

上向流カラム通水試験における試験条件の違いが溶出挙動に及ぼす影響

福岡大学 学生会員 竹尾美幸 松尾典映
 福岡大学 正会員 佐藤研一 藤川拓朗 古賀千佳嗣
 (独)国立環境研究所 正会員 肴倉宏史

1. はじめに 我が国において、平成3年環境庁告示第46号(環告46号)は、土壤環境基準への適合性を評価するための溶出試験方法である。環告46号は液固比10(L/kg)、6時間振とう、1回の溶出操作により、有害性の判定を行っている。しかし、実環境においては溶媒が土壌の間隙を通過し、溶出濃度を変化すると考えられる。例えば、溶媒と溶質が接触する初期に高濃度の溶出が起こることが多く、溶出挙動を問題とする試験法への関心が高まっている¹⁾。本研究で検討を行う上向流カラム通水試験は、環告46号では得ることができない溶出挙動を把握することが出来るものの、結果の再現性に課題があると言われている²⁾。そこで、本研究ではカラム通水試験結果に及ぼす影響因子を把握し、再現性の高いカラム試験法を提案することを目的としている。本報告では、津波堆積物を用いて、溶媒、飽和方法、供試体作製時の試料の含水比状態の違いが試験結果に及ぼす影響について報告する。

2. 実験概要

2-1 実験試料 実験試料に用いた津波堆積物の粒径加積曲線を図-1、物理・化学特性を表-1に示す。環告46号試験結果から、本試験試料は環境基準値以下であることが分かる。

2-2 実験方法 試料充填方法はISO/CEN規格³⁾に準拠し、表-2に示す試験方法で行っており、本研究においてはこれを標準法と定義した。試料を5層に分け、さらに各層3つのサブ層に分けてカラムに充填する。突固めは125gのランマーを高さ約20cmから各層3回落下させる。充填後、蒸留水をカラムの下端から飽和速度を約20mL/minで飽和させる。飽和終了後2日間静置し、通水速度は10~15mL/hとなるように通水を開始する。所定の測定時間(分画)ごとに浸出液を採取し、水量、EC、pHの測定を行った。その後、吸引濾過を行い、Cl⁻(塩化物イオン)及びF⁻(フッ化物イオン)はイオンクロマトグラフィー(ダイオネクス社製)を用い、As(ヒ素)はICPプラズマ発光分析装置(島津製作所製)を用いてそれぞれ定量した。

2-3 実験条件 図-2にカラム試験装置の概要を示す。採水タンク内は浸出液のpHに影響を与えない為に、予め窒素で満たしている。ペリスタポンプを用いて給水タンクから溶媒をカラム内に通水し採水容器で浸出液を採取する。今回、表-3に示す試験条件で検討を行う。表中に示す湿式とは自然含水比状態の試料(Case1, 2)、乾式とは1日室温で放置した風乾状態の試料(Case3, 4)を意味している。溶媒は蒸留水を基本とし、Case2のみ、蒸留水を脱気したものを用いた。脱気水は真空脱気法によって作製し、蒸留水と比較して飽和度を高めることを目的としている。Case4は、試料を充填後、飽和操作を行う直前にカラム内に1.25L/minのCO₂を約10分間通して通水を行っている。

3. 実験結果及び考察

3-1 溶媒の違いの影響 図-3に溶媒の違いが溶出挙動にもたらす影響について示す。いずれの条件においてもカラム試験における溶出濃度は、分画初期の溶出濃度が低く、次第に上昇してピークを迎えた後に、低下する傾向を示すことが分かる。Fは両ケースにおいて、分画初期では溶出が見られなかった。また、F、Asともに溶媒の違いによる影響は見られず類似した挙動を示していることが分かる。これは表-4に示すように飽和度や湿潤密度に溶媒による差が見られなかった為だと考えられる。飽和度に違いが見られなかった要因として、通水前に2日間静置したことで、飽和度が高められたのではないかと考えられる。このことは、2日間の静置は飽和度を高め、結果の再現性を高める重要なプロセスであると推察される。

