

(S1-18) 吸着資材の性能評価に際しての留意点

○植松えり子¹・成田瑞季¹・小口智久¹・常松 哲¹¹株式会社イーエス総合研究所

1. はじめに

近年、道路・トンネル・河川・地下鉄工事現場等で自然的原因による重金属類を含有した岩石・土壌がほぼ全国的に発生しており^{1),2),3),4)}、特にヒ素の事例が多く報告されている。これは我が国には、熱水変質の影響を受けた火山岩類や海成堆積岩類が広く分布し、これらの中には、土壤環境基準を超過した重金属類が含有している場合があるからである^{5),6),7)}。

土壤汚染に関する法律としては、土壤汚染対策法（以下、「土対法」という）が施行され、自然的原因による重金属類が含まれる土壌については法の対象外とされた⁸⁾。しかし、平成22年4月に土対法が改正し、更に平成23年7月には施行規則の一部が改正して、人為的・自然的原因を問わず、重金属類を含有した汚染土を他地域へ搬出する場合、適切な汚染防止対策措置が必要となった⁹⁾。さらに土対法の対象外とされている2mm以上の岩石（トンネル掘削ずり等）についても、法に準じた対策が望まれている。

土壤汚染対策技術としては、遮水工封じ込め、固化・不溶化、透過性地下水浄化壁、土壤洗浄¹⁰⁾、現地発生土（粘性土）を利用した汚染土を被覆する対策¹¹⁾や、不溶化剤を用いた重金属の溶出低減対策、重金属を含む盛土の下に重金属吸着資材を混合した吸着層を敷設し重金属等の地下浸透を防止する吸着層工法等¹²⁾が提案されており、中でも吸着層工法は比較的低コストな方法として事例が増えつつある。

吸着資材は鉄系、セリウム系、マグネシウム系¹³⁾等、様々な種類が市販されており、その性能評価は、バッチ試験で求めた吸着資材の吸着量と平衡液相濃度をフロイントリッヒ型の吸着等温式に近似させ、基準値濃度における吸着量を比較する手法がとられることが多い^{14),15)}。しかし、バッチ試験の方法については、現在検討はされているものの¹⁵⁾、統一的な手法は確立されていない。試験に用いる溶液についても、市販試薬から調製した標準溶液や、汚染ずりから作成した溶出液（ずり溶出液）、さらには溶出液に市販試薬を添加した溶液など様々であり、当社において試験した結果、標準溶液よりもずり溶出液のほうが、吸着量が低いことが明らかになっている。また、吸着資材と溶液の固液比や対象重金属の価数などにも規定はなく、詳細な試験条件の設定は試験実施者の判断によるところが大きい。吸着性能の評価は吸着資材を選定する上で重要であり、その結果は吸着資材配合量の設計にも使用されるため、試験条件の設定によって吸着性能が異なる吸着資材の場合、その選定及び設計に大きな影響を及ぼす。

そこで本報告では、重金属の中でも超過事例の多いヒ素に関して、試験に用いる溶液の違い、吸着資材と溶液の比（固液比）の違い、ヒ素の価数の違いに着目して、これら試験条件の相違が結果にどのような影響を及ぼすかを検証した。

2. 実験材料及び実験方法

2.1 実験材料

1) 吸着資材

種類及び製造元が異なる吸着資材 a～c を用意し、実験に供した。

2) 試験溶液の作成

試験溶液の違いによる吸着性能の違いを検証するため、以下の溶液を作成し、実験に供した。

①標準溶液 As (V)、標準溶液 As (III)

蒸留水にヒ酸ナトリウム (As (V)、和光純薬製) を添加してヒ素濃度を調製し標準溶液 As (V) を作成した。また、亜ヒ酸ナトリウム (As (III)、和光純薬製) を用いて同様の手順で標準溶液 As (III) を作成した。

②ずり溶出液 1～3

北海道内のトンネル現場で発生した3種類の掘削ずり（掘削ずり 1～3）を用い、ずり溶出液を作成した。

作成方法は、固液比 1:10 で 6 時間溶出後遠心分離を行い、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。

