

国土技術政策総合研究所資料

TECHNICAL NOTE of
National Institute for Land and Infrastructure Management

No.1210

July 2022

陸上発生土に含まれる陰イオン界面活性剤の分解実験手法 の留意点

内藤了二・秋山吉寛・岡田知也

Method for Measuring the Degradation of Polyoxyethylene Alkyl Ether Surfactants in
Soil Excavated at Construction Sites

NAITO Ryoji, AKIYAMA B. Yoshihiro, OKADA Tomonari

国土交通省 国土技術政策総合研究所

National Institute for Land and Infrastructure Management
Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Japan

陸上発生土に含まれる陰イオン界面活性剤の分解実験手法 の留意点

内藤了二*・秋山吉寛*・岡田知也**

要 旨

陸上発生土は、海域の環境改善材として有効活用できる可能性がある。しかし、シールドトンネル工法から発生する土砂は界面活性剤を含むことが、水生生物の観点からは課題である。本研究では、土砂中の界面活性剤の分解特性を把握する実験的検討に先立ち、界面活性剤のうち代表的な主成分であるAES（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩）に着目し、土砂中のAESの分解性を評価する実験手法に関する留意点を検討した。その結果、AESの土砂試料は含水比を液性限界に調整すること、溶出試験における振とう操作を5℃の冷暗所で実施すること、振とう時間は最低でも2時間は必要であること等が示された。また、粘性土および砂質土でそれらの留意点を検証したところ、AESの分解量を適切に把握できる実験系であることが確認された。

キーワード：AES，分解，実験，陸上発生土，海域の環境改善

* 沿岸海洋・防災研究部 主任研究官
** 沿岸海洋・防災研究部 海洋環境・危機管理研究室長

Method for Measuring the Degradation of Polyoxyethylene Alkyl Ether Surfactants in Soil Excavated at Construction Sites

NAITO Ryoji*
AKIYAMA B. Yoshihiro*
OKADA Tomonari***

Synopsis

Soil excavated during construction is likely to be used for environmental improvements in marine areas. However, soil excavated in conjunction with the use of a tunneling shield often contains surfactants. In this study, we focused on polyoxyethylene alkyl ether surfactants (AES), which are typically the main components of surfactants. We considered experimental methods to assess the degradation of AES in soil. The results of a degradability experiment suggested that the following procedures would facilitate AES degradation: (1) keeping the moisture content of the soil at the liquid limit; (2) shaking the soil in a dark place at 5°C; and (3) shaking the soil in water for at least two hours. We then examined the use of these procedures with cohesive soil and sandy soil. We confirmed that our experimental methods for assessing the degradation of AES could correctly quantify the extent of AES decomposition.

Key Words: Surfactant, AES, Degradation, Experiment, Soil, Marine Environmental Remediation

* Senior Researcher, Coastal, Marine and Disaster Prevention Department

** Head of Coastal Marine Environment Division, Coastal, Marine and Disaster Prevention Department

目 次

1. 研究背景と目的	1
1.1 研究背景	1
1.2 界面活性剤について	1
1.3 界面活性剤を含む土砂の利用に関する研究課題	2
1.4 本研究の目的	2
2. 分解実験手法の検討	3
2.1 AES を添加した土砂試料の作製方法	3
2.2 メチレンブルー吸光光度法による AES の測定精度	4
2.3 AES 水溶液保管について	4
2.4 シリンジフィルターへの吸着	5
2.5 振とう時間および振とう操作環境	5
2.6 土砂試料の静置日数	6
2.7 AES の分解実験手法の留意点	7
3. 分解実験手法の適用性の確認	9
3.1 実験条件	9
3.2 分解実験手法の適用性の検討結果	9
3.3 今後の課題	9
4. 結論	10
参考文献	10
付録 A AES の化学分析手法および実験に用いた機器	11
付録 B 振とう溶出液中の水質指標 (DOC, pH, ORP) の監視結果	13

1. 研究背景と目的

1.1 研究背景

豊かな海域環境の次世代への継承のために生物の生息場等の再生が求められている。また循環型社会の構築の観点から、建設副産物の有効活用が求められている。建設副産物の一つである建設発生土は、富栄養化した海域での覆砂材や干潟、藻場等の造成基盤材として、海域の環境改善材として有効活用できる可能性がある。

東京湾では浅場造成材に東京外郭環状道路工事の開削工事で発生した掘削土を利用している(加藤, 2016)。道路および浅場造成の事業者が連携し、建設発生土約550万m³のうち、浅場造成に140万m³有効活用している。大阪湾では窪地修復の覆砂材に、河川での掘削土を有効活用している(内藤ら, 2020a)。

このように建設発生土の海域における環境改善材としての利用実績はあるものの、良質な環境改善材のより一層の確保のためには、有効利用の対象となる建設発生土をさらに広げていくことが求められる。建設発生土の中で大きな割合を占めるのは、鉄道や道路、下水道等のシールドトンネル工事である。ところが、シールドトンネル工法から発生する土砂には界面活性剤が含まれており、高濃度の場合には水生生物への影響がある(菊池, 1993; 大矢, 2007)。

1.2 界面活性剤について

(1) 界面活性剤の特徴

界面活性剤は、液体に添加すると表面張力を低下させる物質である。水溶液中で親水基が解離して生じるイオンの種類(吉村, 1993)により、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤に分類される(図-1.1)。これらの界面活性剤のうち、陰イオン系では、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩(AES)、 α -オレフィンシルホン酸(AOS)、非イオン系ではポリオキシエチレンエーテル(AE)が気泡材に使用されている。

(2) トンネル工事における界面活性剤の利用

界面活性剤のうちシールドトンネル工事の気泡材として利用されているのが陰イオン界面活性剤である。気泡の持続性を維持するための助剤として使用されているのが非イオン界面活性剤である。シールドトンネル工事における、気泡シールド工法は切羽およびチャンパー内に、気泡を注入しながら掘進する工法である。これにより切羽より発生する掘削土を気泡の添加によりスムーズに掘進することができる(木村ら, 2020)。土質の性状により気泡材添加量を管理するが、一般的にはAESを

主成分とする気泡材を8倍発泡させて使用することとされている(シールド工法技術協会, 2020)。排出された気泡材の混合土は時間とともに消泡していく。図-1.2には気泡材に使用されている主要な界面活性剤の種類を示す(化学日報社, 2019)。気泡材の主剤は、AESが多く利用されており、気泡の持続性を保持するため助剤にAEが用いられている。

