

酸化還元電位の違いによる自然由来ヒ素・ホウ素の溶出量評価に関する検討

田本 修一 倉橋 稔幸

1. はじめに

自然由来重金属等を含有する岩石の環境安全性評価においては、長期的な溶出特性を短時間で実施可能な室内試験が確立されていないこと、現場内の環境特性（酸化と還元）による溶出機構の評価方法が未確立であることから、現場の環境特性に応じた評価方法の開発・改良が求められている。

一方、筆者らは北海道内の道路建設現場において、ヒ素を含有する掘削ずりの吸着層による汚染対策を施した道路盛土のモニタリング実験を実施してきた。モニタリング実験結果から、季節により盛土内の酸素濃度は増減し、盛土内で酸化的な環境と還元的な環境が繰り返されていることが考えられた^{1), 2)}。このような環境の変化は、盛土内の重金属等の溶出濃度に大きな影響を与えていると考えられるが、従来の溶出試験では酸化的な環境（酸化還元電位の高い環境）でしか評価を行っておらず還元的な環境（酸化還元電位の低い環境）での評価を行う試験方法の開発が必要であると考えられる。

そこで、本報告では還元性ガスである水素ガスに着目して蒸留水を電気分解と水素ガスバブリングにより作製した水素水による溶出試験を実施し、蒸留水と脱気水による既往の試験結果³⁾とともに還元環境を再現するバッチ溶出試験方法について検討した。さらに、その溶出試験方法を基に連続溶出試験を実施し、酸化還元電位を低下させたヒ素・ホウ素の溶出傾向を分析した結果について報告する。

2. 還元環境を再現するバッチ溶出試験方法の検討

2. 1 試験方法

2. 1. 1 試料

試験に用いた試料は、ヒ素（As）とホウ素（B）を含む泥岩ずり1試料である。泥岩ずりの粉末X線回折分析結果を表-1に示す。表-1より泥岩ずりには、造岩鉱物の石英や斜長石が確認されたほか、粘土鉱物としては雲母類、スメクタイト、カオリナイトが微量確

認された。その他、方解石が中量、菱鉄鉱が少量、黄鉄鉱が微量確認された。泥岩中のAsは黄鉄鉱の硫黄との置換、スメクタイトやカオリナイトと吸着して含まれていること、Bは方解石との共沈、スメクタイトやカオリナイトに吸着して含まれていることが考えられる⁴⁾。

試料を風乾後、ジョークラッシャーを用いて粉碎し、2mmふるいを通過したものをインクリメント法により分取後、溶出試験に供した。

表-1 泥岩ずりの粉末X線回折分析結果

| | MS3 |
|--------|-----|
| 石英 | ○ |
| 斜長石 | △ |
| 雲母類 | — |
| 方解石 | △ |
| スメクタイト | — |
| カオリナイト | — |
| 菱鉄鉱 | + |
| 黄鉄鉱 | — |

凡例 ○:多量 △:中量
+:少量 —:微量

2. 1. 2 バッチ溶出試験方法

試験ケースと試験(方法)のフロー図を図-1に示す。バッチ溶出試験は、水素水に泥岩ずりを液固比10の割合でPVCボトルに投入し、環境庁告示第46号の付表で示される方法を準用した試験を実施した。試験ケースは、大気開放系の4ケースと、窒素ガスで充填した簡易グローブボックス内で実施した閉鎖系の3ケースで合計7ケース行った。水素水は、蒸留水を電気分解式の水素水作製装置と電動歯ブラシ型ウルトラファインバブル発生器を用いた水素ガスバブリングにより作製した。ただし、蒸留水に塩類が溶存していないため、電気分解による水素水の酸化還元電位がほとんど低下しなかった。そのため、電解質塩類（CaCl₂、KCl、NaCl）を0.1 Mmol/Lと1 Mmol/Lの濃度で添加し、水素水を作製した。また、ケース2, 4, 6, 7では、試験後の酸化還元電位の上昇を抑えるため、試料投入後のPVCボトルをアルミ袋に入れ脱気封入した。振とう・

