

表層地盤における砒素の地下浸透抑制効果の検討

川江 萌々香^{1#}, 西原 靖貴^{2#}, Lincoln G. Waweru³, 乾 徹^{4*}, 勝見 武⁴

¹ 福井県立藤島高校, ² 大阪府立茨木高校, ³ 京都大学大学院地球環境学舎, ⁴ 京都大学大学院地球環境学舎

要旨

自然由来の砒素を含む土や岩石の利用や保管に際して、表層地盤や吸着効果を有する鉱物材料による砒素の吸着特性を適切に評価することは、地下水中の汚染状況の推定や、地下水汚染の対策・管理において重要な要素である。本研究ではバッチ試験とカラム浸透試験により、浸透水のpH、無機砒物系吸着材の添加、汚染水との接触時間がまさ土による砒素の吸着特性に及ぼす影響を評価した。バッチ試験においては、溶液をpH9.0から水酸化物イオン濃度を50倍(pH10.7)にすると砒酸イオンの吸着が阻害され吸着量が約50%に低下した。吸着材を土に質量比5%添加したところ、カラム浸透試験においては供試体の間隙体積の50倍の通水量に達するまで砒素の移動が抑制された。一方で、バッチ吸着試験においては、砒素の平衡濃度が低く、接触時間が1時間程度と短い場合は吸着材添加の効果がほとんど確認できず、接触時間を48時間とした場合に顕著な吸着材の効果が表れることを確認した。以上の結果より、吸着材の添加量や吸着層の厚さを適切に調節することで、五価の砒素の溶出による地下水汚染を低減できる可能性が示唆された。

重要語句：砒素，吸着，土，吸着材，pH

序論

地層には、濃度の大小はあるが自然的原因で砒素が含まれている。例えば、岩石中には黄鉄鉱（パイライト）をはじめとする硫化砒物中に硫砒鉄鉱（FeAsS）などとして数万mg/kgの濃度で砒素が含まれている場合がある⁽¹⁾。また海成堆積層中には酸・水酸化鉄，粘土，有機物等に吸着されて砒素が存在する。このような砒素含有量が比較的高い地層において、トンネル掘削のような大規模な掘削工事を実施する場合、掘削された砒素を含む大量の岩石や土砂への適切な対応が必要となる。仮に管理しない状態で保管や利用を行うと、人の健康へのリスクが懸念される。想定されるリスクとしては、砒素を含む土砂や粉塵を直接摂取することや、岩石や土砂への雨水浸透に伴って溶出した砒素が地下水へ侵入し、その地下水を摂取することが挙げられる。

一方で、大量の掘削物を搬出し、処分場等に埋立処分することは困難であることから、掘削された岩石や土砂の適切な管理をしつつ現場周辺で建設資材として利用することが望ましい。その工法の一つとして、図1に示すように盛土構造物のコア材料として有害物質を含む岩石や土を利用しつつ、雨水の浸透を抑制し、有害物質を含む土が流出、飛散しないように覆土で覆う手法が挙げられる。このときの地下水汚染状況を予測する際、地下水面に到達するまでの表層地盤（不飽和層）における砒素の移行特性が地下水への有害物質の浸入量を左右するため、表層地盤中における砒素の移行特性、特に吸着特性を評価することが重要である。一方、近年では有害物質を含む岩石や土の層の下部に有害物質の吸着作用を有する鉱物等を混合した吸着層を設置して、有害物質の移動を制御する工法が採用されている⁽²⁾。しかし土に対する有害物質の吸着量は、浸透する水の化学組成、温度、接触時間などに大きく依存することが知られており、表層地盤や吸着層における砒素の吸着特性の評価においてもこれらの要因を考慮する必要がある。

