

# 温度変化が粘土からの重金属溶出機構に及ぼす影響

## Effects of Temperature Change on the Mechanism of Heavy Metal Leaching from Clay

小河篤史\* 目黒 緑\*\* 白石祐彰\*\* 長 千佳\* 大塚義一\*\*\*

### 要 旨

本研究では、地盤温度の変化が土中からの重金属類の溶出特性に与える影響を確認するため、自然的原因で重金属溶出量の高い粘土に対して、温度条件を変化させて拡散溶出試験を行った。その結果、実験温度が高いほど拡散溶出が促進されるが、溶出機構は温度によって変化しないことが示された。本研究の成果から、地中熱利用技術の導入等に起因して地中の温度変化が予想される場合には、その影響を考慮して安全性を事前に評価し、許容し得る温度変化を明確にすることの重要性が示された。

キーワード：粘土、温度、拡散溶出、重金属

### 1. はじめに

近年、脱炭素社会の実現に向けて再生可能エネルギーの活用促進が図られており、地盤分野に関わりが深いものとして地中熱の利活用が挙げられる。一般的に地下 10m 以深の温度は季節を問わず一定とされており、この安定的な地中熱を建物の空調に利用する地中熱ヒートポンプシステム（Ground Source Heat Pump Systems：GSHPs）がよく知られている。例えば、地中熱利用で先行する欧州では、基礎杭に熱交換機能を付与したエナジーパイルを用いて GSHPs を構成し、空港の空調として利用した事例がある<sup>1)</sup>。我が国でも、大阪市で大規模な帯水層蓄熱の実証事業が進められており、今後の普及展開が期待されている<sup>2)</sup>。このように、地中熱活用が世界的な拡がりを見せつつある一方で、地中の温度変化に起因する地盤変状、有害物質の溶出増大および微生物環境の変化等が引き起こされる可能性が指摘されている<sup>3,4,5)</sup>。また、国内には自然的原因で有害な重金属を多く含む地盤が点在していることが知られており<sup>6,7,8)</sup>、無秩序に地盤温度を高めることは重金属等による健康被害のリスクを高めることに繋がりがかねない。例えば齊藤ら<sup>9)</sup>は、深度 50m までの原位置熱負荷試験を実施し、地下水温度と砒素やほう素の濃度に相関がみられることを確認しているが、帯水層の温度変化が重金属類の溶出特性に及ぼす影響に関する研究はあまりなされていないのが現状である。そこで本研究では、自然由来の重金属等含む粘土に対して温度条件を変化させた溶出試験を実施することで、溶出特性の温度依存性を追及した。

### 2. 使用材料と実験方法

#### 2.1 使用材料

本研究では、大阪地域の代表的な沖積粘土である Ma13 層を用いて供試体を作製した。Ma13 層は大阪平野の西部に広く分布しており、自然由来の砒素、ふっ素、ほう素等を含むことが知られている。大阪市内には土壤汚染対策法により自然由来特例区域の指定を受けている土地が点在しているが、この指定のほとんどは当該 Ma13 層に起因するとされている。当該地層は、大阪駅近郊の再開発事業にもなって掘削機会が増加しており、発生土は汚染土壌として場外の洗浄施設やセメント工場等で処理されて資源として再利用されている。使用材料の基礎物性を表-1に、環境省告示第 18 号に基づく溶出試験および底質調査法に基づく全含有量試験の結果を表-2に示す。

表-1 使用材料の基礎物性

試験項目	試験結果	試験方法
土粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.634	JGS0111
礫分 2~75 mm (%)	0	JGS0131
砂分 0.075~2 mm (%)	3.5	〃
シルト分 5~75 μm (%)	75.0	〃
粘土分 5 μm 未満 (%)	21.5	〃
最大粒径 (mm)	2	〃
自然含水比 (%)	40.5	JGS0121
液性限界 (%)	43.0	JGS0141
塑性限界 (%)	28.8	〃
塑性指数	14.2	〃
地盤材料の分類名	シルト(低液性限界)	JGS0051

