

5章 軽石から水相に溶出する成分について

(環境安全センター¹、理工学研究科技術部²、理工学研究科³)

濱田百合子¹・谷口遙菜^{1,2}・富安卓滋^{1,3}

【目的】

大量の軽石の漂流・漂着による環境への影響を明らかにするために、軽石からの有害成分溶出の有無を確認する必要がある。そこで、軽石から溶出する金属成分と陰イオン成分について分析を行った。

【方法】

軽石：2021年11月14日鹿児島県徳之島畦プリンスビーチにて採集（水産学部西隆一郎教授より提供頂いた）。

溶出条件：軽石 10g を入れた 250 mL ポリ瓶に水道水または超純水 250 mL を加え、室温条件下で振とう機（アズワン AS-1N、振とう数 70 回/分）で振とうし、1 日後、2 日後、3 日後、1 週間後、以降 1 週間間隔で試料水を採取した。試料水を採取した後、水の入れ替えを行ったもの（入替条件）と、水の入れ替えを行わず溶出を継続したもの（連続条件）を設定した。入替条件は水道水と超純水で各 2 本、連続条件は水道水で 2 本分作成し、対照実験（Blank）として、軽石を入れていない水道水と超純水各 2 本を設定した（表 1）。Blank と入替条件では毎回 12 mL の試料水を各容器から採取した。連続条件では 1 回に 6mL を採取し、2 本分を混ぜて分析に供し、水の追加は行わなかった。

分析：高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（島津製作所製 ICPE-9000）を用いて Al、B、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Pb、Zn の金属成分濃度を定量した。また、試料水をメンブレンフィルター（ $\phi = 0.45 \mu\text{m}$ ）でろ過したのち、イオンクロマトグラフィー（Thermo Scientific 社製 ICS-900）により F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻の陰イオン濃度を定量した。

【結果】

1. 金属成分の溶出について

ここでは分析が完了している溶出 0 日目から 21 日目（3 週間後）までの結果について示す。

溶出傾向のパターンから 3 つのグループに分けることができた：

グループ I 溶出 1 日目に溶出量最大になるもの：B、Mg（図 1）

グループ II 開始 3 日間はほとんど溶出せず、その後溶出量が増えるもの：Al、Fe、Mn（図 2）

グループ III 溶出の傾向が不明瞭なもの：Ca（図 3）

なお、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn の溶出は確認されなかった。

表1 実験条件

| 実験系 | 軽石量(g) | 溶出水(mL) | 測定試料 |
|------------|--------|---------|------|
| 水道水Blank 1 | - | 250-12a | ○ |
| 水道水Blank 2 | - | 250-12a | ○ |
| 水道入替1 | 10.23 | 250 | ○ |
| 水道入替2 | 10.28 | 250 | ○ |
| 水道連続1 | 10.00 | 250-6a | ○ |
| 水道連続2 | 10.18 | 250-6a | |
| 水道連続3 | 10.19 | 250-6a | ○ |
| 水道連続4 | 10.05 | 250-6a | |
| 超純水Blank 1 | - | 250-12a | ○ |
| 超純水Blank 2 | - | 250-12a | ○ |
| 超純水入替1 | 10.10 | 250 | ○ |
| 超純水入替2 | 10.12 | 250 | ○ |

