

分析化学総説

誘導結合プラズマ質量分析法による土壌分析

山崎 慎一*

Soil analyses by ICP-MS (Review)

Shin-ichi YAMASAKI*

*Laboratory of Soil Science, Faculty of Agricultural, Tohoku University, 1-1, Tsutsumidori-Amamiyamachi, Aoba-ku, Sendai 981-8555

(Received 22 November 1999)

Soil analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are reviewed. The first half of the paper is devoted to the development of techniques applicable to soil analyses, where diverse analytical parameters are carefully evaluated. However, the choice of soil samples is somewhat arbitrary, and only a limited number of samples (mostly reference materials) are examined. In the second half, efforts are mostly concentrated on the introduction of reports, where a large number of samples and/or very precious samples have been analyzed. Although the analytical techniques used in these reports are not necessarily novel, valuable information concerning such topics as background levels of elements in soils, chemical forms of elements in soils and behavior of elements in soil ecosystems and the environment can be obtained. The major topics discussed are total elemental analysis, analysis of radionuclides with long half-lives, speciation, leaching techniques, and isotope ratio measurements.

Keywords : inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); total analysis; radionuclides; speciation; leaching techniques; isotope ratio measurement.

1 はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) に関する最初の報告がなされたのは、もう 20 年近くも前の 1980 年のことである。当初はさほどの反応は見られなかったものの、1983 年に市販の装置が登場してからは各方面で大きな関心を集め、10 年後の 1993 年末には本分析法に関する刊行物の総数は既に 900 編を超えている。その後も本法に対する関心は急速に深まり、現時点での論文数は 3500 にも達している。その推移を Fig. 1 に示す。また、装置、特に四重極型装置は価格的にもさほど高価ではなくなり、これまでに世界中で 1000 台を超える装置が販売されており、日本国内だけでも 400 台程度の装置が稼働しているものと考えられる。

これに対し、本分析法の土壌試料への応用例はごく限られており、特に最初 10 年間はその傾向が顕著である^{1)~11)}。

その概略を Table 1 に取りまとめて示す。これは土壌学の諸分野において分析化学の果たす役割は必ずしも大きくはなく、従来から新しい分析法への関心が高くはなかったことを反映しているものである。加えて、当時は装置がまだ極めて高価であったことも大きく影響しているものと考えられる。

しかし、土壌学の分野においても、分析を必要とする試料数並びに元素数は増加の一途をたどりつつある。更に精度、検出限界などもより高度なものが要求されるようになってきている。これらの要請にこたえるためには分析の高効率化、高精度化、高感度化は時代の趨勢であり、高感度でかつ多元素同時分析機能を有する本分析法は、今後は急速に普及するものと予想される。

ICP-MS を用いた土壌試料の報告例は、その内容から ① 分析手法の開発に重点を置いたものと、② 得られた分析結果の土壌学的あるいは環境科学的な立場からの解釈に重点を置いたものに分かれる。① は本誌の読者の大部分にとってはより興味の深い分野であるとは考えられるが、そ

* 東北大学農学部: 981-8555 宮城県仙台市青葉区堤通雨宮町 1-1

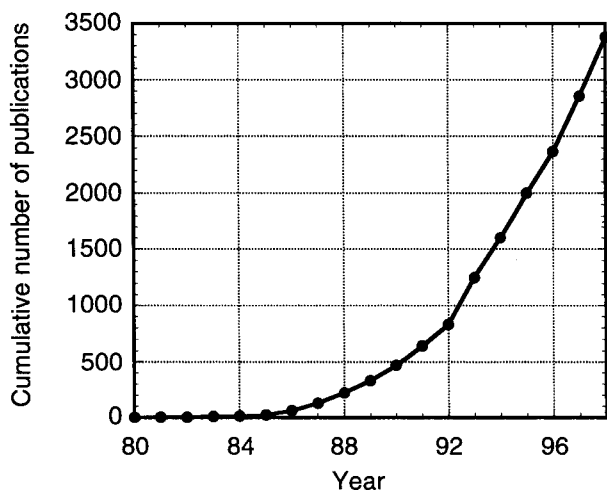


Fig. 1 Rate of growth of publications, 1980 through 1998

の内容は分析法の開発に際して数多くの異なる性状の試料を検討対象として取り上げた中の一つに、土壌試料（多くの場合標準試料）が含まれているに過ぎない場合が大部分を占めている。当然、土壌学的な立場から見た場合には不満や疑問が残ることが少なくない。②の報告では、確立された分析法を用いて比較的多数の試料や、希少な試料中の各種元素の濃度や存在形態を明らかにしようとするものが多く、分析化学的立場から見るとやや疑問があったり、あまり興味深い内容ではない場合も少なくない。

本総説を草するに当たっては、著者の専門である土壌学の立場から見た②の内容をより重点的に紹介することとした。また、ここでは主として1996年～1998年の間にChemical Abstractsに掲載されている報文、成書等を対象にとりまとめを行った。

2 土壌分析への応用例

2.1 成書及び総説

まだ土壌のみを対象とした本分析法に関する単行本は刊行されていない。しかし、質量分析法の土壌試料への分析への応用に関する成書の一章として、高分解能 ICP-MS をも含めての原理から応用に至るまでの幅広い解説・紹介を行ったもの¹²⁾、農学分野での応用を ICP 発光分析法 (ICP-AES) と合わせて紹介したものがある¹³⁾。総説類としては、土壌中のホウ素（ホウ素は植物の生育に必須な微量元素であり農学上重要な元素の一つである）のみを対象として取り上げた総説¹⁴⁾、環境汚染及び規制に関連しての分析に関する総説¹⁵⁾、資源探査に関連した微量元素の分析法の展望¹⁶⁾、金及び白金族元素を対象としたもの¹⁷⁾、汚染土壌中の金属元素の迅速な特徴付けについて¹⁸⁾、環境試料を含めた各種試料の質量分析法に関するもの¹⁹⁾、土壌を含む各種環境試料の長半減期放射性元素を対象にした総説²⁰⁾²¹⁾、放