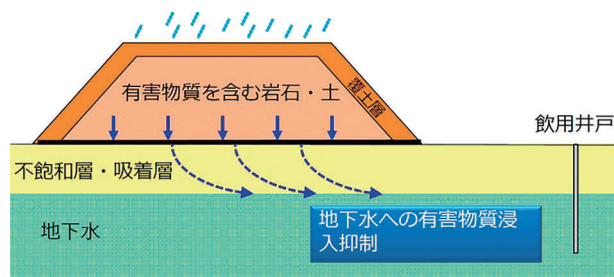


図1. 盛土構造物中への掘削岩石・土砂の封じ込め概念図

本研究では、山岳地帯の表層地盤として代表的なまさ土の砒素（As(V)）の吸着特性を室内試験によって評価するとともに、吸着性に及ぼす浸透水のpH、吸着材の添加、接触時間の影響を様々な条件下で試験を行うことにより検討した。なお吸着試験は、一般的なバッチ試験と実際の現場における水と地盤との接触条件を模擬したカラム浸透試験により評価を行っている。

#川江萌々香と西原靖貴は貢献度の等しい筆頭著者である。

*内容に関する連絡先

inui.toru.3v@kyoto-u.ac.jp

試料と方法

1) 使用材料

砒酸水素二ナトリウム七水和物塩 (Na₂HAsO₄・7H₂O) を五価の砒素(砒酸)として使用した。表層地盤材料として使用したまさ土は花崗岩が風化して生成され、西日本の山岳地域の表層地盤に広く分布している。実験には市販のまさ土の2 mmふるい通過分を使用した。まさ土の基本物性を表1、粒径加積曲線を図2に示す。さらに、まさ土に砒素の吸着・不溶化効果が確認されているCa/Mg複合材を乾燥質量比で5%添加したものを吸着層材料として作成した⁽³⁾。Ca/Mg複合材は細孔構造を形成して比表面積が大きくなるよう、組成、粉末度を調整した天然鉱物を原料とし、焼成することで生成される粉体状の不溶化材である。主成分はCaCO₃、MgCO₃、MgO、FeSO₄で、自然含水比は1%未満、かさ比重が約0.9 g/cm³である⁽³⁾。

表 1. 使用したまさ土の基本物性

項目	単位	値
土粒子密度	g/cm ³	2.70
最大乾燥密度*	g/cm ³	1.97
最適含水比*	%	10.1
陽イオン交換容量	cmol/kg	9.3
pH	—	9.5

*JIS A 1210 : A-a法による試験結果

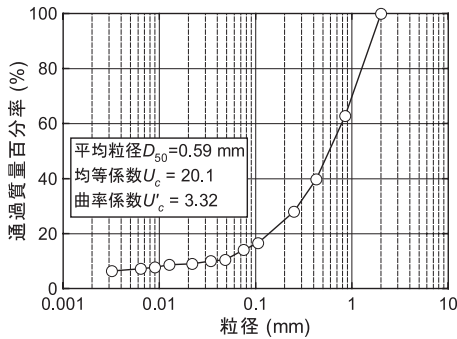


図2. まさ土の粒径加積曲線

2) バッチ吸着試験

砒酸水素二ナトリウム七水和物塩を溶質、蒸留水を溶媒として所定の砒素濃度の溶液を作成した。その溶液の初期pHが9.0であったが、10 mmol/LのNaOH水溶液を用いてpH10.7の溶液も作成した。次に風乾した土試料を10.0 gと溶液100 mLをポリエチレン製容器に入れ、1時間または48時間、水平振とう装置を用いて毎分150回の振とうを与えて混合した。バッチ吸着試験の実験ケースを表2に示す。

振とう終了後、静置して土試料を沈殿させ、溶液のpHと温度を計測した。その後、上澄み液を対象に遠心分離による固液分離、ならびに孔径0.45 μmのシリンジフィ

ルタを用いたろ過処理を実施し、検液とした。検液の砒素濃度を原子吸光光度計(島津製作所製AA-6800)で測定した。単位質量の土による砒素吸着量 S (mg/kg) を、土試料量 (10.0 g)、溶液量 (100 mL)、Asの初期濃度 C_0 (mg/L)、実験後のAs濃度 C_e (mg/L) を用いて、式 (1) で求めた。

