

# 自然由来の重金属を含むずりの処理技術に関する研究

## Study on Processing Approach of Mucks Containing Heavy Metals of Natural Origins

三澤孝史\* 白石宏彰\* 今泉和俊\* 丸山 悠\*\*

### 要旨

人為的活動による土壤汚染を対象とした「土壤汚染対策法」の施行（H15年2月）以降、建設行為により発生した自然由来の重金属類を含有する掘削ずりに対しても対策措置を要求される機会が増加している。重金属類を含有する掘削ずり対策として、従来の遮水シートによる封じ込めに代わり、不溶化および吸着により重金属類の溶出を抑制する方法に関する、知見の蓄積を目的に不溶化剤および吸着剤について性能評価を行った。また、重金属類の溶出の抑制対策が必要か否かを判別する土壤溶出試験は長時間を要するため、判別の簡易化（迅速化）を試みた要素試験結果についても述べる。

キーワード：重金属、自然由来、岩石、溶出

### 1. まえがき

人為的活動による土壤汚染を対象とした「土壤汚染対策法」の施行（H15年2月）以降、建設行為により発生した自然由来の重金属類を含有する掘削ずりに対しても、対策を要求される機会が増加している。現状では、シートによる遮水等の管理型処分場構造に準じた埋立てが主であるが、不溶化処理（薬剤で環境基準以下に処理）、吸着による重金属類の溶出抑制処理等が実施されるようになってきている。しかし、前者ではコスト、後者では効果の持続性などに課題があることから、経済的かつ効果的な溶出対策技術の確立が望まれている。

人為由来の土壤汚染の場合は、有害物質が土粒子に吸着あるいは地下水中に溶存している。これに対し、自然由来の場合は、重金属類が成分として岩に存在し、酸素と水の存在により重金属類が溶脱する。どの程度の含有量が自然由来かは、河川堆積物を分析、整理した今井ら<sup>1)</sup>の「日本の地球化学図」により、自然起源（地質的要因）の元素によるバックグラウンド値で評価することができる。

地殻における重金属の代表的な存在形態は硫化物である<sup>2)</sup>。例えば、砒素の場合、岩石中では硫砒鉄鉱（FeAsS）として存在し、酸化反応により鉄が遊離し、砒素が溶出すると考えられる。自然由来の場合、その分布は地質に大きく依存し、トンネル工事等では重金属を含む掘削ずりが大量に発生する場合がある。したがって、自然由来の重金属を含有する掘削ずりでは、比較的、局

地的な人為由来の土壤汚染の場合よりも、より合理的な対策が求められる。

本報では、重金属類を含有する掘削ずりからの重金属類の溶出対策技術として、不溶化および吸着処理に着目し、不溶化剤および吸着剤の性能の評価を目的としたバッチ試験結果について述べる。本研究では、土壤環境基準において有害物質として指定されている重金属類である砒素（As）、鉛（Pb）、セレン（Se）およびふっ素（F）を対象とした。

また、基準値以上の重金属が溶出し、掘削ずりの処理の必要性に関する判別は、環境省告示第18号法（平成15年3月6日）による土壤溶出試験（以下、公定法と記す）によることと定められている。通常、分析機関に依頼すると公定法の分析結果が出るまで10～14日間程度を要する。そのため、それまでは掘削ずりを仮置きしなければならず、仮置き場の確保が必要になる。また、施工の迅速性からも、分析方法の簡易化（迅速化）が期待されている。本報告では、掘削ずりについて、重金属類の溶出濃度の簡易分析法について試みた要素試験結果についても述べる。

### 2. 有害ずり対策に関する検討

基準濃度を超える重金属類が溶出する掘削ずりは、重金属類が周辺に拡散しないように対策を講ずることが必要である。これまでは、遮水シートにより封じ込める方法が一般的に行われてきた。この方法は、シートの破損