a=採取回数

入替条件の場合、溶出水総量は250a mLとなる

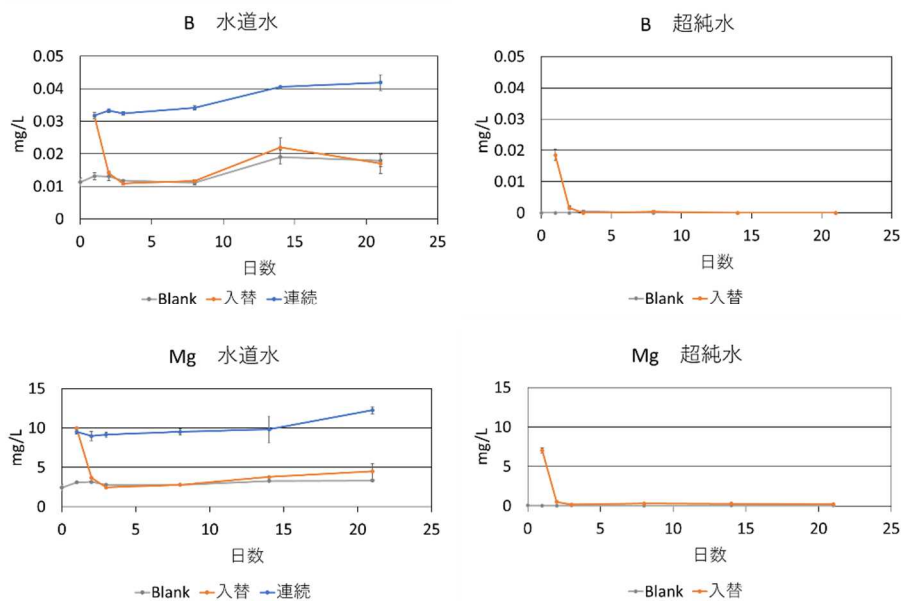


図1 ホウ素 (B)とマグネシウム (Mg) の溶出液中濃度の経日変化
各プロットは各条件の測定試料の平均値。各測定試料の差をエラーバーで示す。

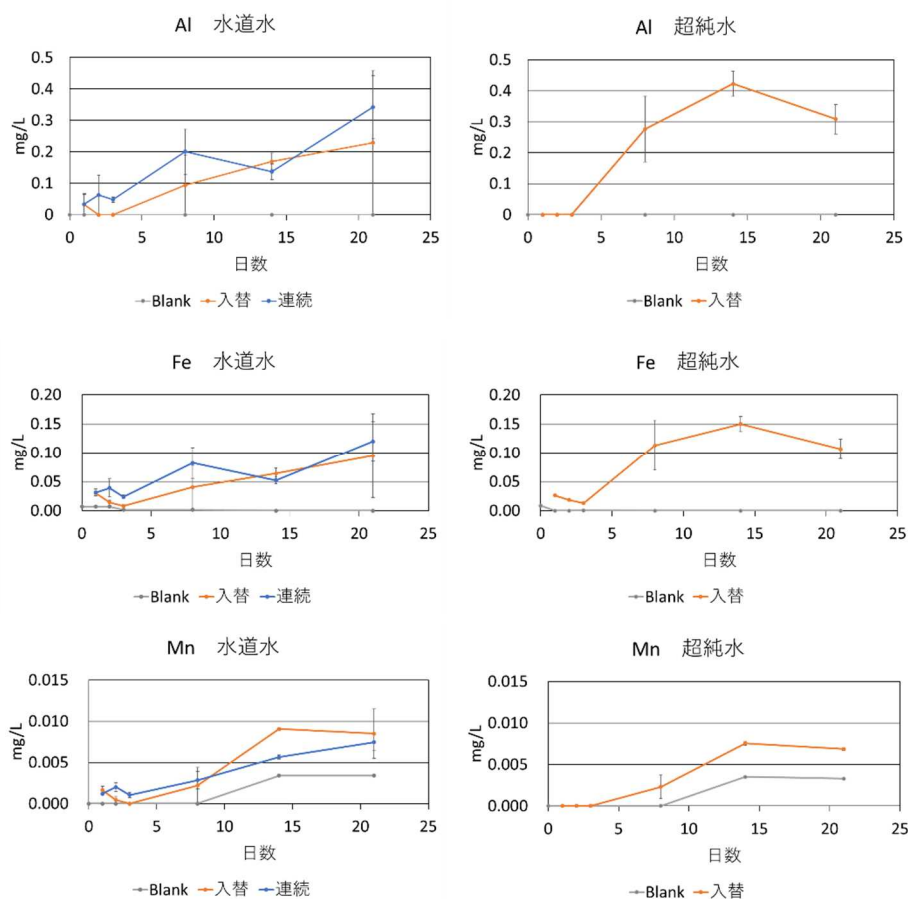


図2 アルミニウム (Al)、鉄 (Fe) とマンガン (Mn) の溶出液中濃度の経日変化
各プロットは各条件の測定試料の平均値。各測定試料の差をエラーバーで示す。

