

## 土壌または底質中の鉛と希土類を測定できる分析法の開発

加田平賢史<sup>1)</sup>、森脇洋<sup>2)</sup>、山崎秀夫<sup>3)</sup>

### Development of analysis for lead and rare earth elements in soil and sediments

Kenshi KATAHIRA<sup>1)</sup>, Hiroshi MORIWAKI<sup>2)</sup> and Hideo YAMAZAKI<sup>3)</sup>

#### Abstract

Method for extracting lead and rare earth elements in soil and sediments was examined. Aqua regia could extract rare earth elements (lanthanum, cerium and samarium) in soil and sediments, but could not extract lead inside particles of soil. Mixed acid of nitric acid, hydrofluoric acid and hydrogen peroxide solution could extract lead inside particles of soil, but had low recovery rates for rare earth elements. Because variations of concentrations of rare earth elements extracted by mixed acid were large, rare earth elements seemed not to be extracted stably without aqua regia. Sequential extraction method which combined mixed acid extraction with aqua regia extraction could extract rare earth elements and lead simultaneously, and their recovery rates were almost 100 %.

**Key words:** lead, rare earth elements, sequential extraction method, soil, sediment

#### I はじめに

産業活動や商業活動等の人為的活動に伴い、様々な物質が環境中に放出されている。その中でも、鉛は融点が低く、軟らかく加工しやすいこと、また水に溶けずに腐食にくいことから、古くから種々の用途に使用されており、例えば自動車利用による大気環境中への鉛の放出[1-3]や、さらには大気経路による外国からの鉛汚染[4]などが報告されている。一方、近年では先端産業分野において、蛍光材料、触媒、光学ガラス、セラミックス、磁石などの機能性材料に希土類が広く使われており[5]、環境中への放出が懸念される。

環境中に放出された汚染物質は、周辺または遠方に運ばれて降下する。陸圏に降下した場合には、汚染物質は土壌に保持され、長期にわたる汚染となる。水圏に降下した場合は、汚染物質が再度移動する可能性もあるが、最終的には底質(堆積物)に保持される。そのため、土壌や底質には、過去から現在までの様々な発生源から負荷された汚染物質が蓄積されていると考えられる。

そこで本研究では、環境中への鉛および希土類の放出状況を把握することを目的として、土壌または底質試

料を対象とし、鉛と希土類を抽出できる分析法の開発を目指した。

環境試料中の希土類元素の分析法としては、大気中に浮遊している 2.5 μm 以下の粒子 (PM2.5) 中の構成成分を求めるために、環境省ではフッ化水素酸を用いた分解法を推奨[6]している。同法では鉛と希土類を同時に分析しており、土壌や底質試料中の鉛と希土類の分析に適用できる可能性がある。また、プリント基板からの希土類の抽出に王水が用いられている例[7]があることから、土壌、底質試料中の希土類を王水により抽出できる可能性が示唆される。ただしタンタルやモリブデン、タングステンは王水では抽出できておらず[7]、また金属元素と希土類元素との化学的性質の差は大きい[8]ため、王水で鉛が抽出できるかを確認する必要がある。

土壌や底質試料中の鉛と希土類をともに抽出できる手法は確立されていないため、本研究では上記の王水を用いた分析法やフッ化水素酸を用いた分析法が土壌と底質試料に適用可能かを確かめるとともに、両分析法を組み合わせた逐次抽出法を提案し、その有効性について検討した。希土類としては、PM2.5 の分析でも対象

1) 大阪市立環境科学研究センター  
〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34  
Osaka City Research Center of Environmental Science, 8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

2) 信州大学繊維学部応用生物科学科  
〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1  
Department of Applied Biology, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda 386-8567, Japan

3) 近畿大学理工学部生命科学科  
〒577-8502 東大阪市小若江 3-4-1  
Department of Life Science, School of Science and Engineering, Kindai University, Higashiosaka 577-8502, Japan

となっているランタン(La)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)を対象とした。

## II 分析方法

### 1) 試料

独立行政法人産業技術総合研究所が提供する火成岩である JG-1 と、アメリカ国立標準技術研究所(National Institute of Standards & Technology)が提供する無機物質分析用の海底堆積物である SRM2702 を分析に供した。それぞれの標準試料中の鉛(Pb)と希土類の認証値を表 1 に示す。なお、SRM2702 中のサマリウムの認証値は公表されていない。