(3) 界面活性剤の分解性

界面活性剤は微生物によって分解される特徴がある(伊藤ら, 1979; 近藤ら, 2019)。この点が、重金属やダイオキシン等の分解し難い物質との大きな相違点である。界面活性剤それ自体は洗剤等の主成分として使用されているが、河川や海に排出される前に下水処理を経ている。下水処理では、活性汚泥に含まれる微生物類のうち従属栄養細菌類による分解により、界面活性剤濃度を低減させている(ぎょうせい, 1994)。

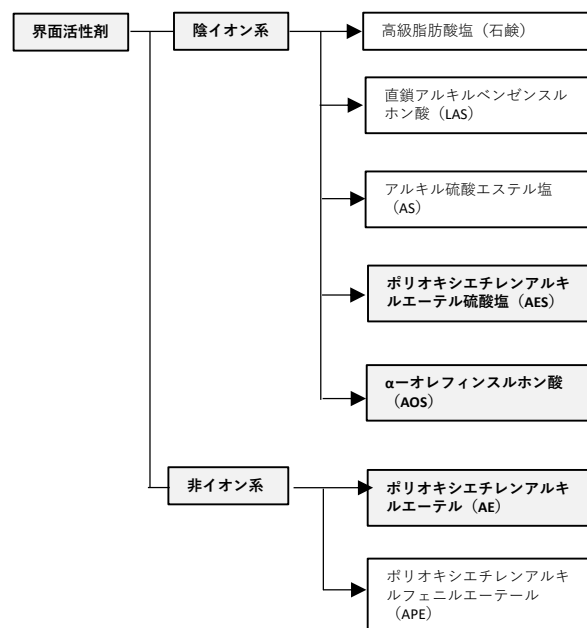


図-1.1 界面活性剤の分類。灰色部分は気泡材に利用されている界面活性剤を示す。

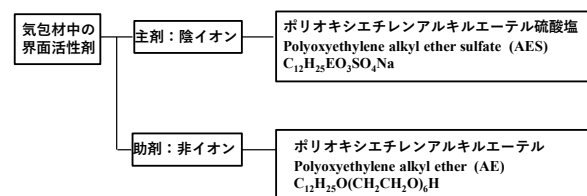


図-1.2 主要な界面活性剤の種類

陰イオン界面活性剤の一つである AES は、水温 15℃ 条件では 5 日で AES 残存率が 1%、10℃ 条件では 9 日目で 1% の生分解性のある化学物質であり、下水処理の過程では 93% から 95% の AES が生分解される（日本石鹸洗剤工業会，2011）。

1.3 界面活性剤を含む土砂の利用に関する研究課題

前述のように洗剤等に含まれる界面活性剤は下水処理を経由することによって低濃度化されるが、界面活性剤を含む土砂を海域で利用する場合、下水処理による分解過程を経ることなく海水中へ直接投入することは、水生生物への影響が懸念され、問題である。そのため、界面活性剤を含む土砂の投入前には、土砂中の界面活性剤濃度を測定し、水生生物への影響が無い濃度であることを評価する必要がある。特に、環境改善材として陸上建設発生土を活用する際には、この評価は重要となる。

一方で、土砂に含まれる界面活性剤の濃度を低減させる方法としては、界面活性剤の分解特性を利用する目的で土砂を海域へ投入する前に一定期間仮置きし、生分解を促すことが考えられる。この方法の実用に向けては、土砂性状や気温等の種々の環境条件が異なる仮置状況における界面活性剤の生分解特性を把握しておく必要がある。

そこで著者らの一連の研究では、気泡材に使用されている代表的な主成分である陰イオン界面活性剤のうち AES（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩）にまず着目し、土砂中の界面活性剤濃度の分解性を評価することを研究課題とした。ところが、既往研究では、陰イオン界面活性剤の AES を気泡させて土砂に添加する標準的な実験手法は存在しないため、土砂試料の作製、静置方法、土砂中 AES 濃度の分析方法など、実験における各操作過程の妥当性を検討しなければならない。AES の化学的な特徴として、分解速度が比較的早い温度による分解により、実験操作中の濃度低減が懸念される。いわゆる疎水性有機化合物とは異なる化学特性であるため、実験操作中に AES の濃度変化が生じない実験系を設計しなければならない。

1.4 本研究の目的

AES を含む土砂を海域で有効活用するためには、土砂中の分解特性を定量的に把握する必要があるが、土砂中の界面活性剤の分解特性に関する研究はそれほど多くなく、先述したとおり実験手法も確立されていない。そこで本研究では、分解実験手法の確立に資するために、界面活性剤のうち代表的な主成分である AES に対して、

土砂中の AES の分解性を評価する実験手法に関する留意点を検討することを目的とする。なお、本稿は、内藤ら（2020b）及び内藤ら（2021）の内容をもとに補足説明したものである。そのため、本研究を引用する際には、内藤ら（2020b）及び内藤ら（2021）も参考文献に挙げられたい。

2. 分解実験手法の検討

分解特性を評価する実験手法の留意点として、陰イオン界面活性剤のひとつであり、気泡材に使用されている AES を添加した土砂試料の作製方法 (2.1 節)、メチレンブルー吸光光度法による AES の測定精度 (2.2 節)、AES 水溶液保管方法 (2.3 節)、シリンジフィルターへの吸着 (2.4 節)、振とう時間および振とう操作環境 (2.5 節)、土砂試料の静置日数 (2.6 節) を検討した。

2.1 AESを添加した土砂試料の作製方法

(1) 課題および目的

分解実験における試料毎のサンプリング誤差を極力低減させるためには、均一な試料を作製する必要がある。しかし、土砂に AES を均等に添加することは容易ではない。そこで本検討では、土砂に AES を均等に添加する方法を確立することを目的とする。

(2) 方法

AES としてエマール 20C (花王株式会社) を使用した (表-2.1)。土砂には粘性土および砂質土の 2 種類を用いた (表-2.2, 表-2.3)。粘性土 (西嶋ふるい黒土: 西嶋建設興業) は神奈川県相模原市の黒土であり、使用前に 2 mm のふるいを用いて木片や石などの不純物を除去した。砂質土 (豊浦硅砂: 豊浦硅石鉱業株式会社) は旧 JIS Z 8801 の豊浦標準砂と同等の品質を持つ人工的な粉砕を施していない天然のシリカサンドで、0.3 mm のふるいを通過させたものである。

