

(S3-03) 不溶化剤のヒ素吸着及び脱着試験

○呉 懿奇¹・榊原 努¹・梅田 敦¹・加藤雅彦²¹(株)メイホーエンジニアリング・²岐阜大学(現 明治大学)

1. はじめに

土壌汚染とは、人や他の動植物に対して有害な物質が土壌に混入することを指す。土壌汚染対策法（2003年施行、2010年改正）は、「土壌の特定有害物質による汚染の状況の把握に関する措置及びその汚染による人の健康被害の防止に関する措置を定めること等により、土壌汚染対策の実施を図り、もって国民の健康を保護することを目的としている」¹⁾。そのうち、第二種特定有害物質（重金属類）の拡散を防止するために用いられる技術として不溶化処理がある。不溶化処理は汚染土壌に不溶化剤を添加、混合することで、土壌中の重金属類を水に容易に溶出しないように化学形態を変化させて、土壌溶出量基準に適合させる。不溶化処理は施工が容易であり、所定の場所に搬出する方法に比べ安価で、原位置での適用が可能のため、特に低濃度汚染で汚染面積が広い場合に有効で、周辺環境に与える影響も小さいと考えられる。一方、不溶化は、酸性雨に曝された場合等、土壌の化学条件の変化に伴う長期安定性の懸念がある。今回は不溶化剤の長期安定性を検討するため、ヒ素吸着試験及びpHの変動に伴う脱着試験を行った。

本研究でヒ素及びヒ素化合物に着目した理由は、日本は山岳地帯が多く、トンネル工事の掘削ズリから土壌溶出量基準を超える自然由来のヒ素が検出されるケースが多いことにある。重金属類を含むトンネル掘削ズリの処分は、必ずしも法の適用を受けるわけではないが、人の健康被害への防止策は不可欠である。筆者らは、トンネル工事で発生する有害重金属を含む掘削ズリの処理方法として、不溶化処理に着目している。

2. 実験

2.1 供試試料

模擬汚染土を作成するため、岐阜県関市倉知地区の山砂を採取した(pH6.05)。採取した土を風乾し、2mm以下に篩別して用いた。不溶化剤は、鉄系を主成分とした懸濁状態のものである(図1)。なお、吸着実験と脱着実験においては、不溶化剤を乾燥させて、不溶化剤の固体部を回収し、実験に供試した「以下、不溶化剤(固体)」(図2)。

2.2 溶出量実験

供試土壌を自然乾燥させ、2mm以下に篩別して、200gの未汚染土を2つ秤量した(以下、未汚染土1、未汚染土2)。ヒ素水素ナトリウム・7水和物($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)から作成したヒ素溶液(1000mg/L、pH6)を用いて、未汚染土1に1.20mlと未汚染土2に1.50mlを添加した。その後、超純水を乾燥土重量の30%含水量に調整し、均等に浸透させた。恒温(25°C)の容器で1日養生してから、50°Cで乾燥させ、模擬汚染土1と模擬汚染土2を作成した。

懸濁液状の不溶化剤(重量比1%、3%及び10%)を模擬汚染土に添加した。恒温(25°C)の容器で1日養生してから、50°Cで乾燥させた。超純水を乾燥土重量の30%含水量に調整し、均等に浸透させた。不溶化剤を添加した土壌と未添加の土壌を2gと純水を20ml加えて6時間振とうした後、遠心分離(5000rpm、5分)し、ろ過した。ICP-MSを使用して、ヒ素を定量し、ヒ素溶出量を求めた。



図-1 鉄系不溶化剤



図-2 不溶化剤(固体)

Adsorption and removal tests for insolubilizing agent of soil contaminated with arsenic

Wu yiqi¹, Tsutomu Sakakibara¹, Atsushi Umeda¹, Masahiko Kato²(¹MEIHO ENGINEERING Inc., ²Gifu University(currently Meiji University))

連絡先：〒500-8326 岐阜県岐阜市吹上町 6-21 敬天ビル

(株)メイホーエンジニアリング 水・土壌環境事業部

TEL 058-253-8811 FAX 058-253-8812 E-mail t_sakakibara@meihoeng.co.jp

2.3 ヒ素溶液吸着試験

不溶化剤(固体)に対し固液比が 1:400 となるようにヒ素吸着溶液 40mL を混合した。室温で 24 時間振とうを行い、遠心分離(5000rpm、5 分)し、上澄みを 0.45 μ m メンブレンフィルターにてろ過した後、液中のヒ素濃度を ICP-MS にて測定した。吸着試験前後のヒ素濃度から不溶化剤(固体)へのヒ素吸着量を求めた。以上の操作を段階的にヒ素吸着溶液の濃度を変え(10mg/L~250mg/L)、各濃度で 2 反復ずつ行った。なお、ヒ素吸着溶液は、ヒ素水素ナトリウム・7 水和物($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を溶解させ作成し、硝酸および水酸化カリウムで pH6 に調整したものを用いた。