### 2) 王水抽出法

標準試料 0.5 g に硝酸(有害金属測定用)2.5 mL、塩酸(有害金属測定用)7.5 mL を加え、表 2 に示す条件でマイクロウェーブサンプル分解装置(パーキンエルマージャパン製 MDS-2000)を作動させた。その後テフロンピーカーに移し入れ、ホットプレート上で加熱した。液量が少なくなったら 10 mL にメスアップし、上澄み液を ICP 質量分析計(ICP-MS、サーモフィッシャーサイエンティフィック製 X シリーズ II)で鉛、ランタン、セリウム、サマリウムを測定した。ICP-MS の測定条件は、高周波出力: 1.4 kW、プラズマガス流量: Ar 13.0 L/min、補助ガス流量: Ar 0.8 L/min、キャリアーガス流量: Ar 1.0 L/min、ペリスタルティックポンプ回転速度: 15 rpm、測定数: 3 points/peak、積分時間: 0.3 sec/point である。

### 3) 混酸分解法

PM2.5 の分解法[6]を適用した。標準試料 0.5 g に硝酸 5 mL、フッ化水素酸(超微量分析用)2 mL、過酸化水素水(特級)1 mL を加え、表 2 に示す動作条件でマイクロウェーブサンプル分解装置を作動させた。その後テフロンピーカーに移し入れ、ホットプレート上で加熱した。液量が少なくなったら 10 mL にメスアップし、上澄み液を ICP-MS で鉛、ランタン、セリウム、サマリウムを測定した。

### 4) 逐次抽出法

王水抽出の後に混酸分解を行う手法である。標準試料 0.5 g に硝酸 2.5 mL、塩酸 7.5 mL を加え、表 2 に示す動作条件でマイクロウェーブサンプル分解装置を作動させた。その後テフロンピーカーに移し入れ、ホットプレート上で加熱した。液量が少なくな

くなったら 10 mL にメスアップし検液 R を得た。分析のフロー図を図 1 に示す。検液 F と R について ICP-MS で鉛、ランタン、セリウム、サマリウムを測定した。

## III 結果と考察

### 1) 回収率

#### (1) 王水抽出法

標準試料に王水抽出法を適用した結果を表 3 に示す。表より、王水抽出法ではランタン、セリウム、サマリウムを抽出できたが、鉛については JG-1 で回収率が平均 12%と低かった。

#### (2) 混酸分解法

標準試料に混酸分解法を適用した結果を表 4 に示す。表より、王水抽出法では JG-1 での鉛の回収率が低かったが、混酸分解法では回収率が JG-1 で平均 89%、SRM2702 で平均 93%と高く、鉛を抽出できていた。

しかし、ランタン、セリウム、サマリウムの回収率が低く、最大でも 50%であった。また SRM2702 では、実験によっては濃度が 10 倍以上も異なる場合が見られており、混酸分解法ではランタン、セリウム、サマリウムを安定して抽出することができないことがわかった。希土類を抽出するには王水を用いる必要があると考えられた。

表1 本研究で用いた標準試料の認証値

標準試料	認証値 (mg/kg)			
	Pb	La	Ce	Sm
JG-1	25.4	22.4	45.8	4.62
SRM2702	132.8	73.5	123.4	-

