

鉛汚染土壌の不溶化処理

Nondissolution Method for Lead Pollution Soil

塩濱 圭治* 浅田 毅*

要 旨

重金属汚染土壌の対策工法の1つとして不溶化工法がある。このたび、細粒分含有率が異なる3種類の鉛模擬汚染土壌を用いて、土壌pHの違いによる溶出特性と、不溶化後の土壌pH変化による不溶化効果の変化を調べるために室内実験を行った。その結果、土壌からの鉛溶出では、(1)土壌pHが大きく関与すること、(2)不溶化材として酸化鉄系不溶化材を用いた場合、添加量の増加に伴い、溶出量が減少するが、高炉セメントを用いた場合では、一定量以上添加すると土壌がアルカリ化して、鉛溶出量が大きくなること等が分かった。

キーワード：鉛模擬汚染土壌／不溶化／土壌pH／細粒分含有率

1. はじめに

平成15年2月に土壌汚染対策法が施行されて以来、汚染土壌への社会的関心は益々高まっており、各研究機関において、汚染土壌対策技術に関する研究が数多く行われている。

汚染土壌の対策技術には、(1)分級洗浄法、電気泳動法、加熱処理法等により土壌から汚染物質を除去する浄化技術、(2)汚染土壌周囲を連壁、矢板などで囲う、あるいは土壌をセメント等で固化・不溶化することによって、汚染物質の拡散を防ぐ封じ込め技術、(3)汚染箇所の土壌を新しい土壌と置き換える掘削除去がある。

ここでは、重金属の不溶化技術を取り上げ、室内において細粒分含有率(Fc)の異なる3種類の鉛模擬汚染土壌を作製し、その土壌のpHを調整して、酸化鉄系不溶化材および高炉セメントを用いて不溶化実験を行った。

実験は、実験Ⅰと実験Ⅱとに分けて行った。実験Ⅰでは、土壌pHの異なる汚染土壌に一定量の不溶化材を添加し、土壌pHと溶出量の関係を調べた。実験Ⅱでは、不溶化した土壌が酸性雨やコンクリート構造物との接触等によって土壌pHが変化した場合、鉛の溶出量がどのように変化するのかを検討した。

次に、実験方法および実験結果について述べる。

2. 室内実験

2.1 実験に用いた試料および不溶化材

実験に用いた試料の物理試験の結果を表-1に、その粒度分布を図-1に示す。試料は、マサ土(大阪府枚方産)と笠岡粘土(岡山県笠岡産)を混合して作製した。試料①は細粒分含有率がFc=14.0%で、工学的分類では砂{S}に属する。試料②はFc=34.0%で細粒分混じり砂{SF}に、試料③はFc=54.8%で粘土{C}に属する。

試料①～試料③の締固め試験の結果を表-2、および図-2に示す。試料の基準密度は不溶化材の添加量を決める上で基準となるもので、ここでは最適含水比で、最大乾燥密度 ρ_{dmax} の90%の湿潤密度とした。