\* 土木本部土木部環境技術室 \*\* 技術本部技術研究所知的財産管理室

\*\*\* 技術本部技術研究所環境研究グループ \*\*\*\* 技術本部技術戦略部

表－2 使用材料の溶出試験、全含有量試験の結果

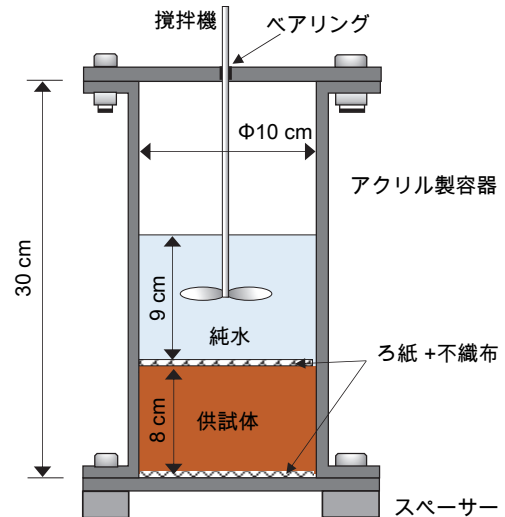
物質名	溶出量 (mg/L)	全含有量 (mg/kg)
Na	190	17000
K	23	12000
Ca	20	7100
Mg	20	6800
B	0.60	49
F	0.81	400
As	0.005	8.9
Pb	<0.0001	20

2.2 実験方法

本研究では、US EPA Method 1315 Compacted Granular Leach Test (CGLT) <sup>10)</sup>を参考に、圧密粘土に対して連続バッチ型の拡散溶出試験を実施した。水中の物質濃度を測定する方法としては、抽出溶液を交換しない単一バッチ型の試験が用いられている。一方、連続バッチ型とは間欠的に抽出溶液の更新を行う試験を指しており、バッチ型でありながら濃度の経時変化をとらえることができるため長期的な溶出挙動を予測し得るといった特徴を有する。本研究では、圧密粘土に対して異なる温度条件下で試験を行うことで、温度の違いに起因する溶出量の増減と溶出メカニズムを確認した。

供試体作製は、全て試験温度（10、20、35、50℃）に調整した室内にて実施した。まず、試料から貝殻等の異物を除去するため、適宜純水を加えて 2mm の篩で裏漉しした。次に、含水比 55%に調整した試料を試験温度に制御された室内で 24 時間以上静置して馴染ませた後、1000g を分取して直径 10cm、高さ 30cm の円筒形セルに投入した。このとき、供試体内への空気混入を少なくするため試料を 3 回に分けて投入し、木槌で振動を与えて高さが 8.0cm になるように充填した。その後、乾燥密度の異なる供試体を得るために圧密圧力を 30、100、300kPa の 3 パターンとし両面排水条件で圧密し、ルート t 法で一次圧密の完了を確認して試験に供した。

試験装置の概要を図－1 に示す。US EPA Method 1315 では、供試体上部の溶媒体積と供試体表面積の比が 9±1mL/cm<sup>2</sup> を維持することとされているため、本試験では供試体上部に予め試験温度に調整した純水を注水して 9 cm の水位を与えると同時に、試験中に溶媒内で濃度差が生じないように 20rpm で緩速撹拌を行った。このとき、溶媒の初期水位をアクリル容器に明示し、試験中に水位変動を確認することで蒸発の有無を把握したが、水位変動はみられなかった。また、溶媒中の溶出成分の濃度を供試体内部の濃度に対して十分に低く維持するため、試験開始から 1、2、4、8、16、32 日後に溶媒を全量入れ替えており、回収した溶媒を分析して各物質の濃度を測定した。なお、本実験の分析検液は、環告 18 号あるいは底質調査法に準拠して作成し、有害物質や Na、K、Ca、Mg のイオン類を含めた定量分析は JIS K 0102 に準拠して実施した。