表2 マイクロウェーブサンプル分解装置の作動条件

処理時間(分)	2	1	6	6	10	3
出力(W)	250	0	250	400	650	400

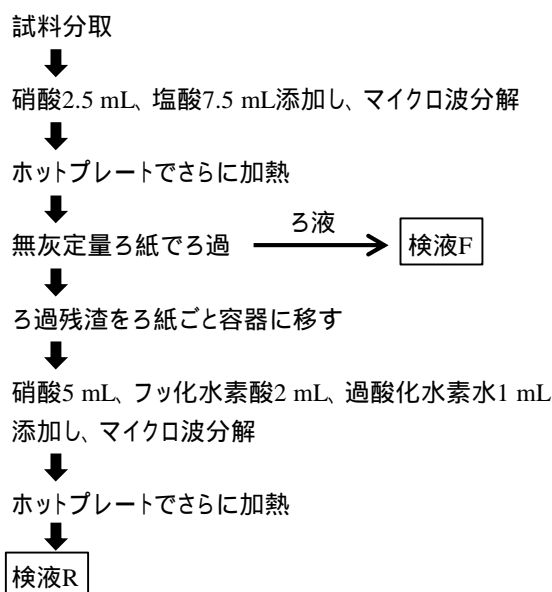


図1 逐次抽出法のフロー図

表3 王水抽出法による測定値と回収率

JG-1(火成岩)								
	Pb		La		Ce		Sm	
	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
認証値	25.4	-	22.4	-	45.8	-	4.62	-
実験1	2.46	9.7	16.9	75	35.6	78	3.98	86
実験2	2.70	11	19.5	87	40.9	89	4.27	92
実験3	4.12	16	18.4	82	39.0	85	4.36	94
実験4	3.83	15	19.8	88	42.0	92	4.44	96
実験5	1.74	6.9	20.9	93	43.8	96	4.72	102
平均	2.97	12	19.1	85	40.3	88	4.35	94
標準偏差	0.99	3.9	1.5	6.7	3.1	6.8	0.27	5.8

SRM2702(Inorganics in marine sediment)								
	Pb		La		Ce		Sm	
	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
認証値	132.8	-	73.5	-	123.4	-	-	-
実験1	115	86	72.9	99	124	101	9.32	-
実験2	117	88	67.6	92	113	92	9.35	-
実験3	108	81	74.4	101	126	102	8.65	-
実験4	112	84	69.1	94	116	94	8.62	-
実験5	115	86	73.1	99	122	99	8.90	-
平均	113	85	71.4	97	120	98	8.97	-
標準偏差	3.4	2.6	2.9	3.9	5.8	4.7	0.35	-

\* 濃度の単位はmg/kg、回収率は認証値に対する濃度の割合で単位は%

表4 混酸分解法による測定値と回収率

JG-1(火成岩)								
	Pb		La		Ce		Sm	
	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
認証値	25.4	-	22.4	-	45.8	-	4.62	-
実験1	23.5	93	1.01	4.5	15.2	33	0.422	9.1
実験2	21.7	86	2.83	13	16.7	37	0.598	13
実験3	21.5	85	1.14	5.1	13.0	28	0.411	8.9
実験4	24.0	95	1.10	4.9	22.9	50	0.475	10
実験5	21.9	86	3.26	15	12.5	27	0.578	13
平均	22.5	89	1.87	8.3	16.1	35	0.497	11
標準偏差	1.2	4.5	1.1	4.8	4.2	9.1	0.087	1.9

SRM2702(Inorganics in marine sediment)								
	Pb		La		Ce		Sm	
	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
認証値	132.8	-	73.5	-	123.4	-	-	-
実験1	135	102	6.31	8.6	56.6	46	2.49	-
実験2	123	93	0.573	0.78	4.32	3.5	0.286	-
実験3	122	92	0.605	0.82	4.84	3.9	0.296	-
実験4	118	89	3.35	4.6	22.9	19	1.52	-
実験5	121	91	0.290	0.39	1.54	1.2	0.148	-
平均	124	93	2.23	3.0	18.0	15	0.948	-
標準偏差	6.5	4.9	2.6	3.5	23	19	1.0	-

\* 濃度の単位はmg/kg、回収率は認証値に対する濃度の割合で単位は%

表5 逐次抽出法による測定値と回収率

		JG-1(火成岩)							
		Pb		La		Ce		Sm	
		濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
認証値		25.4	-	22.4	-	45.8	-	4.62	-
実験1	検液F	3.42	13	16.2	72	29.0	63	3.91	85
	検液R	23.4	92	0.152	0.68	1.03	2.2	0.0771	1.7
実験2	検液F	3.58	14	22.5	100	41.2	90	4.84	105
	検液R	21.9	86	0.148	0.66	0.387	0.85	0.0376	0.81
実験3	検液F	3.38	13	22.4	100	40.3	88	4.94	107
	検液R	22.2	88	0.065	0.29	0.215	0.47	0.0255	0.55
実験4	検液F	3.30	13	24.3	109	43.0	94	4.89	106
	検液R	22.8	90	0.070	0.31	0.259	0.57	0.0341	0.74
実験5	検液F	3.65	14	23.9	107	42.9	94	5.21	113
	検液R	22.6	89	0.126	0.56	0.418	0.91	0.0304	0.66
平均	検液F	3.47	14	21.9	98	39.3	86	4.76	103
	検液R	22.6	89	0.112	0.50	0.462	1.0	0.0409	0.89
標準偏差	検液F	0.13	0.50	2.9	13	5.2	11	0.44	9.6
	検液R	0.53	2.1	0.038	0.17	0.29	0.64	0.019	0.40

