



呈色反応を用いた砕石粉じん中 重金属成分のオンサイト簡易モニタリング法の基礎的検討

BASIC EXAMINATION OF ON-SITE SIMPLE MONITORING METHOD FOR HEAVY METALS IN CRUSHED STONE DUST USED COLOR REACTION

ヤン ジェソー*・宇名澤裕真**・晴山渉***・齊藤貢****

by Jaeseo YANG, Yuma UNAZAWA, Wataru HAREYAMA, Mitsugu SAITO

原稿受理 2025 年 5 月 15 日 Received May 15, 2025

1. はじめに

建設用原材料などの骨材を生産する露天採掘場では、岩盤の穿孔や積込・運搬、あるいは、採掘した骨材を破碎するため多くの重機や砕石プラントが長時間にわたり稼働している。そのため、多量の粉じん発生は止むを得ないと言える。粉じん中には、主に地殻を構成するケイ素や様々な重金属成分が含有されている。一部の重金属は人の血液中に微量に存在しており、新陳代謝を調節する必須ミネラルとしての働きを持っている。しかし、体内許容値を超過すると重金属中毒症の恐れがあるため、重金属を多量に含む粉じんに長期間暴露される環境下で働く作業従事者にとっては健康影響が懸念される。そのような作業環境下での重金属による健康影響被害を未然に防ぐためには、現場での迅速な重金属成分のモニタリングが必要となる。

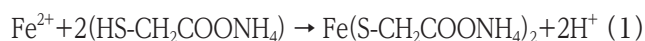
われわれは、これまでに大気中粒子状物質の簡便なモニタリング方法として身近に入手可能なマイクロ繊維シート(以下、MFS)を用いた飛散粉じんモニタリング法を報告している^{1, 2)}。しかし、MFSを用いるこの方法では大気中粒子状物質に含まれる成分のモニタリングには至っていない。

重金属は特定のキレート剤と反応することで多様な色を持つ錯体を形成し、重金属によって固有な呈色を示す。本研究では、キレート剤と反応した重金属の呈色変化を用いて粉じん中重金属成分をMFSで簡便にモニタリングできる手法の確立を目指すべく、屋内実験ではMFSモニタリング材に重金属含有粉じんを付着させ、それと特定のキレート剤との呈色反応の様子を反応時間ごとに撮影をし、画像解析を行った。そして、屋内実験の結果に基づいて、定常的に飛散粉じんが発生する砕石場でのモニタリングを念頭に置き、大

学構内の屋外で同様の実験を行い、オンサイトでの飛散粉じん中重金属成分含有量の簡易モニタリングについての可能性を検討した。

2. 実験方法

本研究では、様々な重金属の変色反応を用いた簡易モニタリング法の開発に向けての基礎的な検討のため、取り扱いが容易でキレート剤との呈色反応を視認しやすいFeを実験対象物質として選定した。キレート剤にはFeと反応して赤紫色に変色させるチオグリコール酸アンモニウム溶液(以下、ATG)を用いた。反応式を(1)式に示す。



なお、実験に先駆けて、岩手県内にある岩種の異なる3箇所の砕石場で採取した砕石ダスト(粘板岩、輝緑岩、安山岩)を蛍光X線分析装置で分析した結果、Feの含有量(wt%)は13~21%であり、砕石ダスト中に多く含有していることを確認している。

2.1 屋内での実験方法

(1) 画像撮影

秤量したMFSの表面に模擬粉じんとして電解鉄粉を適量付着させ、付着Fe量を秤量する。アクリル板に固定したMFSサンプルの正面約20 cmの距離から霧吹きを用いてMFS表面に0.5 mol/LのATG過剰量を満遍なく噴霧した。画像撮影は、太陽光を遮り、蛍

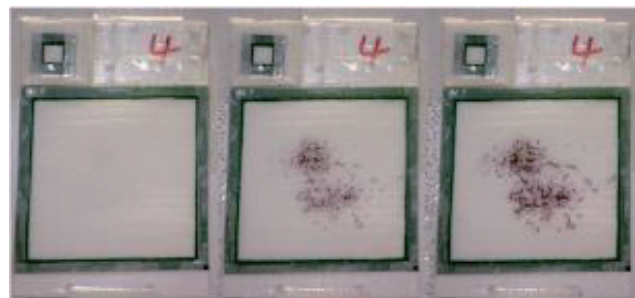


図1 インターバルカメラ撮影画像
(左: 0分、中: 3分、右: 6分)