\*技術研究所 \*\*東日本支社環境技術部

や接合部に不具合がなければ、確実に掘削ずりを封じ込め、重金属が周辺に拡散することを防止できる。しかしながら、施工費が比較的高いことが課題である。

これに対し最近では、掘削ずりを不溶化処理する方法や掘削ずりの底部に、溶出した重金属を外部へ拡散させないように重金属を吸着する吸着層を設置する方法が取られるようになってきた(図-1~3参照)。吸着層は、現地発生土に重金属の吸着剤の必要量を添加し、混合して作成される。有害ずりから溶出する可能性がある重金属量に応じて、吸着剤の添加量、吸着層の厚さを設定する。

この方法は、シートによる封じ込めに比べ、比較的安価であり、今後もさらに適用が進むと思われる。しかしながら、不溶化剤の不溶化性能、吸着層(吸着剤)の吸着性能や吸着層の設計方法等、さらに明確にするべき点がある。

今回、吸着剤の吸着性能および不溶化剤の不溶化性能を把握するために、幾つかの既往の吸着剤、不溶化剤について性能確認実験を行った。

2.1 吸着性能確認実験

模擬の重金属溶液および実際の掘削ずりからの溶出液を用いて吸着性能確認実験を行った。対象とした重金属は、砒素、鉛、セレン、ふっ素とした。

a. 吸着性能確認試験の試験方法

表-1に示す各試薬を用いて所定濃度の模擬の重金属溶液を作成した。

掘削ずりからの溶出液については、振とう時の固液比を1:10 および1:3 と変え、重金属濃度が異なる2ケースの溶液を作成した。表-2に、作成した溶出液の重金属濃度を示す。

吸着性能確認試験の方法を以下に示す。試験方法は、国土交通省土木研究所の官民共同研究「地盤環境保全型建設技術の開発」<sup>3)</sup>の中で行った試験方法に準拠した。

吸着層は、市販の園芸土に所定の各吸着剤を添加、混合して作成した。

【吸着性能確認試験の方法】

- i. 模擬の重金属溶液 300ml を三角フラスコ(容量 1000ml)に入れ、その中に吸着層を 30g 添加し、振とう機で4時間振とう(200rpm、振とう幅 4~5 cm、常温、常圧)する
- ii. 振とう終了後、遠心分離(3000rpm、20分)し、0.45 μm のメンブレンフィルターで溶液をろ過する
- iii. ろ液の pH、EC(電気伝導率)、ORP(酸化還元電位)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度、各重金属等を測定する

b. 吸着性能確認試験結果

図-4に、模擬の重金属溶液を用いた吸着性能確認試験結果の一例として、セリウム(Ce)系の吸着剤Aを所定量添加した時の砒素に関する平衡液相濃度と吸着量との関係を吸着等温線として示す。図中には、掘削ずりか

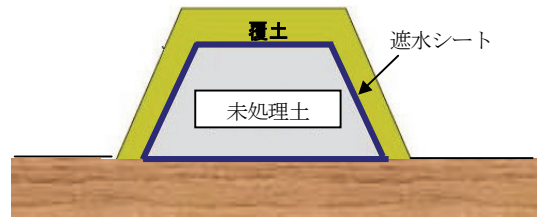


図-1 二重シート工法の概念図

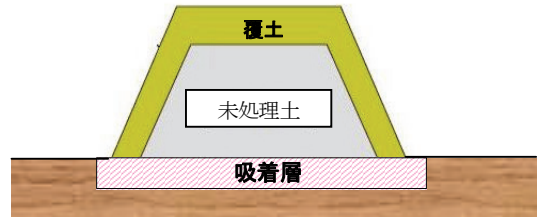


図-2 吸着層工法の概念図

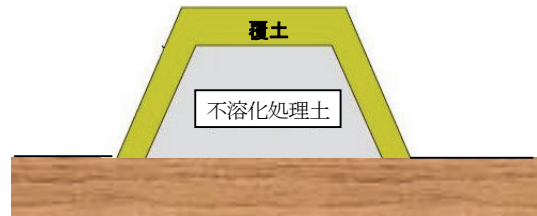


図-3 不溶化工法の概念図

表-1 作成した模擬重金属溶液

重金属	試薬	濃度(mg/l)
砒素	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	0.02, 0.1, 0.5
鉛	PbCl <sub>2</sub>	0.02, 0.1, 0.5
セレン	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0.02, 0.1, 0.5
ふっ素	NaF	0.16, 0.8, 4.0

