

ひ素・ふっ素用重金属吸着マットの開発（実証試験結果）

Development of heavy metal adsorption mat for arsenic and fluorine (Results of demonstration test)

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。

2018年に、JFEミネラルと共同開発したふっ素用の重金属吸着マットの開発経過と実証試験（盛土暴露試験）の経過を報告した。

本報告では、ふっ素用の重金属吸着マットの盛土暴露試験の結果と吸着能力の評価について報告する。また、既開発のひ素用の重金属吸着マットについても、合わせて盛土暴露試験を行っており、その結果と吸着能力の評価についても報告する。

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、ふっ素、ひ素

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^{1), 2)}、都市圏大規模開発、道路建設および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、尾崎らの2015～2017年の報告^{3), 4), 5)}では、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、表-1）の開発試験結果や暴露試験結果を報告している。2018年には当社とJFEミネラルと共同開発したふっ素用の重金属吸着マットの開発経過と実証試験（盛土暴露試験）の経過を報告した^{6), 7)}。

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対応する重金属吸着マットの盛土暴露試験の結果と吸着能力の評価について報告する。

また、既開発のひ素用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、その結果と吸着能力の評価についても合わせて報告する



図-1 重金属吸着マットの外観・構造

表-1 重金属吸着マットの基本スペック

基本スペック	
寸法	幅 1.0m、長さ 2.0m
重量	10～12kg/m ²
厚さ	3.0cm

2. ふっ素用吸着材の吸着性能

吸着材の性能評価にあたっては、吸着層工法マニュアル⁷⁾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。

本開発では、ふっ素用吸着マットの主材であるふっ素用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⁶⁾。

試験結果から、ふっ素の吸着性能は21mg/g、ひ素の吸着能力は0.10 mg/gであることが確認された⁶⁾。ふっ素用重金属吸着マット1m²に吸着剤が5kg含有していることから、重金属吸着マットのふっ素の吸着性能は計算上105g/m²、ひ素の吸着性能は0.50g/m²となる。

*1 Mitsuhiro KASAMIZUKAMI

技術本部技術研究所 主席研究員

3. 重金属吸着マットの性能実証試験

開発したふっ素用吸着マットを用いて、ふっ素およびひ素を含むトンネルずりを用いた盛土曝露試験を実施した。また、同様にひ素用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曝露試験を開始した。

3.1 盛土曝露試験の概要

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年間以上行った。

試験は2017年11月15日から2019年4月12日の期間で実施した。なお、2017年12月14日から2018年3月22日の期間は凍結による影響を避けるために実験を休止した。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。また、2018年12月から2019年3月にかけての凍結期では実験を継続し、凍結や降雪、融雪などの影響を評価した。

3.2 試験盛土の構築

図-2 に試験盛土詳細図を示す。本曝露試験で使用した重金属吸着マットの基本スペックは、表-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 m²）して、その上部にふっ素を含むズリ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（写真-1）。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により密封している。

試験盛土の主な仕様を以下に示す。

- ① 盛土サイズ： 2.0 m × 2.0 m × 高さ 0.65 m
- ② 盛土容積： 0.86 m³
- ③ 盛土重量： 1.29 t
- ④ 盛土密度： 1.50 g/cm³

3.3 試験条件

試験水準として、試験ズリ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進出する重金属の濃度を比較することにより吸着

