

地盤工学で遭遇する化学的現象の理解

4. 地盤中重金属類の吸着反応とその応用

山田 優子 (やまだ ゆうこ)
国際航業㈱

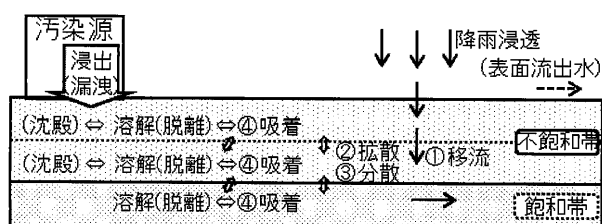
伊藤 健一 (いとう けんいち)
宮崎大学 国際連携センター 講師

4.1 はじめに^{1),2)}

地盤は、溶液や懸濁液がその中を動くことができる多孔質体であり、溶液などから分子や粒子を選択的に保持する高い吸着性を有する。そうした地盤中における重金属類の主な輸送メカニズムは、図—4.1に示すように①移流、②拡散、③分散、④吸着等が考えられる。地盤中での吸着は土粒子の表面に分子やイオンが付着する現象であり、吸着の程度は、濃度、汚染物質の特性、土壌の種類、pH、共存物質など多くの要因に依存し、時間と場所で変化する。重金属類は土壌中では比較的吸着の影響を受けやすい物質であり、吸着により溶液中の濃度減少と水の移動に対する移動の遅延を生じる。物質の移動の遅延は遅延係数で定義されており、移流、分散、拡散項にも影響を及ぼす。したがって、吸着反応は地盤中における重金属類の移動を考える際に重要な輸送メカニズムといえる。

吸着反応は多くの要因によって規定される複雑な現象であり、その法則性も決して単一ではなく、濃度による違いや共存物質等の影響などすべてを考慮することは困難である。一方、全体的には特に pH の影響を顕著に受ける傾向がある。そのため、地盤中の吸着反応は、pH に依存する分配係数（ある濃度の重金属類が液相と固相にそれぞれ存在する比率）で表すことが多い。また、地盤中で重金属類は、主に粘土鉱物と腐植に吸着される。粘土鉱物への重金属類の吸着反応における作用機序（メカニズム）は複雑であるが、吸着による濃度変化を知る際に注目すべき要因としては、以下が挙げられる。

- 1) 吸着体：土壌中の粘土鉱物の種類と量、各粘土鉱物の荷電、構造及び粒子の形状
- 2) 吸着するイオン：濃度、荷電数、大きさ、形
- 3) 環境条件：粘土鉱物の荷電の発現に関する溶液の pH と温度、溶液中の共存するイオン種とその濃度



図—4.1 地盤を通る重金属類の主な輸送メカニズム

一方、地盤中の有機物への吸着反応は主に陽イオンに対する吸着であり、その主体は腐植である。腐植は、粘土に比べて大きな陽イオン交換容量を持つ。腐植は、カルボキシル基 $[-COOH]$ 、フェノール性水酸基 $[\text{ベンゼン環表面の}-OH]$ などの酸性の官能基（特徴的に反応する表面部位）の解離により負電荷となり、この部位が陽イオンを吸着する部位（サイト）となって陽イオンを吸着する。

吸着反応を計算する際にはこのサイトの特性に依存した分配係数を用いる。この計算では、試験条件と実際の環境条件との違いによって危険側若しくは安全側の評価となる可能性がある。その理由としては、例えば、広い濃度範囲における地盤中の重金属類の吸着反応を表現できないことが挙げられる。低濃度の実験ではほぼ100%がサイトに吸着するとして得られた分配係数を高濃度条件に適用した場合、吸着の容量を超えた高濃度に吸着する計算結果となり、現実には即さない危険側の評価となる可能性がある。また、分配係数を求める試験方法は、一般に飽和帯を模擬した溶液によるバッチ試験で行われる。この結果を不飽和帯での挙動に用いる場合、重金属類を含む溶液とサイトのある土粒子表面が十分に接触しないことから危険側の評価となる可能性がある。一方、高濃度で成り立つ分配係数を低濃度に適用した場合、吸着量を小さく見積もる計算になり過度に安全側の評価となる可能性がある。また、試験時の pH と実際の環境下での pH が大きく異なる場合にも、危険側若しくは安全側の評価となる可能性が高い。分配係数を適正に使用するには、あくまでそれが得られた条件範囲でのみ適用されるべきである。

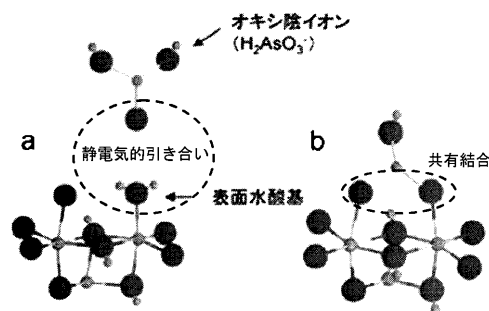
このように、吸着反応は地盤中での重金属類の移動を知る上で重要な因子であるが、それを定量的に表す分配係数を因子として扱うためには、吸着についての理解を深めることが必要である。そこで、本稿では地盤中の重金属類の吸着とその応用について整理する。

4.2 吸着機構について

4.2.1 吸着・脱着の概念¹⁾

吸着とは、土壌の粒子表面に分子やイオンが付着することである。逆に、粒子表面から離れることを脱着と呼ぶ。吸着は溶液相の濃度減少と、水の動きに対する汚染物質の遅延を引き起こす。吸着の程度は、濃度、汚染物質の特性、土壌の種類と組成、pH、他の溶質の存在な