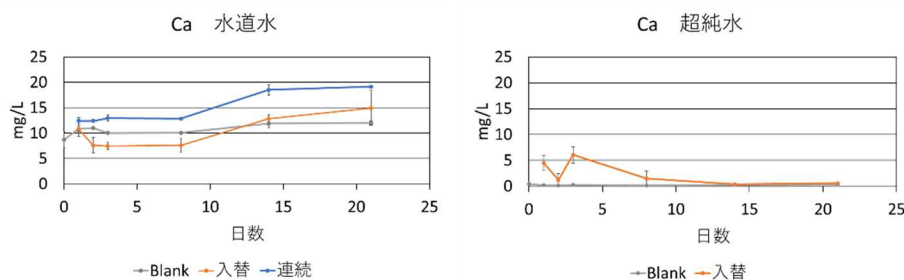


図3 カルシウム (Ca) の溶出液中濃度の経日変化

各プロットは各条件の測定試料の平均値。各測定試料の差をエラーバーで示す。

溶出傾向が明確であったグループ I とグループ II の各金属の軽石 10g からの 1 日当たりの溶出量について以下に示す。

《グループ I》

B：水道水、超純水ともに入替条件では 1 日目に 0.0046 mg (Blank を差し引いた値、以降同じ) の溶出が確認され、2 日目以降の溶出はほぼ確認されなかった。水道水の連続条件でも同様の傾向が確認され、1 日目に 0.0047 mg が溶出した後は、濃度はほぼ一定となり新たな溶出は確認されなかった。

Mg：水道水、超純水ともに入替条件では 1 日目に 1.7 mg の溶出が確認され、2 日目以降の溶出はほぼ確認されなかった。水道水の連続条件でも同様の傾向が確認され、1 日目に 1.6 mg が溶出した後は、濃度はほぼ一定となり新たな溶出は確認されなかった。

《グループ II》

Al：水道水の入替条件では 1 日目に 0.0080 mg が溶出した後、2 日目と 3 日目の溶出はなく、1 週間以後は溶出日数に応じて増加傾向にあり、1 日当たりで計算すると 0.0047~0.0082 mg が溶出する結果となった。超純水 (入替条件) では 1 週目 (1 日目~3 日目) の溶出はなかったが、1 週間後以降の 1 日当たりの溶出量は 0.011~0.018 mg で、2 週間後がピークであった。水道水での連続条件では、1 日目に 0.0083 mg、2 日目も 0.0073 mg の溶出があったが、3 日目には濃度の上昇はなく、溶出が止まったように見えたが、1 週間後には濃度が上昇し、2 週間後に濃度が低下したのち、3 週間後には再び濃度が上昇していた。その複雑な変動の原因は現在のところ不明であり、この変動に再現性があるかどうかなども含めて、検証が必要である。入替条件におけるここまでの溶出量は、水道水で 0.13 mg、超純水で 0.25 mg となった。

Fe：水道水を用いた入替条件では 1 日目に 0.0059 mg が溶出した後、2 日目に 0.0018 mg、3 日目に 0.0016 mg が溶出し、1 週間以後は溶出日数に応じて溶出量は増加する傾向にあり、1 日当たりで計算すると 0.0019~0.0034 mg が溶出する結果となった。超純水の入替条件では、1 日目に 0.0066 mg 溶出し、2 日目~3 日目は 0.0031~0.0046 mg に減少したのち、そこから 1 週間後までの 1 日当たりの溶出量は 0.0057 mg に増加し、2 週間後に 0.0063 mg となったのち、3 週間後には 0.0038 mg に低下した。水道水での連続条件の 1 日目には 0.006 mg、2 日目には 0.002 mg の溶出が見られたが、3 日目に濃度が低下していたことから溶出も止まったように見えたが、7 日目には濃度が上昇しており 1 日あたり 0.0029 mg の溶出があったと見積もられた。2 週間後には濃度が低下していたものの、3 週間後には再び濃度の上昇が確認され、2 週

目から3週目の7日間では、計算上1日あたり0.0024 mgの溶出が起きていた。この挙動は、Alと非常に類似しており、その変動の原因については、軽石からのAlとFeの溶出挙動は改めて検討する必要がある。入替条件におけるここまでの溶出量は、水道水で0.059 mg、超純水で0.11 mgとなった。