Notes on the conditions for evaluating the performance of adsorbents

Eriko Uematsu¹, Tomohisa Koguchi¹, and Satoshi Tsunematsu¹ (ES General Laboratory¹)

連絡先：〒007-0895 北海道札幌市東区中沼西5条1丁目8番1号 (株)イーエス総合研究所

TEL 011-791-1651 FAX 011-791-5241 E-mail uematsu@es-souken.co.jp

蛍光 X 線による掘削ずりの元素組成結果を表 1 に、ずり溶出液のヒ素及び各種イオン濃度を表 2 に示す。

表 1 掘削ずりの元素組成

	掘削ずり1	掘削ずり2	掘削ずり3
Al ₂ O ₃	21.4%	20.0%	20.2%
SiO ₂	67.5%	68.8%	65.4%
SO ₃	1.1%	0.7%	0.7%
K ₂ O	2.0%	2.0%	1.2%
CaO	2.8%	2.8%	4.5%
TiO ₂	0.6%	0.6%	0.9%
MnO ₂	0.1%	0.1%	0.2%
Fe ₂ O ₃	4.5%	5.0%	6.8%

2.2 実験 1

標準溶液 As (V) 300 mL に吸着資材 a～c をそれぞれ 0.1 g (固液比 1:3000)、0.06 g (固液比 1:5000)、0.03 g (固液比 1:10000) 添加し、24 時間振とう後 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過してヒ素濃度を測定した。標準液 As (V) の初期濃度は、それぞれの固液比について数段階実施し、標準溶液 As (III) についても同様の実験を行った。

2.3 実験 2

ずり溶出液 300 mL に吸着資材 a～c をそれぞれ数段階添加し、24 時間振とう後 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過してヒ素濃度を測定した。ずり溶出液は初期濃度が一定のため、固液比を 1:3000～1:20000 の範囲で調製して実施した。

2.4 実験 3

ずり溶出液 2 にヒ酸ナトリウム (As(V)、和光純薬製) を添加し濃度調製した溶液を用い、実験 1 と同様の試験を実施した。溶液 300 mL に吸着資材 a～c をそれぞれ 0.1 g (固液比 1:3000)、0.06 g (固液比 1:5000)、0.03 g (固液比 1:10000) 添加し、24 時間振とう後 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過してヒ素濃度を測定した。初期濃度は、それぞれの固液比について数段階実施し、亜ヒ酸ナトリウム (As(III)、和光純薬製) で調製した溶液についても同様の実験を行った。

表 2 ずり溶出液のヒ素及び各種イオン濃度

	ずり溶出液1	ずり溶出液2	ずり溶出液3
As (mg/L)	0.24	0.017	0.029
pH	8.3	11.2	7.6
Cl ⁻ (mg/L)	0.4	0.8	0.7
NO ₃ ⁻ (mg/L)	N. D.	0.4	0.1
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	135	N. D.	95
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	6	91	N. D.
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	91	43	17
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0.9	0.8	0.4
Na ⁺ (mg/L)	93	110	42
K ⁺ (mg/L)	2.5	9	2.4
Mg ²⁺ (mg/L)	N. D.	N. D.	0.5
Ca ²⁺ (mg/L)	19	14	5.1
EC (mS/m)	44.5	56.2	19.4
ORP* (mV)	435	251	479

※ vs NHE

3. 結果と考察

3.1 実験 1

試験条件の違いが吸着性能評価に与える影響を検討するため、標準溶液を用いて 3 種類の吸着資材 a、b、c を用い、固液比 1:3000、1:5000、1:10000 それぞれの条件でバッチ試験を行った。バッチ試験の結果から求めた各吸着資材のヒ素吸着量 (mg/g) と振とう後のヒ素濃度 (平衡濃度 mg/L) を、フロイントリッヒ型の吸着等温線に近似させた。各吸着資材の吸着等温線を図 1 に、固液比と吸着量の関係を図 2 に示す。