Table 1 Applications of ICP-MS to soil analysis

Reference	Samples, Techniques, and Elements
1	Seven Chinese reference soils, laser ablation, 30 elements.
2	Plants and soil, tracer technique, ¹⁰ B.
3	Molten borax or pressed polyethylene disk, laser ablation, 41 elements.
4	30 soil samples, feasibility test of laser ablation, As, Ba, Cr, Pb.
5	Soil colloids, chemical and mineralogical properties of soil particles up to 0.5 μm.
6	Review in general.
7	Soil leachates, combined with chromatography, Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, La.
8	Plants and soil, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sr.
9	Reference soils, HF-HClO ₄ digestion, comparison with photon activation analysis, 42 elements.
10	Various soils, HF-HClO ₄ digestion, comparison with ICP-AES, Na, Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb.
11	Various soils and standard reference materials, HF-HClO ₄ digestion, 47 trace and ultra-trace elements.

射性核種の土壌-植物系における挙動に関する総説がある²²⁾。

2.2 分析法の開発

2.2.1 全分析法 全分析を目的とした土壌試料の分解（溶解法）としては大きく酸分解法と融解法があり、特にフッ化水素酸を用いる酸分解法は広く採用されている。しかし、分解の効率化と分解過程での元素の損失と汚染の防止を目的とした、密閉容器中でのマイクロ波を用いた試料処理法が急速に普及し始めている。

Wu らは、標準物質を用いてマイクロ波加熱法での硝酸、フッ化水素酸、過酸化水素水、ホウ酸分解法の検討を行っている。テフロン PFA 密閉容器中で 0.25 g の試料を硝酸 5 ml、フッ化水素酸 1.5 ml、過酸化水素水 2 ml で加熱分解し、次いで 12 ml の 5% ホウ酸溶液で二段階目の分解を行った。分解液は 2000 倍に希釈して Al, Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn の 25 元素の分析を行っている。回収率は多くの元素で 90～110%、相対標準偏差 (RSD) は 5% 以内であった。Hg の分析には不適当であること、Be と Se の分析には感度不足であることが判明した²³⁾。

上記の方法に対して、試料をスラリー化して電気加熱気化法との組み合わせで、分解過程を省略しようとする興味深い試みがある。Chen らは、超音波でスラリー化した土壌試料を用いた電気加熱気化/同位体希釈による Cd, Hg, Pb の分析を試みている。電気加熱気化に際しては Pd が修飾剤として用いられた。本法を NIST SRM 2711 (モン

タナ土壌)に応用し、認証値とよく一致することが示された。更に、実試料にも応用し、標準添加法で得られた値とよく一致することが明らかとなった。繰り返し精度は5%以下、正確さは2%以内であった。検出限界はCd, Hg, Pbでそれぞれ4~24, 2~19, 5~76 $\mu\text{g kg}^{-1}$ であった²⁴⁾。

上記の報告は、ICP-MSの持つ多元素同時分析能力を活用して、なるべく多くの元素を分析することを目標に開発されたものである。これに対し以下に紹介するのは、ある特定の元素、あるいは元素群に的を絞って、手法の開発を行ったものである。

Zhangらは、密閉テフロン容器中でマイクロ波加熱法により試料の分解を行い、希土類元素の分析を試みている²⁵⁾。一方これに対してLiuらは、メタホウ酸リチウム融解法によって迅速かつ完全な試料分解を行い、土壌中の希土類元素の分析を試みている。濃縮あるいは分離等の前処理を行っていないが、標準試料の認証値とは良い一致を示し、RSDは0.8~4.8%であった²⁶⁾。

Hallらは、連続フロー型水素化物発生装置との組み合わせで、Bi, Sb, Se, Teの分析法の開発を試みている。なお、Ge, Sn, Pbは水素化物の生成が実験条件下では(HCl 2~4 mol/l)見られなかったため対象から除外した。As(V)及びSe(IV)によるTeへの大きな干渉が認められたが、KI及びアスコルビン酸の添加でそれぞれAs(III)及びSe(0)に還元することで回避可能であった。上記元素間での相互干渉も認められたが、地球化学的試料(岩石、底質、土壌、生物試料)中でのこれら元素の存在割合から考えると、事実上干渉は無視できるものと考えられた²⁷⁾。

Bernhardらは、試料を加湿酸素気流中で1100℃で加水熱分解することでハロゲン元素(I, Br, Cl, F)を分離し、回収後ICP-MS及びイオンクロマトグラフ法で分析している²⁸⁾。

2・2・2 放射性元素の分析 ICP-MSの土壌分析への興味深い応用例の一つとして、長寿命放射性核種の分析がある。従来は専ら放射化学的手法によって行われていたが、ICP-MSの感度の上昇に伴って本法のほうが感度、迅速性に優れていることが明らかとなり²⁹⁾、急速に普及しつつある。

Tagamiらは、ICP-MSによる土壌及び降下物(湿性及び乾性)中の⁹⁹Tcの分析法の検討を行っている。本研究の背景を放射性元素分析に不案内な読者のために以下に簡単に解説する。

