

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02236

研究課題名(和文) 地中特有の酸化還元反応が有害物質の溶出挙動に及ぼす影響解明と評価試験法への展開

研究課題名(英文) Test methods for evaluating the influence of redox conditions on leaching of toxic chemicals from geomaterials

研究代表者

乾 徹 (Inui, Toru)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：90324706

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,900,000円

研究成果の概要(和文)：微量の有害物質を含有する廃棄物再生資材や大規模掘削工事から発生する地質由来の砒素等を含む土砂・岩石等を、資源として適切に地盤材料として循環利用する際、地盤環境への影響を明らかにする必要がある。本研究では、地中における有害物質の存在形態や移動性に影響を及ぼす酸化還元反応に着目して、降雨浸透に伴う酸化作用や地中の還元環境下における重金属の動態を室内試験において適切に評価しうる試験方法の検討を行った。さらに、酸化作用による有害物質の溶出を抑制することを目的に、重金属の不溶化処理工法の酸化反応に対する耐久性、酸化を抑制する適切な盛土構造について、実験的・解析的検討を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地盤材料には有害物質が様々な形態で存在するため、地中環境に伴う酸化還元条件が溶出挙動に及ぼす影響を考慮して環境安全性の評価を行う必要がある。本研究は、地盤材料の粒径や試験スケールと酸化反応とそれに伴う重金属溶出量との定量関係を明らかにした点、従来評価が困難であった還元反応が有害物質の溶出挙動に及ぼす影響を評価しうる試験法を提案した点に学術的意義があるといえる。さらに、酸化還元反応の影響を適切に評価しうる試験方法の提案、対策方法を提示したことは、微量の有害物質を含有する地盤材料の環境安全性を適切に管理した上で資源としての有効利用に貢献しうる点で社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Recycled geomaterials, and excavated soils/rocks often contain anthropogenic and geogenic toxic elements, although their concentrations are very low. To promote their sustainable material cycles in construction works, environmental suitability needs to be verified. This research presents the laboratory testing results to evaluate the effects of redox reactions on the leachability and mobility of toxic elements, to predict these effects appropriately by modifying the existing leaching tests as the new testing methods. In addition, to propose cost-effective remedial options against the leaching of heavy metals mobilized by oxidation reactions, long-term performance of the immobilization treatment for the acidic excavated rock was experimentally verified. Also, numerical simulations were conducted to propose appropriate configurations for the embankment structures containing the soils and rocks with geogenic contamination to limit the oxidation due to rainfall infiltration.

研究分野：地盤工学

キーワード：地下水汚染 溶出 吸・脱着 酸化還元反応 重金属

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

(1) 建設発生土や様々な産業活動から排出される廃棄物を原料とした再生資材の地盤材料としての有効利用，ならびにこれらの材料から微量ではあるが環境基準を超過して溶出する有害物質に起因する地下水汚染リスクの評価を目的とした学術的検討が，地盤工学や環境工学分野において近年精力的に進められてきた。後者の地下水汚染リスクに評価に際しては，降雨等の浸透挙動，地盤材料から間隙水（浸出水）への有害物質の水質，周辺地盤における有害物質の輸送挙動，という3つの挙動の評価が必須となる。これらの挙動に影響を及ぼす物理・化学的要因のうち，地盤材料の水理特性，有害物質の動態に及ぼす pH の影響に関しては，室内試験での検証が比較的容易なこともあり，数多くの既往研究が示されており，評価方法も確立されている。

