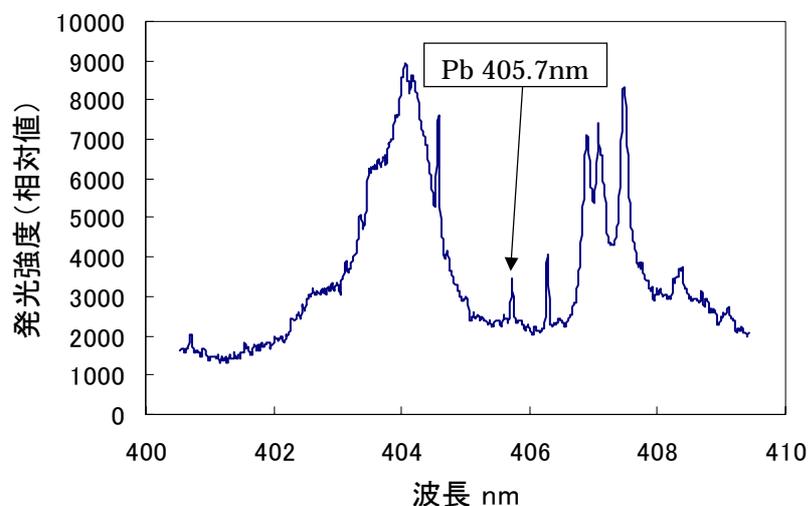


図3-2-6 時間分解機能を使用しない(時間積分)場合のスペクトル
(試料:実汚染土B)

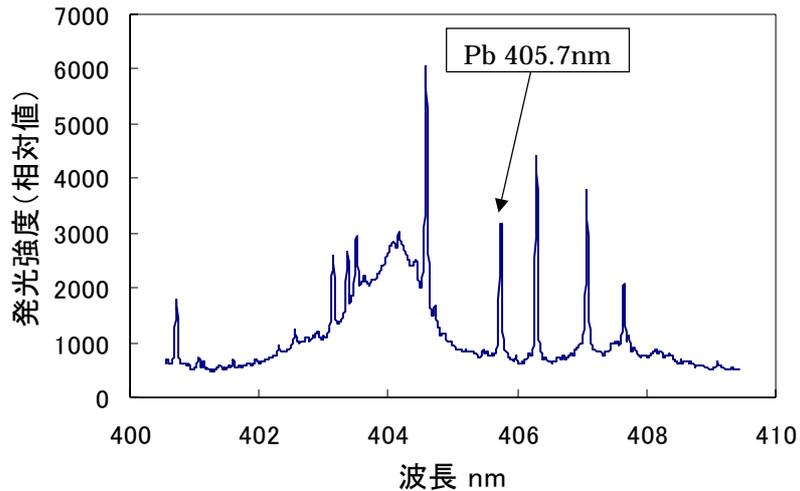


図 3-2-7 時間分解機能を使用した場合のスペクトル
(試料：実汚染土 B)

また、時間分解機能を使用した場合の分光スペクトルを図 3-2-7 に示す。なお、ゲートの動作時刻はレーザー照射後 15 μ s とした。

図 3-2-6 より、Pb 1400mg/kg を含有する実際の汚染土に対しては、時間分解分光機能を使用しなくても十分検出可能であることが分かる。この結果は、人為的に粒径の細かい粘性土のみを選んで作った模擬汚染土壌の分析結果と比較すると、より良好な感度で分析できることを示している。粘性土質といえども実際には少量の砂分を含む実汚染土壌の分析では、砂によるサブターゲット効果のため、分析感度の向上が期待できると言える。

図 3-2-7 で、時間分解分光機能を使用することにより、バックグラウンドの発光強度が全体に低減されており、Pb を含む各元素の発光線がより明瞭になっていることが分かる。Pb405.7nm の発光線の S/B (信号とバックグラウンドの発光強度比) は、約 0.4 から約 3.0 に増加しており、時間分解分光機能により、分析感度が 7~8 倍向上するという結果が得られた。

また、この実験結果の S/B から、Pb の検出下限界は 100mg/kg 程度であろうと推察される。粘性土質の実汚染土壌で、100mg/kg 程度の検出感度が得られる可能性を確認できたことは有意義であるが、一方でより高い検出感度が求められる重金属種 (Hg など) もあることから、さらなる高感度分析を実現するため、サブターゲット法の効果検討実験を行った。

3-2.3 サブターゲット法による分析結果

本節では、サブターゲット法を用いて実汚染土壌の分析を行った結果を示す。手法の概要と特長については前に記載したとおりである。

本実験では、実汚染土 A 及び実汚染土 B をサブターゲット法で分析し、化学分析で求めた全量分析（強酸分解-全含有量分析）の結果と比較した。これは、土壌に含まれる重金属をプラズマ化して含有量を求めるというレーザープラズマ分光分析の測定原理から、前述の化学分析の中では、全量分析（強酸分解-全含有量分析）値に最も相関が高いと想定されたためである。

サブターゲット法の実験は、下記の手順で行った。

実汚染土 A 及び実汚染土 B を少量ずつとり、Ni サブターゲット板に指で付着させる。

余剰の土壌試料や粒径の大きい砂分は、分析チャンバーの中で飛散してチャンバーを汚すので指で払い落とす。

Ni サブターゲット板を分析用ステージに固定し、ステージを移動させながら 10Hz の繰り返し周波数でレーザーを照射する。

露光時間は 500ms とし、その間に取得されたスペクトルについて 8 回の加算平均を行う。

なお、レーザーの出力は約 1.5J、デフォーカス距離は 4.5mm（レンズの焦点距離は 100mm）とした。

実汚染土 A の分析結果を図 3-2-8 に、また実汚染土 B の分析結果を図 3-2-9 に示す。

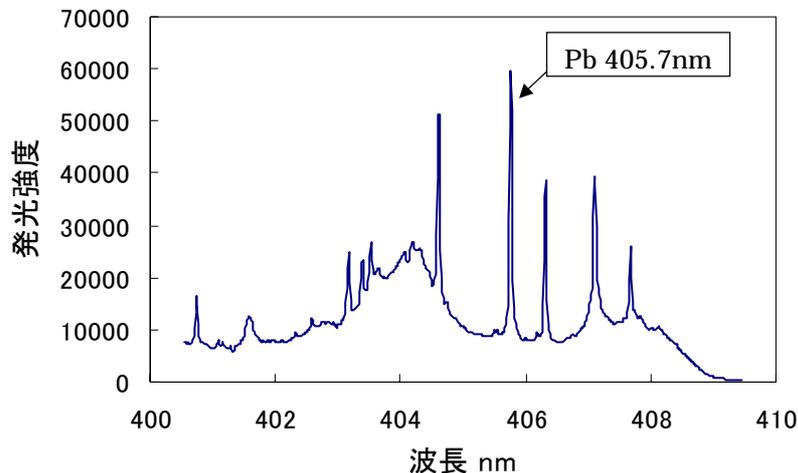


図 3-2-8 サブターゲット法による実汚染土 A の分析結果
(実汚染土 A : 高濃度 Pb、砂質土、含水状態)

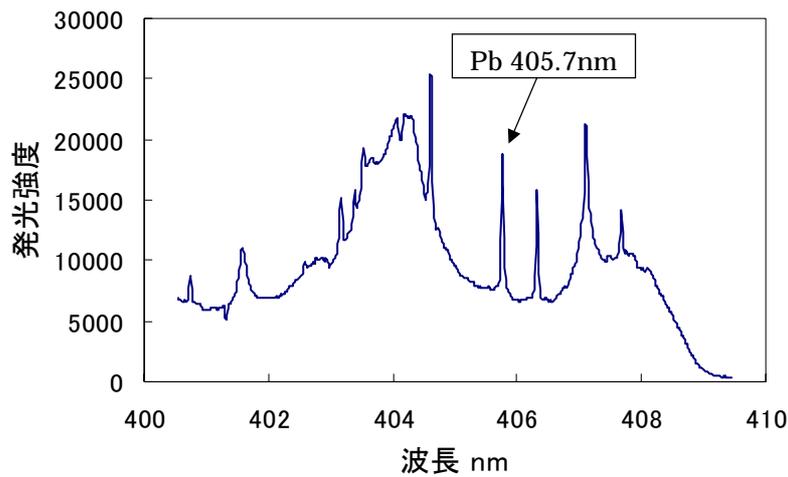


図 3-2-9 サブターゲット法による実汚染土 B の分析結果
(実汚染土 B : 低濃度 Pb、粘性土、乾燥状態)

これらの実験結果より、Pb 405.7nm の発光線は、実汚染土 A、B 共に良好に検出できており、高濃度の汚染が見つかっている実汚染土 A では発光強度が小さく、比較的低濃度の実汚染土 B では、405.7nm の発光線は小さな値となっていることが分かる。

そこで、化学分析で求めた全量分析（強酸分解-全含有量分析）のデータと Pb 405.7nm の発光強度を比較した。結果を図 3-2-10 に示す。

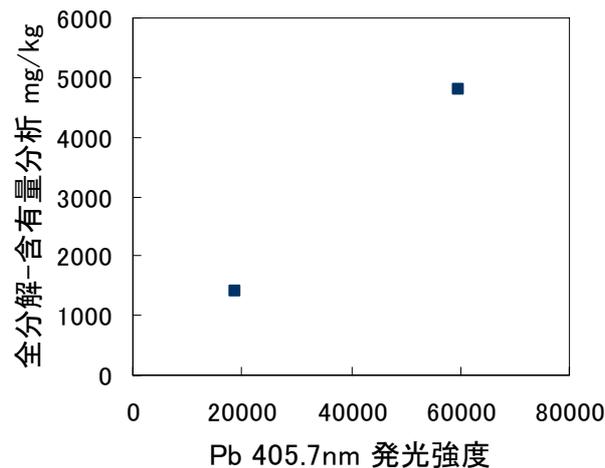


図 3-2-10 サブターゲット法で測定した Pb405.7nm 発光強度と全量分析（強酸分解-全含有量分析）で求めた Pb 全含有量の関係

今回の実験期間中に入手できた実汚染土のサンプル数が少なかったため、データ数の不足による信頼性の問題は残るが、図 3-2-10 において、データを結ぶ直線は原点付近を通ることから、Pb 発光強度と全含有量の間には強い相関があると考えられる。

全含有量分析は 3 週間程度の期間を要し、硝酸や硫酸といった強酸や強アルカリを使用する分析法であるため、実施が容易な測定とは言い難い。今後、多くの性状の土壌を分析することで、検証を行う必要があるが、高い信頼性で Pb 発光強度と全含有量との相関を確認できれば、全量分析のための簡易分析技術としても、本手法が適用できる可能性がある。

さらに、水分を多量に含む実汚染土壌へのサブターゲット法の適応性を検討した結果について以下に示す。

試料は、上記の実汚染土壌 B (粘性土、Pb 1400mg/kg 含有) に精製水を重量比で 20% 加え、人為的に高含水状態 (粗粒分を除く粘性土の含水率で 50% 程度) にした試料を用いた (図 3-2-11)。高含水土壌試料を Cu サブターゲット板に載せ、粗粒分を取り除いた後 (図 3-2-12)、乾燥させて余剰の土壌を払い落として実験に供した。分析の結果を図 3-2-13 に示す。



図 3-2-11 サブターゲット板に高含水土を付着させた状態



図 3-2-12 粗粒分を取り除いた状態

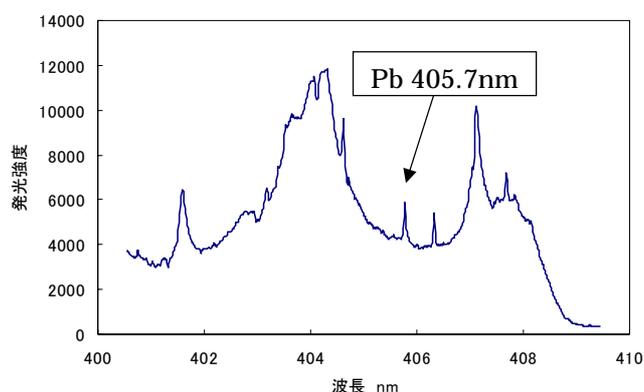


図 3-2-13 サブターゲット法による分析の結果
(試料：実汚染土 B + 精製水、粗粒分を除く含水率：約 50%)

図 3-2-13 より、Pb の発光線を明瞭に確認することができる。含水率 50%以上という泥状の高含水土壤であっても、サブターゲット板に付着させ、乾燥させた後に分析を行えば、Pb の検出が可能であることが分かった。

実汚染土壤の分析に関する検討の結果をまとめると、以下のとおりである。

- ・ 実際の土壤汚染サイトから土質や含水状態の異なる土壤試料を入手して実験に供した（1 現場 2 地点分）
- ・ 時間分解分光法を適用することで、時間積分（時間分解なし）の場合と比較して、分析感度は 7～8 倍程度向上する。
- ・ 時間分解分光分析の結果から見積もった検出性能は 100mg/kg 程度と考えられることから、本スタディで導入した時間分解分光システムの仕様は、実際の汚染土壤の分析にも十分対応可能なことが分かった。
- ・ サブターゲット法により測定した Pb 発光強度は、全量分析（強酸分解-全含有量分析）による Pb 含有量と強い相関を示した。
- ・ サブターゲット法により、含水率 50%以上という泥状の土壤であっても、Pb の検出が可能になった。

以上のことから、時間分解分光法、サブターゲット法の有効性は実際の汚染土壤を用いて実験により確認された。模擬汚染土壤を用いた実験を通じて開発したこれらの高感度分析技術により、土壤汚染の原位置における測定技術の構築が実現した。

（参考文献）

- 1) 例えば、（社）土壤環境センター：土壤汚染対策法に基づく調査及び措置の技術的手法の解説（2003）

3 - 3 . 分析感度や適応土質の検討

従来のレーザー分析技術では高感度分析が困難であった粘性土や高含水土など、幅広い土質への適応、及び 100mg/kg 以下の検出性能の実現を目的としてサブターゲット法を考案し、模擬汚染土壌、実際の汚染土壌で、その有効性を確認した(3 - 1、3 - 2)。

本章では、サブターゲット法を各種の土質、及び重金属種類からなる模擬汚染土壌試料に適用し、土質や重金属の種類が分析の感度に与える影響について検討した結果を示す。

土質の影響については、重金属種を Cu 1 種類に限定し、3 種類の土質(珪砂、関東ローム、木節粘土)の模擬汚染土壌について、検量線を求めて分析感度の検討を行った。

また、重金属種類が分析感度に与える影響については、土質を珪砂 1 種類に限定し、4 種類の重金属(Pb、Cr、Hg、As)を含む模擬汚染土壌試料で検量線を求めて、検討した。なお、本実験で対象とした 4 種の重金属は、重金属に係る土壤環境基準の超過事例数の上位 4 位であり、それらの合計で汚染事例数全体の 8 割近くを占めるものである¹⁾。

これらの検討により、今回新たに開発したサブターゲット法による分析の感度や、多種の土質への適応性の評価を行った。

3-3.1 各種の土質に対する重金属検出性能の検討

(1) 実験で使用した模擬汚染土壌試料の概要

土質が分析感度に与える影響について検討するために、下記の模擬汚染土壌試料を製作し、サブターゲット法の実験に供した。模擬汚染土壌試料の概要を以下に示す。

(a) 土質

検討対象の土質を砂質土、粘性土に大別し、砂質土として珪砂、粘性土として関東ロームを材料土に選んだ。また、有機物を含む粘性土である木節粘土を加え、下記 3 種の材料土を用いて模擬汚染土壌試料を製作した。

珪砂(珪砂 5 号あるいは珪砂 8 号)

関東ローム(都内のトンネル工事現場で採取)

木節粘土(岐阜県瑞浪地方で採取、炭化した木片など有機物を含む)