表-2 試験に用いた掘削ずり溶出液の濃度

	項目	溶出濃度(mg/l)
溶出液1 (固液比 1:10)	砒素及びその化合物	0.029
	鉛及びその化合物	0.005 未満
	セレン及びその化合物	0.003
	ふっ素及びその化合物	0.62
溶出液2 (固液比 1:3)	砒素及びその化合物	0.05
	鉛及びその化合物	0.005 未満
	セレン及びその化合物	0.015
	ふっ素及びその化合物	2.10

らの抽出液の値も示している。

この吸着等温線より、例えば、溶出濃度を基準値 0.01mg/l 以下に抑えようとする、平衡液相濃度 0.01mg/l における吸着量が約 0.4mg/l であるので、この吸着量より、安全率を考慮して吸着層の層厚を設定することができる。

また、掘削ずりからの抽出液の場合、溶出液 1（固液比 1:10）では模擬の重金属溶液から得られる吸着量と大きな差はないが、溶出液 2（固液比 1:3）では吸着量は小さくなる。これは、他の重金属の影響により、吸着性能が低下するためと考えられる。

2.2 不溶化性能確認試験

現場より採取した掘削ずりを用いて不溶化性能確認試験を行った。

a. 不溶化性能確認試験の試験方法

試験に用いた試料は、掘削ずりを粉碎して風乾後、2 mm アンダーにふるった。図-5 に試料の粒径加積曲線を示す。表-3 に主な土質性状を、表-4 に重金属に関する性状を示す。掘削ずりと不溶化剤を混合してから 24 時間後に試験した。

不溶化性能の確認試験においては、溶出試験の他に、不溶化処理土の安定性を評価するために(社)土壤環境センターが提案<sup>4)</sup>している硫酸添加溶出試験 I と消石灰添加溶出試験 I を行い、長期的な不溶化性能を把握した。

b. 不溶化性能確認試験結果

図-6 に不溶化性能確認試験の一例として、無機系不溶化剤の添加量と溶出濃度の関係を示す。

不溶化剤を添加しない場合、0.04mg/l 程度の溶出濃度を示す試料に対し、添加量 50kg/m<sup>3</sup> 以上で砒素の溶出濃度は砒素の溶出基準 0.01mg/l 以下になっている。

図-7 に安定性試験結果より、不溶化剤添加量と砒素

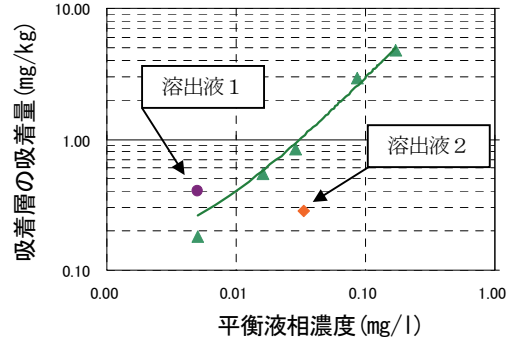


図-4 吸着剤Aの砒素に関する吸着等温線

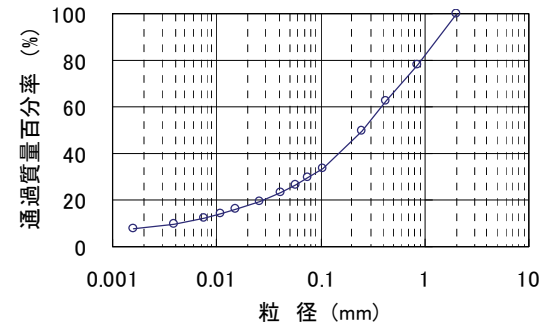


図-5 不溶化性能確認試験に用いた試料の粒度分布 (2 mm ふるい後)

