

湾内底質中からの有害物質の分離に関する研究

藤井 忍、柴田 俊明、山口 勝治
山之内 博、長田 修

Study on separation of toxic matters from sea sludge bottom in bay.

By

Shinobu Fujii, Toshiaki Sibata, Katuji Yamaguchi,
Hiroshi Yamanouchi, Osamu Nagata

Abstract

In recent years, sea bottom sludge which is polluted by industrial water input from river is widely sedimented in closed water area such as Tokyo bay. And adverse effect to aquatic environment caused by dissolution of nutrients, COD, toxic matters from the sea bottom sludge becomes problem.

This paper describes the separating of toxic matters from the sludge by using flotation method. Basic experiments separation paint particle, which is assumed to be toxic matter, from the natural sea water and separating paint particle from the natural bottom sediments were carried out using flotation reagents and model flotation machines.

Development of analysing method to determine the amount of paint particle in the bottom sludge was conducted.

The results were as follows:

- (a) The most appropriate flotation reagents are kerosinee (floth) and Takasa Floth No.5 (collector).
- (b) The floting rate of paint particles of 50% was obtained from the experiments conducted to separate paint particles from sludge having particle density of about 1000ppm using the flotation equipment with $50\ell \times 4$ cells.
- (c) In designing the practical sludge treatment system, it is necessary for improve separability to take kind of flotation machine and capacity and number of cells into consideration.
- (d) As an analyzing method of the components of paints in sludge, acid decomposition method whose index is copper was established.

* 装備部

原稿受付 平成3年8月30日

目次

1. 緒言
 2. 現地調査
 3. 浮選技術の応用
 - 3.1 浮選技術
 - 3.2 浮選技術に用いる薬剤
 - 3.3 浮選技術による物質の浮上
 - 3.4 浮選装置
 4. 分離性の評価
 5. 浮選技術の適用について
 6. 実験方法
 - 6.1 試料の作成
 - 6.2 実海水中からの塗料分離
 - 6.3 泥土中からの塗料分離
 - 6.3.1 単一浮選槽による分離実験
 - 6.3.2 小型連続浮選装置による分離実験
 - 6.3.3 中規模浮選装置による分離実験
 7. 実験結果と検討
 - 7.1 実海水中からの塗料分離
 - 7.1.1 薬剤の組み合わせによる塗料浮上率
 - 7.1.2 pH 値による塗料浮上率
 - 7.1.3 浮選時間による塗料浮上率
 - 7.2 泥土中からの塗料分離
 - 7.2.1 単一浮選槽による分離実験
 - 7.2.2 小型連続浮選装置による分離実験
 - 7.2.3 中規模浮選装置による分離実験
 - 7.3 実際の汚泥処理システム
 8. 結論
 9. あとがき
- 参考文献
- 付録
- 泥土中からの塗料成分分析方法について
1. 溶媒抽出法
 - 1.1 抽出
 - 1.2 実験結果
 2. 酸分解法
 - 2.1 試験塗料中の亜酸化銅の分析
 - 2.2 実験方法とその結果
 3. 分析方法の適用性

1. 緒言

環境白書等によると、東京港をはじめとする内湾等

の閉鎖性海域における、生活環境項目にかかわる環境基準の達成率は、40%程度とされている。¹⁻²⁾

このような海域における汚染源として、底質からの栄養塩類や有害物質等の溶出がある。海洋環境の浄化のためには、それらの物質で汚染された汚泥を浚渫処理することが必要である。

汚泥の浚渫処理は、汚泥中の有害物質濃度が境基準以下であれば通常埋め立て等を実施している。その埋め立て地の確保が困難となっているのが現状である。特に有害物質を含む汚泥土の埋め立て処理は法的に規制されていて、有害物質を封じ込めるためには膨大な費用を要し、特別な埋め立て工事が必要である。

本研究は、汚泥土中から有害物質を分離し、環境基準以下にした後通常の埋め立て処理できるものと、高濃度の有害物質を含む少量のものにと仕分ける技術を見出すために実施した。

この研究における有害物質として昭和47年に使用禁止された PCB を含む塗料に注目した。

造船所周辺底質環境調査結果から、PCB 濃度が暫定基準 (10ppm) を超えた箇所があった。特に修繕ドックの排水口周辺で高濃度になることから、船舶用塗料中の可塑剤として使われた PCB によるものと推定された。³⁾それは、船舶が修理等でドックに入渠の際剝がされ、底質内に蓄積されていたためであると考えられる。

2. 現地調査

港湾における汚染状況及び処理状態を、名古屋及び長崎港の港湾管理者等の協力を得て現地調査した。

名古屋港における環境汚染源は、各河川から流入する生活排水及び工場排水中に含まれ、底質に蓄積された有害物質であった。

環境調査結果では、環境庁水質保全局による底質の暫定除去基準 (底質の乾燥重量当たり) を PCB は基準値 (10ppm) の10倍、水銀は基準値 (24ppm) の20倍に達し、周辺に悪臭を発していた。

そのため約7万6千m³の汚泥を浚渫し、固化及び覆土有害埋め立て (圧密脱水工法) を実施した。

その結果、悪臭の発生も急激に低下し、魚類の回遊が見られるまで環境が改善された。

長崎港における環境底質調査の結果、ドック周辺に船舶塗料が原因とみられる暫定除去基準濃度を超える PCB を含む汚泥土の存在が認められた。そのため、一部区域の高濃度底質について浚渫し、仮の有害埋め立

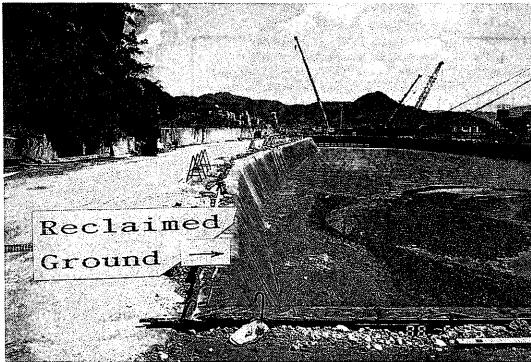


写真-1 長崎港における汚泥処理状況

て地において保管、管理された。その後、埋立地の確保及び周辺環境の整備が達成され、去る昭和63年に覆土による有害埋め立て処理を実施した。その模様を写真-1に示す。

3. 浮選技術の応用

3.1 浮選技術

有害物質を分離除去する技術は、各種あることが知られている。⁴⁻⁵⁾

それらの方法の中で大量の汚泥土を処理するのに最適と考えられる「浮上分離」に注目し、その中で鉱山で用いられている浮選 (Flotation) 技術を応用することにした。⁶⁻⁷⁾

浮選技術は原鉱石をスラリー状にしてその中から目的の鉱物を選別・分離するものである。その原理は異種の固体を分離する操作の一つで、液相 (通常は水) の中で固体粒子表面の物理化学的性質の差異を利用した分離操作である。表面性質のうち浮選で決定的役割を果すのは、多くの場合、微量の薬剤が添加された条件下での固体の濡れの性質 (wetting property) である。

まず異種の固体が混在する粉末を液体中に懸濁させ、液の pH 調節及び薬剤の添加による粒子表面の予備処理を行った後、捕収剤を添加し特定の固体のみ濡れにくい性質である疎水性 (hydrophobe) にする。

次に起泡剤を添加し、浮選機下部から空気を供給することにより、多数の気泡と固体粒子との衝突が行われ、疎水性粒子は気泡に付着し、気泡の浮力で液面に浮上する。このようにして、水に濡れやすい性質である親水性 (hydrophile) を保ったまま水中に残留す

る固体粒子との分離が達成される。この技術は鉱業の分野で発達してきたが、他方面において広く応用されている。⁸⁻¹¹⁾

本研究では原鉱石を汚泥土に、浮上分離したい目的の鉱物を有害物質に置き換えたことになる。

この技術を応用して分離性を向上するためには、次の3項目が不可欠といわれている。

① 攪拌 (Agitation)

分離しようとする目的の固体を含む液体と種々の薬剤を良く混合させる。

② 空気混和 (Aeration)

液体中の疎水性固体粒子が気泡に付着・浮上するため、固体粒子に下部より発生する気泡に衝突させる。

③ 泡沫 (Floting)

気泡はあまり大きいつぶれ目的の固体粒子を浮上分離できない。そのため、適切な大きさと安定した泡を多数形成させる必要がある。

3.2 浮選に用いる薬剤¹²⁾

浮選に用いる薬剤を、総称して浮選剤 (flotation reagents) といい、捕収剤 (collector) 及び条件剤 (conditioning agent) 並びに起泡剤 (flother) とに分けられている。

捕収剤は、浮かせたい固体の表面を疎水化し気泡に付着させる機能を持たせる薬剤である。

条件剤は、浮選を行うのに適切な条件を固体粒子に付与する目的に使用する薬剤で、例えば、固体粒子に捕収剤が作用しやすくしたり、逆の働きをするための表面処理を行う。

その他 pH 調節剤 (pH regulator)、活性化剤 (activator)、抑制剤 (depressant) 等がある。

起泡剤は、液体に泡立と気泡の安定性を良くし表面張力を低下させるために用いる薬剤である。

本研究で使用した浮選剤を表-1に示す。

3.3 浮選による物質浮上

物質固体粒子が、静かな水面下にある場合に浮上し得る最大粒径を立方体について求めた。ここで、

F: 浮上力 (N)

x: 立方体の一辺の長さ (m)

V: 物質の容積 (m³)

γ : 物質の密度 (kg·m⁻³)

δ : 液の密度 (kg·m⁻³)

σ : 液の表面張力 (N·m⁻¹)

表-1 浮選剤一覧表

Flotation Reagents	kind	Density
Takasa Froth No. 5	Flother	Original
Sodium oleate	Flother、Collector	☆ 1g/l
Sodium dodecyl benzene sulfonate(DBS)	Collector	☆ 1g/l
Sodium dodecyl isulfate	Collector	☆ 1g/l
Kerosine	Collector	Original

☆ Dilution of Ethyl alcohol

g : 重力の加速度 (m・s⁻²)
 ℓ : 物質と液面との境界線の長さ (m)
 θ : 接触角度 (deg)
 L : liquid
 S : Solid

とした。

気泡と固体粒子との接触角度 (contact angle) θ (図-1 参照) は、固体が液体に濡れやすいかどうかを示す基本的な尺度で、濡れ易い程この角度は小さくなる。図-2 に示すように気泡によって液面に浮上した固体物質は、下向きの重力と浮力との差 $F = V(\gamma - \delta)g$ なる力が、上向きには表面張力 $\ell\sigma\sin\theta$ なる力が作用し、次の関係が成立するとき物質は液面に浮上する。

$$V(\gamma - \delta)g < \ell\sigma\sin\theta \dots\dots\dots (1)$$

一辺の長さ x なる正六面体で、その面を水平にして浮いているものとすれば、その体積 $V = x^3$ と境界線の長さ $\ell = 4x$ を (1) 式に代入すると粒径 x は次式で求められる。

$$x < [4\sigma\sin\theta \cdot (\gamma - \delta)g]^{-1/2} \dots\dots\dots (2)$$

上記(2)式に塗料の密度 $\gamma = 1.5 \times 10^3$ (kg・m⁻³)、海水の密度 $\delta = 1.0 \times 10^3$ (kg・m⁻³)、表面張力 $\sigma = 7.8 \times 10^{-2}$ (N・m⁻¹)、接触角 $\theta = 90$ を代入し、浮上し得る条件を求めると、 $x < 7.9$ mm となる。

薬剤を添加して液の表面張力を低下させるのは、(2)式から明らかなように、浮上し得る物質の最大粒径を小さくするためである。

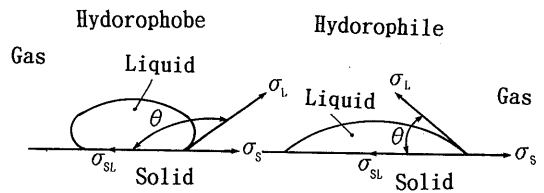


図-1 接触角

Cube Model

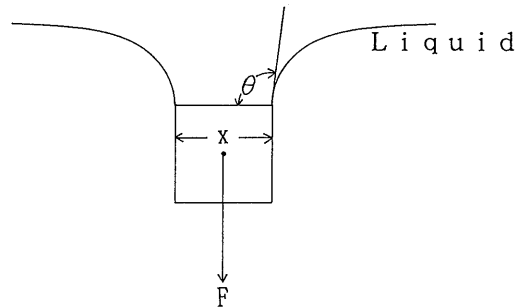


図-2 物質の浮上

汚泥土中に蓄積されている塗料片の大きさは、数 mm 程度と考えられるが、もし 8 mm 以上の場合は何等かの方法でこれを粉砕する必要がある。

3.4 浮選装置

浮選技術を用いて分離除去を行う機械装置を浮選機 (Flotation Machine) と呼ぶ。これには各種の形式がある。基本的には気体導入方式により分類され、その中で通常の浮選でよく用いられているのは、下部気体吸入式と下部気体吹込式である。

