バッチ法およびカラム法によるホウ素の地中移行特性

五十嵐敏文*・下垣 久*

Migration Characteristics of Boron by Batch and Column Methods

Toshifumi IGARASHI* and Hisashi SHIMOGAKI*

Abstract

The trace elements leached from coal ash generated from coal-fired power plants migrate or diffuse into the surrounding soil and groundwater when the coal ash is disposed of in landfills. Boron, one trace element in coal ash, has a higher mobility in the underground than the other trace elements, because the main chemical form of boron has no electrical charge. Therefore, it is important to clarify the adsorption and migration behavior of boron in the underground environment. In this study, the adsorption of boron by soils was examined using three different methods: a batch method, a small-column method, and a large-column method called a lysimeter. The results showed that the adsorption isotherm conformed to the Henry type, and that the boron adsorption did not depend on the experimental method as well as the coexisting ions. However, the amount of boron adsorbed was pH-dependent and showed a maximum value in the weakly alkaline region. The above findings indicate that the migration characteristics of boron can be evaluated by the distribution coefficient obtained by the simplest batch method, when the boron concentration is less than approximately 20 mg/L and the pH is constant.

Key Words: boron, adsorption, underground migration, batch method, column method, lysimeter

* 電力中央研究所我孫子研究所

Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko Research Laboratory

要 旨

石炭火力発電所から発生する石炭灰には種々の微量元素が含まれている。そのため、石炭灰の埋立処分の際に、石炭灰から溶出した微量元素の万一の周辺土壌・地下水中への移行・拡散を想定し、その吸着挙動を明らかにすることは必要である。微量元素の一つであるホウ素は、地下水中で主に荷電を有しない形態となっているため、他の微量元素と比較して地中での移動度が高いことから、ホウ素の土壌・地下水中での吸着・移行挙動を明らかにすることは重要である。本研究では、異なる3方法(バッチ試験、ミニカラム試験、大型ライシメータ試験)によりホウ素の土壌への吸着挙動を検討した。その結果、本実験の範囲では、ホウ素吸着はヘンリー式で評価できること、共存イオンの影響をほとんど受けないこと、弱アルカリ性で最大吸着量を示すことがわかった。また、ヘンリー式の比例定数であり、吸着パラメータとなる分配係数は、試験方法に依存しないことも明らかになった。このことから、20mg/L程度の比較的低濃度のホウ素の地中移行挙動は、地下水のpH変化を伴わない場合、土壌固有の分配係数をバッチ法のような簡便な方法によって測定し、溶出ホウ素の移行を予測・評価できることを示す。

キーワード：ホウ素、吸着、地中移行、バッチ法、カラム法、ライシメータ

1. はじめに

石炭火力発電に伴い発生する石炭灰は平成7年度には年間500万トンを超え、その約60%がセメント原料やセメント、コンクリート混和材等に有効利用されている一方、残りの約40%が内陸あるいは海岸に埋立処分されている(資源エネルギー庁、1997)。石炭灰、特に粒度が細かなフライアッシュからは種々の微量元素が溶出しやすいため、それら元素の埋立地からの万一の溶出を想定し、土壌・地下水系での吸着・移行挙動を把握することは、埋立地周辺の土壌・地下水の汚染を予測・評価し、その対策を講ずる上で重要である。石炭灰中には、土壌環境基準で規定されているクロム、ヒ素等の重金属類の他に、環境基準では規定されていないホウ素も含まれており、またフライアッシュからの溶出水中にホウ素が検出されることが報告されている(佐藤、1989; Ainsworth *et al.* 1987; Shimogaki *et al.* 1988)。ホウ素は、人に対しては胃腸障害や皮膚紅疹を引き起こし(金子編著、1996)、また植物に対しては必須微量元素ではあるが過剰症を引き起こしやすく(河野他、1982)、

現在環境基準の要監視項目にもなっている。また、ホウ素は、pH9.2以下で正あるいは負の荷電を有しない $B(OH)_3$ の形態となり、pH9.2以上で $B(OH)_4^-$ の陰イオンの形態となるため(Pourbaix、1974)、環境中での移動度が高いことが予想される。そのため、ホウ素のような易移動性の微量元素の土壌・地下水系での移行挙動を評価することは、石炭灰に含まれる他の微量元素の移行挙動を予測する上でも重要である。

