

# ひ素・ふっ素用重金属吸着マットの開発

Development of heavy metal adsorption mat for arsenic and fluorine

笠水上光博\*1

## 概 要

都市圏大規模開発や道路・鉄道のトンネル工事等で大量に発生する、ひ素や鉛、ふっ素などの重金属等建設発生土に対して、より合理的な処理方法が求められている。

「重金属吸着マット」は、主に北海道内で採用実績が増えている待ち受け型封じ込めの「吸着層工法」のプレキャスト版として位置づけられる。

本研究では、ふっ素対応の重金属吸着マットをJFEミネラル株式会社と共同開発し、実証試験（盛土暴露試験）を行った。また、既開発のひ素対応の重金属吸着マットについても、合わせて実証試験を行った。

key words : 土壌汚染対策、環境保全、トンネル工事、自然由来土壌汚染

## 1. はじめに

日本列島はひ素や鉛、ふっ素などの重金属等を多く含む岩石や土壌が広く分布しており<sup>1)</sup>、都市圏大規模開発、道路建設、鉄道建設におけるトンネル工事等で大量に発生する自然由来重金属等を含む建設発生土に対して、より合理的な処理方法が求められている。

石神、尾崎らは2015～2017年の報告<sup>2),3),4)</sup>において、北海道を中心として採用実績が増えている「吸着層工法」のプレキャスト版として位置づけられる「重金属吸着マット（図-1）」の開発試験結果や暴露試験結果を報告している。

本報告は、従来の「重金属吸着マット」で対応が不十分であったふっ素について対応しうる吸着材の開発経過および盛土暴露試験の経過を報告する。

また、既開発のひ素対応の重金属吸着マットについても実際の現場での適用性を確認するために盛土暴露試験を行ったので合わせて報告する。

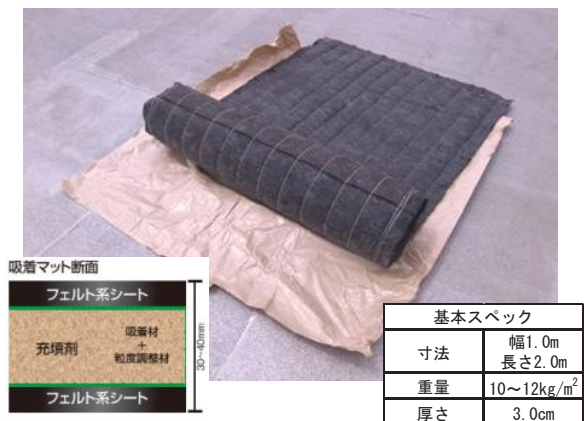


図-1 重金属吸着マットの外観、構造、基本スペック

## 2. ふっ素対応吸着材の吸着性能

吸着材の性能評価にあたっては、吸着層工法マニュアル<sup>5)</sup>では、対象とする重金属等の種類、溶出量やpHなどが留意事項として挙げられている。

ここでは、重金属吸着マットの主材である、ふっ素対応の鉄系吸着材に関して、主に室内で行った「吸着性能評価試験」と「繰り返し吸着試験」の結果を用いて性能を確認した。

### 2.1 吸着性能評価試験

#### 2.1.1 試験方法

重金属吸着マットに内包する鉄系吸着材の吸着能力を把握するため、ふっ素を中心としてひ素とセレン(IV)の模擬汚染水を用いて吸着能力評価試験を行った。

3成分それぞれの標準試薬を用いて所定濃度の重金属模擬汚染水を調整し、吸着材の添加量を変化させてバッチ試験を行った。試験条件を表-2に示す。振とう後、遠心分離およびろ過を行い、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにてろ液の濃度を測定する。

表-2 吸着性能評価試験の試験条件

重金属初期濃度 [mg/L]	吸着材添加量 [%]	振とう時間 [hr]	振とう強度 [rpm]
5	0.1	6	200
	0.5		
	1		
	5		

#### 2.1.2 試験結果

ろ液の測定結果  $C$  (mg/L) と初期濃度  $C_0$  (mg/L) および材添加量  $W$  (g) から吸着量  $Q$  (mg/g) を算出し、それらのプロットから吸着等温線を作成し、フロイントリッ