初級講座



図—4.2 ヒ素（ヒ酸）が物質表面の水酸基に吸着する際の外圏錯体（左）と内圏錯体（右）の各イメーシ³⁾加筆

と多くの因子に依存する。これらは、時間と場所により変化するため、自然環境下での遅延作用に変化が生じる。重金属類の土壌への吸着速度は、移流による汚染物質の輸送時間と比べて比較的早いと考えられることから、一般に物質移動においては吸着濃度と溶解濃度は平衡状態である吸着平衡と仮定できる。平衡状態にある吸着相の濃度と液相の濃度の関係は、吸着等温式で表すことができる。

4.2.2 内圏錯体及び外圏錯体³⁾

物質表面への吸着の形態は次の2つに大別される。

(1) 内圏錯体

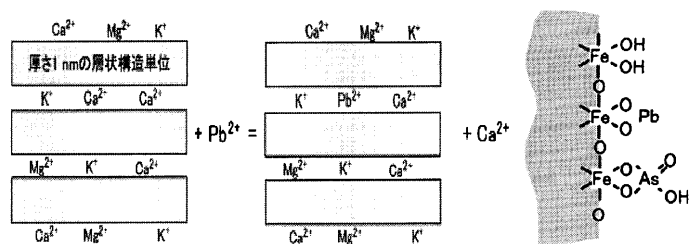
内圏錯体生成反応は、イオン等と固体表面のサイト（官能基）との強い化学結合による吸着のことをいう。表面水酸基の酸素とヒ素などのオキシ陰イオンの酸素が共有されて、表面水酸基と直接的な化学結合を作る（図—4.2(b)）。表面錯体構造は吸着の強さに多大な影響を及ぼし、化学結合である内圏錯体の場合は、他の共存イオンの影響をさほど受けず、固相に比較的安定に維持される。

(2) 外圏錯体

外圏錯体生成反応は、弱い化学結合であり、ファン・デル・ワールス力による機械結合や、土粒子表面の水酸基とイオン等が静電引力で引き合うイオン結合など、直接的な化学結合を作らないことから物理吸着とも呼ばれる。（図—4.2(a)）。また、吸着したイオン等は、共存イオンにより比較的容易に置換して溶液へと放出される。

4.2.3 土壌への陽イオンの吸着^{2),4),5)}

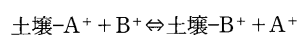
陽イオンは地盤中では外圏錯体として粘土鉱物などに吸着されやすい。粘土鉱物は、構造中の原子の同型置換により負電荷を帯びているため、表面上に陽イオン（Na, Ca, K, Mg など）を配して電気的中性を保っている。この陽イオンは静電結合をしているが、極性を持つ水分子の原子間への浸透により結合力が弱まると乖離して他の陽イオンと入れ換わる（図—4.3(左)）。したがって、粘土鉱物は同型置換の電荷と等価の表面電荷をもつといえる。また、酸化物等は、その構造としては電気的中性が保たれるが、表面の構造端部では水酸基〔-OH〕が露出し、水中ではこのプロトン〔H⁺〕が解離して表面電荷を持つ（図—4.3(右)）。そのため、吸着の強さは液相中のプロトン濃度、即ち pH に依存した変異電荷と



図—4.3 粘土鉱物（層状珪酸塩鉱物）の陽イオン交換反応（左）と水酸化鉄鉱物表面への鉛イオン及びヒ酸イオンの結合（右）の模式図⁵⁾

なる。

このように土粒子は、多くが表面に負電荷を帯び、これを陽イオンが吸着して中和することで、全体的には電気的中性が保たれている。この陽イオンは外圏錯体なので、重金属類など他の陽イオンと置換して吸着し、また脱着もする。この土壌の陽イオン交換反応による吸着を模式的に示すと、次のようになる。



両方向の矢印は、吸着だけでなく脱着も生じる、つまり交換反応が可逆的であることを示す。交換反応は、電気的な中性を保つために2個の一価陽イオンが1個の二価陽イオンと置換するという具合に、電気的な等量関係で進行する。平衡関係は、土壌-A⁺とB⁺の量比だけでなく、土壌の性質、共存するイオンの種類、濃度などにも影響される。土壌がA⁺やB⁺に対して示す選択性が重要であり、濃度平衡定数 K_A^B は(4.1)式のように与えられる。

$$K_A^B = \frac{[\text{土壌-B}^+][\text{A}^+]}{[\text{土壌-A}^+][\text{B}^+]} \quad (4.1)$$

土壌-A⁺：土壌表面におけるA⁺の濃度（mol/l）

土壌-B⁺：土壌表面におけるB⁺の濃度（mol/l）

A⁺：平衡溶液中におけるA⁺の濃度（mol/l）

B⁺：平衡溶液中におけるB⁺の濃度（mol/l）

実用的には、土壌表面にA⁺に比べてB⁺がどのように選択的に保持されるかを示す数値であり、A⁺を基準にしたB⁺の選択係数と呼ばれる。選択係数は一価の陽イオンに限らず荷電数の等しい陽イオン相互間の交換反応に適用できる。また、異価の陽イオンを含む交換平衡の場合についても、濃度平衡定数 K_A^B は(4.2)式のように与えられる。



$$K_A^B = \frac{[\text{土壌-B}^+]^2[\text{A}^{2+}]}{[\text{土壌-A}^{2+}][\text{B}^+]^2} \quad (4.2)$$

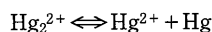
次に、カドミウム、水銀、鉛の吸着機構を示す。

(1) カドミウム

カドミウムは、主に二価の陽イオン及びその錯体であるCdCl⁺やCdSO₄⁰などで存在している。そのため、サイトへの静電的な吸着が主な結合機構として働くと考えられる。これとは別に、硫化物のCdSや炭酸塩のCdCO₃などで存在することもあり、これらは吸着ではなく溶解度積で規定される。

(2) 水銀

土壌中の水銀がどんな反応をするかは、主としてそこに存在する水銀の形態によって規定される。非微生物反応では、第一水銀と第二水銀の間で起こる次の酸化還元反応が重要である。



