

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

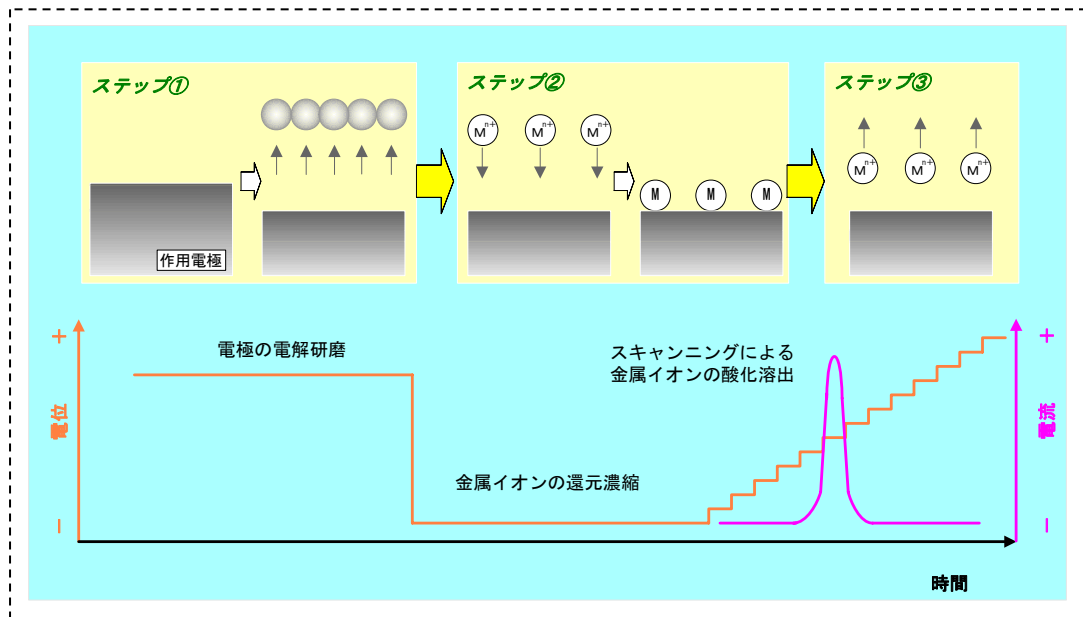
代表機関名		技術の名称	
大成基礎設計(株)		水銀フリー・ストリッピング・ボルタンメトリー法	
技術の概要			
調査／対策	技術の区分	実証試験の対象物質	実証試験の場所
調査	電気化学分析	鉛、カドミウム、水銀、ひ素	現場+現場外

(技術の原理)

本技術は、電気化学検出法の一つであるストリッピング・ボルタンメトリー法（SV法）を基礎原理としている。毒性の高い水銀電極を使用せずに ppb レベルで測定できることが特徴である。

測定原理は以下のとおり。

- ①電極の電解研磨による自動クリーニングを行う。
- ②溶液中の測定対象重金属を電極上に還元濃縮する。
電極である銅との合金として濃縮することで、水銀電極と同等の効果が得られる。
- ③電極電位を正電位方向にスキャンすることで、濃縮した電極上の重金属を酸化溶出させる。この溶出に伴う酸化電流を濃度に換算し、溶液中の金属を定量分析する。



フロー図

技術保有会社のコスト・環境負荷低減の考え方

コスト低減

- ・ 現場管理などで簡易分析を用いる場合、分析費そのもののコスト削減のみならず、短時間で結果が得られることで土壤汚染対策工事等の工期が短縮されることなどにより、工事全体としてのコスト削減につながる。

環境負荷低減

- ・ 毒性の高い水銀電極を使用しないため、環境上の問題が少なく、簡便に高感度の測定を行うことができる。
- ・ 公定法と比較して消費電力が非常に少なく、廃液量も少ない。

調査結果の概要

(1) 実証調査方法

① 現地簡易分析試験

現地において簡便、迅速に分析できることを確認するために、現地にて実証試験を実施した。

② 分析精度確認試験

公定法との相関および土質による影響を確認するために、室内で分析精度確認試験を実施した。

①及び②において、抽出操作をより簡易にするため、超音波抽出法による前処理を行いポルタンメトリーで測定した（以下、超音波抽出 SV という）。公定法と比較するにあたり、前処理を含めた場合の相関と分析装置そのものの相関を区別するため、公定法と同一の検液を測定した（以下、同一検液 SV という）。それぞれについて公定法と比較した。