(2) 一方，物質間の電子の授受として説明される酸化還元反応は，有害物質の溶出挙動に影響を及ぼす要因であるにも関わらず，室内試験における制御が困難であることから定性的な評価に留まっているのが現状である。例えば，地質由来で掘削土に含まれることの多い砒素については，酸化的な環境は硫化鉱物に含まれている砒素の溶出量が増加する一方で，水酸化鉄鉱物にクーロン力で吸着されている砒素は，還元的な環境に移行すると水酸化鉄が還元分解されて，吸着されていた砒素が溶出する。さらには，酸化的・還元的環境への移行性やその程度も，間隙水中で電子を奪う作用を有する溶存酸素濃度や降雨浸透量，対象材料の粒径や層厚など多くの要因の影響を受ける。よって，酸化還元反応が溶出挙動に及ぼす影響の有無とその程度を体系的に評価するとともに，酸化還元反応が溶出挙動に及ぼす影響を再現するための簡便な試験法を確立することが学術上，および実務上の課題となっていた。

2 . 研究の目的

(1) 上記の背景を受け，微量の重金属，砒素等を含有する掘削土砂，掘削岩石を対象として，酸化・還元反応が溶出特性に及ぼす影響を対象材料の化学特性と関連付けて評価を行った。既往の研究と比較した新規性としては，酸化還元反応が溶出特性に及ぼす影響を再現するための適切な評価・試験方法を確立する観点から，大型のカラム浸透試験の実施による供試体寸法や材料粒径が溶出特性に及ぼす影響の評価，および複数の方法で人為的に再現した還元条件下での重金属等の溶出挙動の比較による適切な評価方法の検証を実施した点にあるといえる。

(2) 溶出特性の評価に加え，酸化作用に伴って高濃度で溶出する重金属による地下水汚染リスクを適切に抑制する工法の確立を目的として，従来から広く用いられている重金属の不溶化処理工法を対象として酸化反応に伴う酸性水発生条件下での処理効果の耐久性の検証，ならびに降雨浸透に伴う酸化や溶出した重金属の地下浸透を抑制する適切な盛土構造の検討を実施した。

3 . 研究の方法

(1) 地質由来の砒素を含有する海成堆積物を対象に，降雨浸透を模擬した大型カラム浸透試験（図 1¹⁾）を長期（約 500 日）に渡って実施し，間隙水・浸出水の化学的環境の変化と砒素の溶出挙動の時間変化と相互の関連性について分析を行った。

(2) 比較的粒径が大きく，透水性が高い掘削岩石においては，試験時の試料粒度（比表面積）や供試体高さが酸化反応の進行と溶出挙動に及ぼす影響が大きいと考えられる。これを受け，高さや比表面積が異なる掘削岩石供試体を対象に，不飽和カラム浸透試験によってこれらの影響を評価した。

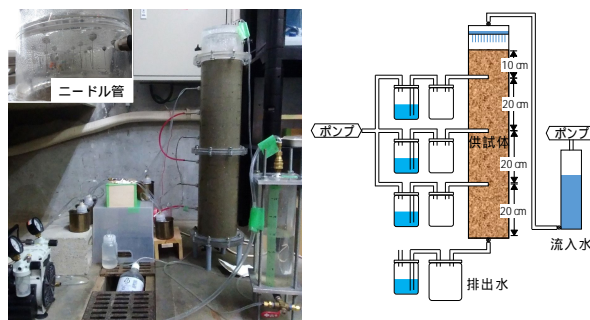


図 1 不飽和カラム浸透試験の実施状況と装置図

(3) (1)で実施した実環境を模擬したカラム浸透試験では地中で想定される還元的環境の再現が困難であった。一方で，比較的簡便に還元的環境下での溶出挙動を把握する実験手法として，先行研究においては水素水や還元剤を利用して化学的に酸化還元電位を強制的に低下させる促進試験手法が提案されている。しかし，実際の反応機構や中間生成物とは異なる，酸化還元電位の低下量が大きくなるといった相違点があり，溶出挙動を適切に評価しうるかについては未解明な部分が多い。これを受け，低酸素条件，低濃度還元剤の利用，嫌気性微生物活動の活性化といった人為的に再現した還元的条件下における砒素の溶出挙動をリアクター試験によって比較・検証し，還元的環境下での砒素の溶出挙動反応を適切に評価しうる試験手法の検討を行った。