(b) 重金属種

土質の影響を検討するための実験では、重金属種は Cu に限定した。これは、重金属元素の励起エネルギー(原子が発光するために一旦高エネルギー状態にするのに要するエネルギー)の違いが、分析感度に影響を与えることも予想されるため、元素の影響を除いて土質の影響を検討したためである。重金属種を Cu とした理由は、模擬試料の作製や分光実験時の安全管理が比較的容易であること、また分光スペクトル上に強い発光線があるため、土壤のように多元素から構成

され複雑なバックグラウンド発光を示す試料の分析では、発光線の識別を誤りなく行えるという点で適切と考えたためである。

なお、化合物としては、硫酸銅 CuSO_4 水溶液の形態で土壤試料と混合した。

(c) 調合

Cu を含む試薬と土壤試料の調合は、表 3-3-1 のように行い、6 種類の Cu 含有量の模擬汚染土壤試料を作製した。

また、試薬と土壤の混合は、100rpm 以上の回転数で攪拌が可能なミキサーを用いて行った。

表 3-3-1 Cu 含有模擬汚染土壤試料の調合表

含有量 (mg/kg)	土壤絶乾重量 (g)	硫酸銅重量 (mg)	最小必要水量 (mg、20)	合計重量 (g)
5	250.000	4.91	24.32	250.029
10	250.000	9.82	48.63	250.058
50	250.000	49.12	243.16	250.292
100	250.000	98.24	486.32	250.585
500	250.000	491.19	2431.62	252.923
1000	250.000	982.38	4863.25	255.846

なお、表 3-3-1 中の「最小必要水量」は、20 の水に対する硫酸銅の溶解度 (20.2) から、硫酸銅試薬の所定量を溶かしきるのに必要な最小水量 (mg) として求めた。

(2) 各土質に対するレーザープラズマ分光実験の結果

実験では、作製した模擬汚染土壤試料を Ni サブターゲット板に薄く付着させ、レーザーを照射して励起されたプラズマ発光の分光スペクトルを求めた(図 3-1-1 参照)。レーザーの出力は 1.5J、10Hz で繰り返し照射を行い、0.5s の露光時間内に取得した分光スペクトルの積算平均を行った。また、デフォーカス距離は 4.5mm とした。

(a) 珪砂

以下に、Cu を 1000 ~ 10 mg/kg 含有する珪砂 (5 号) の分析を行った結果を順に示す。

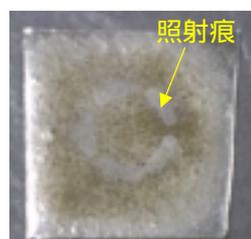


図 3-1-1 Ni サブターゲット板
(レーザー照射後)

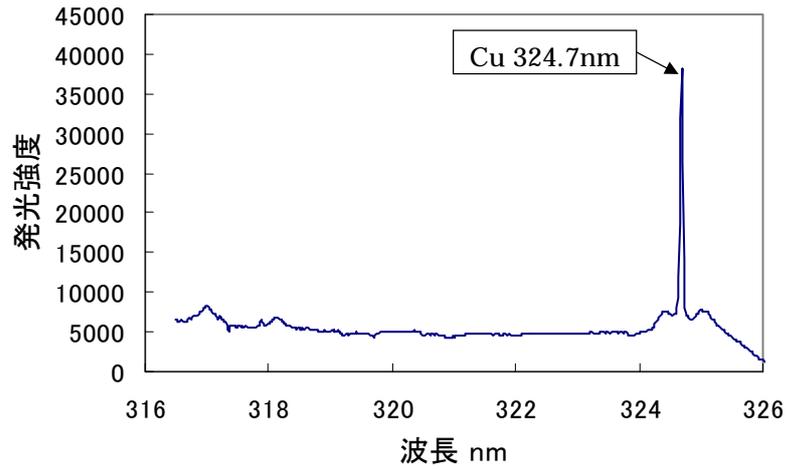


図 3-3-2 Cu 1000mg/kg を含有する珪砂 (5号) の分析結果

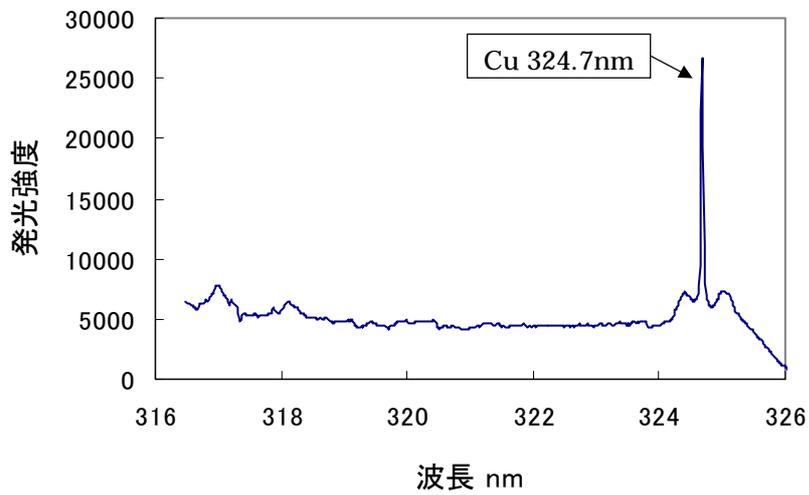


図 3-3-3 Cu 500mg/kg を含有する珪砂 (5号) の分析結果

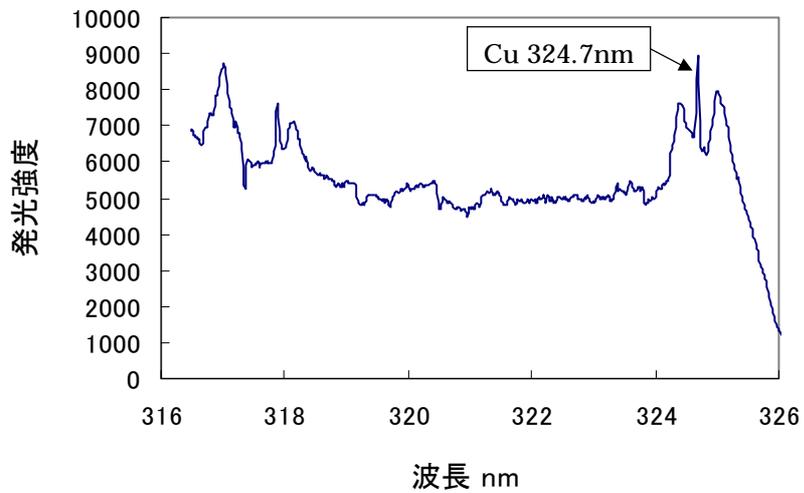


図 3-3-4 Cu 100mg/kg を含有する珪砂 (5号) の分析結果

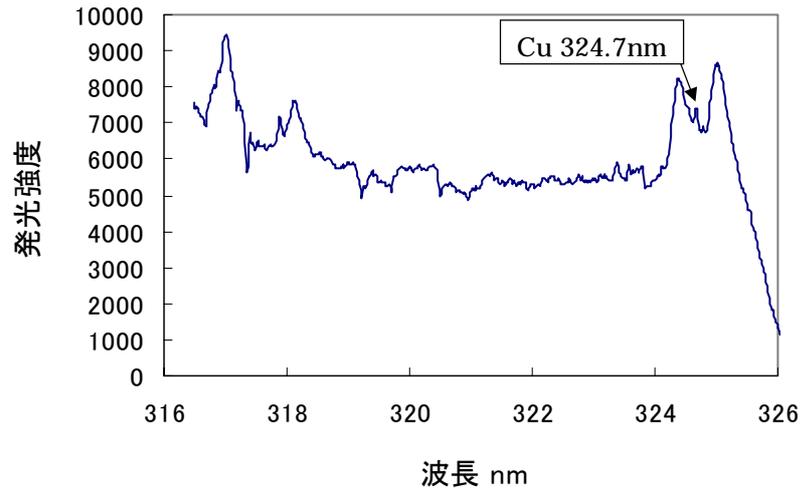


図 3-3-5 Cu 50mg/kg を含有する珪砂（5号）の分析結果

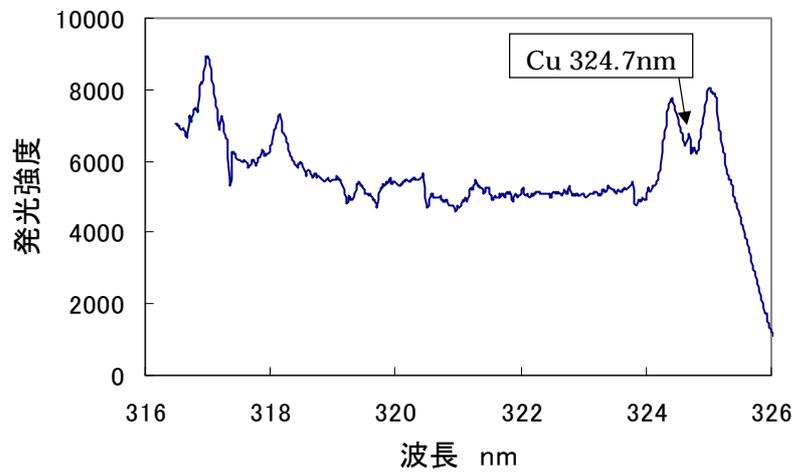


図 3-3-6 Cu 10mg/kg を含有する珪砂（5号）の分析結果

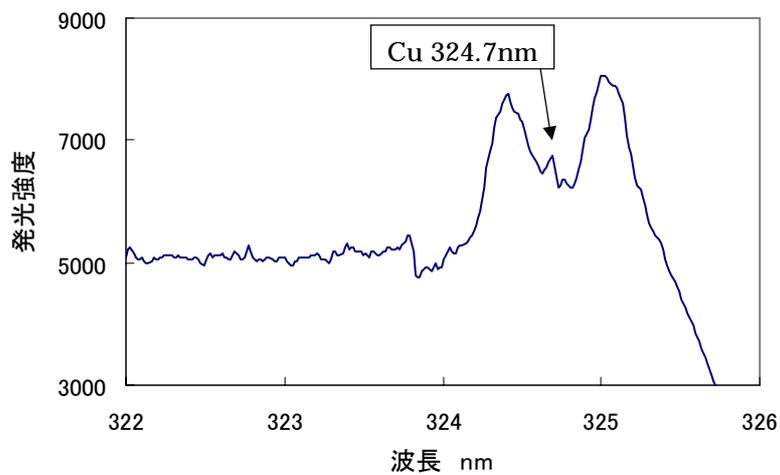


図 3-3-7 Cu 10mg/kg を含有する珪砂（5号）の分析結果
（Cu324.7nm 発光線付近を拡大）

図 3-3-2 ~ 図 3-3-7 より、サブターゲット法を適用することで、珪砂中の Cu は 10mg/kg でも十分に検出可能なことが分かる。また、土壌のサブターゲット板への付着性の点で、サブターゲット法による珪砂の分析には問題が出ることも懸念されたが、本実験結果からは特に問題は見られない。

図 3-3-2 ~ 図 3-3-7 中の Cu 327.4nm 発光線の強度と、Cu 含有量の関係（検量線）を図 3-3-8 に示す。

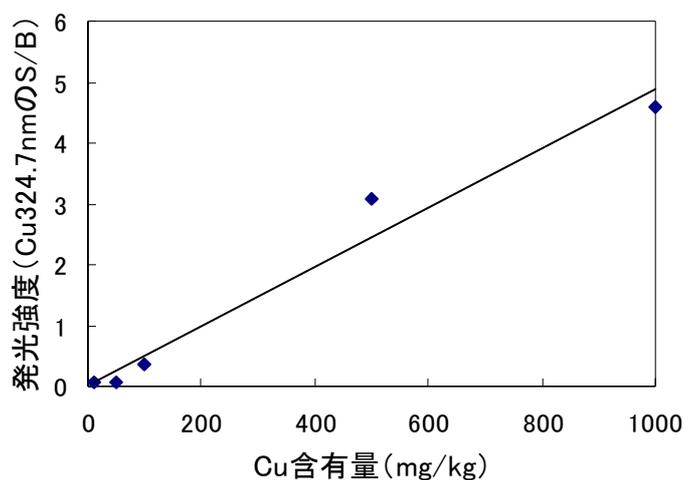


図 3-3-8 Cu 含有量と Cu 発光強度の関係（検量線）
（土壌試料：珪砂 5 号、Cu 含有量 10 ~ 1000mg/kg）

図 3-3-8 より、検量線(図中の各点を結ぶ線)は良好な直線性を示しており、この図からも 10mg/kg の検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線(検量線)の直線性を表す指標である R^2 値は、0.97 であった。また、図の縦軸は Cu 324.7nm 発光線に関する S/B 値（Cu 324.7nm 発光線の強度と周囲のバックグラウンド強度の比）を用いた。

(b) 関東ローム

Cu の含有量が 1000 ~ 10 mg/kg となるように、関東ロームに Cu を混入した模擬試料を製作した。珪砂の実験と同様に、模擬汚染土壌試料を Ni サブターゲット板に薄く付着させ、レーザーを照射して励起されたプラズマ発光の分光スペクトルを求めた。関東ロームに対するサブターゲット法の効果を検討した結果を以下、順に示す。