我国では前者の形式である Fahrenwald 型が普及

しており、本研究に用いた浮選機も同型機種である。図-3に基本的な構造を示した。浮選槽内の分離しようとする試料はインペラで激しく攪拌されると同時に、下部から空気を吸い込み、薬剤の働きにより多くの気泡が発生する。この気泡に有害物質が付着し、フロスとともに浮上して回転するパドルにより取り出される。鉱山では通常多数段繰り返し浮選を行うことにより、分離性向上を図っている。

本研究の実験に使用した浮選装置は次の3種類である。

① 実験用試作浮選機

これは実験用に試作したバッチ浮選機で、浮選槽の容量は400ℓで、下部多孔質板を通してコンプレッサーから空気を供給する構造になっている。攪拌は、羽根上部に円盤を設置して小型攪拌機（回転数制御可能なもの）を用いた。構造及び外観を図-4及び写真-2に示す。

② 小型連続浮選装置

この装置は1ℓの浮選槽が6段連なっていて、配管を変えることにより、試料の経路をいく通りにも変え

ることが可能なものである。主な仕様及び外観を表-2、写真-3、4に示す。

試料に対する薬剤の添加及びpH値の調整は、計算機により設定・制御される。

③ 中規模浮選装置

本装置は実際の港湾において処理することを念頭に

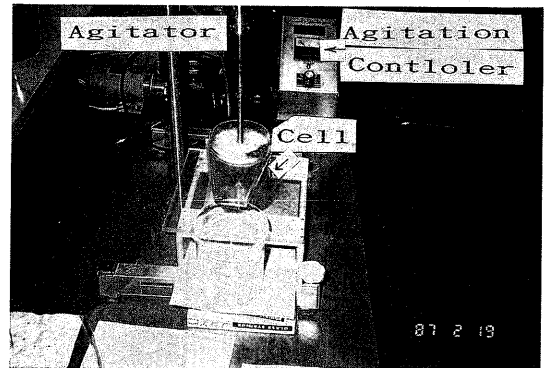


写真-2 実験用試作浮選機

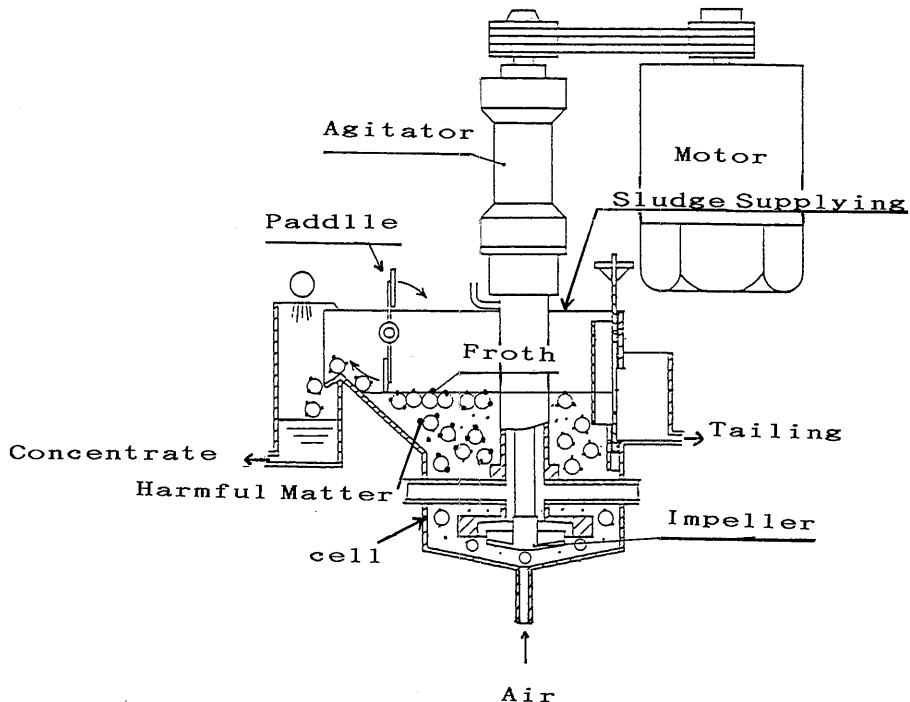


図-3 浮選機

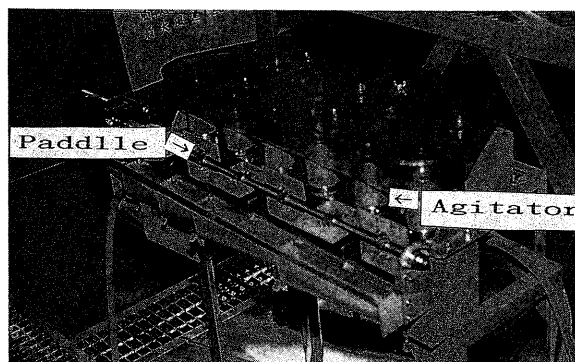
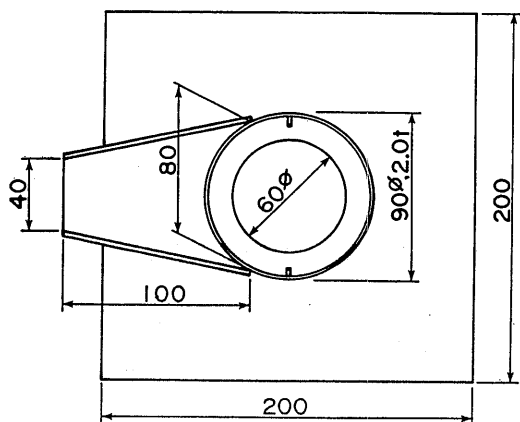


写真-3 小型連続浮選機

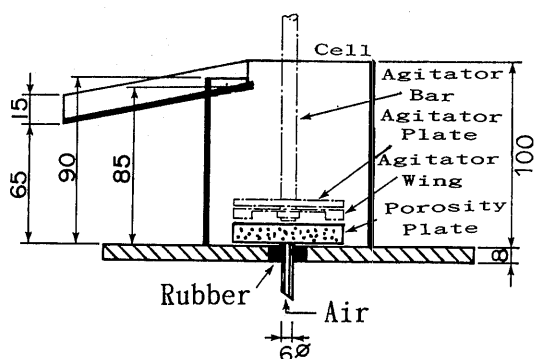


図-4 実験用試作浮選機

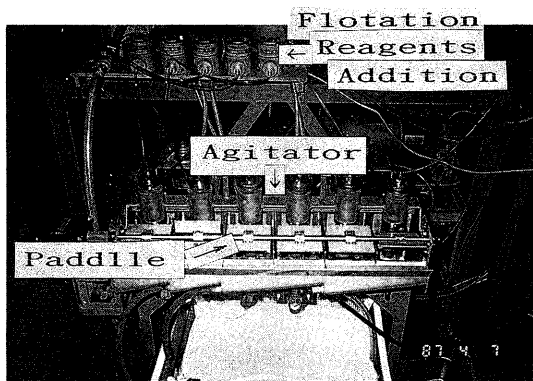


写真-4 小型連続浮選機

表-2 小型連続浮選機の仕様

Type	FWtype, backgate 6cells
Tank Size	100×100×150mm
Impeller	Dia: ϕ 50mm RDtype
Speed	Impeller: 1500, 2000, 2500 rpm Paddle: 1.4~3.4rpm
Motor	Impeller: 150W, 100V 50Hz, Paddle: 40W, 100V 50Hz

表-3 中規模浮選装置の仕様

Flotation Machine	
Type:FW Backgate 4cells	
TankSize:50 ℓ	
Ball Mil	
Size:400mm ϕ , 800mmL	
Speed:45rpm	
Ball Size:10mm ϕ	
Total Weight:160kg	
Flotation Reagents Addition	
Micro Feeder 1set	
Volume:	
0.0005~0.01m ℓ ·minute ⁻¹	
Electro Pump 2sets	
Volume:1~10m ℓ ·minute ⁻¹	

おき、前処理等を含んだものであり、容量50ℓの浮選槽が4段連なっているものである。

この装置の主な仕様及び外観をそれぞれ表-3、写真-5、6に、処理フローを図-5に示す。

塗料の分離性能を向上するため、塗料片を浮選に適した粒径に粉砕し、同時に表面の付着物を除去し薬剤の働きを良くする必要がある。その目的のため図-5に示したボールミルを浮選の前処理装置として取り入れた。

ボールミルの主な仕様である① ボールの大きさ及

び総重量② 機械の回転数は、以下の簡単な実験に基づいて決定した。¹³⁾

粉砕実験は、塗料片を乳鉢にて0.5~1.0mm程度に予め粉砕し、それを水の中に入れ(水100mlに塗料3g)容量760mlの小型ボールミルにて行った。実験に使用した粉砕ボールは5、10、15、20mmφの4種類、ボールミルの回転数は130rpmであった。塗料の粒径分布

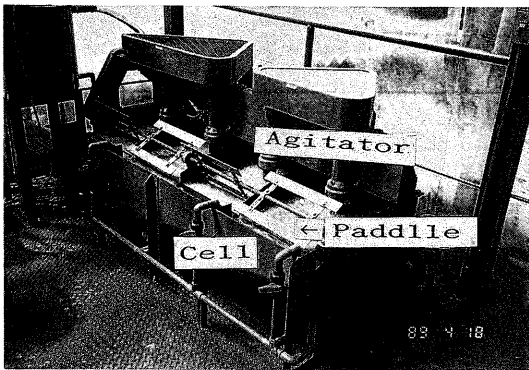


写真-5 中規模浮選装置 (浮選機)

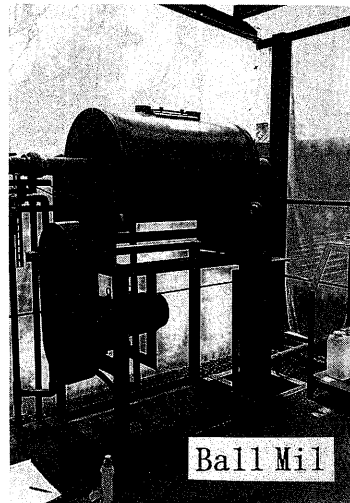


写真-6 中規模浮選装置 (ボールミル)

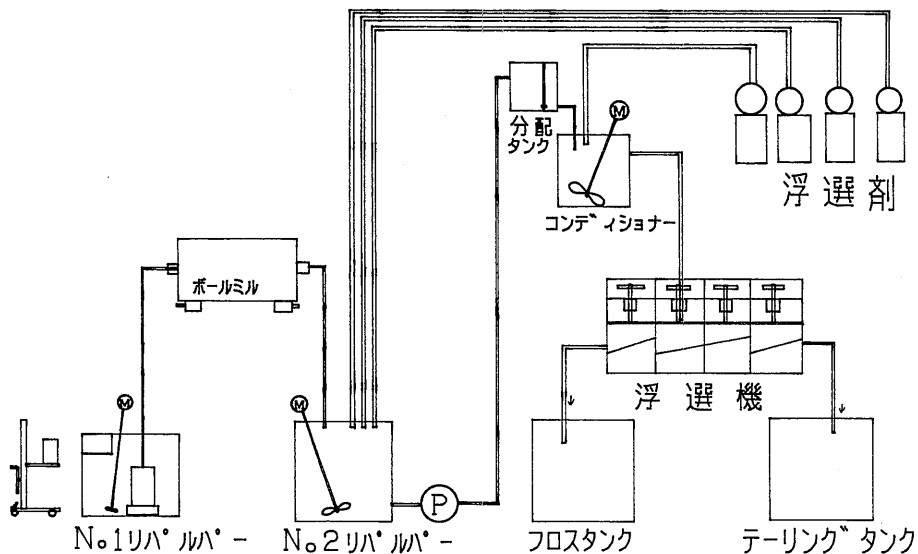


図-5 中規模浮選装置フロー

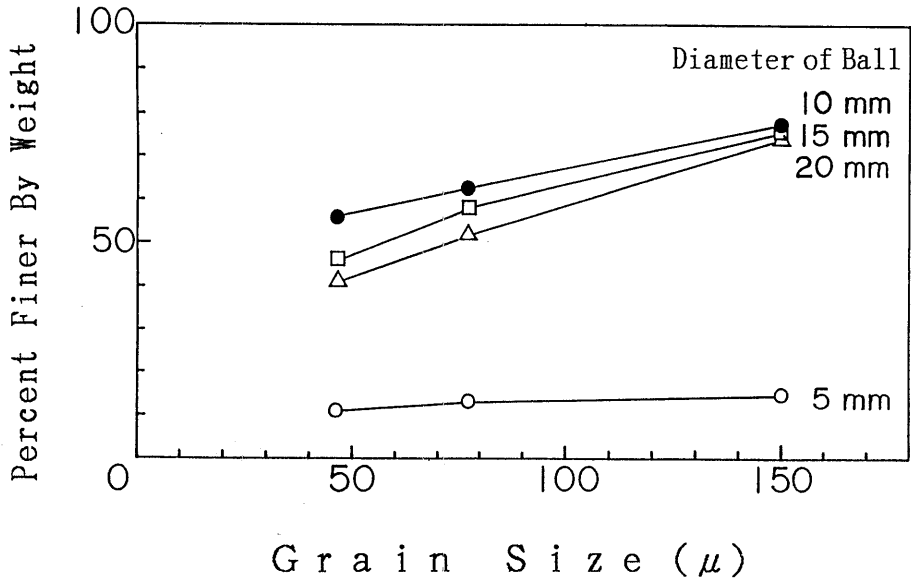


図-6 塗料の粒径分布

は、10分間粉碎を行った後湿式方法により100~300メッシュのふるいにて分級し、乾燥重量を測定して求めた。

その結果を図-6に示す。これから、10mmφのボールが各粒径にわたり良く粉碎していることから最適であることが判明した。

次にボールの総重量 W (ton) は次式で求められる。

$$W = (1 \sim 1.3)d^2\ell \quad \dots\dots\dots (3)$$

d: ボールミルの直径 (m)