(4) 硫化鉱物の酸化分解に伴い重金属等を含有する酸性水を発生する岩石を粒度や製造方法が異なる 2 種類の酸化マグネシウム（MgO）系不溶化材によって不溶化処理を行った試料を対象

に、長期の下降流カラム浸透試験を長期に渡って実施し、重金属等の不溶化効果および酸性水発生抑制効果の耐久性を評価した。さらに、これらの材料の盛土利用を想定して、盛土を構成する覆土材料や盛土下部に敷設する吸着層材料の浸透挙動を踏まえた上で、降雨浸透に伴う酸性化、重金属が溶出した場合の地下浸透を低減する盛土構造を数値解析により評価した。

4. 研究成果

3. に示した4つの実施項目について、得られた成果を以下に要約する。

(1) 海成堆積物を対象とした長期の大型カラム浸透試験においては、砒素 (As) の溶出は pH やアルミニウム (Al) の沈殿などによる影響で深度方向に比例的に上昇しない結果となった。飽和度が高い比較的深い領域では、Al 溶出濃度と As 溶出濃度が相関する傾向が確認された。当該試料に含まれる Al 吸着態の As が Al の還元分解によって溶出した可能性が示唆されるが、明確な還元的環境への移行が確認できなかった。よって、pH の低下に伴って As と Al の濃度が連動して上昇した可能性も考えられる。一方で、飽和帯での溶出挙動が支配的になることから、一般的な小型飽和カラム浸透試験による評価結果と As 溶出挙動が概ね整合した。

(2) 供試体高さや比表面積が酸化作用を受けた場合の掘削岩石からの浸出水質に及ぼす影響を評価したところ、評価対象の有害元素によってその影響は異なる結果となった。例えば、鉛 (Pb) は顕著な pH 依存型の溶出挙動を示

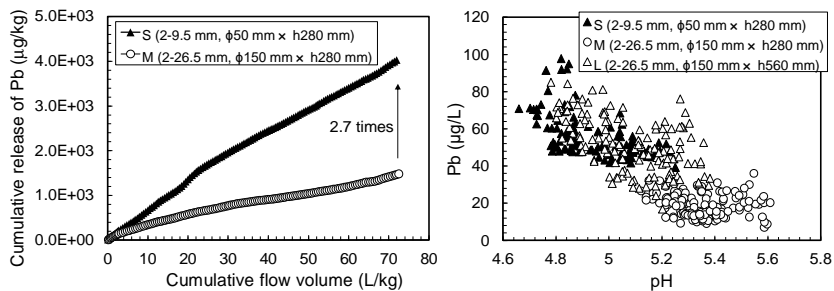


図2 酸性化に伴う Pb 溶出挙動に及ぼすスケール効果の評価事例

し、浸出水の保持時間と比表面積に応じた pH 変化が支配的要因であり、液固比ベースの浸透量に対応した Pb 溶出量は、比表面積、保持時間とほぼ比例関係にあることが確認された (図2)。一方で、As については大型カラム浸透試験と同様に、保持時間 (供試体高さ) の依存性がほとんどみられず、比表面積による影響のみが支配的であった。

(3) 比較的制御が容易な還元剤を低濃度で添加する方法、および嫌気的環境下への栄養源 (有機物) の添加による嫌気性微生物活動を活性化させる生化学的方法等を用いて人為的に還元的環境を再現したところ、低濃度で還元剤を添加する方法によって、実現象に近い条件として位置付けられる生化学的な手法を用いた溶出挙動を概ね再現できる結果となった。ただし、還元剤の濃度によっては、イオン交換反応によって Ca 等の As 濃度に影響を及ぼす物質の濃度や還元条件が維持される期間に影響が生じた。また、酸化還元電位そのものによって As の溶出が支配されるのではなく、還元的環境に移行後、鉄化合物の還元溶解が時間的に遅れて生じるに伴い、As の溶出が生じることが確認され、溶出挙動の再現には一定の試験時間が必要であることが明らかになった (図3)。

