

第 III 部門

還元状態を模擬するための水素水を用いたバッチ溶出試験法の検討

京都大学大学院 学生員 ○正木 佑典 加藤 智大
 京都大学大学院 正会員 高井 敦史 勝見 武

1. はじめに

建設現場で発生する掘削ずりの中にはヒ素や鉛などの重金属等が自然由来で含まれていることがあり、地盤材料として再利用するためには環境安全性の評価を適切に行う必要がある。日本では特に自然由来のヒ素が原因の汚染事例が多いが、ヒ素の溶出特性は pH（水素イオン指数）や ORP（酸化還元電位）、DO（溶存酸素）によって変化することが指摘されている¹⁾。盛土などの実地盤が還元環境である可能性があり²⁾、還元環境下でのヒ素溶出特性評価が必要であるが、現在主に用いられる環境庁告示第 46 号試験で規定する試験（以下、公定法）は気相との接触を許容した酸化条件と見なせるため、現場条件も考慮した溶出特性評価手法の高度化が求められている。本研究では還元状態を模擬したバッチ溶出試験を確立するため、蒸留水に代わり水素水を用いた試験法を開発し、その適用性を検討した。

2. 試験方法

2.1 使用試料 試料には山間部で採取した砂泥質ホルンフェルス（以下、岩石 1）を粒径 2 mm 以下に破碎せずにふるい分けしたもの、及びトンネル掘削工事現場から採取した頁岩（以下、岩石 2）の全量をジョークラッシャーで粒径 2 mm 以下に破碎したものを使用した。試料の基礎物性は表 1 に示す通りである。

表 1 使用試料の基礎物性

	岩石 1	岩石 2
土粒子密度 (g/cm ³)	2.379	2.730
初期含水比 (%)	3.41	0.06
粒度 (%)	砂分	85.5
	細粒分	14.5

2.2 水素水を用いたバッチ溶出試験 本研究では地盤材料の環境安全性評価に一般的に用いられている公定法と、公定法において蒸留水の代わりに市販の水素水を溶媒として用いたバッチ溶出試験（水素水法）を行った。水素水は蒸留水に溶存する水素量を増加させたもので、振とう前の蒸留水の ORP と DO がそれぞれ 275.4 mV、6.28 mg/L であったのに対し、水素水の ORP と DO は -409.5 mV、3.17 mg/L であった。なお水素水の陽イオン分析を行ったところ、Fe が 0.029 mg/L、Ca が 0.014 mg/L、K が 0.031 mg/L、Mg が 0.007 mg/L、Na が 0.28 mg/L であった。バッチ溶出試験では容量 1000 mL のポリ容器に試料 50 g と溶媒 500 mL を投入し、200 rpm で 6 時間水平振とうした後の液相の各物質濃度を測定した。各試験の繰返し回数は 3 回とした。

2.3 化学分析 溶出操作後、上澄み液約 50 mL を遠沈管に採取し、3000 rpm で 20 分間遠心分離を行った後に、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過してから化学分析を行った。測定項目は ORP、DO、pH、ヒ素溶出濃度とした。検液の前処理に要した時間は振とう時間と比べて十分小さく、その間の ORP の変化は小さいと考え、振とう操作試験終了後から測定までの間で外気曝露に対する対策は施さなかった。

3. 結果と考察

3.1 ORP とヒ素濃度の結果 図 1 に試験後 ORP とヒ素濃度の関係を示す。水素水法について、岩石 1 のケースでは、試験後の ORP の平均値が 276.3 mV であり、試験前と比べて 685.8 mV 増加した。一方、岩石 2 のケースでは、試験後の ORP の平均値が 65.2 mV であり、試験前と比べて 474.7 mV 増加しており、水素水法で還元状態を維持することは困難と言える。試験後の ORP が増加したのは、溶媒と岩石の酸化還元反応や振とう中に容器中の溶液に酸素が溶けたことが原因と考えられ、具体的には、容器外の酸素が容器の蓋と容器の隙間を介して溶液に溶けることや容器内の気相部分の酸

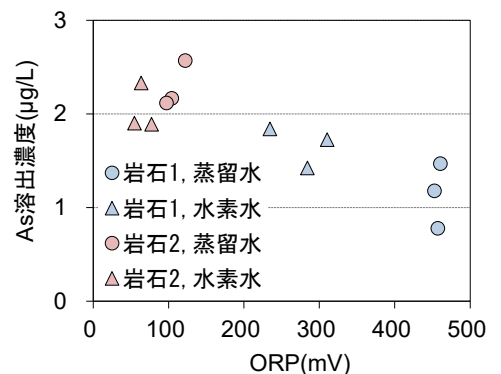


図 1 試験後の ORP とヒ素溶出濃度

素が溶液に溶けることなどが考えられる。よって、今後は還元状態を維持するための方法として、容器内の気相部分を排除して行う方法や、デシケーター内で減圧脱気しながら行う振とう試験方法を検討する。ORP とヒ素濃度の間には、一定の相関が見られた。黄鉄鉱の酸化分解や水酸化鉄の還元分解など、その溶出メカニズムについては今後の詳細な検討が必要である。

