

最終処分場関連水の電気伝導度*

池 浦 太 莊**・志 水 信 弘**

キーワード ①電気伝導度 ②最終処分場 ③EC ④イオン

要 旨

日常の分析で得られる主要イオンの濃度から、分析値の品質管理に利用できる EC 計算値が得られないか、①各イオン当量と当量導電率との積の和、② Extended Debye-Hückel の式、③ Onsager の式、④ Davies の式、⑤ Davies の式を非線型最小自乗法により最適化した式について検討したところ、⑤の式が、決定係数0.996(n=525)、回帰直線の傾き1.000ときわめて良好な結果を示し、最終処分場関連水の精度管理に利用可能であることがわかった。

1. はじめに

廃棄物処分場関連水(最終処分場の浸透水、浸出水、放流水、およびその周辺の井戸水、河川水など)のイオン分析は、処分場内部の状態把握、事故時の原因特定、汚染範囲の確認などに有用であり、分析値の精度管理には試料水が電氣的に中性であることを利用した陰陽イオンバランスの計算法が広く利用されている。ところが、この方法は陰イオンと陽イオンの量が同程度過不足している場合は、分析値の異常を見出せない。

一方、電気伝導度(EC)はイオンの総量に関係しており、イオンバランスによる精度管理を補完することができるため、各イオン当量と当量導電率との積の和が溶液全体の電気伝導度に等しい(無限希釈法)とする Kohlrausch の法則がよく成り立つ酸性雨の分析では、電気伝導度の計算値(EC_{cal})と実測値(EC_{obs})の比較が広く利用されている。

しかし、最終処分場の調査で得られる水試料の

ようにイオン成分が高濃度に含まれる場合には Kohlrausch の法則からのズレが大きく、 EC_{cal} は精度管理にほとんど利用されていない。 EC_{cal} を精度よく求めることができれば、 EC_{cal} と EC_{obs} の差が大きい時、分析操作上の問題や未測定イオンの影響を検討するように注意を促すことができる。

そこで、分析により得られた各イオン濃度を用いて、無限希釈法^{1,2)}、Extended Debye-Hückel の式¹⁾、Onsager の式²⁾、Davies の式¹⁾より求めた EC_{cal} と EC_{obs} を比較し、廃棄物処分場関連水の精度管理に適用可能か検討した。また、Davies の式を非線型最小自乗法により最適化した式(Davies-LSA 法)により求めた EC_{cal} についても、同様の比較検討を行った。

2. 方 法

2.1 使用データ

当所廃棄物課では2010年4月～2012年1月の期

*Electric Conductivity of Water related to Final Disposal Site

** Taso IKEURA, Nobuhiro SHIMIZU (福岡県保健環境研究所) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

間に、最終処分場の関連水として浸透水、浸出水、井戸水、河川水、放流水等の574試料について、EC、pH および主要イオンの分析を実施した。本研究は、 EC_{cal} を分析結果の精度管理に利用可能か検討するのが目的であり、信頼性の高いデータセットを用いて議論を進めるため、分析値の信頼性を下式で与えられるイオンバランスにより評価し、574試料の中で R_1 が $\pm 5\%$ 以内のデータを抽出した。また、全体を代表する試料群で評価するため、イオンバランスに問題はないがECが飛び抜けて高い2試料(保有水1、浸出水1)を除いた49施設(安定型処分場33、管理型処分場9、中間処理施設2、その他1、不法投棄4)で採取された525試料(浸出水・浸透水・保有水173、場内観測井戸水142、放流水19、河川水110、周辺井戸水76、池水5)のデータについて検討した。なお、ECが飛び抜けて高い2試料を加えたデータセットについても、必要に応じ検討した。

図1に EC_{obs} の頻度分布図を、図2に解析に用

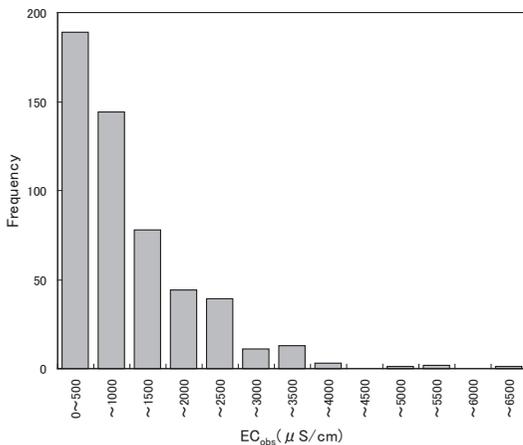


図1 EC_{obs} の頻度分布図(525試料)