これらの試料を用いて、汚染濃度1,000mg/kgの鉛模擬汚染土壌を作製した。その作製手順を以下に示す。

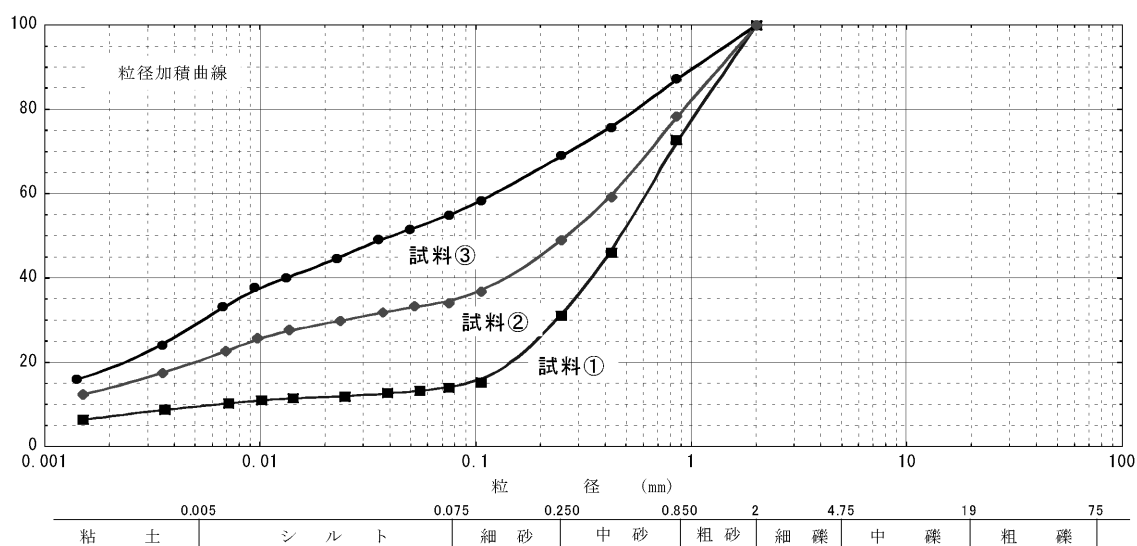
【鉛模擬汚染土壌の作製手順】

- (1) 所定量の試料を計測する。
- (2) 所定量の粉末硝酸鉛を純水に溶かし、計測した試料に添加して十分混合する。
- (3) (2)で作製したものを飛散ないように容器に入れ、1週間程度自然乾燥させる。

表-1 試料の物理試験結果

試料種類	工学的分類	細粒分含有率 Fc(%)	土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	均等係数 U _c	曲率係数 U _{c'}	液性限界 W _L (%)	塑性限界 W _P (%)
試料①	砂{S}	14.0	2.668	86	13.7	—	—
試料②	細粒分まじり砂{SF}	34.0	2.679	420	1.3	35.6	16.8
試料③	粘土{C}	54.8	2.695	—	—	42.9	20.0

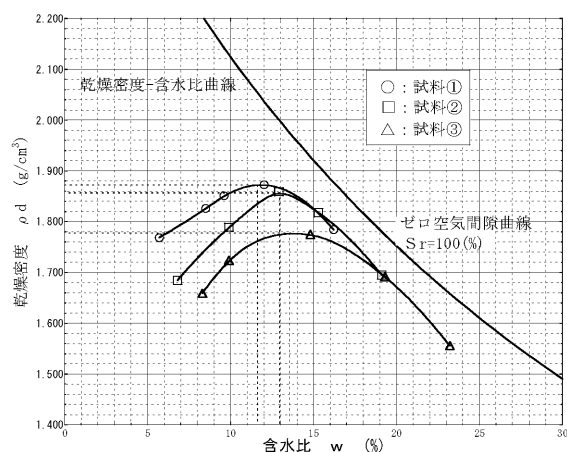
*土木研究グループ



図－１ 試料の粒径加積曲線

表－２ 締固め試験結果

試料種類	試料①	試料②	試料③
最大乾燥密度 $\rho_{dmax}(g/cm^3)$	1.874	1.859	1.780
最適含水比 $W_{opt}(\%)$	11.7	13.0	13.5
基準密度 $\rho_t(g/cm^3)$	1.884	1.891	1.818



図－２ 締固め試験結果

実験に用いた不溶化材は、高炉セメント B 種と市販の酸化鉄系不溶化材である。

実験Ⅰでは、模擬汚染土壌1m³当り50kgとなるように、不溶化材の添加量を基準密度から算出した。実験Ⅱでは、汚染土壌1m³当り50kg,200kgとして基準密度から算出した量の不溶化材を添加した。

表－３に、実験に用いた不溶化材の成分および特徴を示す。酸化鉄系不溶化材は、酸化第２鉄と石膏とが等分に混合されたもので、その比表面積が高炉セメント B 種の500倍程度である。

2.2 実験方法

実験のフローチャートを図－３に示す。

【実験Ⅰ】

- (1) 試料①～試料③について含有量試験（環境庁告示19号試験）を行い、各試料の初期状態における鉛含有量を調べる。
- (2) 各試料の土壌pHが酸性、アルカリ性になるようにpH調整する。