陽イオンの形態で存在する水銀は、地盤へ容易に吸着される。そのほか、硫化物の HgS で存在することもあり、その場合はカドミウムと同じく溶解度積で規定される。

(3) 鉛

鉛は、 PbCO_3 や $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ のような比較的難溶性の化合物や PbSO_4 を形成する。鉛はこのように塩で存在するとともに、二価陽イオンとして土壌にも吸着される。 Ca^{2+} と Pb^{2+} の置換では、 Pb^{2+} は Ca^{2+} に比較して約 2～3 倍の吸着力がある⁶⁾。そのほか、硫酸塩の PbSO_4 、炭酸塩の PbCO_3 などは金属鉛及び長石への固溶（構造中に置換等で混じりあって存在）などの形態で地盤中に存在することもある。

4.2.4 土壌への陰イオンの吸着^{4)～6)}

土粒子は、負電荷が優勢ではあるが、正電荷も保持している。特に、Fe, Al 酸化物・水酸化物などの表面及び粘土鉱物の板状結晶の端面は pH=7 以下で正電荷を帯びるため、これらの部位で陰イオン吸着が生ずると考えられる。陰イオンの吸着容量は通常かなり小さいといわれており、pH と電解質濃度によって大きく変化する。また、溶存する陰イオンの多くが単一原子のイオンではないオキソ酸（硫酸など酸素を持つ陰イオン）や錯イオンなどであることなどから、陰イオンの吸着には選択性が生じやすい。

粘土鉱物及び酸化物・水酸化物は、陰イオンの中でもヒ素などに対する選択性が高い。これは、固相とヒ素との間に選択的な化学結合が存在することを意味している。

以下にヒ素、水銀、セレンの吸着機構を示す。

(1) ヒ素

ヒ素化合物のうち、ヒ酸は H_2AsO_4^- 又は HAsO_4^{2-} などの陰イオンで存在するのに対して、亜ヒ酸は広い pH 範囲で H_3AsO_3 として存在するため、一般に、亜ヒ酸はヒ酸よりも吸着されにくい。

ヒ素化合物はリン化合物と化学的に類似しており、リン化合物の研究は古くから知られている。溶液中のリン酸濃度が高い場合に、粘土鉱物の端面が負に荷電することから、リン酸の化学結合に基づく選択性の存在が示されている。リン酸塩は、粘土鉱物にかなり強く結合する。土壌中のリン酸の挙動に影響を及ぼす因子は、ヒ素化合物の挙動にも重要な役割を担っていると考えられることから、ヒ素化合物も、地盤中で容易に吸着されると考えられる。そのほか、硫ヒ鉄鉱等の鉱物で地盤中存在することもある。したがって、土壌のヒ素化合物の固定にとっては Fe, Al, Ca が重要になる。Ca の寄与は Fe や Al よりも小さい。これは溶解度積の違いによるものであり、 $\text{FeAsO}_4 < \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ だからである。また、先のリン酸

の吸着から、土壌の粘土含有量も、ヒ酸の固定に影響する因子となる。

(2) 水銀

HgCl_3^- や HgCl_4^{2-} のように陰イオンの形態で存在する水銀化合物は、リン酸イオンと同じような形で吸着される。粘土鉱物の端面や Fe の酸化物あるいは水酸化物の陽荷電が主役を演じていることを意味している。Mg や Fe の水酸化物に HgCl_2 と Hg_2Cl_4 のような分子上の水銀化合物が吸着されることも報告されている。

(3) セレン

土壌中でセレンは、酸化還元条件により異なり、次に示す価数で存在している。なお +6 と +4 は陽イオンに見えるが、オキソ酸のため陰イオンとして存在する。

+6: セレン酸塩: 例 K_2SeO_4

+4: セレナイト (亜セレン酸塩): 例 K_2SeO_3

0: 元素の Se

-2: Se^{2-} ; 例えば H_2Se 及び CuSe

それぞれの存在割合は主として酸化還元電位と pH によって規定される。土壌溶液の Se 濃度はその系の溶解度積と、酸化還元電位及び pH に規定される存在形態に依存しており、特に亜セレン酸は地盤へ容易に吸着されるが、セレン酸は吸着されにくい。そのほか、硫化物に固溶して地盤中に存在することもある。

4.3 吸着試験と結果の整理方法

4.3.1 吸着試験^{6),7)}

吸着量は、他の環境条件が一定の場合、水中の重金属類の濃度及び温度に依存する。ある温度での吸着平衡状態にある重金属類の溶存濃度と固相中への単位重量あたりの吸着量の関係を表したものを吸着等温線といい、吸着の量を示す一般的な方法である。吸着等温線は、重金属類の種類と土壌の組み合わせによってさまざまな形の曲線となり、その形は、土壌と重金属類の物理化学的相互作用を表す。

吸着試験は、一定の温度条件で、pH とイオン強度（全溶質の電解質としての強度の総和）を一定にした既知濃度の溶質を含む溶液に既知量の土壌などを添加し、吸着平衡に達するまで反応させることにより実施する。

以下にバッチ及びカラムによる吸着試験方法例を示す。

(1) バッチ試験方法の例

反応には、振とう機等を使用し、平衡時間の決定は、同一の土壌、同濃度の試験溶液を混合して接触時間（振とう時間）を変化させ、時間毎の吸着量を評価し、時間に対するプロットを行って平衡に達する時間を決定する。