\*1 Mitsuhiro KASAMIZUKAMI

ヒ型に近似して図-2 に示す。また、吸着等温線から平衡濃度が環境基準値である時の吸着能について重金属の種類ごとにまとめ、表-3 に示す。

重金属吸着マットに内包する吸着材の吸着能力評価試験を実施した結果、ふっ素の吸着能力は 21mg/g-材と高い吸着効果が確認されており、重金属吸着マットにおいても高い吸着性能を得られることが期待される。

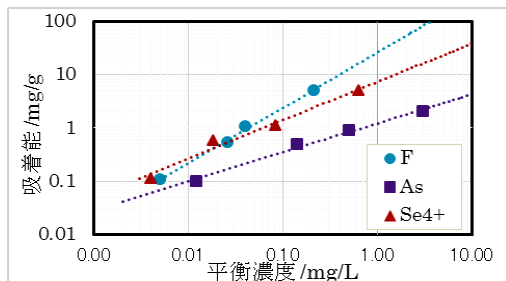


図-2 吸着材の吸着等温線

表-3 平衡濃度が環境基準値時の吸着能

元素	吸着能 [mg/g-材]	環境基準値 [mg/L]
F	21.0	0.8
As	0.10	0.01
Se(IV)	0.27	0.01

## 2.2 繰り返し吸着試験

### 2.2.1 試験方法

前項で行った吸着性能評価試験に引き続き、ふっ素を対象とした繰り返し吸着試験を行った。

試験条件として、ふっ素の標準試薬を用いて所定濃度 (5mg/L) に調整したふっ素溶液 100mL に対して、吸着材を 1wt% 添加し、振とう強度 200rpm 程度で 0.5 時間振とうの後、静置した上澄み液を回収した。回収液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ液の重金属濃度をそれぞれ測定した。この試験を 20 回繰り返し、ふっ素の吸着性能を確認した。

### 2.2.2 試験結果

ろ液の測定結果  $C$  (mg/L) と初期濃度  $C_0$  (mg/L) および材添加量  $W$  (g) から着量  $Q$  (mg/g) を算出し、ろ液の測定結果 (ふっ素平衡濃度) とふっ素吸着量累計を図-3 に示す。

20 回の繰り返し吸着試験のふっ素濃度は、最大で 0.35mg/L であり環境基準値 (0.8mg/L) を十分に下回っている結果となった。また、累計吸着量も 9mg/g を越えており耐久性の面でも良好な吸着性能を得られることが期待される。

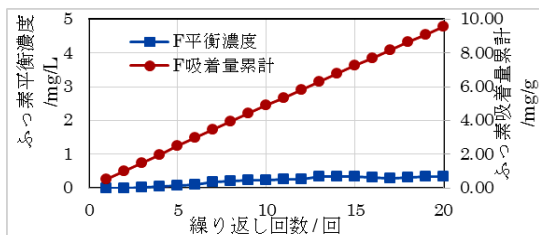


図-3 繰り返し吸着試験結果

## 3. 重金属吸着マットの性能実証試験

模擬汚染水で行った室内吸着試験で有効性が確認されたふっ素に適用可能な吸着材を使用して、重金属吸着マットを制作し、ふっ素を含むトンネルずりを用いた盛土曝露試験を開始した。

また、同様にひ素対応の重金属吸着マット (従来品) を用いて、ひ素を含むトンネルずりを用いた暴露試験を開始した。

重金属吸着マットを敷設した盛土 (マット盛土) と、同じ条件で重金属吸着マットを敷設しない比較盛土 (ブランク盛土) を作製し、それぞれから採取される浸出水のふっ素濃度やひ素濃度を比較し、重金属吸着マットの吸着効果を確認した。

試験では、自然降雨による曝露のもとで評価を行うため、屋外にて試験盛土を作製した。試験期間は、多様な降雨条件での吸着効果を見るため、1年間とした。

なお、試験は 2017 年 11 月 15 日から開始したが、冬季は、凍結のため同年 12 月 14 日から 2018 年 3 月 22 日まで休止した。冬季休止期間中はブルーシートで養生し、試験盛土に降雪や雨水が浸透しないようにした。