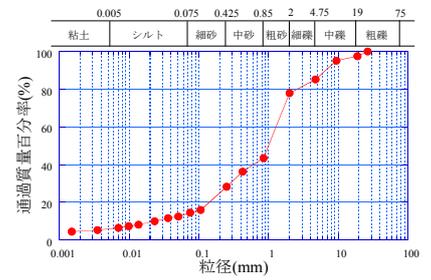


図-1 粒径加積曲線

表-1 物理・化学特性

最大乾燥密度 $\rho_{max}(g/cm^3)$	1.80
最適含水比 $w_{opt}(\%)$	15.6
土粒子の密度 $\rho_s(g/cm^3)$	2.73
細粒分含有率 $F_d(\%)$	21.8
均等係数 U_c	225
曲率係数 U_c'	4.7
電気伝導度 (mS/cm)	0.45
pH	9.88
環告46号試験結果	
F:フッ素(mg/L)	0.12
Cl:塩素(mg/L)	30
As:ヒ素(mg/L)	0.01

表-2 試験方法

標準法	
最大粒径	4.75mmアンダー(狭径カラム)
試料の状態	湿式
充填方法	高さ6cmを5層、サブ層を3回、125gランマーで試料高さ20cmから各層3回、上部の空間部は空ガラスビーズ
試料高さ	30cm±5cm、充填量を統一
プレフィルター	1.5µm~8µm
溶媒	蒸留水
飽和期間	2日間静置
流量	10~15mL/h、週3回以上確認
分画	時間区切り(24時間、48時間、72時間、96時間、7日、14日、21日、28日、35日)

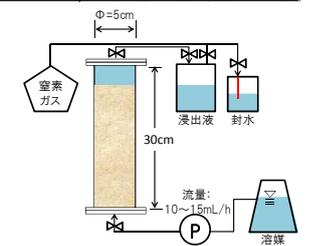


図-2 カラム回路図

表-3 試験条件

	Case1 (標準法)	Case2	Case3	Case4
試料状態	湿式	湿式	乾式	乾式
溶媒	蒸留水	脱気水	蒸留水	蒸留水
飽和方法	2日間静置	2日間静置	2日間静置	CO ₂ 置換+2日間静置
質量(g)	628.90	628.90	532.00	532.00
乾燥質量(g)	515.49	515.49	515.49	515.49
供試体高さ(cm)	26.20	26.10	23.30	24.60
含水比(%)	21.9	21.5	3.2	3.2

3-2 飽和方法の違いの影響 図-4 に飽和方法の違いが溶出挙動結果にもたらす影響について示す。CO₂ 置換によって溶媒を隙間に浸透し易くし、飽和度を高める効果について検討を行った。F⁻及びAs は乾式状態である Case3(2日間静置)及び Case4(2日間静置+CO₂置換)とほぼ同じ挙動を示している。以上から、飽和方法の違いは溶出挙動に影響を及ぼさないことが示唆された。CO₂置換によってCase4のpHは初期の段階から酸性側を表すと考えられるが、表-5に示すようにCase3と比較して違いが見られなかった。

3-3 供試体作製時の試料の含水比の違いの影響 図-5 に供試体作製時の試料の含水比の違いが溶出挙動に与える影響について示す。F⁻に関しては両ケースにおいて初期溶出は見られなかった。F⁻及びAsで共通して、図-6に示すようにピーク溶出濃度が生じる時間に違いが見られる。含水比の違いは供試体作製時の高さ及び乾燥密度の違いに繋がり、表-4に示すようにCase1(湿式)よりも、高い乾燥密度を示しているCase3(乾式)の方が大きい隙間を有し、高い透水性を示すと考えられる。その為、湿式よりも乾式の方が早くピークを生じると考えられ、Asについてはその傾向が示されている。しかし、F⁻はそのような傾向が示されておらず、湿式の方が乾式よりも早くピークを迎えている。このように、重金属類によってピークの分画が異なる要因として、F⁻の存在する領域及び溶媒への溶解度の違いが考えられる。pH及び酸化還元電位の関係からF⁻はAsと比較して、イオンとして存在する領域が広いことが挙げられる^{4),5)}。

このことからF⁻の乾式状態と湿式状態で存在形態が異なっており、溶出挙動に影響を及ぼし、Asの存在領域は狭いため、試料状態の違いが直接影響したと考えられる。また、本試験は図-3~5に示すように環告46号試験では得ることが出来ないピーク溶出濃度の取得及び、図-7に示すような累積溶出量の取得が可能である。本試験結果から、供試体作製時の試料の含水比の違いはピーク溶出濃度に影響を及ぼすことが示唆されたが、図-7から、累積溶出量には影響を及ぼさなかった。また、本試験では環告46号試験結果よりも上回る溶出濃度が確認された。