表-3 不溶化性能確認試験に用いた試料の土質性状

項目	物性	
土粒子密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.741	
含水比 (%)	12.0	
粒度	礫分 (%)	—
	砂分 (%)	70.6
	細粒分 (%)	29.4
	シルト分 (%)	18.9
	粘土分 (%)	10.5
強熱減量 (%)	1.5	

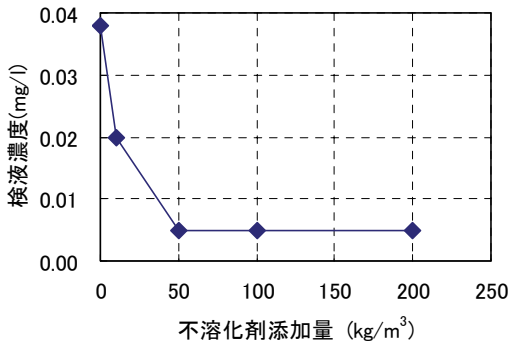


図-6 不溶化剤添加量と砒素溶出濃度の関係

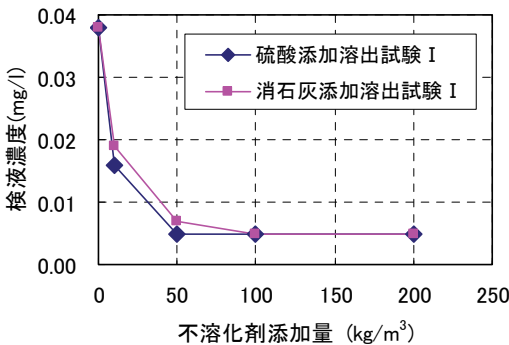


図-7 不溶化剤添加量と砒素溶出濃度の関係 (安定性評価試験結果)

表-4 不溶化性能確認試験に用いた試料の性状

	項目	溶出濃度 (mg/l)
溶出試験	砒素及びその化合物	0.038
	鉛及びその化合物	0.008
	セレン及びその化合物	0.006
	ふっ素及びその化合物	0.71
	pH	9.1
	EC (mS/m)	65.9
	ORP (mV)	45
含有試験	砒素及びその化合物	15 未満
	鉛及びその化合物	15 未満
	セレン及びその化合物	15 未満
	ふっ素及びその化合物	400 未満

の溶出濃度の関係を示す。

酸およびアルカリに対しても、添加量 50kg/m<sup>3</sup> 以上では溶出基準以下の濃度を示し、安定した砒素の溶出抑制効果を示している。

### 3. 有害物質判定の簡易化に関する検討

有害物質判定の簡易化に関しては、各公定法分析（原子吸光、ICP 発光、ICP-MS）に代わる簡易分析として、電気化学測定法の一つであるストリッピングボルタンメトリー法の重金属類を含む掘削ずりに対する適用性を検討した。

公定法による主な分析手順は、以下に示すような手順で行われる。その中で比較的時間を要する前処理についても、時間短縮の可能性を要素試験により検討した。

[公定法による溶出試験の手順]

- i. 試料の風乾
- ii. 試料を粉砕、2mm アンダーにふるう
- iii. 6時間振とう（固液比 1:10）
- iv. 上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過
- v. ろ過液を各公定法分析機（原子吸光、ICP 発光、ICP-MS）で分析

#### 3.1 簡易分析法の適用検討

ストリッピングボルタンメトリー法の適用検討には、Geo-REX（積水化学工業㈱）を用いた。

測定原理は、まず、検液中の重金属イオンの還元電位より低い電圧を印加させることにより、電極上に重金属を析出させる。次に、その重金属イオンの還元電位より高い電位まで走査させることにより、対象金属を溶液中に再溶出させる。再溶出過程より得られる電流電圧曲線から、対象金属の濃度を決定する。