(2) 対象土壌

土壌の性状

① 現地簡易分析試験：盛土（粘性土主体）

② 分析精度確認試験：一般市街地の汚染土（粘土，シルト，砂等）及び焼却灰混じり土を混ぜた混合試料

実証対象物質と分析検体数を表 1 に示す。

表 1 実証対象物質と分析検体数

分析項目		現地簡易分析試験	分析精度確認試験
溶出量	鉛	21	42
	ひ素	21	29
	カドミウム	21	0
	水銀	21	24
含有量	鉛	21	20
	ひ素	21	0
	カドミウム	21	0
	水銀	21	0

(3) 技術の有効性の評価

① 現地簡易分析試験による迅速性・簡便性の確認

公定法では、分析結果を得るまでに 10 日～2 週間を要する場合もある。本技術では、公定法に準じた前処理の場合、溶出量は試料採取から約 7 時間、含有量は約 2.5 時間、超音波抽出法による前処理の場合、それぞれ約 1 時間、約 30 分で結果を得ることができた（表 2）。

本技術は簡単に操作でき、メンテナンスも不要である。また、装置が小型・軽量であるため、一人で容易に持ち運ぶことができる。

表 2 操作工程と所要時間

公定法に準じた前処理 操作工程	所要時間	
	溶出量試験	含有量試験
振とう準備(重量測定など)	5分	5分
振とう操作	6時間	2時間
遠心分離操作	10分	3分
ろ過操作	5～10分	5分
SV測定(検液調整含む)	14～16分	5～14分
合計	約7時間	約2.5時間

超音波抽出法 操作工程	所要時間	
	溶出量試験	含有量試験
抽出準備(重量測定など)	5分	5分
超音波抽出操作	10分	5分
遠心分離操作	5～10分	3分
ろ過操作	5～10分	なし
SV測定(検液調整含む)	14～16分	5～14分
合計	約1時間	約30分

② 分析精度確認試験による公定法との比較結果

超音波抽出 SV と公定法との相関係数は、溶出量・含有量ともに 0.87 以上であった（図 1）。溶出量試験の傾きは分析項目ごとに異なっていたため、係数による補正が必要であった。この原因は、超音波により細粒化された土粒子のろ別時に通過し、物質による土粒子への吸着性や、再吸着等の影響が考えられるが、原因の解明には至らなかった。同一検液 SV と公定法との相関係数は、溶出量・含有量ともに 0.98 以上であった（図 2）。ひ素溶出量は、その他の項目と傾きが異なっていた。超音波抽出 SV の公定法との比はばらつきが大きかったが、同一検液 SV はばらつきが小さいことから、これは抽出によるばらつきと考えられる（図 3）。土質の違いによる公定法との比を比べると、超音波抽出 SV では粘土の鉛溶出量が最も標準偏差が大きかった。同一検液 SV では、土質の違いによる標準偏差の違いはみられなかった（図 4）。

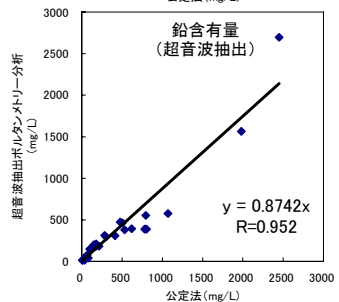
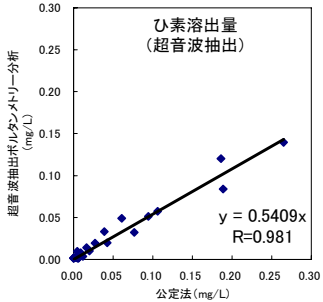
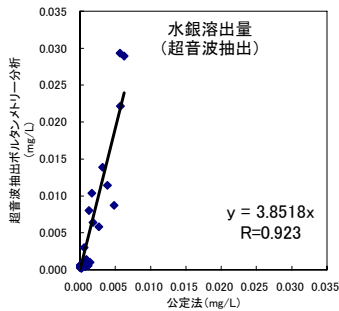
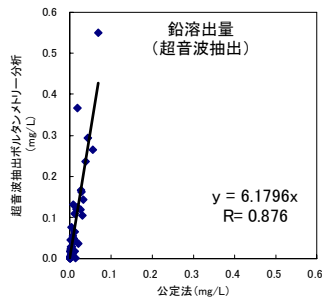