Tcはその同位体がすべて放射性である。中でも半減期が最も長い(21万年)核種の⁹⁹Tcは、²³⁵Uや²³⁹Puからの核分裂収率が約6%と高いことから、原子力の平和利用に伴って環境中に放出される可能性がある。また、過去の大気圏内核実験起源であるフォールアウト⁹⁹Tcの土壌中

の濃度レベルを調べることににより、この核種の環境における挙動について検討を加えることができる。その測定については、これまで放射能測定法が用いられてきた。しかし、⁹⁹Tcが純 β 線放出核種であること、1~2週間程度の長時間測定が必要であること、以下に述べるように放射能測定の妨害にならない適切なトレーサーがなかったことなどから、ほとんど測定データが得られていないのが現状である。一般に、トレーサーにはこれまで、^{99m}Tcや同族のRe等が用いられてきた。しかし、^{99m}Tcは半減期が6時間と短いため、複雑な分離が必要であるのにもかかわらず分析時間の点で制約が大きかった。また、Reは同族ではあるが、Tcを完全にトレースできるという保証も得られていない。これに対し、質量数分析であれば、質量数が異なる適当な半減期のトレーサーである^{95m}Tc(半減期61日)の利用が可能となる。ICP-MSによる⁹⁹Tcの測定のポイントは、①極低レベルの⁹⁹TcをICP-MSの感度を低下させない程度の総元素濃度内の少量の溶液に、分離・濃縮すること、② $m/z=99$ に安定同位体を持つRuを完全に除去することの2点である。

得られた結果の概略は以下のとおりである。市販の^{95m}Tc溶液には⁹⁹Tcが多量に含まれていたことから、トレーサーに使えないことが判明した。そこで、1か月程度エイジングした土壌試料を並行して分析することにより、⁹⁹Tcの回収率を求めた。分析方法は以下のとおりである。土壌を450℃で灰化後、Tcを共存多量元素から分離するために1000℃で加熱、Tcを土壌から揮散させ、溶液中に捕集する。本操作ではほぼ一定した回収率が得られ、総元素濃度も低くすることができる。次に、溶媒抽出により質量数99に安定同位体を持つRuをTcと分離、Tcを水溶液中に濃縮する。次いでICP-MSによる測定に移る。約10分間の測定で、検出下限値は0.05 ppt(0.03 mBq/mlに相当)が得られた³⁰⁾。

なお、⁹⁹Tcに関してはHPLCを用いた武藤らの報告³¹⁾、高分解能ICP-MSを用いての分析例などもある³²⁾。

一方、Hollenbackらは半減期のやや短い²³⁰Th、²³⁴U、²³⁹Pu、²⁴⁰Puを対象に手法の開発を試みている。試料を融解した後オンラインでフローインジェクション法(FI)による固相抽出を行い、マトリックス成分からの分離と感度不足を補うための濃縮を行っている。このFI/ICP-MS方式によって検出限界は20倍改善され、従来の放射化学的方法より迅速、省力でかつ廃棄物の量も少ないことが示された。また放射化学的方法では不可能であった²³⁹Puと²⁴⁰Puの区別も可能であった³³⁾。

2・2・3 スペシエーション 上記の全分析で得られるいわゆる全含量は、土壌の基本的諸性質を表す基礎情報として不可欠ではあるが、この情報だけでは土壌-植物系を中心とした環境中での挙動を理解することが困難な場合が

少なくない。これらの問題解決のためには、全含量に加えて存在形態別分析あるいは化学種ごとの分析、すなわちスペシエーションが必要となる。

分析化学的な立場から見た場合には、この化学種の分析はまず化学種の違いをなんらかの分離手段（代表的な例は各種クロマトグラフ法）を用いて分別し、次いでそれぞれの画分中に含まれる元素を元素検出能力を持つ各種手法で定量する複合分析法（hyphenated techniques）ということになる。もちろん、後者の元素検出の過程は原子吸光法を初めとする数多くの方法が利用可能であるが、ICP-MSはその持つ多元素同時分析能力と超高感度である点から極めて有利である。特に低濃度でかつ試料量も限られている土壌抽出液や土壌溶液の微量分析には、専ら ICP-MS との組み合わせが用いられている。

一方、土壌学的な立場から見た場合のスペシエーションは多くの場合存在形態別分析であり、厳密には化学種の分析とは言えないことが多い。広く用いられている方法は各種の異なる試薬を用いて抽出を行い、その抽出法でもって土壌中の存在形態を定義する、いわゆる操作主義的に定義されたスペシエーション（operationally defined speciation）ということになる。

土壌学の分野においては、この各種抽出試薬には伝統的に比較的高濃度の塩類溶液が用いられており、また分析対象元素ごとに抽出剤が異なることも少なくない。これらの諸点は、最終的な濃度の測定を ICP-MS で行おうとするときには種々の障害となる。

その対応策としては大きく、① 抽出液中の分析対象元素をマトリックス成分から分離するための前処理法を開発する、② ICP-MS で分析することを前提に、目的に適した抽出方法を開発する、の二つの方式がある。しかし②のアプローチは従来の方式によるデータとの整合性が問題となり、現時点では①の方式が主流となっている。