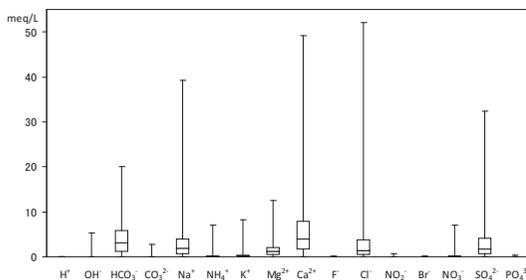


図2 イオン成分濃度の箱ひげ図(525試料)

いた525試料のイオン成分濃度範囲を箱ひげ図(最大値、第3四分位点75%値、中央値、第1四分位点、最小値)で示す。

$$R_1 = 100 \times (\sum C_{\text{Cation}} - \sum C_{\text{Anion}}) / (\sum C_{\text{Cation}} + \sum C_{\text{Anion}})$$

2.2 分析方法

pH は pH 計(東亜ディケーター(株), HM-5S)、EC は電気導電率計(東亜ディケーター(株), CM-40S)を用いて測定した。炭酸イオンおよび重炭酸イオン濃度は、フェノールフタレイン指示薬およびメチルレッド・ブロムクレゾールグリーン混合指示薬を用いた分離滴定法により測定した。

陽イオン Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} および陰イオン F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} については、イオンクロマトグラフ装置(DIONEX ICS-1000, DIONEX ICS-1100)を用いて測定した。 H^+ 、 OH^- は pH 値から計算により求め、 NH_4^+ は下記の平衡式により補正した。



$$pK_a = 0.09018 + 2730 / (25 + 273) \quad (\text{水温 } 25^\circ\text{C})$$

2.3 計算方法

次の5式を用いて EC_{cal} を求めた。なお、計算に用いた基本定数を表に示す。また、Daviesの式の最後の項の係数は、一般に0.2あるいは0.3が用いられているが、ここではECが少し高めに計算される0.3を用いた。

1) 無限希釈法

$$EC_{cal} = \sum \lambda_{0i} \times C_i$$

2) Extended Debye-Hückel の式

表 基本定数

イオン名	当量導電率	$B \times r_i$
	$10^{-4} \text{Sm}^2 \text{eq}^{-1}$, 25°C	
H^+	349.81	3.0
Na^+	50.1	1.3
NH_4^+	73.56	1.0
K^+	73.5	1.0
Mg^{2+}	53.05	2.6
Ca^{2+}	59.5	2.0
OH^-	198.3	1.0
CO_3^{2-}	69.3	1.3
HCO_3^-	44.5	1.3
F^-	55.4	1.0
Cl^-	76.35	1.0
NO_2^-	71.8	1.0
Br^-	78.1	1.0
NO_3^-	71.46	1.0
SO_4^{2-}	80.02	1.3
PO_4^{3-}	69	1.3

$$-\log f_i = A \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + B \times r_i \times I^{0.5})$$

$$EC_{cal} = \sum \lambda_{0i} \times f_i \times C_i$$

3) Onsager の式

$$EC_{cal} = \sum (\lambda_{0i} - (0.229 \times \lambda_{0i} + 60.32) \times I^{0.5}) \times C_i$$

4) Davies の式

$$-\log f_i = A \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + I^{0.5}) - 0.3 \times A \times Z_i^2 \times I$$

$$EC_{cal} = \sum \lambda_{0i} \times f_i \times C_i$$

5) Davies-LSA 法

$$-\log f_i = \beta \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + I^{0.5}) - \alpha \times \beta \times Z_i^2 \times I$$

$$EC_{cal} = \sum \lambda_{0i} \times f_i \times C_i$$

f_i : イオン i の活動度係数

$A = 0.509$ (25°Cでの値)

$B = 0.329$ (25°Cでの値)

r_i : イオン i の水和イオン径パラメーター

Z_i : イオン i の荷電数

C_i : イオン濃度

I : イオン強度 ($I = 1/2 \sum C_i \times Z_i^2$)

λ_{0i} : 無限希釈における当量導電率

α, β : 非線型最小自乗法により求める係数

3. 結果および考察

廃棄物処分場関連水では20,000 μ S/cm を超える試料が散見されるが、本研究で用いたデータセットの EC_{obs} 最大値は6,460 μ S/cm にすぎない。しかし、**図1**に示すとおり EC_{obs} が高くなるに従い出現頻度は小さくなる傾向が見られ、関らの報告³⁾でも同様であることから、6,460 μ S/cm 程度の範囲まで精度よく EC_{cal} を求めることができれば、最終処分場関連水の精度管理に有用であると考え、以下の考察を行った。なお、必要に応じ EC が飛び抜けて高い2試料を加えたデータセットの解析結果についても報告する。

