

汚染土壌・不溶化処理土壌の有害物質挙動に関する検討

染矢雅之・東野和雄・佐藤綾子・下間志正

【要 約】汚染土壌と不溶化処理土壌を対象に、シリアルバッチ溶出試験による有害元素（ヒ素と鉛）の長期溶出挙動に関わる検討を実施した。その結果、汚染土壌と不溶化処理土壌に関するヒ素と鉛の経時的な溶出挙動の違い（変化）を示すデータを取得した。また、当初は良好な不溶化効果が得られた不溶化処理土壌についても、鉛に関しては長期的な土壌状態の変化に伴って一部の懸濁態としての鉛が水環境中に放出される可能性があることが示唆された。

【目 的】

掘削除去に代わる合理的かつ適切な土壌汚染対策の数少ない選択肢の一つとして不溶化処理があげられるが、対策手法としての不溶化は、不溶化機構の解明が不十分な点や長期安定性に対する不安感が拭き切れていない点などから、実際にはその適用が見送られるケースが多い。そのため、不溶化処理土壌からの有害元素の長期溶出特性の把握を目的とした評価を実施し、科学的知見を集積することが不溶化の普及に必要な課題と思われる。そこで本研究では、汚染土壌・不溶化処理土壌における長期的な有害物質挙動に関する知見を得るため、都内から採取したヒ素と鉛による汚染土壌1種類を用いた以下2系統のシリアルバッチ溶出試験を実施した。

- ① 汚染土壌とその不溶化処理土壌を対象にしたシリアルバッチ溶出試験
- ② 不溶化処理土壌を用いた溶媒種（pH調整水、塩化カルシウム溶液、人工雨水）変更シリアルバッチ溶出試験

【方 法】

〈試料〉都内で採取した実汚染土壌1検体（ヒ素と鉛が溶出基準を超過）を用いた。採取した土壌は約7日間風乾させた後にふるいを行い、粒径<2 mmのものを分析用の汚染土壌とした。また、その粒径調整した汚染土壌に、(1) 塩化第二鉄（六水和物）もしくは(2) マグネシア系のいずれかの不溶化剤を土壌乾燥重量比で4%添加処理したものを不溶化処理土壌とした。

〈試験方法〉本研究で実施したシリアルバッチ溶出試験の操作の概要については図1に示す。

【結果の概要】

(1) 試験①：汚染土壌及びその不溶化処理後の土壌を対象にしたシリアルバッチ溶出試験の結果 汚染土壌におけるヒ素と鉛の溶出挙動として、試験前半では高濃度（溶出基準0.01 mg/Lを超過）の溶出がみられたが、その後は徐々に溶出濃度が低下し、後半部では溶出基準以下の濃度にまで低下する傾向を示した（図2、赤線）。対照的に、不溶化処理土壌に関しては、試験当初からヒ素と鉛の溶出が抑制され、その溶出濃度は、試験期間を通じて溶出基準値以下の値で推移した（図2、青線と緑線）。このことは、不溶化処理に伴って汚染土壌中の可溶性のヒ素と鉛の大部分が不溶化した化学形態に変化し、その効果は長期的に継続することを示唆している。しかしながら、より詳細にデータを見ると、4%塩化第二鉄不溶化処理土壌に関して、液固比20以降で鉛溶出濃度の上昇傾向が確認された（図2下図、青線）。それら液固比20以降の溶出液のろ液（孔径0.45 μm メンブレンフィルター（以下MF）を用いてろ過）には濁りが確認されており、それら濁りを濁度値として定量した値と鉛溶出濃度との間には強い正の相関関係が認められた（図3）。そのため、濁質（土壌コロイド）に吸着した懸濁態鉛の試験値に対する寄与が液固比20以降の鉛溶出濃度の上昇を引き起こした可能性が疑われた。そこで、この可能性を検証するため、孔径0.45 μm-MFのろ液を孔径0.10 μmのMFで再ろ過したところ、液固比20以降の鉛溶出試験値に対して粒径0.10-0.45 μmの微細粒子に吸着した懸濁態鉛が大きく寄与することが示された（図4）。

