

不溶化処理汚染土壌の長期安定性評価に係る予備実験

吉川 光英* 高橋 真子**

(*現・東京都福祉保健局 **非常勤研究員)

1 はじめに

改正土壌汚染対策法が平成22年4月に施行された。この法改正のポイントの一つは、掘削除去に偏重した状況を是正し、汚染物質の摂取経路を遮断する対策を基本として、汚染の程度や健康被害のおそれの有無に応じた合理的で適切な対策の実施を求めていることである。この合理的で適切な対策の一つとして挙げられる重金属等汚染土壌の不溶化処理は、汚染物質の地下水への溶出を防止することで摂取経路を遮断することが可能である。また、土壌環境基準値に適合しない土壌への対策を選定するための基準値である第二溶出量を超過する汚染土壌に対して、原位置封じ込めや遮水工封じ込め措置を適用し、第二溶出量基準に適合させるための前処理としても適用が可能である。不溶化処理は有望な土壌汚染対策であり、今後、適用が期待される。しかし、不溶化機構や長期安定性に関する理解が十分ではなく、活用されていないのが現状である。そこで本稿では、今後不溶化処理土壌の長期安定性の評価手法を検討するにあたり、模擬汚染土壌の作成等、予備的な評価実験を行ったので結果を報告する。

2 方法

(1) 模擬汚染土壌試料の作成および溶出量の経時変化

実験に供する汚染土壌の土質は不溶化の効果・施工性・長期安定性などに大きな影響を与えると考えられる。そこで、都内の汚染サイトの土質や汚染濃度を想定し、模擬汚染土壌試料を作製した。

① 模擬汚染土壌試料の作成

表1に示す全4種類の非汚染土壌について、目開き2mmのふるいかけを行い、均一な非汚染土壌試料を作製した。それぞれにカドミウム(Ⅱ)、ヒ素(Ⅲ)、鉛(Ⅱ)の原子吸光用標準液を所定の濃度に希釈調整した混合水溶液を、土壌溶出量が指定基準値の約数十倍から百倍程度の濃度になる2条件で添加・混和し模擬汚染土

壌を作製した。作製した模擬汚染土壌試料の汚染物質の全含有量を表2に示す。

表1 非汚染土壌試料

| | | |
|-----|------|-------------------|
| I | 黒ボク土 | 市販品 |
| II | 真砂土 | 市販品(京都府相楽郡産) |
| III | ローム① | 都区部にて表層~50cmより採取 |
| IV | ローム② | 多摩地区にて表層~50cmより採取 |

表2 汚染物質全含条件 (mg/kg)

| 条件 | C d (Ⅱ) | P b (Ⅱ) | A s (Ⅲ) |
|----|---------|---------|---------|
| a | 10 | 10 | 10 |
| b | 30 | 200 | 50 |

これらの模擬汚染土壌は3日間、7日間、14日間室温で養生(エージング)し、それぞれの養生期間後に環境省告示第18号の溶出量試験を実施した。

② 通水試験

①において各汚染物質の溶出率が高かった真砂土を用いて、表2の条件bで模擬汚染土壌試料を作成し、カラムにおよそ100g充填して通水試験(カラム溶出試験)を行った。通水には酸性雨を考慮しpH4に調製した硫酸酸性溶液を使用した。試験装置の外観を図1に示す。



図1 カラム溶出試験装置外観

カラムへの通水量を以下のように算出した。

東京気象台の年間降水量の平均値は概ね 1500mm である。降水量の 50% が土壌に浸透すると仮定すると、土壌を充てんしたカラムの内断面積は、約 2 cm² であることから、1 年相当分の通水量は、

$$150\text{cm}/\text{年} \times 0.5 \times 2\text{cm}^2 = 150\text{cm}^3/\text{年} \text{ となり}$$

20 年分通水するとして、

$$150\text{cm}^3/\text{年} \times 20 \text{ 年} = 3,000\text{cm}^3 \text{ (3.0L)} \text{ となった。}$$