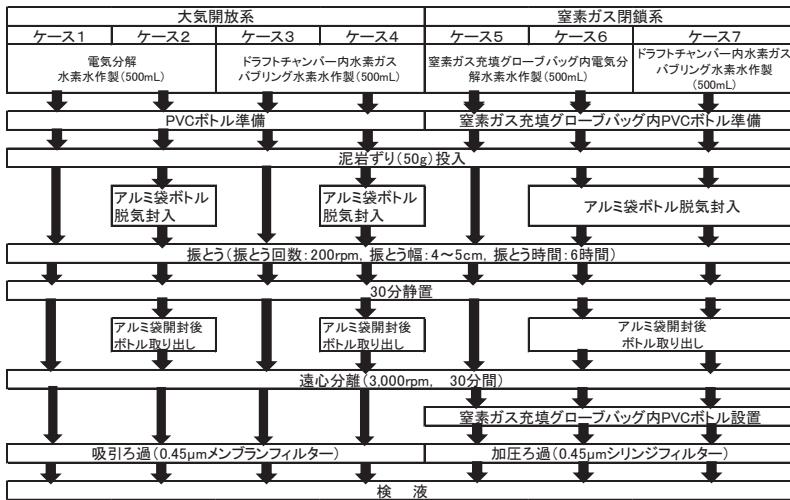


図-1 試験ケースと試験（方法）のフロー図

遠心分離後の固液分離は、大気開放系のケースでは0.45μmメンブランフィルターで吸引ろ過し、窒素ガス閉鎖系のケースでは窒素封入したグローブバック内でシリンジフィルター（孔径：0.45μm）により加圧ろ過し、それぞれのろ液を検液とした。表-2に示す分析項目および分析方法により各検液を測定した。

2. 2 バッチ溶出試験方法の検討結果と考察

2. 2. 1 電解質塩類添加によるAs、Bの溶出量

電解質塩類と電気分解前後における酸化還元電位の結果一覧を表-3に示す。表-3よりいずれの電解質塩類においても濃度が1 Mmol/Lで低いEhを示した。本試験に用いる泥岩ずりは、既往試験結果よりNaが80.0 mg/L、Kが3.13mg/L、Caが0.56mg/Lを示し、Naの溶出濃度が最も卓越していたことから、3種類の電解質塩類のうちNaClを試験用の電解質塩類として採用した。また、添加濃度を1 Mmol/Lとした。

表-3 電解質塩類と電気分解前後における酸化還元電位の結果一覧

| 電解質塩類 | 濃度 | 電気分解前 Eh (mV) | 電気分解後 Eh (mV) |
|-------------------|-----------|---------------|---------------|
| CaCl ₂ | 1Mmol/L | 461 | 82 |
| | 0.1Mmol/L | 588 | 217 |
| KCl | 1Mmol/L | 482 | 131 |
| | 0.1Mmol/L | 506 | 230 |
| NaCl | 1Mmol/L | 427 | 101 |
| | 0.1Mmol/L | 418 | 220 |

次に、電解質塩類添加によるAs・B溶出量への影響を考察するため、Na溶出量とAs・B溶出量との関係を図-2に、Cl溶出量とAs・B溶出量との関係を図-3にそれぞれ示す。これらの図よりAs溶出量は0.089mg/L~0.115mg/Lを示し、B溶出量は0.32mg/L

表-2 分析項目および分析方法の一覧

| 分析項目 | 分析方法 |
|-------------------------|--------------------------------|
| ヒ素(As) | ICP質量分析法 (JIS K0102 61.4) |
| ホウ素(B) | ICP質量分析法 (JIS K0102 47.4) |
| ナトリウム(Na) | フレイム原子吸光法 (JIS K0102 48.2) |
| 塩化物イオン(Cl) | イオンクロマトグラフ法 (JIS K0102 35.3) |
| 鉄(Fe) | ICP発光分光分析法 (JIS K0102 57.4) |
| アルミニウム(Al) | ICP質量分析法 (JIS K0102 58.5) |
| pH | ガラス電極法 (JIS K0102 12.1) |
| シリカ(SiO ₂) | モリブデン青吸光光度法 (JIS K0101 44.2) |
| カルシウム(Ca) | フレイム原子吸光法 (JIS K0102 50.2) |
| 硫酸イオン(SO ₄) | イオンクロマトグラフ法 (JIS K0102 41.3) |
| 酸化還元電位(Eh) | 白金電極法 (1997版 河川水質試験方法(案) II-6) |

~0.40mg/Lを示した。一方、Na溶出量は79.2mg/L~100mg/Lを示し、Cl溶出量は0.5mg/L~96.2mg/Lを示した。しかし、Na溶出量とAs・B溶出量との関係およびCl溶出量とAs・B溶出量との関係から有意な傾向が見られなかった。つまり、電気分解による水素水作製のため、蒸留水にNaClを添加しても重金属等の溶出量には影響が少ないことを示唆している。

