

広島大学工学部 正員 ○山口 登志子
井藤 壮太郎

1. はじめに

近年、各種の土木建築工事において、薬液注入工法が盛んに用いられるようになってきたが、薬液注入による二次公害ともいふべき地下水汚染の問題が、最近、各地で顕在化してきた。従来、土質安定剤については、地盤強化、止水性などに関する研究は多くなされてきたが、地下水による溶脱に関する研究はあまり行なわれていない。本研究では、一都市で生じた、尿素系土質安定剤の注入による地下水汚染の実態について述べ、尿素系土質安定剤について、ゲル化した状態からの薬液の各成分の水による溶出について、実験、検討したものである。

2. 三次市における地下水汚染について

広島県三次市において、昭和48年7月始め頃より、土木工事に伴う薬液注入による地下水汚染が起った。この薬液注入工事は同年6月末頃に市内二ヶ所で行なわれたもので、使用された薬液は、尿素ホルムアルデヒド樹脂系の土質安定剤A（K社製）で使用量はおよそ7,000ℓであった。元来、地下水の豊富な地質であった三次市では、広範に井戸水が使用されていたが、この工事により現場付近と同一水脈の地下水は汚染され、井戸水の使用に支障をきたすようになった。同年8月31日、9月18日の汚染地区、非汚染地区の地下水水質をTABLE 1に示す¹⁾。

TABLE 1 三次市井戸水の水質 unit:ppm

SAMPLE 水質項目	汚染地区		非汚染地区		水質基準
	M宅	S宅	O宅	N宅	
ホルムアルデヒド	1.7	1.4	<0.01	<0.01	—
尿 素	2.08	1.08	<0.002	<0.002	—
硫酸イオン	27.0	25.5	7.5	7.5	(<300)
鉄	2.55	1.75	<0.05	<0.05	<0.3
濁 度	2	2	<1	<1	<2
P H	6.30	6.65	6.80	6.30	5.8-8.6
過わかつ酸の 消費量	21.5	9.7	1.5	1.9	<10.0
溶存酸素	1.35	1.28	5.70	7.04	—

また、土質安定剤Aの成分をTABLE 2に示す。このような尿素系薬液は、わが国では昭和40年頃から使用されはじめ、昭和45年度の年間総使用量は8,000万ℓにもおよんでいる²⁾。TABLE 1, 2より、汚染地区の井戸水には、薬液の成分であるホルムアルデヒド、尿素、硫酸などが非汚染地区に比べて高濃度に検出され、その他、 $KMnO_4$ 消費量、鉄、濁度などが高くなっていることがわかる。これより約8ヶ月後の昭和49年5月の検査においても、汚染地区のM宅の井戸水は、濁度、鉄濃度が高く飲用には不適であった。汚染地区の井戸水に鉄が検出されるのは、硬化剤の硫酸による影響と思われる。その後、昭和49年4月には、福岡県新宮町でも同様に、薬液注入（アクリルアミド系）による地下水汚染が起っている。そこで、本研究では、尿素系薬液について、ゲル化した状態から、どのような成分が水によってどれくらい溶出されるかを調べるために、次節のような実験を行なった。

TABLE 2 土質安定剤Aの成分

主 剤	助 剤	硬化剤	添加剤
尿素ホルムアルデヒド 初期縮合物 (HCHO 7.1%)	尿 素	工業用硫酸 (74.2%)	チ尿素

() 内 分 析 値

3. 溶出実験

実験は、a=薬液のみをゲル化させたもの、b=乾燥標準砂に薬液を注入してゲル化させたもの、c=湿潤標準砂に薬液を注入してゲル化させたもの、の三種類について行なった。使用した薬液は、尿素樹脂系土質安定剤A（K社製）およびB（L社製）の二種類で、配合はTABLE 3に示すような標準配合例に従った。土質安定剤Bの成分は、TABLE 2に示したAの成分と同一で、添加剤の