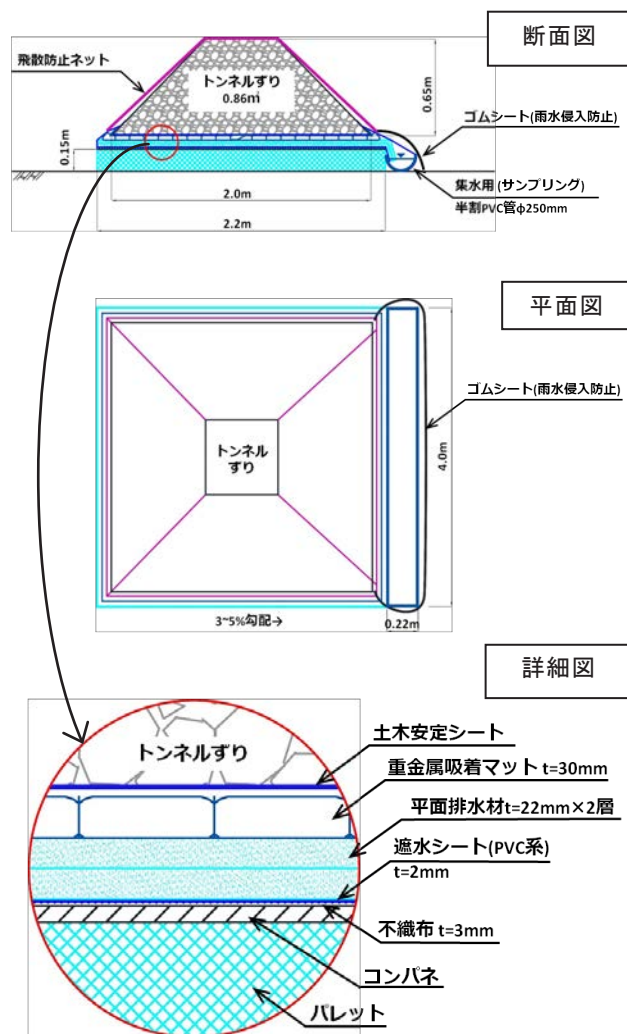


図-2 試験盛土詳細図



写真-1 浸出水集水管とゴムシートによる養生

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-2、作製した試験盛土の種類を表-3に示す。

盛土曝露試験の状況を写真-2に示す。

表-2 試験対象土の性状

	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	0.008~0.041
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-3 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



写真-2 盛土曝露試験状況

4. 試験結果

盛土曝露試験の結果を表-4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。

4.1 ふっ素用重金属吸着マット

(1) ふっ素の吸着効果（表-4、図-3参照）

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。14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になっており、吸着効果があることが確認できた。

(2) ひ素の吸着効果（表-5、図-4、図-5参照）

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）、および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）からの浸出水のひ素濃度を比較した。14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になっており、吸着効果があることが確認できた。

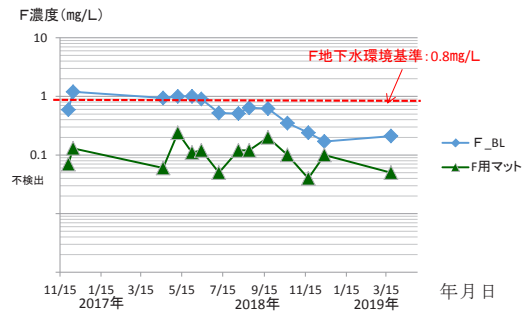


図-3 ふっ素含有掘削ずり試験盛土浸出水濃度（ふっ素）
（ふっ素用マット使用）

表-4 盛土曝露試験浸出水濃度（ふっ素）一覧表

試験体 No.	ずりの種類	吸着マットの種類	2017年													2019年	
			11/27	12/4	4/17	5/9	5/30	6/13	7/9	8/7	8/23	9/20	10/19	11/19	12/13	3/22	
No.4	ふっ素含有	ブランク	0.59	1.2	0.94	1.0	1.0	0.90	0.52	0.51	0.64	0.62	0.35	0.24	0.17	0.21	
No.5		ひ素用	0.76	1.0	0.96	1.2	1.0	0.88	0.64	0.61	0.78	0.71	0.37	0.28	0.23	0.20	
No.6		ふっ素用	0.07	0.13	0.06	0.24	0.11	0.12	0.05	0.12	0.12	0.20	0.10	ND	0.10	0.05	

* ND: <0.05

斜体数字&網がけは地下水環境基準超過(>0.8)を示す。

表-5 盛土曝露試験浸出水濃度（ひ素）一覧表

試験体 No.	ずりの種類	吸着マットの種類	2017年													2019年	
			11/27	12/4	4/17	5/9	5/30	6/13	7/9	8/7	8/23	9/20	10/19	11/19	12/13	3/22	
No.1	ひ素含有	ブランク	0.008	0.010	0.029	0.031	0.008	0.010	0.06	0.025	0.040	0.059	0.023	0.024	0.010	0.010	
No.2		ひ素用	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0	0.006	0.003	0.004	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	
No.3		ふっ素用	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	ND	ND	ND	
No.4	ふっ素含有	ブランク	0.027	0.046	0.032	0.046	0.043	0.043	0.05	0.022	0.048	0.052	0.035	0.035	0.010	0.016	
No.5		ひ素用	ND	ND	ND	0.003	0.004	0	0.01	0.003	0.003	0.008	0.003	ND	ND	ND	
No.6		ふっ素用	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