### 3.1 試験盛土の構築

本暴露試験で使用した重金属吸着マットの基本スペックは、図-1 に示した従来の重金属吸着マットと同様とした。

盛土曝露試験は、重金属吸着マットを 2 枚敷設 (4 m<sup>2</sup>) して、その上部にふっ素を含むずりを用いた盛土を構築した。マットの下部にはパレットを使用した土台の上部に遮水シートを敷設し、さらに平面排水材 (通水材) を敷設している。この盛土下部の構造と、土台全体に 3~5% の勾配をつけていることから、盛土を通過した浸透水は平面排水材の位置で傾斜方向に向かって移動し、下流に設置された半割パイプによる採水容器に回収され滞留する仕組みとなっている。また、この半割パイプは雨水の直接流入や蒸発を防ぐため、採水時以外は上部を遮水シートで密封している。盛土曝露試験の状況を写真-1 に、試験盛土詳細図を図-4 に示す。

試験盛土の主な仕様を以下に示す。

- ① 盛土サイズ : 2.0m×2.0m×高さ 0.65m
- ② 盛土容積 : 0.86m<sup>3</sup>
- ③ 盛土重量 : 1.29t
- ④ 盛土密度 : 1.50g/cm<sup>3</sup>



写真-1 盛土曝露試験状況

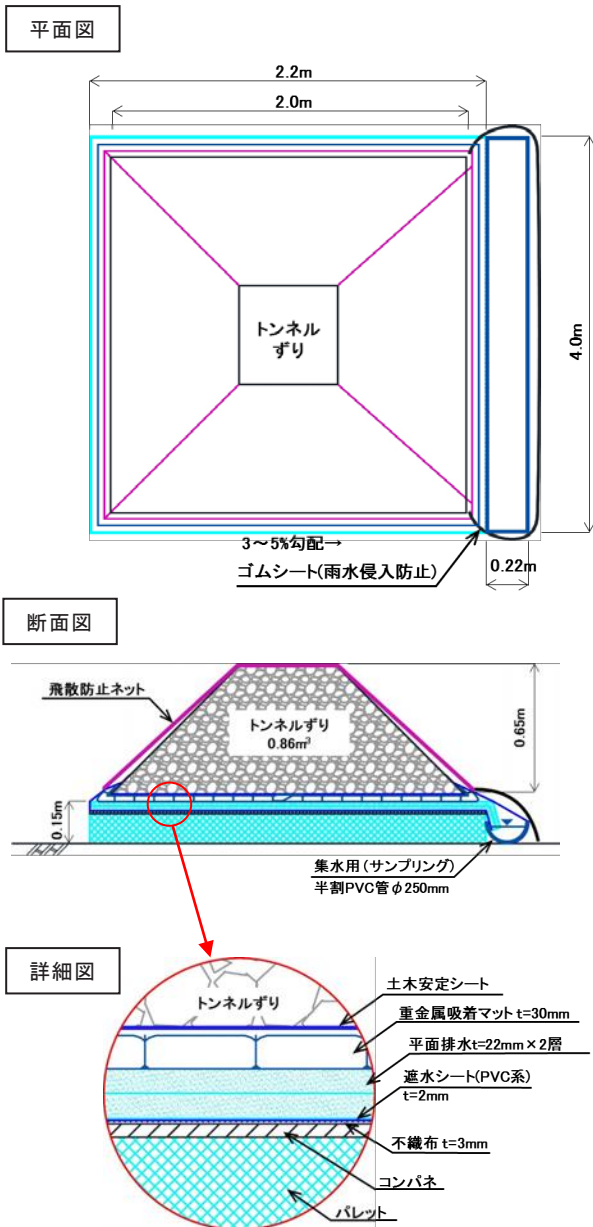


図-4 試験盛土詳細図

### 3.2 試験条件

試験水準として、試験ずり2種類（ひ素、ふっ素）と吸着マット2種類（ひ素用、ふっ素用）を条件として作成したマット盛土から浸出する重金属の濃度とブランク盛土から浸出する重金属の濃度を比較することにより吸着効果を確認した。

通水は自然降雨によるものとした（現地近傍のアメダス測定地点の年間降水量（2016年）は1,962mm）。

また、試験対象ずりの土質、溶出濃度等の性状を表-4、作製した試験盛土の種類を表-5に示す。

表-4 試験対象ずりの性状

	土質	pH	ふっ素溶出量 (mg/L)	ひ素溶出量 (mg/L)
ふっ素含有掘削ずり	花崗岩	9.8	0.60~2.1	—
ひ素含有掘削ずり	花崗岩	9.8	—	0.038~0.060
土壤溶出量基準⇒			0.8以下	0.01以下