Mn：水道水では連続条件の1日目に0.0003 mg溶出し、2日目以降の1日当たりの溶出量は0～0.00020 mgであった。入替条件では1日目に0.0004 mg溶出し、2日目以降の1日当たりの溶出量は0～0.00024 mgであった。超純水（入替条件）では1日目から3日目までは溶出がみられなかったが、1週間後の1日当たりの溶出量は0.00012 mgとなり、2週間後に0.00017 mgとなったのち、3週間後には0.00013 mgに低下した。入替条件におけるここまでの溶出量は、水道水で0.0038 mg、超純水で0.0025 mgとなった。

2. 陰イオン成分の溶出について

ここでは分析が完了している溶出0日目から8日目（1週間後）までの結果について示す（図4）。 PO_4^{3-} を除く成分が検出され、それらの成分は入替条件では1日目に溶出量が最大となり、以降は減少する傾向がみられた

各成分の軽石10gからの1日当たりの溶出量について以下に示す。

F⁻：水道水では連続条件の1日目に0.016 mg（Blankを差し引いた値、以降同じ）が溶出し、2日目に減少した後、3日目に0.007 mg、1週間後は1日当たり0.00003 mgの溶出が確認された。入替条件でも同様に1日目に0.011 mgが溶出し、2日目に減少した後、3日目で0.016 mgが溶出し、1週間後は1日当たり0.00015 mg溶出した。超純水（入替条件）では1日目に0.011 mgが溶出したのち、2日目と3日目の溶出はなく、1週間後に1日当たり0.0005 mgの溶出がみられた。

Cl⁻：水道水では連続条件の1日目に25 mgが溶出し、2日目以降は1日当たり3 mg未満の溶出に減少した。入替条件では1日目に27 mgが溶出し、2日目以降は1日当たり1.5 mg未満の溶出に減少した。超純水（入替条件）では1日目に28 mgが溶出し、2日目以降は1.7 mg未満に減少した。

NO₂⁻：水道水では連続条件の1日目に0.012 mgが溶出し、2日目に減少したのち、3日目で0.012 mgに上昇し、1週間後は1日当たりの溶出量は検出されなかった。入替条件では1日目に0.024 mgが溶出し、2日目と3日目に0.006 mgが溶出したのち、1週間後は検出されなかった。超純水（入替条件）では1日目に0.034 mg溶出した後、2日目以降の1日当たりの溶出量は0～0.003 mgに減少した。

Br⁻：水道水では連続条件の1日目に0.067 mgが溶出したのち、2日目は減少し、3日目に0.024 mg、1週間後は0.0021 mgの溶出がみられた。入替条件では1日目に0.092 mgが溶出したのち、2日目と3日目は溶出が確認されず、1週間後は1日当たり0.0011 mgの溶出がみられた。超純水（入替条件）では1日目に0.095 mgの溶出がみられ、2日目以降の溶出量は見られなかった。

NO₃⁻：水道水では、水道水にもともと含まれる硝酸イオン濃度が高いため、溶出の傾向が不明瞭であったが、超純水（入替条件）では1日目に0.16 mgが溶出し、2日目・3日目は0.013～0.015 mgに減少し、1週間後の1日当たりの溶出量は0.003 mgとなった。