		SRM2702(Inorganics in marine sediment)							
		Pb		La		Ce		Sm	
		濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
認証値		132.8	-	73.5	-	123.4	-	-	-
実験1	検液F	123	93	85.0	116	138	112	12.5	-
	検液R	5.54	4.2	2.11	2.9	2.65	2.1	0.350	-
実験2	検液F	70.6	53	49.4	67	79.7	65	7.28	-
	検液R	42.7	32	1.08	1.5	6.87	5.6	0.425	-
実験3	検液F	97.2	73	66.6	91	109	88	8.79	-
	検液R	22.5	17	0.226	0.31	5.11	4.1	0.113	-
実験4	検液F	113	85	76.8	105	126	102	10.2	-
	検液R	7.52	5.7	7.35	10	9.62	7.8	0.646	-
実験5	検液F	111	83	77.2	105	128	103	10.1	-
	検液R	8.52	6.4	1.75	2.4	6.15	5.0	0.322	-
平均	検液F	103	78	71.0	97	116	94	9.77	-
	検液R	17.4	13	2.50	3.4	6.08	4.9	0.371	-
標準偏差	検液F	18	14	12	17	20	17	1.7	-
	検液R	14	11	2.5	3.4	2.3	1.8	0.17	-

\*濃度の単位はmg/kg、回収率は認証値に対する濃度の割合で単位は%

### (3) 逐次抽出法

標準試料に逐次抽出法を適用した結果を表5に示す。なお、ブランク試験を行い、ろ紙を分解することによる鉛と希土類の濃度増加がないことを確認した。表より、検液FとRの回収率を合計すると鉛、希土類ともに100%に近くなり、十分抽出できていることがわかる。なおSRM2702の実験2の検液Fではランタンとセリウムの回収率が他の実験に比べて低くなっているが、原因は不明である。

特にJG-1では、王水抽出による検液Fでは鉛の回収率が14%と低いが、その後の混酸分解による検液Rでは89%となっており、試料中に残存する鉛を抽出で

きていた。また、ランタン、セリウム、サマリウムは混酸分解による検液Rでは0.50~4.9%と低い回収率であるが、その前段階の王水抽出による検液Fで86~103%の回収率が得られており、十分抽出できていた。以上のことから、鉛とランタン、セリウム、サマリウムを同時に抽出するには、逐次抽出法が有効であることがわかった。

### 2) JG-1の鉛の回収率について

SRM2702の鉛については、王水抽出法、混酸分解法ともに90%程度の高い回収率が得られており、両分析法で鉛を抽出できることがわかった。しかしJG-1の鉛については、混酸分解法では89%と高い回収率が得ら

れたのに対し、王水抽出法では回収率が 12 %と低かった。両分析法の違いは、混酸分解法では試料の粒子も分解できる点である。そのため、JG-1 では粒子内部にも鉛が多く存在しており、王水抽出法では抽出されなかったが、混酸分解法では粒子が分解され内部の鉛が抽出されたと推測される。これは、SRM2702 に逐次抽出法を行った結果において、王水抽出による検液 F では 78 %と王水抽出法の 85 %とほぼ同じ高い回収率が得られているが、その後の混酸分解による検液 R ではさらに 13 %の回収率が得られていることから、試料の粒子内部の鉛が抽出されていると考えられる。

### 3) SRM2702 中のサマリウム濃度の推定

SRM2702 中のサマリウム濃度は、認証値が公表されていない。そのため、本研究では SRM2702 中のサマリウム濃度を測定したが、回収率は求められなかった。5 回の実験による SRM2702 のサマリウムの抽出合計濃度を平均すると、10.1 mg/kg であった。

逐次抽出法を行った結果では、ランタン、セリウムについてはほぼ 100 %に近い回収率が得られており、また JG-1 ではサマリウムも 100 %に近い回収率であった。希土類元素は互いに化学的性質がよく似ている[8]ことから、SRM2702 に逐次抽出法を行った結果は、100 %に近い回収率が得られている可能性がある。

