

## 逐次抽出法に基づくトンネル掘削ずりの重金属の化学形態

岐阜大学工学部 松本慎也  
正会員 橋本洋平  
正会員 佐藤健

### 1. はじめに

ヒ素による地下水や土壌の汚染が深刻な問題となっており<sup>1)</sup>、その多くは人間活動の活発化に伴い発生している。トンネル工事に伴ってヒ素を含む岩盤、地盤が掘削され、掘削ずりや掘削跡地が適正に処理されない場合に、ヒ素汚染が生じる事例もある。トンネル工事などで発生するずりには、自然由来の重金属汚染土壌を含む場合が多く、地域の地質を反映し汚染が広範囲に及ぶ。数万トン規模の膨大な汚染土壌の場合、工事現場内での処置だけでは不足し、残土処分場を適切に構築することが望まれる。

トンネルずりの汚染対策は、汚染物質の拡散を防ぐこと、原位置処理ができること、及び対策コストを低減させることが重要である。したがって、掘削除去、洗浄ではなく、遮水、不溶化など原位置での対策が行われている場合が多い<sup>2)</sup>。工場跡地などにおける汚染土壌の不溶化施工は数多く行われているが、トンネルずりに対しては研究が少ない。そのうえ実際の現場での不溶化の適用例も数少ないため、実際のトンネル掘削ずりに対する不溶化の研究は工学的に意義があると考えられる。

本研究では、天然の吸着資材を用い、実際のトンネル工事から得られたヒ素含有鉱物の不溶化を評価する。この概要集では、不溶化に先立って実施した、岐阜県下の3つのトンネル掘削ずりに対する逐次抽出試験の結果を報告する。

### 2. 材料と方法

#### 2.1 実験材料とずりの性質

実験に用いた3つのトンネル(Hトンネル(美濃帯頁岩)、Mトンネル(濃飛流紋岩)、Oトンネル(美濃帯頁岩))のずりに対し、粒径を2mmに篩別し、このずりに含まれる有害重金属の全濃度を計測するために、マ

イクロウエーブによる強酸分解を行った。その後、ICP-MSによって有害重金属の濃度を計測した。表1が全分解の測定結果である。

表1. 全分解(マイクロウエーブ)による重金属含有量の結果(単位(mg/kg))

	H トンネル	M トンネル	O トンネル
	平均	平均	平均
As	119	34	148
Se	517	418	447
Pb	4862	3127	6440

ヒ素は環境基準値(150mg/kg)を下回る結果となったが、セレンと鉛は基準値を大幅にオーバーする結果となった。

雨水や地下水への重金属の溶出を評価するために、JIS規格54に定める水抽出法(pH5.8~6.3)を行った。土壌と溶液比は1:10で24時間振とうし、8900rpmで遠心分離し、ろ紙(Advantec 5C)でろ過した。表2に結果を示す。

表2. 水抽出法による溶出試験結果(単位(mg/L))

	H トンネル	M トンネル	O トンネル
	平均	平均	平均
As	0.012	0.021	0.034
Se	0.145	0.195	0.070
Pb	1.072	1.230	1.850

全含有量(表1)ではヒ素が基準値を満たしていたが、地下水・雨水に対する溶出量は全ての項目が環境基準値(0.01ppm)を超えた。

重金属がどのような形態でトンネルずり中に存在しているかを知るために逐次抽出法<sup>3)</sup>を行った。表3に結果を示した。土壌中重金属には5つの形態があり、中でも交換態は地下水に対する溶出、炭酸塩態は酸性雨に対する溶出を模擬している。

全体含有量に対する交換態と炭酸塩態の割合が多いほど自然界で溶出する可能性が高いという判断ができる。今回の実験ではHトンネルのヒ素の交換態と炭酸塩態及び、Oトンネルのセレンの交換態の割合が高いことが分かる。重金属の土中存在形態を評価するとき用いた試薬を表4に示した。

表3. 逐次抽出法によるずり中の重金属の形態

元素		H トンネル		M トンネル		O トンネル	
		mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
As	交換態	1.1	10.0	0.5	4.1	0.3	2.6
	炭酸塩態	1.2	10.2	0.2	1.7	0.1	0.9
	Fe-Mn 酸化物態	0.5	4.0	1.2	8.8	1.3	13.2
	有機態	0.6	5.5	0.5	3.6	0.0	0.4
	残渣	8.0	70.3	10.8	81.9	8.5	83.0
Se	交換態	18.9	5.5	26.0	7.8	2.9	10.8
	炭酸塩態	23.3	6.8	16.7	5.0	0.2	0.8
	Fe-Mn 酸化物態	16.9	4.9	17.7	5.3	2.2	8.3
	有機態	20.1	5.8	19.3	5.7	0.1	0.3
	残渣	265.7	77.0	255.3	76.2	21.4	79.8
Pb	交換態	131.3	4.0	126.2	3.8	15.6	1.7
	炭酸塩態	142.7	4.3	159.8	4.9	4.6	0.5
	Fe-Mn 酸化物態	248.7	7.5	223.8	6.8	10.1	1.1
	有機態	152.3	4.6	178.0	5.4	4.5	0.5
	残渣	2632.5	79.6	2598.9	79.1	870.8	96.2

表4. 逐次抽出法に用いた試薬

	試薬
交換態	1M MgCl <sub>2</sub> (pH 7)
炭酸塩態	1M CH <sub>3</sub> COONa (pH 5)
Fe-Mn 酸化物態	0.04M NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25% CH <sub>3</sub> COOH
有機態	0.02M HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)
残渣	HNO <sub>3</sub> + HCl

2.2 不溶化資材添加の効果判定実験

不溶化材の効果の評価するために添加有無による2種類のサンプルを用意した。不溶化材の添加量の違いによる重金属濃度の変化を評価するため、添加量を2.0 wt%、4.0 wt%、6.0 wt%の三段階に分けて溶出試験を行った。不溶化材を混入してからの経時変化を検証するため、サンプルを静置してから15、60、90日後に分析を行う。酸化状態(水分添加量20 wt%)だけでなく、還元状態での溶出も考えられるので、N<sub>2</sub>置換し

飽和酸素濃度を10%以下にした還元水を用意し、還元状態のサンプルも作成した。

溶出試験は米国環境保護庁(EPA)Method 1312に定めるSPLP法を採用した。試薬は硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)を60/40wt%混合し、蒸留水を用いてpHを4.20±0.05に調整した。この方法は有機無機物土壌の毒性・流動性を評価することができる。土壌と溶液比は1:20で24時間振とう後、10分間の遠心分離(8900 rpm)を行い、上澄み液をろ紙(Advantec 5C)でろ過し、ICP-MSで重金属を測定する。また逐次抽出法も同様に行い、不溶化資材添加による重金属の形態変化を評価する。

3. まとめ

現在、不溶化材添加による実験を実施中である。逐次抽出法によってトンネル掘削ずり中の重金属の化学形態を明らかにした。

参考文献

- 1) 横田 漠, 田辺 公子, M.M.Hussainuzzaman, 瀬崎 満弘: アジア地域における地下水環境 4, ガンジス川流域における地下水砒素汚染, 土と基礎 vol.55, No.12, pp.59-65, 2007.
- 2) (独)土木研究所: 岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書, 平成19年3月
- 3) Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals., Anal.Chem., No.51, pp. 844-851, 1979.