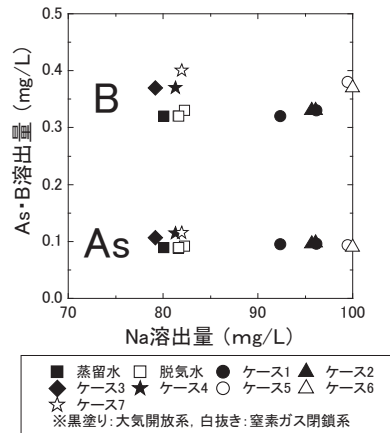


図-2 Na溶出量とAs・B溶出量との関係

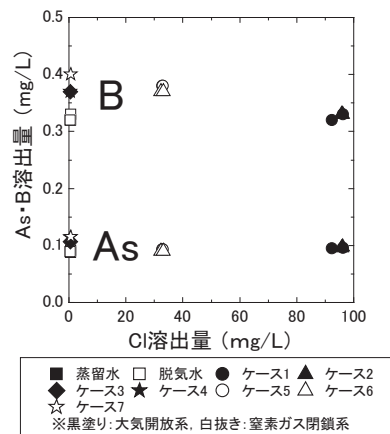


図-3 Cl溶出量とAs・B溶出量との関係

2. 2. 2 バッチ溶出試験結果

試験後酸化還元電位と各分析項目との関係を図-4に示す。pHは、すべてのケースでアルカリ性 (pH: 10.1~10.3)を示した。AsおよびBは、酸化還元電位が低下すると概ね溶出量も増加した。NaとClは、電気分解による水素水のケース1、2、5、6でNaClを添加しているため、他のケースと比較して高い溶出量を示したが、Naでは酸化還元電位が低下すると溶出量も増加した。しかし、Clはほとんど差が見られなかった。

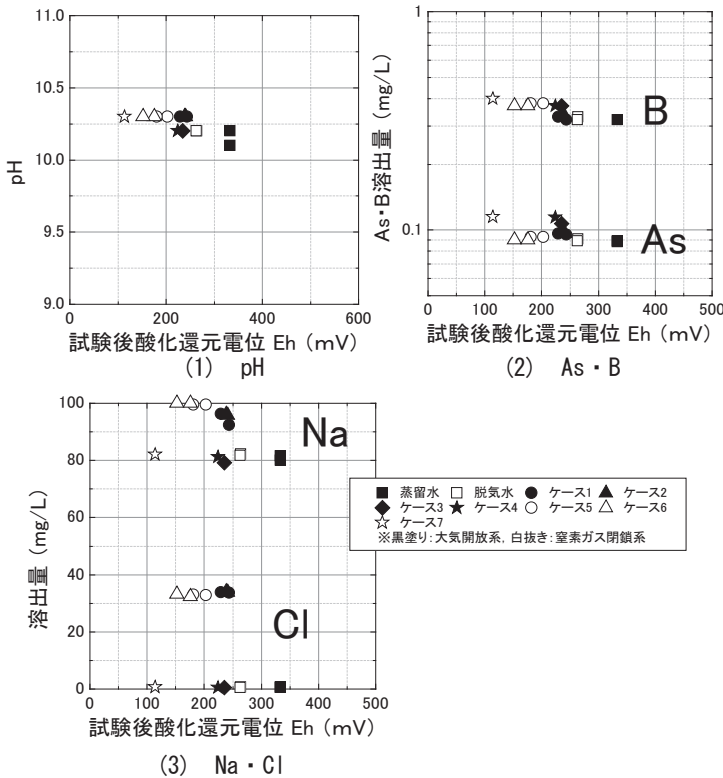


図-4 試験後酸化還元電位と各分析項目との関係

図-4より試験後Ehは、ケース1~7のうちケース7が114mVと最も低い値を示した。また、As・Bの溶出量も0.115mg/Lと0.4mg/Lとそれぞれ最大値を示した。これらの結果からケース7の試験方法、すなわち、水素ガスバブリングにより作製した水素水を溶媒として嫌気条件下において溶出試験を行う方法が、溶媒の水質を変えずに還元環境を再現する溶出試験方法として有効であると考えられる。

