

自然由来重金属汚染土の簡易分析法の開発 —直交表 L18 を用いた各溶出因子の評価—

長岡工業高等専門学校 ○富山 恵介
長岡工業高等専門学校 岩波 基

1. はじめに

地盤環境汚染には人為的な原因によって起きる汚染と自然由来の汚染の二種類がある。これまで、地盤環境汚染というと主として人為的な汚染をさしていたが、近年は自然由来の汚染が問題となるケースが出てきている。

例えばトンネル掘削を始めとする大規模な土木工事において、火山帯など重金属を多く含む地層を掘削した際に、重金属類を含有する岩盤掘削土砂が発生することがある。この岩盤掘削土砂は土壤汚染対策法で規定されている土壤汚染の対象ではなく、法律上は対策の必要はない。しかし、実際はこの岩盤掘削土砂は重金属が含まれているので、これの対策が十分に行われなかった場合、二次的な地盤環境汚染が発生する可能性がある。現在はこのような自然由来の汚染土への対策が十分に行われていないことが問題となっている。

岩盤掘削土砂の処理の問題の一つに、土砂の重金属溶出判定に用いられている公定分析法^{1,2)}（以下、公定法と呼ぶ）が、分析結果を出すまでに2週間以上の時間がかかることがある。分析に時間がかかっているとその分土砂の処理も遅れてしまい、仮置き場が満杯になる、仮置き場の敷地を大きくとらないとならないなど、工期および施工コストに悪影響を与えることとなる。

公定法の分析プロセスを精査したところ、分析に要する時間の約96%が分析試料からICP発光分光分析（以下ICP-AESと呼ぶ）で分析するために作成する検液の前処理行程に費やされていることが判明した。またICP-AESによる検液の分析自体にかかる時間は他の重金属類の分析手法と比較しても大差がないことから、この前処理行程に改善を加

えることで大幅な時間短縮の可能性があることが考えられた。

本研究では、自然由来の重金属を含む掘削土を対象とした、迅速かつ効率的な重金属の溶出の可否の判定を行うことができる簡易分析法（以下、簡易法と称す）の確立を目指し、分析方法の検討およびそれに関する基礎データの収集を行うことを目的とする。

2. 簡易法の問題点

2.1 分析手順

表-1に現在検討している簡易分析法の手順案を示す。表左の○印は公定法から変更した手順を示している。

先に述べたように公定法ではICP-AESで分析を行うため、土壤から水に重金属を抽出した検液を作成する。この検液作成の前処理に分析時間の多くを費やしていた。特に土壤試料の風乾乾燥とふるい分け、重金属を溶媒に抽出するための振とう攪拌、そして検液の分析前の酸添加による固形分除去に、多くの

表-1 簡易法の分析手順案

変更点	手順	簡易分析法(案)	
		操作手順	所要時間(分)
○	1 乾燥	強制乾燥	10
○	2 粉砕	乾燥させながらへら等で塊をほぐす	5
○	3 篩い分け	なし	0
○	4 固液比	土壌:1N塩酸等=1:10の比率でビーカーに入れる	5
○	5 振とう	スターラー等で10分間程度攪拌	10
	6 静置		10
	7 遠心分離	3000rpmで10分間 遠心分離	10
	8 ろ過	0.45μmフィルターでろ過(通常吸引ろ過)	10
○	9 液前処理	なし	0
	10 測定	ICP-AESで測定	60
合計時間			120

処理時間がかけられていた。これらの前処理手順に改善を加えて分析時間の短縮を試みた。検討の結果、検液作成の前処理を含めた分析時間を約3時間にまで短縮することが可能であることがわかった。

2.2 分析試料

簡易法に用いる試料について説明する。試料の土の物性を表-2に、試料の状態の写真を図-1、試料の粒径の分布を示す粒径加積曲線を図-2に示す。この試料は秋田県内のトンネル掘削土で、主に泥岩と凝灰岩からなる。

公定法溶出試験結果を図-3,含有試験結果を図-4に示す。試料の重金属溶出量および含有量について分析を行ったところ、溶出量については、Asについて環境基準を超過する溶出が検出された。またSeとPbについても環境基準を超えないが溶出が確認された。

