

(21) 砂層による微量重金属元素の除去機構について

京都大学原子炉実験所 福井 正美

1 緒 言

河川底質や地下水の重金属汚染は土壌の吸着保持特性から容易に除去することが困難であり、これらを含む産業廃棄物の地中処分は安易に行われるべきではない。また、圃場土壌の重金属汚染もその大部分が工場廃水をかんがい用水とすることにより誘起されている現状から水質基準の遵守もしくは再検討が必要と考えられる。

重金属による土壌汚染に関する研究は従来多くなされているが、環境中を移動しやすい特に砂層での微量重金属の挙動を種々の影響因子をパラメーターとして、さらに直接的にその移行分布を観察して検討したものはない。このような研究は基礎的なものであるが、現象を忠実に把握することから地下水汚染機構の一部を明らかにするためおよび砂層ろ過のような水質浄化に関する知見をさらに累積するためにも有意義であると考えるのでここに報告する。

本研究では微量金属元素を対象とするため分析上の簡便さから種々の放射性同位元素をトレーサーとして混合し、これを模擬廃液として用いた。実験は主としてカラム法により行い、模擬廃液の流入量、脱離条件、重金属濃度および廃液 pH などをパラメーターとして砂層内における重金属元素の移行分布を観察することによりその吸着現象を検討した。

2 実験方法の概要

2-1 拡散物質

トレーサーとして用いた放射性核種は ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{109}Cd , ^{85}Sr , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{203}Hg , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ などであるが、陰イオン状のものとして一部 $^{35}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ も用いた。また、担体としては塩化物を主として使用した。

2-2 放射能測定法

上述した放射性核種のうち β 線のみを放出する ^{35}S は単一核種のトレーサー溶液として用い、液体シンチレーションカウンターにより液濃度の測定を行った。 γ 線を放出する他の核種を混合した模擬廃液および土砂試料濃度の測定には 585 cc Ge(Li) 検出器と 4000 チャンネル波高分析器を使用した。

2-3 実験装置

カラムは内径 2 cm、長さ 22 cm の塩化ビニール製パイプの下部に 200 メッシュのステンレス製金網を支持底としたものを用いた。溶液は微量定流量ポンプによりカラムの下部から導入させ、カラム上部からの流出液をフラクションコレクターにより分割、採取した。模擬廃液槽は 0.5 ℓ 、脱離液としても使用したコンディショニング用の水槽は 5 ℓ のポリエチレン製容器を用いた。

2-4 実験材料

カラムに充填する試料砂には主として豊浦砂を用いた。この砂の平均粒径は 32, 60, 115 および 150 メッシュの標準フルイを用いて測定した結果、0.223 mm であった。また、大阪層群の表層から 30 cm において採取した細砂（以下 KUR 砂と記す）をフルイ分けして 0.074~2 mm の範囲のものを用いた。これらの砂は使用前に水洗し、60℃で乾燥してから飽和水状態でカラムに充填した。このカラムは模擬廃液を通水する前に 1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ CaCl_2 溶液約 1 ℓ を用いてコンディショニングした。模擬廃液の流入量もしくは脱離液（通常はコンディショニング液と同じ）の量は 20 cm に充填した砂層の間隙水量（1 τ ）を基準とし、その倍数を通水した。そして 1 フラクションは 0.5 τ に設定した。

間隙水流速は $2.2 \times 10^{-1} \text{ cm/sec}$ 、室温は約 20℃でカラム実験を行った。

3 実験結果および考察

3-1 バッチ法による吸着特性の検討

カラム法による重金属元素の挙動に関する実験に先立ち、豊浦砂に対する被吸着能の大きさを、バッチ内溶液のpHをパラメーター（pH 2～11）として検討した。実験は希薄濃度の模擬廃液100 mlに砂1 gを添加し、7日間接触させた後、液濃度の変化率（ C/Co ）を測定した。その結果、2価イオン状元素の C/Co 値はpH<6では0.9～1.0であったが、pHが6～11では C/Co 値がpHの増加とともに小さくなる傾向を示した¹⁾。前者（pH<6）の現象が H^+ の吸着阻害作用であることは自明であるが、後者の場合は OH^- との加水化物が形成された後、それが砂に吸着されたものか単に沈殿物として溶液中から除去された現象かを判別することはできない。これについては後にカラム法により検討する。