3. ヒ素・ホウ素を含む泥岩ずりの連続溶出試験

3. 1 試験方法

連続溶出試験は、蒸留水、脱気水および水素水を溶媒に泥岩ずりを液固比10の割合でPVCボトルに投入

し、環境庁告示第46号の付表で示される方法を準用した試験を繰り返し実施した。水素水による連続溶出試験を前章でもっともEhが低下したケース7の条件により試験を行った。窒素ガスを充填した簡易グローブボックス内で脱気水と水素水を作製した。脱気水は、蒸留水に1時間窒素バブリングし作製した。水素水は、蒸留水に電動歯ブラシ型ウルトラファインバブル発生器を用いた水素ガスバブリングにより作製し、試験後の酸化還元電位の上昇を抑えるため、試料投入後のPVCボトルをアルミ袋に入れ脱気封入した。蒸留水が大気条件下で、脱気水および水素水が窒素ガスを充填した簡易グローブボックス内で、それぞれの溶媒に液固比10の割合で泥岩ずりをPVCボトルに投入し、振とう回数200rpm、振とう幅4~5cmで6時間振とうした。それを30分間静置後、3,000rpm、30分間遠心分離した。固液分離は、蒸留水溶液が0.45μmメンブランフィルターで吸引ろ過し、脱気水溶液が窒素封入したグローブバック内でシリンジフィルター (孔径: 0.45μm) により加圧ろ過し、それぞれのろ液を検液とした。その後、ヒ素が環境基準値以下を示すまで試料残渣を用いて5回繰り返し試験を実施した。

表-2に示す分析項目および分析方法により各検液を測定した。pHを除く試験回数までの各溶出量の累積値を積算溶出量とし、酸化還元電位の違いによるヒ素・ホウ素の溶出傾向を考察した。

3. 2 試験結果

酸化還元電位とpHおよびAs、B、Fe、Al、SiO₂、SO₄、Caの積算溶出量との関係を図-5に示す。連続溶出試験の酸化還元電位は、蒸留水、脱気水、水素水の順に低下した。溶出1回目と溶出5回目のpHを比較すると、溶出1回目のpHは蒸留水、脱気水および水素水で10.1~10.3を示したが、溶出5回目のpHは蒸留水が9.0~9.2、脱気水が9.6~9.7、水素水が9.8に低下した。酸化還元電位が低くなるほど、pHの低下が小さくなる傾向を示した。また、Asは酸化還元電位が低下すると、積算溶出量も増加した。一方、Bは酸化還元電位が低下すると1回目の積算溶出量が増加したが、脱気水の5回目の積算溶出量が最大値を示した。酸化還元電位の低い脱気水と水素水のAl、FeおよびSiO₂は、蒸留水と比較して高い積算溶出量を示した。特に、脱気水のものが高値を示した。そのほか、SO₄では積算溶出量にほとんど差は見られなかったが、Caでは脱気水、水素水のものと比較して蒸留水のものが高値を示した。これらは、蒸留水と比較して酸化還元電