2.4 不溶化剤の脱着試験

不溶化剤(固体)に対し固液比が 1:100 となるようにヒ素吸着溶液(pH6、380mg/L)1L を混合した。室温で 24 時間振とうを行った後ろ過、ろ過残渣の試料を回収し、乾燥させた試料をヒ素吸着不溶化剤(固体)とした。ろ液中のヒ素濃度を ICP-MS で測定し、ヒ素吸着不溶化剤(固体)のヒ素量を求めた。

塩酸と水酸化ナトリウムを用いて、pH 領域(2、4、6、7、8、10、12)に調整した水溶液 40ml をそれぞれ用意した。試料に対する固液比が 1:400 となるようにそれぞれの溶液を混合した。振とうすると pH が不安定となるため、塩酸と水酸化ナトリウムを加えて所定 pH に調整しながら振とうした。振とう後、遠心分離機にて、遠心分離を行い(5000rpm、5 分)、上澄みを 0.45 μ m メンブレンフィルターにてろ過した後、液中のヒ素濃度を ICP-MS にて測定した。ろ液中のヒ素濃度からヒ素脱着量を求めた。ヒ素脱着量とヒ素吸着不溶化剤(固体)のヒ素量からヒ素脱着率を求めた。以上の操作を 2 反復で行った。

3. 試験結果と考察

溶出量試験における模擬汚染土 1 と模擬汚染土 2 のヒ素溶出量を表 1 に示す。作成した模擬汚染土 1 のヒ素溶出量は 0.090mg/L、模擬汚染土 2 は 0.258mg/L であり、溶出量基準のそれぞれ 9.0 倍と 25.8 倍であった。自然由来のヒ素溶出量は溶出量基準の 4 倍以下になることが多い²⁾。そのため、実験で作成した模擬汚染土 1 と模擬汚染土 2 は一般的な自然由来のヒ素溶出量より大きい。

不溶化剤を重量比で 1% 添加することで、ヒ素溶出量が大きく低下し、模擬汚染土 1 では 0.012mg/L となった。不溶化剤を重量比で 3% 添加すると、模擬汚染土 1 のヒ素溶出量は溶出量基準 0.01 mg/L 未満となった。模擬汚染土 2 では不溶化剤を重量比で 3% を添加すると、溶出量は 0.012mg/L であったが、不溶化剤を 10% 添加すると、ヒ素溶出量は 0.003 mg/L 以下に下がった。

溶出量試験の結果から、不溶化剤の効果を確認できた。ヒ素溶出量が溶出量基準の 10 倍程度の土壌であれば、添加量重量比 1%~2% で不溶化処理が可能と考えられる。また、溶出量基準の 25 倍程度の模擬汚染土でも不溶化処理が可能であると思われる。

吸着試験によって不溶化剤(固体部)のヒ素吸着量を推定した(図-4)。吸着量は平衡濃度が高くなるにつれ、ヒ素吸着量は高まった。不溶化剤 1g のヒ素吸着量は、平衡濃度 10~30mg/L で 4~10mg と推定された。平衡濃度が増加するに伴い誤差が大きくなる傾向があり、汚染濃度が高いと吸着が比較的不安定になる可能性が示唆される。

吸着試験では、不溶化剤の性能を把握するため、現実の土壌汚染より高い濃度を設定した。実際に、不溶化処理現場において、不溶化剤の吸着量は低くなると考えられ、施工する前に現場不溶化試験を行う必要がある。現場試験の結果から、不溶化剤の添加量を推定する。室内試験から得られたデータと現場におけるデータの相関性を調査し、不溶化剤吸着量から不溶化剤の添加量を推測できることを目標としている。

表 1 模擬汚染土 1.2

サンプル名	模擬汚染土1	模擬汚染土2
ヒ素添加量(ml)	1.20	1.50
希釈水容量(ml)	58.80	58.50
土重量(g)	200	200
測定溶出量(mg/L)	0.090	0.258
pH	5.74	5.57

