

不溶化処理土壌からの重金属長期溶出特性の評価法に関する検討

染矢雅之・東野和雄・下間志正

【要 約】 シリアルバッチ溶出試験法が重金属不溶化処理土壌の長期安定性に関する有用な評価手法となり得るか否かを評価した。評価は、不溶化処理前後の重金属汚染土壌を対象にシリアルバッチ溶出試験及び逐次抽出試験を実施し、得られた不溶化に伴う重金属の存在形態、及び長期溶出特性の変化に関する知見を総合的に解釈することで行った。結果として、シリアルバッチ溶出試験法は、重金属不溶化土壌の長期安定性の評価法として有用な手法の一つになり得る可能性が示された。

【目 的】

掘削除去に代わる合理的な汚染土壌対策手法の一つとして不溶化処理技術が注目されている。しかしながら、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払拭できていないことも一因となり、その適用は見送られるケースが多いのが現状である。そこで本研究では、不溶化効果の長期安定性の適正な評価手法の構築を目指す検討の一環として、不溶化処理前後の重金属汚染土壌を対象にシリアルバッチ溶出試験及び逐次抽出試験を実施し、不溶化に伴う重金属の存在形態、及び長期溶出特性の変化の把握を試みた。加えて、前年度に実施した溶出試験法に関する検討¹⁾時に問題となつたろ液に移行する土壌粒子に吸着する重金属の溶出試験値に対する影響を評価するため、孔径の異なるメンブレンフィルター（以下、MF）を用いたフィルター孔径変更試験を行った。

【方 法】

＜試料＞ 都内で採取したヒ素による実汚染土壌を風乾した後、ふるいをし、粒径＜2mm のものを未処理汚染土壌とした。未処理汚染土壌を対象にした重金属不溶化処理の条件を図1に示す。

＜試験方法＞ シリアルバッチ溶出試験及びフィルター孔径変更試験の概略を図2に、逐次抽出試験の概略を図3にそれぞれ示す。

【結果の概要】

シリアルバッチ溶出試験から得られた未処理及び不溶化処理土壌（2通り）の重金属長期溶出挙動に関する結果を図4に示す。結果として、未処理土壌（図4の赤線）のヒ素は、累積液固比100に至るまで溶出基準値を超過する濃度で溶出した（96.7-205 ng/mL）（図4）。一方で、不溶化処理土壌①（図4の黄線）と②（図4の青線）に関して、累積液固比30に至るまでは、ヒ素溶出濃度が溶出基準（10ng/mL）以下の水準で推移しており、良好な不溶化効果の継続が示唆された。シリアルバッチ溶出試験の初期段階で十分な不溶化効果が得られたことは、逐次抽出試験において不溶化処理土壌①と②の溶存態（F1）、及びイオン交換態（F2）としてのヒ素量が未処理土壌に比べて明らかに減少していることから支持される（図5）。しかしながら、シリアルバッチ溶出試験の累積液固比30-40において、不溶化処理土壌①と②のいずれに関しても溶出基準値を超過するヒ素が溶出し、その後、溶出濃度は累積液固比100に達するまで緩やかに上昇傾向を示した（図4）。この原因の一つとして、振とう抽出の過程で発生した微細な土壌粒子（0.45μm以下の粒径）に吸着するヒ素、すなわち、溶出したヒ素ではなく粒子吸着態として存在するヒ素の溶出試験値への関与を疑い、ろ過に用いるMFの孔径を小径（0.22μmと0.10μm）のものに変えたフィルター孔径変更試験を実施した。しかしながら、結果として異なる孔径のMFでろ過したろ液間のヒ素濃度に明らかな差はみられず（図6）、本試験試料における粒子吸着態のヒ素の影響は少ないものと考えられた。その他に重金属の溶出特性に関わる因子を考えた場合、土壌に接触する溶媒のpHやイオンの存在量の変化等の影響が推測される。そこでシリアルバッチ溶出試験で得られた不溶化処理土壌の各液固比におけるろ液のpH、ECとヒ素濃度の関係について解析した結果、pHとヒ素濃度、ECとヒ素濃度の間に関係性が認められた（不溶化土壌①のヒ素とpH： $y=5E-06e^{1.8148x}$ ， $R^2=0.7061$ ，ヒ素とEC： $y=177.98x^{-0.464}$ ， $R^2=0.5622$ ，不溶化土壌②のヒ素とpH： $y=4E-05e^{-1.4955x}$ ， $R^2=0.8525$ ，ヒ素とEC： $y=135.61x^{-0.382}$ ， $R^2=0.7516$ ）。このことは、シリアルバッチ溶出試験で水溶媒を繰り返し新しい水溶媒に変えていく初期の過程において、土壌との相互作用が不十分な不溶化剤成分が溶媒中に溶け出すことで、試験中盤以降に得られる溶出液のpH及び溶存するイオン量に変化し、結果としてヒ素の溶出が助長された可能性を暗示している。これは、公定法等で採用される単一バッチ溶出試験では検知できない経時的な重金属溶出挙動の変化を捉えたデータであり、本試験で採用したシリアルバッチ溶出試験法は、重金属不溶化土壌の長期安定性の評価法として有用な手法の一つになり得ることが示唆された。