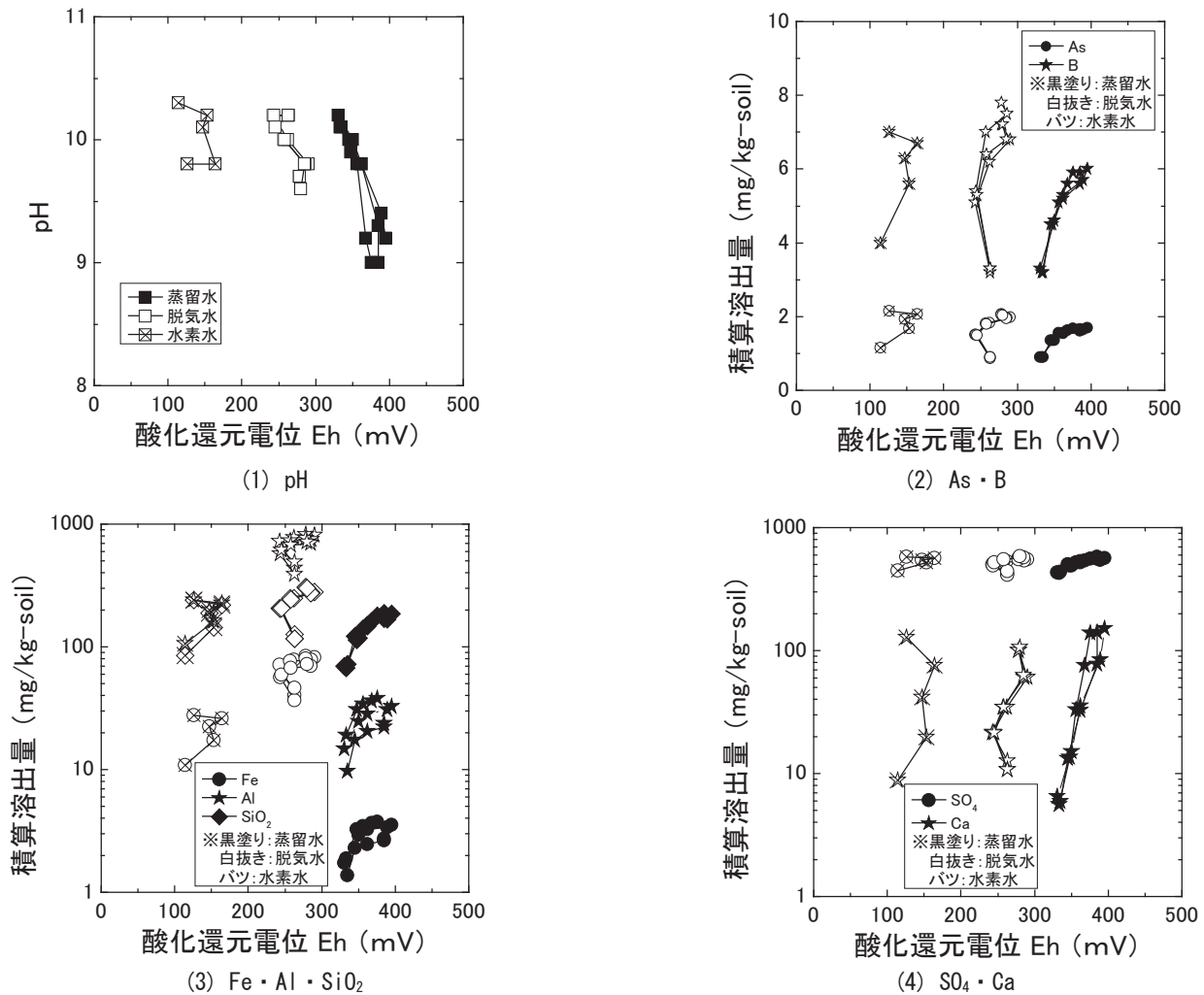


図-5 酸化還元電位とpHおよび各分析項目の積算溶出量との関係

位の低い脱気水・水素水が、泥岩中の粘土鉱物、菱鉄鉱、黄鉄鉱の溶解を促進したことや、FeやAlの酸化反応による水酸化鉄や水酸化アルミニウムの生成にともなう共沈が少なかったことなどによると考える。また、脱気水・水素水と比較して蒸留水のCaが高い積算溶出量を示したのは、pHが低下したことにより方解石の溶解が促進されたことによると考える。

次に、溶媒の違いに着目すると、溶出1回目の試験後酸化還元電位が、水素水で114mVと最も低い値を示し、AsとBの溶出1回目の積算溶出量が1.15mg/kg-soilと4.0mg/kg-soilとそれぞれ最大値を示した。これらの結果から、水素ガスバブリングにより作製した水素水を溶媒として還元条件下において溶出試験を行う方法が、溶媒の水質を変えずに還元環境を再現する溶出試験方法として有効であると考えられる。

4. まとめと今後の課題

本報の結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 電気分解による水素水作製のため、蒸留水にNaClを添加しても重金属等の溶出量には影響が少ないことがわかった。
- (2) 水素水を溶媒に連続溶出試験を実施した結果、酸化還元電位が概ね400mVから100mVまで低下し、かつ、As・Bの初期積算溶出量も最大値を示したことから、水素バブリングによる水素水を用いたバッチ溶出試験が還元環境を再現するバッチ溶出試験方法として有効である。
- (3) 今後は、還元環境を再現するバッチ溶出・吸着試験方法の信頼性向上のため、引き続きデータの蓄積を図り、実大盛土試験などにより実測値との比較検証を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 田本修一, 阿南修司, 伊東佳彦 : 掘削ずりによるヒ素汚染対策としての覆土処理に関する現場実験, 土木技術資料, Vol.52, No.6, pp.14-17, 2010.
- 2) 田本修一, 伊東佳彦 : 道路建設現場におけるサイト概念モデルによるリスク評価と盛土モニタリング実験, 第10回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, No.150, pp.117-124, 2013
- 3) 田本修一、倉橋稔幸 : 還元環境を模した溶出試験方法に関する検討, 第23回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp. 559-560, 2017.
- 4) 島田允堯 : 自然由来重金属と環境汚染 - 応用地質学・地球化学的データバンクー、愛智出版、240p., 2014.



田本 修一
TAMOTO Shuichi

土木研究所
企画部
研究企画課
研究評価・国際室
主査
(前 寒地土木研究所
寒地基礎技術研究グループ
防災地質チーム
研究員)



倉橋 稔幸
KURAHASHI Toshiyuki

寒地土木研究所
寒地基礎技術研究グループ
防災地質チーム
上席研究員
技術士 (応用理学)