図－1 試験装置の概要

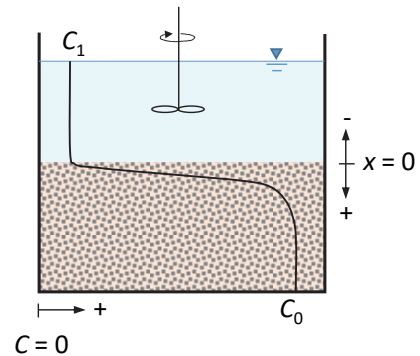
3. 溶出機構の判定方法

帯水層中の土壌から地下水への物質移動は、土壌に含まれる物質が、①土粒子表面への拡散浸出（内部拡散）、②土粒子表面から間隙水への放出、③間隙水内の移流分散拡散を経ることによる。本研究で採用した CGLT は、③のうちの間隙水内の拡散に着目して、供試体上部に設定したバルク水への拡散現象として一次元モデルで評価する。供試体上部に蒸留水を加えると、間隙水および蒸留水のそれぞれに存在する物質の濃度差によって濃度勾配が生じ、供試体から蒸留水への拡散移動が生じる。これを模式的に表したものが図－2 である。

供試体のある断面におけるある物質の単位時間単位面積当たりの移動量すなわちフラックスはフィックの第一法則から式(1)で表される。

$$J = -nD_e \frac{dC}{dx} \tag{1}$$

ここで、 $J$  はフラックス、 $n$  は間隙率、 $D_e$  は有効拡散係数、 $C$  は濃度、 $x$  は粘土層表面から距離（土槽内部側を正）である。いま、物質移動により間隙水の濃度は



図－2 試験装置の概要

徐々に変化するため、次式が成り立つ。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dJ}{dx} \quad (2)$$

したがって、

$$\frac{dC}{dt} = -nD_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

いま、バルク水の濃度をゼロとし、初期間隙水濃度を  $C_0$  とおき、ある深さ以上では初期間隙水濃度のまま保たれると仮定する。すなわち、

$$t = 0, x > 0; C = C_0$$

$$t \geq 0, x = 0; C = 0$$

$$t > 0, x = \infty; C = C_0$$

これを解くと、

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\zeta \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad (4)$$

ここで、

$$\zeta = \frac{x}{2\sqrt{nD_e t}} \quad (5)$$

なお、実験中のバルク水の濃度は、供試体からの物質移動によって時間経過にともない上昇する。そこで、濃度をゼロとみなせるようにするために、実験では所定の時間が経過したら溶媒を全量蒸留水に交換する。以上より、供試体表面からバルク水へのフラックス（溶出フラックスという） $J$  の時間変化として式(6)が、その積分形である時間  $t_{i-1}$  から  $t_i$  の間の溶出量を  $q_i$  として式(7)がそれぞれ得られる。

$$J = C_0 \sqrt{\frac{nD_e}{\pi t}} \quad (6)$$

$$q_i = 2C_0 \sqrt{\frac{nD_e}{\pi}} (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad (7)$$

ここで、式(6)の両辺対数をとると式(8)になる。すなわち、 $\log t$  と  $\log J_i$  の関係として勾配-0.5 の直線が得られた場合は、拡散律速と判定することができる。

$$\log J = -\frac{1}{2} \log t + C \quad (8)$$

一方、拡散溶出試験の各分画において溶媒中の濃度が毎回ほぼ一定となる場合、すなわち飽和濃度に達して溶出が停止する場合は、フラックスは経過時間にのみ依存する。このとき、溶媒を入れ替えるタイミングを 1、2、4、8 日のように累乗型とした場合、 $\log t$  と  $\log J_i$  の関係として勾配-1.0 の直線が得られる。また、溶解が律速となる場合は、フラックスは時間に比例するため常に一定となり、勾配 0 のグラフが描かれる。さらに、各溶出形態において物質が枯渇して溶出が停止する場合は、枯渇した時点で勾配に変化がみられる。上記の溶出機構判定方法は肴倉ら<sup>11, 12)</sup>によって詳述されており、その概念は図-3 のようになる。