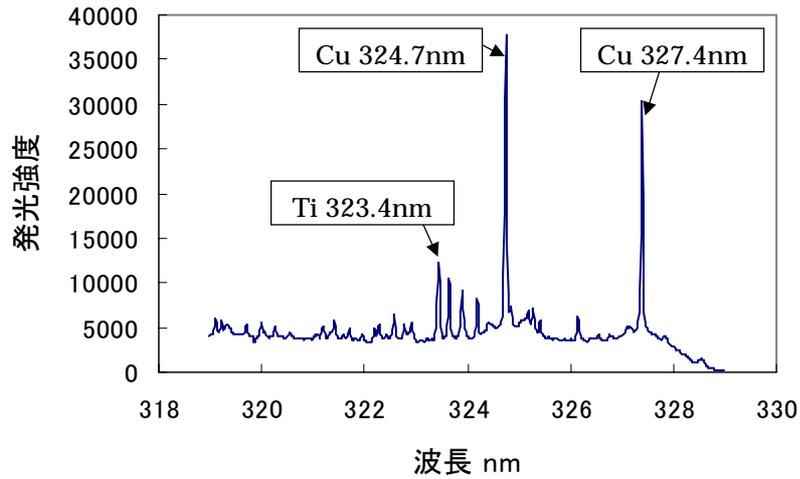


図 3-3-9 Cu 1000mg/kg を含有する関東ロームの分析結果

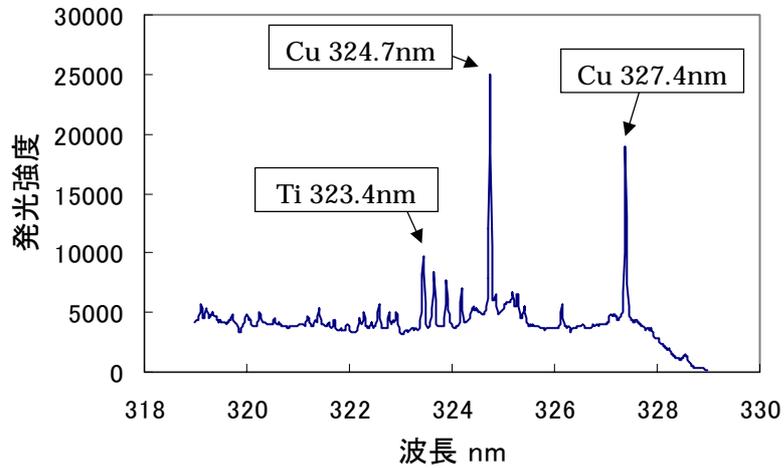


図 3-3-10 Cu 500mg/kg を含有する関東ロームの分析結果

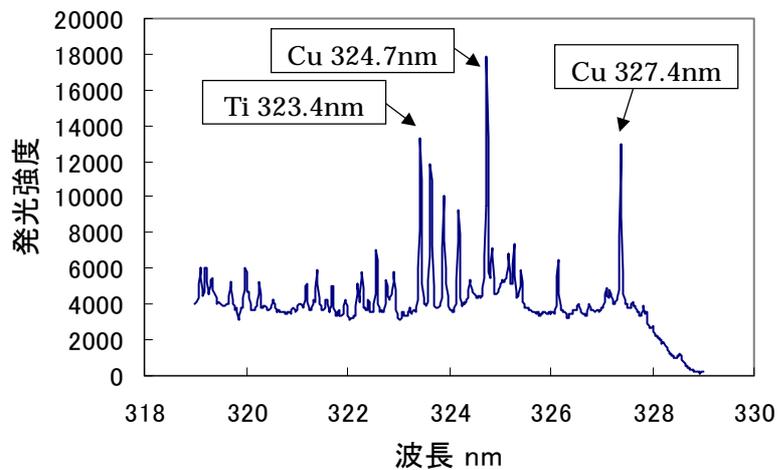


図 3-3-11 Cu 100mg/kg を含有する関東ロームの分析結果

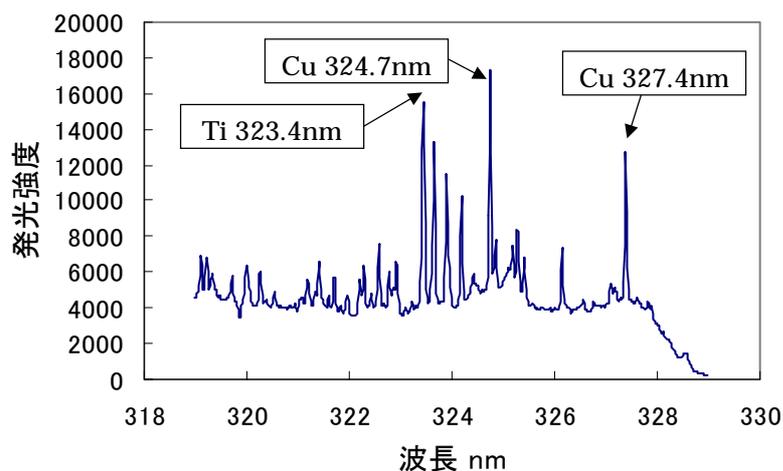


図 3-3-12 Cu 50mg/kg を含有する関東ロームの分析結果

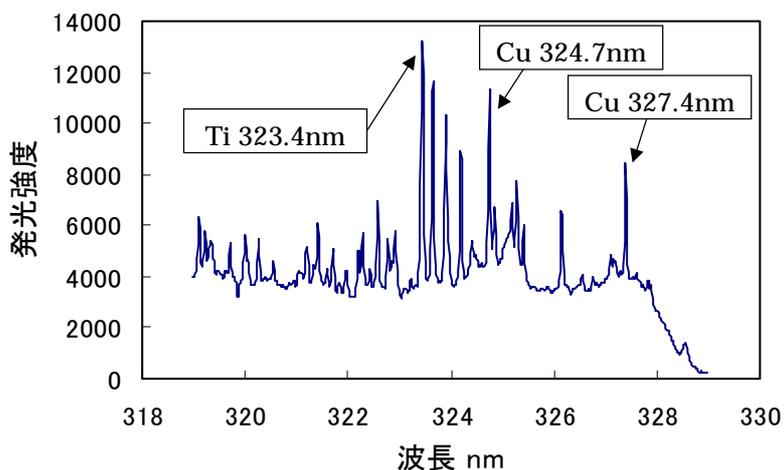


図 3-3-13 Cu 10mg/kg を含有する関東ロームの分析結果

図 3-3-9～図 3-3-13 より、サブターゲット法を適用することにより、これまで高感度分析が難しかった関東ローム（粘性土）中の Cu であっても十分に検出可能なことが分かる。10mg/kg の実験結果（図 3-3-13）でも、Cu 327.4nm の発光線は明瞭に確認できており、その S/B 値から推測すると、今回の実験用試料としては作製しなかった ppm 以下の含有量であっても、サブターゲット法によれば検出が可能であると考えられる。

図 3-3-9～図 3-3-13 中の Cu 327.4nm 発光線の強度と、Cu 含有量の関係（検量線）を図 3-3-14 に示す。

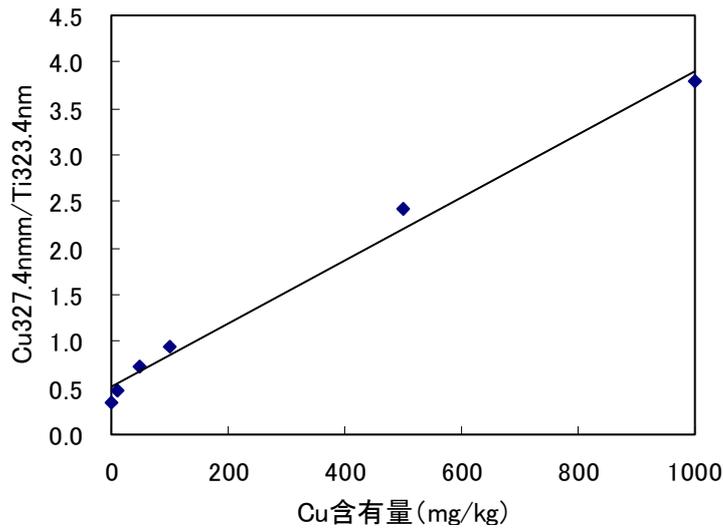


図 3-3-14 Cu 含有量と Cu 発光強度の関係 (検量線)
 (土壌試料：関東ローム、Cu 含有量 10~1000mg/kg)

図 3-3-14 より、検量線 (図中の各点を結ぶ線) は良好な直線性を示しており、この図からも 10mg/kg の検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線 (検量線) の直線性を表す指標である R^2 値は、0.99 であった。また、図の縦軸は Cu 324.7nm 発光線と近傍の Ti 323.4nm 発光線の強度比を用いた。

なお、近似曲線が図の原点を通らない理由については、使用した土壌材料(関東ローム土)が元々 Cu を含有していた可能性があるため、Cu を混入する前の材料土 (関東ローム) のレーザープラズマ分光分析を行った。分析結果を図 3-3-15 に示す。

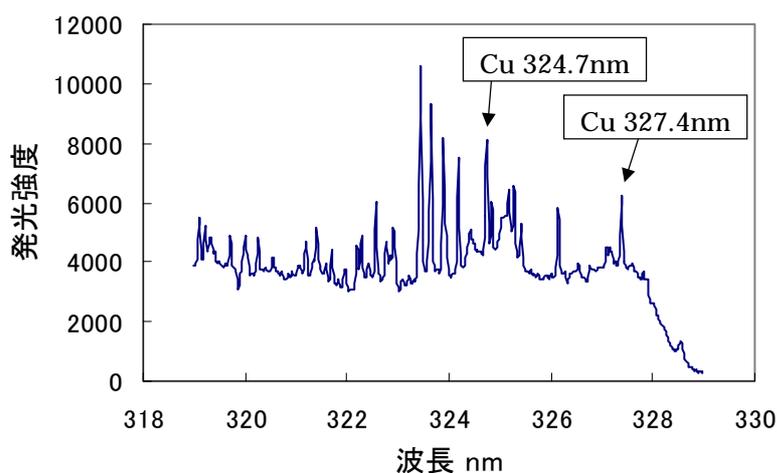


図 3-3-15 Cu を混入する前の材料土 (関東ローム) の分析結果

図 3-3-15 で、Cu の発光線に対応する 324.7nm と 327.4nm に依然としてピークを確認することができ、元々の材料土に Cu が含まれていた可能性が高まった。

そこで、化学分析による比較を行うために材料土の全量分析（強酸分解-全含有量分析）を行って、Cu 含有量を求めた。その結果、140mg/kg の Cu が検出され、レーザープラズマ分光による分析感度の高さが確認された。

(c) 木節粘土

Cu の含有量が 1000 ~ 10 mg/kg となるように、木節粘土に Cu を混入した模擬試料を製作した。珪砂、関東ロームの実験と同様に、模擬汚染土壌試料を Ni サブターゲット板に薄く附着させ、レーザーを照射して励起されたプラズマ発光の分光スペクトルを求めた。木節粘土に対するサブターゲット法の効果を検討した結果を以下、順に示す。

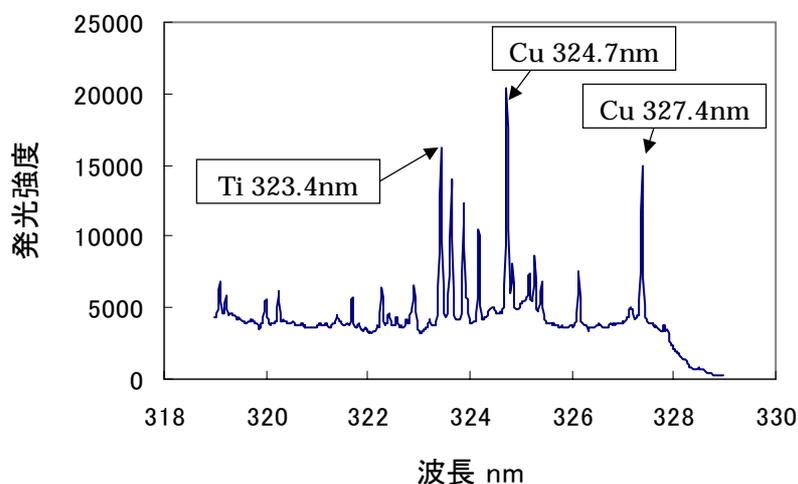


図 3-3-16 Cu 1000mg/kg を含有する木節粘土の分析結果

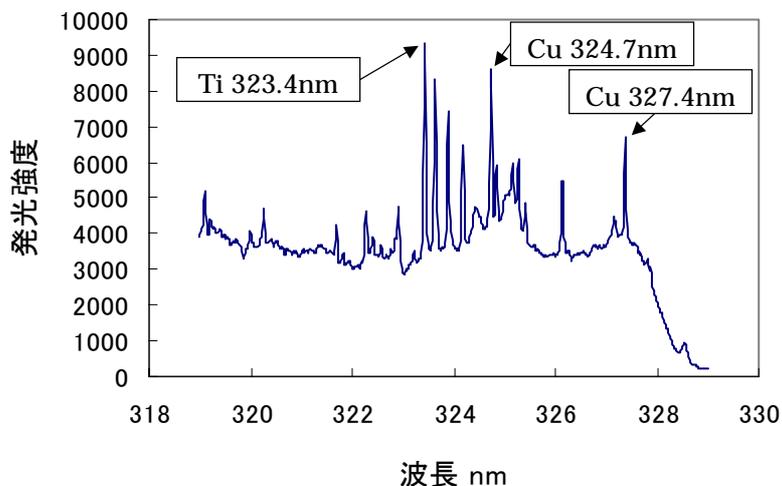


図 3-3-17 Cu 500mg/kg を含有する木節粘土の分析結果

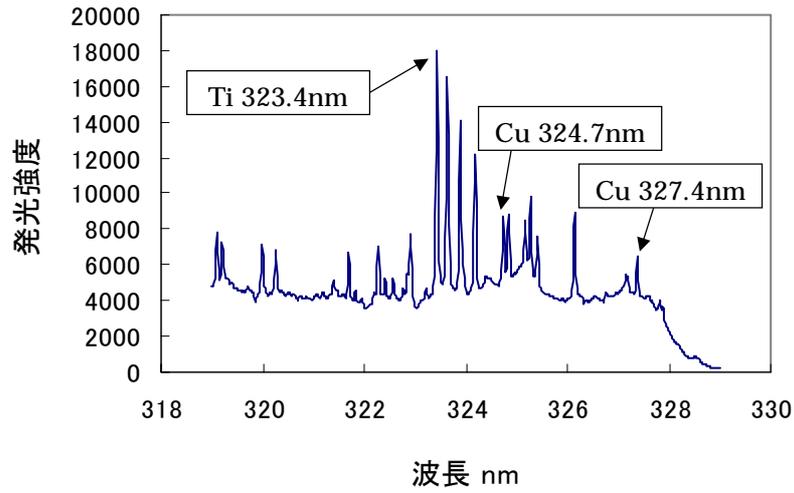


図 3-3-18 Cu 100mg/kg を含有する木節粘土の分析結果

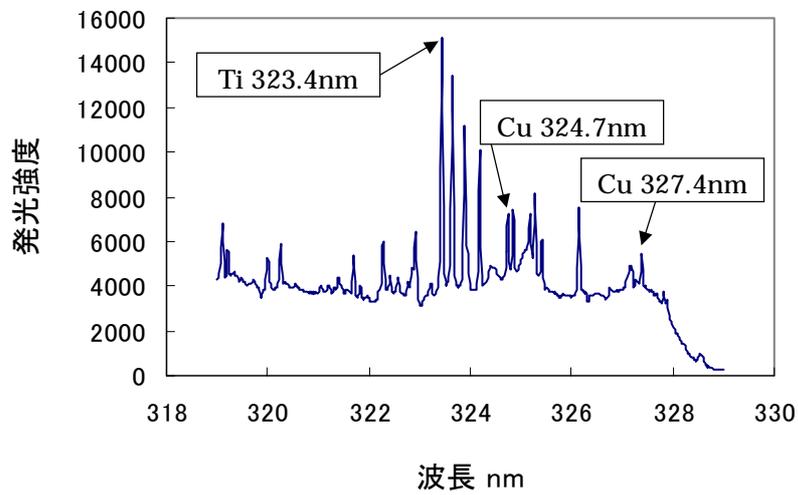


図 3-3-19 Cu 50mg/kg を含有する木節粘土の分析結果

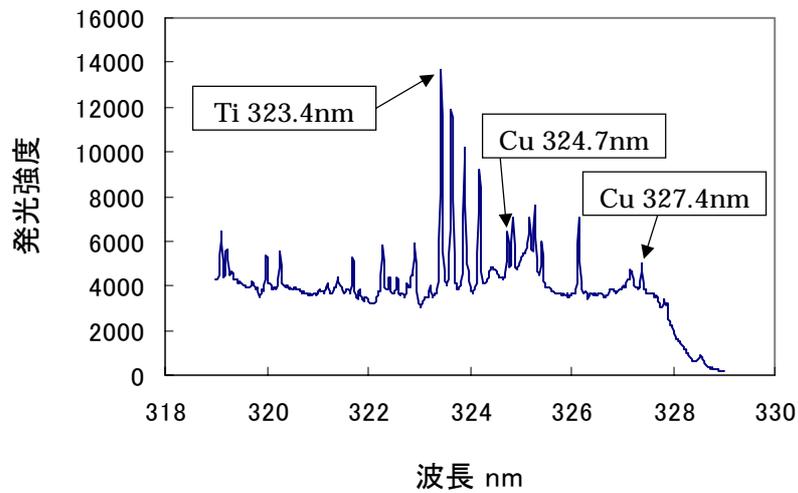


図 3-3-20 Cu 10mg/kg を含有する木節粘土の分析結果

図 3-3-16 ~ 図 3-3-20 より、サブターゲット法を適用することによって、関東ロームと同様に、従来法では難しかった粘性土である木節粘土の高感度分析が可能となったと言える。10mg/kg の実験結果 (図 3-3-20) でも、Cu 327.4nm の発光線は明瞭に確認できており、その S/B 値から推測すると、数 ppm の含有量であっても、サブターゲット法によれば検出が可能であると考えられる。