ホウ素の土壌中での移行評価については、既に米国電力研究所(Electric Power Research Institute)を中心として実施された大量発生廃棄物の埋立処分に係る環境影響研究(Murarka *et al.* 1987; 五十嵐、1989)の一環として整理されている(Rai *et al.* 1984)。そのレビューおよびその後のGoldbergらの研究によれば、ホウ素吸着量は、弱アルカリ性で最大となること(Bingham *et al.* 1971; Goldberg *et al.* 1985、1986a、1986b、1991; Keren *et al.* 1981a、1981b; Sims *et al.* 1967、1968a)、鉄あるいはアルミニウムの酸化物含有量の増加とともに増加すること(Bingham *et al.* 1971; Elrashidi *et al.* 1982; Goldberg *et al.*

1985; Sims *et al.* 1968a, 1968b)が指摘されている。日本国内の土壤についても、同様な傾向を示すことがSakata(1987)により報告されている。また、ホウ素の吸着等温式として、ホウ素濃度が100mg/L程度まではLangmuir式(Biggar *et al.* 1960; Bingham *et al.* 1971; Elrashidi *et al.* 1982; Goldberg *et al.* 1991; Griffin *et al.* 1974; Keren *et al.* 1981a, 1981b, 1983; McPhail *et al.* 1972; Mezuman *et al.* 1981; Rhoades *et al.* 1970)あるいはFreundlich式(Couch *et al.* 1968; Elrashidi *et al.* 1982; Goldberg *et al.* 1991)が適用できることがこれまで多数報告されてきた。さらに、最近では表面錯体モデルによる評価もなされている(Goldberg *et al.* 1985, 1986b)。このように、種々の吸着モデルが提案されてはいるが、ほとんどバッチ試験による固液相濃度から吸着のモデル化がなされてきた。しかし、実際の土壤・地下水系を模擬する場合、バッチ吸着試験だけではなく、地下水が流動している際の吸着現象を評価することが重要となる。そこで、本研究では、従来法のバッチ吸着試験の他に、移流を伴ったミニカラム試験、さらには実際の埋立地を模擬した円筒形の大形カラム(ライシメータ)を用いたライシメータ試験を行い、試験方法に依存しない実用的なホウ素の吸着・移行モデルを構築することを目的とした。

2. 実験方法

ホウ素の吸着・移行特性を把握するため、吸着能が極端に異なることが予想される川砂(茨城県鬼怒川産)と未調整の砂質ローム(千葉県我孫子市産)を吸着剤として用いた。川砂は粗砂を多く含み、砂質ロームは非晶質アルミニウムが豊富な関東ロームである。さらに、ロームに対しては、ミニカラム試験における流速条件の制約上、細粒分を取り除いた粒径0.42~2 mmの成分も吸着剤として用いた。それらの物理化学的性状をTable 1に示す。この表から、陽イオン吸着の指標とされている陽イオン交換容量(cation exchange capacity, CEC)は、未調整ロームの方が砂よりも約1オーダー大きいことがわかる。さらに、細粒分を除去したローム(調整ローム)は、未調整ローム

Table 1 Physical and chemical properties of sand and loam used as adsorbents

	Sand	Sandy loam	Sieved loam
Specific gravity	2.68	2.73	-
Grain-size analysis			
Sand (%)	99	63	100
Silt (%)	1	25	0
Clay (%)	0	12	0
pH (H ₂ O)	6.1	6.3	-
pH (KCl)	4.8	5.8	-
Cation exchange capacity (meq/100g)	3.9	35	24
Exchangeable cations (meq/100g)			
Ca	1.8	8.6	3.0
Mg	0.6	7.2	1.5
Na	0.8	10	0.2
K	0.1	0.6	0.2
Chemical component			
SiO ₂ (%)	65	31	-
Al ₂ O ₃ (%)	13	19	-
Fe ₂ O ₃ (%)	6.7	13	-
CaO (%)	2.7	0.32	-
B (mg/kg)	20	17	-

の約70%のCECとなった。

被吸着質であるホウ素にはホウ酸(H₃BO₃)を用い、さらに、ライシメータ試験以外は、石炭灰溶出水を模擬するために、溶出水の主成分であるカルシウムを塩化カルシウム(CaCl₂)によってカルシウムとして100mg/L共存させた。