ℓ: ボールミルの長さ (m)

上式から、本装置のボールミルに入れる総重量は160 kgとした。

ボールによる粉碎力は、ボールミルの回転数が速くなると、遠心力によりボールはミル内壁に沿って回り、ミル中心部に落下しないため低下する。

その限界回転数 NL (rpm) は一般に次式で求められる。

$$NL = 42.3/d^{1/2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

実用上では、回転数は NL の85~55%で使用されていることから、本装置の場合の回転数は45 (rpm) とし

(24)

た。

4. 分離性の評価

本研究に浮選技術を適用して分離性を評価する際、その値を定量的に把握する必要がある。そのため鉱山における浮選に対する各種評価方法を参考にして以下の検討を行った。

鉱山では、目的の有用鉱物を高含有率で得るため、原鉱石中に含まれている不用成分 (例えば石等) を少なくするよう努力している。

鉱山における浮選による分離性の評価方法の中で、分離しようとする鉱物の実収率と不用成分の実収率との差で定義されている分離度 (Degree Separation) を参考にした。

鉱物及び不要成分の実収率とは、鉱山から掘り出した原鉱石量に対する、浮選により浮上分離したそれぞれの割合を示すものである。

本研究における分離性の評価は、浮上されたものの中に塗料量が多くあっても、その中に泥土が多く含まれていれば低くなる。図-7に示すように、浮上した中に塗料を多く、泥土を少なくすれば、分離性が良くなる。

本研究における分離性の評価値として、分離しようとする塗料の実収率と不用の泥土の実収率の差で求め

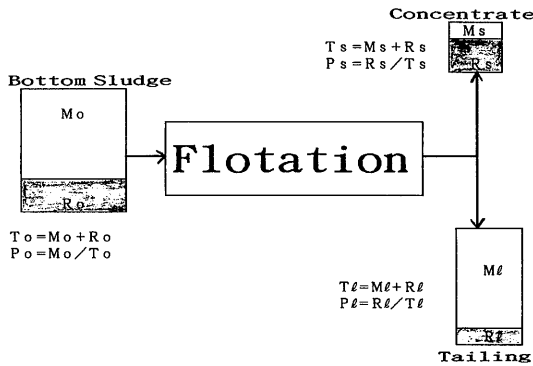


図-7 分離性の評価

た『浮選除去率 η 』(Rejection) で表すことにした。
 従って、汚泥土の浮選においては有用成分は塗料、
 不用成分は泥土で表される。

Pa : 塗料の実収率 Ma : 泥土の実収率
 Rs : 浮上塗料量 Ro : 試験塗料量
 Ts : 浮上泥土量 To : 試験泥土量
 Tl : 残留泥土量 Pl : 残留塗料濃度
 Ps : 浮上塗料濃度 Po : 試験塗料濃度
 とすると、
 浮選除去率 η は

$$\eta = Pa - Ma \dots\dots\dots (5)$$

で表される。

まず、塗料の実収率 Pa は

$$Pa = (Rs \cdot Ro^{-1}) \dots\dots\dots (6)$$

となり

$$T_o = T_s + T_l \dots\dots\dots (7)$$

$$P_o T_o = P_s T_s + P_l T_l \dots\dots\dots (8)$$

であるから(7)式に Pl を掛け、(8)式から引くと次式
 が求められる。

$$Pa = Ps(P_o - P_l) \cdot P_o(P_s - P_l)^{-1} \dots\dots\dots (9)$$

次に泥土の実収率 Ma は

$$Ma = (M_s \cdot M_o^{-1}) \dots\dots\dots (10)$$

となり、Ms 及び Mo はそれぞれ

$$P_s = R_s \cdot (R_s + M_s)^{-1} \dots\dots\dots (11)$$

$$P_o = R_o \cdot (R_o + M_o)^{-1} \dots\dots\dots (12)$$

の関係から

$$M_s = (R_s - P_s R_s) \cdot P_s^{-1} \dots\dots\dots (13)$$

$$M_o = (R_o - P_o R_o) \cdot P_o^{-1} \dots\dots\dots (14)$$

$$Ma = P_o(R_s - P_s R_s) \cdot P_s(R_o - P_o R_o)^{-1} \dots\dots\dots (15)$$

浮選除去率 η は(5)式により

$$\eta = \{(P_o - P_l) \cdot (P_s - P_l)^{-1}\} \{(P_s - P_o) \cdot P_o(1 - P_o)^{-1}\} \dots\dots\dots (16)$$

この浮選除去率を実際に求めるためには、浮選分離
 前後及び残留泥土中における塗料濃度を計測すればよ
 い。以下の報告ではこの浮選除去率の値を用いた。

また、試験塗料量(Ro)に対する浮上した塗料量(Rs)
 の割合(Rs/Ro)を表す「塗料浮上率」(Recovery)も
 併用した。

以後に報告する図中の記号には、黒塗りは塗料浮上率
 を、白抜きは浮選除去率を用いた。

5. 浮選技術の適用について

以下の理由により、鉱山で用いられている浮選技術
 を直接本研究に応用することはできない。

① 物質(固体粒子)の懸濁液は、清水でなく海水で
 ある。

鉱山の場合は原鉱石をミル等により粉碎しながら清
 水でスラリー状にしているが、本研究の場合は海水と
 泥土で構成されており、薬剤の適用性及び添加量に影
 響する。

② 物質の性質及び種類が同系物質でなく異なった数
 種類の物質で構成されている。

鉱山では原鉱石の中から泥等を水で流し、残りの殆
 どは金属であるが、本研究の場合は、図-8に示すよ
 うに汚泥の中に多くの有機無機をとわず各種の物質が
 含まれている。

①については、3.4 で述べた実験用試作浮選機に
 より海水中の塗料を分離する実験を行い、薬剤の海水

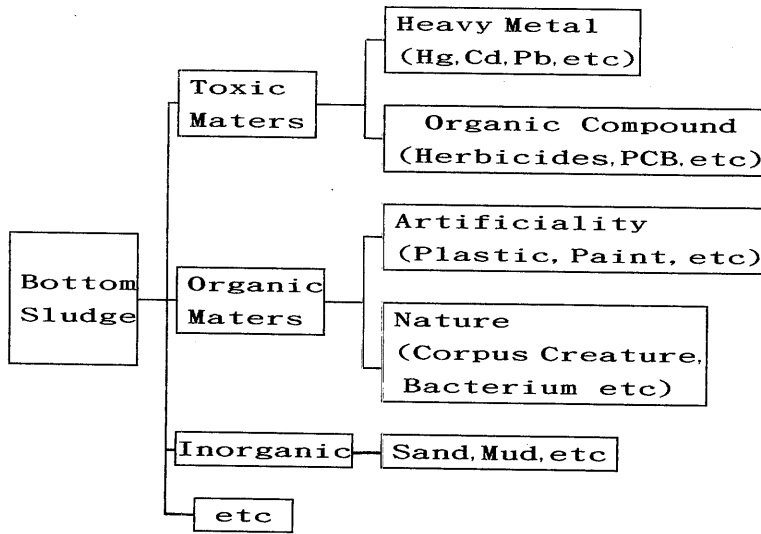


図-8 有害水底汚泥汚泥の構成

に対する適用性を調べ、薬剤の種類及び組み合わせを絞った。

②については、「試験泥土」は初めから粘土等を配合した模擬泥土でなく、実際の港湾内の底質を使用することとした。

汚泥土の中から有害物質を浮選分離する場合、分離性能に影響すると考えられるパラメータを図-9に示す。

この中で泥土中に蓄積されている塗料片の性状を把握しようと試みたが、取得した試料量が少なかつたため不明であった。そのため、浮選に直接関係する薬剤及び浮選機に関連するパラメータのみに注目し、実験を進めた。

6. 実験方法

6.1 試料の作成

塗料の種類は、文献等から塩化ビニール系塗料であることが判明し、それを「試験塗料」とした。

以下に述べる6.2の実海水中からの分離実験には、実際に船舶に塗装されドックで剝がされた同系塗料を、6.3の泥土中からの分離実験にはあらかじめ塗料成分が既知の塗料を試験塗料として使用した。

また、実験に用いる泥土は先に述べたように実際の泥土を用いることとし、東京都港湾局・東京港建設事務所の協力で東京湾から実際に浚渫した泥土を取得し

分析を行った。その結果、分離性評価に影響するような有害物質は含まれていないことが明らかになったので、これを「試験泥土」に用いる泥土とした。

実験に用いる「試験泥土」は、実泥土を所定の含泥率にするため八丈沖から採取した実海水を用いて薄めた。

6.2 実海水中からの塗料分離実験

試験塗料は乳鉢で粉碎し、ふるいにて表-4に示す粒径に分級した。

実験に先立ち、実海水に試験塗料を加えマグネチックスターラーにて長時間攪拌し、海水に良く馴染ませた。

実験装置は実験用試作浮選機を用い、実験条件である攪拌機の回転数及び空気供給量はそれぞれ600rpm、1ℓ/minとした。実験時は、薬剤調整のための攪拌を1分間行い、その後装置下部より2分間空気を供給し浮選を行った。

浮上及び残留した海水中の塗料は、吸引濾過した後、濾紙(Millipore Ap4004705)ごと乾燥・冷却後直示天秤(島津製L型読み取り限度0.1mg)にて計量した。実験は以下に示すパラメータについて行った。

① 薬剤の組み合わせ

② 液のpH値(希硫酸及び水酸化ナトリウムにてpH3~10に調整)

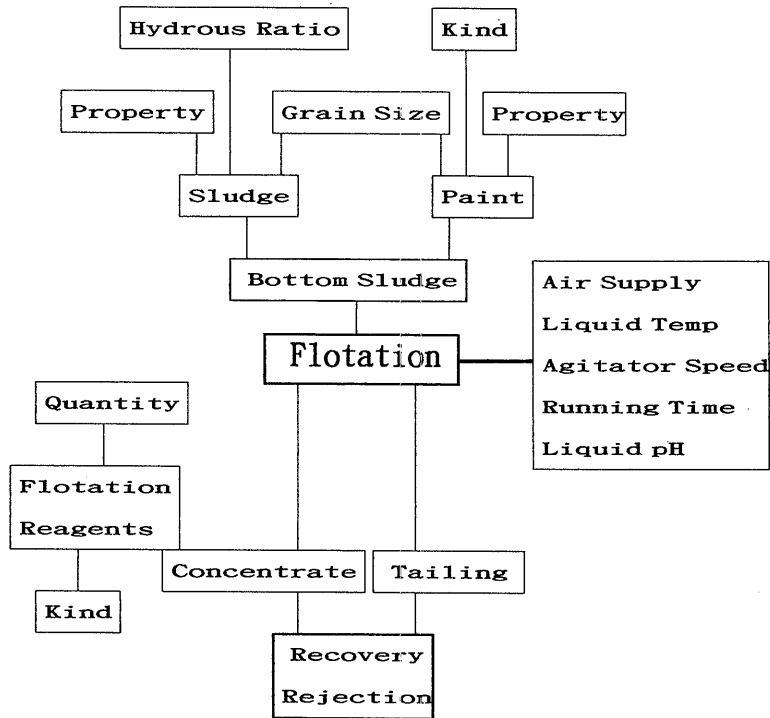


図-9 汚泥の浮選パラメータ

表-4 試験塗料の粒径分布
(海水中から塗料の分離)