本実験では各分画のバルク水中の濃度を測定し、単位面積あたりの溶出量  $q_i$  を式(9)によって算出した。

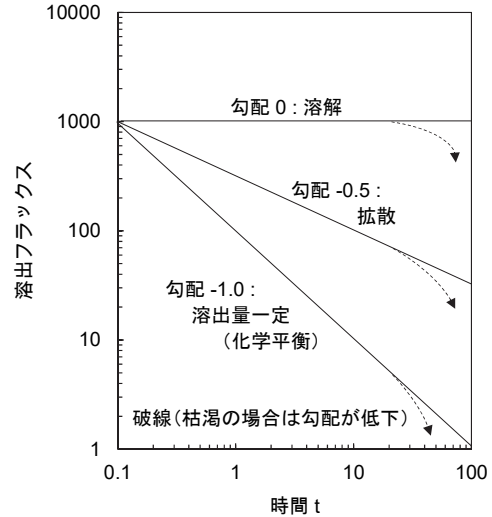


図-3 溶出機構と勾配の関係

$$q_i = \frac{C_i V}{A} \quad (9)$$

ここで、 $C_i$ ：各分画のバルク水濃度、 $V$ ：バルク水体積、 $A$ ：カラムの断面積である。このとき累積溶出量  $M_i$  は式(10)のように表される。

$$M_i = \sum_{n=1}^i q_n \quad (10)$$

また、溶出フラックスの実測値は式(11)から算出できる。

$$J_i = \frac{q_i}{t_i - t_{i-1}} \quad (11)$$

このとき、式(11)に式(6)および式(7)を代入すると、式(12)を得ることができる。この式は、物質移動が拡散律速であるときの、ある分画におけるフラックスに対応する時刻を表している。

$$\bar{t}_i = \left( \frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i-1}}}{2} \right)^2 \quad (12)$$

本研究では、これによって  $\log \bar{t}$  を求め  $\log J_i$  との関係から溶出機構を判定した。拡散律速の判断は、各分画の溶出フラックスとの関係を両対数グラフにプロットし、その決定係数が 0.95 以上且つ直線近似線の勾配が-0.35 から-0.65 の範囲にある場合としている<sup>13)</sup>。なお、本研究では、試験開始から 1、2、4、8、16、32 日後に溶媒の入れ替えを行ったため、各分画の  $t_i$  および拡散律速が成立する場合の理論上の溶出量の濃度比は、それぞれ式(12)、式(7)から表-3 のように計算できる。

表-3 各分画の浸漬期間と濃度比

分画	浸漬始期-終期 (day)	$\bar{t}$ (day)	理論上の濃度比 $q_i/q_1$
1	0-1	0.3	1.00
2	1-2	1.5	0.41
3	2-4	2.9	0.59
4	4-8	5.8	0.83
5	8-16	11.7	1.17
6	16-32	23.3	1.66