(2) 試験②：不溶化処理後の重金属汚染土壌を対象にした溶媒種変更シリアルバッチ溶出試験 抽出溶媒による有害元素の溶出挙動に対する影響を評価するため、不溶化処理土壌を対象に抽出溶媒（pH調整水、塩化カルシウム添加溶液、人工雨水）の種類を変更したシリアルバッチ溶出試験を実施した。結果として、マグネシア系不溶化剤による不溶化土壌に関しては、抽出溶媒の違いによる明瞭な鉛溶出挙動の変化はみられなかったが、塩化第二鉄不溶化処理土壌に関しては、pH調整水、人工雨水を用いた場合と比べて塩化カルシウム溶液を用いた場合の鉛溶出濃度が液固比20以降において明らかに低値を示すことが確認された（図5）。その要因を検証するため、ろ液のECと濁度の推移について評価した結果、pH調整水と人工雨水を用いた場合では、塩化カルシウム溶液の場合と比べて、液固比20以降のECが低値を示し、濁度が高値を示すことが確認された（図6）。それら結果から推察すると、pH調整水と人工雨水を用いた試験系において、土壌から溶出する無機塩類の減少に伴って溶出液のイオン強度が低下し、それまで凝集していた土壌コロイドが分散に転じ、ろ液の濁度が上昇したことが予想される。よって、試験①の結果（図4）と併せて考えると、濁度値に寄与する微細な濁質に吸着した懸濁態鉛の溶出量が高まったことがpH調整水と人工雨水で相対的に高濃度の鉛の溶出がみられた原因と考えられる。このことは、土壌の種類や不溶化処理条件によっては、雨水以外の新たな無機塩類の負荷量が乏しいような環境下において将来的に懸濁態鉛として不溶化土壌から水環境中に鉛が流出する可能性があることを示唆するが、そのことを検証するためには、実験条件、土壌の性状等を含め今後の更なる検討及び知見の集積が必要である。

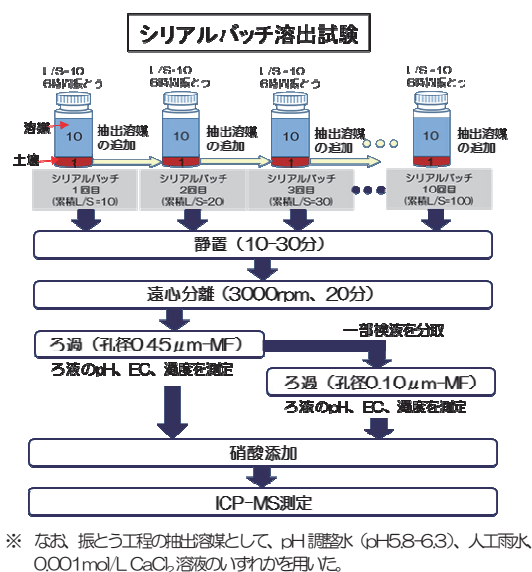


図1. シリアルバッチ溶出試験の概要

シリアルバッチ溶出試験は単一試料に対して水溶媒を入れ替え、水溶性成分を繰り返し抽出する溶出試験方法であり、溶出速度の変化の把握、すなわち長期溶出特性の推定を目的とする。

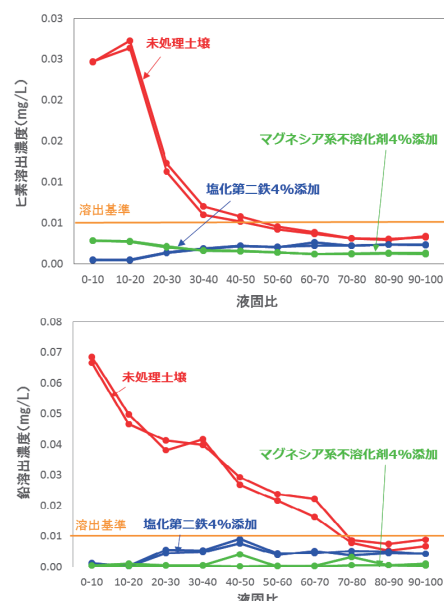


図2. シリアルバッチ溶出試験 (試験①) における未処理及び不溶化処理土壌からのヒ素 (上図) および鉛 (下図) 溶出濃度の推移 (孔径 0.45 μm-MF ろ液の結果)

未処理土壌 (図の赤線) に対し、不溶化処理土壌 (図の青線と緑線) からのヒ素 (上図) と鉛 (下図) 溶出濃度が、累積液固比 10-100 までの試験期間を通じて明らかに抑制されていることが見て取れる。

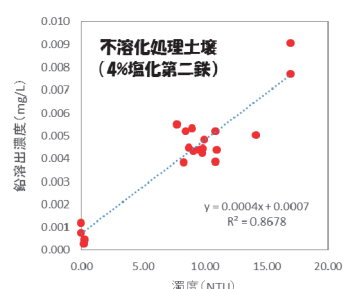


図3. シリアルバッチ溶出試験 (試験①) における鉛溶出濃度とろ液の濁度との関係 (孔径 0.45 μm-MF ろ液)