表－３ 不溶化材の成分、特徴

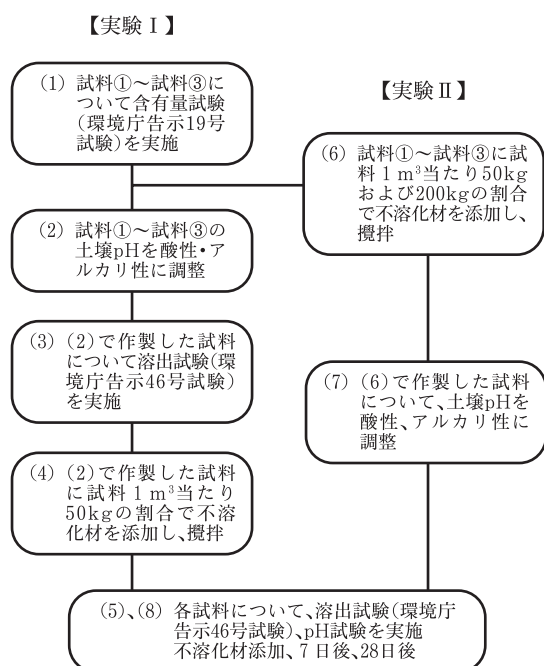
不溶化材	成 分	特 徴
酸化鉄系不溶化材	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 45～55% $CaSO_4 \cdot nH_2O$ 45～55%	比表面積 $A=200\sim250 (m^2/g)$ $pH=7.5\sim8.5$ pH を中性領域のまま吸着・不溶化できる。
高炉セメント B 種	CaO 55% SiO_2 26% Al_2O_3 8% MgO 3% Fe_2O_3 2%	比表面積 $A=0.391 (m^2/g)$ $pH=11.5\sim12.0$ 安価である。高アルカリ性を示す。

なお、試料の土壌pHを酸性化、あるいはアルカリ性化するに当たっては、(社) 土壌環境センターが不溶化実施後の土壌pH変化を検証する実験である硫酸添加溶出試験Ⅰ、および消石灰添加溶出試験Ⅰ¹⁾を参考に行った。今回の実験では、添加する硫酸量を2.45g/kg乾土と設定した。これはpH=4の酸性雨が年間2,000mm降雨した場合、約325年分の合計量である。アルカリについては酸と同等量添加することとし、水酸化ナトリウム量を2.00g/kg乾土とした。

- (3) (2)で作製したもののについて溶出試験(環境庁告示46号試験)を行い、pH調整後の溶出量を調べる。
- (4) (2)で作製した各試料に、50kg/m³の割合に相当する量の各不溶化材を添加して十分攪拌する。
- (5) 不溶化材の添加7日後、28日後の各試料について、pH測定試験および溶出試験を行う。

【実験Ⅱ】

- (6) 土壌pHが中性である試料①～③に、添加量の割合が50kg/m³および200kg/m³になるように2種類の不溶化材をそれぞれ添加し攪拌する。
- (7) (6)で作製したものに実験Ⅰと同様の量の硫酸、水酸化ナトリウムを添加して酸化、アルカリ化させる。pHの調整時期は不溶化材添加後5日とした。
- (8) (7)で作製した試料について、不溶化材添加7日後、28日後に溶出試験、pH試験を行った。



図－3 実験のフローチャート

3. 実験結果

3.1 初期の含有量および溶出値

不溶化材添加前における試料①～試料③の含有量試験、および溶出試験結果を表－4に示す。

(1) 初期含有量

含有量試験結果では、試料①、試料②、試料③の鉛含有量は、それぞれ970、930、890mg/kgであり、細粒分含有率が大きい試料ほど、含有量が少ない値となった。このことは、試料中の粘土分等に鉛が吸着し、含有量試験で行われる1mol/Lの塩酸による振とうでは溶出せず、土壌中の細粒分割割合が増えるほど、鉛が溶出しにくい割合も増え、含有量に差が出たものと考ええる。

(2) 初期溶出量

溶出試験結果では、中性領域における試料①～試料③の溶出量がそれぞれ0.005、0.13、0.29 mg/Lであり、アルカリ性領域における試料①～試料③の溶出量が1.1、3.3、5.0mg/Lであり、両者ともに細粒分含有率が大きくなる程、溶出値は高い値となった。また、酸性領域における試料①～試料③の溶出量は、4.0～1.5mg/Lであり、細粒分含有率が増える程、小さい値を示した。

酸性領域における試料において、細粒分含有率が大きい程、溶出量が小さい値になることは、含有量で前述したように粘土系鉱物への吸着作用によって説明できる、中性およびアルカリ性領域の試料における溶出値の傾向については、今回の実験では推定できなかった。