Grain Size(μm)	Grain Size Distribution(%)
105~250	56.0
74~105	10.6
53~74	19.6
37~53	10.1
20~37	3.1
20<	0.6

表-5 試験塗料の粒径分布
(泥土中から塗料の分離)

Grain Size (μm)	Grain Size Distribution(%)
105~250	56.3
74~105	31.8
53~74	11.1
37~53	0.4
20~37	0.3
20<	0.1

③ 浮選時間

6.3 泥土中からの塗料分離実験

「試験泥土」は、泥土を実海水にて所定の含泥率に調製した後、試験塗料(表-5に示す粒径分布)を添加し、良く攪拌(3日間)した。

実験に用いた試料の含泥率は、電子式水分計(島津

製、EB-280MDC)にて含水率を求め、その値から算出した。^{14~15)}

分離性を定量的に把握するためには、浮上及び残留泥土に含まれている塗料量を精確に求めなければならない。そのため、泥土中から塗料成分を化学的に分析することにし、付録に示す各種の実験を行った。

その結果、泥土中の塗料を定量する指標は、前処理

等の簡便さ及び迅速さ並びに回収率から亜酸化銅、分析方法として酸分解法を選んだ。

泥土中の塗料量の定量は、まず試験塗料中の単位重量当たりの銅濃度を求め、試験泥土中の銅濃度から求めた。

分析試料は、浮上及び残留泥土を24時間静置した後、上澄み水を採りガラス脱水管(20ml)に移し遠心脱水機(回転数2000rpm、10min)にて脱水したものである。

乾泥量は、泥土を脱水管内で良く攪拌しその一部を採取し、乾燥機(110°C、16時間以上)にて乾燥し、デシケータ中にて冷却後直示天秤にて計量した。

乾泥量を計量するために採取した泥土は、計測後分析試料に加えた。

実験泥土中の塗料濃度(mg/kg)は、試験塗料量(mg)を乾燥泥土量(kg)で除した値で、薬剤の添加量(ml/l)は、単位試験泥土容積(l)に対する添加薬剤容量(ml)で表示した。

実験は、小型連続浮選装置の1槽を使用したバッチ実験及び小型連続浮選装置と中規模浮選装置を用いて連続実験を行った。

6.3.1 単一浮選槽による分離実験

分離実験は、小型連続浮選装置の1つの浮選槽に試験泥土を注入し、10分間浮選を行い浮上及び残留泥土を採取し分析試料とした。試験泥土は、浮選剤を添加し10分間良く攪拌したものをを用いた。

6.3.2 小型連続浮選装置による分離実験

実験に使用した装置のブロック図及び泥土の流れを図-10に示す。

試験泥土は No.2 浮選槽に供給し、6段の浮選を行った。

泥土の流れは、No.2 浮選槽で浮上した泥土は No.1 浮選槽へ、浮上しない泥土は No.3、4 の浮選槽へ移送される。そこで再び浮選され浮上した泥土は No.2 浮選槽へ、その他は No.5、6 の浮選槽へ移送され再び浮選される。No.5、6 で浮選され浮上した泥土は No.3の浮選槽へ移送され繰り返して浮選される。No.5、6 の浮選槽で浮かなかった泥土は外部へ排出され残留泥土となる。

浮上泥土は No.1 浮選槽上部から、残留泥土は、No.6 浮選槽下部から排出される。

実験は、試験泥土に捕収剤を添加し調整槽にて十分攪拌した後浮選機に 100ml/min で供給した。起泡剤

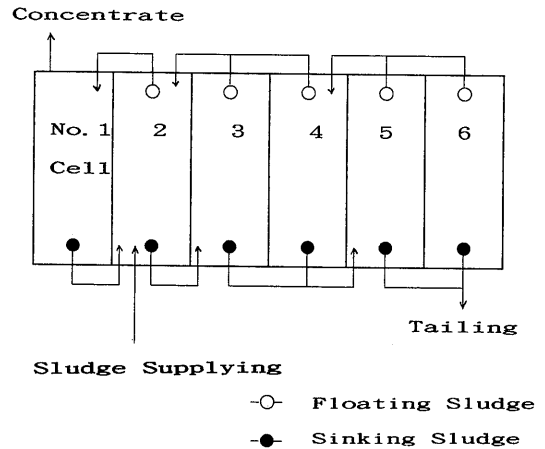


図-10 小型連続浮選装置のフロー

は実験時に直接試験泥土の供給と同時に No.2浮選槽に添加した。

分析試料は、1時間毎に10分間採取した。

6.3.3 中規模浮選装置による分離実験

本装置は、6.3.2で述べた小型連続浮選装置と同じ構造をもつが、浮選槽が6段から4段になり、浮選槽容量が50倍の50lである。

分析試料は、No.1 浮選槽上部から浮上泥土、No.4 浮選槽下部から残留泥土を採取した。

実験に使用する試験泥土は、調整槽にて含泥率を約10%にするため実海水にて薄め、その後試験塗料を添加し沈殿を防ぐため常時攪拌を行った。

捕収剤の灯油は、実海水に馴染ませるためミキサーで良く攪拌しながら調整槽に添加し、その後更に3日間攪拌し続けた。起泡剤は、直接2段目の浮選槽に実験時に微量液体添加装置(マイクロフィダー)により添加した。

実験は、試験泥土を4800ml/min で供給し、連続して浮選を行った。分析試料は、1時間毎に10秒間採取した。

7. 実験結果と検討

7.1 実海水中からの塗料分離実験

7.1.1 薬剤の組み合わせによる塗料浮上率

図-11は、起泡剤の添加量 0.1ml/lと、3種類の捕収剤を添加しそれぞれの塗料浮上率を求めた結果を示す。

塗料浮上率は、捕収剤としてオレイン酸ナトリウム

との組み合わせが他と比較して良く、一般に捕収剤及び起泡剤の添加量の増加に伴い上昇している。

図-12は、起泡剤としてオレイン酸ナトリウム、捕収剤にDBS及びドデシル硫酸ナトリウムを添加した場合の塗料浮上率を示す。

塗料浮上率は、ドデシル硫酸ナトリウムよりDBSとの組み合わせのほうが良く、添加量が $0.1\text{mg}/\ell$ 以上では約85%と一定の値を示した。

図-13は、起泡剤の添加量を一定に ($0.1\text{mg}/\ell$) し、灯油の添加量を変えたときの塗料浮上率を示す。塗料浮上率は、灯油の添加量の増加に伴い上昇する傾向を示している。

7.1.2 液のpH値による塗料浮上率

浮選には水素イオン濃度が大きく影響し、一般にイオン結合またはイオン性の強いものは親水性の傾向があるといわれている。そのため、まず浮選剤の添加により液のpHがどのように変わるかを調べた。

図-14は、実海水に浮選剤のみを添加した場合、図-15は起泡剤に、他の捕収剤を組み合わせで添加した場合の実海水中のpHを示す。これから、オレイン酸ナトリウム以外は、薬剤の添加量により液のpH値は左右されないことが明らかとなった。

図-16、17は各種浮選剤を組み合わせた場合におけ

る、液のpHを変えたときの塗料浮上率を求めた結果である。これから、塗料浮上率は起泡剤 Takasa Froth No.5と灯油との組み合わせ以外はpH値によって大きく変化し、pH値が6~7の間において最も高い値を示している。

7.1.3 浮選時間による塗料浮上率

実験は、試料に浮選剤を添加し1分間の攪拌・調整を行った後、浮選を2分間行った。浮選剤は、起泡剤として Takasa Froth No.5、捕収剤としてオレイン酸ナトリウムをそれぞれ $0.1\text{mg}/\ell$ 添加した。併せて添加する塗料量を0.5、1 その結果を、図-18に示す。図から、浮選30秒後には90%が、1分後には98%の塗料が浮上分離されていることから、実海水中の塗料と薬剤の混合が十分行われ、実験時における浮選時間2分間の妥当性が裏付けられた。

目視によれば、浮選を開始した直後に写真-7に示すように、浮選槽液表面に泡沫に塗料が付着していることが観察された。また、2分以上経過すると泡沫の量及び塗料の付着量が減少していくのが認められた。

7.2 泥土中からの塗料分離

7.2.1 単一浮選槽による分離実験

分離実験は、先に示した表-1の各種浮選剤につい

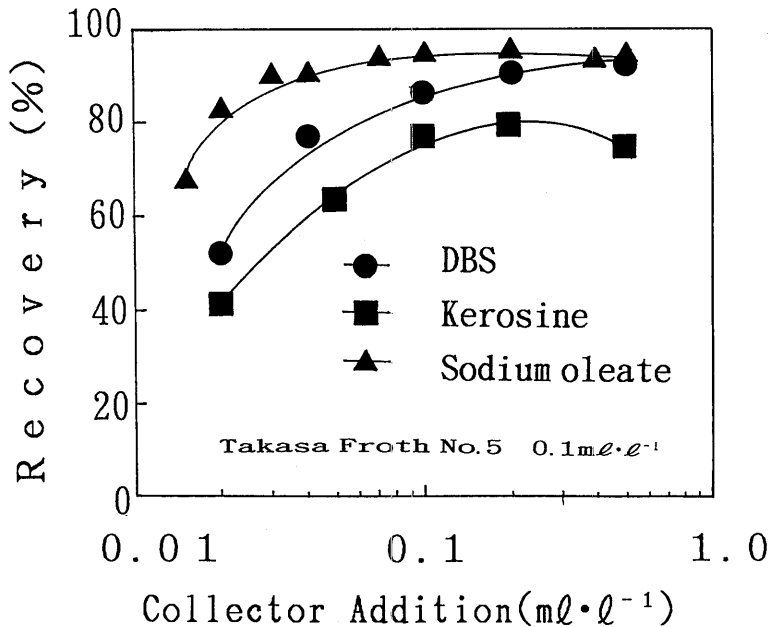


図-11 塗料浮上率 (Takasa Froth No.5一定)

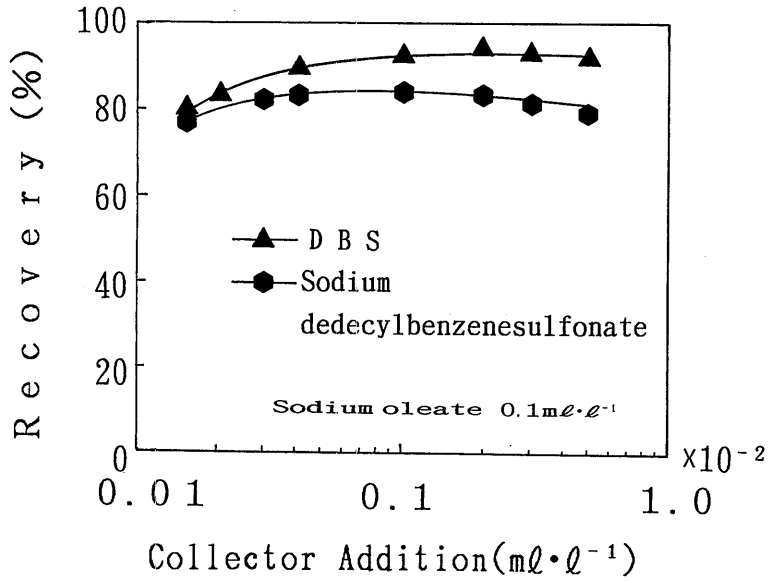


図-12 塗料浮上率 (オレイン酸ナトリウム一定)