Hils らは、クロマトグラフによる分離との組み合わせでオンラインで森林土壌の土壌溶液中の Al のスペシエーションを行っている。無機の Al 種は陽イオン交換樹脂に保持されるが、有機物と錯結合した Al 種はカラムを通過する。Al のヒドロキシポリマーはイオン交換過程の前にポリカテコールバイオレットを加えることで溶離が可能となった。有機錯体の分子量はサイズ排除クロマトグラフィー/ICP-MS で分別した。無機 Al、特にヒドロキシアルミニウムポリマーの濃度は非常に低く、植物への毒性は考えられなかった³⁴⁾。

Woller らは、陰イオン交換マイクロボアカラムとマイクロコンセントリックネブライザーを用いて、As(III)、As(V)、Se(IV)、Se(VI) の分析法の開発を行い、天然水と汚染土壌の溶脱液の分析への応用を試みている。水試料では ^{75}As に対する $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ の妨害は認められなかった。As

及び Se 種の検出限界はそれぞれ 1 及び 4 ng/ml であった³⁵⁾。

同様に Thomas らは、土壌及び底質中の As のスペシエーションを、マイクロ波加熱抽出した後 HPLC/ICP-MS で検討している。抽出はリン酸で行い、陰イオン交換カラムでメタノールを添加したリン酸緩衝液を用いて分離した。回収率は 60～80% で、検出限界は各化学種とも 1～2 mg/kg であった。土壌では As(V) のみが見いだされたが、汚染された河川の底質では As(III) が主要な化学種であった。標準試料を用いて As(III)、As(V)、ジメチルアルシン酸及びモノメチルアルソン酸の 4 化学種を定量し、その合計量と全 As 含量との比較を行った³⁶⁾。

同じく HPLC との組み合わせによるヒ素のスペシエーションで、感度不足を補う目的で Goessler らは高圧ネブライザーを用いている。ng/ml レベルでの分析が可能であった³⁷⁾。

一方、Ulrich は、Sb(III)、Sb(V)、トリメチル酸化アンチモンの分離のための検討をイオンクロマトグラフ法で行っている。最良の結果は強陰イオン交換樹脂とフタル酸あるいは 4-ヒドロキシ安息香酸を用いたときに得られた。上記化学種の検出限界はそれぞれ 300 pg, 50 pg, 60 pg/100 ml であった。ここで開発した方法を河川水、湖沼水及び土壌抽出液の分析に応用した³⁸⁾。

Lusting らは、自動車の排気ガス対策として用いられている触媒物質に起因する土壌の Pt 汚染を念頭に、Pt 化合物のスペシエーションを HPLC 法及び毛細管電気泳動法との組み合わせで検討している³⁹⁾⁴⁰⁾。

2・2・4 溶出分析 環境汚染等に関連する各種微量元素の含有量の測定において、環境に及ぼす直接的な影響や汚染、非汚染のスクリーニングを目的にした場合には、前記の全分析よりもある特定の試薬で抽出される含量を対象としたほうが便利であることが少なくない。事実、基準値が法規制される場合、多くはこの溶出分析法が採用されている。

Florian らは、 HNO_3 による溶出試験にマイクロ波加熱を用いる EPA 3051 法の検討を行っている。加熱は密閉式の加熱容器を用いて行われ、圧力と温度の双方の制御を行った。各元素 (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) の溶出効率率は溶出パラメーターによって大きく影響され、また試料によっても異なることが明らかとなった。一般に回収率は王水のほうが HNO_3 よりも高く、標準試料 (CRM 277) の 95% 信頼限界と良い一致を示した⁴¹⁾。

一方、Vanhaecke らは、王水を用いての溶出実験を Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb について行っている。第一遷移元素の分析では、分子イオンによるスペクトル干渉を回避するための注意が必要であった。Si に起因する妨害は抽出液をその後 HF 処理することで回避できた。高い

精度での測定を行うには内標準法と標準添加法の併用が必要であった⁴²⁾。これに対し Arunachalam らは、後述する操作主義的に定義されたスペシエーションに近い逐次抽出法（希酢酸アンモニウム-0.1 M 酢酸-25% 酢酸+0.1 M 塩酸ヒドロキシルアミン-過酸化水素-熱濃硝酸）を用いて溶出実験を行っている⁴³⁾。

2・2・5 同位体比の測定 ICP-MS が他の多くの微量分析法よりも決定的に優れている点は、同位体の存在量に関する情報を提供できることにある。

Haliicz らは、Pb の同位体比の直接測定を試みている。短時間内での測定精度は 0.2~0.3% であり、4 か月にわたっての長期間の精度も同程度であった。30 点余りの土壌試料について $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比を求め、表面電離型質量分析法による結果との対比を行ったところ、全試料で RSD 0.5% 以内で一致することが認められた⁴⁴⁾。

2・3 土壌学的、環境科学的研究

2・3・1 全含量

① 一般微量及び超微量元素 Yoshida らは、日本国内の表層土壌 77 点のランタノイド及び Th, U の分析を行っている。各元素の平均値 (mg/kg) は 18 (La), 40 (Ce), 4.5 (Pr), 18 (Nd), 3.7 (Sm), 0.96 (Eu), 3.7 (Gd), 0.56 (Tb), 3.3 (Dy), 0.68 (Ho), 2.0 (Er), 0.29 (Tm), 2.0 (Yb), 0.29 (Lu), 7.0 (Th), 2.3 (U) であった。土地利用（畑地、水田、森林、空き地）による有意差は認められなかった。しかし農用地での U 濃度は非農用地のそれよりも高く、リン肥料の影響が示唆された。西日本に多く分布している赤色土及び黄色土ではランタノイドと Th の濃度が高く、西日本でこれら元素の濃度が高い花こう岩が多く分布していることと関係しているものと考えられた。しかし、他の母材に由来する赤色土及び黄色土でもこれら元素の濃度が高く、土壌生成過程での濃縮も考えられた。火山灰土壌ではランタノイド及び Th, U の濃度は低い傾向にあった⁴⁵⁾。