① 密栓ができ、重金属類の吸着を無視できる容器を準備する。

② 土壌を適量 (0.2 g 以上) とする $W(\text{g-dry})$ と重金属類溶液 $V(\text{l})$ を所定の液固比になるように入れる。

③ 25℃の恒温振とう機で一定時間振とう攪拌し、吸着平衡に到達させる。

④ 遠心分離した上澄み液をろ紙を用いてろ過し、土

初級講座

壤と溶液とを分離する。

- ⑤ 平衡吸着量 Q_1 (meq/kg) は、重金属類溶液の初期濃度 C_0 (meq/l) とろ液中の対象重金属類の平衡濃度 C_1 (meq/l) を分析装置で定量し、(4.3)式に示すようにその差より算出する。

$$Q_1 = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{W} \dots\dots\dots (4.3)$$

吸着等温線の測定方法としては、液量を変える方法、重金属類の初期濃度 C_0 を変える方法もあるが、吸着過程が可逆であればどの方法を用いても同じ結果になる。

本試験の液固比及び初期濃度は、平衡時間を決定した予備試験で想定した吸着等温線に対して(4.3)式と交わる範囲を確認し、データのばらつきが生じる程度を想定しながら設定することが望ましい。試験条件設定方法の例を図—4.4に示す。

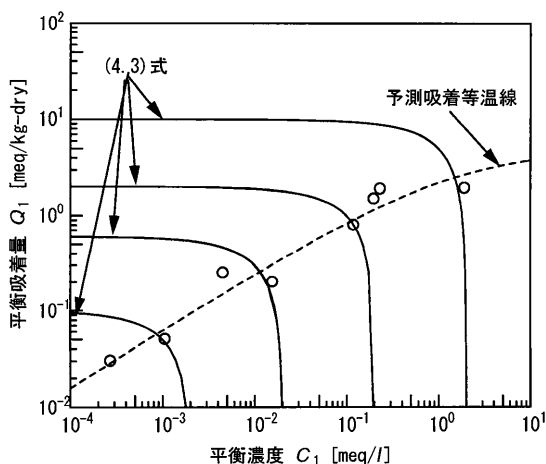
また、注意点としては、以下の点が考えられる。

- 土壌の使用量を少なくすると採取者によるばらつきの影響を受けるが、多過ぎると振とう攪拌を十分に行うことができない可能性がある。
- 土壌には緩衝作用があることから、pH の影響を考慮する場合には、硝酸又は水酸化ナトリウム溶液で pH 調整をしながら試験を行う必要がある。
- 重金属類の土壌への吸着量は、液相濃度の変化より求めることから、平衡濃度が初期濃度に対して10～90%の範囲に入らないものは、分析誤差の影響を受けて値の信頼性が低くなる可能性がある。

(2) カラム試験方法の例

カラム試験は、連続通水式で行う。

- 土壌をカラムに充填する。
- 通液の初期には通液抵抗がかかって通液速度が低下してしまうことがあるため、定量ポンプで水を通液速度が一定になるまで通水する。
- 通液速度は、土壌カラム出口から単位時間に流出する水量を測定して求める。
- 通液速度が安定した後、硝酸又は水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整した重金属類水溶液を通液する。
- 必要に応じて流出液のサンプリングと pH の測定



図—4.4 試験条件設定方法の例

を行い、流出液濃度を定量して破過曲線を求め、吸着容量を求める。

破過曲線の面積部分が吸着容量となる (図—4.5)。

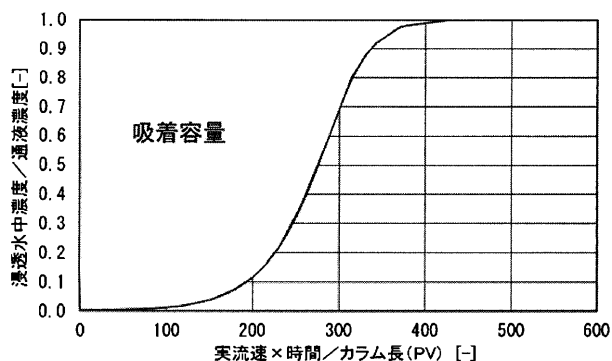
破過曲線の縦軸は相対濃度、横軸はポアボリュームである。ポアボリューム PV は、カラムにおける流入溶液の実流速を u [m/d]、流入開始からの時間を t [d]、カラム長を L [m] とした時、 $PV = u \times t / L$ [-] で与えられる。1PVはカラム内の間隙水に相当する容積を流入溶液が完全に置換した時点を示す。なお、重金属類の吸着速度により、カラム試験ではバッチ試験と異なり平衡状態とはならない場合があること、実流速や溶液の濃度によって吸着容量が異なることから、これらの点について留意が必要である。

4.3.2 吸着等温式^{1),3),6)~11)}

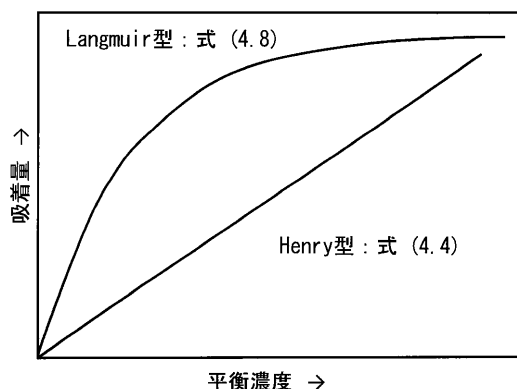
吸着等温式は、土粒子に吸着される重金属類の量と間隙水中の重金属類の平衡状態の濃度の間の関係を示す吸着等温線を適当な関数で近似したものである。吸着等温線の型を図—4.6、図—4.7に示す。

(1) ヘンリー型吸着等温式 (分配係数)

