

溶出試験法の現状と課題

(1) 鉛汚染土の一斉比較試験を通じた試料調製法の課題抽出

Issues on Batch Leaching Procedure through a Ring Test of Lead-contaminated Soil

肴 倉 宏 史 (さかなくら ひろふみ)

国土環境研究所

藤 川 拓 朗 (ふじかわ たくろう)

福岡大学

田 坂 行 雄 (たさか ゆきお)

宇部興産㈱

清 田 正 人 (きよた まさと)

三菱マテリアル㈱

稲 垣 由紀子 (いながき ゆきこ)

国土土木研究所

藤 原 照 幸 (ふじわら てるゆき)

㈱地域地盤環境研究所

管 茜 椽 (かん しもん)

㈱地域地盤環境研究所

浅 田 素 之 (あさだ もとゆき)

清水建設㈱

1. はじめに

平成3年環境庁告示第46号溶出試験¹⁾(環告46号:土壌汚染対策法における平成15年環境省告示第18号と同じ)に代表される,溶出試験の作業の流れを図-1に示す。この図のように,溶出試験において試料調製は試料採取の次に来る工程であることから,試験結果に与える影響は極めて大きい。しかし,より実環境に即した条件や,より試験結果の精度を向上できる条件に関する検討は,これまで必ずしも十分に組み込まれてこなかった。

そこで,地盤環境プロジェクトにおける環境影響評価技術の高度化と適用に関する研究委員会 試験法・調査法ワーキンググループ(WG) 溶出試験法サブWGでは,上述のようなメンバーによる討議から,特に試料調製方法に着目した一斉比較試験を通して,溶出試験の課題抽出を行うことを活動の柱とした。

2. 一斉比較試験の目的

一般論として,溶出試験に求められる機能は主に次の二つであると考えられる。

- (1) 実際の環境影響を適切に評価できる(“実環境評価力”)
- (2) 同じ条件で実施すれば,十分に同じと言える結果が得られる(再現性あるいは試験精度)

ここで,“実環境評価力”は我々が提案する造語であるが,試験の根本的な目的とかけ離れた試験方法は当然のことながら望ましいものではなく,環境を評価するための試験として,試験精度とともに重要な項目と思われる。なお,これら(1)実環境評価力と(2)試験精度は,図-1に示した四つのそれぞれの段階に対して問われることとなるが,今回は,先の理由から,試料調製方法に注目することとした。

まず,土壤環境基準や土壤汚染対策法の判定に用いら

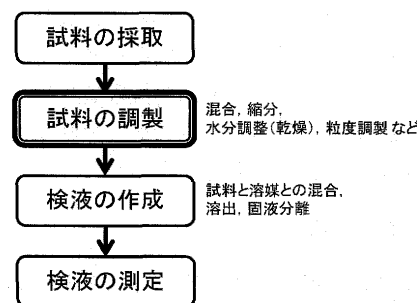


図-1 溶出試験の作業の流れ

れる環告46号の試料調製方法について,上記2機能を考えてみる。環告46号は,試料を「風乾」して「粗砕」し2mmふるい通過分を用いることとしているが,いずれも,注目する物質の溶出挙動に影響する可能性が考えられる。一方で,「風乾」や「粗砕」の方法そのものについては十分に記述されていない面がある。「風乾」については,温度や時間,「粗砕」については具体的方法や粒度の下限などであり,極端な場合では,炉乾し,すべての粒子を数 μm に微粉化することもあり,結果に大きな違いを与えている可能性がある。以上より,環告46号の試料調製方法に関しては,実環境評価力と試験精度の両面から,十分に検討を行っておくことが重要である。

一方,地盤工学会基準 JGS 0241「土の水溶性成分試験²⁾」は,測定項目は土の水溶性成分(ナトリウム,カリウム,カルシウム,マグネシウム,塩化物および硫酸塩)に限定しているものの,検液の作成方法は環告46号と同じであり,さらに,試料調製方法は環告46号と異なる方法を採用している。すなわち,JGS法における試料調製は,風乾を行わない自然含水状態の試料から10mm以上の粒子を取り除くこととしている。このことからJGS法は実環境評価力は環告46号に優ると推察されるが,試験精度に関しては比較可能な情報を入手で