* ND(試験体No.5): <0.001 ND(試験体No.5、No.6): <0.002

斜体数字&網がけは地下水環境基準超過(>0.01)を示す。

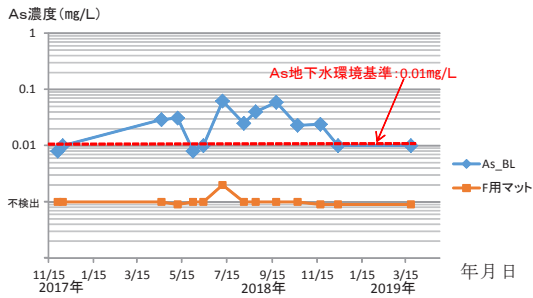


図-4 ひ素含有ずり試験盛土浸出水濃度 (ひ素) (ふっ素用マット使用)

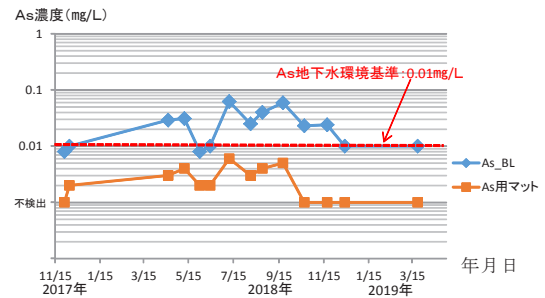


図-7 ひ素含有ずり試験盛土浸出水濃度 (ひ素) (ひ素用マット使用)

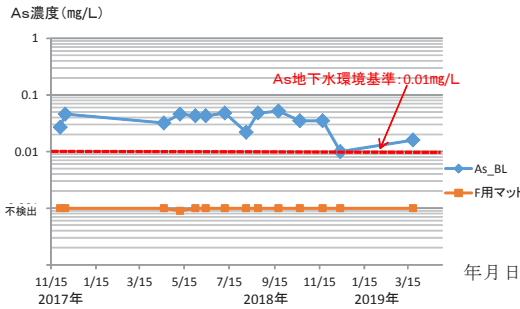


図-5 ふっ素含有ずり試験盛土浸出水濃度 (ひ素) (ふっ素用マット使用)

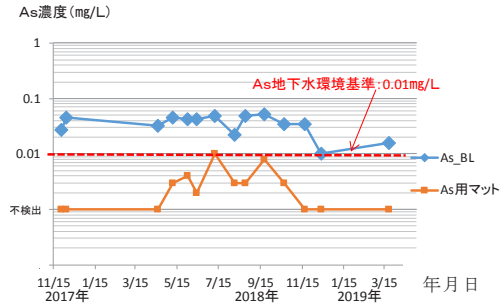


図-8 ふっ素含有ずり試験盛土浸出水濃度 (ひ素) (ひ素用マット使用)

* グラフ中で「ふっ素」は「F」、「ひ素」は「As」と表記する。

4.2 ひ素用重金属吸着マット

(1) ふっ素の吸着効果 (表-4、図-6 参照)

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。14回の試験機会ですべて、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になっており、吸着効果は確認できなかった。

(2) ひ素の吸着効果 (表-5、図-7、図-8 参照)

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)、および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) からの浸出水のひ素濃度を比較した。6回の試験機会ですべて、ひ素用吸着マットを通過して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になっており、吸着効果があることが確認できた。

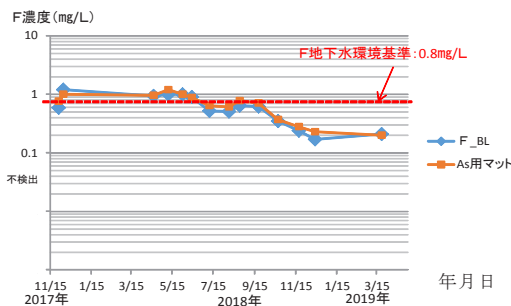


図-6 ふっ素含有ずり試験盛土浸出水濃度 (ふっ素) (ひ素用マット使用)

5. 降水条件による浸出濃度の変化

5.1 試験期間中の降水量 (図-9 参照)

降水量は、試験地近傍のアメダス測定地点のデータを採用した。試験期間中 (2017年11月15日～2019年4月12日 [2017年12月14日～2018年3月22日の試験休止期間は除く]) の総降水量は2050 mm、日最高降水量は137 mm (2018年7月5日) であった。また、同日を挟む2018年7月4日～8日の5日間で270 mmというまとまった降水量が記録されている。

