

土壌中の全シアン含有量分析技術と 自動分析装置の開発

～シアン汚染土壌の原位置浄化を実現させる分析技術の革新～

Development of total cyanide content analysis techniques in soil,
and flow analyzers

～Innovation of analysis techniques for in-situ remediation of the soil
contamination by cyanide compounds～

今安 英一郎* Eiichiro IMAYASU
環境ソリューション事業部
環境修復推進部 技術・プロジェクト室
マネージャー

福永 和久 Kazuhisa FUKUNAGA
環境ソリューション事業部
環境修復推進部 技術・プロジェクト室長

野口 和宏 Kazuhiro NOGUCHI
環境ソリューション事業部
環境修復推進部 技術・プロジェクト室

抄 録

シアン化合物による土壌・地下水汚染の原位置浄化を進める上では、土壌中の全シアン含有量を正確に把握することが重要である。我々は、土壌の全シアン含有量の分析方法として従来法より優れた方法を開発し、さらに、この方法を発展させて土壌中の全シアン含有量を自動分析する装置も開発した。本稿では、これら分析技術の開発経緯と開発成果について述べる。

Abstract

For in-situ remediation of the soil and groundwater contamination by cyanide compounds, it is important to know exactly the total cyanide content in soil.

We developed the analyze method for cyanide contains in soil, which can achieve higher recovery rate than the regulating methods. Furthermore, we also developed the flow analyzer of the total cyanide content in soil based on our method.

This article describes the development process and result of these analysis techniques.

1 緒言

シアン化合物(以下、「シアン」という。)を取り扱う工場は、メッキ工場、選鉱精錬所、石炭ガス精製工場等が知られている¹⁾。シアンが金属イオンと容易に化合物を形成する性質を利用し、メッキ工場ではシアンを銅、亜鉛、ニッケル、金等の建浴として使用している。メッキ工場は全国に2,000以上存在しており、その多くは高度経済成長期に建設され老朽化が進んでいる。今後、老朽化したメッキ工場で

は建て直しや工場移転廃止を行う際、土壌汚染対策法(以下、「土対法」という。)の第3条や第4条に基づく土壌汚染状況調査の実施によりシアンの土壌汚染が判明し、浄化対策が必要となる可能性がある。

また、石炭ガス精製工場では石炭をコークス炉で乾留して都市ガスを製造しているが、製造ガス中には副生成物であるベンゼン、シアンが含まれており、ガス精製装置でこれらを除去していた。このため、石炭ガス工場跡地において、ベンゼン、シアンの複合汚染が多く発生し、このうちシアンは鉄との

* 〒141-8604 東京都品川区大崎一丁目5番1号 大崎センタービル Tel: 03-6665-2841

化合物であるフェロシアン^{2,3,4)}の形態で土壤中に存在することが知られている。石炭ガス工場の多くは、都市近郊の湾岸部に立地していたため、今後は豊洲の石炭ガス精製工場跡地利用に代表されるように、その跡地利用が活発化し、シアンの地下水・土壤汚染が社会的にクローズアップされていくと考えられる。

このような背景から、シアン土壤・地下水汚染に対する安価な浄化技術が求められていることに当社は着目し、技術開発に取り組んでいる。

土対法が施行された当初、土壤汚染対策は掘削除去が主流であったが、近年の技術開発により掘削を伴わない原位置浄化が採用されるケースが増えている。原位置浄化とは、汚染土壤を掘削することなく、物理化学的または生物学的に汚染物質を分解して濃度を低減させ、浄化することを特徴とする工法である。原位置浄化の利点は、メッキ工場のような稼働中かつ狭隘部でも実施可能であり、また、ガス精製工場跡地のような広大な敷地に対しても既往の浄化技術より遥かに安価となることである。しかし、原位置浄化において汚染物質は様々な挙動を示すため、浄化過程及び浄化後の土壤・地下水の汚染物質濃度を正確に把握することが、浄化対策を適切に行う上で、かつ、将来の再溶出のリスクを評価する上でも非常に重要である。