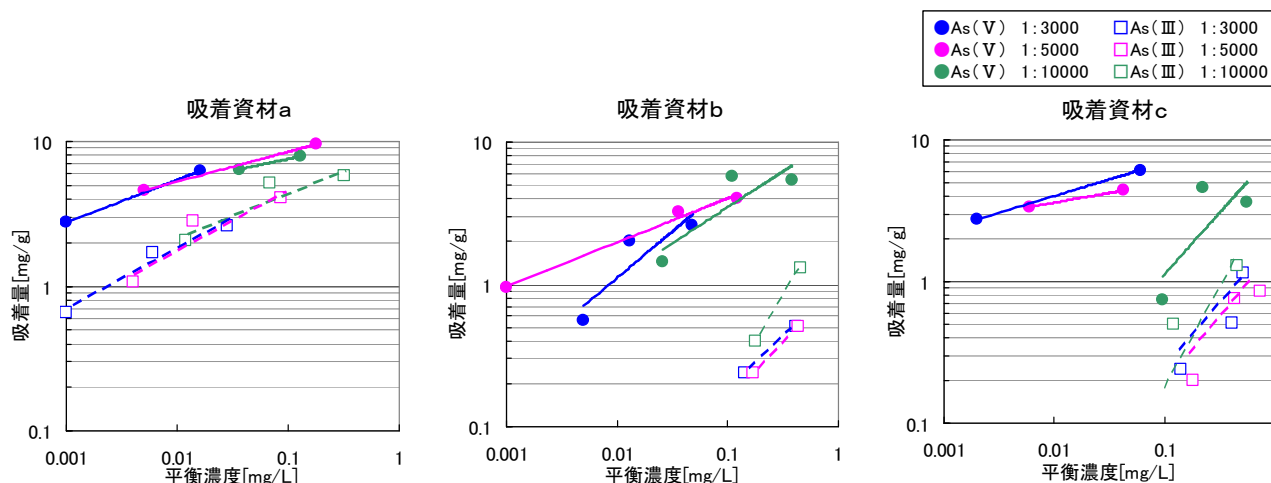
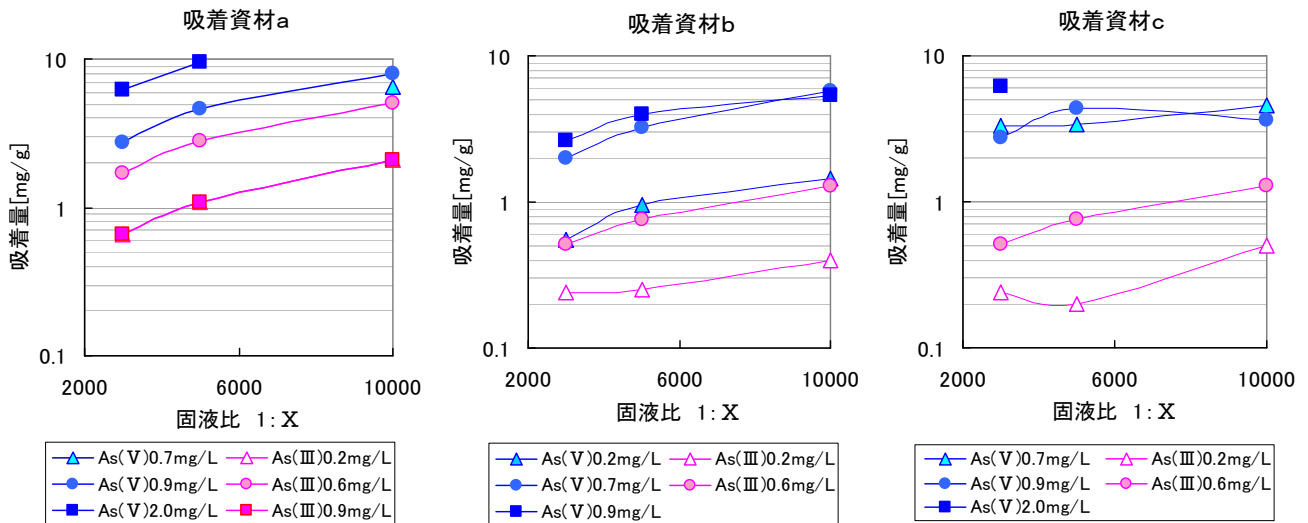