3-2 有機溶媒抽出法による溶存形態の推定

有機溶媒および水を混合した時、無極性の溶存物質が有機相へ移行しやすい性質を利用し、水溶液中の溶存形態を推定した。有機溶媒としては CCl_4 およびMIBKを用いた。10 mlの模擬廃液を等量の有機溶媒と混合し、水溶液（pH≈2.8）中の濃度変化率（ C/Co ）を測定した結果、著しく変化したものは ^{110m}Ag のみであり、他の金属元素の C/Co 値は0.95～1.0であった。そこで、 ^{144}Ce 、 ^{137}Cs 、 ^{85}Sr 、 ^{60}Co および ^{65}Zn を混合した模擬廃液のpHを2～11と変化させ、さらに C/Co 値を測定した結果、特に ^{60}Co と ^{65}Zn の C/Co 値が6<pH<11においてpHは増加とともに減少する傾向を示した¹⁾。このことから、3-1に述べたバッチ実験に用いた模擬廃液中の金属元素のうち、2価イオン状と考えられている元素の一部は加水化物として非イオン状態であることが推定された。以下ではこれらを便宜上2価イオン状元素と記す。

3-3 金属元素濃度が吸着分布に及ぼす影響

はじめに、10核種（ ^{85}Sr 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{109}Cd 、 ^{65}Zn 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{106}Ru および ^{203}Hg ）をトレーサーとして混合した1 $\mu eq/ml$ $CaCl_2$ 溶液に担体を添加し、模擬廃液中におけるそれぞれの元素濃度が 10^{-3} 、 10^{-2} および 10^{-1} $\mu eq/ml$ となるように調整した3種類の濃度液を1 τ だけ流入させた条件で吸着分布を求めた。図-1にはこの場合のCdについてのみその分布を掲げる。実験結果によれば、2価イオン状元素の吸着分布形状は類似しており、易動性の順位は $Mn > Co > Cd > Zn$ となった。また濃度の影響はそれが高くなるにつれて移行する分布も速くなるが、その傾向は 10^{-2} $\mu eq/ml$ 以上の場合について大きくなっている。一般に等温吸着線がヘンリー型（ $Q = KC$ ）であれば図-1に示した縦軸の相対的吸着量は $\{K + p / (1 - p) \tau\} \cdot C/Co$ となる。そこで、 K が濃度に依らず一定であれば C/Co も流入量が同じであることから理論的には同じ値をとるため相対的吸着濃度も同じ分布を示さなければならない。しかるに、図-1では前述したような濃度依存性がみられることから、逆に $Q = KC$ を仮定した場合には K 値が濃度依存性を有することになる。そして豊浦砂については、主として溶存する1 $\mu eq/ml$ の Ca^{2+} 共存下で、流入する重金属元素の総濃度が約0.1 $\mu eq/ml$ 以下であれば K 値の濃度依存性の小さいことが明らかにされた。