きなかった。

そこで溶出試験法サブWGでは、環告46号、JGS 0241、および、両者の中間条件の計3種類の試料調製方法の試験精度を検討するために、一つの鉛汚染土試料を用いて6機関による一斉比較試験として実施した。本稿では一斉比較試験の内容と結果を紹介し、試料調製方法に関する課題について述べることにした。

3. 試験計画

一斉比較試験は、機関A～Fの6機関の参加によることとした。図-2に試験計画の概要を示す。試料として、鉛汚染土1検体を用いた。自然含水状態の鉛汚染土を十分に攪拌混合した後、約3kgずつ、ポリエチレン袋に分取して密閉し、各機関に送付した。各機関では、次に述べる3種類の試料調製を各6検体ずつ得られるように（合計18検体。全6機関が参加）行い、うち各3検体ずつ計9検体は1機関へ送付して、溶出から測定までの操作を行い、残りの各3検体ずつ計9検体は各機関で溶出操作を行った（4機関のみ参加）。1機関へ集約して実施した前者の手順を実施することにより、図-1のうち試料調製のみに起因する試験精度を確認することが可能である。すなわち、溶出操作以降の要因によるばらつきを整え、試料調製の要因のみによる各機関内3検体による「室内精度」と、参加6機関の間の「室間精度」の評価が可能である。また、各機関で実施した後者の溶出試験により試料調製から検液の測定までの試験精度を確認することが可能となる。

試料調製方法は、環告46号（Dry-2 mm）とJGS 0241（Wet-10 mm）に加えて、両試験結果の差異について要因を検討できるように、自然含水状態のまま2 mmふるい分けする1種類（Wet-2 mm）を加え、合計3種類とした。

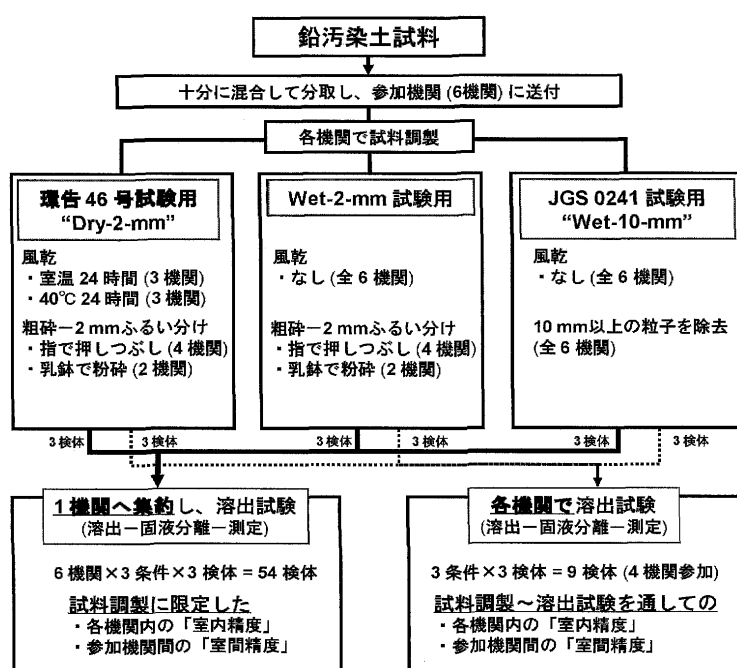


図-2 試験計画の概要

さらに、環告46号（Dry-2 mm）には風乾や粗砕の方法が十分には規定されていないことから、機関A, B, Cは室温で（写真-1）、機関D, E, Fは40℃設定の乾燥機で（写真-2）、それぞれ24～48時間の「風乾」を行い、また、機関A, B, Dは指で押しつぶす程度で（写真-3）、機関C, E, Fは乳鉢等を用いた粉碎（写真-4）によって「粗砕」を行い、それぞれの影響を調べることとした。JGS 0241（Wet-10 mm）は全6機関共通の調製方法とし、風乾を行わず、10 mm以上の粒子をピン