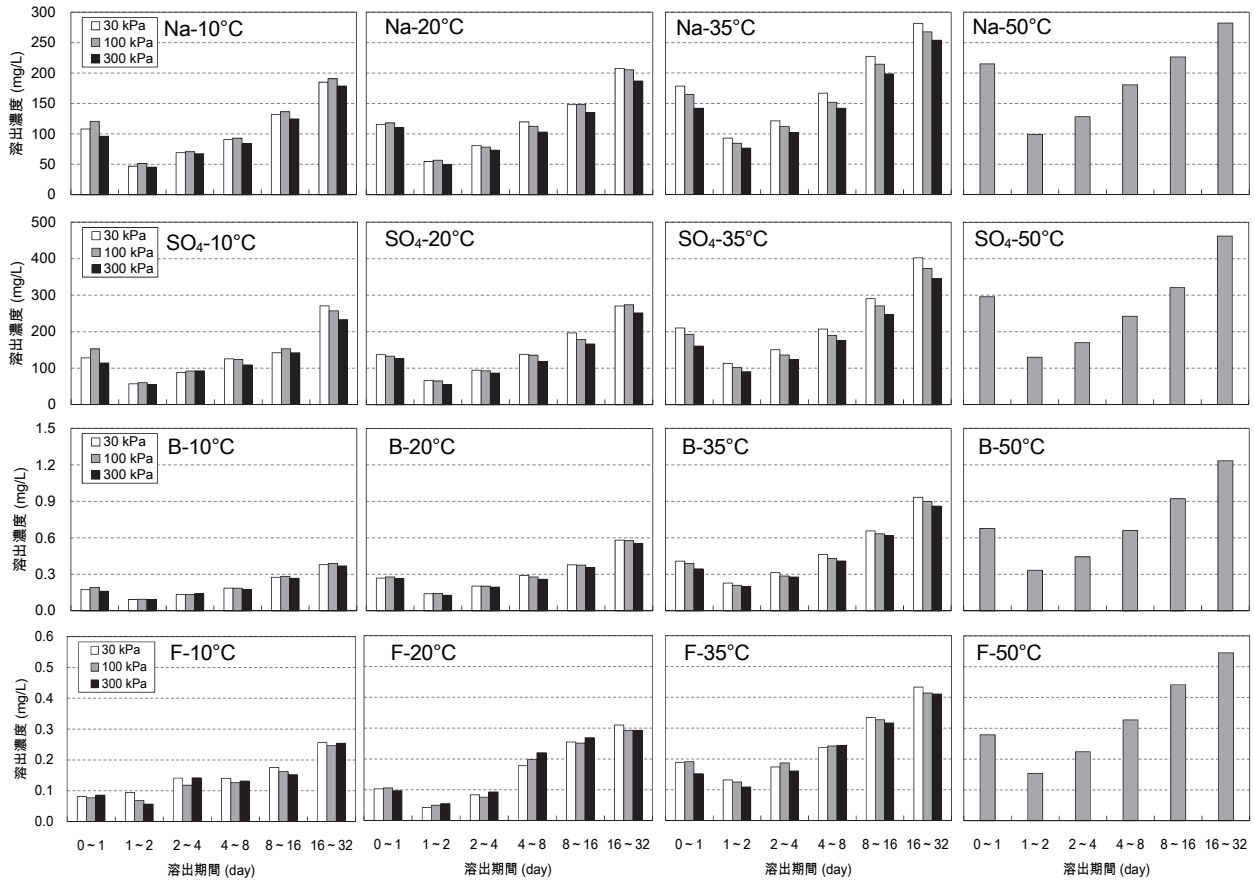


図-4 各分画の溶出濃度

4. 実験結果と考察

4.1 溶出量および溶出機構に及ぼす温度の影響

図-4に代表的な陽イオンとしてナトリウム: Na、同陰イオンとして硫酸イオン: SO<sub>4</sub>、有害物質としてほう素: Bおよびふっ素: Fの溶出量を示した。なお、試料の数量の都合上、50°C条件での圧密圧力は100kPaのみとした。いずれの結果も、第1分画から第2分画にかけて溶出濃度が低下し、その後は最終分画まで階段状に溶出濃度が増大した。これは、拡散が律速となる場合の典型的なパターンであり、表-3に示した理論上の濃度比とよく一致している。ここでは、低温条件に比べて高温条件において溶出期間と温度条件が同じ場合には圧密圧力が大きいほど、すなわち供試体密度が高いほど溶出濃度が小さくなる傾向がみられた。これは、乾燥密度が増大することで供試体の間隙率が減少した結果、物質が間隙内を直線的に移動することができなくなり、表層に到達するまでの移動距離が増大したためと考えられる。

図-5は間隙水からバルク水への溶出フラックスと時間の関係である。ここでの溶出フラックスは、各温度条件において圧密圧力100kPaの供試体で実施した拡散溶出試験の結果から分画毎に算出している。また、それらの近似直線の勾配から溶出機構を判定した結果を各図下部に表で示した。本試験では、経過時間が長くなるほど