(2) 不溶化処理土壌の溶出加速試験

不溶化処理を行った汚染土壌の長期安定性を評価するため、模擬汚染土壌を不溶化し、その溶出を促進する因子について検討を行った。

① 不溶化処理土壌の作成

(1)-(2)の通水試験と同様に、汚染物質の溶出率が高かった真砂土を用いて全含有量 30mg/kg のカドミウムと全含有量 200mg/kg の鉛を含む模擬汚染土壌試料(以下、試料 I とする)と、全含有量 50 mg/kg のひ素を含む模擬汚染土壌試料(以下、試料 II とする)を作製した。7 日間養生した後、試料 I には硫化ナトリウム (Na₂S・9H₂O) 対乾燥土 0.15wt%、硫酸第一鉄 (FeSO₄・7H₂O) 0.8 wt% を、試料 II には塩化第二鉄 (FeCl₃・6H₂O) 対乾燥土 4wt% を不溶化材として添加した。

重金属土壌汚染対策に使用する不溶化材の種類および添加量は、土壌により効果や必要添加量が大きく異なる。今回の実験では文献等^{1) 2)} を参考に決定した。

② 乾湿サイクル試験

上記①の不溶化試料 I および不溶化試料 II について、恒温恒湿槽 (ESPEC 製 PL-3KP) を用いて乾湿サイクル試験を実施し、7 日後、14 日後、28 日後に環境省告示第 18 号の溶出量試験を実施した。乾湿等の条件は文献³⁾ を参考に [室温 40℃、湿度 30%、保持時間 3 時間] と [室温 20℃、湿度 90%、保持時間 3 時間] を合わせて、1 サイクルとした。また、比較試料として不溶化処理していない試料 I および試料 II についても同様の乾湿サイクル試験を実施した。

3 結果と考察

(1) 模擬汚染土壌試料の溶出量の経時変化

表 1 に示す 4 種の土壌より作成した模擬汚染土壌試料について、養生期間 3 日～17 日後に環境省告示第 18 号

の溶出量試験を実施した結果を表 3 および表 4 に示す。なお、前処理は同告示に従い風乾操作を行ったが、溶出量算出にあたっては、含水率で補正した。

文献⁴⁾ を参考に各汚染物質の溶出量が指定基準値の十倍～数十倍となるように添加濃度 (条件 a : 表 2) を決定したが、溶出量は想定量を大きく下回った。添加濃度を高くした場合 (条件 b : 表 2)、真砂土の各汚染物質の溶出率が他の土壌に比べて高く、特にカドミウムについて溶出しやすい土壌であることが分かった。土壌により汚染物質の吸着挙動が大きく異なる点は模擬汚染土壌を作成する上で今後も十分に留意する必要がある。また、汚染物質別にみると、鉛はカドミウムやひ素と比較して溶出率が小さく変動もほとんど見られなかったため、優先的に土壌中に吸着されていると推測された。ひ素は真砂土、黒ボク土でカドミウムほどではないが溶出率が高く、ロームではカドミウムよりも溶出率が高かった。また溶出率の変動は微小ではあるが、いずれの土壌についても経時的に減少傾向が見られた。カドミウムは溶出率が高く変動もほとんど見られなかった。

安定した模擬汚染土壌試料の調製手順については、実汚染土壌との溶出挙動の比較も含めて、今後さらに検討の必要がある。

表3 時間経過と溶出状況 (条件 a)

| 汚染物質 | Cd | | | | | | | | As | | | | | | | | Pb | | | | | | | |
|------------|-------------|-----|-------|-----|--------------|-----|-------------|-----|-------|-----|-------|-----|--------------|-----|-------------|-----|-------|-----|------|---|--------------|-----|-------------|-----|
| | 10 (mg/k g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 土壌 全含有量 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ベース土壌 | 真砂土 | | 黒ボク | | p-A (都区部) | | p-A (多摩) | | 真砂土 | | 黒ボク | | p-A (都区部) | | p-A (多摩) | | 真砂土 | | 黒ボク | | p-A (都区部) | | p-A (多摩) | |
| | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 |
| 溶出量 | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % |
| 3日後 | 0.009 | 0.9 | 0.005 | 0.5 | 0.005 | 0.5 | 0.001 | 0.1 | 0.012 | 1.2 | 0.044 | 4.4 | 0.037 | 3.7 | 0.009 | 0.9 | 0.002 | 0.2 | ND | - | 0.003 | 0.3 | 0.001 | 0.1 |
| 7日後 | 0.013 | 1.3 | 0.008 | 0.8 | 0.006 | 0.6 | 0.001 | 0.1 | 0.004 | 0.4 | 0.006 | 0.6 | 0.004 | 0.4 | 0.001 | 0.1 | 0.001 | 0.1 | ND | - | 0.001 | 0.1 | 0.001 | 0.1 |
| 17日後 | 0.015 | 1.5 | 0.007 | 0.7 | 0.007 | 0.7 | 0.001 | 0.1 | 0.004 | 0.4 | 0.021 | 2.1 | 0.018 | 1.8 | 0.002 | 0.2 | ND | - | ND | - | ND | - | 0.001 | 0.1 |
| 土壌 溶出基準 | 0.01 (mg/L) | | | | | | | | 0.01 | | | | | | | | 0.01 | | | | | | | |