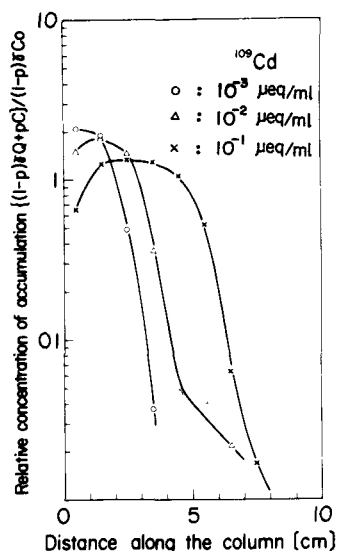


図-1 砂層内吸着濃度分布に及ぼす濃度の影響

3-4 流入液量の増加に伴う吸着分布の変化

砂層に模擬廃液が流入する場合、流入量の増加に伴う吸着分布の変化を検討するために、担体を添加していない前項に示した10核種を混合した模擬廃液（Ca濃度；1 $\mu eq/ml$ 、その他の総金属元素濃度 $\leq 2.5 \times 10^{-8}$ $\mu eq/ml$ ）を1、2および4 τ だけ流入させた。この場合もMnとZnについてのみその吸着分布の結果を図-2に掲げる。実験結果によればMnの流入端近辺における吸着量は流入量の増加とともに一定値に漸近し、固、液相における平衡が比較的早く達成される傾向がみられるのに対し、

Co, CdおよびZnの場合は流入量の増加は分布フロントの進行としてではなく、主に流入端近辺における吸着量の増加として現われた。また、分散の効果は少ないが²⁾、分布の形状ではプラトー部とフロント部が明瞭に区別できない。そして、流入端における吸着濃度が漸次増加することから固、液相間における濃度平衡が瞬間的に達成

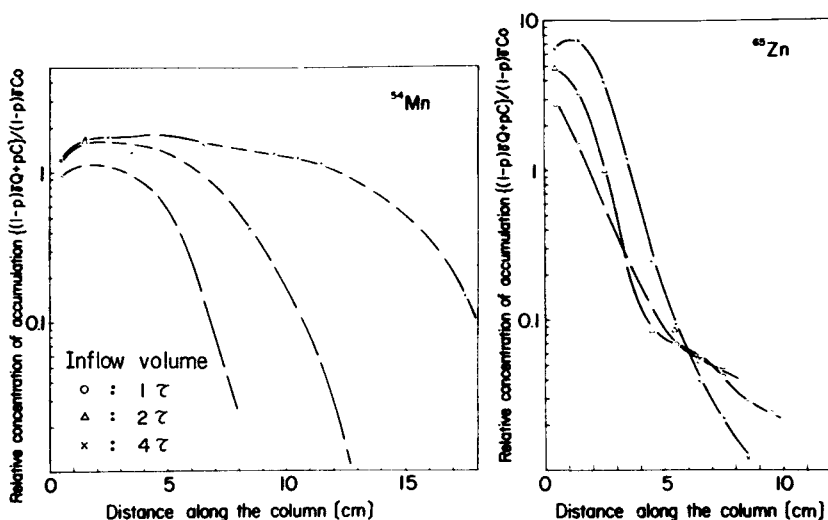


図-2 流入量に伴う濃度分布の変化

されていないことは明らかであり、厳密な吸着モデルを適用することを試みる場合は動的な速度論を用いる必要があることを示している。

3-5 脱離による再吸着分布形状の検討

3-3~4では模擬廃液を連続的に流入させたが、重金属元素の砂層内における易動性をより明瞭に観察するために、一旦吸着させた分布帯を1μeq/ml CaCl₂溶液により脱離させ、再分布した吸着分布帯を求めた。その結果をCoとZnにつき図-3に掲げる。流入条件はつぎのとおりである。

- (1) 模擬廃液1τ (○印)
- (2) 模擬廃液1τ後、
脱離液1τ (⊙印)
- (3) 模擬廃液1τ後、
脱離液3τ (⊖印)
- (4) (2)の手順を2回続けたもの (●印)