各物質の溶出フラックスは一様に低下し、本試験の範囲ではおおよそ1オーダーの変化がみられた。これは、経過時間が長くなるにつれて上部バルク水に近い供試体上部から間隙水の濃度が低下し、間隙水と供試体上部バルク水の濃度勾配が小さくなるためと考えられる。また、経過時間が同じであれば温度が高いほど溶出フラックスは大きくなる傾向にあったが、ほう素とふっ素以外の物質では10°Cと20°Cではグラフはほぼ同一線上に重なっており顕著な差はみられなかった。一方、いずれの物質においても50°Cのグラフの勾配が他の温度条件と比較するとわずかに急になる傾向がみられた。この傾向は、特に試験後半ほど顕著であるため、50°C条件では浸漬時間を長くした場合、粘土に含まれる可溶成分が試験の経過とともに溶媒側に移行した結果、試験後期では可溶成分が枯渇しつつあったため、濃度勾配が小さくなったことが要因として推測される。また、特に微量成分では溶媒を交換せずに浸漬期間を長くとした場合、溶媒と供試体間隙水の濃度差が小さくなって移行速度が低下した可能性も否定できない。本試験では、図-5の各プロットの近似直線を求め、その勾配が-0.35~-0.65の範囲にある場合に内部拡散が律速と判定した。ここで、カリウムの20°C条件の第1分画のプロットは特異値の可能性があるので除外している。その結果、全ての物質で、いずれの温度条件においても内部拡散が律速と判定