なお、本実証試験では、降水が100%試験盛土に浸透し浸出水となるとみなすこととした。

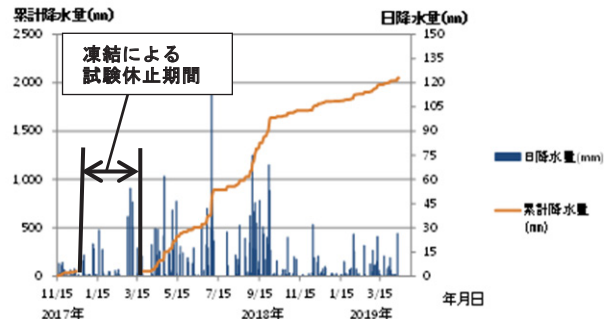


図-9 日降水量と試験期間中の累計降水量の推移

* 試験地近傍のアメダス測定地点のデータから作成した。また、2017.12.14～2018.3.22の降水量は試験休止期間のため累計から除いた。

5.2 豪雨の影響について

日最高降水量 137 mm を記録した 2018 年 7 月 5 日の前後の浸出水濃度を比較した。

ふっ素のブランク盛土（試験体 No. 4）の濃度は、0.90 mg/L（2018 年 6 月 15 日）→0.52 mg/L（2018 年 7 月 9 日）と低下し、それ以降の浸出水濃度が低下傾向を示している（図-3 参照）ことから、豪雨によりずり中の可溶成分の溶出が促進され、浸出水濃度が低減していった可能性が考えられる。

ふっ素のマット盛土（試験体 No. 6）の濃度はその前後で顕著な違いは見られず、豪雨による吸着マットの効果への影響は無かったものと考えられる。

ひ素については、ブランク盛土（試験体 No. 1、No. 4）、マット盛土（試験体 No. 2、No. 5）共に、前後での違いは無く、豪雨による溶出の仕方や吸着マットの効果への影響は無かったものと考えられる。

5.3 凍結による影響

2018 年 12 月から 2019 年 3 月にかけての凍結期は実験を継続し、凍結や降雪、融雪などによる浸出水の濃度の変化を確認した。

ふっ素、ひ素のブランク盛土、マット盛土、それぞれの浸出水濃度において、凍結期間前後での顕著な違いは確認されなかった。

従って、ふっ素、ひ素共に、凍結や降雪、融雪などによる出の仕方や吸着マットの効果への影響は無かったものと考えられる。

6. ふっ素、ひ素の累計回収量

6.1 累計回収量の求め方（表-4、5、図-3~9 参照）

浸出水のふっ素の累計回収量（MF）とひ素の累計回収量（MAs）は、「日降水量」と「浸出水濃度の差」から試験期間内の 1 日毎の回収量を計算し、それを積算するという方法で算出した。

1 日毎のふっ素回収量（mF）とひ素回収量（mAs）を求める式を以下に示す。なお、1 日当たりの浸出水の量は雨水が 100% 浸透するものと仮定し、当該日の日降水量の値を用いた。また、分析していない日のふっ素やひ素の濃度は浸出水を一定量以上溜めてから採水し分析する方式を取っていることから、当該日よりも後でかつ最も近い日の分析値を採用した。なお、ひ素が検出下限値未満（ND）の場合は、検出下限値（0.002 mg/L）を分析値として計算した。

【1 日毎のふっ素回収量】 $mF = Wm \times (BFc - FFc)$

⇒ 【ふっ素累積回収量】 $MF = mF$ の総和

【1 日毎のひ素回収量】 $mAs = Wm \times (BAsc - Ffc)$

⇒ 【ひ素累積回収量】 $MAs = mAs$ の総和

mF : 1 日毎のふっ素回収量

mAs : 1 日毎のひ素回収量

Wm : 1 日毎の浸出水の量（=1 日毎の降水量）

BFc : ブランク盛土からの浸出水ふっ素濃度

BAsc : ブランク盛土からの浸出水ひ素濃度

FFc : マット盛土からの浸出水ふっ素濃度

FAsc : マット盛土からの浸出水ひ素濃度

6.2 ふっ素用吸着マットのふっ素、ひ素の累計回収量

6.1 に示した計算式に基づき、ふっ素含有ずり山からの浸出水濃度と浸出水の量（=降水量）から算出した試験期間中の累計回収量を図-10、表-6 に示す。

累計回収量は、ふっ素が 3.7g、ひ素が 0.31g であった。室内実験により算出した理論吸着量に対する回収率は、ふっ素が 0.9%、ひ素が 16% となっており、いずれも吸着能力に十分な余力を残す結果となった。