表4 時間経過と溶出状況 (条件 b)

| 汚染物質 | Cd | | | | | | | | As | | | | | | | | Pb | | | | | | | |
|------------|-------------|------|------|------|--------------|-----|-------------|-----|------|-----|------|-----|--------------|-----|-------------|-----|------|-----|-------|-----|--------------|-----|-------------|-----|
| | 30 (mg/k g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 土壌 全含有量 | 50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ベース土壌 | 真砂土 | | 黒ボク | | p-A (都区部) | | p-A (多摩) | | 真砂土 | | 黒ボク | | p-A (都区部) | | p-A (多摩) | | 真砂土 | | 黒ボク | | p-A (都区部) | | p-A (多摩) | |
| | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 | 量 | 率 |
| 溶出量 | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % | mg/L | % |
| 4日後 | 0.90 | 30.0 | 0.34 | 11.2 | 0.06 | 2.1 | 0.03 | 1.1 | 0.40 | 8.1 | 0.39 | 7.7 | 0.24 | 4.8 | 0.20 | 4.1 | 0.22 | 1.1 | 0.025 | 0.1 | 0.004 | 0.0 | 0.006 | 0.0 |
| 7日後 | 1.00 | 33.4 | 0.30 | 10.0 | 0.06 | 2.1 | 0.03 | 1.0 | 0.34 | 6.7 | 0.32 | 6.5 | 0.17 | 3.5 | 0.18 | 3.7 | 0.19 | 0.9 | 0.018 | 0.1 | 0.015 | 0.0 | 0.003 | 0.0 |
| 14日後 | 1.1 | 36.0 | 0.35 | 11.8 | 0.08 | 2.6 | 0.03 | 1.1 | 0.34 | 6.9 | 0.30 | 5.9 | 0.18 | 3.5 | 0.16 | 3.3 | 0.40 | 2.0 | 0.029 | 0.1 | 0.004 | 0.0 | 0.004 | 0.0 |
| 土壌 溶出基準 | 0.01 (mg/L) | | | | | | | | 0.01 | | | | | | | | 0.01 | | | | | | | |

(2) 通水試験

12年分相当まで通水試験を行った結果を図2に示す。途中経過ではあるが、鉛はごく初期の段階で溶出し、その後の増大は見られなかった。ひ素は経時的に溶出量は減少するものの長期間溶出し続ける傾向が見られた。カドミウムは約半量が1年目相当期に溶出し、その後の増加はごく僅かであった。

試験に要する期間について、今回は、通水をカラム上部に設置した1000mL漏斗からの自然落下で行ったところ毎時6-7mL通水され、1日7時間、週2~3日で、1年相当分を通水するために約9日間、10年相当分では、約3ヶ月を要することがわかった。

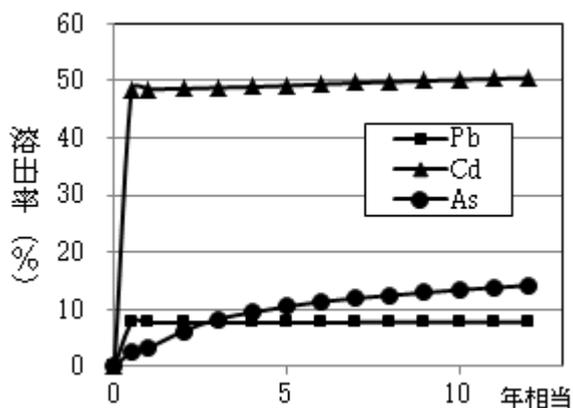


図2 カラム通水試験結果

また、今回の調査では、通水倍率を一年間通水して約2倍となるように固定したため、倍率の変化が溶出率に与える影響を検討できなかった。

(3) 乾湿サイクル試験

乾湿サイクル試験が溶出量へ与える影響を、不溶化処理していない土壌と不溶化処理した土壌で実施した結果を表5および表6に示した。

ひ素および鉛について、不溶化処理の有無にかかわらず、乾湿サイクル試験の実施による溶出量の増大は認められなかった。一方、カドミウムについては、乾湿サイクル試験を実施していない土壌についても経時的に溶出量が増大する傾向が見られたが、実施した場合、その傾向がより強く認められた。カドミウムについては長期安定性の評価方法として乾湿サイクル試験の有用性が示唆された。