溶媒は Milli-Q Advantage A10 (メルクミリポア社製) で精製した超純水をオートクレーブ装置 (Autoclave SP300, ヤマト科学株式会社製) 用いて滅菌した。溶媒中に含まれる微生物の影響を避けるため、温度: 121°C, 時間: 30 分, 圧力: 約 0.1 Mpa の条件で滅菌処理をした。なお、本研究における以後の滅菌処理は同様の処理をしている。

土砂に添加する AES の濃度 C_{AES} (mg/L) は式 (1) で与えられる。

$$C_{AES} = \frac{m_{AES}}{W} = \frac{m_{AES}}{V} \times \frac{100 \cdot F}{R_V} \quad (\text{式 1})$$

$$W = \frac{V \cdot R_V}{100 \cdot F} \quad (\text{式 2})$$

ここで、 m_{AES} : AES の重量(mg), W : AES 水溶液の容積 (L), V : 土砂の体積 (L), F : AES 水溶液の発泡時の体

積増加率 (発泡率), R_V : 発泡した AES 水溶液と土砂の体積比 (%v/v) である。

本研究では、現場で一般的に使われる値を参考にして $m_{AES}/V = 400 \text{ mg/L}$, $F=8$, $R_V=30$ とした。この場合の C_{AES} は $400 \times 100 \times 8 / 30 = 10.67 \times 10^3 \text{ mg/L} = 10.67 \text{ mg/mL}$ となる。エマール 20C は 25% (250 mg/mL) であるので (表-2.1), 4.267% に希釈することになる。

土砂の体積 V に対する水溶液の容積は式(2)で与えられる。 $V=0.5 \text{ L}$ の土砂に対しては、 $W=0.5 \times 30 / 100 / 8 = 18.75 \times 10^{-3} \text{ L}$ となり、 $0.8 \times 10^{-3} \text{ L}$ のエマール 20C を $17.95 \times 10^{-3} \text{ L}$ の純水で希釈した AES 水溶液を用いることになる。

容器に上記の方法で得られた粘性土または砂質土を入れ、AES 水溶液を加えた後に、へらを用いて混合した。また、均等な混合を促すため純水を加えた。その際、水量に留意した。土砂中の AES の均等さは気泡の偏りの程度に基づき評価した。

(3) 結果

粘性土の場合、発泡化した AES を土砂に混合しただけでは、泡と土砂が均等に混じり合わず偏りがみられた。そこで、液性限界付近まで純水を追加し液性限界付近にしたところ、泡と土砂が均等に混じり合い、気泡の偏りがなくなっていた。一方、砂質土の場合は、発泡した AES を土砂に混合したところ、泡と土砂が容易に混じり合い、粘性土ほど厳密な加水調整が不要であった。

したがって、粘性土および砂質土を用いて、AES の濃度が均等な土砂試料を作製するためには加水調整が必要であり、特に粘性土の場合は、液性限界付近での厳密な加水調整が必要であった。なお、後述する振とう溶出試験において正確な溶出量を分析するためには、振とう溶出操作時の液相の量から液性限界付近にするために加えた水の量を差し引く必要がある。また、土の湿潤状態を観察しておくことが望ましい。

表-2.1 AES (エマール 20C) の化学性状

項目	諸元
成分	ポリオキシエチレン (3) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム塩化ナトリウム (添加物)
含有量	25%
化学式	C ₁₂ H ₂₅ EO ₃ SO ₃ Na
CAS番号	9004-82-4
物理的状态	液体
色	淡黄色透明
臭い	わずかな (若干) 特異臭
pH	7~8 (1%水溶液)
密度	1.051 g/mL (30℃)
水溶解性	溶解

表-2.2 土砂試料の粒度組成

土試料種類	n	礫質	粗砂	粒度組成 (%)			粘土	50%粒径 mm
				中砂	細砂	シルト		
砂質土	1	0.0	0.0	4.8	90.8	2.5	1.9	0.178
	2	0.0	0.0	7.8	85.8	4.2	2.2	0.189
	3	0.0	0.0	3.5	81.4	10.9	4.2	0.158
粘性土	1	0.0	0.5	3.3	8.1	44.9	43.2	0.0071
	2	0.0	0.6	3.4	7.2	44.6	44.2	0.0069
	3	0.0	0.6	3.6	6.9	44.1	44.8	0.0066

表-2.3 土砂試料の物理・化学特性

土試料種類	n	土の密度 g/cm ³	含水比 %	塑性限界 %	液性限界 %	全有機炭素量 g/kg dry
砂質土	1	2.65	0.1	—	—	0.26
	2	2.64	0.1	—	—	0.25
	3	2.61	0.1	—	—	0.17
粘性土	1	2.43	91.9	48.6	108	79
	2	2.41	91.6	49.7	108	79
	3	2.44	91.8	50.0	107	79
粘性土 (滅菌)	1	2.46	95.0	50.7	111	90
	2	2.44	95.2	50.2	110	89
	3	2.44	96.2	50.6	112	87

2.2 メチレンブルー吸光光度法によるAESの測定精度

(1) 課題および目的

AES 濃度はメチレンブルー吸光光度法で測定される。分解実験では、生分解によって AES の濃度が大きく低下することにより、定量下限値付近の AES 濃度を分析することが想定される。そこで本検討では、メチレンブルー吸光光度法の定量下限値付近における測定精度を事前に把握することを目的とする。

(2) 方法

メチレンブルー吸光光度法の定量下限値は 0.05(mg/L) である。そこで、AES の濃度が 1.0 (mg/L) および 0.4 (mg/L) の水溶液をそれぞれ 250 mL 作製した。両水溶液から無作為に 0.25 mL を 5 回ずつ採水して、以下の分析に供した。分析には吸光光度計 (V-550; 日本分光株式会社製)

を使用した。

メチレンブルー吸光光度法の検量線はドデシル硫酸ナトリウム (CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na; 以下, SDS と示す) について作成した。本分析手法ではメチレンブルー活性物質が全て SDS であると仮定し、求めた濃度を MBAS mg/L で表した。エマール 20C の分子量から SDS の濃度を換算すると、希釈した後のエマール 20C の AES の濃度 E (mg/L) は 0.69E (mg/L) MBAS となる。これから、AES の濃度 1.0 mg/L と 0.4 mg/L は、それぞれ 0.69 (mg/L) MBAS と 0.28 (mg/L) MBAS となる。