表-2 現場試料の物性

含水比	密度	pH
w (%)	ρ_s (g/cm ³)	(-)
7.2	2.56	9.8



図-1 現場試料

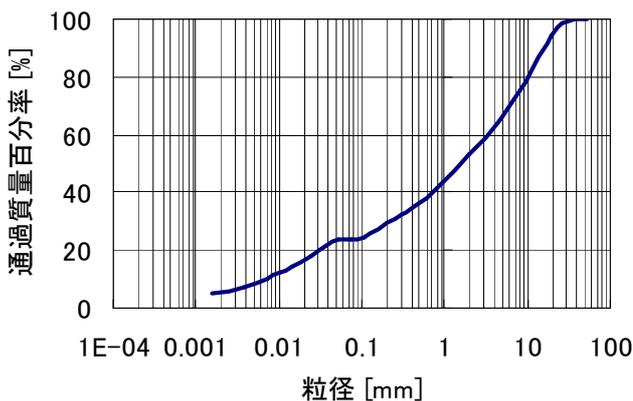


図-2 粒径加積曲線

含有量についてはどの重金属も環境基準値よりも少ない濃度であった。Pbが他重金属よりも若干多く含まれている。

2.3 検討した簡易法の分析結果

検討した簡易法の分析結果を図-5に示す。

2.2 分析試料の試料を用いて、検討した分析手順で重金属の溶出量を定量したところ、

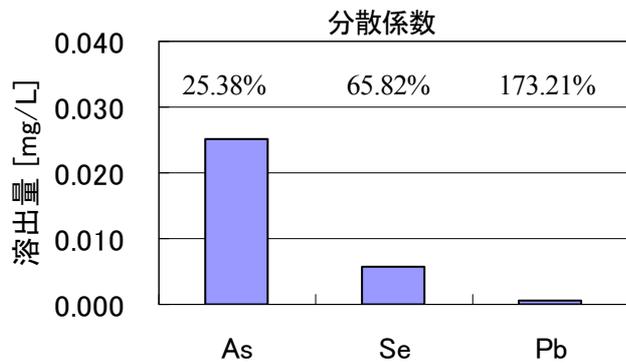


図-3 溶出試験結果

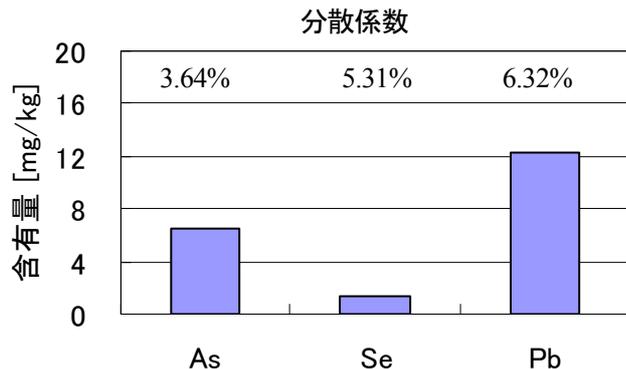


図-4 含有試験結果

どの重金属も公定法の溶出量と比較して 50~1000 倍以上も高い濃度で溶出することがわかった。各重金属の溶出量のばらつきを表す変動係数について、As, Seについては変動係数は10%前後と小さく、実験のばらつきが小さいことが言える。Pbについては72.4%と大きな変動係数となっており、溶出量がばらついていることがわかる。

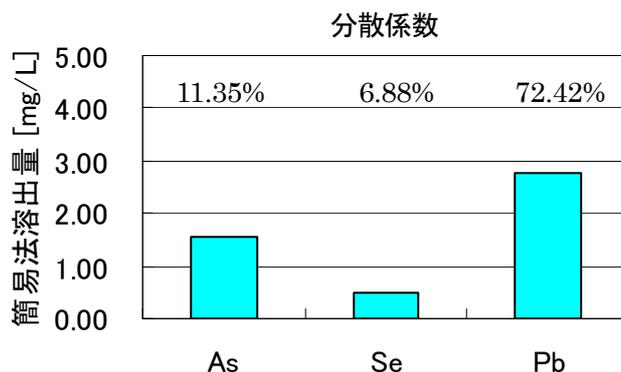


図-5 簡易法の分析結果

2.4 簡易法における課題

検討した簡易法で分析を行った結果、手順を簡易化しても重金属が溶出することがわかった。しかし、分析結果のばらつきについてはPbのみが大きくばらつく結果となった。

表-3 設定した水準値

溶出因子	水準1	水準2	水準3	単位
B 試料重量	5	10	15	[g]
C 液量	50	100	150	[ml]
D 塩酸濃度	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰	[mol/L]
E 振とう時間	5	10	15	[min]
D 回転速度	200	400	600	[rpm]
G 静置時間	5	10	15	[min]
H 遠心分離時間	5	10	15	[min]

過去に塩酸濃度、振とう時間、静置時間について、溶出量に与える影響を調査した³⁾が、設定値によって溶出量が変化することはわかったが、どの因子が溶出量や実験結果のばらつきに影響を与えているのかまでは把握できなかった。