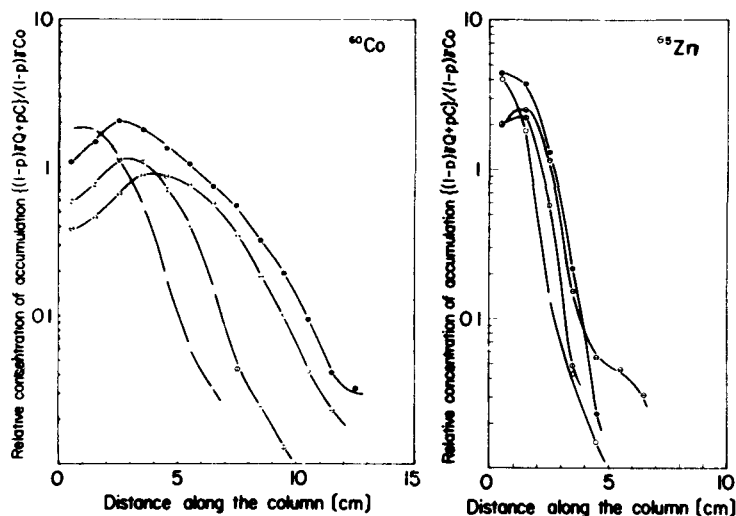
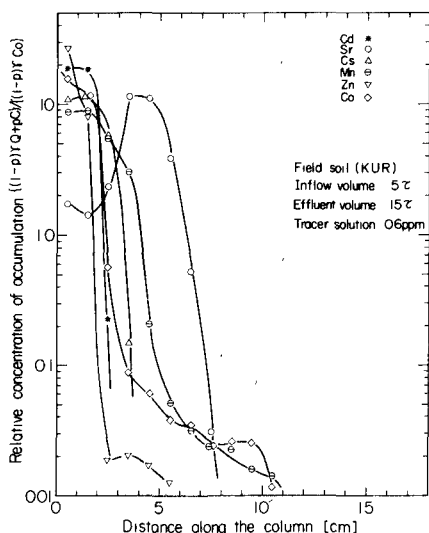


図-3 1μeq/ml CaCl₂を脱離液とした再吸着濃度分布

実験結果によれば、2価イオン状元素については脱離液量が多いほど流入端近辺での吸着量が少なくなり、フロント部は流下方向へ移動する現象はみられたが、この傾向はMn>Co>Cd>Znの順位であり、これは水酸化物を形成しやすい順序³⁾と逆になっている。この現象は3-1~2に述べた溶存形態(OH⁻との加水化物の生成)とも関連していると考えられるが、この場合も吸着現象のモデル化を厳密に実行しようとするれば、吸着および脱離の両過程における等温吸着線、すなわち吸着ヒステリシスを考慮すべきことを示唆している。

図-4にはKUR砂に対してSr, Mn, Co, Cd, ZnおよびCsを地下水中に混合した模擬廃液(各濃度を0.6, 6および60ppmと調整したもの)5τを流入させ、地下水を脱離液として15τ流入させた場合の再吸着分布を掲げる。これによれば分布フロントが砂層内に残存している0.6および6ppmの原液に対する吸着



分布では 2 価イオン状元素の易動性の順位が $Sr > Mn > Co > Cd > Zn$ となっており、豊浦砂に対する場合と類似していることが判る。これに対して原液濃度を 60 ppm とした場合の吸着分布の特徴は、各元素 (Cs を除く) の易動性が非常に大きくなり、流入端近辺において脱離され難い成分と易動性成分が分離されることである。そして前述した希薄濃度の原液に対する易動性の順位とも異なっている。これは溶液中の重金属元素濃度とその難溶性化合物の溶解度などが溶液の pH と複雑に関連した結果と考えられる。このような高濃度場における挙動も興味深いものであるが、ここではその易動性が大きく変化する濃度のレベルを示すことにとどめる。

3-6 pH をパラメーターにした吸着分布

鉱山廃水による地下水の汚染を想定した場合、重金属元素の挙動は H^+ により大きな影響を受けることが考えられる。そこで再び豊浦砂と希薄濃度の模擬廃液 (Sr, Co, Zn, Mn, Cs, Ce, Ru, および Zr の 8 核種を混合したもの) とを用い、pH を約 3.4 および 6 に調整したものを 10τ 流入させて吸着分布を観測した。その結果を図-5 に掲げる。この結果からつぎのような傾向がみられる。