この測定装置の特長は、装置自体がコンパクト（寸法：高さ 220×幅 350×奥行 200mm、重量：約 10kg）であり、オンサイトでの測定に利用しやすい。また、必要な検液量も比較的少量で良く、操作も簡単である。分析可能な物質は、As、Pb、Se、Cd、Cr<sup>6+</sup>、Hg の含有量および溶出量である。

図-8 にストリッピングボルタンメトリー法による分析結果と、公定法分析による砒素の分析結果の関係を示す。図には、2 現場の掘削ずり A、B と掘削時に採取した排水についても示している。なお、簡易分析では、ストリッピングボルタンメトリー法の分析精度に悪影響を与える銅イオンの除去を前処理として行っている。

図-8 より、ストリッピングボルタンメトリー法による簡易分析法は、公定法分析結果と比べ、試料自体のばらつきを考慮すると概ね良い相関を示している。この簡

易分析法を日常管理に使用するには、今後、様々な岩種について分析し、データの蓄積を図る必要があると考える。

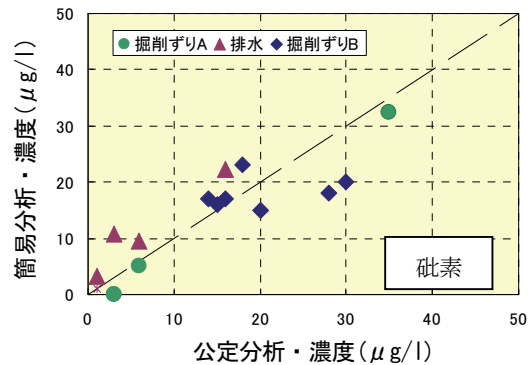


図-8 簡易分析法と公定法による溶出試験結果の相関

#### 3.2 分析の迅速化の検討

公定法の分析においては、分析機による分析よりも、試料の前処理工程（風乾～振とう）に要する時間が長い。ここでは、前処理に要する時間の短縮を目的に要素試験を行った。試験パラメータは、風乾に代わる乾燥方法、振とう時間と溶媒の pH、試料の粒径とした。分析方法は、公定法分析（原子吸光、ICP 発光、ICP-MS）を用いた。

現場より採取した掘削ずり（泥岩）を試料として用いた。公定法分析によるこの掘削ずりの重金属の溶出試験結果を表-5 に示す。砒素は溶出基準（0.01mg/l 以下）を超えている。セレンも若干であるが溶出基準（0.01mg/l 以下）を超えている。この結果より、以降の試験では砒素およびセレンの溶出濃度に着目した。

##### a. 乾燥方法に関する要素試験

試験ケースを表-6 に示す。試料の掘削ずりは、表-6 の乾燥作業に入る前に 4.75mm アンダーに小割りした。試験結果として、公定法分析結果に対する比を図-9 に示す。図中の値は、2 検体の平均値を示している。

表-9 より、砒素はケース 2（乾燥なし）、ケース 3（乾燥炉）とも公定法分析結果の 0.8 程度の溶出濃度となり、差異が見られた。セレンは、1.0 から 1.1 とケ

表-5 試験に用いた掘削ずりの溶出試験結果

項目	溶出濃度(mg/l)
カドミウム及びその化合物	0.001 未満
六価クロム化合物	0.01 未満
シアン化合物	検出されず
水銀及びその化合物	0.0005 未満
セレン及びその化合物	0.011
鉛及びその化合物	0.005 未満
砒素及びその化合物	0.076
ふっ素及びその化合物	0.37
ほう素及びその化合物	0.4

ース 2、3とも砒素に比べ、公定法分析結果との差は小さい。特にケース 3では、ほぼ公定法と同じ濃度である。

砒素の場合、乾燥炉を用いると公定法分析結果の 0.8 程度の溶出濃度を示したが、この比率が一定ならば、その比率を考慮して評価することにより乾燥炉の利用が可能と思われる。

b. 溶媒の pH と振とう時間に関する要素試験

自然由来の岩石からの重金属の溶出特性は、溶液の pH に影響されることが知られている<sup>9)</sup>。公定法では、pH5.8~6.3 の溶媒を用いて振とうすることが定められている。ここでは、表-8 に示すように溶媒の pH を 3~10 まで変化させ、振とう時間を変えて振とうし、重金属の溶出濃度の変化を把握した。ただし、溶媒の pH 調整は振とう前のみで、振とう中における pH 調整は行っていない。