3.2 DO とヒ素濃度の結果 図2に試験後の DO とヒ素溶出濃度の関係を、図3に試験後の DO と ORP の関係を示す。蒸留水と水素水の試験前の DO は 3.09 mg/L 差があったのに対し、試験後の DO は岩石 1 と 2 のいずれのケースにおいてもほぼ同じ値を示した。これは 3.1 で述べたように、6 時間振とう操作中に溶媒に酸素が溶け込んだためと考えられる。また図3に示したように、DO と ORP の明確な傾向は確認されなかった。

3.3 溶媒による違い 蒸留水と水素水の試験前の ORP の差は 684.9 mV と大きく異なっていたのに対し、蒸留水と水素水の試験後の ORP の差は、水素水法における試験後の ORP が大幅に増加したために、蒸留水と水素水の試験前の ORP の差よりも小さかった。水素水法では振とう操作前の溶媒は還元状態であったが、3.1 と 3.2 で示したように振とう操作中に酸素が溶媒に溶け込むことが考えられ、還元状態の維持が課題である。また、試験後の pH の値は図4に示す値であった。本研究で行った試験条件では、蒸留水と水素水の違いは pH の値に大きな影響を与えなかった。

3.4 岩石による違い 図1より、試験に供した岩石の種類も試験後の ORP の値に影響することが分かる。岩石1の公定法では、試験後の ORP は増加したが、岩石2の公定法では、試験後の ORP は減少した。さらに、岩石2の水素水法より岩石1の水素水法の方が、試験後の ORP の増加量が大きい。これらより、岩石1と溶媒の反応は、ORP が増加する反応であり、岩石2と溶媒の反応は、ORP が減少する反応と考えられる。水素水を用いて、試験前において還元状態を模擬できたとしても、岩石と溶媒の反応による影響が卓越して結果を左右することが分かる。岩石の種類によって ORP の値が変化する様子は異なるため、還元状態を模擬する溶出試験を確立するためには、今後さらに知見を集積する必要があると言える。

4. おわりに

本研究では水素水を用い、還元状態を模擬するバッチ溶出試験を行ってヒ素溶出挙動を調べた。その結果、1) 水素水の初期 ORP は還元状態を示す値であったものの、試験中の還元状態の維持が困難であること、2) ORP は岩石と溶媒の反応によっても変化する可能性があること、3) ORP の減少に伴いヒ素溶出濃度が上昇する傾向にあること、等が明らかになった。

今後は、還元状態を模擬するバッチ溶出試験を確立するとともに、相関が見られた ORP の低下によるヒ素溶出量増加のメカニズムについて、詳細に検討を行う。

参考文献 1) 島田允堯 (2009): 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質: ヒ素, 応用地質技術年報, No.29, pp.31-59.3) 2) 土木研究所 寒地土木研究所 北海道大学 (2011): 自然由来の重金属による汚染岩石の地盤汚染対策工に関する研究共同報告書。

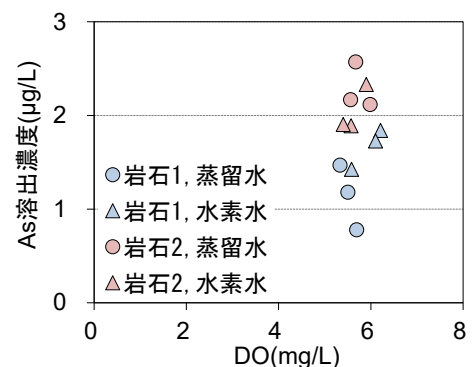


図2 試験後の DO とヒ素溶出濃度

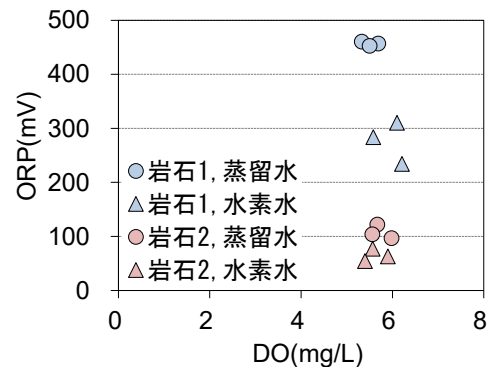


図3 試験後の DO と ORP

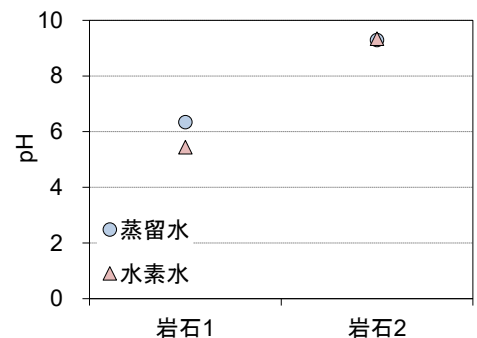


図4 試験後の pH