なお地殻存在度[9]は、ランタンが 22 mg/kg、セリウムが 43 mg/kg、サマリウムが 4.0 mg/kg であり、元素の存在比率を求めると、ランタン/サマリウム比は 5.5、セリウム/サマリウム比は 10.75 となる。今回分析に用いた SRM2702 は海底堆積物であり、地殻存在度とは比較できないが、仮に元素の比率が同じだと仮定して SRM2702 中のランタン、セリウムの認証値からサマリウム濃度を算定すると、ランタン/サマリウム比 5.5 では 13.4 mg/kg、セリウム/サマリウム比 10.75 では 11.5 mg/kg となり、本研究での推測値 10.1 mg/kg とはそれほど大きな差にならない。これはあくまで推測にすぎないため、今後サマリウムの認証値が公表され、本研究でのサマリウム濃度の推定の妥当性が検証できることを期待する。

## IV おわりに

本研究では、鉛に加え希土類であるランタン、セリウム、サマリウムを同時に分析できる手法を検討した。その結果、希土類は王水分解法により抽出が可能であったが、同時に鉛を抽出するには本研究で提案する逐次抽出法を行う必要があることがわかった。逐次抽出法において、ろ紙を分解することによる鉛と希土類の濃度増加は認められなかった。今回は鉛とランタン、セリウム、サマリウムのみを対象としたが、今後はその他の金属についても検討を行い、手法に適宜修正を加えることで、環境中

への汚染物質の放出状況を網羅的に把握できる分析法の開発を進めていきたい。

またこの逐次抽出法では、試料の粒子内部に存在する鉛は検液 F では抽出されず、次段階の検液 R 中に回収される。環境中に放出された人為活動由来の鉛は土壌や底質の粒子内部には取り込まれないため、検液 R で抽出される鉛は自然由来の鉛である可能性が考えられる。今後、鉛の由来を推定できる鉛同位体比分析[10]を行ってこの仮説の妥当性を検討する等により、新たな研究の進展が期待される。

**謝辞** 本研究は、JSPS 科研費 JP24310014 の助成を受けて行いました。

## 参考文献

- 1) Martin Novak, Simon Emmanuel, Melanie A. Vile, Yigal Erel, Alain Veron, Tomas Paces, et al. Origin of Lead in Eight Central European Peat Bogs Determined from Isotope Ratios, Strengths, and Operation Times of Regional Pollution Sources. *Environmental Science & Technology* 2003; **37**(3): 437-445.
- 2) W. Shoty, D. Weiss, M. Heisterkamp, A. K. Cheburkin, P. G. Appleby, F. C. Adams. New Peat Bog Record of Atmospheric Lead Pollution in Switzerland: Pb Concentrations, Enrichment Factors, Isotopic Composition, and Organolead Species. *Environmental Science & Technology* 2002; **36**: 3893-3900.
- 3) Aberg G, Stray H, Pacyna J M, Skjelkvale B L. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment* 1999; **33**(20): 3335-3344.
- 4) Yigal Erel, Tamar Axelrod, Alain Veron, Yitzak Mahrer, Petros Katsafados, Uri Dayan. Transboundary Atmospheric Lead Pollution. *Environmental Science & Technology* 2002; **36**(15): 3230-3233.
- 5) 高橋徹, 富田恵一, 作田庸一, 高野明富. 廃蛍光管からの希土類元素の分離回収 (第 1 報). 北海道立工業試験場報告 1994; **293**: 7-13.
- 6) 環境省. 無機元素測定法. 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル 2012.
- 7) 林正男, 日下部正和, 中野忠, 岩崎英二, 宇都宮彬. プリント基板中の金属及び臭素含有量分析のための試料分解法. 日本環境衛生センター所報 2010; **37**: 63-70.
- 8) 足立吟也編著. 希土類の科学. (株)化学同人; 1999. 184-202.
- 9) 足立吟也編著. 希土類の科学. (株)化学同人; 1999. 22-33.

- 10) 加田平賢史, 森脇洋, 山本攻, 鶴保謙四郎, 新矢将尚. ICP-MS を用いた土壤中鉛の同位体比分析における最適な分析条件の検討. 生活衛生 2005; **49**(5): 297-304.