3. 検討方針

重金属の溶出量を決定する因子は上の3つ以外にも様々あると考えられる。そこで今回は重金属の溶出量を決定する溶出因子が与える影響の大きさを把握すること、および溶出因子が溶出量のばらつきに与える影響について調査を行った。

今回、調査する溶出因子が多く、実験の試行数が多くなることが予想されたので、少ない実験回数で効率よく溶出因子の評価を行えるよう直交表 L18 を用いて実験計画を行うこととした。

4. 実験方法

表-3 に設定した溶出因子の水準値を示す。

実験で設定できる条件について水準値を設定し、実験を行うこととした。設定した溶出因子は試料重量、塩酸の液量、塩酸濃度、振とう時間、スターラーの回転速度、静置時間、遠心分離時間の7項目とし、それぞれ3つの水準値を設けた。

設定した水準値を直交表 L18 にしたがい割り付けた。表-4 に溶出因子を直交表 L18 へと割り付けた表を示す。各溶出因子の水準値を直交表 L18 に割り付けて実験パターンを決定した。また実験は各パターンにつき3回ずつ行うこととした。分析試料は2. 簡易法の問題点と同じ物を使用し、試料の調整方法などの条件については表-1 の通り行った。検液の分析についても同様に IPC-AES を用いた。

5. 実験結果

各実験条件の溶出結果を表-5 に示す。この実験結果から分析のばらつきを評価するための解析を行い、実験結果のばらつきを、SN 比を用いて数値化した。また各溶出因子が溶出量に与える影響度をあらわす寄与率を求めた。

図-6 に As,Se,Pb の SN 比の変化を示す。

7 つの溶出因子を設けて、実験を行った結

表-4 割り付けた直交表 L18

No.	溶出因子						
	B 試料 重量	C 液量	D 塩酸 濃度	E 振とう 時間	F 回転 速度	G 静置 時間	H 遠心分 離時間
1	5	50	10 ⁻²	5	200	5	5
2	5	100	10 ⁻¹	10	400	10	10
3	5	150	10 ⁰	15	600	15	15
4	10	50	10 ⁻²	10	400	15	15
5	10	100	10 ⁻¹	15	600	5	5
6	10	150	10 ⁰	5	200	10	10
7	15	50	10 ⁻¹	5	600	10	15
8	15	100	10 ⁰	10	200	15	5
9	15	150	10 ⁻²	15	400	5	10
10	5	50	10 ⁰	15	400	10	5
11	5	100	10 ⁻²	5	600	15	10
12	5	150	10 ⁻¹	10	200	5	15
13	10	50	10 ⁻¹	15	200	15	10
14	10	100	10 ⁰	5	400	5	15
15	10	150	10 ⁻²	10	600	10	5
16	15	50	10 ⁰	10	600	5	10
17	15	100	10 ⁻²	15	200	10	15
18	15	150	10 ⁻¹	5	400	15	5
単位	[g]	[ml]	[mol/L]	[min]	[rpm]	[min]	[min]

果、SN 比の変動はどの重金属でも塩酸濃度が一番大きくなることがわかった。塩酸濃度が低くなるほど SN 比はよくなる、つまり誤差に対して溶出量が大きくなる傾向が見られた。他の溶出因子でも SN 比の変動は見られたが、大きくて 10db 程度の変動であり、塩酸濃度の SN 比の変動より小さかった。また塩酸濃度以外の溶出因子では SN 比の値が Pb,As,Se の順で大きくなることが図よりわかる。つまり Pb は誤差が溶出量に対して大きくなる傾向があり、Se はその逆の傾向があるといえる。

Pb については塩酸濃度 10⁻²mol/L のときの SN 比が得られなかったが、これは塩酸濃度が低すぎて Pb が検出できなかったことが原因である。

続いて寄与率について実験より得られた結果をまとめる。表-5に各溶出因子のAs,Se,Pbの溶出量に関する寄与率についてまとめて示す。

各溶出因子の溶出量に関する寄与率はAs,Seでは塩酸濃度の寄与率が高く、約90%あることがわかった。次に寄与率が高い溶媒の液量は、寄与率が1%ほどしかなかった。Pbについては塩酸濃度の寄与率が64%とAs,Seと比べてやや低いが、設定した溶出因子より誤差の寄与率が大きいことがわかった。