図 3-3-16 ~ 図 3-3-20 中の Cu 327.4nm 発光線の強度と、Cu 含有量の関係 (検量線) を図 3-3-21 に示す。

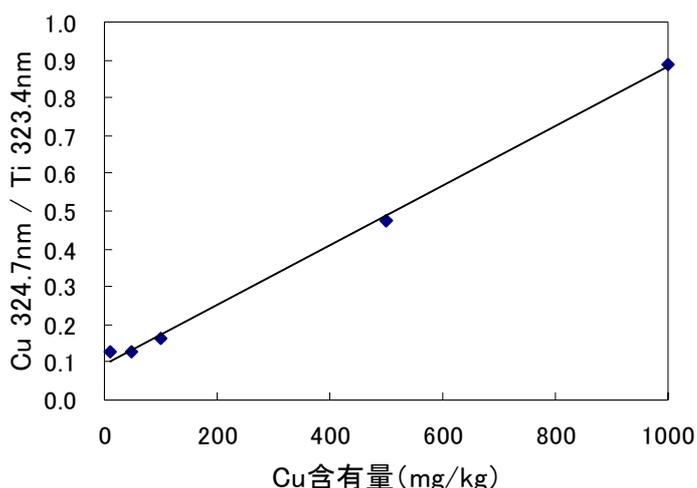


図 3-3-21 Cu 含有量と Cu 発光強度の関係 (検量線)
(土壌試料: 木節粘土、Cu 含有量 10 ~ 1000mg/kg)

図 3-3-21 より、検量線 (図中の各点を結ぶ線) は良好な直線性を示しており、この図からも 10mg/kg の検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線 (検量線) の直線性を表す指標である R^2 値は、0.99 であった。また、図の縦軸は Cu 324.7nm 発光線と近傍の Ti 323.4nm 発光線の強度比を用いた。

なお、近似曲線が図の原点を通らない理由については、使用した土壌材料 (木節粘土) が元々 Cu を含有していた可能性があるため、Cu を混入する前の材料土 (木節粘土) のレーザープラズマ分光分析を行った。分析結果を図 3-3-22 に示す。

図 3-3-22 で、Cu を人為的に混入する前の材料土 (木節粘土) についても、Cu の発光線に対応する 324.7nm と 327.4nm にピークを確認することができ、元々の材料土に Cu が含まれていた可能性が高いと考えた。

そこで、化学的な手法により確認するために、全量分析 (強酸分解-全含有量分析) を行って、Cu 含有量を求めた。その結果、67mg/kg の Cu が検出され、検量線が原点を通らない理由が判明した。

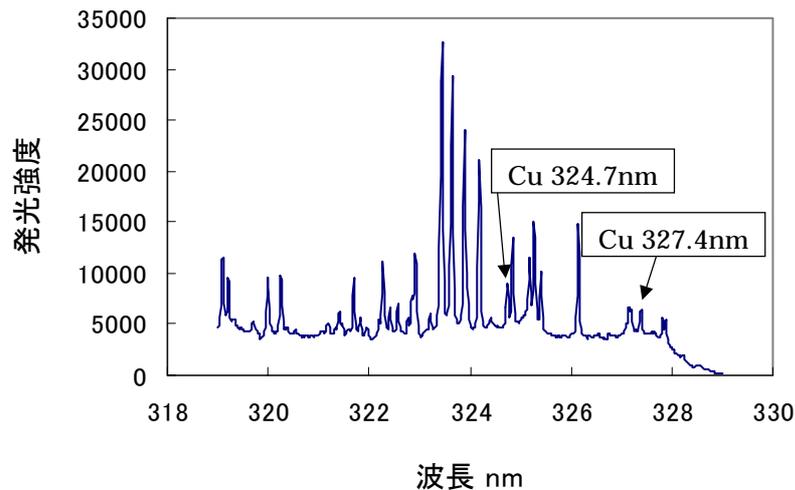


図 3-3-22 Cu を混入する前の材料土（木節粘土）の分析結果

以上に述べた土質による分析感度への影響を検討する実験の結果をまとめると以下のとおりである。

- ・ サブターゲット法を適用することで、珪砂中の Cu は 10mg/kg でも十分に検出可能である。
- ・ 珪砂に含まれる Cu について求めた検量線は良好な直線性を示すことから、10mg/kg 程度の検出能力があることが確認された。
- ・ これまで高感度分析が困難であった関東ローム中の Cu も十分に検出可能であり、10mg/kg の含油量でも、Cu 327.4nm の発光線を明瞭に確認できた。
- ・ Cu 327.4nm 発光線の S/B 値から推測すると、関東ロームに関しては ppm 以下の検出も可能であると考えられる。
- ・ 関東ロームに含まれる Cu について求めた検量線は良好な直線性を示した。
- ・ 従来法では難しかった粘性土である木節粘土の高感度分析が可能となった。
- ・ 10mg/kg の分析における、Cu 327.4nm の発光線の S/B 値から推測すると、数 ppm の含有量であっても、サブターゲット法によれば検出が可能であると考えられる。
- ・ 木節粘土中の Cu について求めた検量線は良好な直線性を示した。
- ・ サブターゲット法によれば、関東ロームや木節粘土が元々含んでいた Cu の検出も可能であった。

3-3.2 重金属の種類による検出性能の検討

(1) 実験で使用した模擬汚染土壌試料の概要

重金属の種類が分析感度に与える影響について検討するために、下記の模擬汚染土壌試料を製作し、サブターゲット法の実験に供した。模擬汚染土壌試料の概要を以下に示す。

(a) 土質

本実験で検討対象とする土質は、砂質土の1種類とし、土質による分析感度への影響を除いて実験を行った。

(b) 重金属の種類

重金属種は、統計上の汚染事例数が上位のPb、Cr、Hg、Asとした。

調査の際に用いる化合物としては、溶液として混合する際に必要となる水分が過剰にならないように、溶解度の大きい化合物が望ましいと考え、酢酸鉛3水和物 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸クロム9水和物 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、水銀標準液 (Hg 1000mg/L)、ヒ素標準液 (As 1000mg/L) を選び、土壌試料と混合した。

(c) 調合

Pbを含む試薬と土壌試料の調合は、表3-3-2のように行い、6種類のPb含有量の模擬汚染土壌試料を作製した。

表 3-3-2 Pb含有模擬汚染土壌試料の調合表

含有量 (mg/kg)	土壌絶乾重量 (g)	酢酸鉛重量 (mg)	最小必要水量 (mg、20)	合計重量 (g)
15	1000.000	27.47	62.01	1000.089
30	1000.000	54.95	124.03	1000.179
150	1000.000	274.73	620.15	1000.895
750	1000.000	1373.63	3100.74	1004.474
1500	1000.000	2747.25	6201.47	1008.949
4500	1000.000	8241.76	18604.42	1026.846

なお、表3-3-2中の「最小必要水量」は、20の水に対する酢酸鉛の溶解度(44.3)から、試薬の所定量を溶かしきるのに必要な最小水量(mg)として求めた。

Cr を含む試薬と土壌試料の調合は、表 3-3-3 のように行い、6 種類の Cr 含有量の模擬汚染土壌試料を作製した。

表 3-3-3 Cr 含有模擬汚染土壌試料の調合表

含有量 (mg/kg)	土壌絶乾重量 (g)	硝酸鉛重量 (mg)	最小必要水量 (mg、30)	合計重量 (g)
25	1000.000	192.31	404.86	1000.597
50	1000.000	384.62	809.73	1001.194
250	1000.000	1923.08	4048.59	1005.972
1250	1000.000	9615.38	20242.91	1029.858
2500	1000.000	19230.77	40485.83	1059.717
5000	1000.000	38461.54	80971.66	1119.433

なお、表 3-3-3 中の「最小必要水量」は、30 の水に対する酢酸鉛の溶解度 (47.5) から、試薬の所定量を溶かしきるのに必要な最小水量 (mg) として求めた。

Hg を含む試薬と土壌試料の調合は、表 3-3-4 のように行い、6 種類の Hg 含有量の模擬汚染土壌試料を作製した。

また、試薬と土壌の混合は、100rpm 以上の回転数で攪拌が可能なミキサーを用いて行った。

表 3-3-4 Hg 含有模擬汚染土壌試料の調合表

含有量 (mg/kg)	土壌絶乾重量 (g)	標準液容量 (ml)	混合水重量 (g、20)	合計重量 (g)
5	250.000	1.25	10	
10	250.000	2.50	10	
50	250.000	12.50	0	
100	250.000	25.00	0	
500	250.000	125.00	0	要乾燥
1000	250.000	250.00	0	要乾燥

なお、Hg 含有量が高い試料については、水分が珪砂に吸収されずに過剰となるため、常温でドラフトチャンバ下に置いて乾燥させ、ミキサーによる攪拌を行うという工程を繰り返して、試料の作製を行った (表中に要乾燥と表示)。

As を含む試薬と土壌試料の調合は、表 3-3-5 のように行い、6 種類の As 含有量の模擬汚染土壌試料を作製した。

また、試薬と土壌の混合は、100rpm 以上の回転数で攪拌が可能なミキサーを用いて行った。

表 3-3-5 As 含有模擬汚染土壤試料の調合表

含有量 (mg/kg)	土壤絶乾重量 (g)	標準液容量 (ml)	混合水重量 (g、20)	合計重量 (g)
5	250.000	1.25	10	
10	250.000	2.50	10	
50	250.000	12.50	0	
100	250.000	25.00	0	
500	250.000	125.00	0	要乾燥
1000	250.000	250.00	0	要乾燥

なお、As 含有量が大きい試料については、水分が珪砂に吸収されずに過剰となるため、常温でドラフトチャンバ下に置いて乾燥させ、ミキサーによる攪拌を行うという工程を繰り返して、試料の作製を行った（表中に要乾燥と表示）。

(2) 各重金属種に対するレーザープラズマ分光実験の結果

実験では、作製した模擬汚染土壤試料を Ni サブターゲット板に薄く付着させ、レーザーを照射して励起されたプラズマ発光の分光スペクトルを求めた。レーザーの出力は 1.5J、10Hz で繰り返し照射を行い、0.5s の露光時間内に取得した分光スペクトルの積算平均を行った。また、デフォーカス距離は 4.5mm とした。

(a) Pb の実験結果

以下に、Pb を 1500 ~ 30 mg/kg 含有する珪砂 (5 号) の分析を行った結果を順に示す。

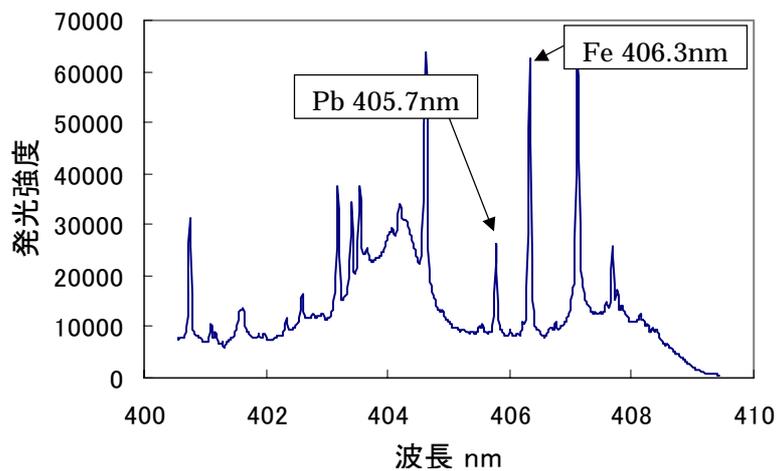


図 3-3-23 Pb 1500mg/kg を含有する土壤の分析結果

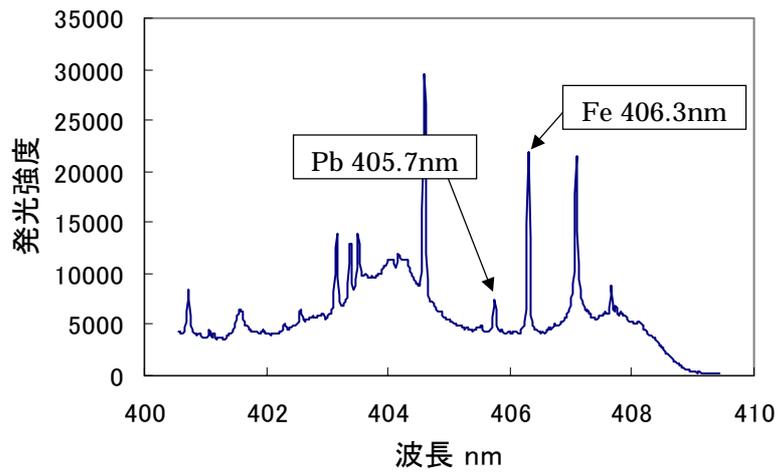


図 3-3-24 Pb 750mg/kg を含有する土壌の分析結果

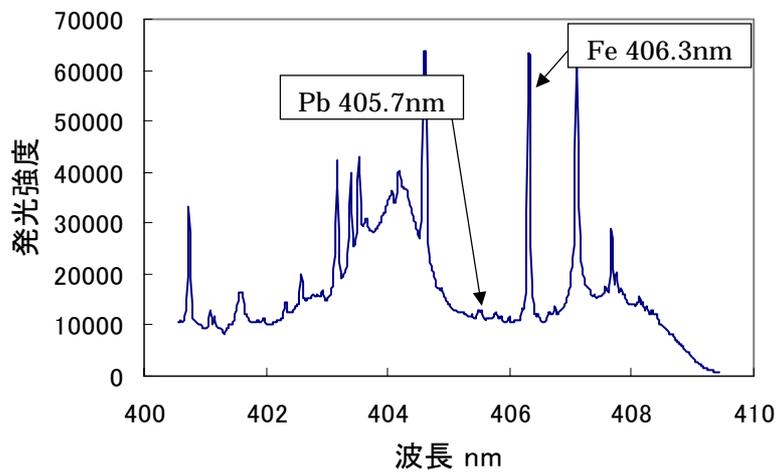


図 3-3-25 Pb 150mg/kg を含有する土壌の分析結果

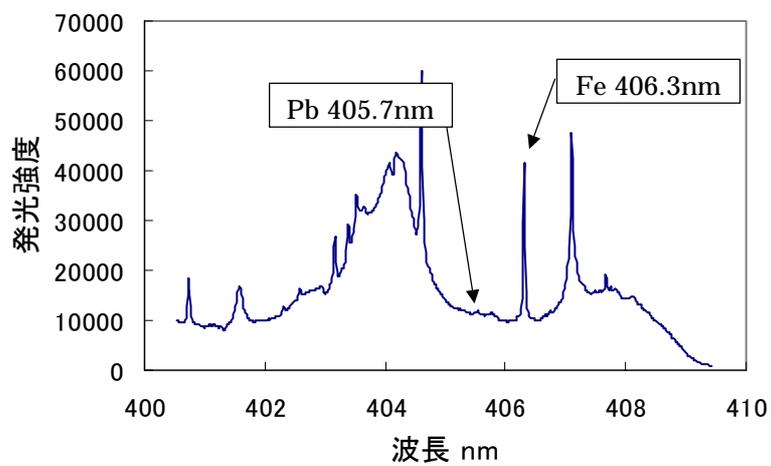


図 3-3-26 Pb 30mg/kg を含有する土壌の分析結果

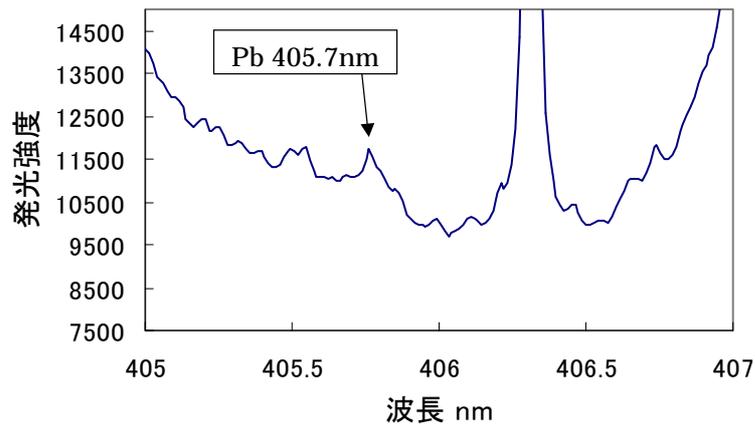


図 3-3-27 Pb 30mg/kg を含有する土壌の分析結果
(Pb 405.7nm 付近を拡大)