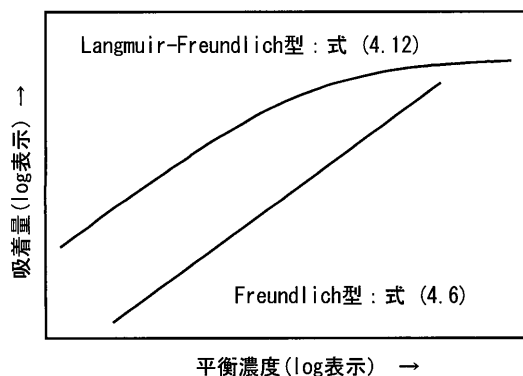
ヘンリー型吸着等温式で示される分配係数は、吸着量が濃度に比例して直線的に増加するという吸着特性を表し、比較的低濃度の条件における単純な平衡関係である (図—4.6)。単成分の吸着試験データ若しくは吸着等温線データを整理するうえで使用される。この吸着等温線の吸着データは低濃度の条件での吸着量の計算などでよく用いられるが、溶質の吸着エネルギーが非常に高い時には、希薄溶液でもこの式から外れる。



図—4.5 吸着容量の算出方法



図—4.6 吸着等温線の型(1)



図—4.7 吸着等温線の型(2)

分配係数（ヘンリー型吸着等温式）を(4.4)式に示す。

$$Q = K_d \times C \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

Q : 土壌単位乾燥質量当たりの吸着汚染物質質量
(mol/kg)

C : 溶液中における吸着汚染物質の平衡濃度
(mol/l)

K_d : 分配係数 (l/kg)

K_d は、文献値によると砂質土においてヒ素 : 1800[l/kg], 鉛 : 38000[l/kg] と重金属類によって大きく異なる¹¹⁾。また、実際の値はサイト特性に依存し、多くの場合、局所的な pH に依存する。このように濃度範囲や pH 等に依存するものの、分配係数 K_d は取り扱いが容易なため、重金属類の土壌や吸着材料などへの吸着特性を表す際によく用いられている。

図—4.6の直線の勾配の大きさは、吸着のしやすさを示すことから、分配係数 K_d は、吸着のしやすさを定量的に示す値である。分配係数は、土壌の種類や水溶液組成によって変化すると考えられ、分配係数は、対象とする条件でそれぞれ測定する必要がある。また、線形であるため、高濃度であっても一定吸着の関係を示すことから、無限の吸着量の予測となる可能性があり、扱いに留意が必要である。この線形等温式における平衡吸着がもたらす遅延は、無次元の遅延係数 R と定義され、(4.5)式のように間隙率と土粒子の密度、分配係数で求められる。

$$R = 1 + \frac{(1-n)\rho_s}{n} \cdot K_d \quad \dots\dots\dots (4.5)$$

R : 遅延係数 (—) n : 間隙率 (—)

ρ_s : 土粒子の密度 (g/cm³)

(2) フロインドリッヒ型吸着等温式

多くの重金属類の吸着現象では、線形吸着等温式は適用されない。ほとんどの可逆的等温式は、フロインドリッヒ型の式に適合し、特に高い平衡溶液濃度では、直線の勾配がゆるくなる等温線データを再現できる（図—4.7）。フロインドリッヒ型吸着等温式は、データを再現するための経験式とみなされており、理論的に導き出された式ではない。一方で、理論的な説明もされている。土壌表面に溶出に対して異なる結合エネルギーを示す表面吸着サイトが複数存在する場合、低濃度においては低いエネルギーを示すサイトが吸着反応に関与することで

急こう配な等温線の傾きを示す。低エネルギーのサイトが吸着によりほぼ占有されると、高いエネルギーのサイトが吸着をはじめ、高濃度条件ではゆるい勾配の等温線となる。フロインドリッヒ型吸着等温式は、このような表面サイトの不均一性を表現していると考えられている³⁾ (式(4.6))。

$$Q = K \cdot C^{1/n} \quad \dots\dots\dots (4.6)$$

Q : 土壌単位乾燥質量当たりの吸着汚染物質質量 (mol/kg)

C : 溶液中における吸着汚染物質の平衡濃度 (mol/l)

n : 経験定数 (線形等温式の場合, $n=1$)

K : 経験的な係数 (—)

この吸着等温式は、両辺の対数をとると、(4.7)式のような線形式が得られ、直線の傾きから n が、 $C=1$ の時の吸着量から K が求められる。

$$\log Q = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C \quad \dots\dots\dots (4.7)$$

n は無次元の定数であるが、 K は C や Q の単位の取り方によって値が変わるため注意を要する。吸着等温線の形は n に依存し、 $n=1$ の時は $Q=KC$ となりヘンリー型吸着等温式となる（図—4.6）。 $n>1$ の時は、両対数プロットで直線の勾配がゆるくなる吸着等温線の型となる（図—4.7）。また、 $n \gg 1$ の時は、両対数プロットした吸着等温線は水平に近くなり、広い濃度範囲にわたって同程度の吸着量を有することを示す。

フロインドリッヒ型吸着等温式は、極低濃度から極高濃度までの吸着データを当てはめようとすると外れてくる傾向がある。しかし、比較的狭い濃度領域では多くの吸着系でよく適合する。次に示すラングミュア式に適合する吸着データであっても低濃度及び高濃度の範囲を除くとフロインドリッヒ型吸着等温式で近似できる。

(3) ラングミュア型吸着等温式

ラングミュア型において、吸着する物質と吸着される物質間に発達する引力は、基本的に2種類の分子が接触しているときに発生する短い距離における相互作用力と仮定される。溶媒の吸着が無視でき、粒子表面の吸着サイトに吸着する分子が単分子の厚みで覆うように吸着すると、ラングミュア型吸着等温式が成立する。高平衡濃度では等温線が水平に近づくが、これは利用できる吸着サイトが飽和に近づいたことを示す。吸着等温線の型は図—4.6、式は(4.8)に示す。

$$Q = \frac{\alpha Q_{\max} C}{(1 + \alpha C)} \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

Q : 土壌単位乾燥質量当たりの吸着汚染物質質量 (mol/kg)

C : 溶液中における吸着汚染物質の平衡濃度 (mol/l)