測定精度として、一般的な精度に加えて、真度についても確認した。精度は測定値のばらつきを示すものであり、真度は測定値の偏りを示すものである。

(3) 結果および考察

AES の濃度分析の真度および精度の結果を表-2.4 に示す。メチレンブルー吸光光度法による AES の濃度の測定値の範囲および平均値±標準偏差は、AES の添加濃度が 1.0 mg/L (0.69 mg/L MBAS) の場合 0.66~0.77 (mg/L) MBAS および 0.714 ± 0.041 (mg/L) MBAS, 0.4 mg/L (0.28 mg/L) MBAS の場合 0.21~0.30 (mg/L) MBAS および 0.252 ± 0.029 (mg/L) MBAS であった。

MBAS の濃度の真度は、AES の濃度が 1.0 mg/L の場合 104.8%, 0.4 mg/L の場合 89.3% であった。また、測定精度は、AES の濃度が 1.0 mg/L の場合 5.8%, 0.4 mg/L の場合 11.6% であった。

MBAS の濃度の測定値は AES の濃度が低い方が真値から大きくずれた。MBAS の濃度の分析値を解釈する場合は、この真値からのずれを考慮する必要がある。JIS K0102 のメチレンブルー吸光光度法における精度は 5~10% である。本検討の測定精度は、濃度 1.0 mg/L の場合では JIS の測定精度を満たしたが、濃度 0.4 mg/L の場合は JIS の測定精度を満たさなかった。よって、定量下限値付近では、10% 以上の変動が生じることを認識しておく必要がある。

2.3 AES水溶液保管について

(1) 課題および目的

分解特性を評価するための試料の作成には、振とう溶出試験後にろ過作業を行うなど 1 日を要する。そのため、分析が翌日以降になることがあるが、分析までの試料の保管中に試料中の AES の分解が生じることは避けなければならない。そこで本検討では、5℃以下の冷暗所での AES の保存性 (ぎょうせい, 1994) を確認することを目的とする。

(2)方法

0.625 mg/L の AES 水溶液を 3 つのガラス容器に入れてそれぞれ密閉し、温度 5℃の冷暗所に入れ、各水溶液の AES の濃度を実験開始から 0 日目、2 日目、5 日目に測定した。本試験では微生物以外の分解影響を調べるため、滅菌処理をした純水を水溶液の溶媒として用いた。つまり、AES の分解を測定するには、生分解に影響する微生物を除去しないと正確な AES の分解量を評価できないそのため、滅菌処理した溶媒および容器を用いることとした。

(3)結果および考察

3 回の繰り返しのうち、AES の濃度(MBAS)が 0 日目と比べて低下したケースは 2 日目の 1 ケースだけであったが、5 日目を含むその他のケースでは低下しなかった(表-2.5)。2 日目および 5 日目の MBAS の平均値は、0 日目の MBAS の平均値と比べて、それぞれ 0.02 mg/L および 0.07 mg/L 増加していた。しかし、その増加の程度は各日の不偏標準偏差(2 日目 0.06 mg/L ; 5 日目 0.08 mg/L)の範囲内であり、有意な増加ではなかった。

AES 水溶液は作成からろ過までの作業を速やかに行い、分析開始までの間、暗所で操作することにより、微生物以外の分解作用はないと考えられる。そのため 5℃以下にすると、微生物分解はしないことが、既往の研究で判っている(ぎょうせい, 1994)。したがって、5℃の暗所にすれば、微生物があっても分解を生じさせることなく保存できると考えられる。なお、分析試料の保管期間は、AES の濃度変化による安全をみて 2 日以内が望ましいと考えられる。

表-2.4 AES の濃度分析の真度および測定精度

ID	測定値 mg/L (MBAS)	
	1.0mg/L (AES)	0.4mg/L (AES)
1	0.66	0.24
2	0.68	0.25
3	0.77	0.30
4	0.71	0.21
5	0.76	0.27
平均値	0.72	0.25
標準偏差	±0.041	±0.029
測定精度	5.8%	11.6%

表-2.5 冷暗条件における AES 水溶液濃度の結果

ID	測定値 (mg/L) MBAS		
	0日目	2日目	5日目
1	0.58	0.65	0.60
2	0.61	0.56	0.75
3	0.65	0.67	0.68
平均値	0.61	0.63	0.68
標準偏差(±)	0.04	0.06	0.08

2.4 シリンジフィルターへの吸着

(1)課題および目的

固液分離におけるろ過操作において、シリンジフィルターを用いる。本検討では、シリンジフィルターに AES が吸着しないことを事前に確認することを目的とする。

(2)方法

シリンジ型の親水性メンブレンシリンジフィルター Supra Pure (リーセンテック株式会社製)を用いて、注射器により手動で加圧してろ過を行った。フィルターの材質は親水性 PTFE (メンブレン)、孔径 0.45 μm, 直径 25 mm である。濃度 6.3 mg/L の AES 水溶液をろ過し、ろ過前後で AES 水溶液の濃度を各 3 回分析し、分析値の 95% 信頼区間を比較した。

(3)結果

ろ過試料およびろ過試料の比較結果を表-2.6 に示す。AES の濃度(MBAS)の 95%信頼区間は、ろ過前 3.7~4.1(mg/L) MBAS, ろ過後 3.2~4.4 (mg/L)MBAS であり、前者の範囲は後者の範囲に含まれ、ろ過後の濃度が常にろ過前より低くなる関係は確認されなかった。これらの結果から、本実験ではシリンジフィルターへの AES の過度な吸着は起こっていなかったと考えられる。したがって、ろ過操作においてシリンジフィルターを用いても AES の吸着による濃度変化の影響はないと考えられる。

2.5 振とう時間および振とう操作環境

(1)課題および目的

AES の分解量は、AES を添加した土砂試料を一定期間静置した後の土砂試料中の AES の残存量から求める。しかし、土砂試料中の AES の残存量を直接測定する方法が無いため、振とう溶出試験を行い、溶出量から AES の残存量を推定することとした。振とう溶出試験では、AES 濃度が平衡に達する時間の把握が重要であるが、土砂試料に含まれる AES の振とう溶出試験に関する情報は多