30mg/kg の実験結果 (図 3-3-27、28) より、Pb 405.7nm の発光線は確認できており、含有量 30mg/kg 程度の Pb の検出が可能であることが分かる。昨年度の調査研究では、TEA-CO₂ レーザーを使用した直接照射法により、100mg/kg 程度の分析が可能となったが、本スタディで開発したサブターゲット法により、さらに高感度の分析が可能になったと言える。

図 3-3-23 ~ 図 3-3-27 中の Pb 405.7nm 発光線の強度と、Pb 含有量の関係 (検量線) を図 3-3-28 に示す。

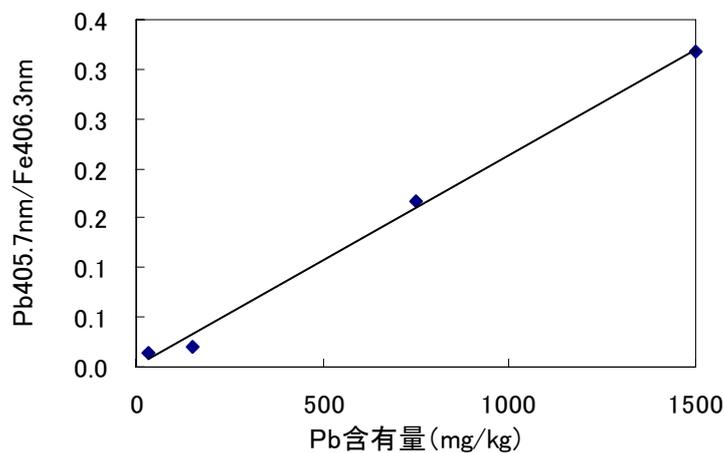


図 3-3-28 Pb 含有量と Pb 発光強度の関係 (検量線)
(土壌試料: 珪砂 5 号、Pb 含有量 30 ~ 1500mg/kg)

図 3-3-28 より、検量線 (図中の各点を結ぶ線) は良好な直線性を示しており、この図からも 30mg/kg 程度の Pb 検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線 (検量線) の直線性を表す指

標である R^2 値は、0.99 であった。また、図の縦軸は Pb 405.7nm 発光線と近傍の Fe 406.3nm 発光線の強度比を用いた。

(b) Cr の実験結果

以下に、Cr を 2500 ~ 25 mg/kg 含有する珪砂 (5 号) の分析を行った結果を順に示す。

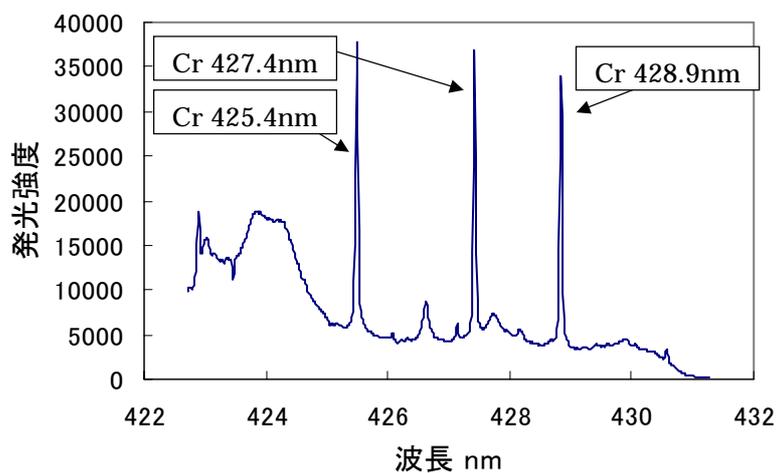


図 3-3-29 Cr 2500mg/kg を含有する土壌の分析結果

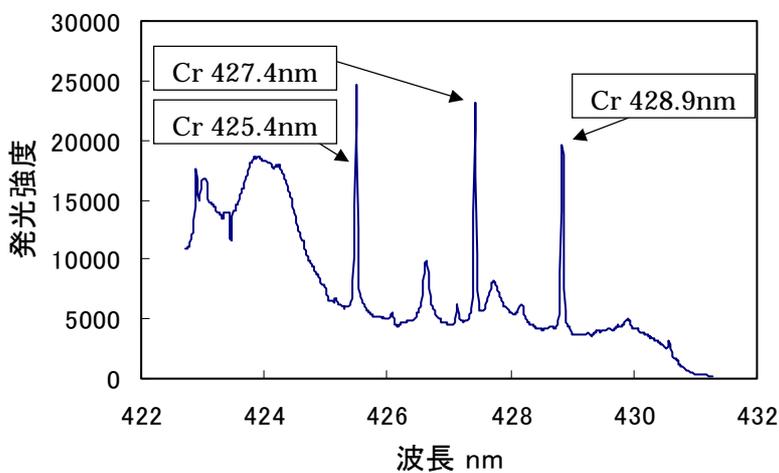


図 3-3-30 Cr 1250mg/kg を含有する土壌の分析結果

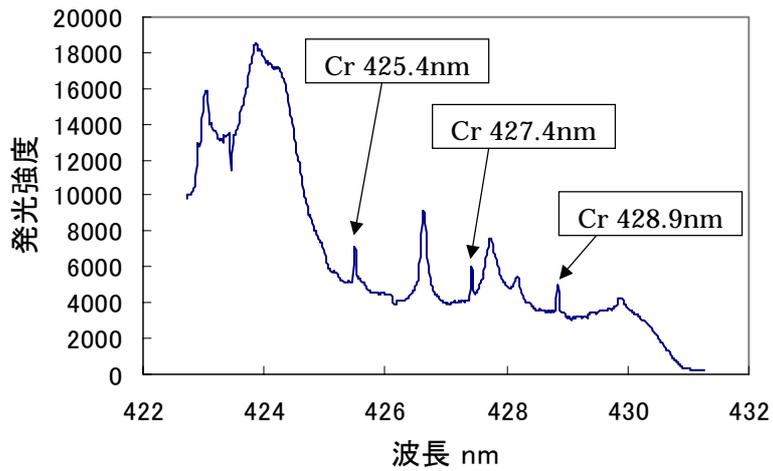


図 3-3-31 Cr 250mg/kg を含有する土壌の分析結果

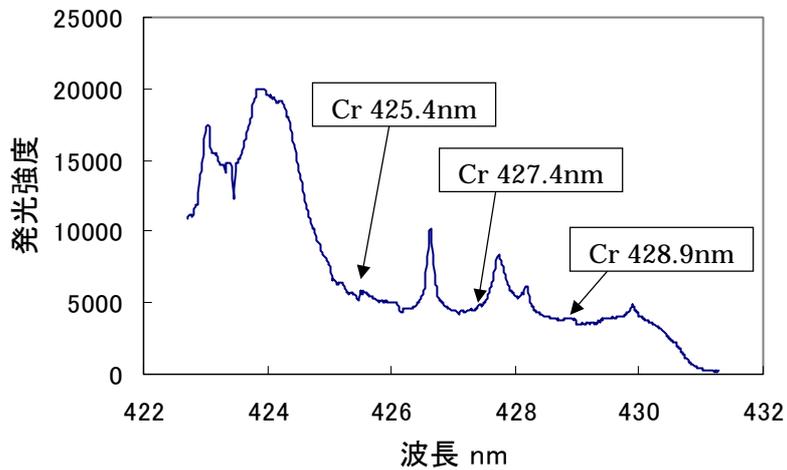


図 3-3-32 Cr 25mg/kg を含有する土壌の分析結果

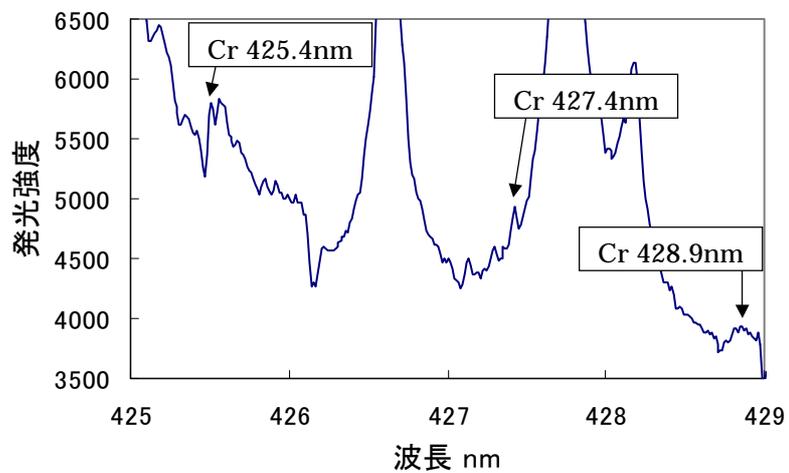


図 3-3-33 Cr 25mg/kg を含有する土壌の分析結果 (Cr 発光線付近を拡大)

25mg/kg の試料を分析した結果である図 3-3-32、図 3-3-33 において、Cr 425.4nm 及び 427.4nm の発光線はピークを確認できており、含有量 25mg/kg 程度の Cr の検出が可能であることが分かった。このように検出下限界に近い低含有量の土壌を分析する場合、Cr の特徴である 3 本の発光線を同時に確認することが、有効であると言える。

図 3-3-29 ~ 図 3-3-33 中の Cr 427.4nm 発光線の強度と、Cr 含有量の関係（検量線）を図 3-3-34 に示す。

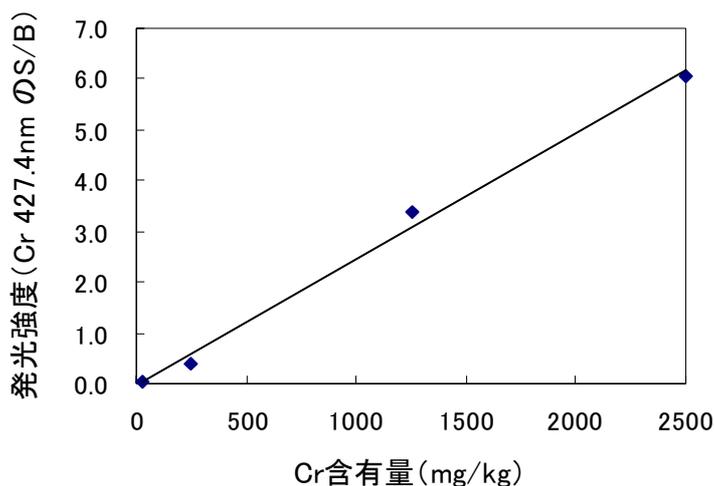


図 3-3-34 Cr 含有量と Cr 発光強度の関係（検量線）
（土壌試料：珪砂 5 号、Cr 含有量 25 ~ 2500mg/kg）

図 3-3-34 より、検量線（図中の各点を結ぶ線）は良好な直線性を示しており、この図からも 25mg/kg 程度の Cr 検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線（検量線）の直線性を表す指標である R^2 値は、0.99 であった。また、図の縦軸は Cr 427.4nm 発光線におけるの S/B 値（427.4nm 発光線とその周囲のバックグラウンド発光の強度比）を用いた。

