

第Ⅲ部門

液固比バッチ試験による脱着反応に着目したヒ素の溶出特性評価

京都大学大学院 学生員 ○奈佐原寅太郎 唐 佳潔 加藤智大  
Lincoln W. Gathuka 正会員 高井敦史 勝見 武

1. はじめに

国内外において、重金属等による地盤環境の汚染が社会問題になっている。その中では、汚染物質の挙動を適切に評価するための解析の役割が重要となってくると考えられる。図-1 に示すように、土壌からの汚染物質の溶出機構は、土粒子内における汚染物質の移動を意味する「固相内拡散」と土粒子表面からの汚染物質の脱離である「脱着」の2つの現象から成り立つ。しかし、現状の解析においてはこれら2つの溶出機構を適切に反映できておらず、溶出機構モデルの改良が求められている。そこで本研究では、汚染物質を含有する土と溶媒を異なる液固比で接触させる液固比バッチ試験<sup>1)</sup>を、模擬汚染土を用いて行い、脱着反応に着目した溶出挙動のモデル化を試みた。具体的には図-2 に示すように、液固比バッチ試験の結果から溶出濃度と溶出量の関係を複数プロットしてそれらを直線近似することで、脱着パラメーター：分配係数  $K_d$  と脱着関与総量  $M_T$  を取得し、それぞれについて考察することを目的とした。

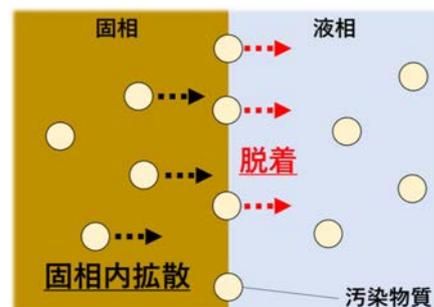


図-1 汚染物質の溶出機構

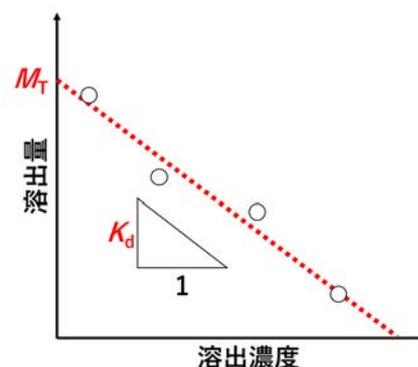


図-2 脱着パラメーターの取得方法

2. 試験方法

**2.1 模擬汚染土の作製** 土試料には粒径 0.075~2 mm の真砂土を用い、汚染物質には亜ヒ酸ナトリウム (NaAsO<sub>2</sub>) の試薬を用いて調製したヒ素 (Ⅲ) 溶液を用いた。真砂土に対してヒ素を吸着させるため、真砂土 500 g と初期濃度の異なるヒ素溶液 (1, 10, 50 mg/L) 500 mL を、容量 1000 mL のポリ容器の中に投入し (液固比 1)、振とう機を用いて 200 rpm で 24 時間水平振とうした。振とう終了後、容器内の試料を採取し、目開き約 0.075 mm のナイロン製フィルター

ネットを用いて間隙水と細粒分を速やかにろ過した。採取したろ液は、3000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄み液を孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過した後、ヒ素の濃度測定を行った。フィルターネット上の残留分は、バット上に厚さ約 1 cm となるように敷き詰め、110°C で約 18 時間炉乾燥させた。炉乾燥終了後の試料をヒ素含有量の異なる 3 種類の模擬汚染土とした。以降、ヒ素溶液の初期濃度が 1, 10, 50 mg/L であるものを順に、A-1, 10, 50 と称する。

**2.2 液固比バッチ試験** 作製した 3 種類の模擬汚染土

を用いて、表-1 に示す条件で液固比バッチ試験を行った。溶媒には蒸留水を用いた。試料と溶媒をポリ容器の中に投入して振とう機を用いて 200 rpm で 6 時間水平振とうさせた後、容器内の上澄み液を採取し、3000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。遠心分離後の上澄み液を孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過したのち、ヒ素の濃度測定を行った。繰り返し回数は 3 とした。

表-1 液固比バッチ試験条件

液固比 (L/kg)	1	5	10	20	50	100
試料量 (g)	50	10	5	5	5	5
溶媒量 (mL)		50		100	250	500
容器容量 (mL)		100		250	500	1000

表-2 模擬汚染土における吸着量

ケース名	A-1	A-10	A-50
液相の初期濃度 (mg/L)	0.80	9.43	56.4
液相の平衡濃度 (mg/L)	0.01	0.27	4.40
吸着量 (mg/kg)	0.79	9.16	52.0
吸着率 (%)	98.7	97.1	92.2

3. 試験結果と考察

**3.1 模擬汚染土における吸着量** 表-2 に、固液接触前の液相の初期濃度と接触後の平衡濃度から算出した A-1, 10, 50 におけるヒ素

の吸着量  $q$  (mg/kg) および吸着率を示す。いずれのケースにおいても、90%以上の吸着率を示し、液相中のヒ素の大部分が真砂土に吸着したことが確認された。