- (1) Sr, Mn, Co, Zn などの 2 価イオン状元素は pH 3 の場合、相対的吸着濃度が 0.4 ~ 1 の範囲内ではほぼ様な分布を示しており、 H^+ 共存下の低い吸着濃度で平衡が達成されている。pH が 4 になれば吸着濃度はフロントまでは 1 以上と高くなり、Zn, Co のフロントが砂層内に現われている。そして流入端から 5 cm までではなお H^+ の吸着阻害⁴⁾ と考えられる吸着濃度の低下現象がみられる。

pH が 6 の場合、 H^+ の阻害作用がなくなり流入端近辺における吸着濃度は高くなるが、特に Zn の場合にその傾向が強い。Co も同様の傾向を示すが、フロント側の低濃度成分吸着帯の移動が大きい。上述した実験に際して流出液濃度を測定することにより得られた破過曲線では、2 価イオン状元素の pH 別の挙動も図-5 の吸着分布から類推されるものは多いが、pH 3 での流出液濃度が流入液濃度よりも高くなる現象および pH が高くなった場合の Co の立ち上り点が早い現象なども観察された。

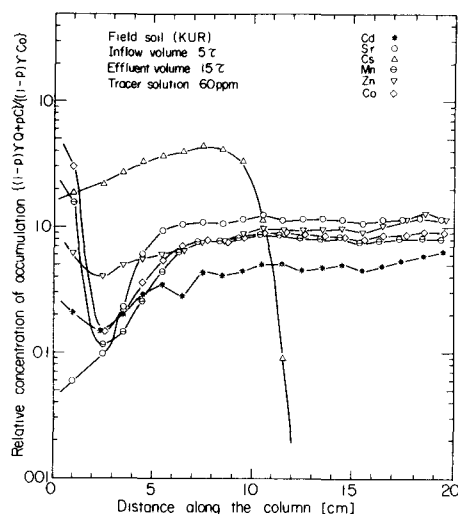
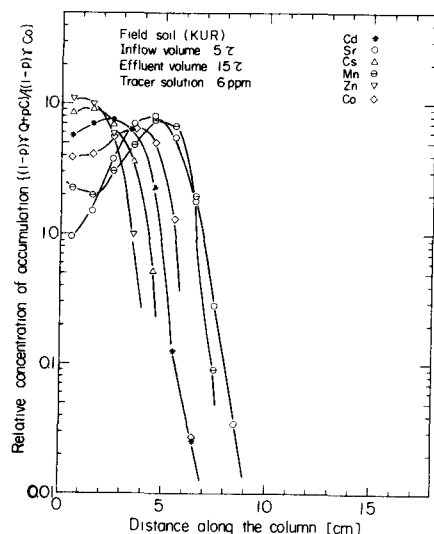
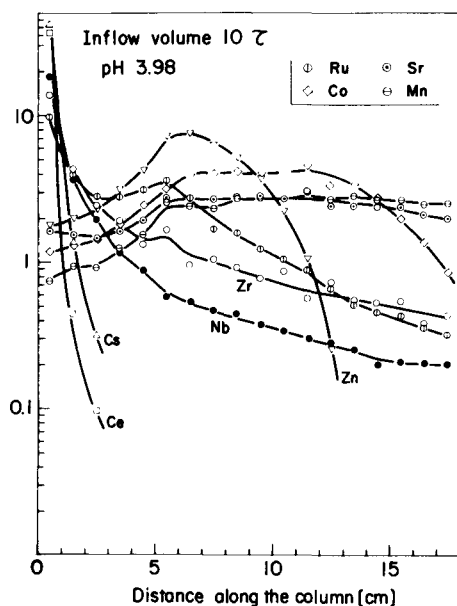
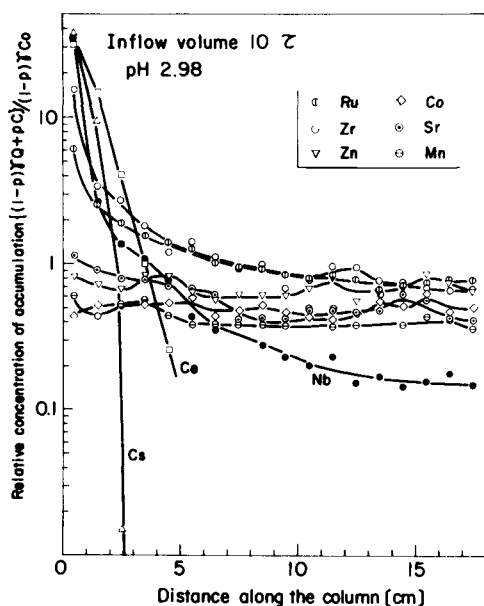
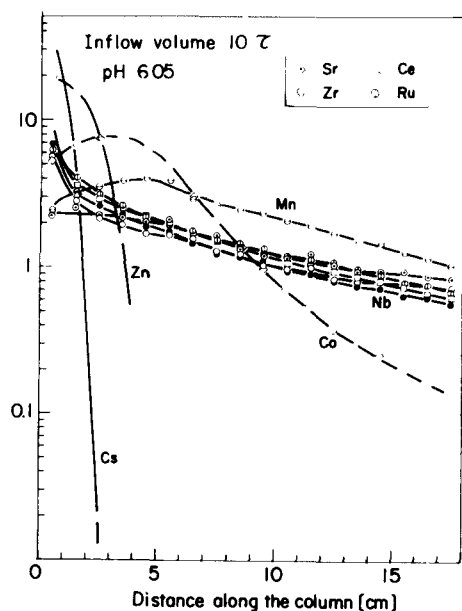