$$S = (C_0 - C_e) \times 100/10.0 \tag{1}$$

また、 S (mg/kg) と平衡濃度 C_e (mg/L) の関係を吸着等温線にプロットし、以下の式 (2) に示すFreundlichの吸着等温式の吸着係数 K_F 、 n を求めた。

$$S = K_F C_e^{1/n} \tag{2}$$

表 2. バッチ吸着試験の実験ケース

土試料	砒素初期濃度(mg/L)	初期 pH	接触時間(hour)
まさ土	0.1	9.0 10.7	1
	0.2		
	0.5		
	1.0		
まさ土+吸着材	0.1	9.0	1
	1.0		48
	5.0		
	10.0		

3) カラム浸透試験

バッチ試験で使用したまさ土、およびまさ土と吸着材の混合物の含水比を約10%に調整し、高さ3 cm、直径10 cmのカラムに締固め度95%となるように締め固めて成型した。作成した供試体の物理特性を表3に示す。

表 3. カラム浸透試験供試体の物理特性

土試料	乾燥密度 (Mg/m ³)	含水比 (%)	間隙比
まさ土	1.72	10.6	0.55
まさ土+吸着材	1.72	9.5	0.55

次に、カラム浸透試験装置に供試体をセットし、約25 cm³/hourの定流量・飽和上向流となるような動水勾配を作用させた。これは、溶液が3.5時間で供試体の1間隙体積相当の量で流れる流量となる。なお、実環境においては不飽和重力流(下向流)が生じるが、本研究においては主に吸着材の添加の効果および間隙水の浸透する条件での吸着能を評価するため、局所流れが生じにくい飽和上向流の条件で試験を実施した。通水溶液の砒酸濃度は1 mg/Lとした。排出水は定期的に採取し、孔径0.45 μmのシリンジフィルタを用いたろ過処理を実施し、砒素濃度、pH等を測定した。図3にカラム浸透試験の実施状況を示す。



図3. カラム浸透試験の実施状況

結果と考察

1) バッチ吸着試験

図4にまさ土試料を対象に実施した初期pHが異なるケースの吸着等温線を示す。なお、図中には実験結果から最小二乗法を用いて同定したFreundlichの吸着等温式を示す。溶液の初期pHが高いと砒素の吸着量が低減し、吸着係数 K_F 、 n も小さい値を示した。具体的には、同じ C_e に対して初期pH9.0とOH⁻イオン濃度が50倍高い初期pH10.7のケースでは、実験後のpHがそれぞれ7.86～8.11、8.85～9.03となり、後者の吸着量が約50%低下した。これは、初期pH10.7のケースでは溶液中のOH⁻イオンの吸着によるpH低下が顕著であり、同じ陰イオンである砒酸の吸着を阻害したと考えられる。このことから、砒素を含む岩石や土砂がアルカリ性の場合や、これらの強度改善のためにセメント安定処理を行うような場合、間隙水のpHが高くなり、砒素の吸着性が低下すると考えられる。

図5に接触時間を1時間とした条件における吸着材添加の有無による吸着等温線を示す。吸着材の添加量は質量比5%であるにも関わらず吸着係数は吸着材の添加により増加している。しかし、As平衡濃度が低く、接触時間が短い場合は吸着材の添加の効果はわずかである。

図6にまさ土+吸着材試料と対象に接触時間を变化させた場合の吸着等温線を示す。接触時間を48時間とした場合に、吸着量が約5倍に増加した。このことは、使用した吸着材による砒酸の吸着反応は即時的に生じるのではなく、Caの溶解反応等を伴い時間経過ともに吸着性が上昇すること⁽³⁾に起因すると考えられる。よって、吸着層と浸透水の接触時間は重要な要因であり、降雨強度、浸透速度が大きくなる場合は吸着性が低下すると考えられる。

2) カラム浸透試験

図7に表3に示す2つの供試体について、累積通水量（供試体の間隙体積比で表記）と砒素濃度の関係を示す。また、図8には、累積通水量と砒素濃度から算出した単位質量あたりの供試体への砒素吸着量の関係を示す。通水量は間隙体積の60～70倍程度であるが、2つの試料の