図-9 に、公定法分析（ケース 1）による溶出濃度に対する比を示す。図-10 に、溶出試験後の pH と公定法分析（ケース 1）による溶出濃度に対する比を示す。

砒素について、溶媒の pH を 3~10 と変えても振とう時間が 3 時間以下では公定法分析結果（ケース 1）と比べ、差が大きい。また、振とう時間を公定法と同じ 6 時間とすると、溶媒の pH が 3~5 の場合、ほぼ公定法分析結果と同じ溶出濃度を示している。これより、今回の試料は、酸性の溶媒により溶出特性は変わらないことがわかる。ただし、図-10 に示すように、溶媒のケース 9 (pH 9、振とう時間 10 分)、ケース 20~22 以外は pH 9~10 の間を示しており、初期の溶媒の pH を変えて

表-8 溶媒の pH と振とう時間に関する要素試験 ケース

試験 ケース	溶媒の pH	振とう 時間	備考
1	5.8~6.3	6 hr	公定法、比較ケース
2	10	6 hr	
3		3 hr	
4		1 hr	
5		10min	
6	9	6 hr	
7		3 hr	
8		1 hr	
9		10min	
10	5	6 hr	
11		1 hr	
12		10min	
13	4	6 hr	
14		1 hr	
15		10min	
16	3	6 hr	
17		3 hr	
18		1 hr	
19		10min	
20	2	6 hr	
21		1 hr	
22		10min	

も、溶出試験後の pH には、あまり違いが見られない。このため溶出濃度に顕著な差が表れなかったと思われる。また、ケース 20~22 のように中性域になると溶出濃度が小さくなる性状を示すことがわかる。

表-6 乾燥方法に関する要素試験ケース

試験 ケース	乾燥方法	備考
1	風乾	公定法、比較ケース
2	乾燥なし	含水率 13%
3	乾燥炉 105°C、30min	

表-7 試料の乾燥方法と溶出濃度の関係

試験 ケース	乾燥方法	公定法の溶出濃度 に対する比	
		セレン	砒素
1	風乾	1.0	1.0
2	乾燥なし	1.1	0.7
3	乾燥炉 105°C、30min	1.0	0.8