$Q_{\max}$: 土壌単位乾燥質量当たりの飽和汚染物質質量 (mol/kg)

α : 吸着平衡定数

希薄溶液のとき ($C \ll 1/\alpha$) は、 $Q = \alpha Q_{\max} \cdot C$ と近似でき、吸着量が直線的に増加することからヘンリー式と同型になる。溶液濃度が高くなると飽和吸着量 $Q_{\max}$ に近づく。測定データがラングミュア式に当てはまるかど

初級講座

うかの判定は、測定値を以下のいずれかの直線式に当てはめ、(4.9)式では $1/C$ と $1/Q$ を、(4.10)式では C と C/Q を、(4.11)式では Q と Q/C をプロットし、直線関係が成立しているかを調べるにより可能となる。

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{\alpha Q_{\max}} \right) \cdot \left(\frac{1}{C} \right) \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

$$\frac{C}{Q} = \left(\frac{1}{\alpha Q_{\max}} \right) + \left(\frac{1}{Q_{\max}} \right) \cdot C \quad \dots\dots\dots (4.10)$$

$$\frac{Q}{C} = \alpha Q_{\max} - \alpha Q \quad \dots\dots\dots (4.11)$$

吸着平衡定数 α は、直線の傾きと切片から求まる。実験で得られた吸着等温線データがラングミュア吸着等温式に従うのであれば、実験データの $1/Q$ に対する $(1/C)$ をプロットすると、勾配が $(1/\alpha Q_{\max})$ 、切片が $1/Q_{\max}$ に等しい直線が得られる。 C と Q の値には測定誤差が含まれており、普通 Q の方が C よりも誤差が大きい。そのため、(4.11)式のプロットは、両辺に Q を含むため、他のプロットと比較して直線を描きにくい。(4.11)式のプロットは、低濃度における C の誤差が拡大されるため、低濃度での測定精度に注意が必要となる。

以上のプロットから直線関係が得られたとしても、必ずしもラングミュアの吸着理論が成立しているとは言えない。実際、液相における吸着現象では、ラングミュアの吸着理論に厳密に一致する系は少ない。これは土壤が多成分の複雑系であり、酸化物や鉱物種などでそれぞれの作用機序を持ち、これらの複合的影響の結果として、溶液相と固相との間での重金属類の分配が生じているためである。したがって、一見して、吸着する重金属類と化学量論比で一致する明確な吸着サイトを言及しにくいといえる。一方で、ラングミュア型吸着等温式も分配係数（ヘンリー型吸着等温式）やフロインドリッヒ型吸着等温式と同様に、さまざまな溶質と鉱物種との相互作用や現象から得られた経験式である。その経験的吸着等温式としては、質量均衡式と質量作用式により導出されていることから、地盤中における重金属類の吸着作用の定量的理解と予測手法としては、用法を誤らなければ十分に物理化学的に現実性のあるアプローチといえるので、活用いただきたい。

(4) ラングミュア-フロインドリッヒ型吸着等温式

陽イオンの形態を持つ重金属類のキレート樹脂への吸着平衡はラングミュア-フロインドリッヒ型吸着等温式として実験的に求められており、土壤への重金属類の吸着挙動にも成立することが知られている⁶⁾。この吸着等温線の型を図—4.7、式を(4.12)に示す。

C_1 が十分に大きい場合、 Q_1 は、 $Q_{\max}$ に漸近し、(4.12)式は(4.13)式に近づく。一方、 C_1 が十分に小さく、 $C_2^{n_2}/K_2^1 \cdot C_1^{n_1}$ が 1 より十分に大きい場合、(4.12)式は、(4.14)式又は(4.15)式のような、フロインドリッヒ型の式になる。

$$Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + \frac{C_2^{n_2}}{K_2^1 \cdot C_1^{n_1}}} \quad \dots\dots\dots (4.12)$$

C_1 : 溶解している目的とするイオン-1の平衡濃度 ($\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$)

C_2 : 共存するイオン-2の平衡濃度 ($\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$)

Q_1 : イオン-1の平衡吸着量 ($\text{meq} \cdot \text{kg-dry}^{-1}$)

n_1, n_2 : イオンの等温線の傾きを表す定数 (-)

K_2^1 : イオン-1とイオン-2の選択係数 ($(\text{meq} \cdot \text{l}^{-1})^{n_2-n_1}$)

$Q_{\max}$: 土壤や粘土鉱物の最大吸着容量 [$\text{meq} \cdot \text{kg-dry}^{-1}$]

$$Q_1 \cong Q_{\max} \quad \dots\dots\dots (4.13)$$

$$Q_1 = \frac{Q_{\max} \cdot K_2^1}{C_2^{n_2}} C_1^{n_1} \quad \dots\dots\dots (4.14)$$

$$\log Q_1 = \log \left(\frac{Q_{\max} \cdot K_2^1}{C_2^{n_2}} \right) + n_1 \log C_1 \quad \dots\dots\dots (4.15)$$

この時 C_2 が実験的に一定値でコントロールされている場合には、(4.15)式で得られた $\log Q_1$ と $\log C_1$ は直線関係となり、 n_1 は $\log Q_1$ と $\log C_1$ の傾きより求められる。 n_2 も n_1 と同じ方法で求めることができるが、 Q_1 、 C_1 、そして C_2 の実験データを重回帰分析することによっても求めることができる。また、(4.12)式は、(4.16)式のように数種の共存イオン環境下の吸着等温式へと拡張することができる。

$$Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left(\frac{C_k^{n_k}}{K_k^1} \right) \frac{1}{C_1^{n_1}}} \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

4.3.3 吸着試験の結果の整理時における注意点

重金属類の吸着の程度は、濃度、土壤の種類、土壤及び土壌間隙水の pH 値、共存物質の影響等の要因に依存する。そのため、土粒子に吸着される重金属類の量と間隙水中の重金属類の平衡濃度の間の関係を示す吸着等温線は、これらの影響を考慮したうえで整理することが必要といえる。