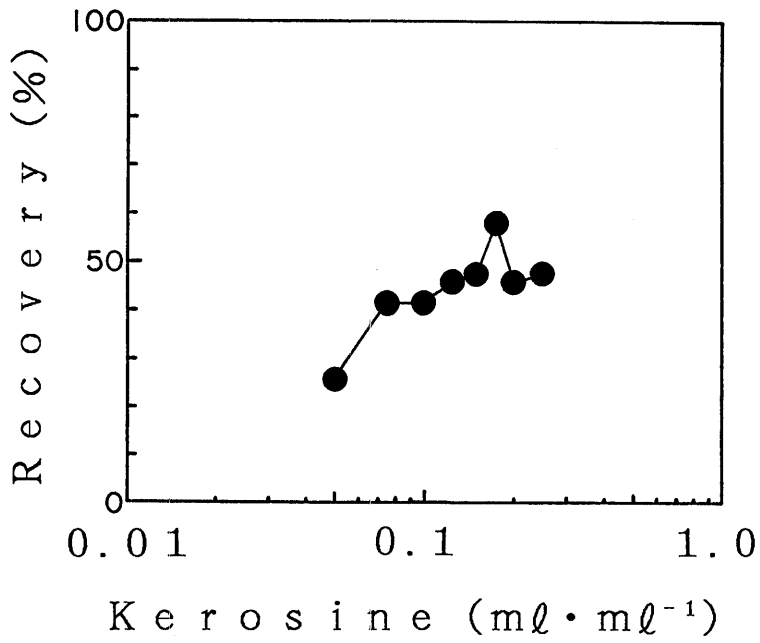


図-13 灯油添加量による塗料浮上率

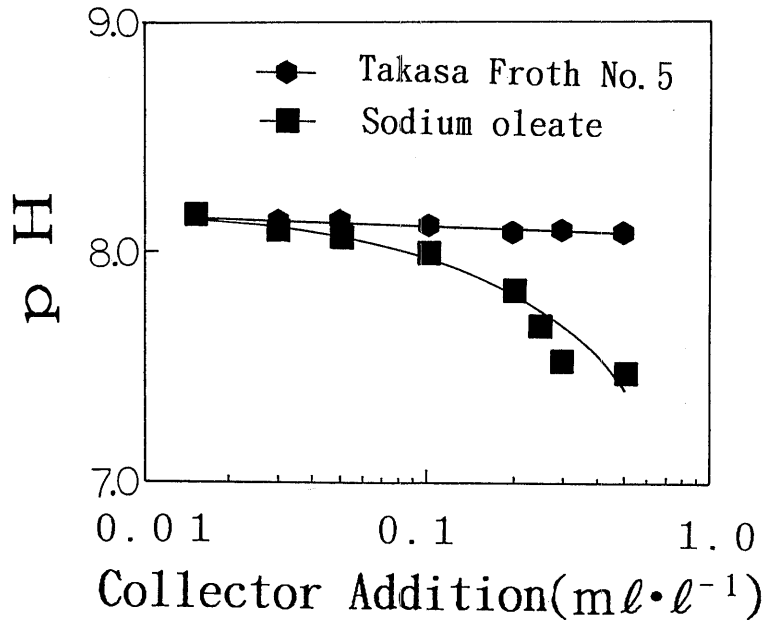


図-14 浮選剤による液のpH値

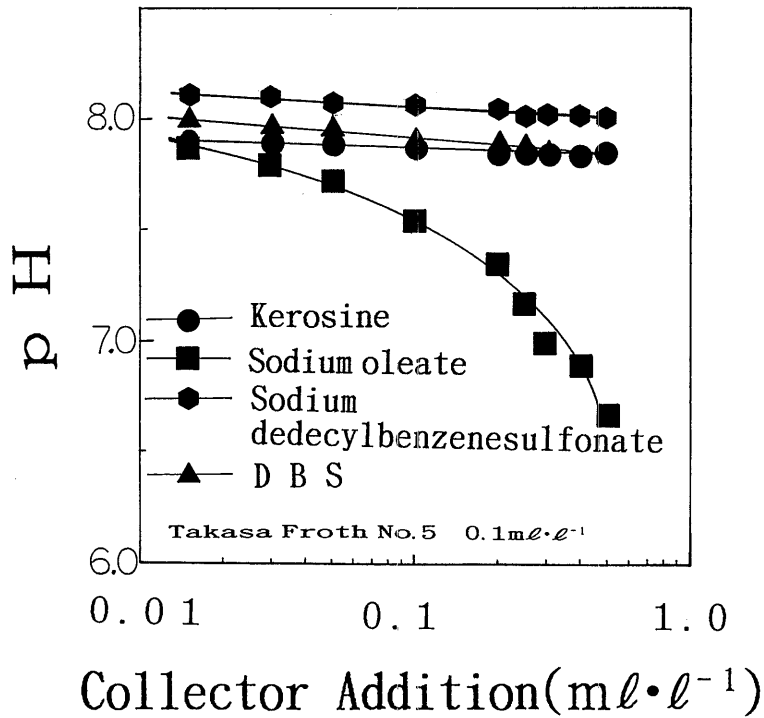


図-15 捕収剤の組み合わせによる液のpH値
(起泡剤 0.1 mg / l 一定)

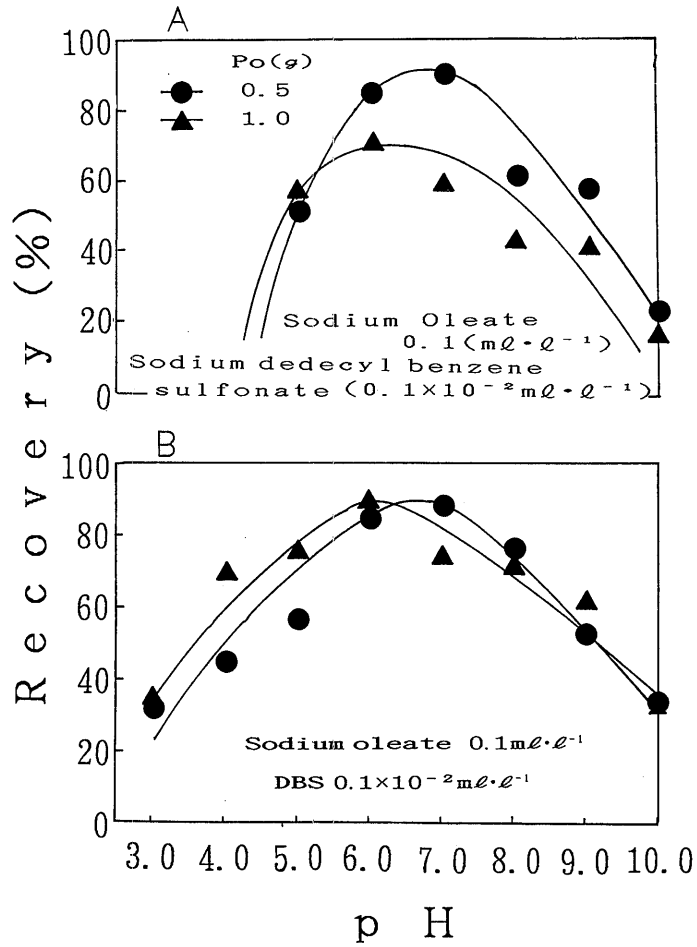


図-16 pHによる塗料浮上率
 (オレインサン酸ナトリウム $0.1\text{mg}/\ell$ 一定,
 A:ドデシル硫酸ナトリウム $0.1 \times 10^{-2}\text{mg}/\ell$, B:DBS
 $0.1 \times 10^{-2}\text{mg}/\ell$)

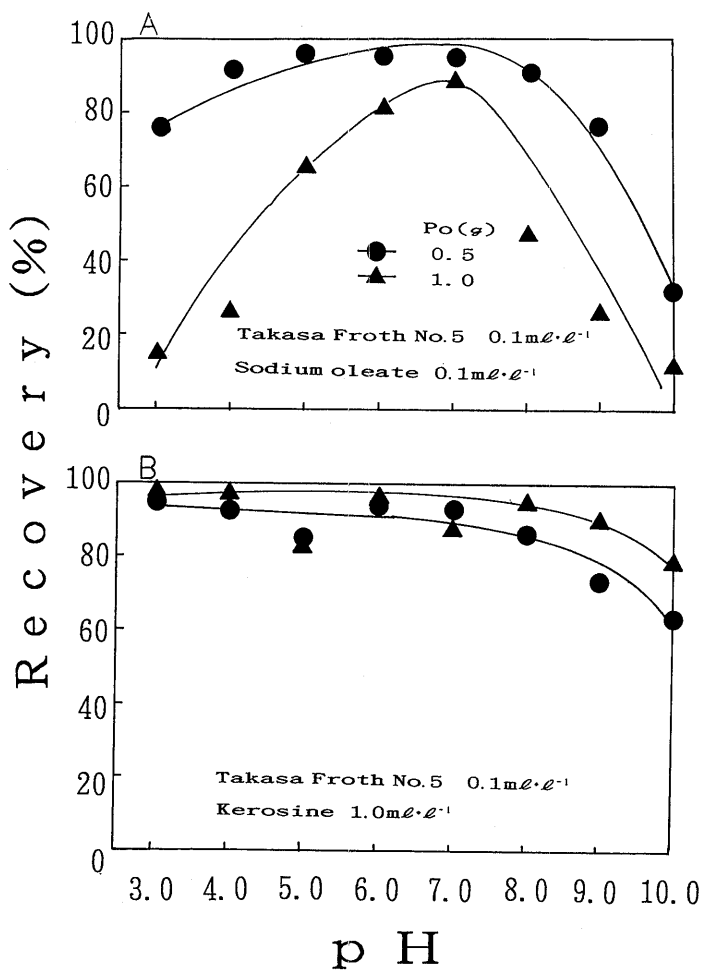


図-17 pHによる塗料浮上率
 (Takasa Froth No.5 0.1mg/l 一定,
 A:オレインサン酸ナトリウム 0.1mg/l, B:灯油 0.1
 mg/l)

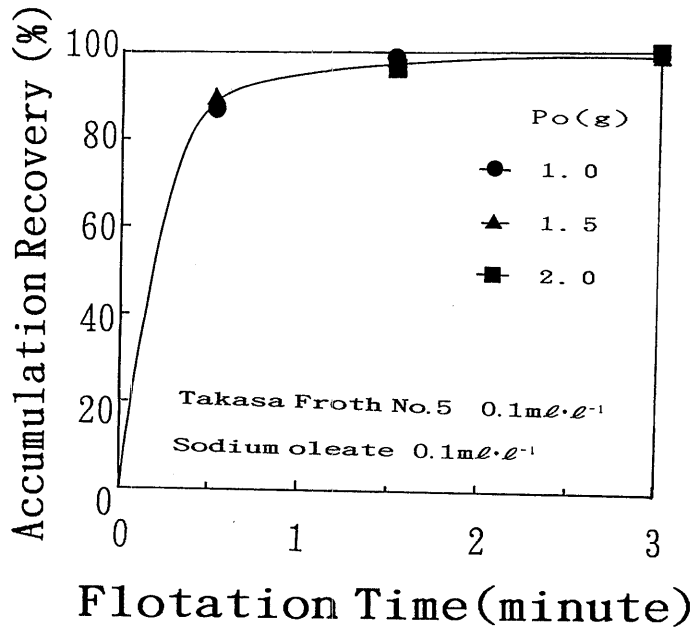


図-18 浮選機運転時間による塗料浮上率
 (Takasa Froth No.5 0.1mg/ℓ, オレインサン酸ナトリウム 0.1mg/ℓ)

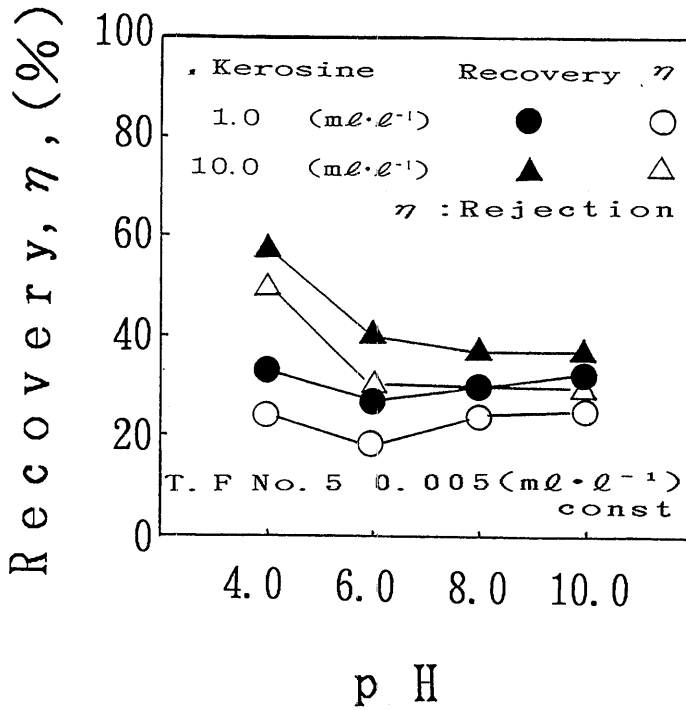


図-19 バッチ試験による浮選除去率
 (Takasa Froth No.5 0.005mg/ℓ 一定)

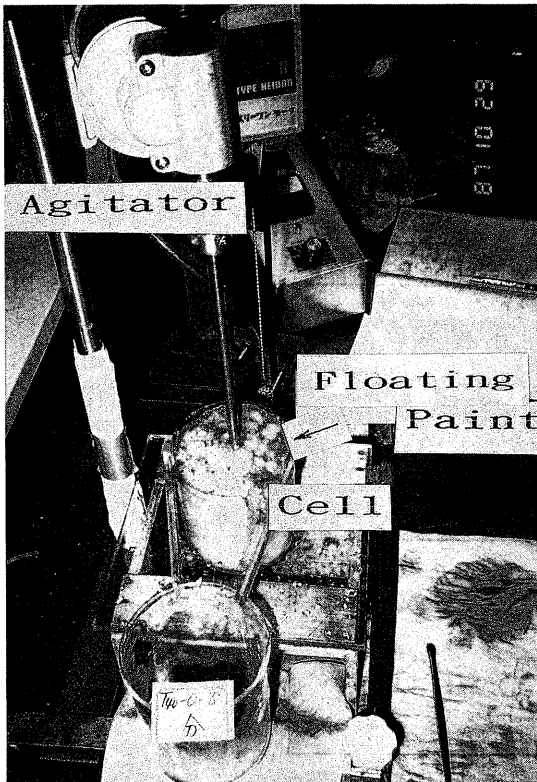


写真-7 実験用試作浮選機による浮選状況
(海中から塗料の分離)