【参考文献】 ¹⁾ 染矢ら、「重金属類汚染土壌の溶出試験方法に関する検討」，東京都環境科学研究所年報2015，P30-31。



図1 不溶化処理の条件

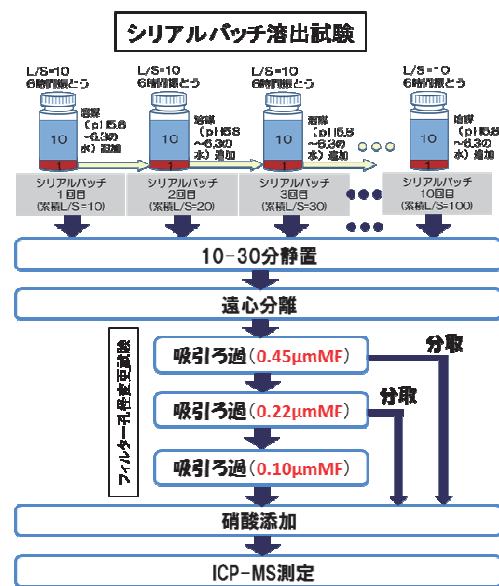


図2 シリアルバッチ溶出試験及びフィルター孔径変更試験の概略図

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。

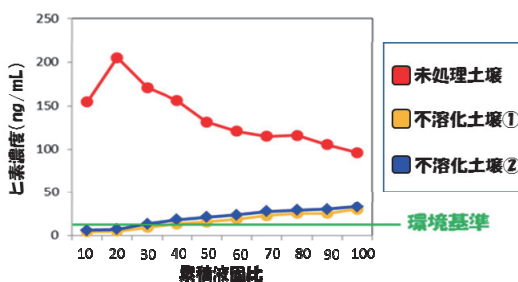


図4 シリアルバッチ溶出試験による未処理及び不溶化処理土壌からの重金属長期溶出挙動の比較

不溶化処理土壌①、②共に、試験初期の段階（累積液固比20-30）では、ヒ素溶出濃度が溶出基準以下に抑制されていたが、累積液固比30以降では溶出基準を超過するヒ素の溶出が確認された。この一因として、溶出液pHの変化の関与が示唆された。