TABLE 3 標準配合例

I 液		II 液	
主 剤	80g	硬化剤	8g
助 剤	27g	添加剤	100g
水 残		水 残	
200g		200g	
合 計		400g	

みが異なるが、本実験では、いずれの場合も添加剤の配合は省略した。また、使用した標準砂は、豊浦標準砂で、これを洗淨し、100℃で2時間乾燥したものを用いた。比重びん法による比重は、 2.634 ± 0.001 (15/4℃) であった。実験には、直径1.5 cm、長さ30 cmの硬質ガラス製カラムを用い、aの場合、薬液のみを10~20 ml カラムに注入してゲル化させ、16時間放置後、上から精製水を流下して、約100 ml ずつのフラクションを5回にわけてとり、それぞれについて、硫酸、ホルムアルデヒド、COD、PHなどを測定した。試験方法は、硫酸=中和滴定法、ホルムアルデヒド=ヨウ素滴定法および吸光光度法、COD=JIS法、PH=試験紙法による。なお、ホルムアルデヒドについては、本試験法ではメタロールを含んだ値となる。bの場合、カラムに乾燥標準砂40gを入れ、みかんの体積 $26.5 \sim 26.8 \text{ cm}^3$ (間隙率 $43.0 \pm 0.8\%$)に充填し、薬液10 mlを注入して下部よりアスピレーターで吸引して液を砂中に浸透させ、以下はaの場合と同様に操作した。cの場合、bと同様にカラムに標準砂をつめ、それを十分に浸すだけの精製水を加えたあと、上より薬液を注入して下部よりアスピレーターで吸引して薬液を砂中に浸透させ、以下はaと同様に操作した。また、カラムとは別に、ビーカー中で、a、b、cの三種類のゲルを作り精製水200~300 mlで抽出して、同様の試験を行なった。なお、実験はすべて室温(17℃~24.5℃)で行なった。

4. 結果と考察

実験結果の1例をTABLE 4に示す。これは土質安定剤AをTABLE 3の割合で配合し、I、II液各5 mlずつを加えてゲル化したものからの各成分の溶出量を示す。I、II液に含まれている各成分量は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5.02 \text{ meq}$ 、 HCHO (メタロールを含む) = 23.8 meq 、 $\text{COD} = 513.0 \text{ mg}$ であり、溶出率は最初に加えた各成分量に対する溶出量の割合である。硫酸については最初のフラクションで95%以上が溶出しており、PHは約1である。HCHOおよびCODについては、最初のフラクションがそれぞれ、1998 ppm、

TABLE 4 ゲル化した土質安定剤Aの各成分の溶出量

Fraction No.	Volume of eluent (ml)	H_2SO_4 (meq)	HCHO (meq)	COD (mg)
1	99	4.96	1.33	62.90
2	100	0.04	0.04	1.90
3	100	<0.001	0.0045	0.36
4	100	<0.001	0.0023	0.21
5	100	<0.001	0.0045	0.39
Total amount		5.00	1.38	65.76
Percentage of elution (%)		99.6	5.8	12.8

635.4 ppm にあたり、Fr5でも、0.70 ppm、3.9 ppmでかなり濃度も高い。土質安定剤Bについてもほぼ同様の結果を得た。次に土質安定剤Aのa、b、c三種類のゲルについての実験結果をまとめてTABLE 5に示す。標準砂を用いた場合は薬液のみのゲルに比べて H_2SO_4 の溶出率はわずかに減少しているが、HCHO、CODの溶出率はむしろ増加している。硫酸についてはほぼ全量が溶出している

TABLE 5 土質安定剤Aによるゲルからの各成分の溶出率

Soil stabilizer (ml)	Sand (g)	Water (ml)	Method of elution	H_2SO_4 (%)	HCHO (%)	COD (%)
20	—	—	Batch	100.3 ± 0.4	4.3 ± 1.0	5.5 ± 0.0
20	—	—	Flow	99.5 ± 0.6	4.8 ± 0.9	11.2 ± 2.5
10	—	—	Flow	99.0 ± 0.6	5.0 ± 0.8	12.4 ± 0.4
10	20	—	Batch	97.3 ± 0.4	6.9 ± 0.2	7.1 ± 0.1
10	40	—	Flow	94.5 ± 1.4	7.4 ± 0.1	13.2 ± 0.9
20	40	10	Batch	97.5 ± 1.0	6.0 ± 0.5	7.9 ± 0.5
10	40	10	Flow	93.6 ± 1.1	6.2 ± 0.5	13.2 ± 0.0

ので三次市において地下水が鉄で汚染されたのは、硬化剤の硫酸が地中の鉄分と反応して鉄が溶出したものと思われる。また、ある工事で10万lの薬液が使用された場合、本実験結果より、硫酸の溶出率95%として計算すると、74%硫酸に換算して約1,900 lが溶出することになる。このように、本実験結果および地下水汚染の実態などから、薬液注入による地下水汚染の可能性は非常に大きいことが考えられ、尿素系薬液に限らず、土質安定剤の水による溶脱について、さらに研究をすすめていく必要があると思われる。最後に、本研究にあたり、御教示いただいた広島大学工学部吉岡 洋助教授に謝意を表します。

1) 福山臨床検査センターによるデータ 2) 土質安定用ポリマー (月刊高分子加工別冊10)