図 1 ヒ素の吸着等温線 (標準溶液)



※凡例中の濃度は試験に用いた溶液の初期濃度を示す

図2 固液比と吸着量の関係（標準溶液）

図1より、吸着資材aは固液比による吸着量の差はほとんどみられなかったが、吸着資材b、cは固液比1:3000、1:5000に比べ、1:10000でばらつきが大きくなる傾向があった。価数については、いずれの吸着資材もAs(V)に比べAs(III)の吸着量が低くなる傾向にあった。また、いずれの吸着資材も固液比の条件に関わらず平衡濃度が高くなることで吸着量が増加しており、濃度依存性があると考えられる。

図2より、初期濃度が一定の場合、どの吸着資材も固液比が小さい（液体比率が大きい）条件のほうが、吸着量も高い傾向にあり、吸着量が固液比に依存する傾向がみられる。また、初期濃度の高い条件のほうが、全体的に吸着量が高い結果となるのは、図1で確認された通り濃度依存性があることを示唆している。

以上より、吸着資材ごとに吸着性能の特性は違い、ヒ素の価数や固液比の試験条件によって、同じ吸着資材でも異なる結果が得られた。また、初期濃度が高い条件のほうがより効率的にヒ素を吸着する傾向がみられた。

3.2 実験2

実験1より、標準溶液を用いて試験した場合、ヒ素の価数や固液比、初期濃度が吸着量に影響を与えるという結果が得られた。しかし、実際のずり溶出液は標準溶液と異なり、ヒ素以外にも多くのイオンが溶解している（表2参照）。さらに、その濃度は掘削ずりの種類によっても異なり、対象の掘削ずりごとに吸着性能の結果に違いが生じる可能性がある。そこで、3種類のずり溶出液1~3を用いてバッチ試験を実施し、実験1の結果と比較した。実験1では固液比ごとの結果を得るため、初期濃度を調整して吸着等温線を作成したが、ずり溶出液は濃度が一定のため、実験2では固液比を調整して実験を行った。ずり溶出液を用いた際の各吸着資材の吸着等温線を図3に、各ずり溶出液の固液比と吸着量との関係を図4に示す。