図-4 野外試料砂を用いた重金属元素の再吸着分布



(2) 多価イオン状元素については前述した2価イオン状元素とその挙動が著しく異なることが明らかである。全般的な傾向としては pH が低くなれば流入端近辺における吸着濃度が高く、pH が高くなればそれが低くなる。pH が低い場合、多価イオン状元素がイオン化しているとともに、それらが H^+ に打ち勝つイオン交換吸着能を有しているためと考えられる。そして吸着濃度は単調減少的な分布となっているが、破過曲線の特徴はこれらの立ち上り点の早いことおよび流出液濃度 (C/C_0) が 0.2 ~ 0.3 でプラトー状となることである。この現象から吸着反応が非可逆的であるとともに一部、間隙水と同速度の流速で移行する成分も溶存することが推定される。



以上の結果から多くの金属元素の挙動が pH により大きな影響を受けることは認められたが、特に pH 3 付近での2価イオン状元素の易動性の変化が大きいこと

とおよび深層地下水では高 pH の水質が存在することも考慮し、pH を 2, 3, 4, 6, 8 および 11 調整した模擬廃液を用いて砂層の吸着分布を求めた。その結果、分布フロントの移動は pH 2 ~ 4 の範囲において最も著しいこと、pH が 11 まで大きくなるにつれてフロントの移動が遅くなる（流入端近辺の吸着濃度が高くなる）ことおよび低 pH ではフロントの後部に一定濃度流入形状であるにもかかわらず吸着濃度のピークが現われることなどが明らかにされた。また、pH が 11 と高くなった場合、低濃度成分吸着分布帯の流下方向への移動が大きくなることも観察された。以上の現象は、2価イオン状元素が pH の増加とともに OH^- と難溶性化合物を形成し、これが砂粒子表面に固定されるものと解釈される。したがって、pH が中性の領域ではイオン交換吸着のみではなく、難溶性化合物の生成とその物理的もしくは化学的吸着も無視できない砂層による