表-5 作製した試験盛土の種類

試験体 No.	盛土に使用するずりの種類	吸着マットの種類	吸着性能 (吸着剤1gあたりの吸着量)
No.1	ひ素含有掘削ずり	ブランク	—
No.2		ひ素用	ふっ素：— ひ素：1.1 mg/g
No.3		ふっ素用	ふっ素：20 mg/g ひ素：0.1 mg/g
No.4	ふっ素含有掘削ずり	ブランク	—
No.5		ひ素用	ふっ素：— ひ素：1.1 mg/g
No.6		ふっ素用	ふっ素：20 mg/g ひ素：0.1 mg/g

### 3.3 試験結果

盛土曝露試験の結果を表-6に示す。吸着マットを使用していない試験盛土の浸出水をブランクとし、吸着マットを使用した試験盛土の浸出水と比較した。

#### 3.3.1 ふっ素用重金属吸着マット

##### (1) ふっ素の吸着効果（表-6、図-5）

ふっ素含有掘削ずりを使用した試験体 No.6（ふっ素用吸着マット）と試験体 No.4（ブランク）からの浸出水のふっ素濃度を比較した。6回の試験機会ですべて、ふっ素用吸着マットを通過した時の浸出濃度が地下水環境基準を満足し、ブランクの浸出濃度よりも1オーダー程度低い値となっており、吸着効果があることが確認できた。

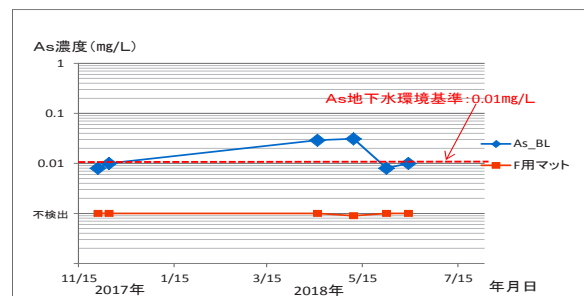


図-5 ふっ素含有ずり試験盛土浸出水濃度（ふっ素用マット使用）

##### (2) ひ素の吸着効果（表-6、図-6）

ひ素含有掘削ずりを使用した試験体 No.3（ふっ素用吸着マット）と試験体 No.1（ブランク）からの浸出水のひ素濃度を比較した。6回の試験機会ですべて、ふっ素用吸着マットを通過した時の浸出濃度が地下水環境基準を満足し、ブランクの浸出濃度よりも1オーダー程度低い値となっており、吸着効果があることが確認できた。

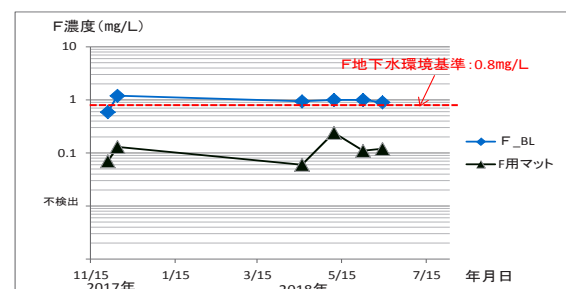


図-6 ひ素含有ずり試験盛土浸出水濃度（ふっ素用マット使用）

3.3.2 ひ素用重金属吸着マット

(1) ふっ素の吸着効果 (表-6、図-7)

ふっ素含有掘削ずりを使用した試験体 No. 5 (ひ素用吸着マット) と試験体 No. 4 (ブランク) からの浸出水のふっ素濃度を比較した。6 回の試験機会ですでにも、ひ素用吸着マットを通過した時の浸出濃度が、ブランクの浸出濃度と同程度の値となっており、吸着効果は確認できなかった。

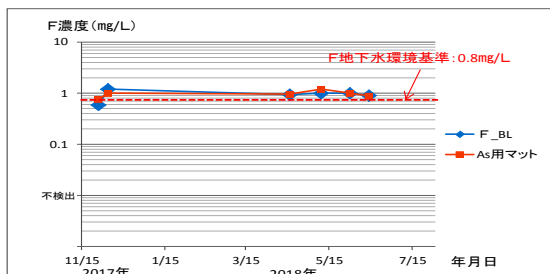


図-7 ふっ素含有掘削ずり試験盛土浸出水濃度 (ひ素用マット使用)

(2) ひ素の吸着効果 (表-6、図-8)