これに対し、当社では原位置浄化の技術開発の過程で抽出したシアン分析技術の課題を踏まえ、土壤中の全シアン含有量分析技術を開発した。本稿では、その成果について述べる。

2 シアン分析技術の必要性

2.1 原位置浄化でのシアン分析の必要性

土対法において指定基準とされるシアンの形態は、土壤溶出量では全シアン、土壤含有量では遊離シアンを対象とされている。土壤溶出量は、地下水を飲用した場合の人の健康リスクが考慮されており、土壤含有量は、汚染土壤を経口摂取した場合のリスクが考慮されている。

土壤中では、シアンは金属イオンと錯体を形成し、土対法の含有量分析で検出されないことが多い。しかしながら、地盤のpH変化や微生物の活動により、シアノ錯体から遊離シアンが溶出すること

があり^{2,3,4)}、土壤含有量基準を満足していた土壤が長期的な地盤環境の変化により基準を超過することも考えられる。すなわち、原位置浄化のようにシアンを分解・低減させる方法で浄化を進める場合、土対法の基準を一旦満足したとしても、土対法の分析方法で検出されなかったシアノ錯体が再度溶出して基準を超過する可能性がある。

従って、原位置浄化を進める上では、土対法の含有量分析で検出されない“土壤中の全シアン含有量”を正確に把握することが重要である。

2.2 従来法の問題

土壤中の全シアン含有量の測定方法は、底質調査法⁵⁾が規格化されている。我々は、土壤に添加した所定量のシアンを分析操作によって回収する試験を行い、底質調査法では土壤の金属シアノ錯体(フェロシアン)を十分に回収できないことが判った(表1参照)。

表1 底質調査法による全シアン含有量回収率

Table 1 The total cyanide content recovery rate by the regulating method

試料名	土壤分類	回収量(mg/kg)	回収率(%)
A 土壤	メッキ工場	16,000	89%
B 土壤	石炭ガス	2,700	15%
C 土壤	工場跡地	4,800	27%

A, B, C 土壤にはフェロシアン(Fe(CN)₆)をシアン濃度18,000mg/kg相当量添加し、底質調査法による全シアン含有量の分析を行った。原土のシアン含有量は、A 土壤は10mg/kg、B 土壤は0.5mg/kg 未満、C 土壤は28.0mg/kg のため、添加シアン18,000mg/kg に比べて無視できる範囲であり、添加シアンに対する回収率を示す。

底質調査法は、土壤の一定量をフラスコに入れ、アミド硫酸アンモニウム、リン酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを添加した試験液に対し、JIS K0102⁶⁾に準拠した全シアンの蒸留を行う方法である。我々は、蒸留の操作においてシアノ錯体から遊離シアンを十分に取り出せていないと推察した。

3 NSOF 法の開発

3.1 蒸留試薬の検討

我々は、底質調査法より優れた分析方法の開発を検討するにあたり、①シアン排水処理と②排水分析の既存技術に着目した。

①シアン排水処理

シアン排水処理の分野では、銅塩(II)と還元剤を

排水中に共存させることで銅塩が金属シアノ錯体と反応してシアン化銅を生成・共沈させる処理方法がある。銅塩は遊離シアンだけでなく、様々なシアノ錯体と反応して難溶性のシアン化銅(CuCN)を生成する。この反応特性を利用して金・銀シアノ錯体を含む排水からの貴金属回収や、遊離シアンと鉄シアノ錯体を含む排水の一括シアン処理へ適用されている。我々は、この銅塩の性質に着目し、土壤含有量の分析プロセスで生成させたシアン化銅から蒸留により遊離シアンを取出すことを検討した。

②シアン排水分析

シアン排水分析の分野では、シアン化水素を分離する方法としてJIS法(JIS K0102)の他にISO法⁷⁾が提唱されている。ISO法は、シアン排水に硫酸銅(II)、塩化スズ(II)、塩酸を加えた試料を加熱通気処理して、加熱通気で発生するシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する方法である。先述の銅塩の性質を踏まえ、ISO法の分析過程では試薬である塩化スズによって還元された銅(I)イオンが、強酸性下で金属シアノ錯体と反応してシアン化銅を形成し、加熱蒸留によりシアン化水素として分離できるのではないかと推察した。