2.1 バッチ試験

カルシウムが共存するホウ素溶液に、砂あるいはローム試料を添加し、振とう機あるいはマグネチックスターラを用い、一定時間十分な固液接触を行った。その後、0.45 μm メンブランフィルタによって固液分離し、ろ液中のホウ素濃度をプラズマ発光分析法(ICP-AES)によって分析した。ホウ素吸着量は吸着前後の液相濃度変化から、次式により算出した。

$$q = (C_i - C) / \omega \quad (1)$$

ここに、q: 吸着量、C_i: 初期濃度、C: 平衡濃度、ω: 固液比

なお、固液比ωは液相濃度変化が明確になるように、砂試料で1000~2000g/L、ローム試料で1~20g/Lとした。また、固液接触時間は、予備試験結果から原則として1日に設定した。

吸着量のpH依存性を検討する場合は、ホウ

素・カルシウム混合溶液に砂あるいはローム試料を添加後、1 Nや0.1Nの塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を滴下し、所定のpHに調整し固液接触を行った。ただし、接触時間の増加とともにpHが変化する傾向が認められたことから、ここでは固液接触時間を1時間とした。

吸着量の共存イオン濃度依存性を検討する場合、100mg/Lのカルシウムの代わりに、塩化物イオンあるいは硫酸イオンをナトリウム塩かカルシウム塩の形で0.2~500meq/L共存させ、バッチ試験を行った。この場合の固液接触時間は1日とした。

2.2 ミニカラム試験

ミニカラム試験では、Fig.1に示すように内径16mmのアクリル製カラムに、砂試料あるいは調整ローム試料を充填し、定流量ポンプにより流速を一定にしてカルシウム共存ホウ素溶液を通水した。充填層内における流動は上向の飽和流とし、流出溶液の採取にはフラクションコレクタを用いた。流出溶液中のホウ素、カルシウム、およびカルシウムの対イオンである塩化物イオンを分析し、各成分の破過曲線を描いた。ここで、塩化物イオンは非吸着性トレーサと考えた。カルシウムの分析はICP-AESにより、塩化物イオンの分析は硝酸第二水銀法によった。

Fig. 1 Small-column experiment

試験条件をTable 2に示す。表中のRun 1および2は吸着過程を、Run 1'および2'はそれぞれRun 1、Run 2の脱離過程を示す。

2.3 ライシメータ試験

試験に用いたライシメータは内径1.5m、高さ2.5mの鋼製の円筒容器であり、容器内の地下水面は地下水位コントローラによって任意に設定できるようにになっている。この容器に石炭灰埋立地を模擬するために、Table 3(ただし、ロームはTable 1の未調整ロームと同一)に示す試料を、Fig. 2の地層構造で充填した。ここで、フライアッシュは豪州炭の弱アルカリ性灰である。本試験では、容器最下層に砂礫を敷き、下部ローム層のほぼ中央であるカラム下端から85cmの位置に地下水面を設定した。容器内には水分量を測定するためのテンシオメータおよび挿入型中性子水分計測定孔を設けるとともに、Fig. 2に示す深度に間隙水採取用のポーラスカップを埋設した。

覆土ローム層に供給する降雨として、我が国の年間降水量を考慮して25mm/週(1,304mm/y)の割合で間欠的に水道水を供給した。降雨頻度を週に1度、降雨継続時間を3時間とし、その時間内で25mmの降雨を供給した(降雨強度8.3mm/h)。一方、給水量と同時に容器からの流出量も測定し、その値は平均18.7mm/週(975mm/y)となった。この流出量は正味の浸透水量に対応するため、降雨量と流出量との差、すなわち6.3mm/週(329mm/y)が平均蒸発量に相当することになる。本ライシ

Table 2 Experimental condition of small-column experiment

Run	Solution	Soil	Soil layer thickness L (cm)	θ (-)	Darcy velocity V (cm/h)
1	B 5 mg/L, Ca 100 mg/L	Sand	9.7	0.41	27
1'	Distilled water	Sand	9.7	0.41	27
2	B 5 mg/L, Ca 100 mg/L	Sieved loam	2.6	0.81	28
2'	Distilled water	Sieved loam	2.6	0.81	28

Table 3 Physical properties of fly ash and loam packed in the lysimeter column

Sample	Specific gravity (-)	Porosity (-)	Permeability coefficient k_p (cm/s)
Fly ash	2.23	0.55	3×10^{-4}
Loam	2.73	0.75	3×10^{-3}

メータ試験における水分量測定および水分流動解析によれば、フライアッシュ層以深における降雨に伴う水分量の経時変化はないことが判明していることから(五十嵐他、1992)、ここでは正味の浸透水量の平均値が一定速度で降下浸透するものとみなした。