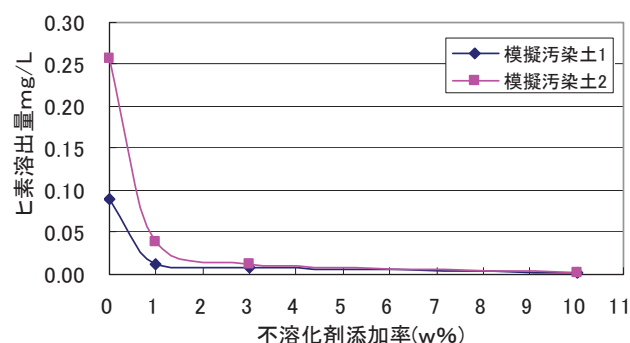


図-3 不溶化剤添加率とヒ素溶出量

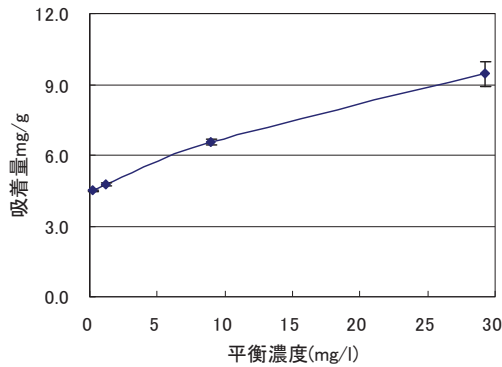


図-4 平衡濃度における不溶化剤のヒ素吸着量

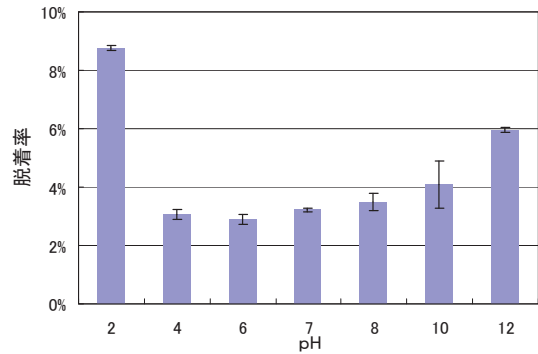


図-5 pH 環境における不溶化剤の脱着率

脱着試験の脱着率を図-5に示す。pH2の脱着率は8.8%と比較的高かったが、pH(4~10)の脱着率は5%以下であり、比較的低位であった。

長期安定性については、不溶化処理土壌が酸性雨(pH4)に曝されることを想定した。pH4の酸性雨の水素イオン[H⁺]濃度は 1.0×10^{-4} mol/Lである。1 m³の土壌(1m×1m×1m、約1.3 ton 乾土/m³)に対し年間降雨量(1718mm)に相当する1718L/m²が浸透すると想定した。したがって、一年間1 m³の土壌に浸透する水素イオン[H⁺]量は0.172 molと計算される。不溶化剤の添加率を3%と設定し、不溶化剤(固体)の量は、懸濁液状態の不溶化剤の1/7である。水素イオンが土壌と不溶化剤(固体)に均等に分配されると仮定すると、不溶化剤(固体)に対して水素イオン[H⁺]の働きかける量は 7.36×10^{-4} molである。また、1 m³の土壌に対して、不溶化剤(固体)の量は5.57 kgであるため、不溶化剤(固体)1 kgあたりの水素イオン[H⁺]量は 1.32×10^{-4} mol/kgと計算される。脱着試験結果より、pH4の脱着率は3.1%であった。pH4の脱着試験の溶液は0.04 Lであることから、溶液中の水素イオン[H⁺]量は 4.0×10^{-6} molとなる。試験で使用した不溶化剤(固体)の重量0.1 gから、不溶化剤(固体)1 kgあたりの水素イオン[H⁺]量は0.04 mol/kgと計算される。以上の計算から、脱着試験において、不溶化剤(固体)に曝された水素イオン[H⁺]量は、酸性雨に303年間曝された水素イオン量と同程度に相当すると試算された(図-6)。

以上より、不溶化処理された土壌は、pH4の酸性雨に長期間に曝されても、ヒ素再溶出の影響は少ない。実施工においては、不溶化処理後の土壌をアスファルト又はコンクリートで覆うことで、不溶化処理土壌と雨水の接触を遮断、もしくは低減することで、より安定した環境下になると考えられる。

4. まとめ

本報で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) ヒ素溶出量が0.09 mg/L(環境基準値の9倍)の模擬汚染土壌に、不溶化剤(不溶化剤と風乾重量比3%)を添加することで、環境基準値(0.01 mg/L)をクリアすることができた。
- (2) 吸着試験を通して、不溶化剤(固体)1gのヒ素吸着量は、ヒ素平衡濃度10~30 mg/Lで、4~10 mgと推定された。
- (3) 脱着試験を通して、不溶化剤のpH環境(4~10)における、不溶化剤(固体)の脱着量は、3~4%と推定された。

5. 今後の課題

今回の吸着及び脱着試験は、不溶化剤pH(固体)のヒ素水溶液に対するpH環境変化にて実施した。次回は、汚染土壌に不溶化剤を添加した場合の環境変化における吸着及び脱着の挙動と、社団法人土壌環境センターによる重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法を実証して相関関係を探る。そして、不溶化処理した汚染土壌の長期安定性の評価を検討する。

6. 参考文献

- (1) 環境省(2012): 地下水汚染未然防止のための構造と点検・管理に関する指針 p108
- (2) 丸茂克美: 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, 地学雑誌 Journal of Geography 116 (6) 877-891 2007

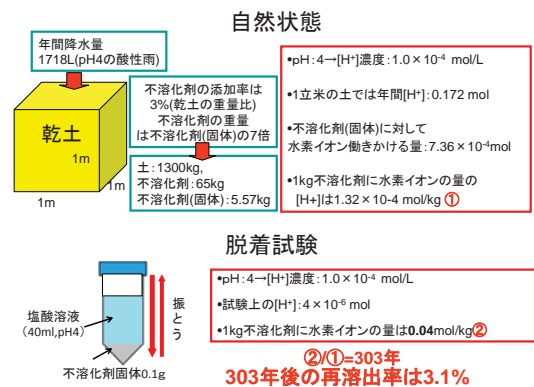


図-6 脱着試験の計算方法