これら排水の処理過程及びISO法で銅の作用に着目し、底質調査法の加熱蒸留のプロセスをベースとして、酸及び添加試薬の種類を検討した結果、土

リン酸 10・20 mL
 塩化第二銅二水和物(89 g L⁻¹) 10 mL
 塩化スズ二水和物(500 g L⁻¹) 5 mL

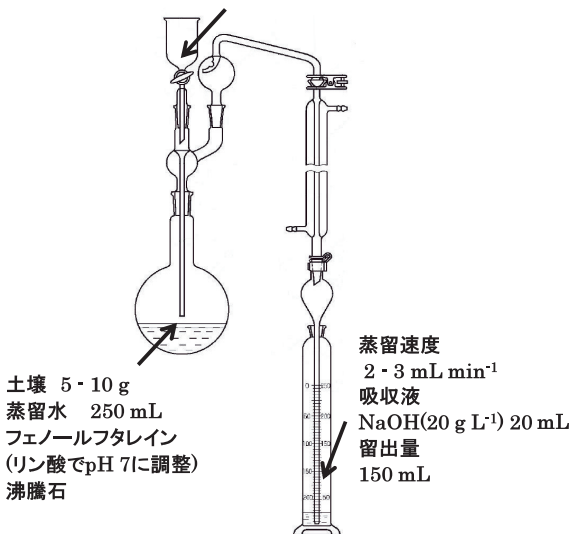


図1 NSOF法の蒸留装置と添加試薬
 Fig. 1 The distillation apparatus and addition reagent of the NSOF method

壤試料を蒸留する際に添加する試薬は塩化第二銅及び塩化第一スズが最も有効であることをつきとめ、本法をNSOF法⁸⁾と命名した。

3.2 開発した分析方法の検証

実際のシアン汚染土壌はベンゼン・油分等の複合汚染の可能性が高く、様々な土壌での有効性確認が必要である。そこで、NSOF法と底質調査法の比較試験を実施した。比較試験は、土壌に所定のフェロシアンを添加した後、分析操作によりシアンを回収する試験である。

その結果、底質調査法では、添加したフェロシアンを十分に回収できなかったが、NSOF法は回収率が95%以上と高く、全シアン含有量分析方法として有用であることが判明した(表2参照)。

表2 土壌ごとの全シアン含有量回収率(%)
 Table 2 The total cyanide content recovery rate(%)

試料名	土壌分類	NSOF法	底質調査法
B土壌	石炭ガス 工場跡地	98	38
C土壌		99	32
D土壌		98	26

B, C, D土壌にはフェロシアン(Fe(CN)₆)をシアン濃度1,800mg/kg相当量添加し、NSOF法または底質調査法による回収試験を行った。

3.3 NSOF法の再現性評価

NSOF法の高い回収率の再現性を確認することを目的に、模擬粘性土壌及び実汚染土壌に土壌からの回収が難しいとされるフェロシアンを添加した後、回収試験を複数回行った。

その結果、NSOF法の相対標準偏差はすべての条件で5%以内であり、また、回収率も90%以上であったため、NSOF法の再現性は良好と評価できる(表3参照)。

表3 NSOF法の再現性の確認
 Table 3 The check of the reproducibility of the NSOF method

試料名	添加シアン (mg/kg)	N (回数)	回収率 (%)	RSD (%)
模擬粘性土	18	5	94-101	2.6
B土壌	1,800	5	97-100	2.3
C土壌	1,800	5	93-98	1.5
D土壌	1,800	5	95-103	2.0
D土壌	1,800	5	92-102	3.5

模擬粘性土はイソライト工業製、イソライト CP-Fを使用した。模擬粘性土、B, C, D土壌にはフェロシアン(Fe(CN)₆)を所定量添加し、NSOF法による回収試験を行った。回収率の100%超過は、添加シアンの計量誤差によるものである。RSD(相対標準偏差(%))は、標準偏差を平均値で除算した。