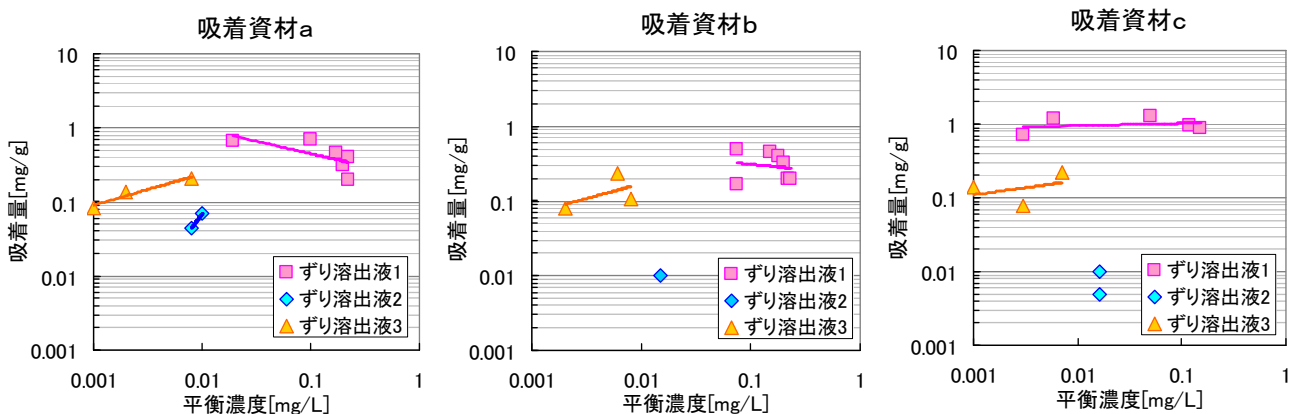


図3 ずり溶出液を用いた試験によるヒ素の吸着等温線

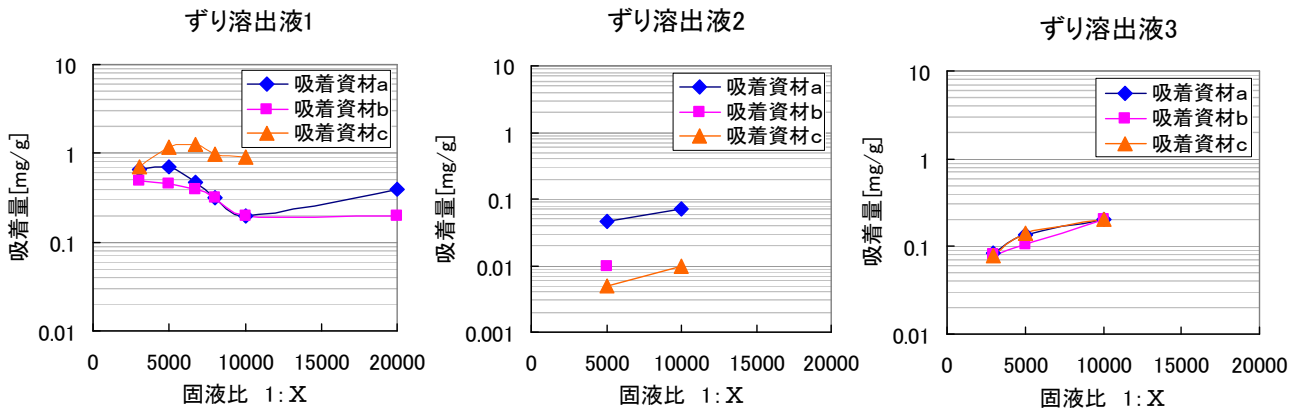


図4 固液比と吸着量の関係 (ずり溶出液)

図3より、各ずり溶出液の吸着量を比較すると、初期濃度の高いずり溶出液1は2、3に比べて高い吸着量を示し、初期濃度が最も低いずり溶出液2は吸着量も一番低い結果であった。

また、図4より、ずり溶出液2、3は実験1で行った標準溶液の結果と同様に、固液比が小さい(液体比率が大きい)ほうが吸着量も高い傾向がみられた。一方で、ずり溶出液1では、標準溶液とは逆に、固液比が小さいと吸着量が低くなる傾向があった。

実験1の結果と比較すると、ずり溶出液を用いた際の吸着量は、標準溶液As(V)とは1/5~1/80程度、標準溶液As(III)とは20倍~1/30程度違いがあり、標準溶液とずり溶出液との間で近似した吸着量は得られなかった。標準溶液とずり溶出液で吸着性能に違いが生じる原因として、ヒ素の価数、固液比、ずり溶出液の溶解成分による影響が考えられる。

3.3 実験3

実験2より、ずり溶出液による吸着量は標準溶液を用いたときより低くなる傾向があり、ずり溶出液2は特に低い吸着量となった。その原因としてヒ素の価数、固液比、ずり溶出液の溶解成分による影響が考えられる。そこで、それらの影響を確認するため、最も標準溶液との吸着量の差が大きかったずり溶出液2に、試薬(ヒ酸ナトリウムAs(V)、亜ヒ酸ナトリウムAs(III))を添加して初期濃度を調製し、固液比1:3000、1:5000、1:10000の条件でバッチ試験を実施した。吸着等温線を図5に示す。その結果、As(V)添加とAs(III)添加は同様の傾向を示し、価数の違いによって吸着量に大きな差はみられなかった。