(c) Hgの実験結果

以下に、Hgを1000~10 mg/kg含有する珪砂(8号)の分析を行った結果を順に示す。

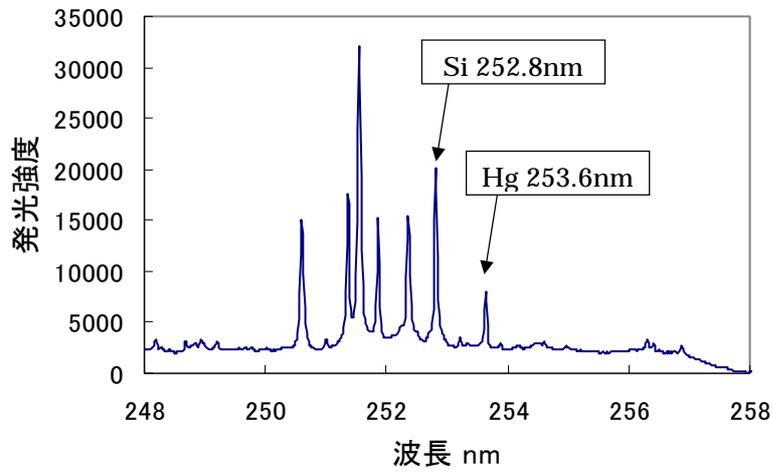


図 3-3-35 Hg 1000mg/kg を含有する土壌の分析結果

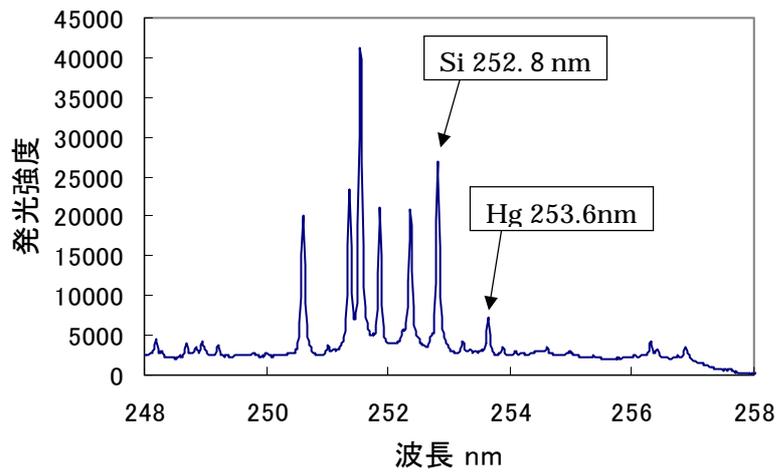


図 3-3-36 Hg 500mg/kg を含有する土壌の分析結果

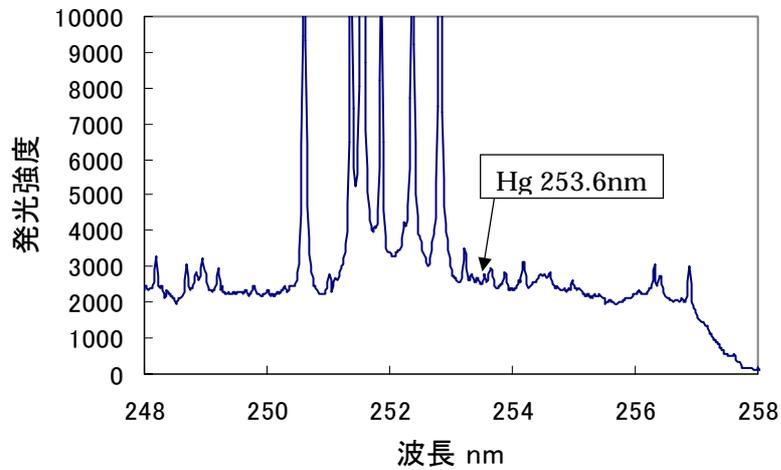


図 3-3-37 Hg 100mg/kg を含有する土壌の分析結果

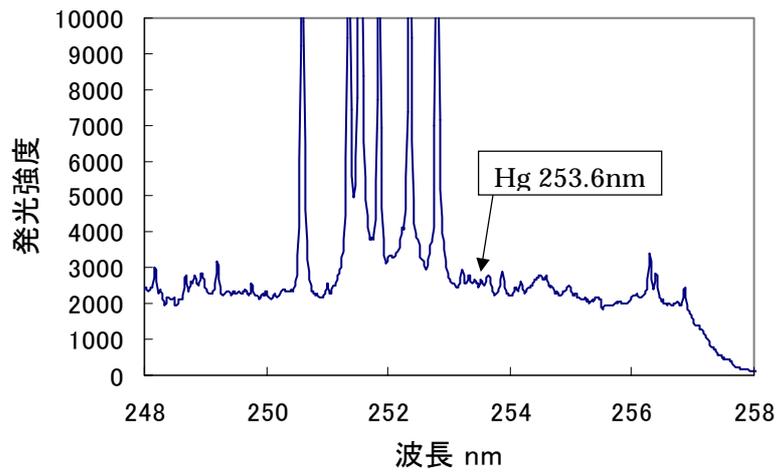


図 3-3-38 Hg 50mg/kg を含有する土壌の分析結果

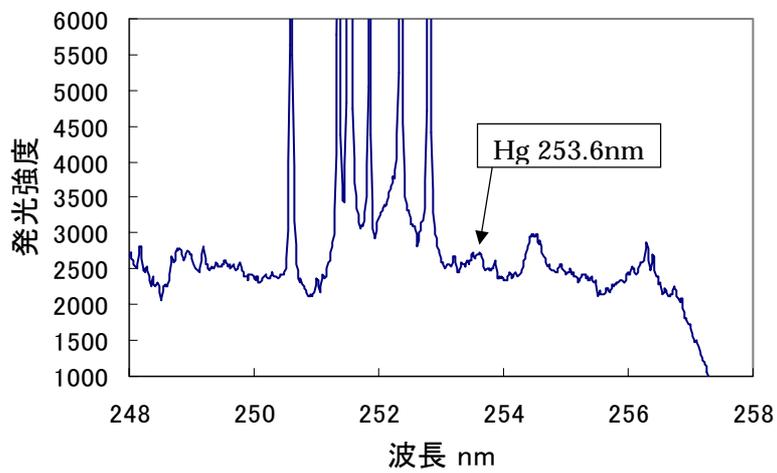


図 3-3-39 Hg 10mg/kg を含有する土壌の分析結果

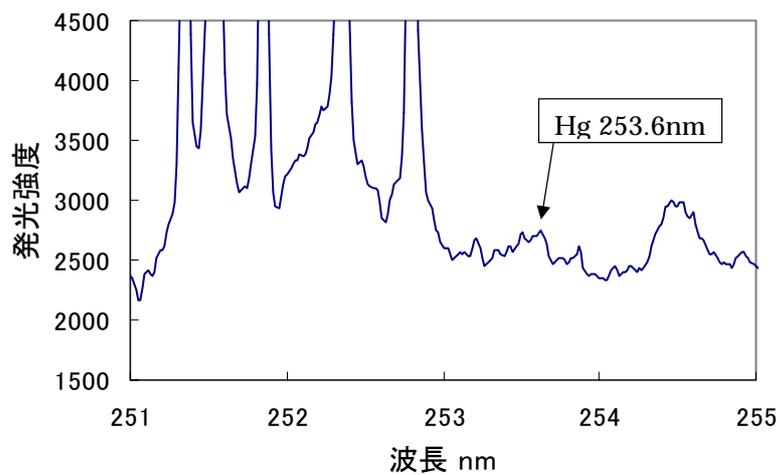


図 3-3-40 Hg 10mg/kg を含有する土壌の分析結果
(Hg 253.6nm 付近を拡大)

10mg/kg の試料を分析した結果である図 3-3-39、図 3-3-40 において、微弱ではあるが Hg 253.6nm の発光線はピークを確認できており、含有量 10mg/kg 程度の Hg の検出が可能であることが分かった。

図 3-3-35 ~ 図 3-3-40 中の Hg 253.6nm 発光線の強度と、Hg 含有量の関係 (検量線) を図 3-3-41 に示す。

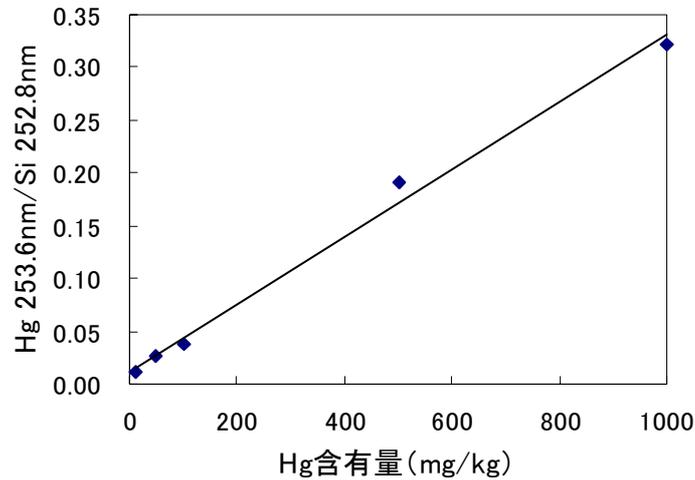


図 3-3-41 Hg 含有量と Hg 発光強度の関係 (検量線)
(土壌試料: 珪砂 8 号、Hg 含有量 10 ~ 1000mg/kg)

図 3-3-41 より、検量線 (図中の各点を結ぶ線) は良好な直線性を示しており、この図からも 10mg/kg 程度の Hg 検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線 (検量線) の直線性を表す指標である R^2 値は、0.99 であった。また、図の縦軸は Hg253.6nm 発光線とその近傍にある Si 252.8nm 発光線の強度比を用いた。

(d) As の実験結果

以下に、As を 1000 ~ 10 mg/kg 含有する珪砂 (8 号) の分析を行った結果を順に示す。

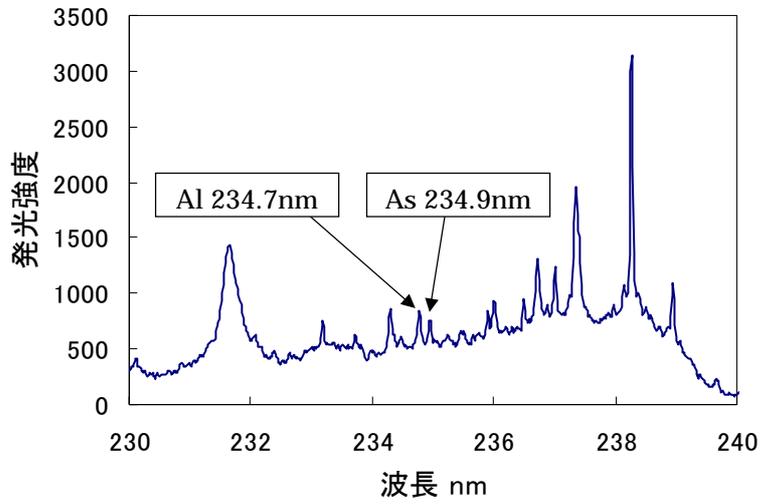


図 3-3-42 As 1000mg/kg を含有する土壌の分析結果

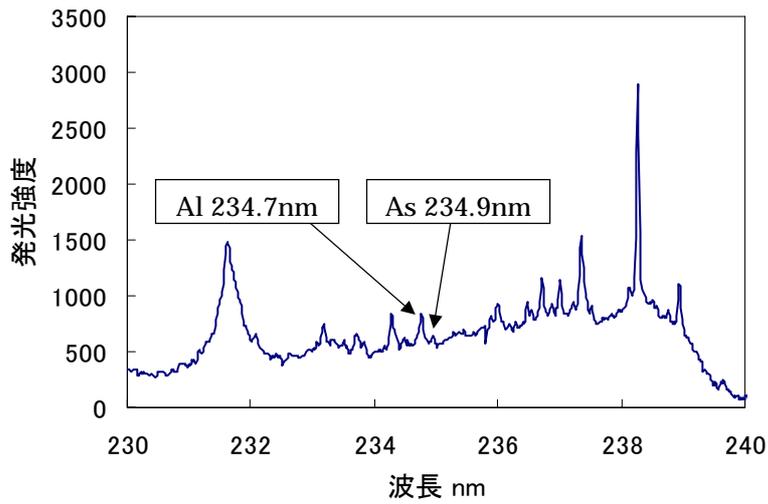


図 3-3-43 As 500mg/kg を含有する土壌の分析結果

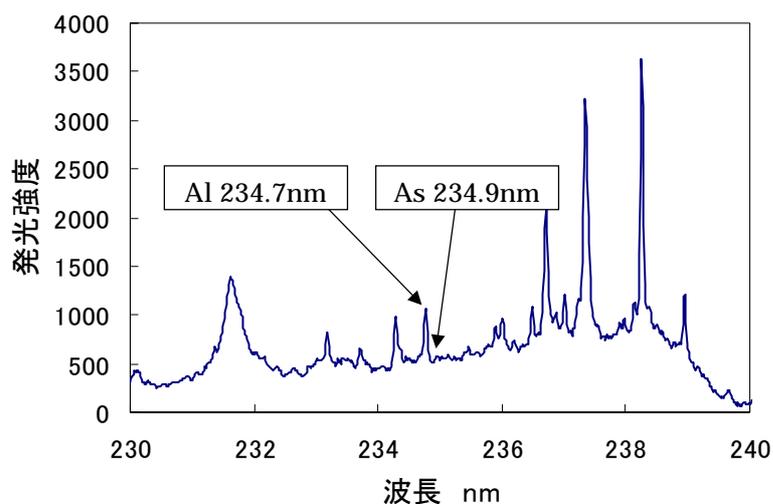


図 3-3-44 As 100mg/kg を含有する土壌の分析結果

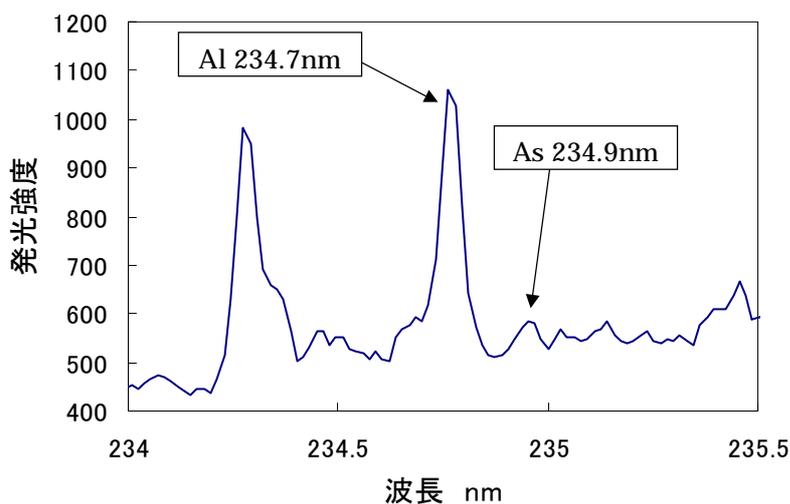


図 3-3-45 As 100mg/kg を含有する土壌の分析結果
(As 234.9nm 付近を拡大)

100mg/kg の試料を分析した結果である図 3-3-44、図 3-3-45 において、微弱ではあるが As 234.9nm の発光線はピークを確認できており、含有量 100mg/kg 程度の Hg の検出が可能であることが分かった。

図 3-3-42 ~ 図 3-3-45 中の As 234.9nm 発光線の強度と、As 含有量の関係 (検量線) を図 3-3-46 に示す。

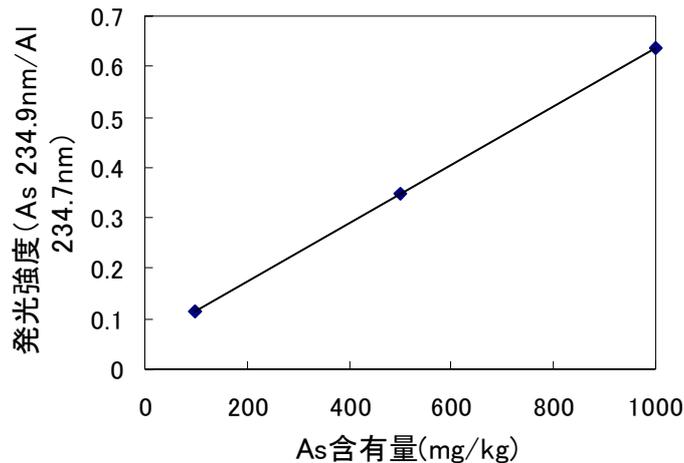


図 3-3-46 As 含有量と As 発光強度の関係（検量線）
（土壌試料：珪砂 8 号、As 含有量 100～1000mg/kg）

図 3-3-46 より、検量線（図中の各点を結ぶ線）は良好な直線性を示しており、この図からも 100mg/kg 程度の As 検出が可能であることが分かる。なお、近似曲線（検量線）の直線性を表す指標である R^2 値は、0.99 であった。また、図の縦軸は As234.9nm 発光線とその近傍にある Al 234.7nm 発光線の強度比を用いた。

上述の重金属種類による分析感度への影響を検討する実験の結果をまとめると以下のとおりである。

- ・サブターゲット法を適用することで、30mg/kg 程度の Pb を検出可能である。
- ・Pb の検量線は、30～1500mg/kg の区間で良好な直線性を示している。
- ・サブターゲット法を用いることで、25mg/kg 程度の含有量の Cr を検出可能である。
- ・Cr の検量線は、25～2500mg/kg の区間で良好な直線性を示した。
- ・含有量 10mg/kg の Hg も微弱ではあるがピークを確認できた。
- ・Hg の検量線は、10～1000mg/kg の区間で良好な直線性を示すことから、サブターゲット法を用いることで、10mg/kg 程度の Hg を検出可能と言える。
- ・含有量 100mg/kg の As 発光線のピークを確認できた。
- ・As の検量線は、100～1000mg/kg の区間で良好な直線性を示すことから、サブターゲット法を用いることで、100mg/kg 程度の As を検出可能である。

重金属汚染土壌の現場における一次分析（迅速・簡易分析）技術には、一般に環境基準値と同等レベルの検出感度が求められることから、環境基準値を十分に下回る含有量の各重金属元素を検出できたサブターゲット法によるレーザープラズマ分析技術は、一次分析技術としては十分な性能を達成できたと結論づけることができる。

(参考文献)

- 1) 環境省環境管理局水環境部：平成14年度土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要(2005)

3 - 4 . 土壌汚染計測システムの仕様の概略検討

前章までに検討した土壌の迅速分析技術を汚染サイトで実施するための機械システムの仕様について、分光分析装置、レーザー光源、サブターゲット法に関する機構の順に以下に述べる。

(1) 分光分析装置

高感度化と適応土質の拡大を目的として、時間分解分光技術とサブターゲット法を検討した結果、現場における一次分析技術としては十分な性能を有することが確認できた。従って、本スタディで使用した実験システムの仕様は、現場における分析システムの仕様としても十分なものであり、オンサイト土壌汚染計測システムの中核をなす分光分析装置仕様のベースとなる。

本スタディで使用した実験システムの仕様について下記に示す。

時間分解分光システム

- ・ ゲート付き光検出器 時間分解能： 最小 5 ns
- ・ 光増幅装置 (Image Intensifier)： 光を電子に変換した後、数千倍以上に増幅
- ・ 波長分解能： 0.13nm (回折格子 1200 本/mm)
- ・ A/D 変換： 16bit
- ・ 検出波長範囲： 200 ~ 800nm
- ・ 1 回の測定で観測可能な波長範囲： 100nm 以下

広帯域分光器

- ・ 1 回の測定で観測可能な波長範囲： 600nm
- ・ 検出波長範囲： 200 ~ 800nm
- ・ 波長分解能： 0.6nm
- ・ 同期測定信号入力対応 (時間分解分光器と同時測定が可能)
- ・ A/D 変換： 16bit
- ・ 光検出器： 背面入射型 CCD (紫外域を高感度化)

上記仕様でも環境基準値を下回るレベルの重金属含有量の測定が可能であるが、将来、より高感度の分析が (例えばラボ分析用装置として) 求められるような場合には、分光器の波長分解能をさらに向上させることが有効と考えられる。波長分解能の向上により、例えば Hg 発光線の極近傍に存在する Fe 発光線との明確な分離が可能になるため、より微量の Hg 検出が可能になると考えられる。