て行った結果、起泡剤は Takasa Froth No.5、捕収剤は灯油が最適な浮選剤であることが明らかとなった。
(他の薬剤は浮選除去率が10%以下)

そのため、以下の実験に使用する浮選剤として、起泡剤は Takasa Froth No.5、捕収剤は灯油とした。

塗料濃度 1.85×10^{-3} (mg/kg) の試料泥土に、起泡剤を一定 (0.005ml/l) にし、捕収剤の添加量 (1.0, 10 ml/l) 及び pH (4~10) を変えた場合の結果を図-19に示す。

図から、試料液の pH 値が低い程塗料の分離性が良いとの結果が得られた。これは、先に示した pH に対する塗料浮上率 (図-17B) の結果と同様である。浮選除去率と塗料浮上率との差が10%あるのは、浮上した試料の中に約10% (全供給泥土量に対する) の泥土が含まれていることを示している。

また、浮選除去率は、捕収剤の添加量が多い程高い。次に、起泡剤の添加量を10倍 (0.05ml/l一定) にし、

液の pH を 2~10、捕収剤の添加量を1~20ml/lに変えた結果を図-20に示す。

試験泥土の含泥率及び塗料濃度はそれぞれ 9.97%、 1.67×10^{-3} (mg/kg) である。

塗料浮上率と浮選除去率との差は、図-19と比較すると約20%と大きく、泥土の浮上が多いことを示している。これは、起泡剤の添加量が10倍と多く、浮上した泡が掻き出されるより浮選槽から溢れる出ているためと考えられる。

7.2.2 小型連続浮選装置による分離実験

図-21は捕収剤を一定 (1.0ml/l) にし、起泡剤を (0.005, 0.01ml/l) 変えて連続して浮選したときの結果を示す。

図-22は捕収剤 (1.0ml/l) および起泡剤 (0.01ml/l) を一定にし、pH を変えたときの結果を示している。

浮選時間は1時間である。実験状態を写真-8、9に示す。

図-21より浮選除去率は浮選機を運転して約1時間後に、ほぼ安定していることがわかる。また、起泡剤の添加量の増加によって、塗料浮上率と浮選除去率との差に違いが生じた。これは、先のパッチ試験の結果と同様、起泡剤の添加量の増加により泡が多く発生し、浮選槽から試料が溢れ、浮上泥土量が多くなったためと考えられる。

pH 値による浮選除去率及び塗料浮上率との違いは図-19とほぼ同様の傾向を示している。

7.2.3 中規模浮選装置による分離実験

図-23は、捕収剤を一定 (1.0ml/l) にし、起泡剤を 0.005~0.01ml/l に変えたときの結果を示す。

写真-10、11に実験状態を示す。

これから塗料浮上率と浮選除去率との差は、起泡剤の添加量が多くなると大きくなった。これは、先の小型浮選装置による実験結果である図-22と同様、起泡剤の添加量が多く、安定した泡沫が形成しないため浮上泥土が多くなったと考えられる。しかし、浮選除去率は起泡剤の添加量が 0.01ml/l のときが良く、平均して約30%である。

以上泥土中から塗料を浮選技術により分離したが、分離性を更に向上するためには、浮上する中に塗料以外の泥土を減少する必要がある。

7.3 実際の汚泥処理システムについて

本研究の浮選技術を実際の港湾において使用し、多

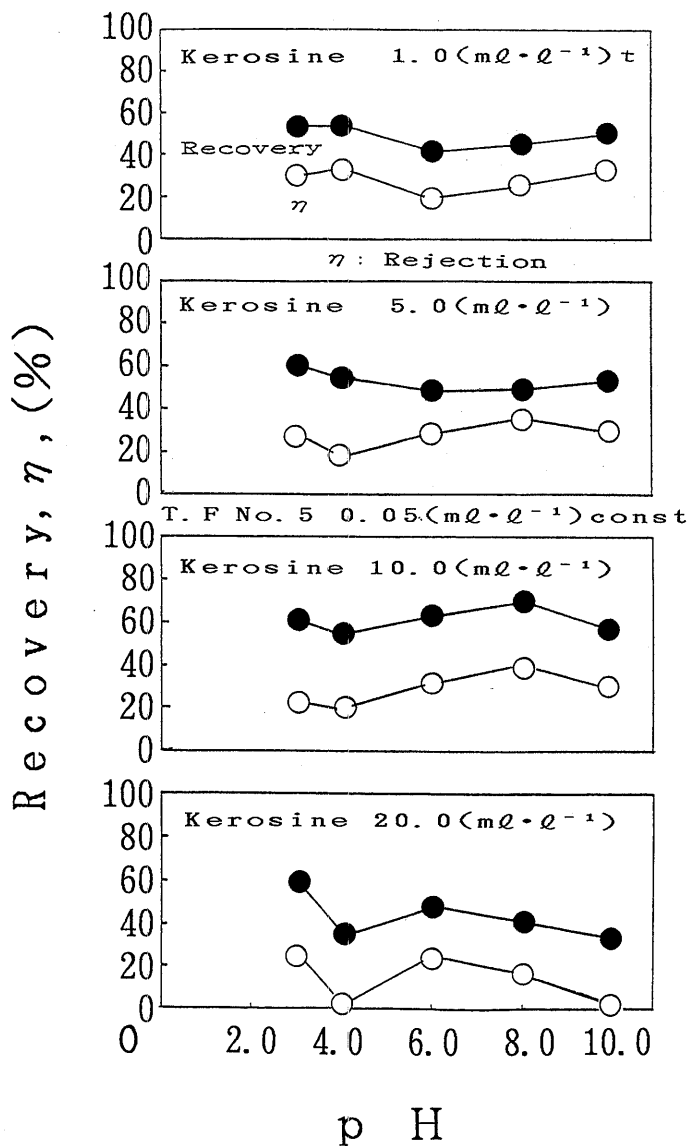


図-20 バッチ試験による浮選除去率
(Takasa Froth No.5 0.05mg/ ℓ 一定, 灯油1~20mg/ ℓ)

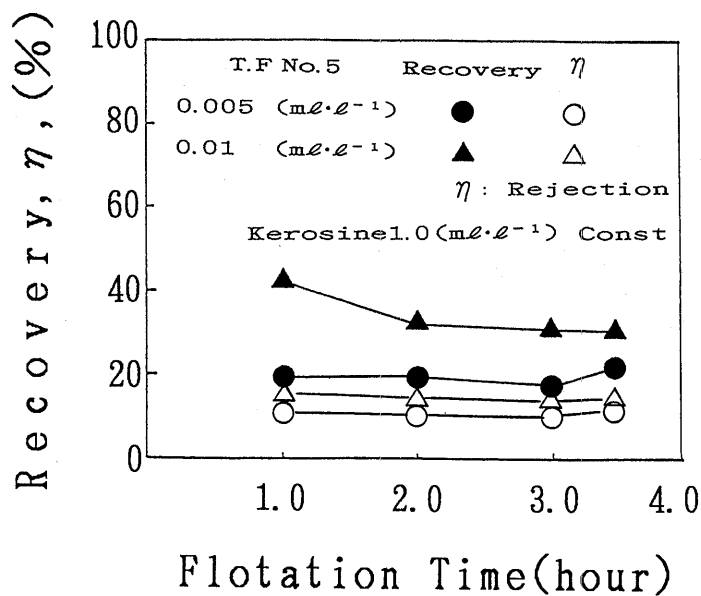


図-21 小型連続浮選装置による浮選除去率 (浮選時間)
 (灯油 1.0mg/l 一定, Takasa Froth No.5 0.005, 0.01 mg/l)

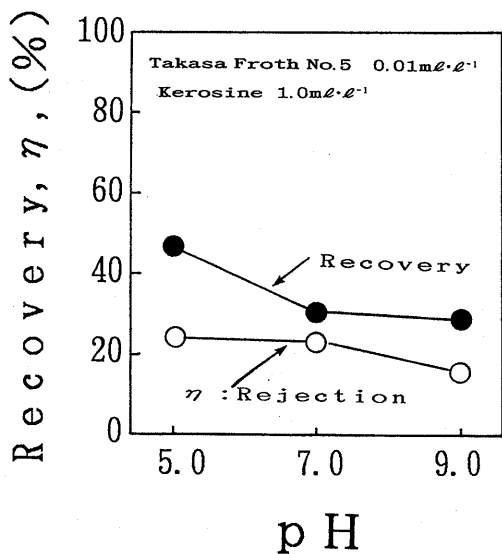


図-22 小型連続浮選装置による浮選除去率 (液のpH値)
 (Takasa Froth No.5 0.01mg/l, 灯油 1.0mg/l)

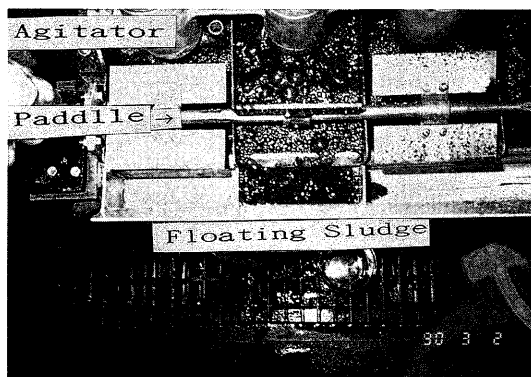


写真-8 小型連続浮選装置による浮選状況 (泥土中から塗料の分離)

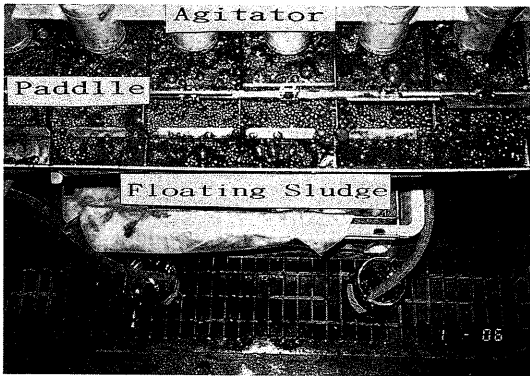


写真-9 小型連続浮選装置による浮選状況
(泥土中から塗料の分離)

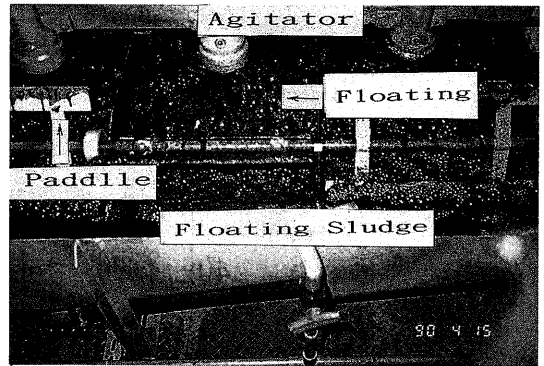


写真-10 中規模浮選機装置による浮選状況
(泥土中から塗料の分離)

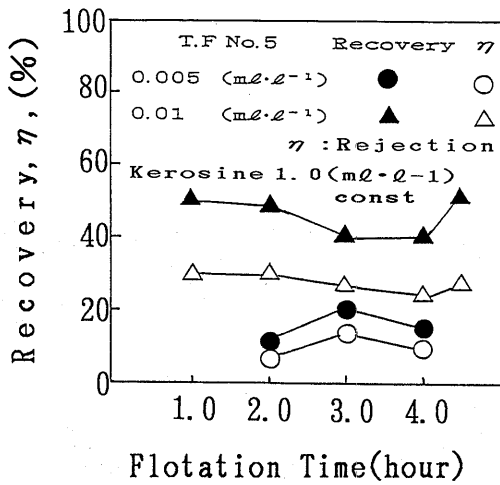


図-23 中規模浮選装置による浮選除去率 (浮選時間)
(灯油 1.0mg/l 一定, Takasa Froth No.5
0.005, 0.01mg/l)