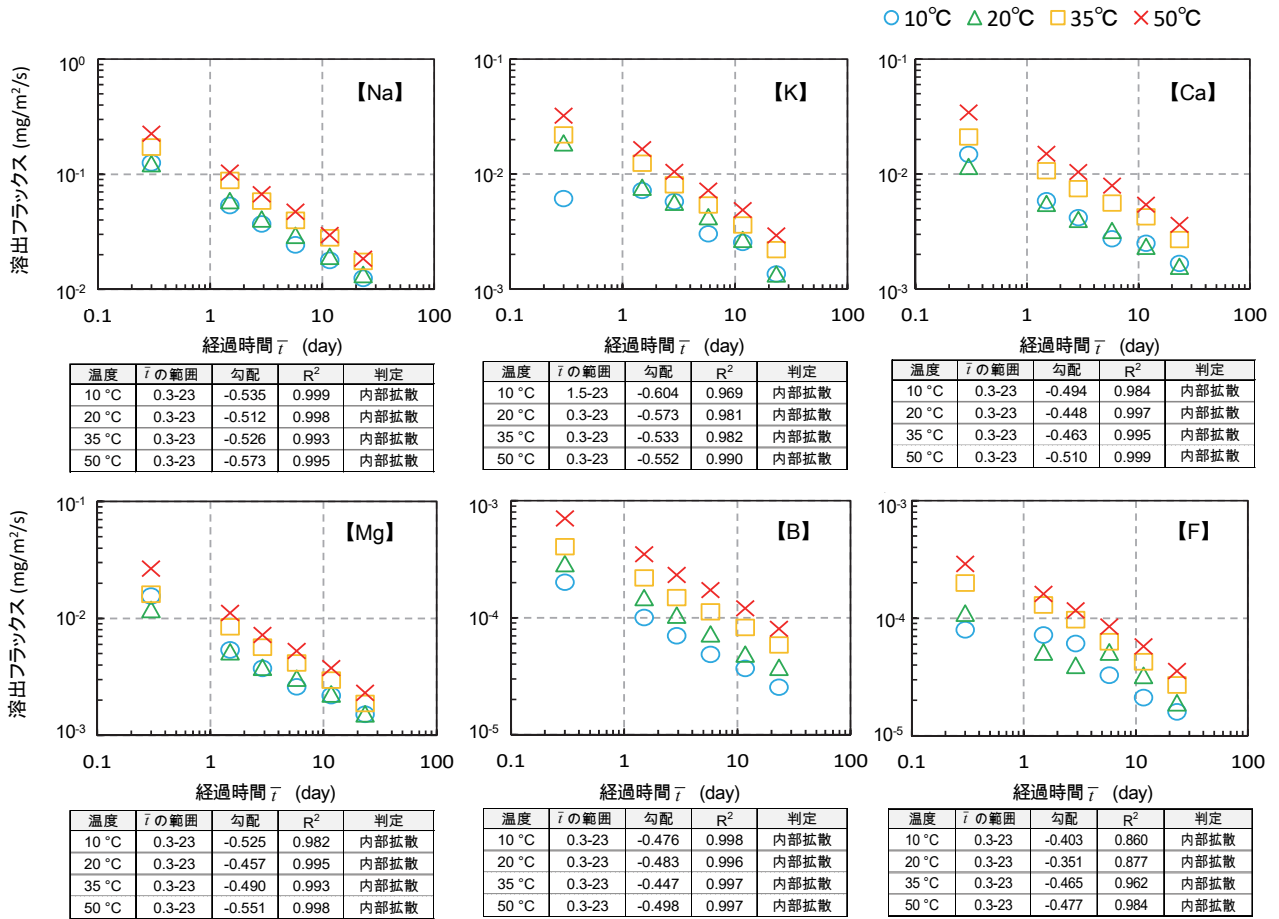


図-5 溶出フラックスと経過時間の関係

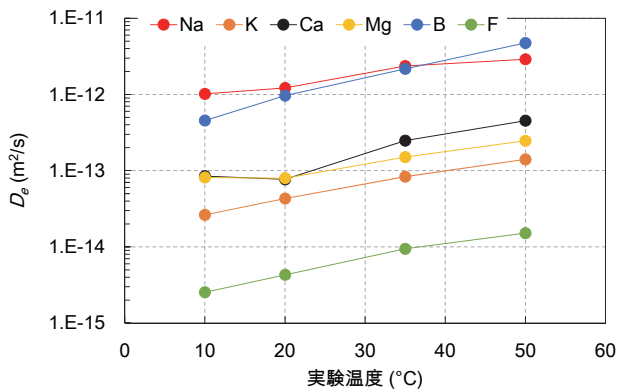


図-6 実験温度と有効拡散係数の関係

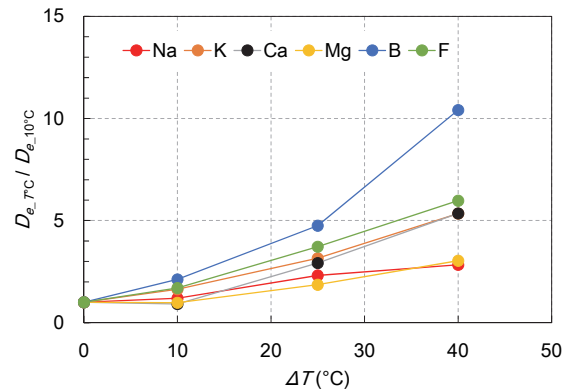


図-7 温度変化と有効拡散係数変化率の関係

された。このことは、温度変化が生じた場合でもその溶出機構は変化しないことを示しており、今回の試料に対しては溶出機構に温度依存性がないことが明らかとなった。ただし、これはあくまでも単一試料に対する結果であり、物性の異なる土壌に対して一般化されたものではない点に留意する必要がある。

#### 4.2 拡散係数に及ぼす温度の影響

ここでは、実験で得られた溶出フラックス、初期濃度および間隙率から式(6)によって有効拡散係数:  $D_e$  を算出した結果を図-6に示す。なお、グラフのプロットは、

各温度の圧密圧力 100kPa の条件で 6 つの分画毎に有効拡散係数を算出し、それらの対数平均をとって代表値とした。図-6に示されるように、いずれの物質でも拡散係数は昇温ともなって増加傾向がみられた。図-7は、温度変化と有効拡散係数の変化率の関係を示している。ここで、有効拡散係数変化率は、任意温度の有効拡散係数を 10°C のそれで除したものである。有効拡散係数は、温度上昇が 10°C の場合に 1~2 倍、25°C では 2~5 倍、40°C では 3~10 倍程度となった。この温度依存性には物質毎に違いがみられ、土壌汚染対策法で有害物質に指

定されているほう素やふっ素で増加率が大きくなった。この結果は、温度上昇によって汚染物質の溶出が助長されることを示しているが、地中熱利用で先行する欧州では、GSHPs の利用に際し地中温度の変化を 2~3°C 程度に抑えるよう規制が設けられている等<sup>14)</sup>、温度変化を適切な範囲で制御することで安全性を担保し得ることも合わせて示している。本研究の結果、物質によって温度の影響が異なる理由として、それらの存在形態が異なるためと推察されるが、現時点では明らかにできていない。今後、逐次抽出法等によって物質毎の存在形態を確認し、考察を深める必要がある。