くない。また、振とう溶出試験中に AES の分解を生じさせない工夫として、5℃の冷暗所での振とう溶出試験を実施する方法を考案した。

そこで、本検討では、AES 濃度が平衡に達する時間について検討すること、および、振とう溶出試験中に AES の分解を生じさせない方法として、5℃の冷暗所での振とう溶出試験の有効性を確認することを目的とする。

(2) 方法

表-2.7 に振とう時間および操作環境の設定条件の一覧を示す。2.1 節で作製した粘性土および砂質土に対して、7段階（0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 時間）の時間で振とう操作を行い、溶出液を分析した。振とう機は TS-10（タイテック株式会社製）を使用した。固液比は水底土砂判定基準を参考に 3:100 とした。振とう操作に使用するガラス容器による AES の分解を防止するため、滅菌処理されたガラス容器を用いた。振とう操作は暗条件かつ 5℃冷蔵室で行った。

(3) 結果

砂質土および粘性土ともに、振とう操作後の溶液中の AES 濃度（溶出液濃度）は、2 時間まで増加していたが、以降は粘性土、砂質土ともほぼ横ばいであった。（図-2.1）。砂質土および粘性土ともに、2 時間の振とう時間で平衡状態に達しているとみなせることから、最低でも 2 時間の振とう時間は必要であると考えられる。また、両試料ともに振とう 2 時間以降に AES の濃度が顕著に減少していなかったことから、両試料ともに 5℃の冷暗所で振とう操作を行うことによって、振とう操作中の分解を防ぐことができるものと考えられる。

表-2.6 未ろ過試料とろ過試料の比較結果

n	測定値 (MBAS mg/L)	
	未ろ過試料	ろ過試料
1	4.0	4.5
2	3.7	3.4
3	3.9	3.4
平均値	3.9	3.8
標準偏差(±)	0.2	0.6
95%信頼区間	3.7~4.1	3.2~4.4

表-2.7 振とう時間および操作環境の設定条件

項目	条件
設定温度条件	5℃に管理下冷暗所
界面活性剤	AES (エマール20C)
添加量	土試料1Lに対しAES 400mg
土試料	粘性土及び砂質土
水試料	純水 (AES添加時及び加水時に使用)
振とう時間	0.5時間, 1時間, 2時間, 3時間, 4時間, 5時間, 6時間
振とう条件	水平振とう, 振幅45mm, 回転数250r/min
固液比	乾燥重量体積比: 3% (溶媒は純水)
滅菌処理	使用する容器は界面活性剤の分解を防止のためオートクレーブ滅菌処理

表-2.8 分解を確認するための静置日数の検討条件

項目	条件
温度設定	15℃及び25℃
界面活性剤	AES
添加量	推奨添加量 (土試料1Lに対しAES 400mg)
土試料	砂質土及び粘性土
水試料	純水 (AES添加時及び加水時に使用)
測定時間	0日, 2日, 4日, 7日, 9日, 11日, 15日の7段階
固液比	乾燥重量体積比: 3% (7.5g-dry, 250mL)
振とう時間	2時間
備考	①実験に用いる水試料及び容器はAESの分解を防ぐため滅菌して使用した。 ②容器を密閉した状態とするバッチ式とした。 ③恒温槽を用いて設定温度で養生した。 ④振とう操作はAESの分解を抑えるために冷蔵室(約5℃)で実施した。

2.6 土砂試料の静置日数

(1) 課題および目的

AES の分解は土質性状によって異なると考えられる。また、分解実験に供する試料の静置期間は、AES 濃度が定量下限値未満に達するまでの期間内である。この期間を土質条件に応じて設定できれば、実験を効率的に（無駄に長い静置期間をとることなく）行うことができる。そこで本検討では粘性土と、砂質土に対し AES の分解を適切に評価するために必要な静置日数を把握することを目的とする。

(2) 方法

2.1 節で作製した粘性土および砂質土を密閉容器に入れ、15℃および25℃の恒温槽内に、0, 2, 4, 7, 9, 11, 15 日間静置した。各静置時間経過後に、振とう操作を行い、溶出液をメチレンブルー法により分析した（表-2.8）。

静置期間の土砂中の AES 残存量の推移は、静置後の土砂に溶媒を加えた試料を冷暗所で2時間の振とう操作を行い、振とう溶出液濃度(mg/L)MBAS の変化より把握することとした。

(3) 結果

粘性土 25℃条件の場合、初期濃度は 10(mg/L) MBAS であった (図-2.2)。静置4日目に溶出液濃度は1桁減少し、7日目に 0.5(mg/L)MBAS を下回り、9日目以降に定量下限値 0.05(mg/L)MBAS 以下になった。粘性土 15℃条件の場合は、9日目に1桁濃度が減少した。15日目では 0.1(mg/L) MBAS であった。

砂質土の場合、初期濃度は 3(mg/L)MBAS であり、両温度条件共に初期から 15 日間の静置では一定の溶出液濃度で推移しており、顕著な分解は生じておらず、AES は安定的に残存した (図-2.3)。

これらの実験結果より、AES 濃度が定量下限値未満に達するまでに必要とされる静置期間は、温度および土砂試料の種類によって異なっており、粘性土 15℃の場合は 15 日程度、25℃の場合は 9 日程度であると考えられる。一方、砂質土の場合は、温度条件に依らず、AES の分解速度は粘性土と比べて相対的に遅く、15 日以上静置期間が必要である。これらは各土質性状および温度における分解実験に供する試料の静置期間の参考値である。