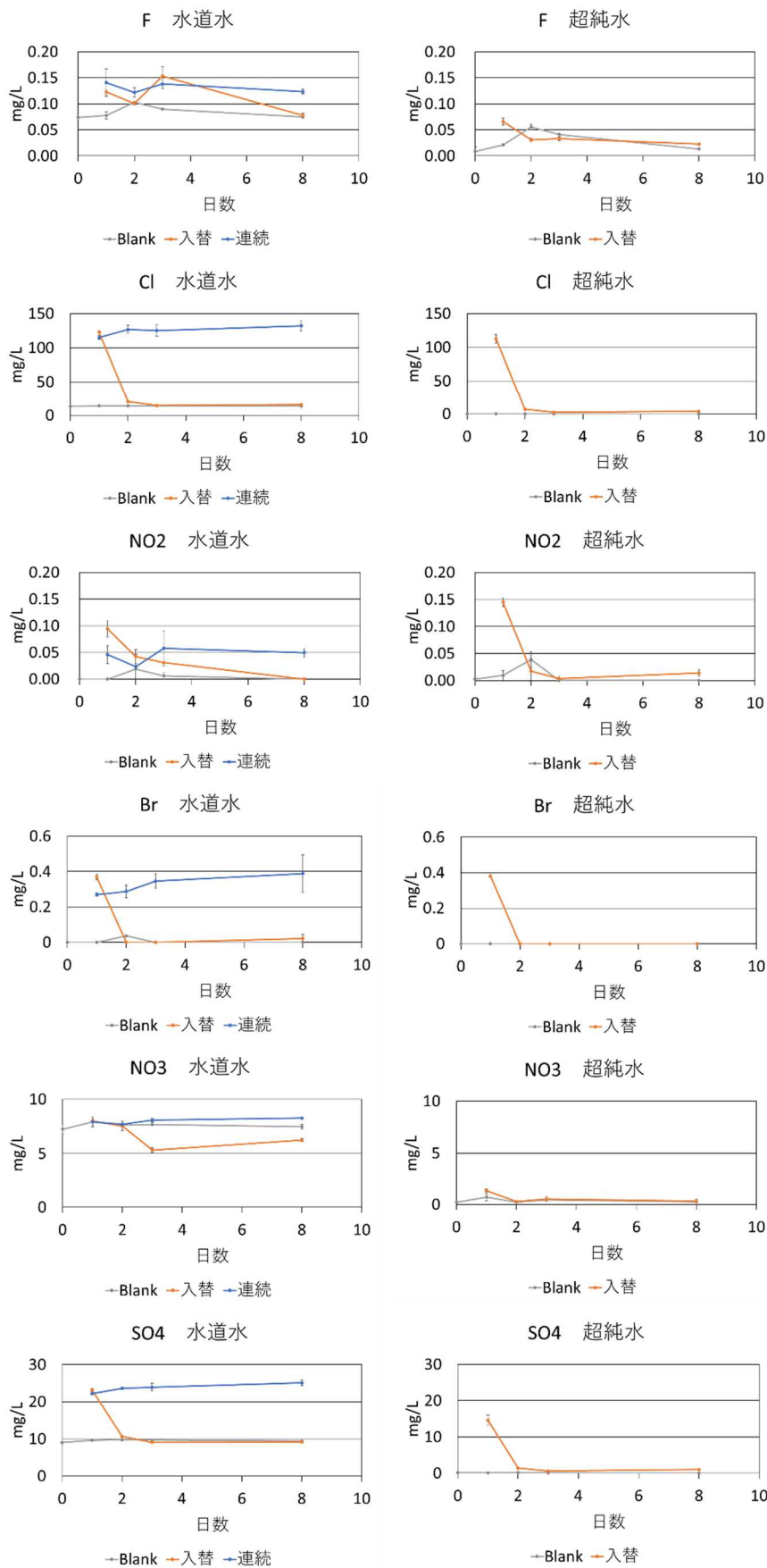


図4 陰イオン成分の溶出液中濃度の経日変化

各プロットは各条件の測定試料の平均値。各測定試料の差をエラーバーで示す。

SO₄²⁻：水道水連続条件の1日目は3.1 mgの溶出がみられ、2日目は0.32 mg、3日目は0.09 mg、1週間後は1日当たり0.07 mgが溶出した。入替条件では1日目に3.4 mgが溶出し、2日目は0.23 mgが溶出したが、3日目以降は溶出が確認されなかった。超純水（入替条件）では1日目に3.6 mgの溶出がみられ、2日目は0.33 mg、3日目は0.13 mg、1週間後は1日当たり0.05 mgに減少した。