## 5. 結論

本研究では、自然由来の重金属含有粘土に対して供試体の初期乾燥密度および実験温度を変化させて拡散溶出試験を実施した結果、次のことが明らかになった。

- i. 実験温度が高くなるほど供試体からバルク水への溶出フラックスが増大し、バルク水中の物質濃度が高くなる
- ii. 本実験の温度範囲においては、実験温度が変化しても溶出機構への影響は確認されなかった
- iii. 拡散係数には温度依存性があり、昇温にともなって上昇傾向がみられるが、この増加率は物質によって異なる

### 【謝辞】

実験結果の取りまとめにあたり、京都大学大学院地球環境学堂の勝見武教授、高井敦史准教授ならびに国立環境研究所資源循環領域試験評価・適正管理研究室の肴倉宏史室長からご指導をいただいた。また、拡散溶出試験の遂行にあたり、奥村組技術研究所の萩原進氏にご尽力いただいた。ここに記して謝意を表する。

### 【参考文献】

- 1) Pahud, D., Hubbuch, M.: Measures thermal performances of the energy pile system of the dock midfield at Zürich airport, Proceedings European Geothermal Congress, 2007
- 2) 大阪市域における地盤環境に配慮した地下水の有効利用に関する検討会議、「大阪市における地盤環境に配慮した地下水の有効利用に関する検討報告書」、2019
- 3) 環境省水・大気環境局、「地中熱利用にあたってのガイドライン（改訂版）」、pp.37-71, 2015
- 4) 斎藤健志、小松登志子、「地中熱ヒートポンプが地下環境に与える影響 —持続的利用に向けて—」、地下水学会誌、Vol.56、No.1、pp.15-25、2014
- 5) Bonte, M., Stuyfzand, P.J., Hulsmann, A., Van Beelen, P.: Underground thermal energy storage: Environmental risks and policy developments in the Netherlands and European Union, Ecology and Society, Vol.16, No.1, 22, 2011
- 6) 須藤孝一、米田 剛、小川泰正、山田亮一、井上千弘、土屋範芳、「竜の口層の堆積岩における重金属類の溶出挙動および形態変化に及ぼす風化の影響」、応用地質、Vol.51、No.4、pp.181-190、2010
- 7) 高橋 良、原 惇子、駒井 武、八幡正弘、遠藤祐司、「幌別硫黄鉱山地域における砒素や重金属を溶出させる熱水変質岩の地質学的特徴」、応用地質、Vol.50、No.4、pp.228-237、2009
- 8) 伊藤浩子、勝見 武、「土壤汚染対策法に基づく調査結果から見た西大阪地域における自然由来重金属等の土壤溶出量の特徴」、地盤工学ジャーナル、Vol.15、No.1、pp.119-130、2020
- 9) 斎藤健志、濱本昌一郎、竹村貴人、小松登志子、「地下熱環境攪乱が地下水質に及ぼす影響評価に向けた原位置長期熱負荷試験」、第 13 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp.29-32、2019
- 10) United States Environmental Protection Agency Method 1315: Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure, [https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-10/documents/method\\_1315\\_-\\_final\\_8-3-17.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-10/documents/method_1315_-_final_8-3-17.pdf), 2022 年 3 月 11 日閲覧
- 11) 肴倉宏史、崎田省吾、遠藤和人、貴田晶子、大迫政浩、「連続バッチ型溶出試験における再生材からの成分溶出挙動の解析」、第 7 回環境地盤工学シンポジウム論文集、pp.163-168、2007
- 12) 肴倉宏史、水谷 聡、田崎智宏、貴田晶子、大迫政浩、酒井伸一、「利用形態に応じた拡散溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価」、廃棄物学会論文誌、Vol.14、No.4、pp.200-209、2003
- 13) 大迫政浩、貴田晶子、遠藤和人、酒井伸一、嘉門雅史、肴倉宏史、「再生建材の循環利用過程における長期的な環境影響評価のための促進試験系の開発及び標準化に関する研究」、平成 17 年度環境保全研究成果集 CD-ROM、pp.48-1-48-2、2005
- 14) Haehnlein, S., Bayer, P., Blum, P.: International legal status of the use of shallow geothermal energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.14, No.9, pp. 2611-2625, 2010