**3.2 液固比バッチ試験の結果** A-1, 10, 50 を用いた液固比バッチ試験の結果から、液固比と溶出濃度の関係を図-3 に示す。低液固比での A-50 における溶出濃度が、A-1, 10 の吸着量の倍率から考えて著しく高いことが確認された。このことから、A-50 においては可溶性のヒ素の量が不溶態のものに比べて卓越していることが示唆された。溶出濃度と溶出濃度から算出した溶出量の関係をケースごとに図-4, 5, 6 に示す。いずれのケースも溶出濃度と溶出量は負の相関関係にあることが確認された。A-1, 10 においては、低液固比(液固比 1)において溶出濃度が低く、高液固比(液固比 100)において溶出量が小さい結果となった。このことから、低液固比では固相と液相の接触が十分な状態にないこと、高液固比では液相の存在量が卓越することによって希釈の効果が表れる可能性<sup>2)</sup>、が示唆された。各ケースにおいて、ヘンリー型を仮定し<sup>1)</sup>それぞれのプロットを直線近似することで2つの脱着パラメーターを得た。具体的には表3に示すように、マイナス勾配から分配係数  $K_d$  (L/kg)、切片から脱着関与総量  $M_T$  (mg/kg) を得た。表-2,3 から、 $q$  の変化に対して  $K_d$  の変化は小さいことが確認され、吸着量と脱着時の分配係数の間には相関性がないことが示唆された。また、 $q$  の増加に伴って  $M_T$  は増加した。 $M_T$  は脱着可能な汚染物質の総量を表すため、吸着量が増加すればその値は増加すると考えられる。そのため、この結果は液固比バッチ試験による脱着関与総量の算出において一定の整合性を示していると考えられる。また、各ケースにおける  $q$  と  $M_T$  を比較すると、 $q$  に占める  $M_T$  の割合は5~15%程度であることが確認され、真砂土に吸着したヒ素はその大部分(85~95%程度)が不溶態として土粒子表面に固定化されたことが示唆された。

4. おわりに

本研究では模擬汚染土を作製して液固比バッチ試験を行うことで、ヒ素の溶出特性の評価を行った。その結果、1) 模擬汚染土において液固比バッチ試験を用いて脱着パラメーターが取得可能であること、2) 吸着量と脱着関与総量の間には正の相関関係があること、3) 吸着量と脱着時の分配係数の間には相関性が確認されないこと、4) 真砂土に吸着されたヒ素の大部分は不溶態として固定化されること、が示唆された。

また、既往の研究で確認されていた低(高)液固比において溶出量が整合性を欠くものとなる現象が、本試験で行った液固比バッチ試験でも確認された。液固比バッチ試験によって溶出挙動のモデル化を行うためには、脱着パラメーターの値に大きく影響を及ぼすと考えられるこの課題について、優先的に検討すべきだと考える。

参考文献

- 1) 肴倉, 伊藤. 第53回地盤工学研究発表会, 2018, pp.2167-2168
- 2) 伊藤ら. 第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2017, pp.289-294

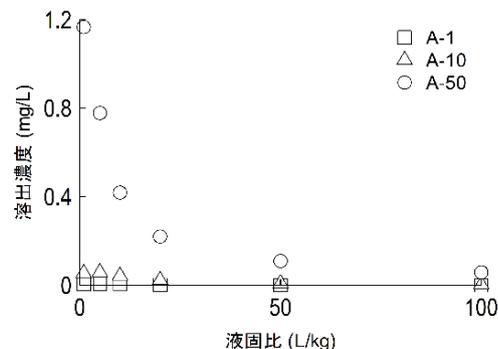


図-3 各液固比に対する平均溶出濃度

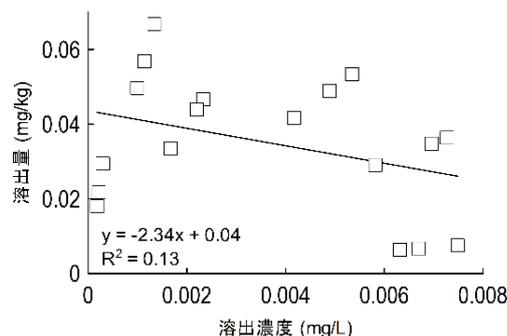


図-4 A-1 からの溶出量

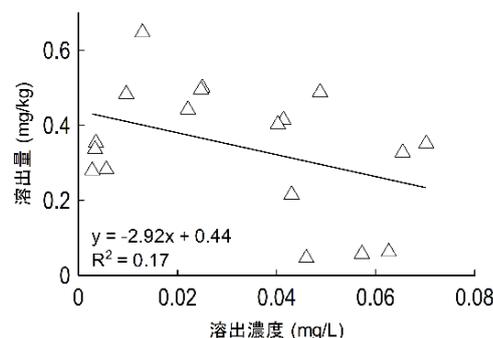


図-5 A-10 からの溶出量

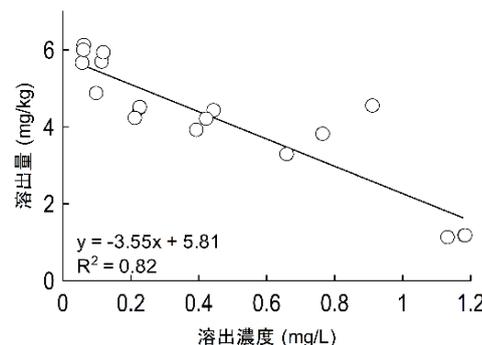


図-6 A-50 からの溶出量

表-3 脱着パラメーター

ケース名	A-1	A-10	A-50
分配係数 (L/kg)	2.34	2.92	3.55
脱着関与総量 (mg/kg)	0.04	0.44	5.81