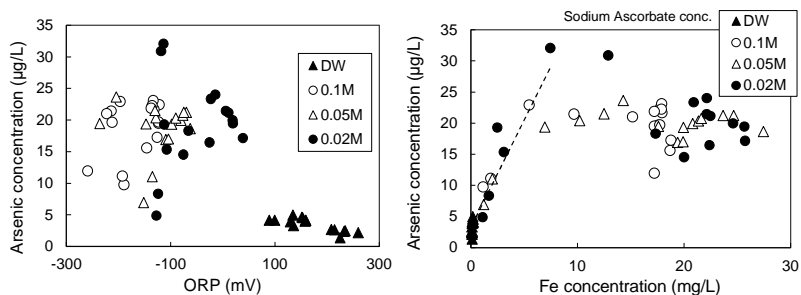


図3 化学的還元作用に伴う As の溶出挙動と Fe 還元溶解との相関

置付けられる生化学的な手法を用いた溶出挙動を概ね再現できる結果となった。ただし、還元剤の濃度によっては、イオン交換反応によって Ca 等の As 濃度に影響を及ぼす物質の濃度や還元条件が維持される期間に影響が生じた。また、酸化還元電位そのものによって As の溶出が支配されるのではなく、還元的環境に移行後、鉄化合物の還元溶解が時間的に遅れて生じるに伴い、As の溶出が生じることが確認され、溶出挙動の再現には一定の試験時間が必要であることが明らかになった (図3)。

(4) 酸性岩に対する MgO 系材料の不溶化処理効果の耐久性については、不溶化材添加量が小さい場合、間隙中に溶解した不溶化材成分が中和反応に消費され、系外に流出することにより不溶化効果が低下する傾向が水和速度が小さい不溶化材において顕著であった。不溶化材添加量が十分な場合、MgO の水和反応が十分に生じうる pH 環境が維持されることによって、Mg の流出が大幅に抑制され、不溶化効果が維持された。一方で、Ca 含有量が多い不溶化材においては、溶解性の高い Ca の流出によって、MgO および Mg(OH)₂ の等電点に近い水準まで pH が上昇し、アニオンである As の不溶化効果がやや低下した。盛土構造の検討については、掘削物の透水性に応じ、締固め効果や擬似キャピラリーバリア効果等の異なる機構で降雨浸透を抑制する盛土構造を提案するとともに、盛土下部に設置される有害物質の地下浸透を抑制する吸着層を対象に、反応時間を十分に確保しうる条件、構造を明らかにした。