* 岩手大学大学院 理工学研究科 博士課程2年 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)、** 岩手大学大学院 総合科学研究科 修士課程2年、*** 岩手大学 助教 理工学部 理工学科、**** 岩手大学 教授 理工学部 理工学科

光灯の光の下で時間経過による変色反応の様子をインターバルカメラで1分おきに9分間撮影した。図1に経過時間ごとの変色画像を示す。

(2) 画像解析

インターバルカメラで撮影した画像を画像解析ソフト(Adobe社のPhotoshop)の自動トリミング機能を用いてトリミングし、MFS表面画像のR・G・Bそれぞれの明度ヒストグラムを表示させる。そして、各明度ヒストグラムの中央値を求める。図2に反応試薬噴霧前後の各R・G・B明度ヒストグラムを示す。左のヒストグラムは反応前、右のヒストグラムは反応6分後である。各ヒストグラムの横軸は明度を示しており、明度の値は0から255の256段階で表される。本研究では、明度ヒストグラムの飽和による影響については、画像解析においては無視した。

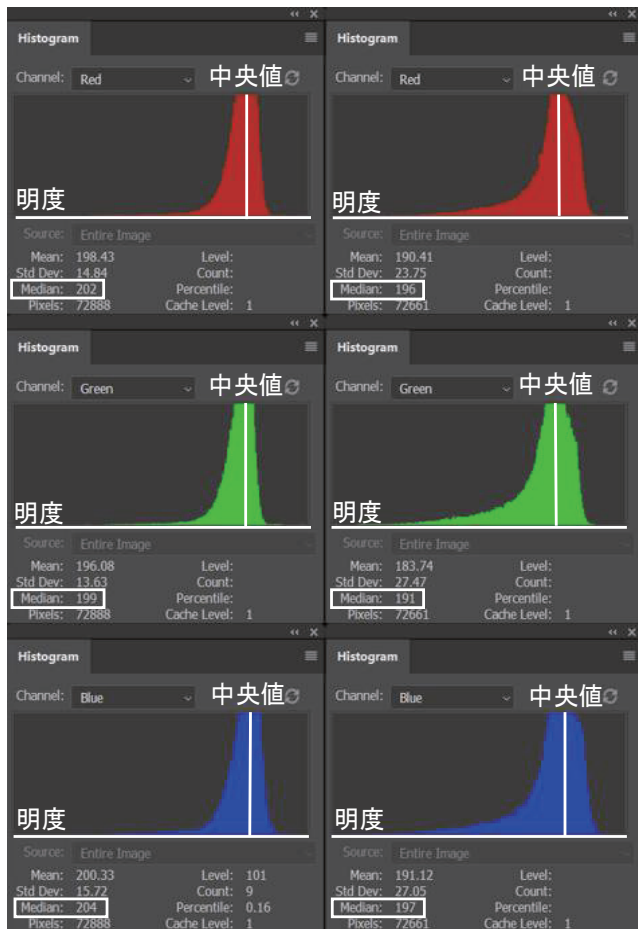


図2 R・G・B 明度ヒストグラム
(左: 反応前、右: 呈色反応6分後)

(3) 色の変位値

R・G・Bの各明度値を三次元座標空間で表し、変色の度合いを呈色前後のR・G・Bそれぞれの明度ヒストグラム中央値の座標空間距離で算出した。図3にR・G・B座標空間の概念図を示す。また、(2)式により得られた座標空間中の距離の値を『色の変位値』と定義

した。 R_0 、 G_0 、 B_0 は変色反応前、 R_n 、 G_n 、 B_n は変色反応の開始からn分後の各R・G・B明度ヒストグラムの中央値である。

$$\text{色の変位値} = \sqrt{(R_n - R_0)^2 + (G_n - G_0)^2 + (B_n - B_0)^2} \quad (2)$$