4 土壌の全シアン含有量の自動分析装置の開発

4.1 連続流れ分析の適用検討

近年、水質分析を対象に自動で連続的に分析する“連続流れ分析法(以下、「CFA」という)”がJIS化された。CFAは化学分析を自動化するために開発された分析法で、1957年アメリカのDr.Skeggsがその原理を考案し、テクニコン社が開発したことが始まりとされている。最近では環境分野での利用も進み、1989年にJIS K0126「フローインジェクション通則」が制定され、さらに2009年2月にCFAが通則に追加され、シアン化合物についてもJIS化された。

NSOF法に限らず、人手による土壌の全シアン含有量分析は、ボーリングコアから得られる土壌試料を取出した後、1検体の分析に3時間を要するため、汚染土壌の浄化モニタリングで生じる多量のサンプル分析において、多大な時間・人員がかかることが課題である。

我々は水質に関するシアン化合物のCFAに着目し、NSOF法の自動化を検討した。

4.2 NSOF法の自動化

土壌の含有量分析の操作は、数グラムの土壌試料から測定検液を作成する工程に始まり、この工程が分析時間の大半を占める。NSOF法の自動化には、NSOF法をCFAの工程に組み込むことに加え、土壌試料から検液を作成する工程を自動化する必要がある。

我々はNSOF法の研究の中で、容器に入れたpHの高いアルカリ溶液中にシアン錯体を含む土壌試料を加え、振とう操作することで、溶液中にシアンが溶出する現象を知った。この知見を活かし、検液作成の工程では、超音波ホモジナイザー(振動・微細化装置)を用いて、土壌からアルカリ溶液へシアンを溶出させた。こうして得られた検液は、自動で連続的にオートサンプラーにより分取され、シアン測定工程である蒸留工程と発色工程へと移動する。蒸留工程はNSOF法と同様の塩化第二銅及び塩化スズを蒸留試薬として添加した後、検液を蒸留し、遊離シアンを分離する。発色工程では、分光光度検出器により、シアンの発色強度から濃度を測定する。