本試験では、フライアッシュ層およびローム層中のポーラスカップを通して採取した間隙水のホウ素濃度を分析した。

3. 解析モデル

ミニカラム試験およびライシメータ試験において、ホウ素の移行は次式の1次元移流拡散式で与えられる。

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = -V \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

ここに、 θ ：体積含水率(飽和の場合間隙率)、 ρ_b ：媒体のみかけ密度、 V ：ダルシー流速、 D ：分散係数、 t ：時間、 x ：距離

ミニカラム試験では、 θ が一定となり、以下の境界条件が適用できる。

$$x=0 \text{ で } C=C_0$$

$$x=L \text{ で } \partial C / \partial t = 0$$

Fig. 2 Lysimeter experiment

ここに、 C_0 ：ホウ素の流入濃度、 L ：層厚

ライシメータ試験では、フライアッシュ層も解析領域に含むため、フライアッシュ層におけるホウ素の溶出量をモデル化する必要がある。ここでは、佐藤(1989)が開発した固相中のホウ素を易溶出成分と難溶出成分の2成分に区分した2成分溶出モデル、すなわち次式を用いる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_1}{\partial t} &= -k_1 Q_1 \\ \frac{\partial Q_2}{\partial t} &= -k_2 Q_2 \\ Q_0 &= Q_1 + Q_2 \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 Q_1 ：易溶出成分濃度、 k_1 ：易溶出成分の溶出速度定数、 Q_2 ：難溶出成分濃度、 k_2 ：難溶出成分の溶出速度定数(ただし $k_1 > k_2$)、 Q_0 ：総溶出成分濃度

下部ローム層の底部では、以下の境界条件とした。

$$x=L \text{ で } \partial C / \partial t = 0$$

4. 試験結果とモデルの適用

4.1 バッチ試験結果

ホウ素の砂およびロームに対する吸着等温線を Figs. 3, 4 に示す。図中のプロットがバッチ試験による結果である。ここで、ホウ素溶液にはカルシウムが100mg/L 共存しており、pH は弱酸性であった。なお、ホウ素濃度は石炭灰溶出水から想定される濃度範囲とした。Fig. 3 から、砂によるホウ素吸着量は非常に小さいためプロットのバラツキが大きいが、液相濃度と吸着量との間に正の相関があることがわかる。Fig. 4 からは、ロームによるホウ素吸着は、試料の調整の有無に依存しないこと、吸着等温線が直線ないしやや上に凸の形状を有することがわかる。さらに、吸着等温線は固液比には依存しないこともわかる。陽イオンに対しては、従来より固液比によって吸着量が変化すること、特に固液比の増加によって吸着量が低下することが多数報告されていた(福井、1990 ; Igarashi, 1994)。しかし、今回の実験の固液比の範囲内においてはその影響は認められなかった。

図中に示す直線は、後述するミニカラム試験で得られた分配係数に基づいたヘンリー型の吸着等温線である。すなわち、

$$q = K_d \cdot C \quad (4)$$

ここに、 K_d ：分配係数

砂試料に対しては、バッチ試験結果のバラツキが大きいが、各プロットとミニカラム試験による直線とが概ね対応することがわかる。ローム試料に対しては、バッチ試験による各プロットとミニカラム試験による直線で表現されるヘンリー型の吸着等温線とが一致することがわかる。このことは、本試験の濃度範囲では、ホウ素吸着は試験方法に係わらずヘンリー式で評価できることを示す。換

Fig. 3 Boron adsorption isotherm by sand

Fig. 4 Boron adsorption isotherm by loam

言すれば、ヘンリー式の比例定数である分配係数が有効な吸着指標となることを示す。

次に、有効な指標であると判断された分配係数の変動要因について検討した。ここでは、変動要因として pH と共存イオンを選択した。Fig. 5 は砂試料および未調整ローム試料に関するホウ素分配係数の pH 依存性を示す。この図から、どちらの試料に対しても、酸性～弱アルカリ性では pH の増加とともに分配係数は増加するが、pH 8 ～ 9 付近で最大値を示し、それよりもアルカリ側では逆に分配係数は減少する。この傾向は、既に多数報告されており、酸性～弱アルカリ性領域においては、 $B(OH)_3$ よりも $B(OH)_4^-$ の形態の方が吸着されやすく、アルカリ性が強くなると、 OH^- イオン濃度が増加し、同じ陰イオンである $B(OH)_4^-$ と競合するためであると説明されている (Keren *et al.* 1981a, 1981b, 1983; Mezuman *et al.* 1981)。一方、吸着剤となる砂あるいはローム試料からみると、それらに含まれる非晶質の鉄やアルミニウムが正荷電から負荷電となる pH 領域が 8 ～ 9 であり (丹保, 1980; Stumm *et al.* 1996)、この pH 領域においてホウ素吸着量が最大となっている。