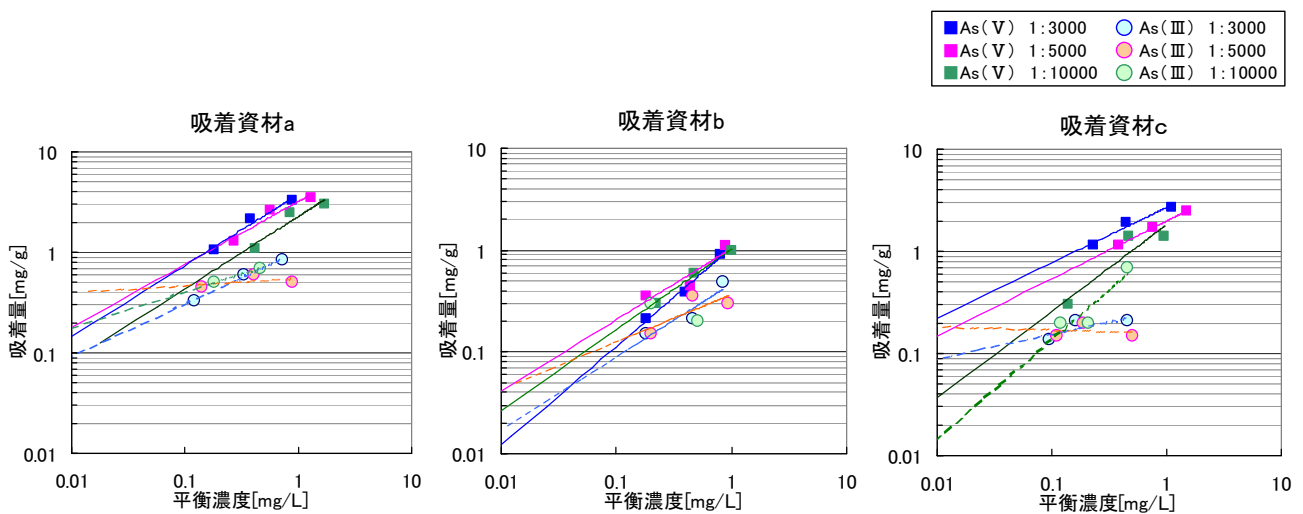
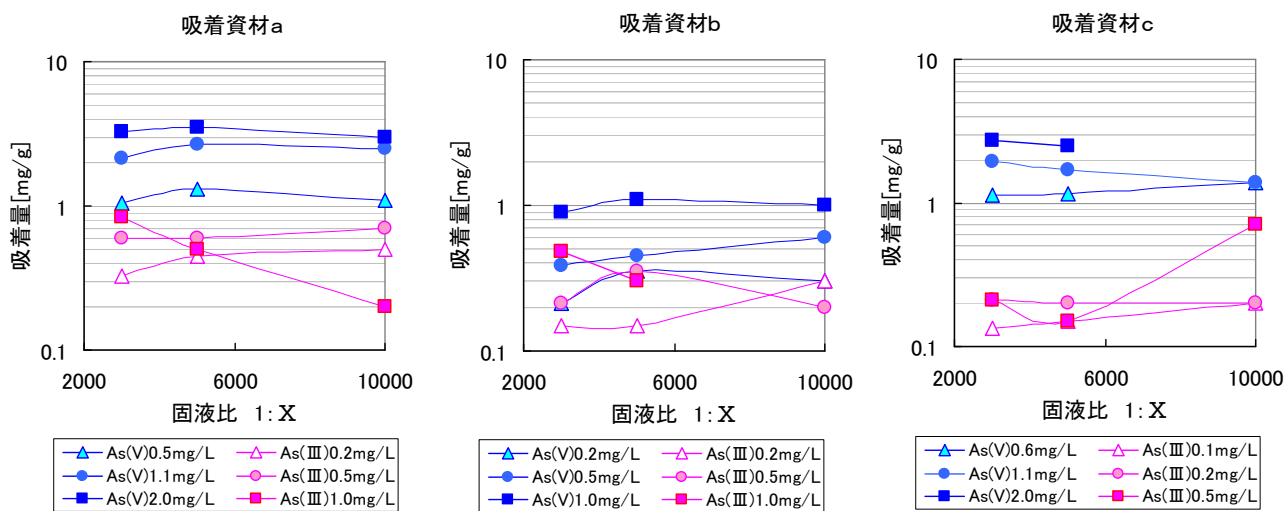