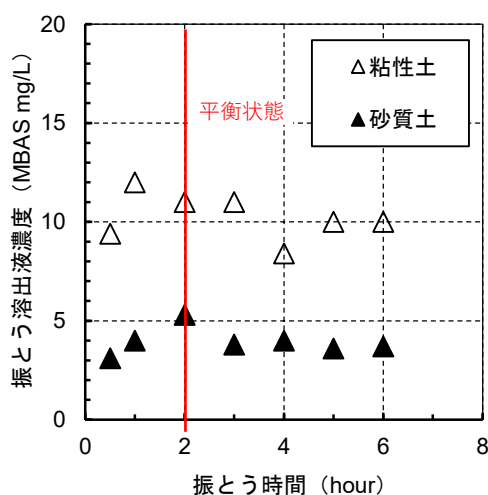


図-2.1 振とう時間と振とう溶出液濃度の関係

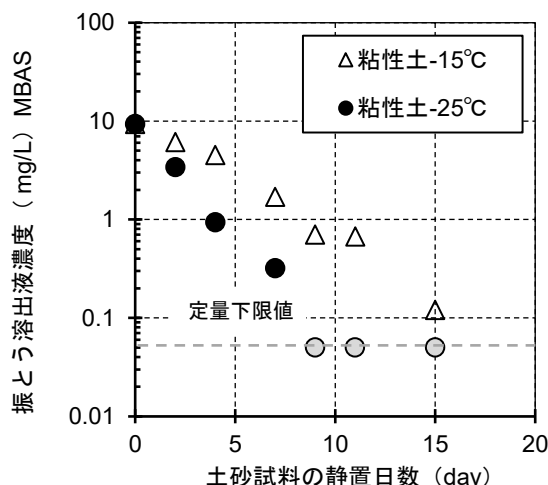


図-2.2 静置日数と振とう溶出液濃度の関係 (粘性土)
灰色丸印は定量下限値未満の値を示す。

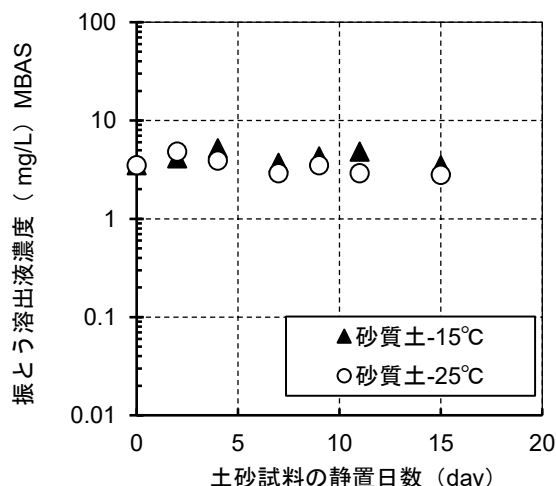


図-2.3 静置日数と振とう溶出液濃度の関係 (砂質土)

2.7 AESの分解実験手法の留意点

2.1 節から 2.6 節での検討結果から、分解実験に関する留意点を以下に示す。

- AES が均一に混合された土砂試料を作製するためには、混合時の土試料の含水比を液性限界付近に調整することが肝要である。その際、振とう操作の液相の水の量から、含水比調整分の水を差し引く必要がある。また、土の湿潤状態を観察しておくことが望ましい。

- メチレンブルー吸光光度法における分析では、定量下限値付近で 10% 以上の変動が生じることを認識することに留意する。

- ・AESの分析試料（水溶液）の分解を防ぐために、5℃以下の冷暗所で保管することに留意する。保管期間はAESの濃度変化による安全をみて2日以内が望ましい。
- ・固液分離操作においてシリンジフィルターへのAESの過度な吸着は起こっていなかったと考えられる。したがって、ろ過操作においてシリンジフィルターを用いてもAESの吸着による濃度変化の影響はないと考えられる。
- ・砂質土および粘性土ともに、2時間の振とう時間で平衡状態に達していることから、最低でも2時間の振とう操作が必要であることに留意する。なお、5℃の冷暗所で振とう操作を行うことによって、振とう操作中の分解を防ぐことができる。
- ・AESの分解に要する静置期間は、温度および土砂試料の種類によって異なっており、粘性土15℃の場合は、15日程度、25℃の場合は9日程度の静置期間を設定することで、定量下限値未満となる日数を適切に評価できると考えられる。一方、砂質土の場合は、温度条件に依らず、AESの分解速度は粘性土と比べて相対的に遅く、15日以上の静置期間が必要である。

3. 分解実験手法の適用性の確認

3.1 実験条件

2章で示した分解実験手法の留意点の妥当性を確認するため、温度条件を2条件とした分解実験を行った。実験条件を表-3.1に示す。界面活性剤は2.1節同様にエマルジョン20Cを使用した。土砂試料は、粘性土および砂質土とした。温度条件は、15℃および25℃とした。静置日数は、2章での検討結果を踏まえ、粘性土の場合は、15℃条件で23日、25℃条件では9日とした。砂質土の場合は、15℃および20℃条件ともに静置期間は28日とした。

固液比は3%、振とう条件は振とう幅4-5cmとし、1分間に2500回転とした。振とう時の溶媒試料は純水とした。AESの定量は、メチレンブルー吸光度法を用いて、吸光度計（セル長10mm）により定量した。定量下限値は0.05(mg/L)MBASである。

3.2 分解実験手法の適用性の検討結果

粘性土における静置日数とAES溶出液濃度の関係を図-3.1に示す。温度条件15℃および25℃の両ケースともに、静置時間の経過に伴い、AES溶出液濃度は片対数上で線形に減少していた。25℃条件では、9日目で定量下限値未満に達していた。15℃条件では、23日目で定量下限値未満に達していた。AESの分解は、強い温度依存性があった。これらの関係から土砂に含まれるAESの温度別の分解速度を算定することができる。

砂質土における静置日数とAES溶出液濃度の関係を図-3.2に示す。温度条件15℃および25℃の両ケースともに、静置時間が経過しても、AES溶出液濃度は減少しなかった。砂質土の場合、土砂に含まれるAESは分解しない（分解が非常に遅い）と考えられる。

これらの実験結果により、粘性土の場合における分解実験手法を確認したところ、静置日数の経過とともにAESの濃度が低減しており、分解量を評価できるものと考えられる。なお砂質土の場合では、粒度組成の条件が異なるため、AESの分解挙動に違いが生じているものの、2.6節での検討結果と同様の傾向であり分解実験の適用性はあると考えられる。

3.3 今後の課題

粘性土および砂質土の結果より、AESの分解には土質性状の違いが影響するものと考えられる。しかしながら、その要因の特定には、有機物量、土中の細菌類の多寡に着目した実験により解明をしていくことが今後望まれる。

表-3.1 分解を確認するための実験条件

項目	条件
界面活性剤	AES
土試料	粘性土, 砂質土
添加量	推奨添加量 (土試料1Lに対し400mg)
水試料 (加水時)	純水
静置日数	粘性土 純水15℃: 0,2,4,7,9,11,14,16,18,21,23日目 純水25℃: 0,1,2,4,7,8,9,11日目 砂質土 各ケース: 0,4,9,14,21,28日目 各ケースに対してn=3で実施
温度設定	15℃, 25℃ (純水)
固液比 (振とう溶出時)	乾燥重量体積比: 3% (7.5g-dry, 250mL)
振とう溶出時間	2時間
水試料 (振とう溶出時)	純水

