

平成19年度低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査 及びダイオキシン類汚染土壤浄化技術等確立調査結果

代表機関名		技術の名称	
積水化学工業(株)		超小型重金属分析「Geo-REX」による 土壤中重金属測定	
技術の概要			
調査／対策	技術の区分	実証試験の対象物質	実証試験の場所
調査	電気化学分析	鉛、カドミウム、砒素、セレン、 水銀、六価クロム	現場＋現場外

(技術の原理)

- ① 超小型重金属分析システム「Geo-REX」による土壤中重金属の低コスト・低負荷調査技術
超小型重金属分析システム「Geo-REX」は、持ち運びが可能な大きさながら、高い重金属分析感度・精度を実現したシステムである。原理はボルタンメトリに基づくものであり、重金属抽出液を通液した検出カートリッジを読取装置に挿入することにより分析を行うものである。
同カートリッジは、重金属を選択的に捕捉する濃縮機能膜と、ボルタンメトリ用電気化学センサ、および流体を移送するマイクロチャネルにて構成され、カートリッジを読取装置に挿入することで、検体の濃縮と検出を連続的に行うことができる。
- ② 現場設置型ミニラボによる総合的土壤汚染調査
現場設置型ミニラボは、上記「Geo-REX」システムと、更に、VOC、その他無機物質類対応の小型分析装置、分析に必要な器具類を搭載した車両であり、土壤汚染対策法に定める第一種特定有害物質と第二種特定有害物質の全ての物質を現場で分析することができる。



図 1. 超小型重金属分析装置
「Geo-REX」



図 2. 現場設置型ミニラボ

技術保有会社のコスト・環境負荷低減の考え方

本技術は、汚染現場にて迅速に土壤汚染状況を把握するものである。従来の実験室にて行う手法に比べて大幅にコストや占有面積を減じることができるほか、電力消費量や廃棄液量を低減させ、調査に伴う環境負荷の低減が可能である。現場で分析結果を得ることができるため、地層、土壤種や調査結果などにあわせて、当初の計画を修正しながら的確な調査を行うことで、汚染のメカニズムや適切な浄化方法を精度よく把握でき、この点からも、コスト・環境負荷の低減が可能となる。

調査結果の概要

(1) 実証調査方法

① 分析精度確認試験

実汚染土壌を用いた分析を通じて、「超小型重金属分析 Geo-REX」及び「現場設置型ミニラボ」の性能を評価するために、汚染現場にて採取したサンプルをラボ及びミニラボに持ち込み実証試験を実施した。

② 搬出汚染土試験

「トンネル工事にて発生するズリの管理」を現場で迅速に行い、汚染土壌の円滑な管理における本技術の有効性を評価するとともに、実際の現場での作業性を確認するため、実トンネル工事現場（搬出汚染土仮置き場）にて実証試験を実施した。

(2) 対象土壌

①の実サンプル試験では、対象物質を鉛、カドミウム、砒素、セレン、水銀及び六価クロムとし、粘性土、砂質土及び関東ローム土について試験を行った。Geo-REX 分析 192 検体、比較対象として公定法分析 120 検体、合計 312 検体を調べた。

②の搬出汚染土試験の試験では、砒素を対象とし、粘性土（鉾山ズリ）について試験を行った。Geo-REX 分析 72 検体、比較対象として公定法分析 60 検体の合計 132 検体を調べた。

(3) 技術の有効性の評価

① 分析精度確認試験

試験の結果、公定法との相関係数は表 1 のとおりであり、公定法との誤差比率の発生確率は表 2 のとおりとなった。セレンと水銀の含有量試験については、夾雑物質の影響により相関が低い結果となった。また、土質による測定への影響は特に見られなかった。

表 1 公定法との相関係数

物質	溶出量	含有量
鉛	0.9876	0.9982
カドミウム	0.9872	0.9881
砒素	0.9426	0.9774
セレン	0.9871	0.4634
水銀	0.9900	0.5746
六価クロム	0.9914	0.8680

表 2 公定法との誤差比率の発生確率

測定項目		公定法との誤差比率			
		10%以内	20%以内	50%以内	100%以内
鉛	溶出	37.0%	77.8%	100.0%	100.0%
	含有	43.8%	62.5%	100.0%	100.0%
カドミウム	溶出	28.6%	85.7%	100.0%	100.0%
	含有	14.3%	71.4%	100.0%	100.0%
砒素	溶出	18.5%	44.4%	100.0%	100.0%
	含有	58.8%	82.3%	100.0%	100.0%
セレン	溶出	42.9%	85.7%	100.0%	100.0%
	含有	0.0%	0.0%	28.6%	28.6%
水銀	溶出	57.1%	100.0%	100.0%	100.0%
	含有	14.3%	42.9%	85.7%	100.0%
六価クロム	溶出	28.6%	71.4%	100.0%	100.0%
	含有	14.3%	42.9%	57.1%	85.7%