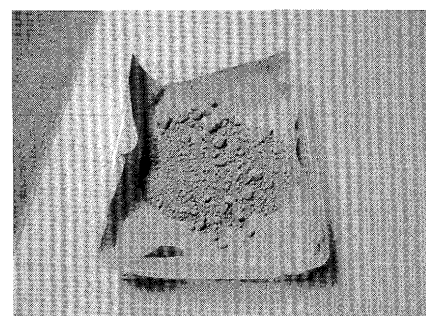


写真-1 室温による風乾



写真-2 乾燥機による風乾

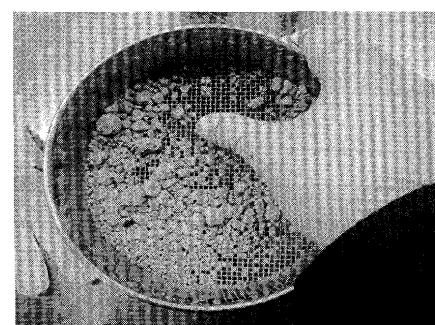


写真-3 粗砕（指で押しつぶし）

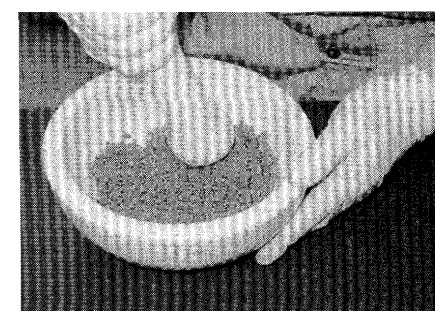


写真-4 粗砕（乳鉢で粉碎）

報 告

セット等で取り除いた。中間的方法である Wet-2 mm は自然含水状態の汚染土を 4 機関では 2 mm ふるいで直接ふるい、残る 2 機関では乳鉢で粉碎した。

4. 試験結果

結果を表 1 (概要)、図 3 (鉛) および図 4 (ナトリウム) に示す。まず、試料調製方法の影響を鉛について比較する。環告 46 号 (Dry-2 mm) の結果を見ると、室温で風乾を行った機関 A, B, C の方が 40°C で風乾した機関 D, E, F よりも高いようであった。ただし、

表 1 一斉比較試験結果の概要

	機関	n	Pb		Na	
			平均 (mg/L)	RSD (%)	平均 (mg/L)	RSD (%)
環告 46 号 (Dry-2 mm)	A	3	0.023	42.6	1.42	5.2
	B	3	0.022	30.1	1.56	1.0
	C	3	0.037	48.9	1.57	2.8
	D	3	0.010	12.9	1.17	3.0
	E	3	0.021	43.8	1.43	3.3
	F	3	0.008	60.0	1.35	3.0
	全機関	6	0.020	50.7	1.42	10.6
Wet-2 mm	A	3	0.031	14.1	1.30	6.0
	B	3	0.029	40.1	1.37	1.9
	C	3	0.032	22.6	1.54	2.1
	D	3	0.033	37.6	1.44	1.0
	E	3	0.020	34.8	1.58	3.0
	F	3	0.029	43.7	1.42	1.4
	全機関	6	0.029	15.9	1.44	7.1
JGS 0241 (Wet-10 mm)	A	3	0.040	43.8	1.44	2.5
	B	3	0.029	48.8	1.36	1.6
	C	3	0.051	7.2	1.28	2.0
	D	3	0.067	27.7	1.44	7.4
	E	3	0.008	54.2	1.34	3.0
	F	3	0.019	27.2	1.32	6.7
	全機関	6	0.036	60.1	1.36	4.8
全機関・全条件		18	0.028	52.5	1.41	7.8

各機関の平均値を用いて機関 A, B, C と機関 D, E, F の結果 (平均値) の差について検定したところ、有意差は認められなかった (有意水準 5%)。3 種類の調製方法を比較すると、室内精度については機関によってかなり異なっており、最も精度の良い方法を見いだすことは難しい一方、室間精度については、Wet-2 mm の各機関の結果 (平均値) の相対標準偏差 (RSD) が 15.9% と最も小さく、良く整った結果となった。ただし、平均値の差の検定では有意差は認められなかった (有意水準 5%)。以上より、今回使用した試料から溶出する鉛に関しては、風乾温度や粒径の影響が示唆されたものの、統計上の有意差は確認されなかった。