Fig. 6 は砂試料および未調整ローム試料に関するホウ素分配係数の共存イオン依存性を示す。共存させた溶質は、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カルシウム ($CaCl_2$) あるいは硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) であり、横軸は陰イオンである Cl^- あるいは SO_4^{2-} の当量濃度とした。この図から、 Cl^- あ

Fig. 5 Relation between boron distribution coefficient and pH

るいは SO_4^{2-} の当量濃度が 0.2~500 meq/L にわたり変化しても、ホウ素の分配係数は砂で 0.1~0.2 ml/g、未調整ロームで 10~20 ml/g となることから、ホウ素の分配係数は Na^+ や Ca^{2+} の陽イオン、 Cl^- あるいは SO_4^{2-} の陰イオンの影響をほとんど受けないことがわかる。このことは、弱酸性領域でホウ素は $\text{B}(\text{OH})_3$ の形態となり、その分配係数は共存する陽イオンや陰イオンに影響されないためであると解釈される。

以上の結果から、ホウ素吸着は、その化学形態が非イオン性であり、pH が一定の場合、共存イオンに依存しない土壌固有の分配係数で評価できることを示唆する。

4.2 ミニカラム試験結果

砂試料に関するホウ素および共存カルシウムの破過曲線を Fig. 7 に示す。図の縦軸は流入濃度 C_0 に対する流出濃度 C の比、すなわち相対濃度、横軸は総流出水量 Q である。また、試験途中の $Q=375\text{ml}$ で流入溶液をホウ素・カルシウム混合溶液から純水に変更することによって、吸着過程 (Run 1) に引き続き脱離過程 (Run 1') の試験を行った。この図から、Run 1 のカルシウム破過曲線のテーリング部を除き、ホウ素およびカルシウムとも同様な S 字状の破過曲線になることがわかる。破過曲線がこのような形状を有する場合、最も簡単なモデルとして遅延係数 R_f を一定とみな

した以下の式で評価できる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{V/\theta}{R_f} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{D}{R_f} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

ここで、

$$R_f = 1 + \rho_b \cdot K_d / \theta \quad (6)$$

式(5)は、 θ が一定で、 R_f が式(6)で表現できる場合、式(1)から誘導することができる。

式(5)、(6)を用いて、分配係数 K_d と分散係数 D とを試験結果にフィッティングさせた結果を Fig. 7 中の実線で示す。この図から、ホウ素、カルシウムとも $K_d=0.2\text{ml/g}$ 、 $D=0.02\text{cm}^2/\text{s}$ とすることによって、吸着過程の立ち上がり部分および脱離過程において試験結果と解析結果とが概ね一致することがわかる。このことから、本砂試料中では、ホウ素とカルシウムとはほぼ同様の移行挙動を示し、吸着過程においても脱離過程においても、可逆吸着モデルであるヘンリー式で評価できることを示す。その比例定数である K_d は概ね 0.2 ml/g となった。この関係を吸着等温線上で示すと Fig. 3 中の直線となる。前述したように、バッチ試験結果のプロットとカラム試験から評価された直線とが概ね一致することから、ホウ素の砂への吸着は分配係数で評価でき、測定方法には依存しないことがわかる。一方、Run 1 のカルシウムの破過曲線において一部テーリングが認められるが、これは流入カルシウムと砂に含まれている炭酸カルシウムとの間の溶解・沈殿反応のような反応が関与したためであると考えられる。

調整ローム試料に関するホウ素および共存カルシウム、共存塩化物イオンの破過曲線を Fig. 8 に示す。また、試験途中の $Q=425\text{ml}$ で流入溶液を