< 引用文献 >

- 1) 片山潤一, 乾徹, 勝見武, 高井敦史: カラム浸透試験による長期通水を行った海成堆積物中の地質由来砒素の挙動評価, 地盤工学ジャーナル, 15(4), pp.675-682, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 INUI Toru, HORI Mutsumi, KATSUMI Takeshi, TAKAI Atsushi	4. 巻 69
2. 論文標題 Long-Term Leaching Behavior of Marine Sediment by a Large Column Percolation Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 53～56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.69.53	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 乾徹	4. 巻 68, 3
2. 論文標題 土壌汚染対策における環境リスクの評価・管理とその課題	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 地盤工学会誌	6. 最初と最後の頁 10～11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 宮口新治、乾徹、品川俊介	4. 巻 -
2. 論文標題 土壌および岩石中の重金属等の全含有量試験方法に関する一考察	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 第13回環境地盤工学シンポジウム発表論文集	6. 最初と最後の頁 191～198
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 KATAYAMA Jun'ichi, INUI Toru, KATSUMI Takeshi, TAKAI Atsushi	4. 巻 15
2. 論文標題 Leaching behavior of naturally-contained arsenic in marine sediment by the long-term column percolation test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Geotechnical Journal	6. 最初と最後の頁 675～682
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3208/jgs.15.675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 乾徹	4. 巻 第52巻5号
2. 論文標題 土壌・地下水汚染対策に適用される遮水技術	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 防水ジャーナル	6. 最初と最後の頁 84～90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 魚見太志、村中隆之介、乾徹、緒方奨、板谷裕輝、中村丞吾	4. 巻 36
2. 論文標題 重金属吸着能を有するジオテキスタイル材の不飽和浸透特性を考慮した吸着性能評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ジオシンセティックス論文集	6. 最初と最後の頁 125～132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 TAKATA Tsutomu, DU Xun, INUI Toru, OGATA Sho, MORI Hirotorshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Acid buffering and arsenic leaching behaviours of excavated acid rock treated by the MgO based immobilization material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the 19th Japan-Korea-France-Canada Joint Seminar on Geoenvironmental Engineering	6. 最初と最後の頁 377～384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高田孟、緒方奨、乾徹、尾花誠一、岡田文夫	4. 巻 -
2. 論文標題 不溶化処理した酸性岩石を対象とした長期タンクリーチング試験による溶出特性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 第14回環境地盤工学シンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 65～68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 南口和真、緒方奨、乾徹、加藤智大、勝見武	4. 巻 -
2. 論文標題 自然由来重金属含有掘削物を利用した盛土への降雨浸透を抑制しうる覆土構造の検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 地下水地盤環境・防災・計測技術に関するシンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 190～195
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高田孟
2. 発表標題 不溶化処理した酸性岩石の砒素溶出および酸性水発生抑制効果
3. 学会等名 2020年度土木学会関西支部年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 魚見太志
2. 発表標題 重金属吸着能を有するジオシンセティックス材の基本吸着特性
3. 学会等名 2020年度土木学会関西支部年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高田孟
2. 発表標題 不溶化処理した粒度の異なる酸性岩石の砒素溶出特性および酸性水発生抑制効果
3. 学会等名 第55回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 魚見太志
2. 発表標題 吸着能を有するジオシンセティックス複合材の砒素吸着性能とその時間依存性
3. 学会等名 土木学会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 乾徹
2. 発表標題 Acid buffering and arsenic leaching behaviours of excavated acid rock treated by the MgO based immobilization material
3. 学会等名 19th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村中隆之介
2. 発表標題 重金属吸着特性を有するジオシンセティックス材の水理特性の評価
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南口和真
2. 発表標題 自然由来重金属等を含む掘削ずりを盛土利用する際の覆土構造の検討
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村中隆之介
2. 発表標題 重金属吸着特性を有するジオシンセティックス材の水分保持特性の評価
3. 学会等名 2021年度土木学会関西支部年次学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南口和真
2. 発表標題 自然由来重金属等を含む掘削ずりを盛土利用する際の覆土構造の検討
3. 学会等名 2021年度土木学会関西支部年次学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 乾徹
2. 発表標題 Acid buffering and arsenic immobilization performances of MgO based agents for excavated acid rock
3. 学会等名 3rd International Symposium on Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 乾徹
2. 発表標題 スレーキングの進行が堆積岩中の自然由来砒素の溶出特性に及ぼす影響の基礎的検討
3. 学会等名 第27回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ZHANG Yinming
2. 発表標題 Influences of chemically-dominated redox condition on the leaching behavior of arsenic contained in sediments
3. 学会等名 第57回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南口和真
2. 発表標題 自然由来重金属含有掘削物による盛土構造物を対象とした降雨浸透挙動の解析的検討
3. 学会等名 第57回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西田汐音
2. 発表標題 シリアルバッチ試験によるスレーキングに伴う堆積岩中の自然由来砒素溶出特性の評価
3. 学会等名 2022年度土木学会関西支部年次学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ZHANG Yinming
2. 発表標題 Leaching behavior of natural-originated arsenic in marine sediments by the long-term batch leaching tests with sodium ascorbate
3. 学会等名 20th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 DU Xun
2. 発表標題 Scaling effects on arsenic, copper, and lead release from excavated hydrothermally altered rocks
3. 学会等名 20th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------