3.1 無限希釈法

無限希釈法により求めた EC_{cal} と EC_{obs} の散布図を**図3**に示す。 EC_{cal} と EC_{obs} の決定係数は0.979 (標準誤差 = 174) と良好であるが、3,000 μ S/cm 付近から両者の対応が悪くなる傾向が見られる。

また、回帰直線の傾きが1.36と大きく、無限希釈法では EC がかなり高めに計算されることがわかる。

3.2 Extended Debye-Hückel の式

Extended Debye-Hückel の式より求めた EC_{cal}

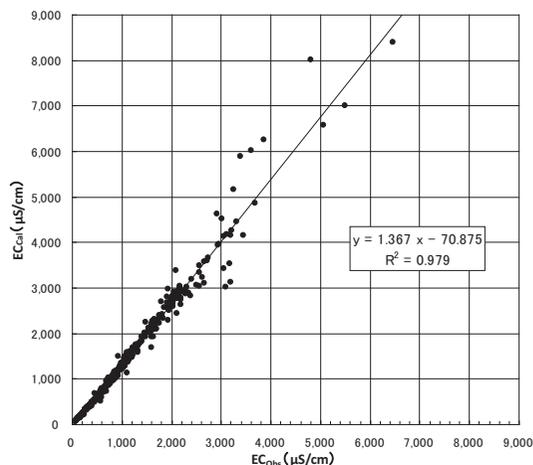


図3 無限希釈法による計算値と測定値の比較

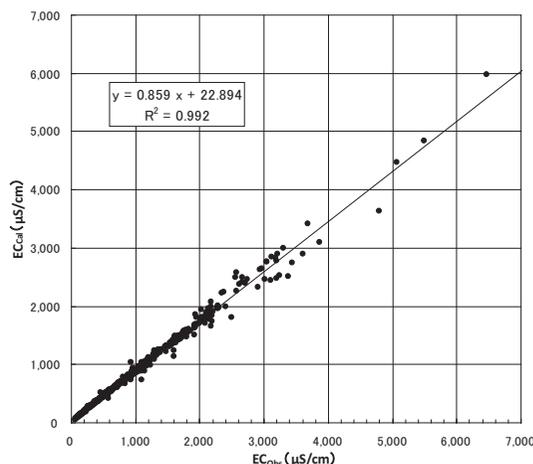


図4 Extended Debye-Hückel の式による計算値と測定値の比較

と EC_{obs} の散布図を**図4**に示す。 EC_{cal} と EC_{obs} の決定係数は0.992 (標準誤差 = 68.6) と良好であるが、回帰直線の傾きが0.859と小さく EC がかなり低めに計算されることがわかる。

3.3 Onsager の式

Onsager の式より求めた EC_{cal} と EC_{obs} の散布図を**図5**に示す。 EC_{cal} と EC_{obs} の決定係数は0.989 (標準誤差 = 83.4) と良好で、回帰直線の傾きも3,000 μ S/cm 付近まではほぼ1に近く良好である。しかし、4,000 μ S/cm を超えるあたりから EC_{cal} が小さくなる傾向が見られるため、回帰直線の傾きは0.921と少し小さい値になっている。この傾向は、2.1節でイオンバランスはとれてい