図1 超音波抽出SVと公定法との相関

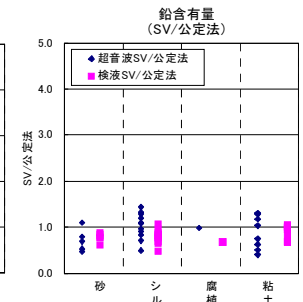
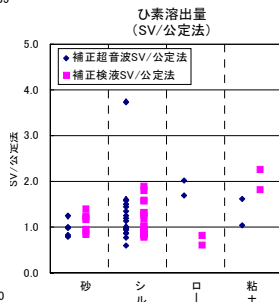
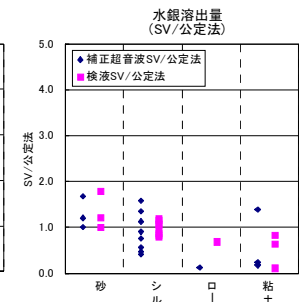
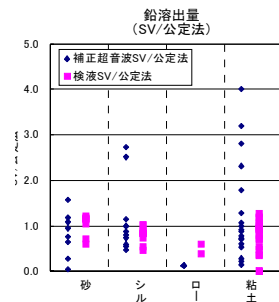


図3 公定法との比と土質の関係

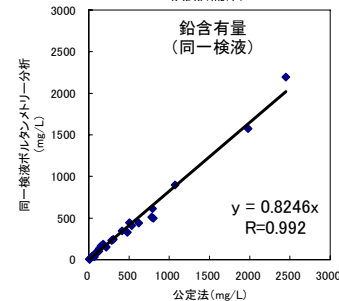
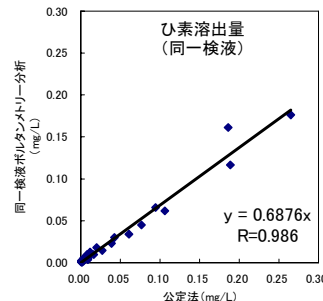
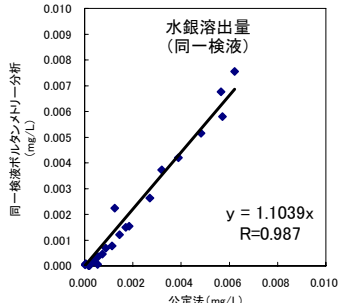
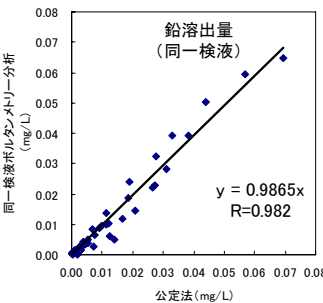


図2 同一検液SVと公定法との相関

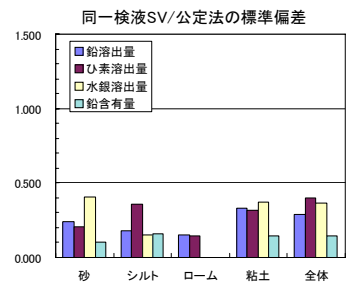
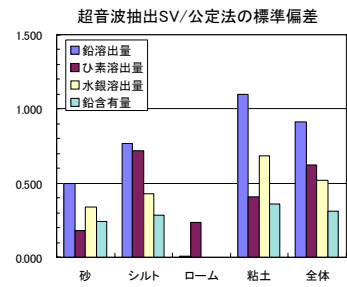


図4 土質による標準偏差の違い

(4) 実用性についての考察

① 安定性：再現性

分析精度確認試験において、超音波抽出SVの繰り返し試験を以下のとおり実施した。

溶出量：抽出操作5回×測定2回

含有量：抽出操作3回×測定3回

同一抽出液の測定値を平均し、測定項目ごとのデータ数を、溶出量は5、含有量は3とした。

その結果、変動係数は、鉛溶出量が30.4%、ひ素溶出量が17.6%、水銀溶出量が10.8%、鉛含有量が6.7%であった(表3)。また、同一抽出液でボルタンメトリー測定の変動係数を求めると、鉛溶出量が7.3%、ひ素溶出量が14.9%、鉛含有量が6.8%であった。

表3 繰返し試験結果

超音波抽出回数	鉛溶出量	ひ素溶出量	水銀溶出量	超音波抽出回数	鉛含有量
	平均値(補正後) (mg/L)	平均値(補正後) (mg/L)	平均値(補正後) (mg/L)		平均値(補正後) (mg/L)
1回目	0.0064	0.0070	0.00292	1回目	498
2回目	0.0088	0.0072	0.00230	2回目	438
3回目	0.0060	0.0059	0.00303	3回目	453
4回目	0.0061	0.0057	0.00254		
5回目	0.0115	0.0087	0.00271		
平均値	0.00775	0.00690	0.00270	平均値	463.4
標準偏差	0.00235	0.00121	0.00029	標準偏差	31.23
変動係数	30.4%	17.6%	10.8%	変動係数	6.7%