(2) レーザー光源

また、レーザー光源については、昨年度の調査研究及び本スタディの結果、TEA-CO₂ レーザーが土壌分析に適していることが明らかになった。TEA-CO₂ レーザーが土壌分析に適する理由は、土壌に吸着された重金属のように解離・励起に大きなエネルギーを要する物質の分析には、十分な高温ブ

ラズマの持続時間が必要であり、パルス幅（レーザーパルス光の継続時間）が大きいレーザーが適していると言える。また TEA-CO₂ レーザーは、発振波長が長く、土壌や水に対する光吸収率が高いレーザー光を発生できることから、YAG レーザーなどに比べてより低いエネルギー密度（あるいはフルエンス）でプラズマ発光を発生させることができる。その結果、バックグラウンド発光が小さく、分析に適したレーザープラズマを生成することが可能である。YAG レーザーを使用した研究事例では、土壌をペレット状に加圧成型したり、高エネルギー密度で照射することで重金属の発光強度を増大させる方法が検討されているが、土壌の加圧成型はオンサイト土壌分析に適さず、高強度での照射はバックグラウンド発光の増大を招く。

以上のことから、本スタディで使用した TEA-CO₂ レーザーの仕様に基づき、オンサイト土壌汚染計測システムに求められるレーザー光源の仕様は下記のとおりと考える。

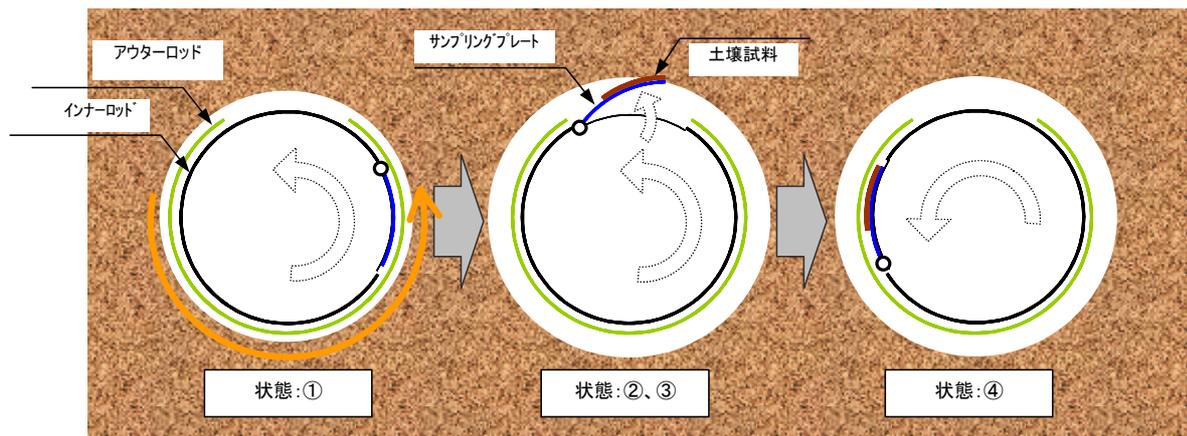
- ・波長： 10.6μm 程度
- ・パルス幅： 100ns 程度以上
- ・照射点におけるエネルギー密度： 10⁷ W/cm² 程度
（レーザー装置の出力は、伝送損失や集光系に依存する照射面積によって必要な値が変化するが、本実験では 1.5J 程度の出力で十分であった。）
- ・ビーム径： 30mm 程度以上
（土壌は不均質な材料であり、重金属化合物の含有量も当然、土壌中では一様でない。このため、照射径が YAG レーザーのように小さい場合、測定値は不均質の影響を大きく受けてしまうが、本実験で使用した TEA-CO₂ レーザーは、30mm×30mm という生ビームを発生できるため、不均質の影響を受けにくい特長を持つ）
- ・その他の事項として、車両やドリルマシンに搭載するために、装置のコンパクト化、軽量化が望ましい。

現在、国内における TEA-CO₂ レーザーの供給メーカーは数社に留まっており、かつ製作される TEA-CO₂ レーザーはマーキング（製品に日付や管理番号を刻印する）用途に開発されたものばかりであるため、分光計測用としての開発事例は極めて少なく、特に屋外のオンサイト分光分析用に開発された事例は皆無であると考えられる。将来、オンサイト土壌汚染計測システムの実用開発を行う機会に恵まれ、その過程で分光計測用の TEA-CO₂ レーザーを開発できれば、分光分析分野におけるレーザー光源の選択肢拡大にも大きく貢献できるものと確信する。

（3）サブターゲット法を現場に適用するための機構

今回開発したサブターゲット法は、微細な孔を有する金属板に土壌を薄く付着させて、レーザープラズマ分光を行うというものであり、オンサイトでこれを実施するためには、土中にサブターゲット板を挿入する機構、貫入及び回収時にサブターゲット板の表面に付着した土壌が攪乱されないこと、回収されたサブターゲット板の表面には地下における土壌性状が連続性を持って再現されていること、などが要求される。

これらのことを考慮して、図 3-4-1 のような機構を検討した。



- ① アウターロッドを回転させ計測孔を削孔（インナーロッドも同期して回転）
- ② インナーロッドのみを回転させ、カバー開口部からサンプリングプレートを突出させ、計測孔壁表面に押し付ける
- ③ インナーロッドを更に回転させ、サンプリングプレートに土壌試料を付着させる
- ④ インナーロッドを更に回転させ、カバー内に収納
- ⑤ ロッドを計測孔から撤去
- ⑥ インナーロッドの引き抜き時に、レーザープラズマ分光装置を用いて重金属濃度分布を計測する

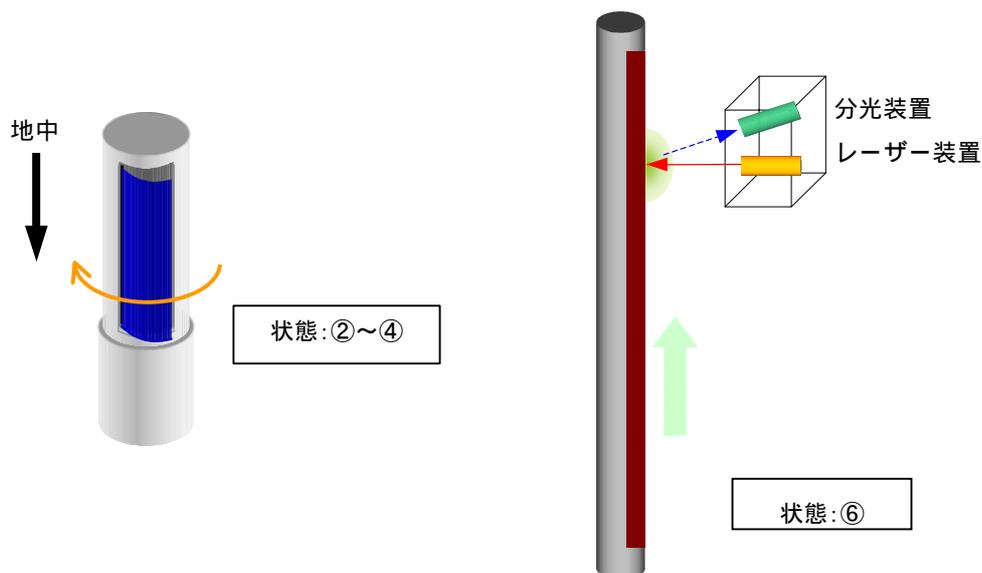


図 3-4-1 サブターゲット法を現場に適用するための機構例

本機構例の特徴は、（管状の）サブターゲット板を内蔵する掘削管という二重管構造にある。はじめにこの二重管を土中に挿入する。この機構によれば、挿入の方法は、打撃・回転を伴う掘削でも構わなく、精密な光学機器を内蔵するため打撃・回転を嫌う“直接照射法”より、掘進効率・掘削に要する時間の点で有利である。また、地下水や粉じんの流入がある場合にも、地中貫入部に光学機器を備えていない本機構が有利である。

計測のリアルタイム性に関しては、本機構では掘削完了後に内管であるサブターゲット管を引き上げ、地上部にサブターゲット板が露出したところをレーザー分析すればよいので、掘削、計測、引き抜きといった一連の動作において、“直接照射法”と変わりはなく、むしろ掘削に要する時間を打撃・回転により大幅に効率化できるため、作業時間全体としては本機構が有利であると言える。

サブターゲット法を実施するための作業フローを図 3-4-2 に示す。

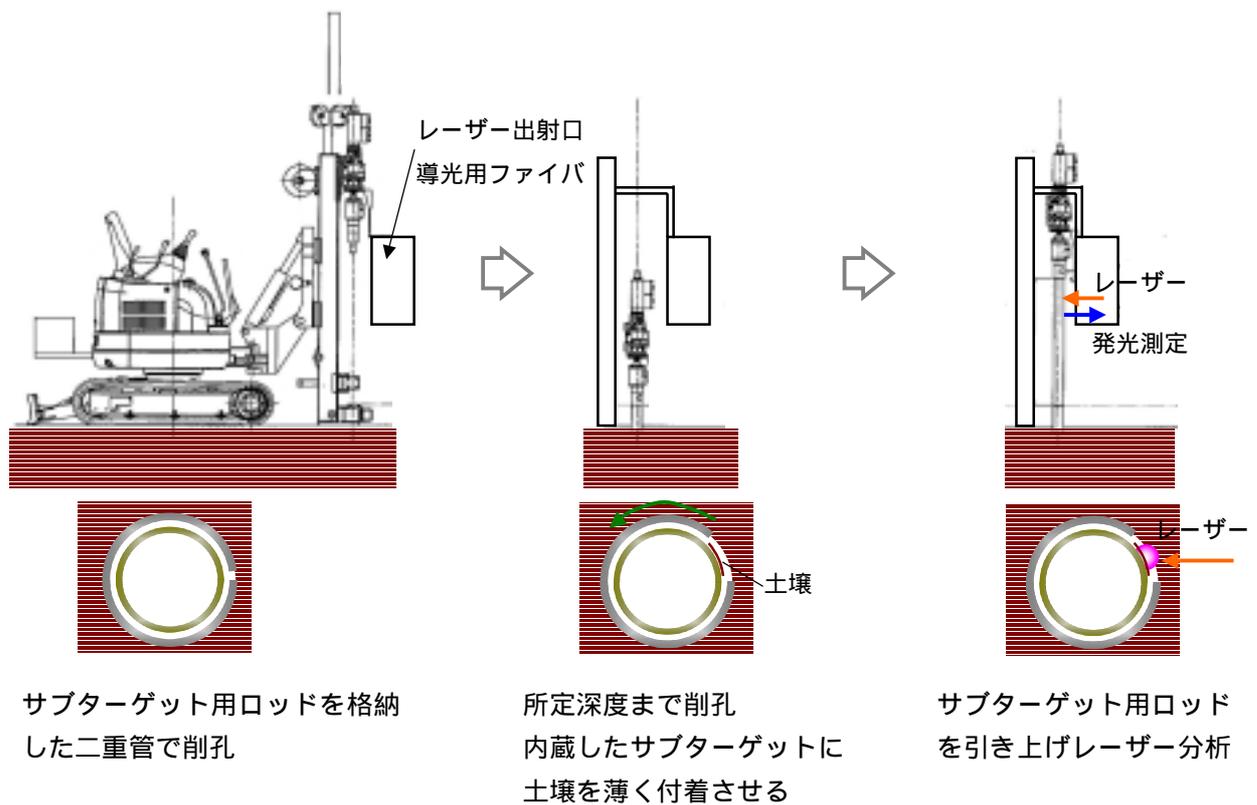


図 3-4-2 サブターゲット法を現場に適用するための作業フロー例

図 3-4-2 のようなベースマシンの前部にレーザー出射口、導光用ファイバを備え、サブターゲット板（本図中ではロッドと表記）を地中から引き上げながら、レーザー光の照射と分析を行えば、リアルタイム性を確保しながら、サブターゲット法の現場適用が可能になると考えられる。

4 スタディの今後の課題及び展開

本スタディは、重金属汚染をオンサイトで概況調査（一次調査）することが可能な機械システムの実現を目指して、システムの中核をなす土壌分析技術の開発を行ったものである。土壌の迅速分析技術として、レーザープラズマ分光分析法を採りあげ、プラズマ発光の物理機構に踏み込んだ実験的検討を行うことにより、土壌分析に適したプラズマ生成・分析手法としてサブターゲット法を考案した。その結果、高感度かつ幅広い土質に適応可能な迅速分析技術が実現した。

試料採取と化学分析に基づく従来技術を用いて、平面的に高密度の測定や深度方向に連続的な測定を行おうとすると、検体数が膨大となり、調査に要する費用と期間も膨大なものになるという問題があった。

調査のコストや時間が検体数に直接比例せず、しかも現場で調査を行いながら、必要な調査点を自由に設定できるという、理想的なオンサイト土壌汚染調査技術は実現していない。本スタディで開発した技術を実用化できれば、上記のような理想の調査技術も実現できると期待される。

本スタディと同様の意図をもって、海外の研究機関で先導的な研究が行われているが、オンサイト分析に要求される簡便性と高い分析感度をともに満足できる技術は開発されておらず、その意味で本スタディ成果の意義は大きく、オンサイト環境分析の実現に向けた計測技術の進歩に貢献できるものと考えられる。

今後、本スタディで得られた知見に基づき、より具体的なハードウェア検討、汚染の判定技術やデータベース整備などのソフトウェアに関する技術開発を行い、汚染調査機械システムの試作、土壌汚染サイトでの実証実験を行うことが重要である。

上記のようなシステム開発と実証試験の段階を踏むことで、実用システムの開発が実現し、本スタディの成果を産業界・社会に還元することが可能となり、理想的なオンサイト環境計測システムとして幅広く展開を図ることかできると考える。

おわりに

土壤環境汚染計測モニタリング機械システムの 開発に関するフィージビリティスタディ委員会 委員長 香川 喜一郎

1. 研究の終了にあたって

平成 16 年に、土壤環境汚染計測モニタリング機械システムに関する調査研究 レーザープラズマ分光法による重金属類の測定 が発足した。筆者はその委員会の一員としてこの研究活動に参加すると同時に、長年レーザープラズマ分光分析の研究を行ってきた者として、実際の研究遂行にあたって助言者的な立場で本研究に係わってきた。2 年間続いた研究が終了するこの時点で、これまでの研究の流れを簡単にまとめておきたい。その前に、一般の原子発光スペクトル分析とレーザープラズマ分光分析に関して概略を述べる。

2. 原子発光スペクトル分析

原子発光スペクトル分析法は 19 世紀中ごろのブンゼンやキルヒホフの研究に始まり長い歴史を有する。この原理は原子の一番外側の軌道にある電子が、よりエネルギーの高い軌道に励起され、そこから下の軌道に遷移するとき、そのエネルギー差が光となって放出されることを利用するものである。原子中の電子軌道のエネルギーは不連続であり、そのエネルギーの値も元素によって異なっている。したがって原子から放出する線スペクトルの波長を調べることで元素の同定が可能となる。また、その発光線の強度から、試料に含まれる元素の濃度に関する情報が得られる。問題は原子をいかに励起するかであり、そのためのいろいろな方法がとられてきた。基本的な方法としては、原子を気化させると同時に原子が励起されるだけの高温を与えることである。それ故にこの分析法では数千度以上の高温プラズマが必要となる。ブンゼン・キルヒホフはそのため化学フレイムを用いたが、それで得られる温度はせいぜい 2000K 程度であり、励起エネルギーの高い元素はこのフレイム法では分析することはできない。その後アーク放電プラズマや、スパーク放電プラズマが分析用光源として使われた。近年アルゴンガス中に作る誘導結合プラズマ（略して ICP プラズマ）が発光分光分析用の光源として用いられている。このプラズマの温度は約 6000K と高く、またプラズマの熱容量は大きく、かつプラズマの安定性が非常に高いことから、精度の高い高感度分析を実現している。しかしながら、装置が大型であること、試料は液体にしたのち、霧状にしてプラズマの芯部分に送らねばならないなどの制約から、野外での土壤のその場分析装置として利用することはできない。