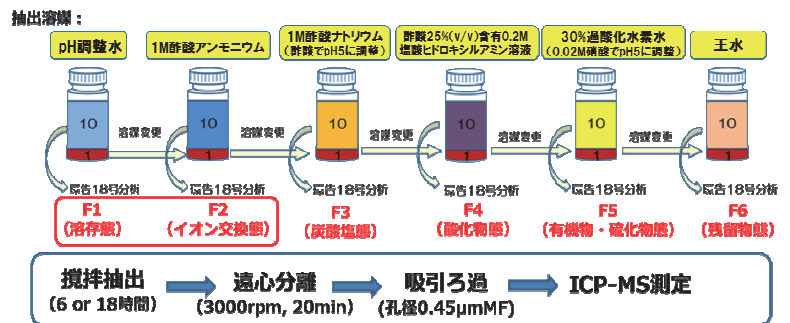


図3 逐次抽出試験の概略図

逐次抽出試験は、用いる溶媒の液性を順次変更しながら抽出操作を行い、各段階の溶媒に抽出される重金属類の量から各化学形態の存在量を推定する手法である。

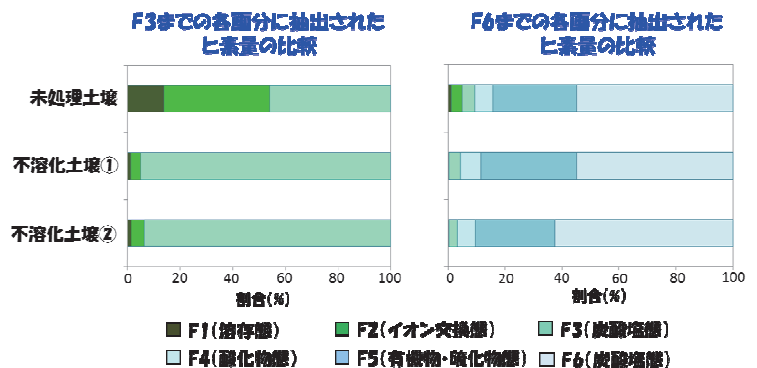


図5 未処理及び不溶化処理土壌を対象にした逐次抽出試験結果の比較

逐次抽出試験の結果、不溶化処理に伴い、未処理土壌と比べて溶存態 (F1)、及びイオン交換態 (F2)、炭酸塩態 (F3) として抽出されるヒ素の量が明らかに低下していることが確認された。このことは、不溶化処理に伴いヒ素がより溶溶性の乏しい化学形態に変化していることを示唆している。

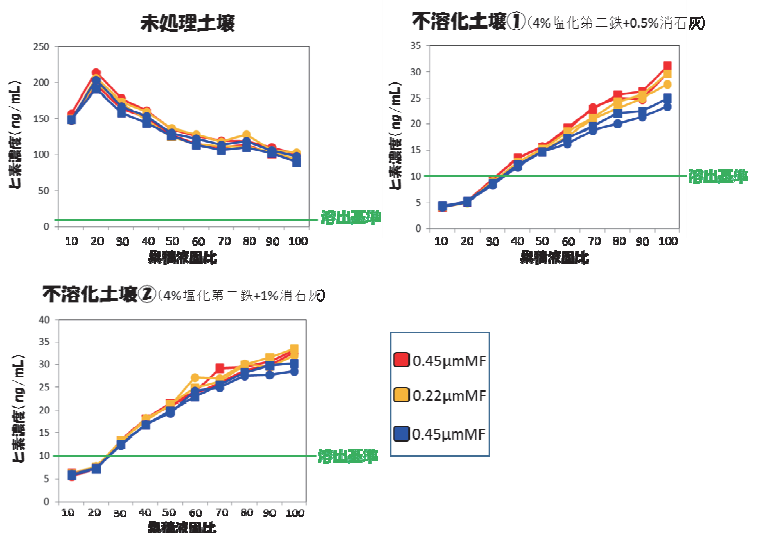


図6 未処理及び不溶化処理土壌を対象にしたフィルター孔径（孔径0.45 μm及び0.22 μm、0.10 μm）変更試験の結果比較

メンブレンフィルター (MF) の孔径 (0.45 μm 及び 0.22 μm、0.10 μm) を変更したろ過試験の結果、未処理土壌、及び不溶化土壌①、②のいずれに関しても、MF 孔径の違いによるヒ素溶出濃度の明らかな差は認められなかった。