4. まとめ 本試験結果から得られた知見を、以下に示す。1)溶媒及び飽和方法の違いに関して、2日間の静置は、飽和度及び結果の再現性を高める重要なプロセスであることが考えられる。このことから、今後は、2日間の静置なしでの検討を行う必要がある。2)供試体作製時の含水比の違いは重金属によって異なるが、ピークの分画に違いが確認された。3)カラム試験は環告46号法では得ることが出来ない結果の取得が示唆された。以上より、実地盤に近い試験法であるカラム試験は詳細な評価の為に試験として用いることが望ましいと考えられる。その為、カラム試験法の基準化に向けて再現性の向上の検討を引き続き行っていく必要がある。

参考文献 1)六車ら:再生材・廃棄物における単一バッチ溶出試験(13号及び46号)と2段バッチ溶出試験の比較,香川県環境保健研究センター所報第3号, p175, 2004. 2)井野場ら:上向流カラム通水試験の室内精度評価とカラム内の移流拡散状況の観察,第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, p557, 2009. 3)上向流カラム通水試験方法(私案) URL:<http://jsmewm.or.jp/wastest-group/files/2012/12/6d3b7262f69a16b159ab505ade6305d8.pdf> 4)島田:自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質・フッ素,応用地質技術年報 No29, p14, 2009. 5)島田: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 No30, p42, 2011.

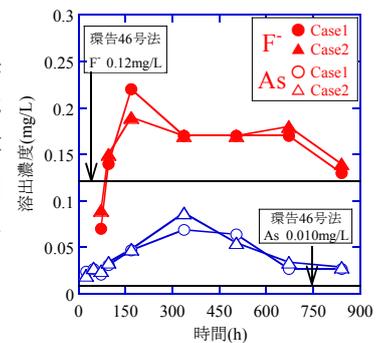


図-3 溶媒の違い (Case1 及び Case2)

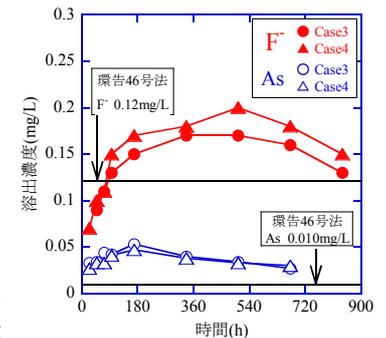


図-4 飽和方法の違い (Case3 及び Case4)

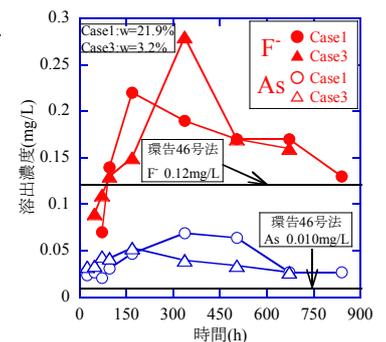


図-5 供試体作製時の含水比状態の違い (Case1 及び Case3)

表-4 飽和度・乾燥密度

	飽和度 Sr(%)	供試体作製時の乾燥密度 ρd(g/cm ³)
Case1	99.6	1.00
Case2	98.4	1.01
Case3	99.3	1.13
Case4	—	1.07

表-5 浸出液 pH 結果

分画	Case1	Case2	Case3	Case4
24h	6.83	6.92	7.43	7.36
48h	6.99	6.94	6.59	6.85
72h	6.42	6.67	5.94	6.74
96h	7.27	7.90	9.16	6.64
7d	5.87	6.77	9.33	7.25
14d	9.49	8.94	9.33	8.57
21d	7.99	7.23	9.38	8.90
28d	9.82	9.82	9.36	8.93
35d	9.69	9.80	9.32	8.86

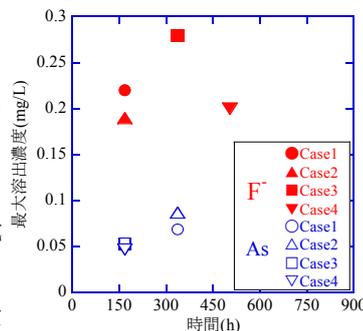


図-6 ピーク溶出濃度及び時間の関係

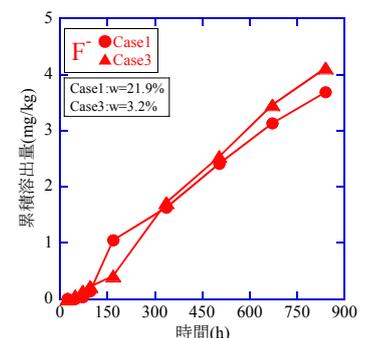


図-7 F 累積溶出量 (Case1 及び Case3)