3. レーザープラズマ分光分析

上記の原子発光スペクトル分析法において、レーザーを用いて高温プラズマを作る方法がレーザー誘起プラズマ分光分析法(LIPS)である。この研究は、代表的なレーザーの応用の一つとして、レーザーの発明直後から始まった。この方法では、レーザーを試料表面に集光するのみで瞬時に高温プラズマを発生させることができる。すなわち、試料の気化・励起をレーザー照射という単一操作で行うことができるのがこの方法の特徴である。また、レーザープラズマ法の利点は、試料がごく少量で済むこと、レーザー光が集光されるスポット部分のみがプラズマ化するため、微小領域分析ができることも大きな特徴である。開発初期はスペクトル計測に写真法が使われたため、感度・精

度とともに不十分であり、分析手法としての確たる市民権を得ることができなかった。しかし、近年のレーザーの性能向上、また光スペクトルの検出部である Optical Multichannel Analyzer (OMA) の進歩によって、現在、LIPS 分析法は急速に普及している。しかし、このプラズマ発生過程、またそれにとまなうプラズマの膨張・拡散過程はかなり複雑な現象であり、試料の特性、雰囲気ガス圧、また、レーザー光のパワー密度等によって大きく影響を受ける。このプラズマが放出する原子の発光を用いて分析を行う LIPS 法では、アブレーションによって雰囲気ガス中に放出された原子がどのような励起過程を経て発光するかを、ある程度モデル的に理解しておく必要がある。そのモデルに基づいて、より分析に適した特性を持つプラズマを発生させるための条件設定が可能となる。このような観点から、分光分析のための「レーザープラズマ生成技術」という言葉が存在し得ると考えられる。これまで、レーザープラズマ分光分析法の応用に関して非常に多くの研究が行われてきたが、プラズマ発光のメカニズムに関しては十分に研究が進んでいなかった。筆者らはこの 10 年来、プラズマ発光のメカニズムに関する研究を継続して行い、衝撃波がプラズマ発光過程に重要な役割を果たしているとする「衝撃波モデル」を提案してきた。

4. レーザー誘起衝撃波プラズマ

エネルギーが数 J のパルスエネルギーを固体に集光し、減圧した雰囲気中に衝撃波を発生させる実験は Basov et al.(1967)によって始められ、その後いくつかの研究が行われた。しかし、数 mJ から数十 mJ の比較的低いエネルギーのレーザー光を用いた場合でも衝撃波が発生することや、衝撃波とプラズマの発光の間に密接な関係があることは知られていなかった。筆者らは減圧下でのプラズマの特性を調べ、プラズマ発光の先端の移動が Sedov(1959)や Taylor(1950)によって理論的に導かれた点爆発の衝撃波の式でよく説明できること、プラズマの温度は試料表面より数ミリ前方で高くなっていること、ガス圧が 1Torr よりさらに下がるとプラズマの全発光強度は急激に減少することなどから、衝撃波がプラズマの発光に関与していると考えた。その後、サンプリング法を使用した時間分解空間分布測定法を考案しレーザープラズマの発光の挙動を調べ、プラズマの発光が薄い層状構造を持って広がっていくこと、また、イオンの発光の立ち上がりは中性原子のそれに比べ遅れることを確認し、衝撃波管を用いた高速衝撃波で見られる現象と一致していることを明らかにした。衝撃波モデルのより直接的な証拠を得るために、衝撃波の直接的観測を He-Ne レーザーをプローブ光とする干渉法で行い、プラズマ発光の先端の位置と衝撃波の位置の関係を明らかにした。衝撃波モデルを支持するもう一つの事実は、レーザー照射する試料の前に細い針やワイヤーなどの障害物を置くと、プラズマの発光は通常の半球状から大きく変形されるが、その発光の形状は、一点から発生した衝撃波が、障害物によって変形されてできると予想される衝撃の形状にほぼ一致していることである。さらに、TEA CO₂ レーザー等を用いるとき、軟らかい試料ではプラズマが発生しない事実も衝撃波モデルを支持している。すなわち試料が軟らかいと、原子がアブレーションするとき、反作用が不十分となるため噴出する原子の速度が低下し、そのために衝撃波が発生できないと考えられる。しかし、その試料を薄くして金属板上に密着させると容易にプラズマが発生する。背後に硬い物体があることで十分な反作用が生まれ、高速での原子噴出が可能となり、衝撃波を誘起されると考えられる。これをサブターゲット効果と呼んでいる。この場合、サブターゲットである金属板はレーザー照射によって傷つけられることはなく、原子を前方に押し出す反作用板として作用する。

以上の様な事実に基づき我々は次のような衝撃波モデルを提案している。まず、レーザー照射に

よって径の小さな primary plasma が発生する。これはほぼレーザーのパルス時間の間続き、強い連続スペクトルを放出する。この primary plasma から原子は超高速で噴出し、雰囲気ガスと衝突を繰り返し、前方で原子の壁が形成される。この原子の壁がピストンのように作用し雰囲気ガスを圧縮して衝撃波を発生する。原子の壁の後方では、次々と高速でやってくる原子に押されて断熱圧縮が起こり、高温状態となり原子は励起・発光する。これが secondary plasma である。この secondary plasma の発光を分光分析に利用することができる。初期の状態では、原子の壁と衝撃波は重なっているが、時間が経過するにつれ原子は運動量を失い衝撃波から離れていく。このモデルの特徴は、試料から噴出する原子の運動エネルギーが熱エネルギーに転化して原子を励起するという考え方である。レーザープラズマ発光を説明するモデルとして、他に電子衝突モデルや、電子・イオン再結合モデル等があるが、これらは我々の実験結果をうまく説明できない。雰囲気ガス圧が大気圧であっても、基本的には衝撃波が関与したメカニズムによって原子は励起されると考えられ、それを支持する実験結果を得ている。また、最近他の研究者も、我々が提唱した衝撃波モデルを支持している。また、今回の土壌分析研究においても、この衝撃波モデルによる考え方を参考に研究が進められた。

5. レーザープラズマ分光法による土壌中の重金属類の分析

レーザー誘起プラズマ分光分析法は現在いろいろの分野で応用されている。しかし、世界中で発表される論文の大部分は、レーザーとしてパルス幅の短い(約 8ns)YAG レーザー (波長 1064nm) を使用している。一方、TEA CO₂ レーザー (パルス幅約 150ns、波長 10.6 μm) を使用した研究は非常に少ない。その理由は、YAG レーザーの価格は相対的に安価で、しかも非常にコンパクトで使用しやすいことが挙げられる。TEA CO₂ レーザーはマーキングのための産業用レーザーとしてのみ利用されているのが現状である。本研究課題であるレーザーを用いて土壌分析を行うにあたって、まずレーザーの選択がキーポイントとなった。今回の研究で YAG レーザーを選択するのではなく、TEA CO₂ レーザーを使用したことが成功への鍵となった。これまで世界中のいくつかの研究所で、YAG レーザーを用いた土壌分析の研究は行われている。しかし、その全てにおいて、土壌試料は高い圧力をかけペレット状に固めたものが用いられている。すなわち、YAG レーザーをそのまま粉体状の土壌に集光したのでは、土壌微粒子は飛び散ってしまい、分析に使える正常なプラズマは発生しない。これは YAG レーザーが短パルスであり、試料表面でのパワー密度が高い (~10⁹W/cm²) ことによる。また、パワー密度を下げるとプラズマ発生の閾値に到達できないというジレンマがある。ペレット状にして分析するのでは土壌のその場分析技術を実現できない。この理由から今回の研究において YAG レーザーは選択から除外された。一方、TEA CO₂ レーザーでは土壌試料に対するレーザー光の吸収率が高いため、パワー密度(10⁷W/cm²)が低いにもかかわらず容易にプラズマが発生する。試料の飛散も YAG レーザーの場合に比較すると少ない。さらに重要なことは、TEA CO₂ レーザーのパルス幅は長く、その分より長い時間にわたって高温のプラズマが維持できる。それによって土壌微粒子の熱解離が促進され、目的とする土壌中の重金属分析が可能になると考えられる。「土壌試料は、極めて特殊な粉体試料であり、ブロック状の固体分析とはその分析手法は異なる」という意識が本研究を進める上で重要であった。

以下、平成 16 年度および平成 17 年度に得られた本研究の主要な成果に関して触れておきたい。

平成 16 年度の基礎実験において、土壌に対するレーザープラズマ生成に関して土質の影響が大きいことが認められた。すなわち、砂と細かい粘土質粒子とでは、プラズマ発光効率はかなり差が

あることが分かった。これは上で述べたサブターゲット効果に関係している。珪砂のような場合は、土壤中の不純物である重金属は硬い砂粒の表面に付着している。レーザー照射に対して砂はサブターゲットとして働き、強い衝撃波を駆動し、その結果強いプラズマ発光が起こる。これに対して関東ロームのような非常に細かい微粒子の場合、十分な反作用がなく、強い衝撃波は発生できない。その結果、分析感度も珪砂の場合に比べ数十分の一以下であった。従って平成 16 年度はまず珪砂試料に焦点を絞り、レーザー照射エネルギー、レーザー集光度、それに雰囲気ガスなどに関する最適条件の検討が行われた。さらに、珪砂試料の場合でも、試料全体としての締固めも反作用を高めるために必要であることが明らかになった。そのため実験室では珪砂試料を小さなプラスチックシャーレに入れメッシュの蓋で試料が飛散しないように覆ってレーザー照射が行われた。その結果、珪砂試料に関し、Pb および Cr 等において環境基準値以下の分析が十分できることが確認された。当初描かれたその場分析法のコンセプトとして、土壤中に数メートルのボーリングを行い、その中にレーザー光を導きレーザープラズマ分析を行うことが考えられた。ボーリングした土壤表面を機械的に叩き締固め、メッシュ等で押さえながらレーザー照射することはそれほど困難なことではないであろう。また発光したプラズマ光を光ファイバーで地上まで導くことも可能である。研究では土壤中の水分の影響も検討され、20%程度の水分はそれほどプラズマ発光に影響しないことも明らかになった。これらのことを総合して、平成 16 年度に得られた結果より、土質が砂である場合に限り、ボーリング法を併用した直接レーザー照射法が適用可能であると結論された。

平成 17 年度においては、まず OMA を用いるスペクトル計測において時間分解法が採用されレーザープラズマが発する強いバックグランドスペクトルをできるだけ抑え、かつ目的元素のスペクトル線強度が相対的に高くなるような適正な時間領域でスペクトル測定が行われた。この方法は一般のレーザープラズマ分析で採用されているものであり、これ自体オリジナリティはないが、通常行われる YAG レーザーを用いる場合($\sim 1 \mu\text{s}$)に比較して、OMA のゲート開始時間をより遅らせる($\sim 10 \mu\text{s}$)方が効果的であることが分かった。これは YAG レーザーの場合に比較して、TEA CO₂ レーザーのパルス幅は長く、したがってプラズマの発光時間もより長時間続くためである。この時間分解法の採用によって珪砂試料における分析感度は数倍向上することが明らかになった。

平成 17 年度の最大の研究の最大の課題は、平成 16 年度の研究で成功できなかった粘土質性の細かい微粒子からなる土壤に対する分析方法の開発であった。具体的には関東ローム土を用いて基礎的な実験が行われた。本研究のターゲットとなっている重金属元素は、Pb, Cr, As, Hg であるが、分析手法を探る段階では、人体に対してより安全で扱いやすい Cu が分析対象元素として用いられた。Cu は CuSO₄ の水溶液として関東ローム土に混ぜ、いろいろの濃度の分析試料が作成された。上で述べたように関東ロームでは土粒子が非常に細かく、レーザー照射に対して反作用が不足していることが分かっていたので、まず、関東ローム土粒子を金属板に薄く塗りつけ、金属板をサブターゲットとして TEA CO₂ レーザーが照射された。しかしながらこの方法では目的元素の分析感度はあまり向上しないことが分かった。以前の我々の実験において、油等の有機物の分析の場合、それを金属板に薄く塗り、TEA CO₂ レーザー照射した場合は、物質はほぼ完全に原子状に解離し、プラズマは強い原子スペクトルを放出することが分かっている。このことから推測すると、土微粒子の場合は融点・沸点が高く、そのため土微粒子がレーザー照射によって金属表面から噴出しても、原子状への解離が十分進んでいないと判断できる。不純物としての重金属は土微粒子の内部に浸透していると考えられ、土微粒子が熱解離しない限り、重金属を気化させることはできない。そこで考え出されたのが、改良サブターゲット法である。これは、サブターゲットの金属表面に径・深さ共に数十ミクロン程度の細かい穴を沢山作りその中に分析する土微粒子を埋め込む方法である。小さな

穴に閉じ込められた土微粒子は、TEA CO₂ レーザー照射によって、その穴の中に閉じ込められたまま、吹き飛ばすことなしに高温のプラズマとなり原子状に解離して前方に噴出し発光する。この改良サブターゲット法の採用によって、本研究の目的はほぼ達成できた。すなわち、土質にかかわらず、土壌中の重金属分析が高感度でできることが確認された。不純物である土壌中の重金属は、細かい微粒子に優先的に付着する性質がある。土壌試料を改良サブターゲットに塗りつけた場合、より細かい微粒子が穴に入り、重金属が付着していない大きな砂粒は除外される。これによって、重金属の付着しやすい微粒子のみを選択的に取り出すこととなり、土壌試料に直接レーザー照射する方法に比べて、分析感度は著しく向上することが分かった。このサブターゲット法は YAG レーザーを用いたのでは実現しないことを念のために強調しておきたい。すなわち、YAG レーザーの場合は基板のサブターゲットもプラズマ化してしまい、分析試料のみを選択的にプラズマ化することはできないのである。また、YAG レーザーのパルス幅は短すぎ土粒子を十分熱解離させることができないと考えられる。

6. おわりに

これまで世界中で行われてきたレーザープラズマ分光分析の研究では、単に試料にレーザーを照射してスペクトルを収集し、検量線を引くといったものが多かった。しかし、今回のオンサイト土壌分析を目的として行われた研究においては、土壌粒子という特殊な対象に対するレーザープラズマ発生過程を物理的に十分考察しながら進められ、その結果、サブターゲット法という革新的な分析方法が開発された。実際にこの装置が完成され、世界中で土壌汚染のモニタリング技術として利用されていくことを望んでいる。この方法は土中の重金属分析のみでなく、リアルタイムでの道路表面の重金属汚染計測にも利用することができる。すなわち、車に TEA CO₂ レーザーを載せ、レーザーを道路表面に照射しながらプラズマを発生し、スペクトル分析することが可能である。道路表面は硬くそのまま TEA CO₂ レーザーを照射しても十分なプラズマ生成ができると想像される。アスファルトの道路の場合には、吸引装置を用いて道路表面の埃を吸い上げ、サブターゲットとなる金属表面に付着させて分析する方法も考えられる。屋内の有害な埃分析にも今回の分析法は有効に利用できる可能性がある。また、この分析手法は、環境汚染計測のためだけでなく、ナノサイズからミクロンサイズの一般の微粒子分析にも十分利用できる非常にユニークな技術であると評価できる。

- 禁無断転載 -

システム開発 17 - F 2

土壤環境汚染計測モニタリング機械システムの
開発に関するフィージビリティスタディ

報 告 書

- 要 旨 -

平成18年3月

作 成 財団法人機械システム振興協会
東京都港区三田一丁目4番28号
TEL 03-3454-1311

委託先名 財団法人 エンジニアリング振興協会
地下開発利用研究センター

住 所 東京都港区西新橋一丁目4番6号
TEL 03-3502-3671