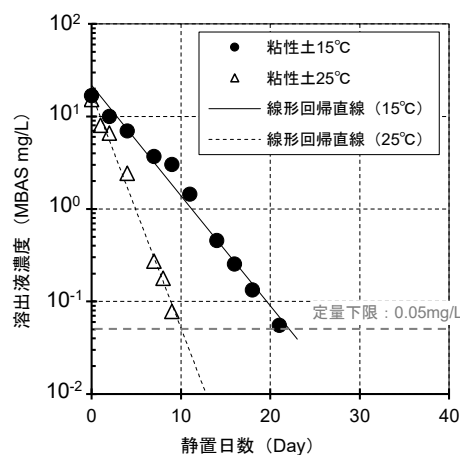


図-3.1 粘性土における静置日数と振とう溶出液濃度の関係

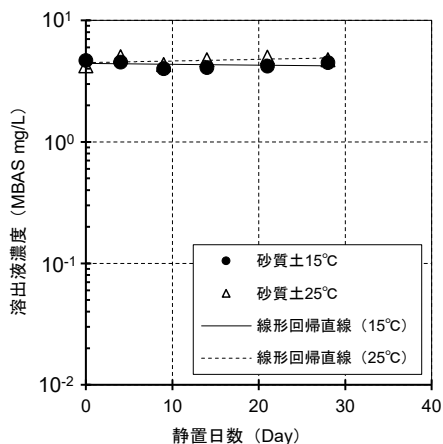


図-3.2 砂質土における静置時間と振とう溶出液濃度の関係

4. 結論

本研究では、シールドトンネル工事掘削の際に用いられる界面活性剤のうち陰イオン界面活性剤 (AES) に着目し、土砂試料中の AES の分解特性を評価するための実験手法に関する留意点を示した。また、粘性土および砂質土でそれらの留意点を検証したところ、AES の分解量を適切に把握できる実験系であることが確認された。

今後は本研究で提案した実験手法に基づき、AES の分解特性について微生物および有機物などの条件を変化させた実験系で検討を行なう予定である。

本実験の手順の詳細を付録にまとめている。付録 A に AES の化学分析手法および実験に用いた機器を示した。付録 B には、振とう溶出液の水質指標 (DOC, pH, ORP) の監視結果を示している。

(2022 年 6 月 2 日受付)

参考文献

大矢勝 (2007) : 水環境系に対する界面活性剤の影響, オレオサイエンス, 第 7 巻, 第 1 号, pp.19-26.
 伊藤伸一・節田節子・宇都宮暁子・内藤昭治 (1979) : 化学物質の生分解度試験に関する研究 (第 2 報) 発生 CO₂ を指標とした界面活性剤の生分解性の検討, 油化学, 第 28 巻, 第 3 号, pp.194-204.

加藤健治 (2016) : 東京湾外かく環状道路 (千葉県区間) における建設発生土の利活用 - 港湾事業との連携 -, 土木学会誌, Vol. 101, No.7, pp.14-17.
 菊地幹夫 (1993) : 界面活性剤の生分解性および水生生物に対する毒性, 水環境学会誌, 16 巻, 5 号, pp.10-15.
 化学工業日報社 (2019) : 2019 年版 17019 の化学商品, pp.1400-1408.
 木村志照・三浦俊彦・鈴木一明・保高徹生・野田泰史・足立とう子・高橋宏和 (2020) : 気泡シールド工事で発生する気泡混合土の環境影響評価, 材料 Vol.69, No1, pp.47-52.
 ぎょうせい (1994) : Q&A 水環境と洗剤 (社) 日本水環境学会編集, pp.149.
 近藤俊介, 高畑陽, 西田与志雄 (2019) : 気泡混合土に含まれる界面活性剤の溶出試験方法に関する基礎的検討, 第 25 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
 シールド工法技術協会 (2020) : 気泡シールド工法 - 技術資料 - 2020, pp.23.
 内藤了二・宇野健司・酒井康彦・中村由行 (2020a) : 閉鎖性内湾における窪地修復に用いる土砂の品質管理を含めた順応的工程管理, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.76, No.2, I_756-I_761.
 内藤了二・秋山吉寛・吉村香菜美・萩野裕基・田村明・岡田知也 (2020b) : 陸上発生土に含まれる陰イオン界面活性剤 (AES) の分解および吸着に関する実験手法の検討, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.76, No.2, I_750-I_755.
 内藤了二・秋山吉寛・萩野裕基・新井功・田村明・岡田知也 (2021) : 土砂に含まれる陰イオン界面活性剤の分解特性の基礎的検討, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.77_I_607-I_612.
 日本油化学会 (2012) 油脂・脂質・界面活性剤データブック, 丸善出版株式会社, pp.679.
 日本石鹼洗剤工業会 (2011) : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 (AES) のヒト健康影響と環境影響に関するリスク評価結果について pp. 28.
 吉村孝一 (1993) : 化学物質としての界面活性剤 - その基本的理解のために -, 水環境学会誌, 16 巻, 5 号, pp.2-9.