ひ素含有掘削ずりを使用した試験体 No. 2 (ひ素用吸着マット) と試験体 No. 1 (ブランク) からの浸出水のひ素濃度を比較した。6 回の試験機会ですでにも、ひ素用吸着マットを通過した時の浸出濃度が地下水環境基準を満足し、ブランクの浸出濃度よりも 1 オーダー程度低い値となっており、吸着効果があることが確認できた。

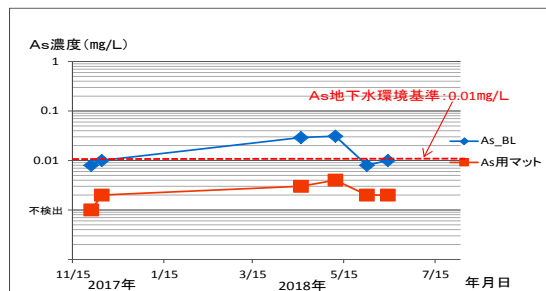


図-8 ひ素含有掘削ずり試験盛土浸出水濃度 (ひ素用マット使用)

\* グラフ中で「ふっ素」は「F」、「ひ素」は「As」と表記する。

表-6 盛土暴露試験結果一覧表

試験体 No.	ずりの種類	吸着マットの種類	浸出水分析項目	2018年						地下水環境基準
				11/27	12/4	4/16	5/9	5/30	6/13	
No.1	ひ素含有掘削ずり	ブランク	ひ素	0.008	0.010	<b>0.029</b>	<b>0.031</b>	0.008	0.010	0.01以下
No.2		ひ素用	ひ素	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	
No.3		ふっ素用	ひ素	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
No.4	ふっ素含有掘削ずり	ブランク	ふっ素	0.59	<b>1.2</b>	<b>0.94</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>0.90</b>	0.8以下
No.5		ひ素用	ふっ素	0.76	<b>1.0</b>	<b>0.96</b>	<b>1.2</b>	<b>1.0</b>	<b>0.88</b>	
No.6		ふっ素用	ふっ素	0.07	0.13	0.06	0.24	0.11	0.12	

\* 斜体数字、網がけは地下水環境基準超過を示す。

4. おわりに

ふっ素用重金属吸着マットについては、開発過程で行ったふっ素用吸着剤の室内試験の結果から、ふっ素吸着能が 21mg/g-材と比較的高い値を得ることができた。また、繰り返し試験結果に示す通り、耐久性も期待できる。

実施中の盛土暴露試験の結果でも、ふっ素の吸着効果は確認できている。また、ひ素についても吸着効果が確認されている。

ひ素用重金属吸着マットについては、実施中の盛土暴露試験の結果からひ素の吸着効果が確認できた。ふっ素については吸着効果が無いことが確認された。

盛土暴露試験は、今後も継続し、吸着効果を確認していく (2019 年 3 月まで実施予定)。特に、豪雨や降雨が無い期間の乾燥による影響などによる浸出水のふっ素、ひ素濃度の変化に対応できるかを確認する。

また、本開発の中で、現地発生ずりを使用したカラム試験や繰返し吸着試験を実施しており、その結果から得られたふっ素やひ素の溶出特性を踏まえた試験地での適用性についても検証する。

【参考文献】

- 1) 佐々木靖人・阿南修司・伊藤政実・岩石由来の環境汚染対策研究グループ (2006) : 土木分野における自然由来の重金属問題への対応. 地質と調査, '06 第 2 号, pp. 8-13
- 2) 石神大輔・渡辺哲哉・五十嵐敏文・田村拓四郎・森山和洋・田作淳 (2015) : 重金属吸着マットを用いた自然由来重金属の処理検討. 第 21 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, S2-06, pp. 125-130
- 3) 石神大輔・渡辺哲哉・五十嵐敏文・田村拓四郎・田作淳・土光政伸 (2016) : 重金属吸着マットを用いた自然由来重金属の処理検討 その 2. 第 22 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, S1-07, pp. 28-33
- 4) 尾崎隆・澤渡祥・五十嵐敏文・田村拓四郎・田作淳・森田一太 (2017) : 重金属吸着マットによる自然由来重金属の対策. 第 23 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, S6-06, pp. 708-712
- 5) 北海道環境保全技術協会技術委員会 (2012) : 北海道環境保全技術協会技術レポート, No. 6, 吸着層工法マニュアル