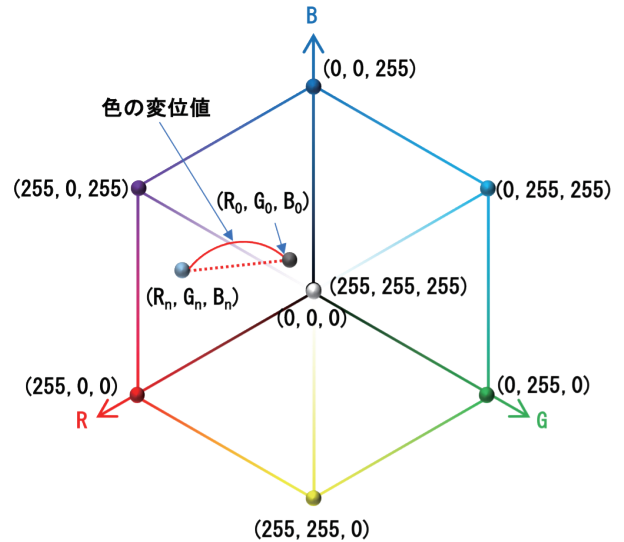


図3 R・G・B 座標空間の概念図

本実験では、変色反応開始後から、経過時間におけるFe量と色の変位値の定量的な関係を確認するため、変色反応開始後の1分から9分までの全ての画像の色の變位値を算出した。

2.2 屋外での実験方法

(1) 画像解析

屋外では、光量などの環境を制御できないため屋内実験方法をベースにして、屋外現場に適用できる撮影方法や画像解析手法について検討した。実験は岩手大学構内の屋外で行った。なお、ATG噴霧の仕方および画像撮影は屋内実験と同様にした。