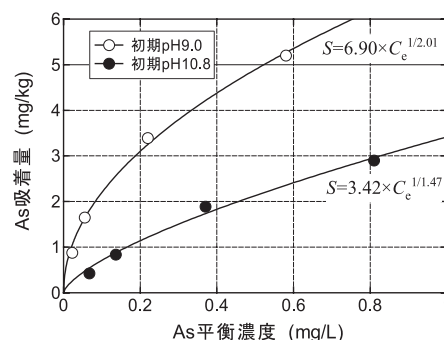


図4. 初期pHによる吸着量の変化（まさ土）

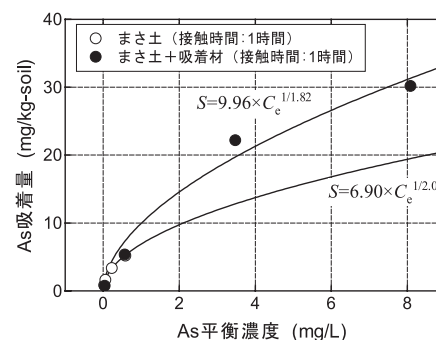


図5. 吸着材の添加による吸着量の変化

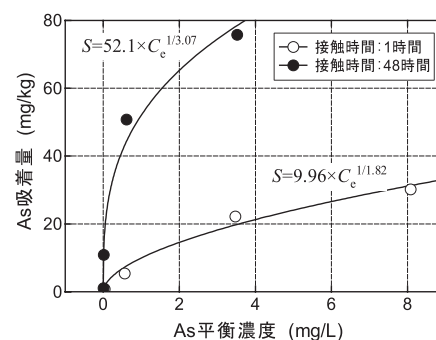


図6. 接触時間による吸着量の変化（まさ土+吸着材）

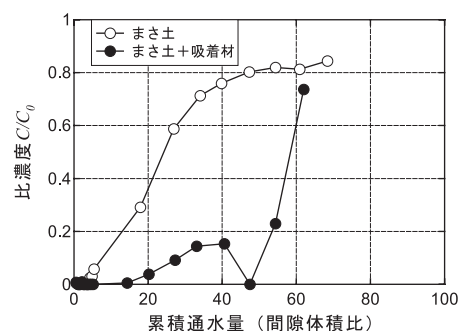


図7. カラム浸透試験における累積通水量－砒素濃度の関係

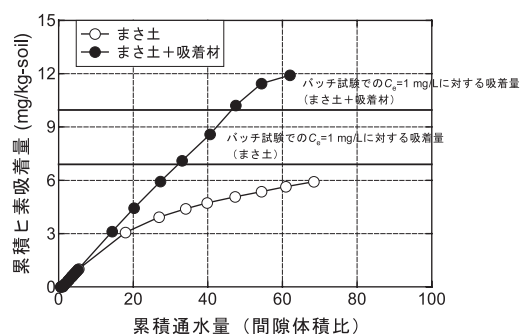


図8. カラム浸透試験における累積通水量－累積砒素吸着量の関係

砒素の吸着量と砒素濃度の関係を比較すると、Ca/Mg吸着材を添加したものがまさ土だけの供試体と比較して、砒素の吸着量が約2倍になっており、累積通水量が50間隙体積に達するまでは砒素濃度が抑制されていることがわかる。カラム浸透試験での試料と溶液の接触時間が約3.5時間であるのに対し、バッチ試験は1時間であるが、まさ土試料においてはカラム試験における吸着量はバッチ試験における吸着量に漸近しており、バッチ吸着試験よりもわずかに低い吸着量となっている。これは、まさ土への吸着は物理吸着が支配的であることから、時間依存性が小さく、カラム浸透試験においては、供試体と水の接触がバッチ試験と比較して制限されたことによると考えられる。一方、吸着材を添加した場合は、カラム試験結果を上回る吸着量となっているが、これは先述したように、接触時間が長いことによる吸着促進効果があるためであると考えられる。