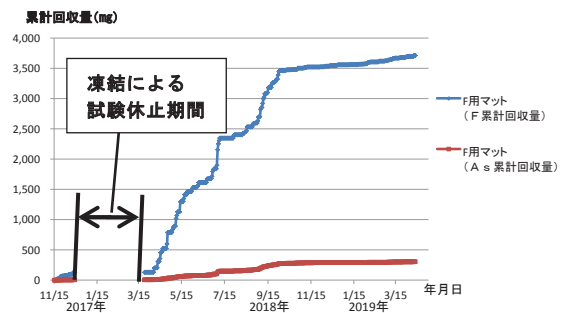


図-10 ふっ素用吸着マットによるふっ素およびひ素の回収量の推移（ふっ素含有掘削ずり）

表-6 ふっ素用吸着マットのふっ素、ひ素の累積回収量一覧（ふっ素含有掘削ずり）

	累計回収量(A) (g)	理論吸着量(B)* (g)	回収率** (%)	吸着剤吸着能力 (g/m ²)
ふっ素	3.7	420	0.9	105
ひ素	0.31	2.0	16	0.5

* (理論吸着量[g])

= (吸着剤吸着能力[g/m²]) × 4 (吸着マット面積[m²])

** 回収率 = ((A)/(B)) × 100

6.3 ひ素用吸着マットのひ素の累計回収量

6.1 に示した計算式に基づき、ふっ素含有ずり山とひ素含有ずりからの浸出水濃度と浸出水の量（=降水量）からそれぞれ算出した試験期間中の累計回収量を図-11、表-7 に示す。

ひ素の累計回収量は、いずれも 0.28g であった。室内実験により算出した理論吸着量に対する回収率は、ふっ素 1.6% となっており、いずれも吸着能力に十分な余力を残す結果となった。

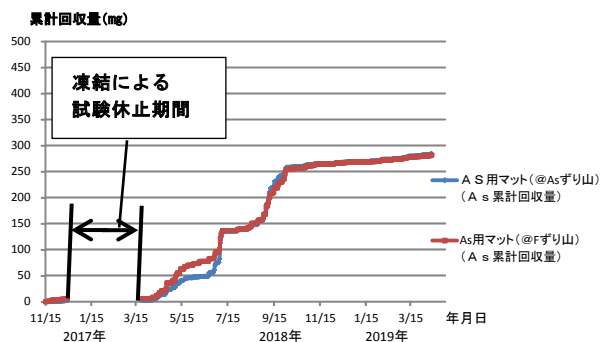


図-11 ふっ素用吸着マットによるふっ素、ひ素の回収量の推移（ふっ素含有掘削ずり）

表-7 ひ素用吸着マットのひ素の累積回収量一覧

	累計回収量(A) (g)	理論吸着量(B)* (g)	回収率** (%)	吸着剤吸着能力 (g/m ²)
ひ素含有掘削ずり	0.28	20	0.9	5
ふっ素含有掘削ずり	0.28	20	16	5

* (理論吸着量[g])
 = (吸着剤吸着能力[g/m²]) × 4(吸着マット面積[m²])
 ** 回収率 = ((A)/(B)) × 100

7. まとめ

実際の工事現場からの発生ずりを用いて1年5ヶ月に渡って盛土暴露試験を行った結果、ふっ素用吸着マットについてはふっ素とひ素、ひ素用吸着マットについてはひ素の吸着効果が確認できた。また、降水量と浸出水の濃度の関係から、豪雨（日雨量100mm程度）による吸着マットの機能への影響がないこと、凍結、降雪、融雪などによる影響もないことが確認できた。

累計回収量については、浸出水のモニタリング結果から算出する方法とは別に、現在、本実証試験で使用した吸着マットの吸着剤に吸着されたふっ素、ひ素の定量を進めている。その定量結果から得られる回収量と今回算出した降水量・浸出濃度のモニタリングから得られた回収量とを比較し、吸着マット使用時のモニタリングによる管理方法を確立していく予定である。

今回の試験結果から、今回試験に使用した濃度レベル程度以下のふっ素やひ素を含むずりや建設発生土に対しては、仮置き（1年程度）の敷設シート等としての適用は十分可能であると考えている。

将来的には、従来の二重遮水工法や吸着層工法に代わる安価な封じ込め工法として普及させることを視野に検証を進めていく予定である。

【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) 今井登ほか(2004)：日本の地球化学図．産業技術総合研究所地質調査総合センター，209p.，<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm>
- 3) 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・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，S2-06，pp.125-130
- 4) 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・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，S1-07，pp.28-33
- 5) 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・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，S6-06，pp.708-712
- 6) 尾崎隆・須藤達也・笠水上光博（2018）：ふっ素対応の吸着マットの開発．第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，S3-26，pp.341-345
- 7) 笠水上光博（2018）：ひ素・ふっ素用重金属吸着マットの開発，銭高組技報 No. 43，論文・報告 4，pp.17-20