屋外においては、時々刻々と変化する自然光の影響のため、撮影したMFS画像の明度補正を検討した。

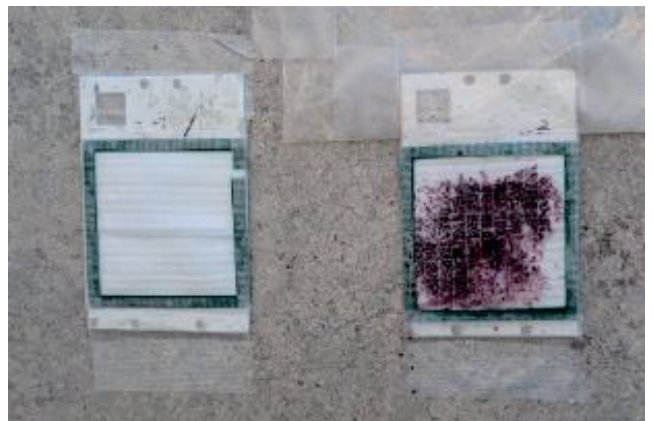


図4 基準シート(左)、変色したモニタリングシート(右)の様子

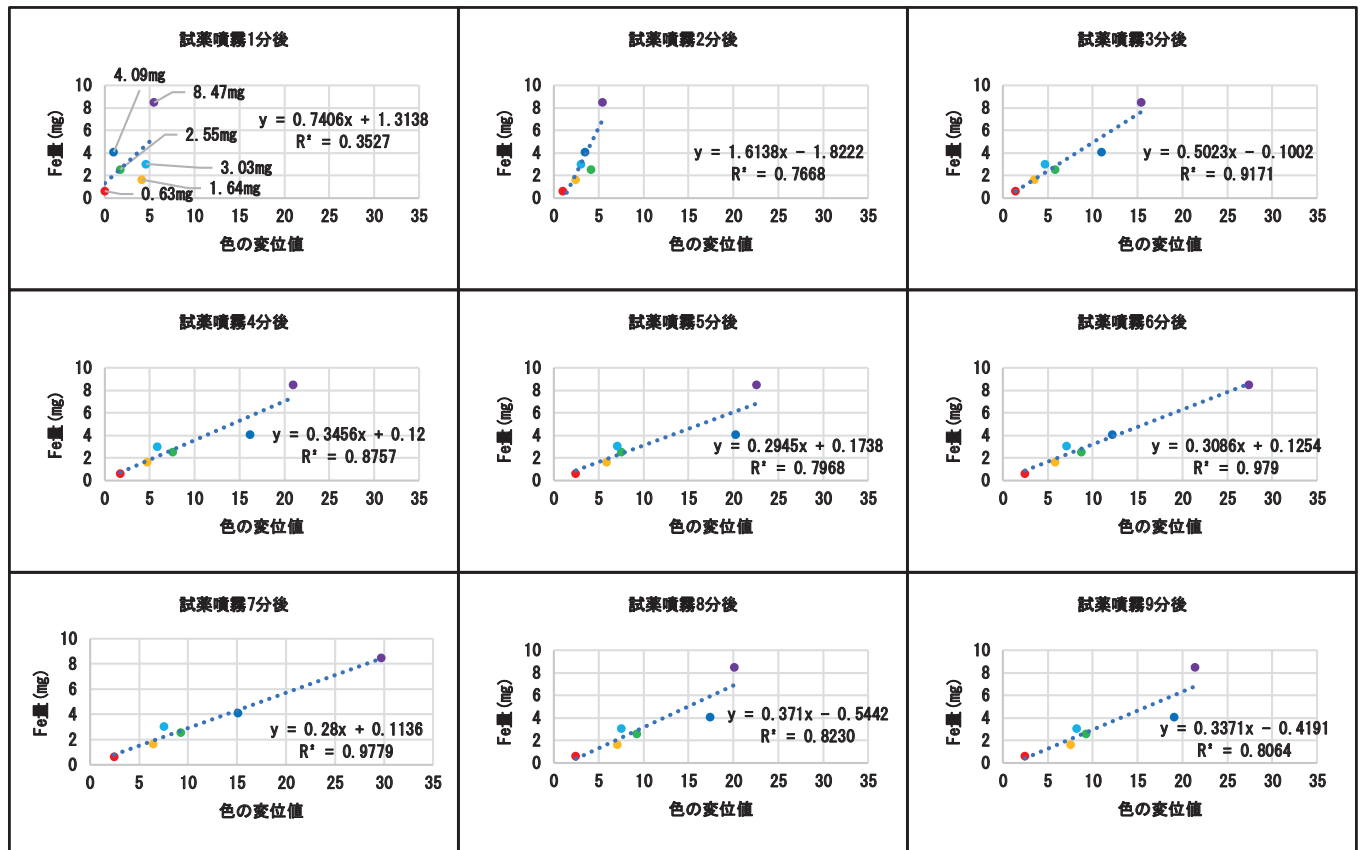


図5 経過時間におけるFe量と色の変位値との相関関係

明度補正はFe試料が付着したMFSサンプルの隣に、何も付着していないMFS基準シートを並列設置し、それぞれのMFS表面を同時撮影することで明度の補正を行った。基準シートとモニタリングシートの様子を図4に示す。

(2) 画像補正方法

明度変化を考慮した屋外実験での色の変位値の補正式を(3)式に示す。撮影開始0分からn分間経過した画像のMFS表面上におけるR・G・B明度の中央値の補正値を R'_n 、 G'_n 、 B'_n とし、モニタリングシートにおける撮影開始からn分後のR・G・B明度の中央値(R_n 、 G_n 、 B_n)に、基準シートにおける撮影開始からn分後のR・G・B明度の中央値(R''_n 、 G''_n 、 B''_n)と0分時のR・G・B明度の中央値(R''_0 、 G''_0 、 B''_0)の差分を減じることで求めた。R・G・B明度の中央値の補正値(R'_n 、 G'_n 、 B'_n)の算出式を(4)式に示す。

$$\text{色の変位値} = \sqrt{(R'_n - R_0)^2 + (G'_n - G_0)^2 + (B'_n - B_0)^2} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} R'_n &= R_n - (R''_n - R''_0) \\ G'_n &= G_n - (G''_n - G''_0) \\ B'_n &= B_n - (B''_n - B''_0) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