また同じく Yoshida らは、日本の森林から採取した土壌、植物体及びキノコの多量及び微量の元素の分析を行っている。分析元素数は土壌では 50、植物体及びキノコでは 25 であった。森林土壌では Zn, Pb, Cd, Bi, Sn, Sb が表層に高いことが明らかとなった。土壌中での含量と植物体及びキノコ中の含量から移行係数を算出すると、希土類元素や Th, U では非常に低いことが明らかとなった。一方、キノコは Cu, Zn, Rb, Cd, Cs を集積することが示された⁴⁶⁾。

Mermut らは、サスカチュワン（カナダ）の土壌を対象に微量元素の分析を行っている。Se 以外の元素では、その全含量と土壌の粘土含量との間には正の相関が認められた。粘土含量の少ない土壌では、Zn, Cd, Pb を除くすべ

ての元素で表層での含量は母材（風化を受けた母岩で、土壌生成の出発物質のこと）のそれよりも低くなっていた。表層と次表層の粘土含量が同程度の土壌では、V, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb の含量は母材よりも表層で高くなっていた⁴⁷⁾。

② 白金族元素 ICP-MS は極めて高感度であることから、土壌中の 60 種類を超える元素の分析ができるとして、以上に述べてきたように非常に急速に普及しつつある。しかし、この超高感度な ICP-MS を用いても、その定量が困難な元素に白金族を中心とする貴金属元素が挙げられる。ところが、白金族元素は自動車の排気ガス浄化のための触媒として用いられることから、幹線道路周辺の土壌や道路粉じん中には比較的高濃度で見いだされることが少なくない。

Farago らは、イギリス南東部の交通量を異にする道路の土壌及び道路粉じんの Pt 及び Pd の分析を行い、それぞれの含量は $<0.30 \sim 40.1 \mu\text{g}/\text{kg}$, $2.1 \sim 57.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ という値を得た。Pt の含量は交通量の多い場所で高くなっていた。同時に血液及び尿中の Pt の分析も行い、その濃度は貴金属工業従事者>道路管理従事者>一般人であることが明らかとなった。道路粉じん中の Pt は可溶化し、水系、底質、土壌、食物連鎖へと侵入する可能性を指摘している⁴⁸⁾。

Cubelic らも、同様な調査を NiS ファイアアッセイによる前処理と ICP-MS による測定で行っている。道路脇の土壌中の Pt 含量はバックグラウンド値の $0.5 \sim 0.8 \text{ mg}/\text{kg}$ から最高 $250 \text{ mg}/\text{kg}$ の範囲内にあった。Pt/Rh 比は触媒のそれと同様であった。白金族元素の負荷と交通状況、道路からの距離、風向き、遮へい物（植生とその形状）との間には有意な相関が認められた⁴⁹⁾。

③ 放射性元素の分析 Tagami らは、日本各地から集めた水田土壌中の ^{99}Tc の分析を行い、 ^{137}Cs との比から環境中における ^{99}Tc の挙動の説明を試みている。 ^{235}U からの核分裂による $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ の生成割合は 3.0×10^{-4} であるとされているのに対し、土壌中でのそれは $2.0 \sim 5.2 \times 10^{-3}$ と一けた大きくなっていた。したがって、 ^{99}Tc は ^{137}Cs と同様に水田土壌の表層に集積されることが知られたが、そのメカニズムは異なっているものと考えられた。表層土の活性比が理論値より高い理由の一つとして、大気試料において $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ 値が 10^{-3} から 10^{-2} のけたへと増加したことが挙げられる⁵⁰⁾。

2・3・2 スペシエーション

① 化学種分析 Geiszinger らは、土壌及びミミズの As の全含量及び化学種別分析を行っている。全含量はミミズでは $3.2 \sim 17.9 \text{ mg}/\text{kg}$ 、土壌で $5.0 \sim 79.7 \text{ mg}/\text{kg}$ （いずれも乾物当たり）であった。全含量ではミミズと土壌の間に相関は認められなかった。土壌及び冷凍乾燥したミミ

Table 2 Community of Reference (BCR) sequential extraction scheme for rare earth element (REE) fractionation in soil

Phases	Procedure
B1: water soluble, exchangeable and carbonate bound	0.1 M CH ₃ COOH, 20 ml, room temperature, shake for 16 h
B2: Fe-Mn oxide bound	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH 2 with HNO ₃), 20 ml, room temperature, shake for 16 h
B3: organic matter and sulfide bound	30% H ₂ O ₂ , 5 ml, room temperature, 1 h, followed 85°C, 1 h, occasional shake; add 5 ml 30% H ₂ O ₂ , 85°C; add 1 M NH ₄ OAc (pH 2 with HNO ₃) 25 ml, room temperature, shake 16 h

ズからはメタノール-水 (9:1) で As 化合物を抽出し、蒸発乾固、水に再溶解して陽イオン及び陰イオン交換カラムで分画を行った。ミミズからの主要な無機ヒ素化合物は亜ヒ酸及びヒ酸であったが、土壌中には亜ヒ酸はごく少量存在するのみであった。アルセノベタインはごく少量であり、ジメチルアルシン酸の存在も確認できた⁵¹⁾。