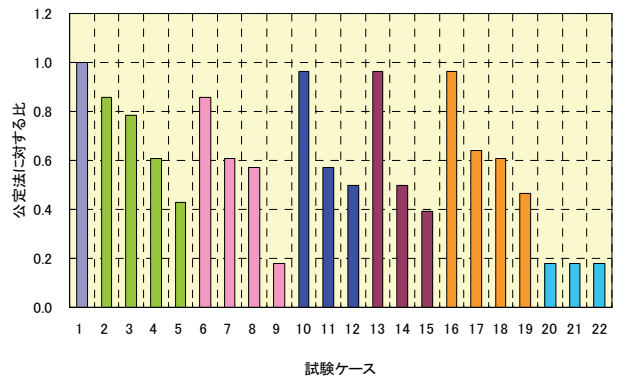


図-9 溶媒の pH と振とう時間に関する 溶出試験結果（砒素）

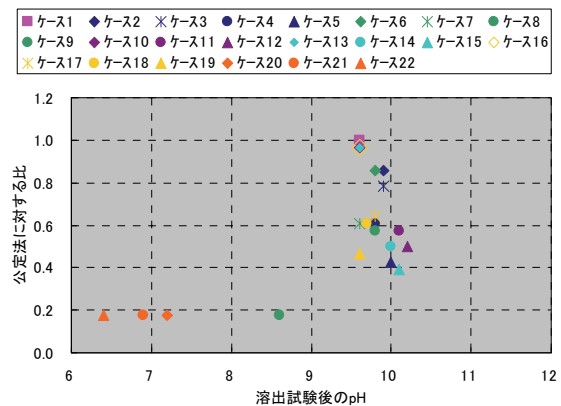


図-10 溶出試験後の pH と砒素溶出濃度の関係

c. 試料の粒径に関する要素試験

公定法では、試料は 2 mm アンダーにふるうが、今回は 850 μm アンダーにふるって比表面積を大きくするこ

とにより、溶出濃度の変化を把握した。振とう時間は公定法と同じ6時間および1、3時間とした。試験ケースを表-9に示す。

図-11に試料の粒径に関する試験結果を示す。

試料の粒径を 850 μm アンダーとすると、振とう時間を6時間とした場合、砒素、セレンとも公定法分析結果とほぼ同じ溶出濃度であった。しかし、振とう時間を1、3時間とした場合、公定法分析結果に比べ砒素、セレンとも0.8程度の溶出濃度となり、差異が見られた。今回、試料の粒径を 850 μm アンダーとし、振とう時間を3時間以下にしたもの場合は、公定法分析結果と同じ溶出濃度は得られない。ただし、さらに検体数を増やし、公定法分析結果との比率が一定であれば、その比率を考慮して評価することにより利用可能と思われる。

表-9 試料の粒径に関する要素試験ケース

試験ケース	試料の粒径	振とう時間(hr)	備考
1	2mm アンダー	6	公定法、比較ケース
2	850 μm アンダー	6	
3	850 μm アンダー	3	
4	850 μm アンダー	1	

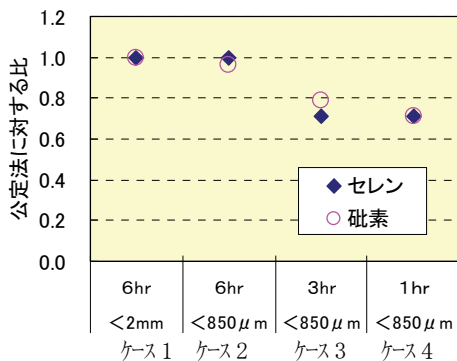


図-11 試料の粒径と溶出濃度の関係

#### 4. あとがき

国内の各所で遭遇することが十分考えられる建設工事により発生する自然由来の重金属類を含有する岩石、土壌については、その溶出濃度に応じた対策が必要とされる。その対策として、今後、適用が進むと思われる吸着層による重金属溶出抑制および不溶化技術に着目し、知見の蓄積を目的に吸着剤および不溶化剤の性能評価を行った。

また、対策の必要性を判別する溶出試験方法について、2週間程度を要する公定法分析に対し、要素試験により、オンサイトで迅速に分析できる簡易法の適用の可能性を探った。今回は一つのサイトの掘削ずりを対象としたが、

これについても、さらに多種多様な試料について検討していく必要があると考える。

謝辞：吸着剤および不溶化剤の性能評価については、北海道大学大学院・五十嵐敏文教授にご指導を賜った。ここに改めて感謝する。

#### 【参考文献】

- 1) 今井 登、寺島 滋、太田充恒、御子柴 (氏家) 真澄、岡井貴司、立花好子、富樫茂子、松久幸敬、金井 豊、上岡 晃、谷口政碩、「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、2004
- 2) 和田信一郎、日本地下水学会編、「地下水・土壌汚染の基礎から応用-汚染物質の動態と調査・対策技術-」、理工図書、pp.115-137、2006
- 3) 国土交通省土木研究所、地盤環境の性状保全型建設技術の開発に関する共同研究報告書、2001.3
- 4) 環境省監修、(社) 土壌環境センター編、土壌汚染対策法に基づく調査および措置の技術的手法の解説、2003.9
- 5) 例えば、鈴木哲也他、重金属を含有する掘削土砂の処理判定と対策、土と基礎、2004.9