3. 結果および考察

3.1 屋内実験

(1) Fe量と色の変位値の相関関係

実験ごとに約0.5 mg～8.0 mgのFe量を付着させた6サンプルを作成し、8回繰り返し行った実験結果から、Fe量と色の変位値の間に概ね同様の一次線形の関係が得られた。繰り返し行った実験の中で最も高い相関関係を示した時間経過ごとのFe量と色の変位値の関係を図5に示す。Fe量と色の変位値の相関係数が最も高かったのは、反応開始後6分の画像解析結果であり、その一次回帰式は(5)式($R^2=0.979$)で表された。

$$y = 0.3086x + 0.1254 \quad (5)$$

(5)式を用いることで、反応開始6分後の色の変位値によりFe量の推定が可能であると示唆される。

(2) 簡易モニタリング法におけるFe量の推定

図5の結果に基づき、呈色反応を用いた画像解析によるFe量の簡易モニタリングの可能性について検討した。Fe量と色の変位値の相関関係を確認するための実験と同様の手順に従い、様々なFe量で付着させた複数の実験サンプルについて、発色6分後の画像における色の変位値を x として(5)式に代入し、各実験サンプルのそれぞれのFe量推定値を算出した。しか

し、同一光源下でカメラ撮影しても光度センサーの感度により画像の明るさが変わることがあるため、白飛びや光量不足など画像解析に不敵なサンプルは除外した³⁾。図6に、55サンプルのFe実測量(横軸)とFe量の推定値(縦軸)の関係を示す。55サンプル中の最小Fe実測量は0.33 mg、最大Fe実測量は43.9 mgである。同図から、Fe実測量に対してFe推定値が低く見積もられる傾向が認められた。特に、Fe実測量が10 mgを越えるサンプルについては、その傾向が顕著であった。

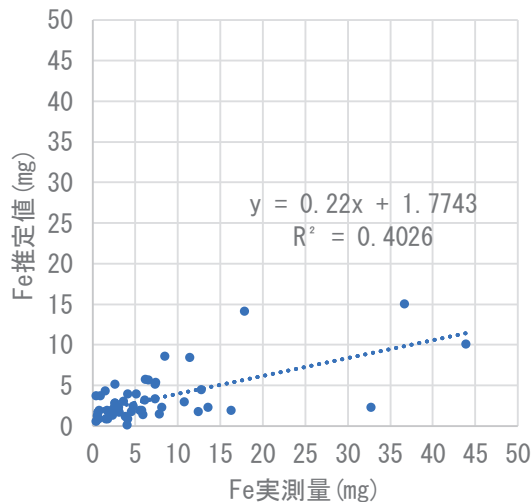


図6 Fe 試料サンプル (55 個) の実測量と推定値

(3) デジタル顕微鏡観察

Fe実測量10 mg以上のサンプルに対しては、Fe推定値が低く見積もられた。Fe量が多い場合、MFS上にはFeとATGとの反応に影響を与える要因があると考えられたため、MFS上での呈色反応の様子をデジタル顕微鏡(Anmo社のDino-Lite Edge S FLC Polarizer, 解像度2592×1944px, 拡大倍率20-220倍)で約1時間観察した。

①MFSの構造とFe粒子の様子

デジタル顕微鏡の100倍の拡大率で観察したFe粒子(電解鉄粉)付着前のMFS表面とFe粒子付着後の様子を図7に示す。MFSは、ポリエステルとポリプロピ

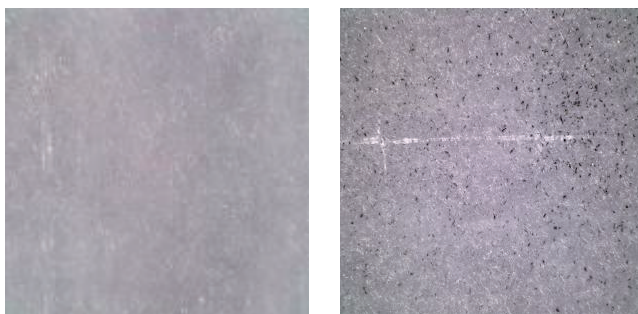


図7 Fe 粒子付着前の MFS 表面 (左)、付着後の MFS 表面 (右) の画像

レンの混合繊維が網目構造をとっており、その繊維表面には流動パラフィンが塗布されている⁴⁾。顕微鏡観察により、Fe粒子の一部はシートの網の奥まで入り込んでいることが確認された。