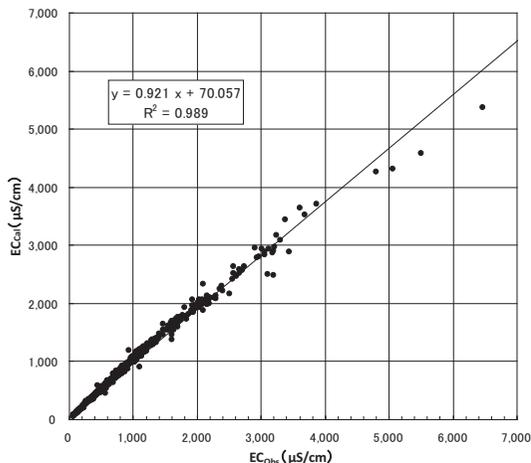


図5 Onsagerの式による計算値と測定値の比較

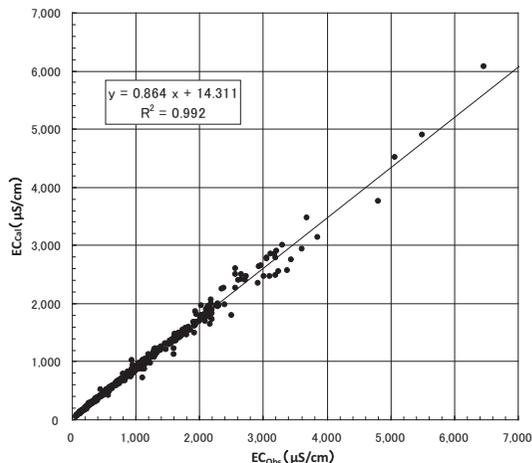


図7 Daviesの式による計算値と測定値の比較

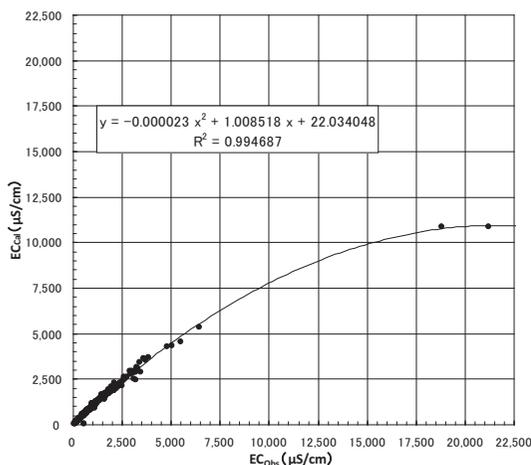


図6 Onsagerの式による計算値と測定値の比較
(ECが飛び抜けて高い2試料を含む)

るがECが飛び抜けて高いため検討対象から除外した2試料を加えると、より明瞭になる(図6)。したがって、Onsagerの式より求めた EC_{cal} を最終処分場関連水の精度管理に利用できるのは、4,000 $\mu S/cm$ 付近までが限度と考えられる。

3.4 Daviesの式

Daviesの式より求めた EC_{cal} と EC_{obs} の散布図を図7に示す。 EC_{cal} と EC_{obs} の決定係数は0.992(標準誤差=69.0)と良好であるが、回帰直線の傾きは0.864と小さくECがかなり低めに計算されることがわかる。

なお、Daviesの式より求めた EC_{cal} は20,000 $\mu S/cm$ 以上で徐々に EC_{obs} との対応がよくなる

との報告¹⁾があることから、ECが飛び抜けて高いため検討対象から除外した2試料を加えて回帰分析を行ったところ、回帰直線の傾きは0.924であり EC_{cal} と EC_{obs} の対応が少しよくなった。

3.5 Davies-LSA法

日常分析において主要イオンの分析は実施しているが、最終処分場関連水には未測定が無機・有機イオンの存在が想定される。また、Daviesの式より求めた EC_{cal} は20,000 $\mu S/cm$ までは低い値を示すが20,000 $\mu S/cm$ 以上では徐々に両者は一致してくるとの報告¹⁾があることから、Davies式の係数Aと最後の項の係数の値は最終処分場関連水の通常のEC範囲より高いところを目標にした値とも考えられる。

本研究の主目的は、最終処分場関連水の精度管理に利用できるECの計算式を見出すことにあるので、Davies式の係数Aと最後の項の係数を非線形最小自乗法により最適化し、 $\sum (EC_{cal} - EC_{obs})^2$ が最小となる α と β を求めることを試み、 $\alpha=0.204$ 、 $\beta=0.321$ を得た。Davies-LSA法の式より求めた EC_{cal} と EC_{obs} の散布図を図8と図9に示す。 EC_{cal} と EC_{obs} の決定係数は0.996(標準誤差=55.8)と良好であり、回帰直線の傾きも1.000ときわめて1に近い結果を得た。

陸水モニタリング手引き書⁴⁾では、ECが30 $\mu S/cm$ 超の試料では、下式により求めた R_2 が $\pm 9\%$ を超えた時、再分析や標準試料での確認、検量線の検討などの適切な対応が必要としている。