4 まとめ

今回、不溶化処理を行った汚染土壌の長期安定性評価を促進する方法を検討するにあたり、汚染土壌の作成条件、溶出促進因子について予備的な検討を行った。汚染物質の溶出挙動については土壌や汚染物質の種類により大きく異なるため、長期安定性を評価する際には十分留意する必要があると考えられた。また、今回行った通水による促進試験は、10年程度を経過させる

ために 3 か月を要するため、より簡易な方法を検討する必要がある。また、通水倍率等の試験条件についても最適化を図っていく必要がある。今後は、これらの検討に加えて実汚染土壌を用いて同様の実証試験を実施する予定である。

表 5 乾湿サイクルの影響（不溶化処理：無）

| 不溶化処理 | 乾湿サイクル | 汚染物質 土壌全含有量 (m g / k g) | 試料 I | | | | 試料 II | | |
|-------|--------|-------------------------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|----|
| | | | Cd | | Pb | | As | | |
| | | | 溶出量 ppm | 溶出率 % | 溶出量 ppm | 溶出率 % | 溶出量 ppm | 溶出率 % | |
| 無 | 無 | 30 | 3日後 | 1.00 | 33 | 0.20 | 1.0 | 0.60 | 12 |
| | | | 7日後 | 1.12 | 37 | 0.21 | 1.0 | 0.50 | 10 |
| | | | 14日後 | 1.03 | 34 | 0.24 | 1.2 | 0.33 | 7 |
| | | | 28日後 | 1.00 | 33 | 0.34 | 1.7 | 0.27 | 5 |
| 無 | 有 | 200 | 7日後 | 0.88 | 29 | 0.16 | 0.8 | 0.16 | 3 |
| | | | 14日後 | 0.96 | 32 | 0.17 | 0.8 | 0.07 | 1 |
| | | | 28日後 | 0.84 | 28 | 0.16 | 0.8 | 0.06 | 1 |

表 6 乾湿サイクルの影響（不溶化処理：有）

| 不溶化処理 | 乾湿サイクル | 汚染物質 土壌全含有量 (m g / k g) | 不溶化試料 I | | | | 不溶化試料 II | | |
|-------|--------|-------------------------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|---|
| | | | Cd | | Pb | | As | | |
| | | | 溶出量 ppm | 溶出率 % | 溶出量 ppm | 溶出率 % | 溶出量 ppm | 溶出率 % | |
| 有 | 無 | 30 | 4日後 | 0.29 | 10 | 0.08 | 0.4 | 0.01 | 0 |
| | | | 11日後 | 0.56 | 19 | 0.12 | 0.6 | 0.00 | 0 |
| | | | 17日後 | 0.61 | 20 | 0.11 | 0.6 | 0.00 | 0 |
| | | | 32日後 | 0.86 | 29 | 0.17 | 0.9 | 0.00 | 0 |
| 有 | 有 | 200 | 7日後 | 0.87 | 29 | 0.12 | 0.6 | 0.00 | 0 |
| | | | 14日後 | 0.99 | 33 | 0.11 | 0.5 | 0.00 | 0 |
| | | | 22日後 | 1.23 | 41 | 0.17 | 0.8 | 0.00 | 0 |

参考文献

- 1) 三菱マテリアル株式会社, 特許公報 特許第 4712483 号「重金属汚染土壌用処理組成物および処理方法」
- 2) 株式会社シビル「砒素不溶化処置及び拡散防止処置完了報告書」
<http://home.catv.ne.jp/rr/nagata/07hisokannryo-u-houkoku.htm>
- 3) 濱平真一ら: Wet Air 式乾湿繰り返し試験を用いた不溶化材の不溶化性能に関する検討, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp.163-166(2007)
- 4) 平井恭正ら, 重金属模擬汚染土壌の作製及び酸化鉄系材料を用いた不溶化に関する検討, 第 17 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集 S6-8