6. おわりに

以下に今回得られた知見をまとめる。

- ・ 実験結果のばらつきを、SN比を用いて数値化した。これより、塩酸濃度が低いほどSN比が高くなる、つまり実験結果のばらつきが小さくなるということがわかった。
- ・ 塩酸濃度以外の因子において、SN比はPb,As,Seの順で値が高くなることがわかった。
- ・ 寄与率を調べたところ、As,Se溶出量は約90%、Pb溶出量でも約60%が塩酸濃度に寄与していることがわかった。またPb溶出量に関しては誤差因子も30%ほど影響していることがわかった。

表-5 各実験条件の重金属溶出量

No.	As溶出量 [mg/L]			Se溶出量 [mg/L]			Pb溶出量 [mg/L]		
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
1	0.010	0.007	0.007	0.009	0.004	0.005	0.000	0.000	0.000
2	0.253	0.245	0.249	0.071	0.077	0.075	0.245	0.232	0.243
3	0.497	0.511	0.534	0.132	0.143	0.146	0.336	0.342	0.336
4	0.020	0.023	0.006	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.339	0.350	0.339	0.094	0.099	0.102	0.336	0.319	0.314
6	0.752	0.739	0.763	0.196	0.202	0.207	0.576	0.564	0.581
7	0.055	0.053	0.062	0.056	0.058	0.042	0.024	0.029	0.030
8	1.795	1.706	1.957	0.473	0.466	0.471	1.242	1.287	1.296
9	0.005	0.008	0.000	0.000	0.009	0.007	0.000	0.000	0.000
10	1.408	1.425	1.359	0.355	0.392	0.367	0.931	0.971	0.896
11	0.002	0.008	0.002	0.006	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000
12	0.170	0.139	0.177	0.046	0.040	0.041	0.152	0.150	0.157
13	0.127	0.130	0.122	0.064	0.077	0.077	0.046	0.050	0.014
14	1.147	1.244	1.193	0.270	0.287	0.305	0.827	0.845	0.844
15	0.003	0.002	0.004	0.003	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000
16	2.750	3.496	3.025	0.705	0.886	0.875	1.952	2.329	2.456
17	0.022	0.025	0.030	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	0.268	0.289	0.334	0.094	0.092	0.088	0.300	0.289	0.298

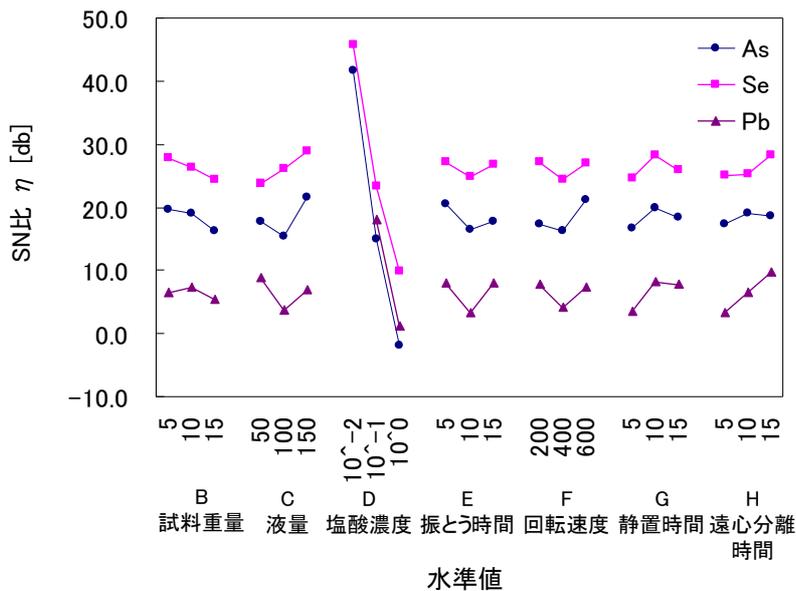


図-6 SN比の変動

参考文献

- 1) 環境省告示第18号 土壤溶出量調査に係る測定方法を定める件, 環境省
- 2) 環境省告示第19号 土壤含有量調査に係る測定方法を定める件, 環境省
- 3) 富山ら, 日本海側における自然由来重金属汚染土壤の簡易分析法に関する研究, 第35回土木学会関東支部技術研究発表会, VI-006, 2008.3

表-6 各溶出因子の溶出量に関する寄与率

因子		寄与率 ρ(%)		
		As	Se	Pb
試料重量	A	-	0.55	-
液量	B	0.85	1.49	1.26
塩酸濃度	C	89.87	93.59	64.25
振とう時間	D	-	0.17	1.70
回転速度	E	0.09	0.41	-
静置時間	F	-	0.71	1.21
遠心分離時間	G	-	0.64	3.96
誤差	e	9.20	2.45	27.62
合計	T	100.00	100.00	100.00