ただし、結果のばらつきは測定項目によって大きく異なった。例えば図 4 に示すように、ナトリウムのばらつきは、室内精度、室間精度ともに鉛に比較して極めて小さく、例えば各機関の RSD は 1.0-7.4% の範囲内であった。また室間精度として各機関の結果 (平均値) の RSD は 7.8% であった。

このような結果となった要因として微粒子の影響の可能性を検討するため、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター (MF) によって得られたろ液を、さらに、孔径 0.1 μm の MF を用いて再ろ過を行った。その結果の例として図 5 に示すように、鉛や鉄は再ろ過によって濃度が大きく低下した一方、ナトリウムの濃度はほとんど変化が見られなかった。前者のように極端な濃度低下が見られた成分については、0.1-0.45 μm の範囲の微粒子 (コロイド) の寄与が大きいと考えられ、また、濃度低下が観察された成分は、一斉比較試験でばらつきの大きかった成分と良く一致した。

5. 課題抽出

今回の一斉比較試験を通して挙げるべき試料調製に関する課題は、下記のとおりと考えられる。

まず、鉛汚染土 1 試料を用いて取り組んだ今回の結

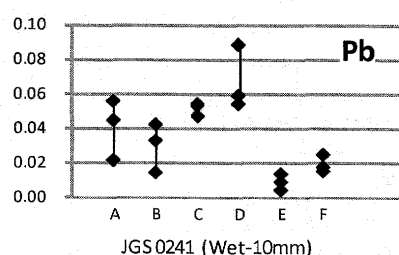
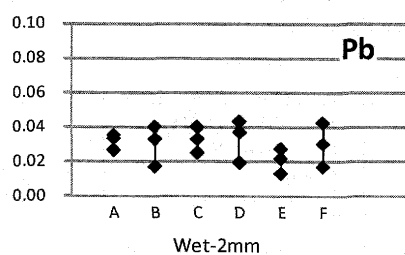
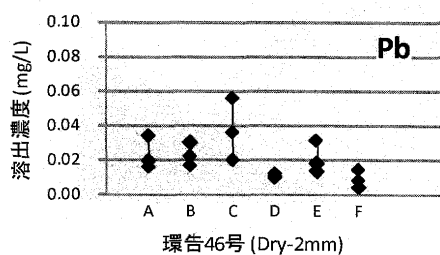


図 3 鉛溶出濃度の比較

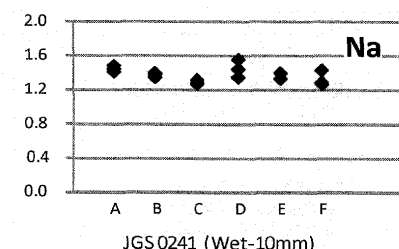
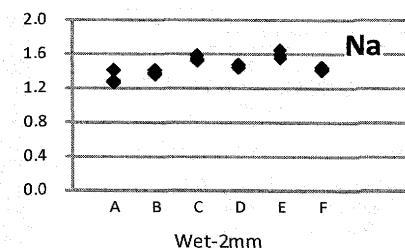
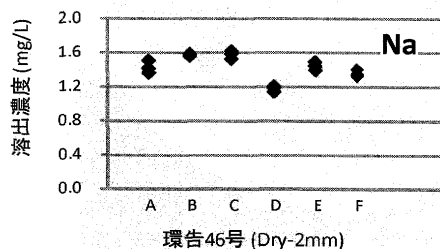
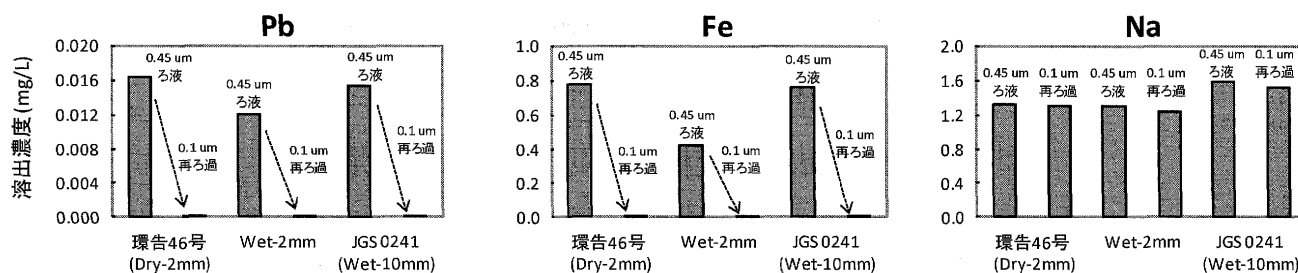