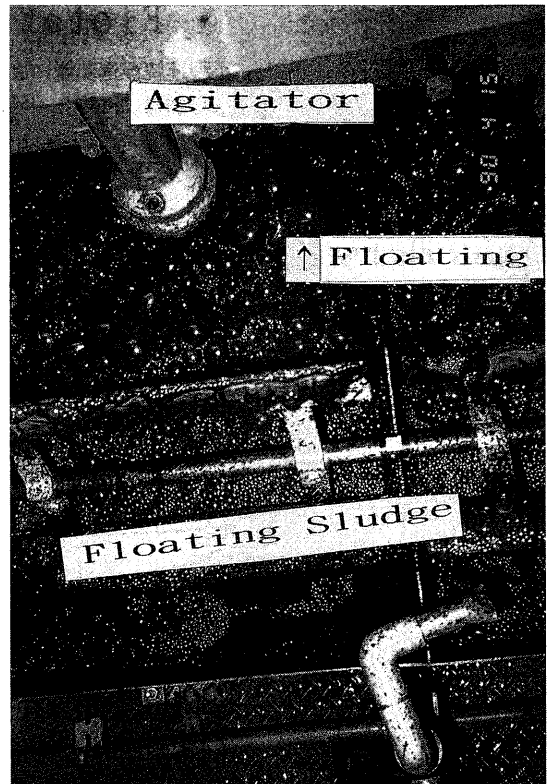


写真-11 中規模浮選機装置による浮選状況
(泥土中から塗料の分離)

後処理

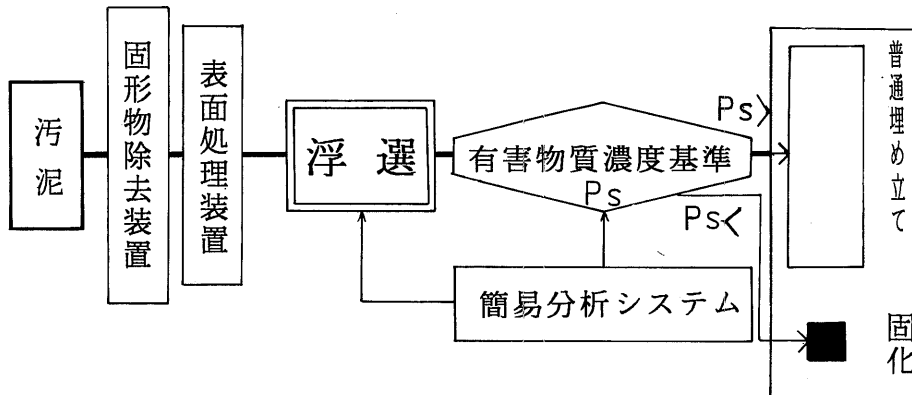


図-24 実汚泥処理システム

量の汚泥処理を連続的に行うシステムについて、以下に検討した。

実際に湾内で浚渫された汚泥は、船舶により一時保留地に移送され、汚泥処理を行うことになる。そこで、実際に汚泥を処理するシステムを概念を図-24に示す。前処理装置は、浚渫された汚泥土に含まれているごみや大型固形物等を除去するためのもので、浮選機に供給する前に設置することが必要である。

表面処理装置は、塗料片を浮選に適した粒径に粉砕し表面処理を行うためのものである。

それは、底質中に蓄積されていたため有機および無機の物質で覆われていることが予想され、浮選剤の働きを妨げ分離性が悪くなるからである。そのため、ボールミル又はアトリションマシン等を前処理装置として備える必要がある。

その後、浮選機にて浮選・分離を行い有害物質の暫定除去基準値により、普通の埋立または有害埋め立て等の処理を行うための仕分けを行う。

そのためには、汚泥土中に含まれる有害物質の濃度を正確に測定する分析装置が必要である。その装置に具備する条件は、敏速かつ簡易な前処理方法を含む自動分析システムである。

その分析システムを汚泥処理装置に組み入れることにより、処理能率及び精度を向上することが可能となる。

システムを設計する際、装置内の泥土を移送する配管内での滞留・詰まりが発生しない配管方法が必要である。

本処理システムの要である浮選装置は、大型化及び浮選槽の段数を増やすことにより、多量の汚泥土を高分離性で処理することが可能と考えられる。

実際の汚泥土処理システムの設計は、本研究の結果から得られた資料を基に、分離性及び経済性並びに能率等を考慮に入れ、浮選槽の大型化、槽の段数の増加を検討して、構築する必要がある。

8. 結論

本研究では湾内底質である汚泥土の中から有害物質を分離除去するため、鉱山で用いられている浮選技術を応用し、調査・基礎実験によってその可能性を確認した後、実システム構築のための検討を行った。

塗料濃度約 1000 (mg/kg) の泥土を、浮選装置(中規模)によって分離実験を行った結果、塗料浮上率は約50%で、浮上泥土中の塗料濃度は最大 7000 (mg/kg) となった。

本研究では有害物質として PCB を含む塗料を特定したが、浮選剤及びその組み合わせ並びに添加量により他の有害物質の分離も可能と考えられる。

しかし、実用の汚泥処理システムとしては、浮選機の種類、浮選槽の容量大型化、槽の段数増加等を行い更に分離性を向上させる必要がある。

汚泥土中から塗料成分(銅)を分析し定量する方法として、酸分解法を確立した。その回収率は100%に近く、実用の目途がたった。

9. あとがき

本研究は環境庁公害防止等試験研究費により昭和60年度から平成元年度に亘り実施したものである。

終わりに、本研究を進めるにあたりご指導いただいた東京大学 井上 外志雄教授、小川 修助教授、早稲田大学 原田 種臣教授、同環境保全センター、桂勤氏、泥土取得に協力いただいた東京都港湾局東京港建設事務所の方々、現地調査の際便宜をはかっていた長崎県及び長崎市、名古屋市港湾管理事務所等地方自治体の方々、試験塗料を作成いただいた神東塗料㈱、日本ペイント㈱、実験装置の検討に協力いただいた同和鉱業㈱、大井田 完二氏、岩野 和氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 環境庁：環境白書（昭和60年度～平成元年度）
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境、昭和60年1月～平成元年度
- 3) 緒方時雄他：PCBを主とした造船所周辺底質環境調査、長崎県衛生公害研究所報告 No.26, 1984
- 4) 公害防止必携：産業公害防止協会、昭和51年8月
- 5) P.A.VESILION 著針生、森沢訳：下排水汚泥の処理技術、公害対策技術同友会、1976、11
- 6) 高桑 健：浮選工学、NR リサーチ社
- 7) 原田種臣：浮選法、分析化学、Vol.22, 1973
- 8) 下飯坂潤三他 2名：プラスチック類の分離に関する研究、日本鉱業会誌、90/1042, 74-12, 17～21 p
- 9) 同上：90/1046, 76-10, 19～23p
- 10) 鴻巣 彬他 2名：ポリプロピレンとエチレンとの浮選分離、日本鉱業会誌、94/1085, 78-7, 31～34
- 11) 井上外志雄他：産業廃棄物の浮選による精製に関する研究、東京大学工学部総合試験所年報 VOL40, 1981
- 12) 山崎太郎他：最近の浮選剤の傾向について、日本鉱業会誌89, 991, 70-10
- 13) 今泉常正：粉碎理論概説、日本鉱業会誌80巻909号、昭和39年3月
- 14) 土質工学会編；土質試験法
- 15) JISA-1203「土の含水量試験方法」
- 16) 環境測定技術：日色和夫編 環境技術研究協会
- 17) 環境分析のための機器分析：酒井 馨、坂田衛、日本環境測定分析協会

(40)

- 18) 不破敬一郎他 2名：最新原子吸光分析—原理と応用
- 19) JIS K-0121「原子吸光分析のための通則」

付 録

1. 泥土中からの塗料成分分析方法について¹⁶⁻¹⁷⁾

浮選による塗料の分離性を評価する浮選除去率を求めるため、浮上及び残留泥土中の塗料量を知る必要がある。浮選により塗料だけを完全に分離することは難しく、その中には泥土が含まれている。その結果、浮上及び残留泥土中の塗料量を求めるため、直接塗料量を測ることができず、その成分を化学的に泥土中から分離・抽出し、その濃度を測定して塗料量を算出する方法を採用し実験を行った。

塗料から指標となる成分を分離するための方法として、溶媒により抽出する溶媒抽出法(以下溶媒抽出法)と酸(塩酸)分解法について検討した。

PCB等の有害物質を含む底質を分析する際、試料を風乾せず湿潤状態のまま行わなければならないことが、環境庁環境保健部保健調査室によって報告されている。⁹⁾従って本実験においても試料は湿潤の状態で分析した。

試験塗料には防汚剤として亜酸化銅(Cu₂O)が37.2% (wt)、添加剤としてTCP (Trycresyl Phosphate リン酸トリクレジルの略称) が6.85% (wt) 含まれている。本実験ではこの2種類を指標とした分析法を検討した。

TCPは溶媒抽出法により、亜酸化銅は酸分解法により分離した。分離した液の分析は、溶媒抽出法ではガスクロマトグラフ(以下GCと略記)により、酸分解法では原子吸光度計により分析した。いずれの場合も、指標成分の標準液から作成した検量線から塗料濃度を算出した。

以下にそれぞれの方法に対する最適な分離・分析条件等について述べる。

1.1 溶媒抽出法

指標とするTCPには2つの異性体があり、GCで分析する際に使用するカラムには高い分離性が要求される。ここでは内径0.32mmのキャピラリーカラムを使用し、3段昇温プログラムにより分析を行った。

分析は横河電機製 HP-5890Aを使用した。分析条件を付表-1に示す。

1.1.1 抽出溶媒の選択と実験方法

(1) 抽出溶媒の選択

付表-1 ガスクロマトグラフの分析条件

Equipment	HP-5890A			
Column	Ultra #1(Crosslinked Methyl Silicon) 100% dimethyl polysiloxane 25m×0.32mm×0.17mm			
Carrier	He 31cm/sec			
Detector	FID 290℃			
Injection	Splitless 290℃			
Oven	10℃/min	5℃/min	10℃/min	
	60℃	100℃	260℃	285℃
	(1.0)	(0.5)	(1.0)	(6.0)
Sample Volume	1μl			

分析の対象物質はn-ヘキサンによって抽出されるが、試料が湿潤であるため混和しにくく、またエマルジョンもできやすい。そこで抽出を補助するため、エチルアルコールあるいはアセトンと組み合わせて予備実験を行った。その結果からn-ヘキサンとアセトンとの混合液（混合比はn-ヘキサン5とアセトン1の割合）が最適抽出溶媒となった。したがって以下の実験には本抽出溶媒を用いることにした。

(2) 抽出方法

抽出方法は以下に示す3種類について検討した。

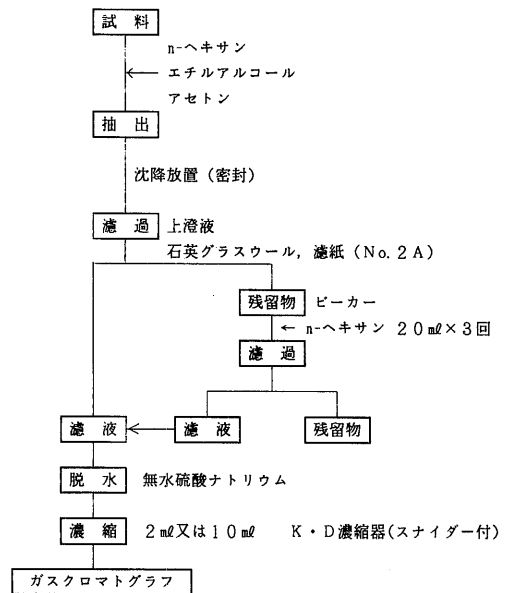
- ① ソックスレー抽出法
- ② 超音波を併用した攪拌抽出法
- ③ 振盪抽出法

①の方法はn-ヘキサンを100ml使用し、5時間の抽出を行った。その結果、精度が悪く時間がかかることから不適と考えた。

②の方法はビーカーに試料と溶媒を入れ、超音波を与えながら攪拌する方法である。超音波は攪拌抽出を促進させる目的で使用したが、抽出時間が長くなると抽出溶媒温度が上昇することが欠点である。また、抽出液を得るため濾紙等により濾別する際、操作中の損失が大きいため不適当と考える。

③の方法は分液ロート中に試料と溶媒を入れ、振盪機により激しく振盪攪拌して抽出する方法である。この方法によれば有機溶媒層と試料層との分別が完全におこなえ、損失が防げる。

以上の抽出方法について検討した結果、③の振盪抽出法が本研究の場合最適であることが判明し、付図一



付図-1 溶媒抽出法の分析操作手順

1に示す操作手順を確立した。

(3) 前処理

抽出の前処理は抽出率及び精度を高めるため、試料を濃塩酸により酸分解することとした。この前処理は、結果として酸分解法と関連することとなった。

1.1.2 実験結果

(1) 試験塗料のみからの抽出と検量線

塗料のみを試料として抽出しGCによる分析を行い、TCP標準液によって得た検量線から濃度を求めた。試験塗料の製作仕様から求めた塗料量と実際の抽出塗料量との比較及び抽出率について検討した。