重金属類の土壤への吸着速度は、移流による汚染物質の輸送時間と比べて比較的早いと考えられ、吸着濃度と溶解濃度は平衡状態である吸着平衡と仮定できる。そのため、比較的試験がしやすく、共存物質の影響などの試験を数多く実施できるバッチ試験が用いられることが多い。バッチ試験とカラム試験より求めた吸着容量は、試験条件を整えることによりほぼ一致することが一部の試験で判明している⁶⁾。しかし、すべての土壤、重金属類の種類に対して同様の結果が得られるとは限らないことから、バッチ試験に加えてカラム試験による吸着容量の確認を行うことが望ましい。さらに言えば、バッチ試験は、飽和状態における吸着容量の把握しかできないが、実際の現場においては、不飽和の範囲があることが多い。その意味でも、吸着容量については、土壌間隙水中に空気が存在する条件を設定できるカラム試験を用いた検討が有効である。ただし、標準的なカラム試験方法は現在まだ検討途上であり、不飽和定常流によるカラム吸着試験の方法や解釈、得られたデータの運用方法等については今後の課題である。

4.4 吸着試験を必要とする事例^{11),12)}

(1) サイト概念モデル

吸着試験を必要とする事例として、サイト概念モデルに基づく自然由来の重金属類を含有する岩石・土壌への対応を挙げる。本項でいうサイトは先の吸着部位を示す吸着サイトのことではなく、汚染場所の意味である。

サイト概念モデルとは、自然由来の重金属類を含有する岩石・土壌（発生源）、発生源から敷地境界や保全対象区域までの距離・曝露経路（周辺状況）、周辺地盤の重金属類の吸着特性・地下水の流れ（周辺地盤）などの現場毎の特性を考慮し、環境への影響を評価するためのモデル全般を指す。サイト概念モデルを構築することにより、現場状況に応じた環境影響や人の健康への影響に関するリスク評価、合理的な対策の立案に用いることができる。例えば、地下水等経路の汚染の曝露では、移流分散解析等を実施して、敷地境界および保全対象近傍における将来の重金属類の濃度を予測することができる。

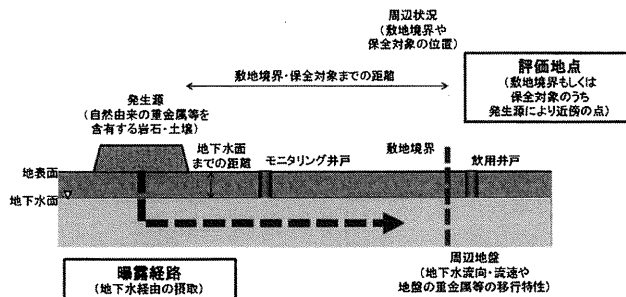
以下に、自然由来重金属類の場合を例に説明する。初期サイト概念モデルでは、発生源評価（概略）、周辺状況評価の結果をもとに、図—4.8に示すように発生源の自然由来の重金属類の含有量・溶出量、曝露経路、保全対象の位置・距離等を明確にした初期サイト概念モデルを構築する。

この際、発生源評価において、岩石・土壌に含まれる自然由来の重金属類はその全含有量から対象となる岩石・土壌と地下水の理論的な濃度比（分配係数）を算出することもあるが、基本的に吸着は考慮されない。

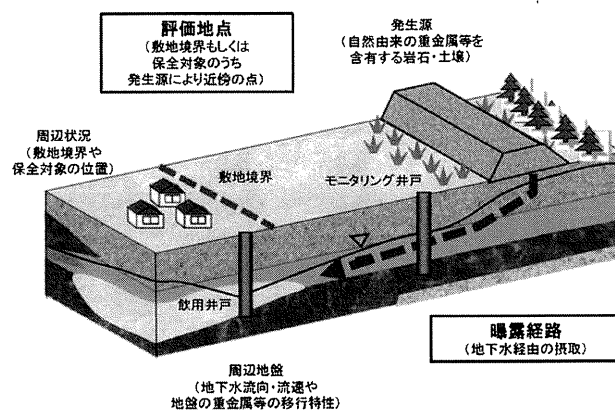
一方、高精度なサイト概念モデルを構築する際には、初期サイト概念モデルを発展させ、発生源評価、周辺地盤評価の結果を加えたより詳細かつ高度なサイト概念モデルを構築する。高度なサイト概念モデルは、図—4.9に示すように発生源の自然由来の重金属類の含有量・溶出量、周辺土壌の物理特性と自然由来の重金属類の吸着特性、及び地下水の流況とそれらの空間分布を考慮する。実対策を検討の場合は、実施対策の作用や効果も考慮する。

サイト概念モデルは、地下水等の摂取によるリスク評価に用いられる。自然由来の重金属類が敷地境界や保全対象近傍に達する場合の時間、地下水濃度を移流分散解析等により求め、判定基準と比較し、評価期間を100年間としたリスク評価を実施する¹¹⁾。その結果、敷地境界や保全対象近傍の地下水濃度が判定基準を超過する場合については、適切な対策を実施する。

高精度なサイト概念モデルを用いたリスク評価では、重金属類の吸着特性が大きな影響を及ぼす。吸着特性を大きく見積もる場合は、評価期間100年間で評価地点での基準超過を確認されないなどリスクの過小評価となる可能性がある。吸着特性を精度よくサイト概念モデルに反映させることは、対策方法を検討するうえで非常に重要と考える。