付録A AESの化学分析手法および実験に用いた機器

AES の化学分析の手法を図-A.1 に、使用した試薬一覧を表-A.1 に示す。

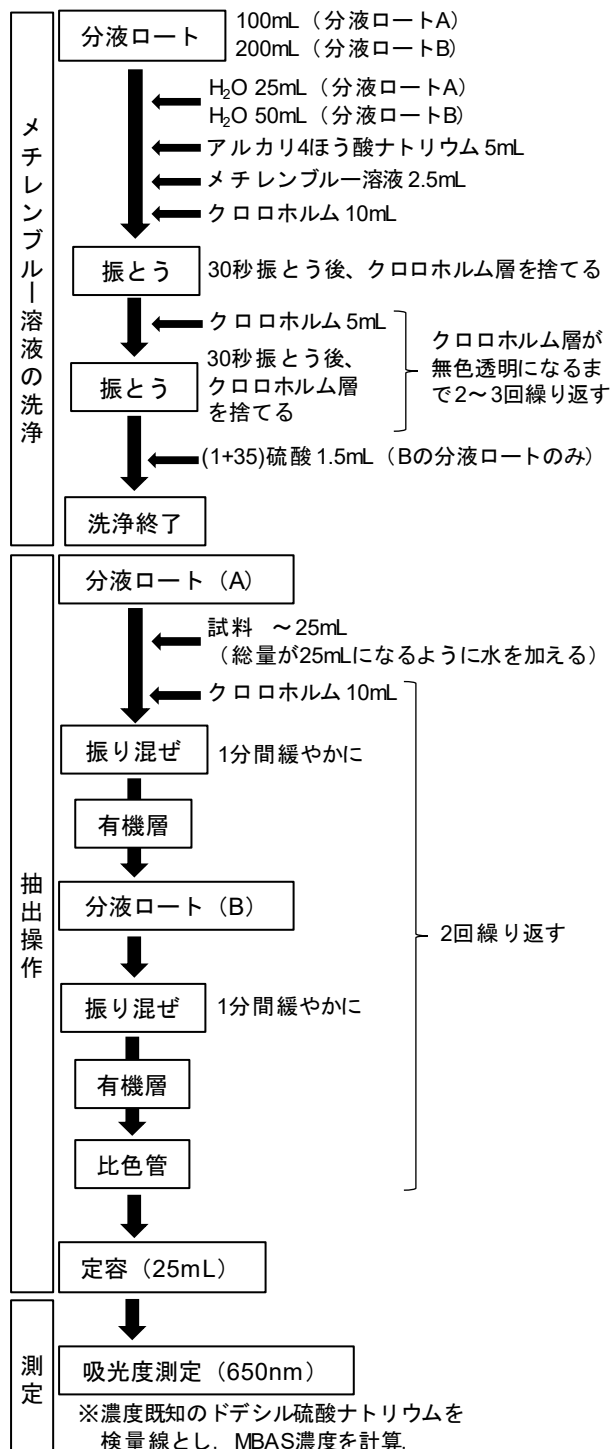


図-A.1 AES の化学分析手法の手順 (メチレンブルー法)

表-A.1 化学分析に使用した試薬

名称	メーカー	規格	用途
ドデシル硫酸ナトリウム	富士フィルム 和光純薬株式会社	生化学用	検量線
メチレンブルー	関東化学	特級	陰イオン界面活性剤との複合体を形成
クロロホルム	関東化学	特級	陰イオン界面活性剤とメチレンブルーの複合体の抽出
硫酸	関東化学	特級	pH調節
水酸化ナトリウム	関東化学	特級	pH調節
四ほう酸ナトリウム十水和物	関東化学	特級	クロロホルムの洗浄

分解実験における試料を温度管理するために用いた恒温装置使用を表-A.2に示す。振とう操作に用いた振とう機の仕様を表-A.3に示す。

表-A.2 実験試料の静置に用いた恒温槽の仕様

項目	仕様
内寸	幅620×奥行386×高さ1075mm
有効内容積	254 L
器内温度範囲	-10℃～50℃
器内温度分布	±0.5℃
温度調節幅	±0.2℃

表-A.3 振とう用いた振とう機器の仕様

項目	仕様
回転数	50～250 r/min
振幅	45 mm
許容負荷重量	10 kg

付録B 振とう溶出液中の水質指標 (DOC, pH, ORP) の監視結果

分解実験におけるAESを含んだ土試料を、振とう操作によりAESの濃度を定量するための水溶液を作製する。その際、振とう溶出液中の水質指標を測定した結果を以下に示す。

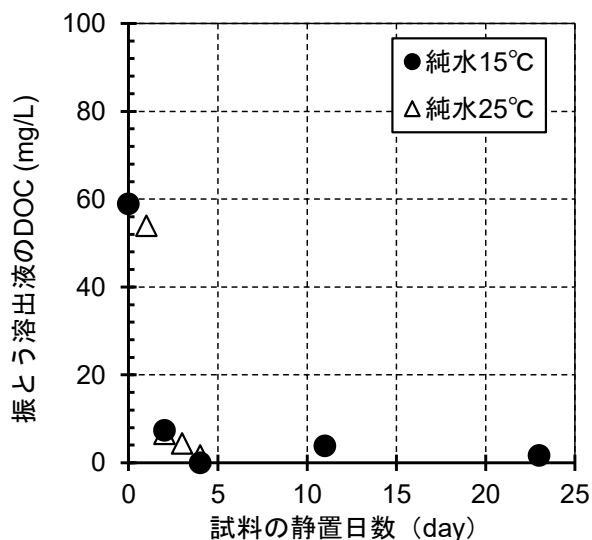


図-B.1 静置日数と溶出液 DOC の結果 (粘性土)

表-B.1 静置日数と溶出液 pH, ORP の結果 (粘性土)

静置日数	溶出液のpH (-)		静置日数	溶出液のORP (mV)	
	純水15°C	純水25°C		純水15°C	純水25°C
0	6.6	6.6	0	+479	+456
1	—	6.5	1	—	+497
2	6.5	6.4	2	+499	+499
4	6.6	6.5	4	+499	+499
7	6.6	6.6	7	+492	+494
8	—	6.7	8	—	+499
9	6.6	6.5	9	+479	+479
11	6.6	6.6	11	+481	+483
14	6.7	—	14	+464	—
16	6.6	—	16	+456	—
18	6.6	—	18	+484	—
21	6.7	—	21	+459	—
23	6.6	—	23	+471	—

表-B.2 静置日数と溶出液 DOC の結果 (砂質土)

静置日数	溶出液のDOC濃度 (mg/L)	
	純水15°C	純水25°C
0日	3.5	3.5
28日	2.9	2.9

表-B.3 静置日数と溶出液 pH, ORP の結果 (砂質土)

静置日数	溶出液のpH (-)		静置日数	溶出液のORP (mV)	
	純水15°C	純水25°C		純水15°C	純水25°C
0日	6.9	6.7	0日	+444	+442
4日	6.8	6.8	4日	+431	+442
9日	6.7	6.7	9日	+498	+527
14日	6.9	6.9	14日	+530	+535
21日	6.9	6.7	21日	+538	+543
28日	6.7	6.7	28日	+509	+510

国土技術政策総合研究所資料

TECHNICAL NOTE of NILIM

No. 1210

July 2022

編集・発行 ©国土技術政策総合研究所

本資料の転載・複写のお問い合わせは
〔〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬 3-1-1
管理調整部企画調整課 電話:046-844-5019〕
E-mail:ysk.nil-46pr@gxb.mlit.go.jp

国土技術政策総合研究所資料

No.1210

陸上発生土に含まれる陰イオン界面活性剤の分解実験手法の留意点

July 2022