【考察】

軽石からはCd、Cr、Cu、Pb、Znの有害金属は溶出していないことが確認された。溶出が確認された金属等のうち、溶出のピークが速いBとMgは海水中に多く含まれる成分であるため、海水由来のものが軽石表面に付着し、水道水や超純水に浸すことで速やかに溶出していると考えられる。一方、Al、Fe、Mnは溶出液に浸したのち、2週間後以降も溶出が継続していた。これらは軽石にもともと含まれる成分が徐々に溶出しているものと考えられる。また、これらの金属成分は連続条件の溶出濃度より入替条件の溶出濃度の方が高いときもあり、連続条件では、一度溶出したものが吸着している可能性もある。軽石からの金属成分の溶出と吸着の機序についてはより詳細な検討が必要である。

今回溶出が確認された陰イオン成分のほとんどは海水由来と考えられ、入替条件では1日目で溶出量のピークがみられ、時間とともに溶出量は減少する傾向がみられた。連続条件でも1日目の溶出以降その値が保たれていることが確認された。溶出量が多かった塩化物イオンは1日目で約9割が溶出しており、硫酸イオンも1日目で8割が溶出することが確認された。

なお、今回の条件で溶出した成分のうち、水質に関する基準値が設定されているものを表2に示す。検出された最大値と比較すると、Al、NO₂以外は基準値未満であった。Alについては、超純水を用いた際の最高値は0.42 mg/Lと水道水基準を2倍程度超過しており、NO₂については、1日目の超純水条件の溶出濃度で亜硝酸態窒素濃度に換算した値が水道水基準をわずかに上回っていた。今回は軽石10gに対し、溶出水250mLで浸漬を行なったが、軽石に対する水の割合を大きくすることで、溶出水中のAlやNO₂の濃度を基準未満にできる可能性もある。また、純水に対して水道水を用いた場合の方が、溶出量が低くなる傾向も見られた。今後より詳細な溶出条件の検討を行うことにより、迅速に洗浄する、もしくは、溶出水中の濃度を調整しつつ洗浄を行うなど、目的に合わせた溶出条件を設定できる可能性もある。

表2 各種水質基準と本研究結果の比較

| 項目 | 環境基準 | 水道水基準 | 下水道基準 | 本研究での最大値 |
|-----------------|----------------------------|---------------------------|---|---------------------------------------|
| Al | — | 0.2 mg/L以下 | — | 0.42 mg/L |
| B | 1 mg/L以下 | 1.0 mg/L以下 | 10 mg/L以下 (河川水) | 0.04 mg/L |
| Ca | — | 硬度として300 mg/L以下 | — | 19 mg/L |
| Cd | 0.003 mg/L以下 | 0.003 mg/L以下 | 0.03 mg/L以下 | N.D |
| Cr | — | 六価クロムの量に関して0.02 mg/L以下 | 2 mg/L以下 | N.D |
| Cu | — | 1.0 mg/L以下 | 3 mg/L以下 | N.D |
| Fe | — | 0.3 mg/L以下 | 10 mg/L以下 | 0.15 mg/L |
| Mg | — | 硬度として300 mg/L以下 | — | 12 mg/L |
| Mn | — | 0.05 mg/L以下 | 10 mg/L以下 | 0.009 mg/L |
| Pb | 0.01 mg/L以下 | 0.01 mg/L以下 | 0.1 mg/L以下 | N.D |
| Zn | — | 1.0 mg/L以下 | 2 mg/L以下 | N.D |
| F | 0.8 mg/L以下 | 0.8 mg/L以下 | 8 mg/L以下 (河川水) | 0.14 mg/L |
| Cl | — | 200mg/L以下 | — | 132 mg/L |
| NO ₂ | 亜硝酸化合物および硝酸化合物として10 mg/L以下 | 亜硝酸態窒素として0.04 mg/L以下 | アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物として100 mg/L以下 | 亜硝酸イオン：0.15 mg/L 亜硝酸態窒素：0.044 mg/L |
| Br | — | — | — | 25 mg/L |
| NO ₃ | 亜硝酸化合物および硝酸化合物として10 mg/L以下 | 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素として10 mg/L以下 | アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物として100 mg/L以下 | 硝酸イオン：8.2 mg/L 硝酸態窒素：1.9 mg/L |
| PO ₄ | — | — | — | N.D |
| SO ₄ | — | — | — | 26 mg/L |

— 設定なし

N.D 検出なし