②MFS上でのFeとATGの呈色反応観察

Fe粒子を付着したMFSに霧吹きで0.5 mol/LのATGを過剰量噴霧し、MFS表面を観察した。図8に反応6分後のMFS表面画像(拡大率:100倍)を、図9に同一画像の反応40分後の画像を示す。試薬噴霧から約40分経過したMFS表面には赤紫色に呈色した部分が茶色に変色する様子が確認された。なお、40分後でもATGと完全に反応しなかったFe粒子が確認できた。また、6分の時点では呈色しなかったMFS表面部分(図8の右上部分)に赤紫色が広がったこと(図9の右上部分)も観察された。白色のMFS上での赤紫色の拡がり、Fe粒子表面上でのATGとの反応により赤紫色に液体化した物質が、MFS上に拡散されたものであることが確認された。反応開始6分後の画像解析で算出されたFe推定値がFe実測量より低く推定された理由として、Fe粒子の一部が過剰量のATGと完全に反応せずに未反応Fe粒子として残ったことが考えられた。また、図5に示した反応開始8、9分後において、色の変位値とFe量の相関係数が下がる理由としては、ATGとの反応で溶液化した物質がさらなる反応の進行により赤紫色から茶色へと呈色度合いに変化が生じたためと考察された。

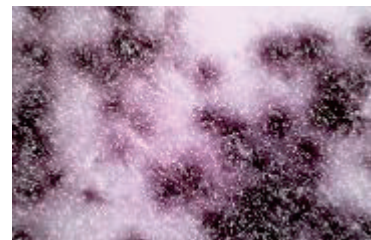


図8 MFS 上の Fe 粒子と ATG の反応の様子 (6 分後)



図9 MFS 上の Fe 粒子と ATG の反応の様子 (40 分後)

3.2 屋外実験

碎石現場でのモニタリングを考える場合、屋外での光量の制御が行えないため、呈色反応時間はできる限り短い方が望ましい。そこで、短時間で反応を進行

させるためATGの濃度を0.5 mol/Lから1.0 mol/Lに調整した。明度補正をしない(2)式によって算出した時間経過による色の変位値を図10に示す。図に示した11サンプルは約10 mgのはぼ同じFe量での実験結果であるが、時間経過において色の変位値に増減が見られたサンプルがあった。これは各撮影時間での自然光の変化が影響していると考えられた。また、各サンプルについて反応開始から3分以降の色の変位値は大きくばらついた。

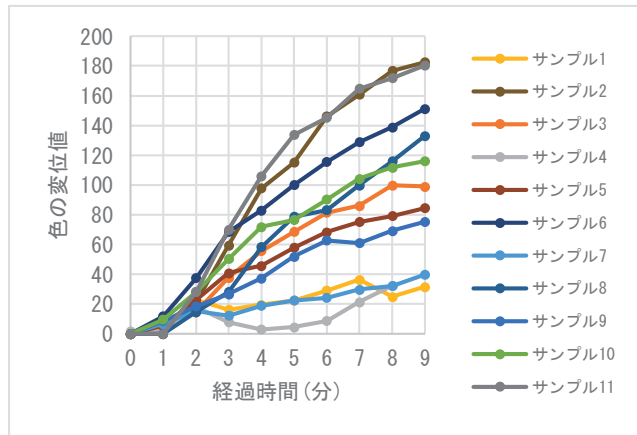


図10 (2)式による色の変位値

同じ画像を用いて明度補正を考慮した(3)式によって算出した時間経過による色の変位値を図11に示す。各撮影時間の明度変化が抑えられ、経過時間と共に色の変位値は単調増加した。また、反応開始3分時点のサンプル間の色の変位値の差は、補正前は62(最小値：8、最大値：70)であり、補正後は53(最小値：12、最大値：65)を示し、バラツキが幾分抑えられた。しかし、各サンプル間において反応開始3分以降の時間経過による色の変位値は明度補正にもかかわらずバラツキは大きくなった。その原因として、Fe粒子とATGとの反応はFe粒子表面とATGの接触により進行するため、Fe粒子のサイズによってFe表面から