図5 ヒ素の吸着等温線 (ずり溶出液+試薬 (As(V)、As(III)))

次に、固液比と吸着量の関係を図6に示す。その結果、どの固液比でも同様の吸着量を示し、固液比の違いによる差はみられなかった。

また、標準溶液と試薬（As(III)、As(V)）を添加したずり溶出液との吸着量を比較するため、実験 1～3 で得られた吸着等温線から平衡濃度 0.01 mg/L の吸着量を求めた。結果を図 7 に示す。実験 1 で示したように、蒸留水に As(V) を添加した標準溶液（As(V)）ではいずれの吸着資材も高い吸着量を示したが、ずり溶出液に As(V) を添加した場合、吸着量は大きく低下した。同じく蒸留水に As(III) を添加した標準溶液（As(III)）では比較的高い吸着量を示した吸着資材 a も、ずり溶出液に As(III) を添加した場合、吸着量は大きく低下する結果となった。同じ試薬（As(III)、As(V)）でも、蒸留水とずり溶出液どちらに添加するかで結果は大きく異なり、ずり溶出液の溶解成分の影響が大きいと考えられる。

以上より、試薬（As(III)、As(V)）を添加したずり溶出液のバッチ試験においては、ヒ素の価数、固液比よりも、ずり溶出液の溶解成分が吸着量に大きく影響すると考えられる。