図-5 pH をパラメーターとした重金属元素類の吸着濃度分布

除去機構であると考えられる。

3-7 砂層への物理、化学的吸着に関する検討

砂層内の土粒子表面上での難溶性化合物の生成反応を検討するために、 OH^- のかわりに $^{35}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ をトレーサーとしてカラム実験（充填材料：豊浦砂、砂層厚：20cm）を行った。その結果を図-6に掲げる。これらは砂層をコンディショニングしたあと、いづれもトレーサー溶液（ CaCl_2 1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ 溶液中に ^{35}S を添加した液）5 τ を流入させたのち、Run 1は蒸留水で脱離させた場合、Run 2は1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ CaCl_2 溶液で脱離させた場合である。Run 3はトレーサー溶液中に担体として Na_2SO_4 を0.1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ となるように添加したものを同量だけ流入させ、1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ CaCl_2 溶液で流出させたものである。Run 2およびRun 3の結果では、 SO_4^{2-} の破過曲線が外見上 Sr にみられるような陽イオン交換反応に基づき流出されるものと類似している⁵⁾が、Run 1のように砂層に吸着されている SO_4^{2-} が蒸留水により容易に、かつ流入させた原液濃度 (C_0) 以上に流出される現象から、この吸着機構が CaSO_4 の砂粒子表面上での生成反応であることが明らかにされた。このことから、前述した OH^- によっても同様の反応機構による吸着現象が生ずることは十分に想定できる。

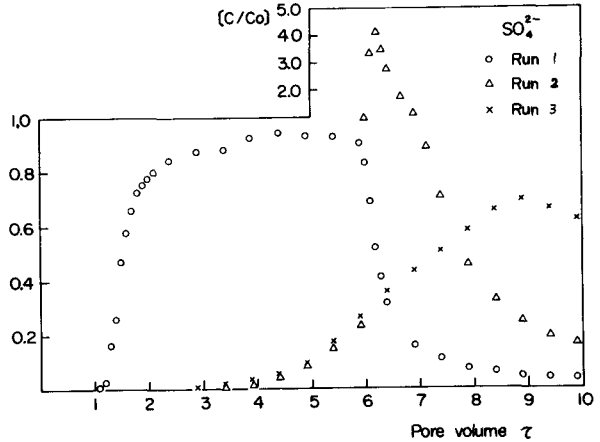


図-6 陰イオン SO_4^{2-} の流出曲線

脱離液に蒸留水を用いてその吸着機構を検討した他の例として、Cs によるカラム実験の結果をつぎに述べる。豊浦砂を1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ CaCl_2 溶液でコンディショニングしてからCsのみのトレーサー溶液（ CaCl_2 0.9 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ 、 CsCl 0.1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ ）50 τ を連続に流入させ、流出液濃度が流入液濃度とほぼ等しくなることを確認した2本のカラムを、一方は1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ CaCl_2 液を用い、他方は蒸留水を用いて脱離させた場合の流出濃度曲線を求めた。その結果、前者による流出量は後者の場合よりも多く、その差はイオン交換吸着機構に基づく流出量であることが明らかになった。また、蒸留水により脱離される流出速度が遅く、その量が脱離前に砂層の間隙中に存在した量よりも多い⁶⁾ことから、土粒子内からの物理的な拡散による吸着機構に基づく量も無視できないことが明らかにされた。これらのことからCsイオンの吸着機構がCaイオンとのイオン交換吸着と粒子細孔内への拡散に基づく物理的な内部吸着⁷⁾との2つの現象⁸⁾から成立していることが明らかである。

以上はいくまで砂層内での重金属元素の挙動をいくつかの因子をパラメーターとして理想的な室内条件下で検討したものであり、複雑な自然環境条件を考慮すれば、今後は事例の累積により汚染機構の認識をさらに深める必要がある。

参 考 文 献

- 1) 福井正美, 桂山幸典: 保健物理, 13, pp. 93~101. (1978).
- 2) FUKUI.M. and K.Katsurayama: Health Physics, Vol. 28, pp. 717~725, (1975).
- 3) 飯村康二: 「近代農業における土壌肥料の研究」, p.47, 養賢堂, 東京, (1973).
- 4) 福井正美, 桂山幸典: 保健物理, 11, pp.275~283. (1976).
- 5) 福井正美, 桂山幸典: 保健物理, 11, pp.193~199. (1976).
- 6) 福井正美, 桂山幸典: 土木学会論文報告集, 第254号, pp.37~48, (1976).
- 7) FUKUI.M. and K.Katsuraya: Proc. of IVth International Radiation protection Association, Held in Paris, pp.637~640, (Apr.1977).
- 8) FUKUI.M.: Health Physics, in press, (1978).