Helgesen らは、As 汚染土壌及び非汚染土壌を用いて As の作物 (ニンジン) への可給度 (bioavailability) とスペシエーションを陰イオン交換 HPLC を用いて検討している。ニンジンの生育は汚染土壌では As 濃度が高くなるほど低下した。As 濃度が 400 mg/kg を超えた土壌ではニンジンは枯死したが、この原因が As によるものか、同時に認められた Cu の汚染 (11~810 mg/kg) によるものかは判然としなかった。汚染度の低い土壌では 1 mmol/l Ca(NO₃)₂ で抽出される As は As(III) > As(V) であったが、汚染度の高い土壌では逆の傾向となった。メチル化した As は検出できなかった。As のニンジンによる吸収割合、すなわち可給度は 0.47% であった⁵²⁾。

同じく農業による汚染土壌を対象に、As のスペシエーション及び可給度の検討が Ng らによって行われている。ラットを用いた試験では可給度は As(III) は 1.02~9.87% であったのに対し、As(V) のそれは 0.26~2.98% であった。溶出法による可給度の予測を目的に水及び 1 M HCl 抽出法を試みたが、両法による分析値と可給度との間には、有意な相関は認められなかった⁵³⁾。

一方、Jackson らは、フライアッシュと有機性廃棄物 (鶏ふん) を施用した土壌の土壌溶液中のヒ素とセレンのスペシエーションを、イオンクロマトグラフ法との組み合わせで検討している。ジメチルアルシン酸、As(III)、モノメチルアルソン酸、As(V)、Se(IV)、Se(VI) の検出限界はそれぞれ 0.031, 0.028, 0.051, 0.161, 0.479, 0.660 µg/l であった (100 µl を注入した場合)。鶏ふん中の As は大部分が水溶性でその主体は As(V) であった。フライアッシュを施用した土壌での As の主体は As(V) であった。フライアッシュと鶏ふんの混合物を土壌に施用すると As の可溶性は増し、その主体はジメチルアルシン酸であった。しかし、添加後時間の経過とともに土壌溶液中のジメチルアルシン酸濃度は急速に低下し、短時間で無機化されること

が示唆された。すべての施用区で主要な可溶性セレンは Se(VI) であり、フライアッシュ中での Se(IV) は急速に酸化され、可溶性が増大することが示された⁵⁴⁾。

Radlinger らは、ICP-MS を HPLC と組み合わせることで、各種腐植物質中のハロゲン元素 (Cl, Br, I) の分析を行っている。I の化学種に関してはオンラインによる同位体希釈法での分析が可能であったが、ほかの 2 元素はスペクトル干渉のため四重極型装置での適用は不可能であった。起源を異にする腐植酸は異なる化学種の存在割合を示し、特徴的な化学的「指紋」を有することが判明した⁵⁵⁾。

② 操作主義的定義によるスペシエーション Li らは、BCR (Community Bureau of Reference) の提唱する方法に従い (Table 2 参照) 土壌中の希土類元素の化学的分別を行い、植物への可給度の評価を行っている。対象植物は水稻及びトウモロコシであり、土壌は中国北京市郊外の異なる地点で採取した表土 (0~20 cm) で、土壌の種類はモリソル (南北アメリカ, ヨーロッパ, アジアで亜湿润-半乾燥の中緯度の草原地帯に広く分布する土壌) である。土壌中の希土類元素の全含量と作物体の各部位 (根, 茎, 葉及び子実) 中の濃度との間の相関は乏しかった。B1 画分を用いると両作物の葉中の濃度との間には有意な正の相関が認められた。しかし、いずれの画分も作物による吸収量を予測する指標として用いるには問題があることが判明した⁵⁶⁾。

Hall らは、10 種類の地球化学的な標準試料 (土壌及び底質試料) を用いて 20 種類の元素を対象として逐次抽出法を用いて元素の存在形態を 1) 吸着態, 交換態及び炭酸塩結合態 (AEC), 2) 非結晶性オキシ水酸化物鉄 (マンガン酸化物を含む) 結合態 (am Fe ox), 3) 結晶性酸化鉄結合態 (cry Fe ox), 4) 有機物及び硫化物結合態, 及び 5) 残留物 (主としてケイ酸塩鉱物中) の五つに分画することを試みている。但し、ICP-MS による分析は、Cd, Ce, La, Li, Tl, Pb 及び U のみとなっている。逐次抽出法の詳細を Fig. 2 に示す。