結論

本研究では、自然由来の砒素を含む土や岩石の利用や保管に際して地下水中の有害物質濃度を評価する上で重要となる、表層地盤や吸着効果を有する鉱物材料による砒素の吸着特性を評価することを目的として、まさ土の砒酸(As(V))の吸着特性を室内試験によって評価するとともに、吸着性に及ぼす浸透水のpH、吸着材の添加、接触時間の影響を検討した。実験結果より、今回用いた表層地盤や吸着材と添加した吸着層の基本的な性質として、pHが高い環境下では砒酸の吸着が阻害されること、十分な接触時間が必要であることが分かった。また、バッチ試験とカラム浸透試験の結果の比較から、実際の現場での吸着特性を把握するには、浸透水と吸着が期待できる層の接触時間の評価が肝要であり、水との接触条件が実現場に近いかラム浸透試験が適しているといえる。

謝辞

本研究はJSTグローバルサイエンスキャンパス事業「科学体系と創造性がクロスする知的卓越人材育成プログラム(京都大学・平成26年度～29年度)」の支援を受けて実施した。実験の実施および本論文の執筆にあたっては、京都大学大学院地球環境学舎修士課程 堀睦氏、同大学院工学研究科修士課程 辰巳鴻介氏に多大なご協力をいただいた。記して謝意を表する。

参考文献

1. Okumura, K., Sakurai, K., Nakamura, N., & Y. Morimoto.

Environmental impacts of naturally-occurring heavy metals and countermeasures. *Journal of Geology*, Vol.116, No.6: pp. 892–905. (2007).

2. Tabelin, C. B., Igarashi, T., Arima, T., & D. Sato. Characterization and evaluation of arsenic and boron adsorption onto geologic materials, and their application in the disposal of excavated altered rock. *Geoderma*, Vol.213: pp. 163–172. (2014).
3. Bobea, J., Kikuchi, S., Kuninishi, K., Yamashita, S., Katsumi, T. & T. Inui. Performance of immobilization materials against lead and arsenic contaminated soils. 第10回地盤改良シンポジウム論文集, 日本材料学会, pp.129–134. (2012).

Evaluating arsenate sorption capacity of surface soil for groundwater contamination control

MOMOKA KAWAE^{1#}, YASUTAKA NISHIHARA^{2#}, LINCOLN G. WAWERU³, TORU INUI^{3*} & TAKESHI KATSUMI³

¹Fukui Fujishima High School, ²Osaka Ibaraki High School,

³Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Abstract

When soil and rocks excavated from huge construction project contains non-anthropogenic toxic heavy metals and metalloids, such as arsenic and lead, groundwater contamination due to leaching of these toxic substances should be carefully considered. To evaluate the groundwater contamination risk appropriately, the sorption characteristics of these toxic substances in the surface unsaturated zone is a key issue. This manuscript addresses the results of batch tests and column percolation tests on the arsenate sorption characteristics of decomposed granite soil. The main focus was on the effects of leachate pH, use of an immobilizing agent to enhance arsenate sorption, and contact time on the sorption behavior. Batch sorption test results indicate that the arsenate sorption capacity under a pH of 10.7 is decreased by 50% compared with a pH of 9.0 because of the competitive sorption of hydroxide ions. The addition of 5% calcium-magnesium composite agent to the soil definitively enhances the arsenate sorption in the column percolation tests in which a certain contact period with soil and permeant is maintained. This result is supported by the batch sorption test result wherein the sorption capacity after 48 hours of contact time is five times greater than that at 1 hour. These testing results support the fact that arsenate sorption in surface soil is expected to effectively prevent groundwater contamination due to excavated soils and rocks by optimizing the contact period and sorption capacity by use of an appropriate immobilizing agent.

Key words: Arsenic, Sorption, Soil, Immobilization agent, pH

#M.Kawae and Y.Nishihara have contributed equally as first authors.

*Corresponding Researcher: inui.toru.3v@kyoto-u.ac.jp