ろ液の濁度 (懸濁エネルギーの間接指標) の上昇と共に、鉛溶出濃度も増加する結果が示された。

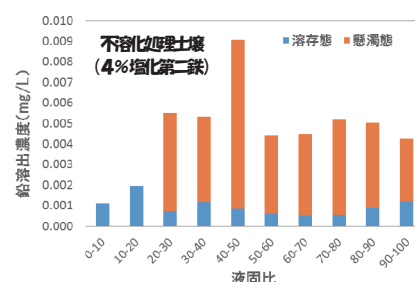


図4. シリアルバッチ溶出試験 (試験①) において溶出した溶存態鉛と懸濁態鉛の内訳 (孔径 0.45 μm-MF ろ液)

孔径 0.45 μm-MF のろ液を孔径 0.10 μm-MF を用いて再ろ過し、懸濁成分の大半を除去することで懸濁態の鉛をほとんど含まない検液を作成した。その検液の鉛測定値を溶存態の鉛濃度 (図の青) とし、その値を孔径 0.45 μm-MF のろ液中鉛濃度 (図の青+オレンジ) から除して懸濁態鉛 (図のオレンジ) の寄与率を評価した。結果として、液固比 20 以降の孔径 0.45 μm-MF ろ液中鉛濃度の大半は懸濁態鉛の寄与であることが示された。

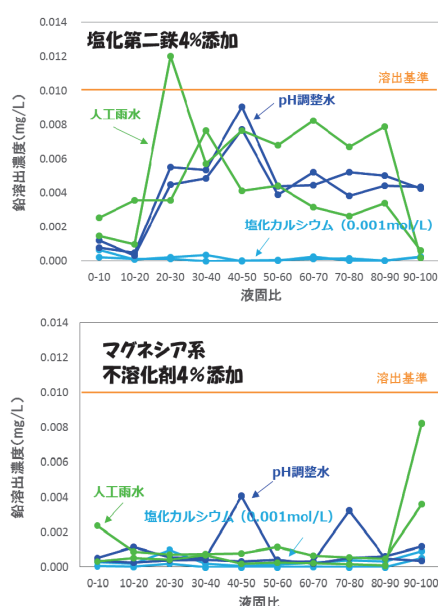


図5. 抽出溶媒を変更したシリアルバッチ溶出試験 (試験②) における不溶化処理土壌からの鉛溶出パターンの比較 (孔径 0.45 μm-MF ろ液の結果)

マグネシア系の不溶化剤で処理した土壌に関しては、シリアルバッチ溶出試験の期間を通じて、抽出溶媒の違いによる明らかな鉛溶出濃度の差はみられなかった (下図)。一方で、塩化第二鉄を用いて不溶化処理した土壌に関しては、0.001 mol/L 塩化カルシウム溶液を抽出溶媒として用いた場合の鉛溶出濃度が明らかに低値を示した (上図)。

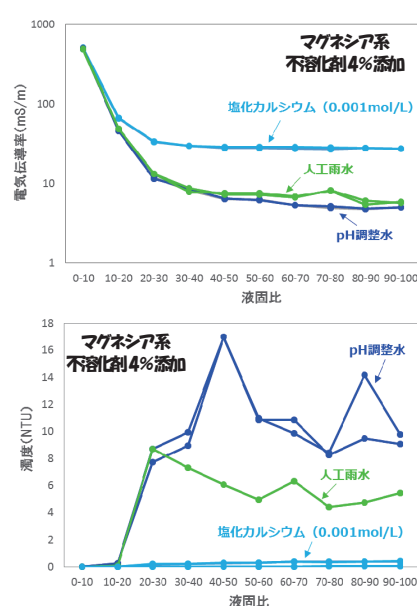


図6. 抽出溶媒を変更したシリアルバッチ溶出試験 (試験②) における不溶化処理土壌からの抽出液のろ液中 EC (上図) と濁度 (下図) の推移データの比較 (孔径 0.45 μm-MF ろ液の結果)

塩化第二鉄 4% 添加不溶化処理土壌のシリアルバッチ溶出試験の結果、0.001 mol/L 塩化カルシウム溶液を抽出溶媒として用いた場合、他溶媒と比べてろ液の EC は高く、濁度は低くなる傾向にあることが見て取れる。