* 誤差比率 = (Geo-REX 分析値 - 公定法分析値) ÷ 公定法分析値

② 搬出汚染土試験

搬出汚染土管理の円滑化に向けた、現場分析の迅速化を検討するため、溶出量試験における振とう時間を短縮した分析を行った。まず、サンプル地点の表層を 10 秒手振とうにて分析し、その結果が、基準値を超過するサンプルのみ 1,2 時間振とう及び深度方向(50cm)の分析を行った。その結果、Geo-REX による現場での 10 秒手振とう分析にて基準値を超過したサンプルは、公定法分析でも基準値を超過していた。また、本実証試験において、計量から分析データを得るまでの所要時間は平均 34 分であった。

表 3 現場分析の結果 (単位：mg/L)

No.	深度	10秒振とう	1時間振とう	2時間振とう	公定法(6時間)
1	表層	0.015	0.014	0.011	0.015
	50cm	0.002	0.003	0.003	0.001
2	表層	0.013	0.012	0.034	0.030
	50cm	0.009	0.021	0.009	0.032
3	表層	0.048	0.025	0.031	0.030
	50cm	0.006	0.003	0.008	0.018
4	表層	0.004	表層で基準値以下のものは現場分析を行わず。		0.014
5	表層	0.003		0.016	
6	表層	0.002		0.007	
7	表層	0.010		0.028	
8	表層	0.003			0.007

* 砒素の環境基準値(溶出量)：0.01mg/L

表 4 分析所要時間

工程	具体的作業内容	所要時間
計量	サンプル袋から試料を取り出し、電子天秤にて秤量	2分
振とう	秤量した試料及び精製水をポリビンに採取し、手振とう(10秒)	2分
ろ過	0.45μmのフィルターにてろ過	5分
調製	酸を添加し、加熱分解	10分
分析	検出カートリッジにインジェクションし、分析	15分
合計		34分

(4) 実用性についての考察

① 安定性・適用範囲

分析精度確認試験の結果、夾雑物質が含まれると公定法との相関が低くなった。また、含有量を中心に一部、繰り返し分析の結果がばらついたり、公定法との相関係数が負の値を示す場合があった。参考までに過去に実施した実証試験結果から想定される当技術の再現性、定量(検出)下限及び忌避条件を表5に示す。

表 5 各種項目測定における分析の制約条件

重金属種		鉛	カドミウム	水銀	砒素	セレン	六価クロム
溶出試験 (μg/L)	検出下限(3σ)	0.3	0.8	0.02	0.4	0.8	4.3
	定量下限(10σ)	0.9	2.5	0.5	1.4	2.6	14
含有試験 (μg/L)	検出下限(3σ)	1	3	1	1	3	14
	定量下限(10σ)	3	9	2	5	9	50
分析条件	pH	3~8			6~9		
	塩濃度	0.2M以下			1mM以下		
	(電気伝導率)	(500mS/cm以下)			(320μS/cm以下)		
電氣的夾雑物		Cu, Ag, Hg		Cu, Ag, Pb, Cd	Bi, Te, Se, Ag	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	—
測定できない試料形態		測定対象物の粒子化・有機物との会合					
その他注意事項		—			炭酸塩を含む試料を分析すると濃縮部にて気体発生		

(5) 経済性についての考察

① 効率性

実証調査におけるミニラボにて試料採取から Geo-REX での 6 種重金属溶出試験 1 検体を行う際に要する作業時間は平均 1.23 時間であった。

$$\text{作業効率 (検体/人・h)} = \frac{1 \text{ 検体}}{1.23 \text{ 人・h}} = 0.81 \text{ 検体/人・h}$$

② 経済性

実証調査においてミニラボにて試料採取から Geo-REX での 6 種重金属溶出試験 1 検体を行う際に要するコストは 15,900 円/検体であった。

$$\text{汚染土壌 1 検体分析費} = \frac{\text{エネルギーコスト} \quad \text{人件費} \quad \text{ランニングコスト}}{48 \quad + \quad 3,560 \quad + \quad 12,287} = 15,895 \text{ 円}$$

汚染土壌 100 検体を実証調査と同じ分析項目で分析すると仮定した場合のコストも、上記と同額 (※分析検体数が増加しても 1 検体分析費は同額) である。(算出根拠は別紙参照)