3.2 実験Ⅰの結果

実験Ⅰにおける試料の溶出試験結果およびpH測定結果を表－5に示す。表から、土壌pHと不溶化材の組み合わせによって不溶化効果にばらつきが見られる。

酸化鉄系不溶化材は中性およびアルカリ性土壌に対しての不溶化効果が高く、高炉セメントは酸性土壌に対して不溶化効果が高かった。

pH測定結果を見ると、酸化鉄系不溶化材を添加した試料では、若干の酸性、アルカリ性を示すが、高炉セメ

表－4 初期試料の鉛含有量および溶出量

	含有率 (mg/kg)	溶出量 (mg/L)		
		中 性	酸 性	アルカリ性
試料①	970	0.005	4.0	1.1
試料②	930	0.13	3.9	3.3
試料③	890	0.29	1.5	5.0

表－５ 実験Ⅰ 溶出量試験結果およびpH測定結果

土壌pH		酸性		中性 (pH未調整)		アルカリ性	
試料	測定日	酸化鉄系不溶化材	高炉セメント	酸化鉄系不溶化材	高炉セメント	酸化鉄系不溶化材	高炉セメント
		溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)
①	7日	0.13	0.015	0.019 (7.9)	0.21 (12.5)	<0.005 (9.5)	0.023 (12.1)
	28日	0.40	0.037	<0.005 (7.5)	0.17 (12.4)	<0.005 (9.3)	0.014 (12.0)
②	7日	2.8 (5.4)	0.015 (11.6)	0.006 (8.5)	0.20 (12.3)	0.006 (9.1)	0.024 (12.0)
	28日	2.0 (6.3)	0.009 (11.6)	0.019 (7.8)	0.16 (12.3)	0.007 (8.8)	0.020 (11.9)
③	7日	0.58	<0.005	<0.005 (8.0)	0.031 (12.2)	<0.005 (8.2)	0.015 (12.0)
	28日	0.59	0.01	0.006 (8.5)	0.035 (12.3)	<0.005 (8.5)	0.005 (11.6)

溶出値：(mg/L)

基準値 0.01mg/L以下

表－６ 実験Ⅱ 溶出量試験結果およびpH測定結果

土壌pHの変化		不溶化後酸添加				不溶化後アルカリ添加	
不溶化材種別		酸化鉄系不溶化材		高炉セメント		酸化鉄系不溶化材	高炉セメント
添加量		50kg/m ³	200kg/m ³	50kg/m ³	200kg/m ³	50kg/m ³	50kg/m ³
試料	測定日	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)	溶出値(pH)
①	7日	2.0 (4.8)	0.039 (6.2)	0.015 (12.0)	0.23 (12.7)	<0.005 (9.4)	0.028 (12.2)
	28日	2.5 (5.4)	0.034 (7.0)	<0.005 (11.6)	0.085 (12.8)	<0.005 (9.2)	0.008 (11.9)
②	7日	3.0 (5.6)	0.011 (6.8)	0.017 (11.8)	0.11 (12.6)	<0.005 (8.6)	0.039 (12.2)
	28日	0.75 (6.7)	0.017 (7.5)	0.019 (11.4)	0.070 (12.4)	0.006 (8.4)	0.021 (11.9)
③	7日	0.695 (7.3)	0.015 (7.3)	0.009 (11.6)	0.12 (12.6)	<0.005 (8.3)	0.019 (12.0)
	28日	0.030 (8.4)	0.014 (7.6)	<0.005 (10.9)	0.041 (12.3)	0.005 (8.4)	0.006 (11.5)

溶出値：(mg/L)

基準値 0.01mg/L以下

ントを添加したものでは、全て強アルカリ性を示している。

当初、中性土壌に対しての不溶化は、酸およびアルカリの影響がなく、酸性土壌やアルカリ土壌よりも不溶化効果が発揮されると推測したが、想定したほどの不溶化効果が得られなかった。この中性土壌での結果については、4.3含水比と溶出値の関係で検討する。

3.3 実験Ⅱの結果

実験Ⅱの結果を、表－６に示す。

(1) 不溶化材添加量を50kg/m³にした場合

実験Ⅰと同様に不溶化材添加量を50kg/m³とすることによって、実験Ⅰにおける中性土壌での試験結果(表－５)との比較を行った。

酸化鉄系不溶化材を用いた実験では、不溶化後の土壌に酸を添加することによって、<0.005～0.019 (mg/L)だった溶出値は0.03～3.0 (mg/L)と大きく増加し、アルカリを添加した場合では、<0.005～0.006 (mg/L)と溶出値は低下した。

高炉セメントを用いた実験では、不溶化後の土壌に酸

を添加することによって0.031～0.21 (mg/L)だった溶出値が<0.005～0.019 (mg/L)になり、アルカリ添加では0.006～0.039 (mg/L)になり、両方ともに溶出値は低下した。