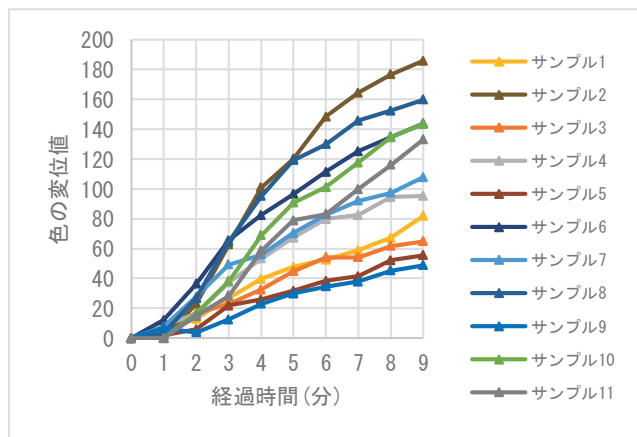


図11 (3)式で補正した色の変位値

内部への反応が進行する速度に差があらわれ、時間と共に色の変位値のバラツキが出るものと考えられる。

なお、現場モニタリングを想定した場合には、呈色反応の進行によってバラツキが大きく増加する時点を確認して、ある一定の反応時間における画像撮影・画像解析が必要と思われる。現段階においては、屋内実験および屋外実験の結果を踏まえ、反応開始6分での画像撮影が妥当であると考えている。

4. まとめ

本研究では、重金属の呈色反応を利用した簡易モニタリング法を開発するため、碎石ダスト中に含有されているFeを対象重金属として実験を行った。本研究でわかったことは以下の通りである。

(1)屋内実験の結果、Fe量と時間経過による『色の変位値』の回帰分析の結果、呈色6分後のFe量と『色の変位値』の間に高い一次線形性が確認された。

(2)デジタル顕微鏡でMFS上の変色反応を観察したところ、Fe粒子の表面とATG試薬との接触により反応が開始され、溶解した発色成分の拡散が確認された。また、過剰量のATG試薬の使用にもかかわらず完全に反応せずにMFS上に残ったFe粒子も確認された。

(3)屋外での実験を行った結果、明度補正画像を用いた簡易モニタリングへの可能性が示唆された。

今回の基礎的検討においては、模擬粉じんとして純粋なFe試料を用いた。しかし、実際の現場で飛散する碎石ダストは、Fe成分を含有した酸化金属など混合物の形態であるため、今後は、Feが含有されている碎石ダストとATGとの呈色反応を観察し、碎石ダスト中のFe成分との変色反応を化学的な観点から追究したいと考えている。また、実現場での簡易モニタリングを遂行し、Fe成分の簡易モニタリング法としての妥当性を検証したい。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(23K04302)で実施された。なお、本研究でXRF検査の遂行および貴重なデータの提供にご協力いただいた岩手県工業技術センターの電子情報システム部の佐々木照仁様を含めてセンターの関係者の方々に感謝を表する。

参考文献

- 1) 松本 文雄、齊藤 貢、大塚 尚寛：大気環境指標としてのマイクロ繊維シートモニタリング法の可能性と生活環境における大気中PAHsの環境リスク評価、日本リスク研究学会誌、22(3)、pp.155-162、2012

- 2) 齊藤 貢、大塚 尚寛、小林 大起、津志田匡史：ミクロ繊維シートに捕集された粉じんの画像解析による碎石飛散粉じん簡易モニタリング法の基礎的検討、骨材資源、50(199)、pp.129-135、2018
- 3) 久保大樹：マルチスペクトルカメラの概要と利用のススメ、季刊資源と素材 第9巻2号、pp.20-24、2024
- 4) 村田守康：花王における3つのイノベーション「アタック」・「ヘルシア」・「クイックルワイパー」の開発に携わって、京都マネジメント・レビュー 第17号、pp.113-129、2010