図 4 ナトリウム溶出濃度の比較



図—5 0.45 μm メンブレンフィルター (MF) ろ液を0.1 μm で再ろ過した結果の比較

果からは、鉛に限っては、3種類の試料調製方法の中では Wet-2 mm が相対的にばらつきが少なく良好な結果となった。しかしながら、目的成分が異なれば評価は異なることは明らかである。すなわち、ナトリウムのように易溶解性のイオンが目的成分であった場合には、いずれの方法を用いても適切という結論が得られたであろう。一方、鉛や鉄のように微粒子性（コロイド）成分が主体の場合は、室内精度でさえ十分満足できる結果は得られない可能性がある。特に、今回の試料のように試料調製方法や分析機関によって異なる判定結果が得られる場合には（鉛の基準値は0.01 mg/L である）、その対応のために要するコストは大きく変動することになる。そのため、例数を増やし、更なる検討を今後も重ねていくことは極めて重要な課題であると思われる。

また、今回の結果において比較的高濃度の結果が得られた機関と他の機関との違いについて類推したところ、試料配布から溶出操作までの期間が短かった機関で、高濃度の結果が得られる可能性があるのではないかと考えられた（ただし、厳密なところはばらつきが大きく不明である）。一方、この鉛汚染土を約1年間湿潤状態で保管した後に環告46号を適用したところ、鉛溶出濃度は定量下限以下にまで低下する結果となった。このように同一の母試料であっても、試料の保存状態や保存期間によって結果が変化する可能性が示唆されたことから、試料の保存方法や保存期間に焦点をあてた検討も必要と思われる。

6. おわりに

今回、試料調製方法の影響把握に限定した一斉比較試験を行うことにより、当初の目的に対する貴重な知見を得ることができた。

特に、溶出試験の「実環境評価力」に関しては、試料調製方法と溶出操作方法のいずれについても大きな課題

である。そもそも実環境における「溶出」のモニタリングは極めて難しいことは認識しつつも、オンサイトでの調査やカラム試験等³⁾との組合せによる知見の蓄積が必要であろう。

このような取り組みをできる限り継続するとともに、将来は、その成果を試験方法に著実に反映していくことが望まれる。その際は、前身委員会で報告⁴⁾されたように、各分析機関における実態調査と重ね合わせることで、現実的な解決方法を見いだすことができると思われる。

最後に、本稿は第45～46回地盤工学研究発表会の本委員会主催のDSにて発表した内容^{5),6)}に更なる考察を加え、とりまとめたものである。一斉試験の実施にご協力いただいた皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 平成3年8月23日環境庁告示第46号：「土壌の汚染に係る環境基準について」付表。
- 2) 地盤工学会, JGS 0241-2008 土の水溶性成分試験方法, 地盤材料試験の方法と解説, 地盤工学会, ISBN 978-4-88644-083-9
- 3) 乾 徹・肴倉宏史・鎌迫典久・田坂行雄：廃棄物再生資材の新たな環境影響試験法とその適用事例, 地盤工学会誌, Vol. 56, No. 8, pp. 16~19, 2008.
- 4) 浅田素之・佐藤研一・斉藤泰久・林 泰弘：環境影響試験法の概要と問題点, 地盤工学会誌, Vol. 56, No. 8, pp. 12~15, 2008.
- 5) 肴倉宏史：溶出試験法の現状と課題—重金属汚染土の鉛溶出濃度に関する一斉比較試験を通して—, 第45回地盤工学研究発表会 平成22年度発表講演集 CD-ROM, 2010.
- 6) 肴倉宏史・藤川拓朗・田坂行雄・清田正人・稲垣由紀子・藤原照幸・菅 茜・浅田素之：鉛汚染土の一斉比較試験を通じた溶出試験法の課題抽出, 第46回地盤工学研究発表会 平成22年度発表講演集 CD-ROM (投稿中), 2011.

(原稿受理 2011.5.13)