※凡例中の濃度は試験に用いた溶液の初期濃度を示す

図 6 固液比と吸着量の関係（ずり溶出液+試薬（As(V)、As(III)）

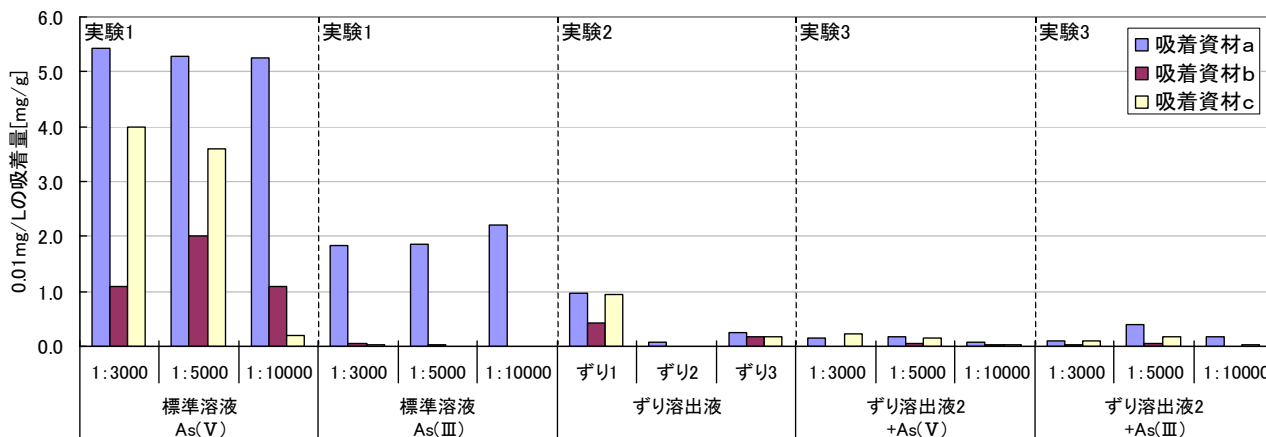


図 7 平衡濃度 0.01 mg/L のヒ素吸着量の比較

4. おわりに

吸着性能の評価試験について、溶液の違い、吸着資材と溶液の比（固液比）に着目し、試験条件の相違が結果にどのような影響を及ぼすかを 3 種類の吸着資材を用いて検証した。その結果、標準溶液を用いる場合は、固液比、価数が吸着量に影響を与えることがわかった。一方、ずり溶出液を用いた場合は、標準溶液を用いたときより低い吸着量となり、ずり溶出液に試薬を添加した実験から、固液比、価数による違いよりも、ずり溶出液の溶解成分による影響が大きいことが判明した。したがって吸着資材の性能評価に際しては、十分検討する必要がある。

今回はヒ素について検討したが、他の重金属類についても同様の実験を試みたいと考えている。

- 1) 田本修一・伊東佳彦・岡崎健治・五十嵐敏文(2007)：覆土による重金属汚染対策に関する現場実験，地盤工学会北海道支部技術報告書，第 47 号，pp.247~250
- 2) 佐々木幹夫・木村裕俊・赤澤正彦・長谷川利春(2005)：八甲田トンネルで発生する鉍化変質岩の環境対策，土と基礎，Vol.53, No.5, pp.8~10
- 3) 野呂田晋・遠藤祐司・八幡正弘・岡村 聡(2005)：硫黄鉍床周辺の熱水変質岩における有害物質溶出特性—西南北海道七飯地域,旧精進川鉍山における例—，北海道立地質研究所報告，第 76 号，pp.55~61
- 4) 谷畑一行・菊谷正己・高橋靖(2010)：自然由来の重金属を含む建設発生土の処理と対策 - 仙台市地下鉄東西線 - ，トンネルと地下，Vol.41, No.1
- 5) 加藤孝幸・田本修一・伊東佳彦・飯田友章(2005)：熱水変質岩の岩相・変質分帯と重金属等の含有量，日本応用地質学会道支部 H17 年度研究発表会講演予稿集，第 25 号，pp.49~52
- 6) 野呂田 晋・遠藤祐司・八幡正弘・伊東佳彦・日下部祐基・田本修一(2007)：建設発生土に含まれる自然由来有害物質に関する地質学的検討，同上平成 19 年度研究発表会講演予稿集，第 27 号，pp.5~8
- 7) 垣原康之・高橋 良・遠藤祐司・八幡正弘・野呂田 晋・駒井 武・原 淳子・川辺能成(2009)：堆積岩からの重金属等の溶出挙動，同上平成 21 年度研究発表会講演予稿集，第 29 号，pp.5~6
- 8) 土木研究所編(2004)：建設工事で遭遇する地盤汚染マニュアル[暫定版]，鹿島出版社，pp.14, pp.71~72
- 9) 土壤環境センター(2011)：土壤汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン改訂版，pp.3
- 10) 地盤工学会(2008)：続・土壤・地下水汚染の調査・予測・対策，pp.79~90
- 11) 北海道環境保全技術協会技術委員会(2009)：自然由来ヒ素含有掘削ずり処理のための道内産火山灰土・粘性土の吸着層への利用可能性,北海道環境保全技術協会技術レポート，No.1, pp.2~13
- 12) 土木研究所(2010)：建設工事中における自然由来重金属等含有岩石・土壤への対応マニュアル(暫定版)(案),土木研究所資料第 4156 号，pp.64~72
- 13) 龍原 毅・乾 徹・勝見 武(2012)：土の化学・物理 6.土の化学・物理と自然由来の重金属問題，地盤工学会誌，Vol.59, No.2, pp.58
- 14) 土木研究所編(2004)：建設工事で遭遇する地盤汚染マニュアル[暫定版]，鹿島出版社，pp.123
- 15) 龍原 毅・直原俊介(2009)：自然由来の砒素を含む土砂対策に用いる吸着資材の性能評価について，土木学会第 64 回年次学術講演会，pp. 449~450