Fig. 6 Relation between boron distribution coefficient and coexisting ions

Fig. 7 Breakthrough curves from sand column

ホウ素・カルシウム混合溶液から純水に変更することによって、吸着過程(Run 2)に引き続き脱離過程(Run 2')の試験を行った。この図から、ホウ素、カルシウム、塩化物イオンとも同様なS字状の破過曲線になることがわかる。砂試料の場合と同様に、 K_d とDとを試験結果にフィッティングさせると、Fig. 8中の曲線で示されるように、ホウ素では $K_d=20\text{ml/g}$ 、カルシウムでは $K_d=10\text{ml/g}$ 、塩化物イオンでは $K_d=0\text{ml/g}$ とすることによって吸着過程でも脱離過程でも、試験結果と解析結果とが一致した。ここで、カルシウムの K_d に寄与する主要機構はイオン交換反応であり、ホウ素の K_d に寄与する主要機構は、ローム中の非晶質アルミニウムとの特異的な吸着であると考えられる。本ロームには非晶質アルミニウムが多く含まれていることから(五十嵐他、1990)、カルシウムの K_d に比較してホウ素の K_d が大きくなったと考えられる。さらに、この結果をホウ素の吸着等温線上で示すと、Fig. 4の直線となる。このことから、バッチ試験による結果のプロットとカラム試験から評価された直線とが一致することから、ホウ素のロームへの吸着は、分配係数で評価でき、その測定方法には依存しないことがわかる。なお、3元素すべてに対して分散係数Dは $0.01\text{cm}^2/\text{s}$ となった。また、砂試料と比較すると、調整ローム試料はテーリングの影響が大きいように見受けられる。これは、粒径の比較的大きなロームを充填したために、粒内拡散等の影響が大きく現れたものと考えられる(Nkedi-Kizza *et al.* 1982; Rao *et al.* 1980)。

以上の結果から、ホウ素吸着は可逆的であり、液相濃度が 10mg/L 以下の範囲では、分配係数を

Fig. 8 Breakthrough curves from sieved loam column

比例定数とするヘンリー式で表現できること、また分配係数の測定は試験方法に依存しないことが明らかになった。

ホウ素吸着に関しては、種々の非線形モデルや表面錯体モデルが近年提案されているが、モデルが複雑になればそれだけ取得すべきパラメータ数も多くなる。今回の試験結果を踏まえると、ホウ素の液相濃度が 10mg/L 程度以下で地下水の pH が変化しない条件では、地下水中の主要元素濃度に係わらず、分配係数という唯一の吸着パラメータを取得することによってホウ素の吸着・移行挙動を評価できることがわかった。ホウ素濃度がさらに増加したり、地下水の pH が変化する場合に限って、非線形吸着モデルや表面錯体モデルが必要になると考えられる。

4.3 ライシメータ試験結果

ライシメータ試験において人工降雨の降下浸透は、van-Genuchten 式(van-Genuchten、1980)で表現できること、覆土部分に相当するローム層においては降雨に伴う水分量の変化が認められるが、フライアッシュ層や下部ローム層においては降雨に伴う水分量の変化は認められないことがわかった(五十嵐他、1992)。さらに、フライアッシュ中の主要成分であるカルシウムについては、フライアッシュからのカルシウム溶出はヘンリー式で、ローム層中の移行はヘンリー式で表現できる可逆的な吸着と不可逆的な吸着の両方が作用することが明らかになった(五十嵐他、1992)。ここでは、微量元素であるホウ素のフライアッシュ層からの溶出、下部ローム層中の溶出ホウ素の移行に関して検討した。降雨浸透現象については、水分量変化の実測結果および流動解析結果から、Fig. 9に示す水分量分布を与えた。ここで、 z 軸の原点は下部ローム層の下端とし、地表面を $z=200\text{cm}$ とした。さらに、降雨の降下浸透はカルシウムの移行解析と同様に定常であるとした(五十嵐他、1992)。

フライアッシュ層におけるホウ素の間隙水中の濃度変化を Fig.10に示す。この図から、フライアッシュ層からのホウ素の溶出は、試験開始初期は深度に係わらず間隙水中の濃度は 20mg/L まで達し、その後、上部に位置する $z=150\text{cm}$ 、次いで

その下部に位置する $z=120\text{cm}$ において濃度が急激に低下し、そしてゼロに漸近することがわかる。これは、主要成分であるカルシウムとほぼ同様な傾向である(五十嵐他、1992)。このようなホウ素溶出に対して、佐藤(1989)の開発した2成分溶出モデルを適用すると図中の曲線が得られる。この解析結果から、試験開始とともに急激に間隙水中のホウ素濃度が増加し、最大濃度に達した後、一旦は急激に減少するが、ある程度まで減少するとその後はゆっくりとした濃度減少の傾向を示すことがわかる。この初期の濃度変化は易溶出成分の溶出特性を表し、後期の濃度変化は難溶出成分の溶出特性を表している。今回使用したフライアッシュでは、全溶出成分の30%が易溶出成分、残りの70%が難溶出成分に相当した。