最終測定時の濃度が装置の検出限界に近かった場合を除くと、平行測定精度は良く RSD でほとんど 5% 以下であった。各画分の合計値と認証値との間には良い一致が見

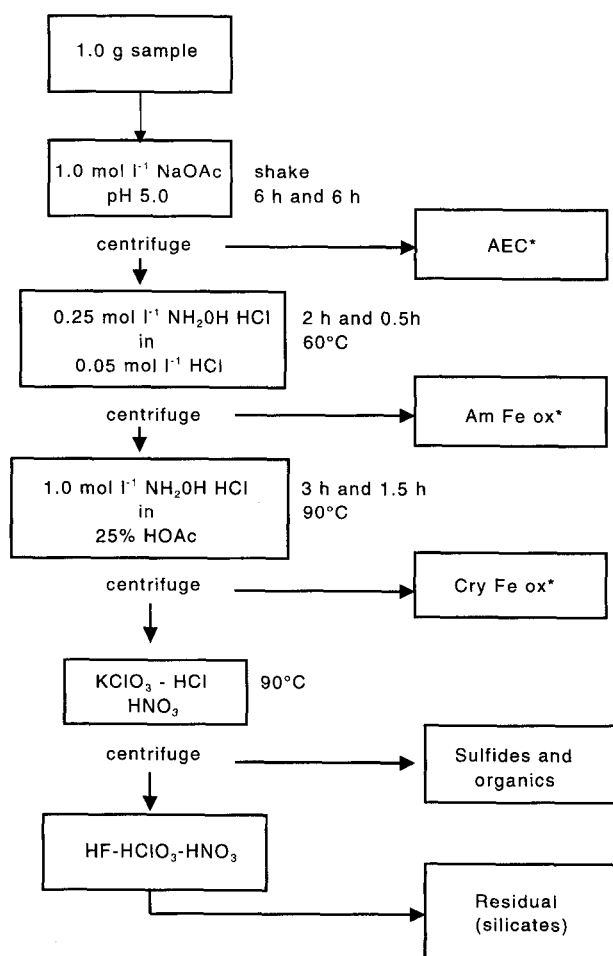


Fig. 2 Schematic diagram of the sequential extraction procedure. (* for abbreviation, see text).

られ、合計値は認証値の標準偏差内に納まった⁵⁷⁾。

なお、上記の Hall らによるスペシエーションは同じ著者らによって地下核爆発実験の検証に有効なことが示されている。その前提は、地下での極めて高い温度と圧力で周辺岩石の成分が地上にまで移動してきて、土壌中の特定の画分（非晶質オキシヒドロキシ鉄及び酸化マンガ）に集積すると予測されることによる。全分析では大きな差異は見られないのに対し、上記画分と結合した I, As, Mo, U は明らかに高くなっていた。この増大は特に I で二けた以上であり、非晶質オキシヒドロキシ鉄画分よりも酸化マンガ画分でより顕著であった⁵⁸⁾。

2・3・3 同位体比の測定 Munksgaard らは、大気フォールアウト中の鉱山活動由来の金属粒子のモニタリングを Pb の同位体比を測定することで行っている。同位体比の値から、鉱山から 8.6 km の地点までのフォールアウト中の Pb の起源の主要のものが鉱山由来であることの明確な証拠が得られた。同位体比は鉱山由来の Pb と土壌由来の Pb を識別する鋭敏で信頼できる方法であると結論している⁵⁹⁾。

Yamamoto らは、旧ソビエト連邦のセミパラチンスク核実験場の土壌の Pu の同位体比の測定を高分解能 ICP-MS を用いて行っている⁶⁰⁾。

3 おわりに

以上述べてきたように、現時点においてもなお、土壌学分野における ICP-MS の利用は、他分野でのそれに比べるとかなりの後れをとっていることは明白である。今後原子吸光法や ICP-発光分析法の場合と同様に、急速に普及するか否かの判断はにはわかには下せないが、本分析法の持つ優れた特徴に対する理解は十分に進んでいるものと考えられる。

本稿を執筆するに当たり、Tc の分析に関して種々御教授賜った科学技術庁放射線総合医学研究所田上恵子博士に感謝致します。

文 献

- 1) S. F. Durrant, N. I. Ward: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **345**, 512 (1993).
- 2) P. T. Brown, G. Picchioni, M. Jenkin, H. Mu: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **23**, 2781 (1992).
- 3) B. Magyar, H. Cousin, B. Aeschliman: *Anal. Proc.* (London), **29**, 282 (1992).
- 4) C. Jeffrey, J. Hansen, J. E. Troxel: *Spectroscopy* (Eugene, Oreg.), **7**, 40 (1992).
- 5) D. J. Chittleborough, D. M. Hotchinn, R. Beckett: *Soil Sci.*, **153**, 341 (1992).
- 6) 山崎慎一: 土壌肥科学雑誌, **63**, 245 (1992).
- 7) D. Beauchmann, R. K. Michelthwaite, G. W. VanLoon, G. W. Hay: *Chem. Geol.*, **95**, 187 (1992).
- 8) X. Jin, Y. Y. Cheung: *Fenxi Huaxue*, **19**, 430 (1991).
- 9) 吉田武義, 山崎慎一, 津村昭人, 山田一郎, 青木謙一郎: 核理研研究報告 (東北大), **23**, 251 (1990).
- 10) S. Yamasaki, Y. Tamura: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **21**, 2017 (1990).
- 11) S. Yamasaki, T. Yoshida, A. Tsumura, G. Murase: *Trans. 14th Cong. Soil Sci.*, II-108 (1990).
- 12) S. Yamasaki: "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Edited by T. W. Boutton, S. Yamasaki, p. 459 (1996), (Marcel Dekker Inc., New York).
- 13) P. N. Soltanpour, G. W. Johnson, S. M. Workman, J. B. Jones, Jr., R. O. Miller: "Advances in ICP Emission, and ICP Mass Spectrometry", Edited by D. L. Sparks, *Advances in Agronomy*, vol. 64, p. 28 (1998), (Academic Press, New York).
- 14) R. N. Sah, P. T. Brown: *Plant Soil*, **193**, 15 (1997).
- 15) G. M. Pierzynski: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **29**, 1523 (1998).
- 16) G. E. M. Hall: *J. Geochem. Explor.*, **61**, 1 (1998).
- 17) R. R. Barefoot: *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1077 (1998).
- 18) M. De la guardia, S. Garrigues: *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **17**, 263 (1998).
- 19) J. S. Becker, H. J. Dietze: *Ber. Forschungszent. Juelich*, **Juel-3468**, 1 (1997).
- 20) 村松康行, 吉田 聡: 放射線科学, **40**, 164 (1997).
- 21) 村松康行, 吉田 聡: *Radioisotopes*, **48**, 472 (1999).
- 22) 片桐裕美: 原子力工業, **42**, 62 (1996).
- 23) S. Wu, Y-H. Zhao, X. Feng, A. Wittmeier: *J. Anal. At.*