(2) 不溶化材添加量を200kg/m³にした場合

酸化鉄系不溶化材を用いた実験では、50kg/m³から200kg/m³へと不溶化材添加量が増加することによって鉛溶出値は低下した。

高炉セメントを用いた実験では不溶化材添加量が増加すると、溶出値は増加した。

pH測定結果では、酸化鉄系不溶化材の添加量を50kg/m³とした場合は、pH=4.8～8.4と弱酸性を示していたものが、添加量200kg/m³ではpH=6.2～7.6とほぼ中性となっていることがわかった。一方高炉セメントでは、添加量が50kg/m³の時点ですでにpHが10.9～12.0と強いアルカリ性を示し、添加量200kg/m³ではpH=12.3～12.8とさらにアルカリ化が進んでいることがわかった。

4. 考察

実験Ⅰ、Ⅱおよび初期含有量、初期溶出量試験の結果から、鉛汚染土壌の不溶化では土壌pHによって効果が大きく影響されることがわかった。

そこで土壌pHに着目し、土壌に不溶化材を添加することによって生じたpH変化を4.1不溶化材のpH緩衝能力による土壌pHへの影響にて、変化した土壌pHと鉛の溶出値における関係を4.2土壌pHと鉛溶出値の関係において検討した。なおその際に、実験Ⅰ、Ⅱとは別途行った不溶化材添加量が100、200、400kg/m³の追加実験のデータも加えた。

また、4.3含水比と溶出値の関係では、中性（pH未調整）土壌での不溶化実験で、不溶化効果が期待通りに見られなかったものについて、その原因を推定した。

4.1 不溶化材のpH緩衝能力による土壌pHへの影響

実験Ⅰ、Ⅱおよび追加実験について、不溶化後28日における溶出試験結果から、土壌pHと不溶化材添加量の関係をプロットしたものを図－4に示す。

酸化鉄系不溶化材を添加した土壌において28日後の溶出試験時での土壌pH分布はpH=5.4～9.5となり、強酸、強アルカリだった土壌がやや中性域に移行している。

高炉セメントを添加した土壌における28日後の土壌pH分布は、pH=10.9～12.8であり、強酸だった土壌も、強アルカリ域へと移行している。また添加量増加と共に土壌pHも上昇していることから、高炉セメントの持つ高いアルカリ性が確認された。