(6) 周辺環境への負荷

本実証技術では環境大気、及び排水は該当しない。

① 大気

土壌試料の前処理に用いるマイクロウェーブ機器から排ガスが発生するが、適切に処理してから排気するため、周辺大気への影響は少ない。

② 廃棄物

分析で発生する廃液などの廃棄物については、特別管理廃棄物として適切に処理する。

③ 騒音

搬出汚染土試験を行った際に発生した騒音は、平均 60db と使用した発電機のメーカー公表値とほぼ同じ値となった。

④ 二酸化炭素排出量

汚染土壌 100 検体を分析すると仮定した場合、ミニラボの場合はレギュラーガソリン量が 128.4L となり、二酸化炭素排出量に換算すると 2.98kg/検体と算出された。(算出根拠は別紙参照)

なお、公定法では 71,11kWh の電力消費が伴い、39.47kg/検体となる。

検討会概評

本技術は、電気化学分析法の一つであるボルタンメトリ法の原理に基づくものであり、重金属を選択的に捕捉する濃縮機能膜、ボルタンメトリ用電気化学センサ及び流体を移送するマイクロチャンネルを一体化した検出カートリッジを読み取り装置に挿入して分析するものである。

搬出汚染土試験では、砒素の測定を行ったが、分析データを得るまでに要した時間は平均 34 分であり、迅速に測定することができた。

分析精度確認試験 (鉛、カドミウム、砒素、セレン、水銀、六価クロム) の結果、公定法との相関係数は、夾雑物質による影響を受けなかった場合は 0.95 以上であった。また、試料の乾燥に減圧マイクロウェーブを使用するとともに、振とう時間を短縮することにより、更に迅速に分析を行うことができる。ただし、測定結果が公定法に比べて低い値を示す場合もあり、基準値近くの試料については基準値を超過する試料を非超過と測定してしまう場合もある。また、夾雑物質があった場合などには含有量の試験で公定法との差が大きい場合もみられたため、改善に向けた検討が必要である。

別紙（小型重金属分析「Geo-REX」による土壤中重金属測定）

1. 費用の算出

1) 試算前提の主要諸元

- 汚染土壌濃度 : 溶出量（環境基準値付近）
- 対象土壌の土質、性状 : 粘性土、砂質土、関東ローム土
- 測定項目・検体数 : 鉛・カドミニウム・砒素・セレン・水銀・六価クロム・100 検体
- 分析時間・測定数 : 分析操作に要する実労働時間（装置のみ稼働時間は除く）
10 検体/日
- エネルギーコスト : 使用電力
- ランニングコスト : 減価償却、消耗品費、試薬費の総計
- 減価償却期間 : 5年
- 費用の試算範囲内 : 機器損料、消耗品、薬剤費、人件費、光熱費
- 費用の試算範囲外 : 機器運搬費

2) 処理費用の算出

上記を基に本実証試験で得られたデータから経済性を試算すると以下の様に算定された。

総費用（100 検体分析時）	1,590,000 円
測定分析単価	15,900 円/検体

2. 二酸化炭素排出量の算出

二酸化炭素排出量の算出に当たっては、上記の費用算出と同条件とし、地球温暖化対策の推進に関する法律施行令第三条一のロ（平成 18 年 3 月 24 日 一部改正）の排出係数一覧表の数値を用いて算出した。

表 必要エネルギー量（100 検体分析時）

	公定法 電気量(kWh)	ミニラボ 電気量(kWh)	ミニラボ(発電機) ガソリン量(L)
土壌採取	28.3	28.3	17.6
前処理	4308.4	175.1	109.2
分析	385.0	2.5	1.6
合計	4721.6	205.8	128.4

地球温暖化対策の推進に関する法律の排出係数

外部からの電力供給の場合 : 排出係数 0.555 (kg-CO₂/kWh)

レギュラーガソリンの場合 : 排出係数 2.32 (kg-CO₂/L)

1) ミニラボ 100 検体(発電機不使用)

土壌採取 : 15.7kg-CO₂ (28.3×0.555)

前処理 : 97.2kg-CO₂ (175.1×0.555)

分析 : 1.4kg-CO₂ (2.5×0.555)

総排出量（100 検体分析時） 114kg

排出原単位 1.14kg/検体

2) ミニラボ 100 検体(発電機使用)

土壌採取 : 40.9kg-CO₂ (17.6×2.32)

前処理 : 253.4kg-CO₂ (109.2×2.32)

分析 : 3.6kg-CO₂ (1.6×2.32)

総排出量（100 検体分析時） 298kg

排出原単位 2.98kg/検体