- Spectrom.*, **11**, 287 (1996).
- 24) S. Chen, S. Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1113 (1998).
- 25) S. Zhang, X. Shan, X. Yan, H. Zhang: *At. Spectrosc.*, **18**, 140 (1997).
- 26) H. Liu, N. Wang, M. Liu, X. Wang: *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **16**, 66 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 117399 (1996).
- 27) G. E. M. Hall, J. Pelchat: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 97 (1997).
- 28) B. Bernhard, Y. Muramatsu: *Analyst* (London), **121**, 1627 (1996).
- 29) C. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6**, 205 (1991).
- 30) K. Tagami, S. Uchida: *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 1057 (1996).
- 31) 武藤利雄, 下川利成: 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告, **14**, 79 (1997).
- 32) Syarbaini: *At. Indones.*, **23**, 21 (1997).
- 33) M. Hollenbach, J. Grohs, M. Kroft, S. Mamich: *ASTM Spec. Tech. Publ.*, **STP 1291**, 99 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 330925.
- 34) A. Hils, E. Jansen, M. Grote, J. Eichhorn: *Agribio. Res.*, **51**, 89 (1998).
- 35) A. Woller, H. Garraud, J. Boisson, A. M. Dorthe, P. Foder, O. F. X. Donald: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 141 (1998).
- 36) P. Thomas, J. K. Finnie, J. G. Williams: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1367 (1997).
- 37) W. Goessler, D. Kuehnelt, K. J. Irgolic: *NATO ASI Ser., Ser. I*, **19**, 151 (1998).
- 38) N. Ulrich: *Anal. Chim. Acta*, **359**, 245 (1998).
- 39) S. Lusting, B. Mickalke, W. Beck, P. Schramel: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 18 (1998).
- 40) B. Mickalke, S. Lusting, P. Schramel: *Electrophoresis*, **18**, 196 (1997).
- 41) D. Florian, R. M. Barnes, G. Knapp: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **362**, 558 (1998).
- 42) F. Vanhaecke, H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 653 (1995).
- 43) J. Arunachalam, H. Emons, B. Krasnodeska, C. Mohl: *Sci. Total Environ.*, **181**, 147 (1996).
- 44) L. Hallicz, Y. Erel, A. Veron: *At. Spectrosc.*, **17**, 186 (1996).
- 45) S. Yoshida, Y. Muramatsu, K. Tagami, S. Uchida: *Environ. Int.*, **24**, 275 (1998).
- 46) S. Yoshida, Y. Muramatsu: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **67**, 49 (1997).
- 47) A. R. Mermut, J. C. Jain, L. Song, R. Kerrich, L. Kozak, S. Jana: *J. Environ. Qual.*, **25**, 845 (1996).
- 48) M. E. Farago, P. Kavanagh, R. Blank, J. Kelly, G. Kazantzis, I. Thornton, P. R. Simpson, J. M. Cook, D. H. Trever, G. E. M. Hall: *Analyst* (London), **123**, 451 (1998).
- 49) M. Cubelic, R. Pecoroni, J. Schafer, J. D. Eckhardt, Z. Berner: *Umweltwiss. Schadst.-Forsh.*, **9**, 249 (1997).
- 50) K. Tagami, S. Uchida: *Environ. Pollut.*, **95**, 151 (1997).
- 51) A. Geiszinger, W. Goessler, D. Kuehnelt, K. Francesconi, W. Kosmus: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2238 (1998).
- 52) H. Helgesen, E. H. Larsen: *Analyst* (London), **123**, 791 (1998).
- 53) J. C. Ng, S. M. Kratzmann, L. Qi, M. R. Moore, H. Crawley, B. Chiswell: *Analyst* (London), **123**, 889 (1998).
- 54) B. P. Jackson, W. P. Miller: *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 270 (1999).
- 55) G. Radlinger, K. G. Heumann: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **359**, 430 (1997).
- 56) F. Li, X. Shan, T. Zhang, S. Zhang: *Environ. Pollut.*, **102**, 269 (1998).
- 57) G. E. M. Hall, G. Gauthier, J. Pelchat, P. Pelchat, J. E. Vaive: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 787 (1996).
- 58) G. E. M. Hall, J. E. Vaive, P. Button: *J. Geochem. Explor.*, **59**, 145 (1997).
- 59) N. C. Munksgaard, D. L. Parry: *Sci. Total Environ.*, **217**, 113 (1998).
- 60) M. Yamamoto, A. Tsumura, Y. Katayama, T. Tsukatani: *Radiochim. Acta*, **72**, 209 (1996).

要 旨

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による土壌及び関連試料の分析について総説した。前半では ICP-MS を用いた各種分析手法の開発を中心に記述した。ここでは分析化学的諸条件の詳細な検討が加えられている割には対象試料の選択には問題が多く、ごく少数の土壌試料 (多くの場合標準試料) のみを取り上げられていることが多い。後半では得られた比較的多数の試料や、希少な試料の分析結果の紹介を行った。ここでは、各種元素の土壌中でのバックグラウンドレベル、土壌中での存在形態、土壌生態系及び環境中での各種元素の挙動等に関する有益な情報が提供されている。論議された主要な課題は全量分析法、放射性元素の分析、スペシエーション、溶出分析、同位体比測定である。