4.2 土壌pHと鉛溶出値の関係

鉛は両性金属であり、酸あるいはアルカリにさらされると鉛が溶出してくることが知られている。²⁾

図－5に、実験Ⅰ、Ⅱ及び追加実験における不溶化28日後の鉛溶出量と土壌pHの関係を不溶化材別にプロットしたものを示す。

溶出量が法定規制値（0.01mg/L）を下回り、不溶化効果の十分発揮された試料での測定pHの範囲は、pH=7～12である。

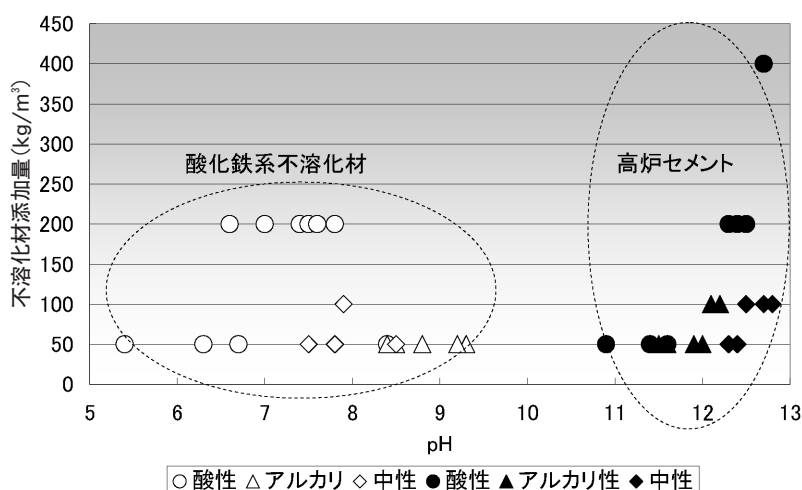
一方、試料pHがこの範囲外になった試料では、鉛は規制値以上の溶出量を示

した。

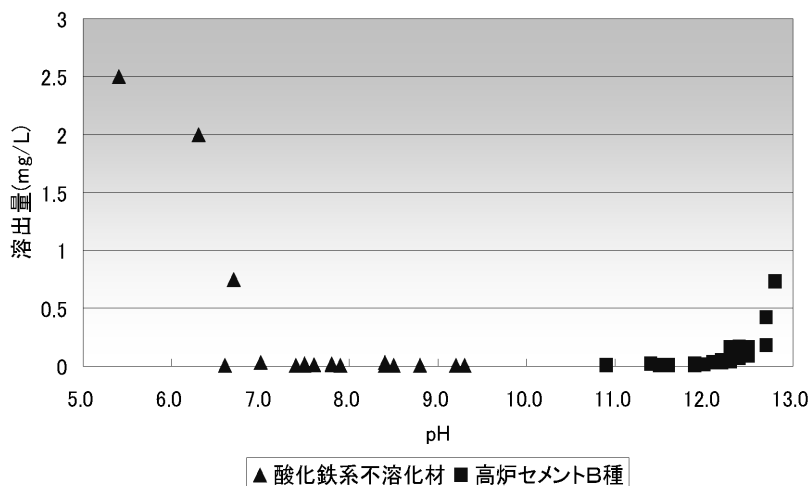
このことから、鉛汚染土壌の不溶化を行うにあたっては、不溶化材による影響と外的な要因も含めて土壌のpHがpH=7～12の範囲内に収まることが重要なファクターであることがわかる。

以上の結果から、実験Ⅱで行った、高炉セメント添加量を増加させた実験でみられた鉛不溶化効果の減少は、高いアルカリ性を持つ高炉セメント添加量の増大による土壌pHの高アルカリ化が原因であると考えることが出来る。

高炉セメントだけでなく、両不溶化材とも実施前に室内試験などによって、最適な添加量を把握しておくことが重要である。また金属によっても、pHと溶出量の関係は異なるので、注意が必要であると考ええる。



図－4 不溶化材のpH緩衝能力



図－5 土壌pHと溶出値

4.3 含水比と溶出値の関係

実験Ⅱにおいては、土壤不溶化後に発生する土壤の酸性化・アルカリ化による不溶化への影響を検討した。

表－5、表－6から実験Ⅱの結果を読み取ると、不溶化対策後土壤への酸、およびアルカリの添加によって、土壤からの鉛溶出値が低下した。つまり不溶化効果が高まる結果となった。

その原因として推定されたのが、土壤含水比である。

今回の実験で用いた模擬汚染土壤の含水比に関しては、模擬汚染土壤を作成した際に鉛を定着させるために一度風乾させている。その後実験Ⅰでは、土壤pH調整を行う時点で、実験Ⅱでは、酸・アルカリ添加時に同時に含水比調整を行った。

しかし、実験Ⅰにおける中性土壤での実験では、土壤pHの調整を行わなかったために、含水比の調整がなされない風乾状態のまま不溶化材を添加していた。

不溶化材の効果発現には水分の存在は必要な要素であり、それが不足したために不溶化効果が発揮されなかったものと思われる。

5.まとめ

鉛模擬汚染土壤に関して行った不溶化効果の検証実験から、以下のことがわかった。

1. 土壤内の細粒分の含有率が増えると含有量試験によって測定される鉛含有量は減少した。
2. 鉛模擬汚染土壤の不溶化にとって、不溶化後の土壤pHが中性域から弱アルカリ域（pH＝7～12）であることは、不溶化効果を得るための重要な要素である。
3. 鉛汚染に対して、高炉セメントB種を不溶化材として用いる場合、添加量を適正量より多くすると、土壤pHがアルカリ化し、鉛溶出値が増加する。それに対して酸化鉄系不溶化材では添加量の増加は鉛溶出値の低下につながる。
4. 適度な含水比が不溶化材の効果発現には必要であり、汚染土壤不溶化を行う際には、含水比の調整が大切な要素である。

[謝 辞]

本実験を行うにあたって、昭栄薬品㈱の刀祢部長、石原産業㈱の佐々木部長には試料の提供などご協力いただきました。また、九州大学農学部和田信一郎助教授には、貴重なご意見をいただきました。この場を借りて謝意を表します。

[参考文献]

- 1) (株)土壤環境センター：－酸添加溶出試験法、アルカリ添加溶出試験法－、重金属等不溶化処理土壤の安定性に関する検討部会報告
- 2) G シャルロー著、曾根興三・田中元治 訳：定性分析化学Ⅱ、共立出版、1974