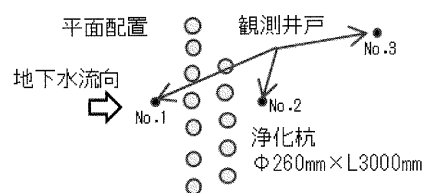
図—4.8 初期サイト概念モデルの例¹¹⁾



図—4.9 サイト概念モデルの例¹¹⁾

表—4.1 透過性地下水浄化壁の対象物質と対象方法¹²⁾

対象物質	原理	主要材料
六価クロム・鉄・セレン等	吸着・安定化	鉄粉系 ゼオライト系
ヒ素	吸着・安定化	シュベルトマナイト系
ふっ素等	安定化	ハイドロタルサイト系



図—4.10 六価クロム対応透過性地下水浄化壁の施工例¹²⁾

(2) 透過性地下水浄化壁による地下水汚染の浄化^{12),13)}

透過性地下水浄化壁とは、地下水流動の比較的大きな地盤に対する汚染拡散防止対策の一つで、透過性の高い特殊浄化剤や吸着材を地中に杭状に構築することで地下水中より汚染物質を除去する。六価クロム対応の施工概要を図—4.10に示す。また、重金属類の透過性地下水浄化壁に対する対象方法を表—4.1に示す。重金属類を、鉄粉系や、ゼオライト系、シュベルトマナイト系、ハイドロタルサイト系などの鉱物材料を用いた吸着若しくは安定化などの作用により除去して地下水を浄化する。そのため、重金属類の種類と環境条件（pH や酸化還元状態など）及びその変化を考慮して、適切な材料を選定す

初級講座

る必要がある。また、10～40年の耐久性を持たせる設計を行うためにも、それら材料の地盤中での吸着特性の把握は非常に重要と考える。

4.5 地盤中重金属類の吸着の重要性と今後

平成23年の土壤汚染対策法の改正に伴い、自然由来の有害物質が含まれる汚染された土壌は、法の対象とすることとなった。自然由来の土壌汚染のおそれがある建設工事に法の調査命令が出される事例は少ないが、法律が適用されるか否かにかかわらず、事業者らが調査や対策に自主的に対応しており、処理場の確保や処理コストの上昇などが問題となっている。

自然由来の重金属類を含む建設発生土の円滑な処理は、大規模なトンネル工事などの増加によりさらに重要になると考えられる。近年、土壌汚染対策法に示される対策工の考え方に準じた対策方法では対応しきれなくなっており、評価地点における地下水濃度が環境基準値、地下水バックグラウンド値以下となる適切な対策を進めていく必要がある。このような対策方法を選定するためには、バッチやカラムの特性評価試験などで重金属類の溶出挙動や土壌や材料の吸着特性を明らかにし、サイト概念モデルなどを用いて地盤中重金属類の移動を理解し予測する必要があり、特に吸着項は、重要な因子となる。地盤中重金属類の吸着は、主に土粒子のサイト特性に依存し、局所的なpHも影響する。したがって、これらが考慮されない過去の方法や対応では、過小評価もしくは過大評価している可能性がある。そのため、地盤中重金属類の吸着については、主な影響因子に着目したうえでパラメータ等を求めることが重要である。

欧米では、地盤汚染による環境リスクを定量的に評価し、その低減を図るリスクベースの取り組みが一般的に行われており、リスク評価の方法としてC-soil（オランダ）、RBCA（アメリカ）、CLEA（イギリス）等が開発されている。それぞれ各国の地盤、重金属類毎の吸着パラメータが整理されているが、日本では整理が十分ではないのが現状である。今後、国内における吸着に係るパラメータの測定方法の整備とデータの蓄積、標準値（デ

フォルト値）の設定に努めることが必要になると考えられる。

地盤中重金属類の吸着機構を把握することは、汚染リスクや対策の評価に応用できる可能性がある。処理後土壌の適正処理や建設発生土としての利用など、合理的な土壌汚染対策に貢献し、廃棄物発生量と対策・処理コストの大幅な削減の実現に役立つ。そのためには、国内の土壌の種類に対する重金属類の吸着パラメータや吸着特性の把握と整備が重要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 岡山地下水研究会訳：実務者のための地下水環境モデリング, pp. 49, 59, 60, 61, 2003.
- 2) 日本土壌肥科学会編：土壌の吸着と現象—基礎と応用—, 博友社, pp. 6～8, 27, 28, 30, 63～64, 1981.
- 3) 福士圭介：粘土によるイオン吸着のモデリング, 粘土科学, Vol. 47, No. 2, pp. 93～103, 2008.
- 4) 岩田進午・三輪睿太郎・井上隆弘・陽捷行 訳：土壌の化学, 学会出版センター, pp. 44, 57, 58, 248, 254, 261, 101～104, 244, 245, 254～255, 262. 1980.
- 5) 和田信一郎：土壌汚染対策における粘土科学の役割, 粘土科学, Vol. 47, No. 3, 185～195, 2008.
- 6) 大橋優子：博士論文 重金属類の土壌汚染の物質移動影響因子の解析と効率的な汚染調査への応用, 2011.
- 7) 福江正治・加藤義久・小松田精吉 訳：地盤と地下水汚染の原理, pp. 121, 201～206, 244.
- 8) 安部郁夫：入門講座 吸着の化学, オレオサイエンス, 第2巻, 5号, pp. 275～281, 2002.
- 9) Urano, K., Koichi, Y., and Nakazawa, Y.: Equilibria for adsorption of organic compounds on activated carbons in aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci, 81, pp. 477～485, 1981.
- 10) Roginsky, S. Z.: Adsorption and Catalysis on Non Uniform Surface, USSR Academy, 1949.
- 11) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会：建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版）, pp. 8, 9, 70, 71, 74, 80, 資料34, 2011.
- 12) 平田健正・前川統一郎：土壌・地下水汚染—原位置浄化技術の開発と実用化—, pp. 305～309, 2004.
- 13) 環境省水・大気環境局 土壌環境課：区域内措置優良化ガイドブック—オンサイト措置及び原位置措置を適切に実施するために—, 2011.