開発過程で、これらのプロセスで測定されるシアン濃度に、チオシアンもカウントされることが判った。チオシアンはシアン化合物の一つであるが、

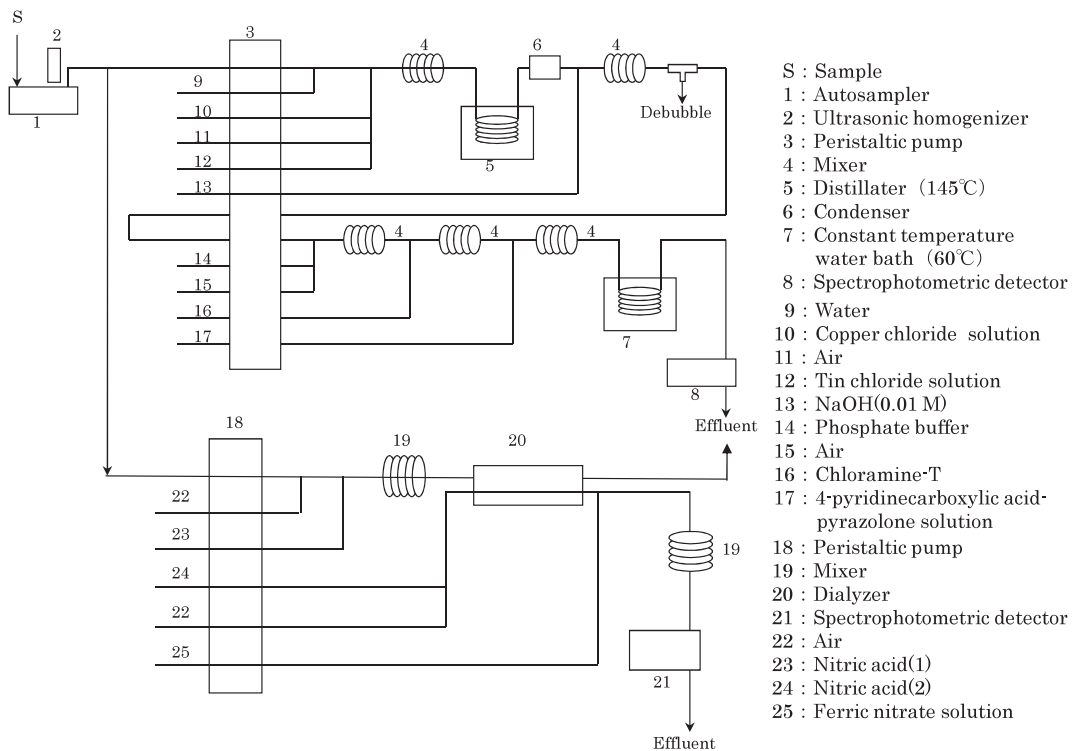


図2 全シアン含有量の自動分析フロー
 Fig. 2 The automatic analysis flow of total cyanide content

表4 人手による NSOF 法と自動化 NSOF 法の比較

Table 4 Comparison of the NSOF method by a human, and the automation NSOF method

土壌種	添加シアン種	添加シアン (mg/kg) (全シアン+チオシアン)	回収率 (%)		
			人手による NSOF 法	自動化 NSOF 法	
				全シアン	全シアン
模擬砂質土	フェロシアン	50+0	104	102	—
	フェリシアン	50+0	98	100	—
模擬粘性土	フェロシアン	50+0	102	106	—
	フェロシアン +	50+110	116	98	91
	チオシアン	10+220	110	100	105

回収率の100%超過は、添加シアンの計量誤差によるものである。

JIS で定義された全シアンに含まれない。そこで、一連の自動分析の過程にチオシアンを同時測定するプロセスを加え、全シアン濃度を算出することとした(図2参照)。結果的には、自動化された NSOF 法は、全シアンとともにチオシアンも同時測定できるプロセスとなった。

なお、土壌中の微生物の作用により硫化物とシアンからチオシアンが生成されることが知られているため、原位置浄化のモニタリングにおいて、全シアンに加えチオシアンも測定対象とすべきと考える。

4.3 自動化した NSOF 法の検証

実汚染土壌及び模擬土壌を用いて、「人手による NSOF 法」と「自動化した NSOF 法」の比較試験を行った。試験用に作成した模擬汚染土壌は、鉄シアン錯体(フェロシアン・フェリシアン)及びチオシアンを土壌に添加して調製した。

検証結果は、「人手による NSOF 法」、「自動化した NSOF 法」ともに、全シアン含有量、チオシアンのいずれも添加量に対する回収量がほぼ同様の数値であり、自動化のプロセスは再現性が高いことを示した(表4参照)。

また、従来、土壌の汚染物質の分析は、ボーリングコアで得られる複数の土壌試料を、1 検体ずつ順次分析作業していたが、自動化法により一斉に20検体以上を自動測定可能としたことで、分析の短時間化・効率化を実現した。

5 結言

本稿では、土壌の全シアン含有量を正確に分析可能とした NSOF 法、ならびに、NSOF 法を自動化

して全シアン含有量とチオシアンの同時連続測定可能な連続分析装置を紹介した。また、これら手法、装置が高精度で再現可能であることを示した。

これらの技術は、原位置浄化の分析時間の短時間化による分析コストの低減が可能となり、また、土壌中の全シアンを正確に評価することができる。

6 謝辞

本論文の研究成果は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構との共同研究、経済産業省の補助金事業、また、大阪ガス(株)、(株)不動テトラとの共同研究によって得られたものであり、関係者の皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 野々村誠：分析化学 Vol. 58, No. 2(2009)
- 2) R. R. Dash, C. Balomajumder, A. Kumar : Eng. LifeSci, 9, 53(2009).
- 3) P. Ljeldsen : Water, Air, Soil Pollut.,115, 279(1999).
- 4) V. M. Luque-Almagro, M.-J. Huertas : Appl. Environ. Microbiol.,71, 940(2005).
- 5) 環境庁水質環境保全局水質管理課編：底質調査法とその解説(改訂版)
- 6) JIS K0102、工場排水試験方法、p. 125(2008)
- 7) ISO6703/1, Water Quality - Determination of Total Cyanide, (1984).
- 8) 野口和宏：分析化学 Vol. 61, No. 1(2012)