②適用範囲：定量（検出）下限、忌避条件など

今回の試験では、ひ素溶出量が公定法より低い値となり、係数補正が必要であった。したがって、実汚染試料のひ素溶出量の定量下限は、過去に実施した試験による本装置の定量下限（表 4）0.002mg/L に補正係数 1.45 を乗じた

0.003mg/L であった。また、超音波抽出による前

処理の場合の定量下限値は、 $0.002 \times 1.85 = 0.004$ mg/L であった。その他の項目の定量下限値は表 4 の値と同じであった。また、過去に実施した測定では、石灰により改質された土壌や油や有機物を含む土壌は測定妨害となる場合があった。この場合、酸化処理や試料水の希釈等の前処理が必要となる。

表 4 定量範囲

物質名	溶出量試験	含有量試験
	(mg/L)	(mg/kg)
鉛	0.001~0.1 (0.01)	1~145 (150)
カドミウム	0.001~0.1 (0.01)	2~145 (150)
水銀	0.0003~0.03 (0.0005)	0.3~37 (15)
ひ素	0.002~0.1 (0.01)	7~333 (150)

※カッコ内は+対法指定基準

(5)経済性についての考察

①効率性：超音波抽出 SV での作業効率、溶出量試験は 1.3~1.4 検体/人・h、含有量試験は約 3~4 検体/人・h であった。

②経済性：

実証調査における現地簡易分析のコストは 37,551 円/検体であった。

汚染土壌 100 検体を実証調査と同じ分析項目 8 項目を超音波抽出 SV で分析すると仮定した場合のコストは 34,600 円/検体と算出された（算出根拠は別紙参照）。

(6)周辺環境への負荷

①環境大気：ガスは発生しない。

②排水：廃液が 1 分析あたり 50mL 発生する。標準添加法により測定を行うため、汚染がない試料でも測定後の検液は汚染され、産業廃棄物として適正に処分する必要がある。

③騒音：発電機を用いる場合は、発電機による騒音が発生する。

④エネルギー消費量・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、エネルギー消費量（電力量）は、超音波抽出 SV の場合、溶出量で 0.22kWh/検体、含有量で 0.10kWh/検体であった。二酸化炭素発生量はそれぞれ 0.12kg/検体、0.054kg/検体と算出された（算出根拠は別紙参照）。

検討会概評

本技術は、電気化学検出法の一つであるストリップング・ボルタンメトリー法（SV 法）を基礎原理とする分析方法である。

現地簡易分析試験の結果、公定法に準じた前処理の場合、溶出量は試料採取から約 7 時間、含有量は約 2.5 時間、超音波抽出法による前処理の場合、それぞれ約 1 時間、約 30 分で結果を得ることができた。

分析精度確認試験の結果、公定法と同一の検液を測定した場合で SV 法と公定法の相関係数が溶出量・含有量ともに 0.98 以上、簡易抽出法として超音波抽出を用いた場合での相関係数は溶出量・含有量ともに 0.87 以上であった。超音波抽出では、土質によってはばらつきが大きい場合もあり、精度の向上に向けた検討が必要である。特に、鉛溶出量については、超音波抽出が公定法に比べて大きい値を示したことから、原因解明のための検討が必要である。

また、鉛、カドミウム、水銀、ひ素の溶出量及び含有量を超音波抽出により分析した場合の分析コストは公定法と比べそれほど下がらないことから、さらなるコスト削減に向けた検討が望まれる。

1. 費用の算出

1) 試算前提の主要諸元

対象土壌の土質、性状	: 砂またはシルト
対象土壌濃度	: 鉛、ひ素、カドミウム、水銀の溶出量・含有量
1 検体当たり対象土壌量	: 30g
測定・分析時間	: 17 日間
測定・分析条件	: 一日の作業時間 7.5 時間
減価償却期間	: 5 年
費用の試算範囲内	:
費用の試算範囲外	: 交通費

2) 測定・分析費用の算出

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）	3,460,000 円
測定分析単価	<u>34,600 円/検体</u>

2. 二酸化炭素排出量の算出

二酸化炭素排出量の計算に当っては、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二酸化炭素排出量を算出した。

$$\text{二酸化炭素排出量 (kg)} = \text{消費電力 (kW)} \times \text{使用時間 (h)} \times 0.555$$

総排出量（100 検体分析時）	0.012t
排出原単位	<u>0.12kg/検体</u>