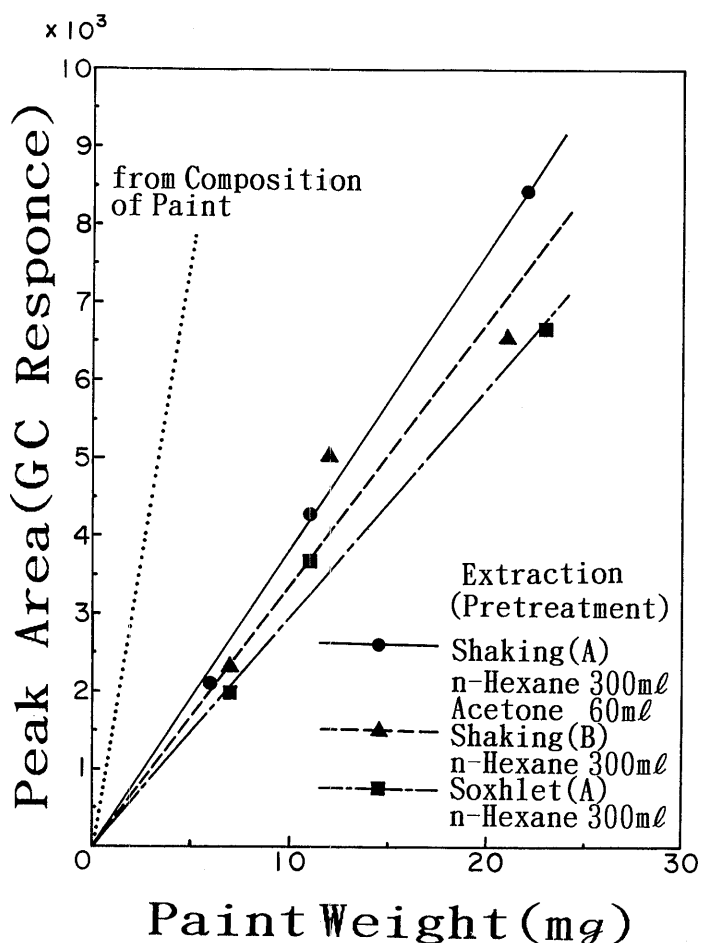
分析結果を付図-2に示す。縦軸はGCにおけるTCPの異性体を含むピーク面積(GCレスポンス)、横軸は塗料仕様から換算した塗料量である。●印の直線は付図-1の操作によって求められたもので、▲印の破線及び■印の一点鎖線は比較のため酸分解の加熱方法、溶媒及び抽出方法を変えた場合を示す。

検量線(点線)に対する抽出液の値の割合を抽出率

とすると、いずれも20~30%の低い値となっている。この値は②の攪拌抽出法において繰り返し抽出しても変わらない。

各種の抽出方法を実施したが、殆ど同じ低い抽出率を示している。そのため、分析操作上でTCPを何らかの原因で損失したか、元の塗料中のTCP含有率が低かったかを検討した。

分析操作上で考えられるのは、振盪後の分液ロートから分取する際及び揮発性並びに水溶性による損失である。実際には分液ロートはn-ヘキサンで2~3回洗浄し抽出液に合わせており、TCPは揮発性はなく水



付図-2 塗料抽出液による検量線

(A) : Hotplate, (B) : Boiling Waterbath

K.D Evaporatorにて2 mlに濃縮

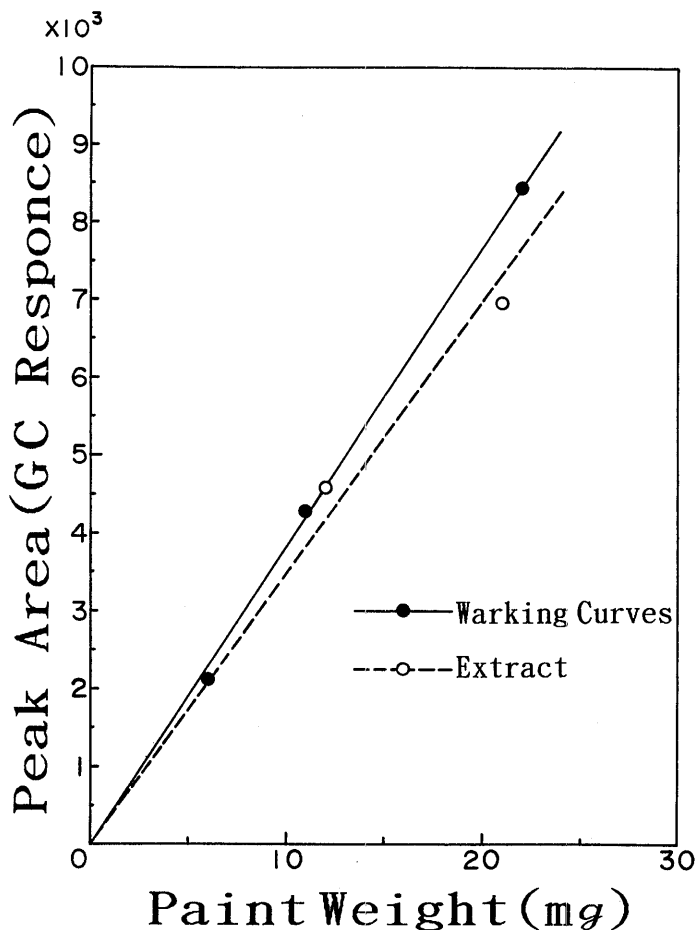
には不溶であることから、塗料中の TCP 含有率が仕様時より実際には低かったためであると考えられる。そこで仮の処置として、実際の塗料から抽出した TCP の値から検量線を作成し、泥土中に含まれる塗料の定量を行った。

(2) 塗料を含む泥土中からの抽出

試験塗料を含水率約50%の泥土に混ぜ、12時間以上経過後のものを用い、抽出・分析を行った結果を付図-3に示す。図中の検量線は塗料のみから TCP を抽出

した付図-2における●印の直線を使用した。試料抽出液の回収率は80%を超え、この値は十分高いものと考えられる。

抽出方法等を改良し回収率を更に高めることにより、汚泥土中の塗料を定量するために用いることが期待できる。



付図-3 各抽出方法による検量線

前処理方法 濃塩酸 (10ml) を添加し加熱分解、
振盪抽出 (60min)

溶剤 n-Hexane 300ml、溶剤 Acetone 60ml
K.D Evaporatorにて 2 mlに濃縮。

付表-2 試験塗料の分析結果

Paint Weight (g)	Working Curve Concentration (ppm)	Cu Weight (g)	Cu Content (%)	Cu ₂ O Content (%)
0.05	217.0	0.0217	43.4	48.9
0.1	426.8	0.0427	42.7	48.1
0.1	438.2	0.0438	43.8	49.3
0.1	413.6	0.0414	41.4	46.6
0.1	414.8	0.0415	41.5	46.7
0.2	833.2	0.0833	41.7	46.9
0.2	902.6	0.0903	45.1	50.8
0.2	838.6	0.0839	41.9	47.2
0.2	858.2	0.0858	42.7	48.3
		mean	42.7	48.1

2. 酸分解法

2.1 試験塗料中の亜酸化銅の分析

酸分解法の目的は、塗料中の亜酸化銅を分析して塗料量を定量することである。試験塗料中の亜酸化銅の含有率を正確に求めるため、塗料のみを、王水により分解し原子吸光光度法にて分析した。その結果を付表-2に示す。表より試験塗料に含まれている亜酸化銅の含有率は平均48.1%である。

原子吸光光度法では銅は化合物としてではなく、原子として測定される。^{18~19)}

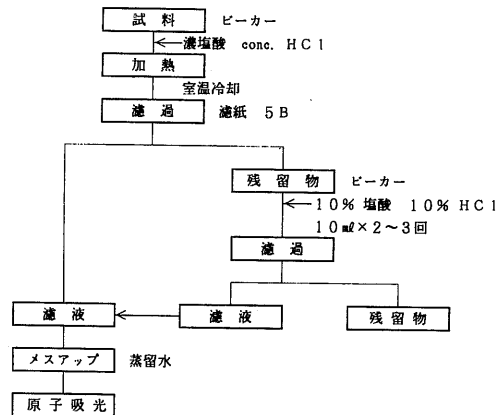
従って酸分解法による塗料の分析においては銅の濃度によって求められる。

試験塗料に含まれる亜酸化銅含有率(37.2%wt)を銅に置き換えると、その値は42.7%となる。この仕様時の亜酸化銅の含有率は、溶剤等で作成するときの湿った状態における値である。従って、実験に用いた試験塗料は硬化後であることから、当然含有量は仕様時より大きな値となる。このことから、先に求めた塗料を王水により分析した結果得られた値48.1%は妥当な値と考えられる。

2.2 実験方法とその結果

酸分解から原子吸光光度法による分析までの操作を付図-4に、分析条件を付表-3に示す。

分析条件の中でパーナーの角度を0度にしたのは、低濃度での感度を考慮したためである。また、分析波長を3274.0Åに設定したのは、吸光度の時間変動が最



付図-4 酸分解法による分析操作手順

付表-3 原子吸光光度計の分析条件

Wave Length	327.4nm
Slit Width	0.5nm
Burner Length	100mm
Burner Height	6mm
Flame	Air 1.8l・minute ⁻¹ Acetylen 0.8Q・minute ⁻¹
Measurement Mode	Automatic Correcting Background

高波長である3247.5Åより少なかったことによる。

分析試料の分解は、脱水した後コニカルビーカーに入れ、濃塩酸を加えて良く攪拌した後時計皿で蓋をし、ホットプレート上で時計皿及びビーカーの内側が濡れる程度まで加熱して行った。その後室温まで冷却し、5B濾紙にて容器内を10%塩酸水溶液で共洗いしながら過した。濾液は100mlのメスフラスコに採り、脱イオン化した蒸留水でメスアップしたものを原子吸光度計にて分析した。

検量線は原子吸光度標準液(1000ppm)を脱イオン蒸留水にて所定の濃度に希釈調製し、分析して作成した。付図-5にその一例を示す。検量線は、原子吸光分析時に作成し、サンプル数が多いときは途中で補正を行った。

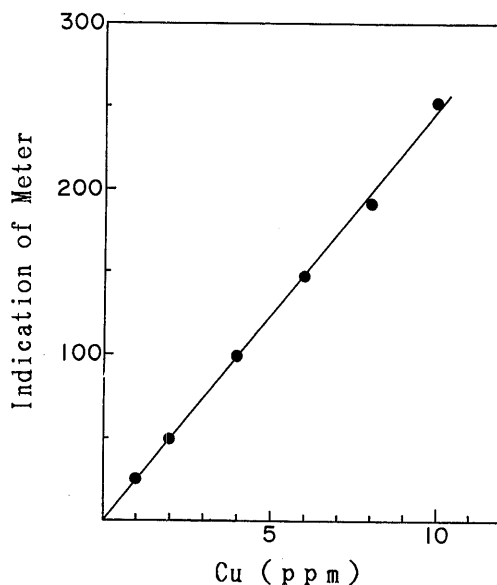
実験に使用した泥土に含まれる銅のバックグラウンド値は2 ppmで、特に影響はないと判断したが、分析時に泥土のみのサンプルを加えた。

次に塗料量を一定(0.025g)にし、混入する泥土量及び濃塩酸添加量を変えたものを試料とし、分解・分析した結果を付表-4に示す。試料溶液を100mlにメスアップしたときの計算銅濃度(Po)は、塗料中の銅濃度42.7%から107ppmである。検量線から求めた測定値をPとしたときP/Poは回収率となる。表より回収率は90.3~106.4%となる。これは、付図-5における銅含有率の変動を考慮しても、この値は妥当なものといえる。これから、泥土量及び分解時に加える濃塩酸量の回収率に対する有意性はあまりみられないが、泥土量に合わせて増やす必要がある。

3. 分析方法の適用性

泥土中から塗料量を定量するための分析方法として、溶媒抽出法及び酸分解法について検討してきた。塗料の指標成分を設定する際、最も含有率の高い成分を選択するのは当然であり、誤差を抑えることができる。その点で塗料中の含有率が高い亜酸化銅を指標とした、酸分解法は有効である。

また、操作の簡易性及びに回収率の面から、優れていることが明らかとなり、本実験にはこの酸分解法を



付図-5 試験塗料の検量線

付表-4 泥土中の試験塗料の分析結果

Sludge Weight(g)	conc Hcl (ml)	Cu Concentration(ppm)	Recovery P/Po(%)
5	5	107.8	100.7
	10	107.2	100.2
10	10	113.8	106.4
	15	113.0	105.6
20	20	96.6	90.3
	30	110.3	103.1

Paint Weight:0.025g(Calculated Concentration Po=107ppm)

Shows a Cu Concentration in 100ml Volumetric Flasks

用いた。

溶媒抽出法については、更に回収率を高めるための分析方法の改良が必要である。