フライアッシュからのホウ素溶出を2成分溶出モデルで評価した溶出特性をソースとして、下部ローム層中での溶出ホウ素の移行特性を検討し

Fig. 9 Water content distribution in the lysimeter

た。Fig.11は、下部ローム層($z=100\text{cm}$)における間隙水中ホウ素濃度の経時変化をプロットした。なお、さらに深度が増加する $z=70\text{cm}$ ではホウ素は検出できなかった。この図から、ホウ素がローム層を移行するとともに吸着作用により間隙水中の濃度が減少することがわかる。ここで、ローム層に対して分配係数を適用すると、図中の曲線で示されるように $K_d=40\text{ml/g}$ で実測値にフィッティングできる。この値は、バッチ試験やミニカラム試験で得られた $K_d=20\text{ml/g}$ と比較すると、2倍の値となっている。しかし、Fig. 5で示された分配係数のpH依存性を考慮すると、バッチあるいはミニカラム試験におけるpH 5~7とライシメータ試験におけるpHが下部ローム層中では7~8となったことから、ホウ素の K_d の相違はpHに依存するものと判断される。

分散係数 D については、Fig. 9で示されたように特に下部ローム層中においては水分量が深度方向で異なる。そこで、ここでは水分量を補正できる分散長 α_L を用いた。すなわち、

$$D = \alpha_L \cdot V / \theta \quad (7)$$

本試験ではカルシウムの溶出・移行挙動解析から $\alpha_L = 1\text{cm}$ とした(五十嵐他、1992)。

以上の結果から、大型ライシメータ試験からもロームのホウ素吸着はヘンリー式で表現でき、pH依存性を考慮すれば、バッチ試験やミニカラム試験によって得られた分配係数と一致することが明らかになった。

5. まとめ

石炭灰中の微量元素の一つであるホウ素の土壌・地下水中での吸着・移行挙動を明らかにするために、異なる3方法(バッチ法、ミニカラム法、大型ライシメータ法)によりホウ素の土壌への吸着挙動を検討した。その結果、本実験の範囲では、ホウ素吸着はヘンリー式で評価できること、共存イオンの影響をほとんど受けないこと、弱アルカリ性で最大吸着量を示すことがわかった。また、ヘンリー式の比例定数であり、吸着パラメータとなる分配係数は、試験方法に依存しないことも明らかになった。このことから、溶出濃度が 20mg/L

Fig. 10 Boron concentration change of pore water in the fly-ash layer

Fig. 11 Boron concentration change of pore water in the bottom loam layer

程度までの比較的低濃度のホウ素の地中移行挙動に対しては、地下水の pH 変化を伴わない場合、土壌固有の分配係数をバッチ法のような簡便な方法によって測定し、溶出ホウ素の移行を予測・評価できることを示す。