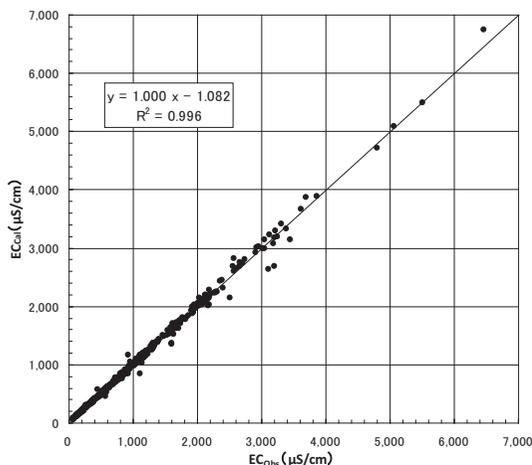


図8 Davies-LSA 法による計算値と測定値の比較

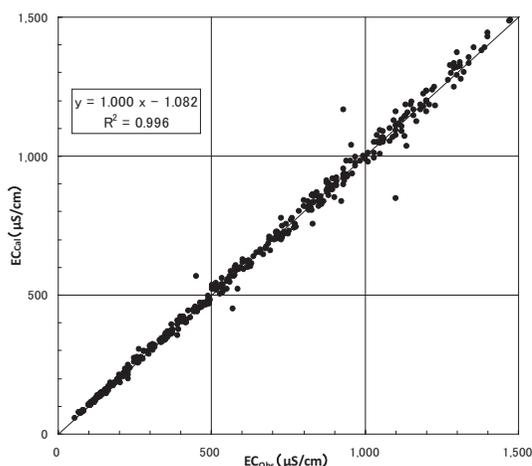


図9 Davies-LSA 法による計算値と測定値の比較 (ECが1500μS/cmまでの拡大図)

そこで、Davies-LSA 法により求めた EC_{cal} を用いて R_2 による検定を試みた。

$$R_2 = 100 \times (EC_{cal} - EC_{obs}) / (EC_{cal} + EC_{obs})$$

その結果、**図10**の度数分布図に示すとおり、2 試料が -9% 未満で 2 試料が 9% を超えていた。なお、EC が飛び抜けて高いため検討対象から除外した 2 試料を加え、Davies-LSA 法による計算を試みたところ、 $\alpha = -0.208$ 、 $\beta = 0.285$ 、決定係数 0.998 (標準誤差 = 63.2)、回帰直線の傾き 1.002 の結果 (**図11**) を得た。

Davies-LSA 法は、本報で得られた $\alpha \cdot \beta$ 値をそのまま利用可能であるが、ある程度のデータ蓄積があれば、イオン成分の分析項目に応じて最適

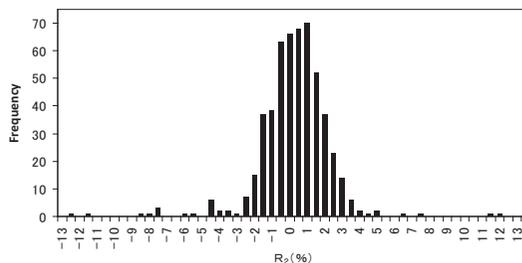


図10 R_2 の度数分布図 (Davies-LSA 法)

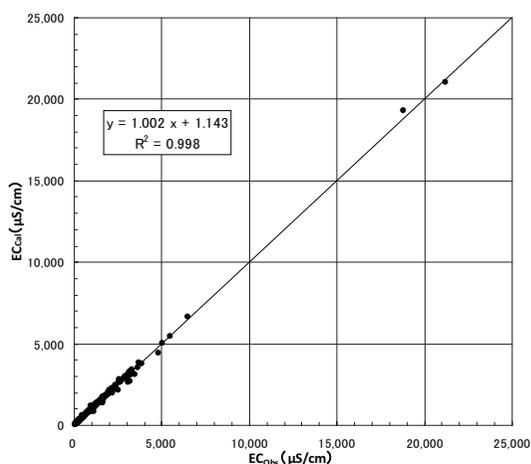


図11 Davies-LSA 法による計算値と測定値の比較 (EC が飛び抜けて高い 2 試料を含む)

な $\alpha \cdot \beta$ 値を求めたり、試料採取地点ごとに最適な $\alpha \cdot \beta$ 値を求めることもできる柔軟性を備えており、最終処分場関連水の精度管理に有用である。

4. まとめ

日常の分析で得られる主要イオン濃度から求める EC 計算値を、分析値の品質管理に使用できないか検討したところ、Davies の式を非線型最小自乗法により最適化した式が、決定係数 0.996 ($n = 525$)、回帰直線の傾き 1.000 と良好な結果を示し、最終処分場関連水の精度管理に利用可能であることがわかった。

—参考文献—

- 1) 植田直隆, 市川啓子; 温泉水の電気電動率について, 奈良県保健環境研究センター年報, 44, 39-44, 2009
- 2) 釜田淳平, 穴澤活郎, 坂本隼雄, 富安卓滋; イオン強度

- 補正を施した電気電動度に基づく陸水分析値の評価法,
分析化学, **55**(11), 815-819, 2006
- 3) 関桂子, 北橋伸一, 半野勝正, 堤克裕, 原雄; 最終処分場浸出水中のイオン類について, 千葉県廃棄物情報技術センター年報, **5**, 64-66, 1998
- 4) 環境省地球環境局; 陸水モニタリング手引き書(初版), (財)日本環境衛生センター 酸性雨研究センター, pp. 67, 2005