謝 辞

本研究の実施にあたり、新日本気象海洋(株)の今井一孝氏、(株)シー・アール・エスの野口久弥氏には、実験上多大なご協力をいただいた。ここに感謝する次第である。

参考文献

- 五十嵐敏文(1989)：米国電力研究所(EPRI)における固体廃棄物埋立処分環境影響評価，環境技術，**18**—4，47～50.
- 五十嵐敏文・馬原保典・河西 基・藤原 靖・今村 聡・下茂道人(1990)：不飽和ローム層中の物質移行に関するフィールド試験，(I)自然降雨条件下の非吸着性トレーサの降下浸透特性，日本原子力学会誌，**32**—12，1232～1242.
- 五十嵐敏文・下垣 久(1992)：大型ライシメータによる石炭灰層を含む多層地盤中の水分・溶質の移動，水工学論文集，**36**，397～402.
- 金子光美編著(1996)：水質衛生学，技報堂，579p.
- 河野吉久・高梨成行・藤原 喬(1982)：石炭ばいじん中の微量元素が植物におよぼす影響に関する文献調査，電中研調査報告 481017.
- 佐藤一男(1989)：石炭灰からの微量元素溶出挙動のモデル化(その1)，電中研研究報告 T88303.
- 資源エネルギー庁石炭部監修(1997)：コール・ノート，資源産業新聞社.
- 丹保憲仁(1980)：上水道，技報堂，370p.
- 福井正美(1990)：放射性廃棄物処分の環境影響評価における分配係数の変動要因，日本原子力学会誌，**32**—2，142～148.
- Ainsworth, C. C. and D. Rai (1987) : Chemical Characterization of fossil fuel combustion wastes, EPRI EA-5321, Electric Power Research Institute.
- Biggar, J. W. and M. Fireman (1960) : Boron adsorption and release by soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **24**, 115～120.
- Bingham, F. T., A. L. Page, N. T. Coleman and K. Flach (1971) : Boron adsorption characteristics of selected amorphous soils from Mexico and Hawaii, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 546～550.
- Couch, E. L. and R. E. Grim (1968) : Boron fixation by illites, *Clays and Clay Minerals*, **16**, 249～256.
- Elrashidi, M. A. and G. A. O'Conner (1982) : Boron sorption and desorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 27～31.
- Goldberg, S. and R. A. Glaubig (1985) : Boron adsorption on aluminum and iron oxide minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 1374～1379.
- Goldberg, S. and R. A. Glaubig (1986a) : Boron adsorption on California soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1173～1176.
- Goldberg, S. and R. A. Glaubig (1986b) : Boron adsorption and silicon release by clay minerals kaolinite, montmorillonite, and illite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1442～1448.
- Goldberg, S. and H. S. Foster (1991) : Boron adsorption on calcareous soils and reference calcites, *Soil Sci.*, **152**—4, 304～310.
- Griffin, R. A. and R. G. Burau (1974) : Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**, 892～897.
- Igarashi, T. (1994) : Comparison of measuring methods for strontium adsorption parameters, In *Transport and reactive processes in aquifer* (Dracos, Th. and F. Stauffer ed.), 89-93, Balkema.
- Keren, R. and U. Mezuman (1981a) : Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation, *Clays and Clay Minerals*, **29**—3, 198～204.
- Keren, R., R. G. Gast and B. Bar-Yosef (1981b) : pH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 45～48.
- Keren, R. and R. G. Gast (1983) : pH-dependent boron adsorption by montmorillonite hydroxy-aluminum complex, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 1116～1121.
- Mezuman, U. and R. Keren (1981) : Boron adsorption by soils using a phenomenological adsorption equation, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **45**, 722～726.
- McPhail, M., A. L. Page and F. T. Bingham (1972) : Adsorption interactions of monosilicic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminum, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 510～514.
- Murarka, I. P. and D. A. McIntosh (1987) : Solid-waste environmental studies (SWES): Description, status, and available data, EPRI EA-5322-SR, Electric Power Research Institute.
- Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao, R. E. Jessup and J. M. Davidson (1982) : Ion exchange and diffusive mass transfer during miscible displacement through an aggregated oxisol, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 471～476.
- Pourbaix, M. (1974) : *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, NACE Cebelcor, 644p.

- Rai, D. *et al.* (1984) : Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration, Vol. 1: Critical review, EPRI EA-3356, Vol. 1, Electric Power Research Institute.
- Rao, P. S. C., D. E. Rolston, R. E. Jessup and J. M. Davidson (1980) : Solute transport in aggregated porous media: Theoretical and experimental evaluation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 1139~1146.
- Rhoades, J. D., R. D. Ingvalson and J. T. Hatcher (1970) : Laboratory determination of leachable soil boron, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 871~875.
- Sakata, M. (1987) : Relationship between adsorption of arsenic (III) and boron by soil and soil properties, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1126~1130.
- Shimogaki, H. and T. Igarashi (1988) : Migration of trace elements leached from coal ash in soil: Lysimeter experiments simulating the landfilling disposal site, CRIEPI Report EU88003.
- Sims, J. R. and F. T. Bingham (1967) : Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: I. Layer silicates, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **31**, 728~732.
- Sims, J. R. and F. T. Bingham (1968a) : Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: II. Sesquioxides, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 364~369.
- Sims, J. R. and F. T. Bingham (1968b) : Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: III. Iron- and aluminum-coated layer silicates and soil materials, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 369~373.
- Stumm, W. and Morgan J. J. (1996) : *Aquatic Chemistry*, 3rd ed., Wiley Interscience, 1022p.
- van Genuchten, M. Th. (1980) : A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 892~898.

(受付：1997年9月30日、受理：1998年4月6日)