

重金属等汚染土壌の原位置洗浄技術の研究開発

Development of Soil Flushing Technology for Treating Soil Contaminated with Metals

山崎 将義*

地井 直行*

Masayoshi Yamazaki

Naoyuki Jii

石渡 寛之*

Hiroyuki Ishiwata

要 約

平成 22 年の改正土壌汚染対策法施行を機に、土壌汚染対策において掘削除去・場外処分を抑制する機運が高まり、原位置浄化のニーズが増している。このような背景の下、汚染物質が VOC の場合は原位置浄化が採用される対策が多くなっているが、重金属等の場合は、技術が確立されておらず、掘削除去に依存している状況に変化がない¹⁾。本研究開発では、重金属等に対する原位置浄化技術の一つである原位置土壌洗浄（以下ソイルフラッシング）に着目し、洗浄液に生分解性のキレート剤を適用し、種々の洗浄条件を検討した。その結果、従来困難とされていた砒素汚染土壌を原位置浄化できる洗浄条件を確立し、生分解性キレート剤を用いたソイルフラッシングの有効性が確認された。

目 次

- § 1. はじめに
- § 2. 材料および実験方法
- § 3. 実験結果および考察
- § 4. 開発技術の施工フロー
- § 5. まとめ
- § 6. おわりに

§ 1. はじめに

平成 22 年の改正土壌汚染対策法施行を機に、土壌汚染対策において掘削除去・場外処分を抑制する機運が高まり、原位置浄化のニーズが増している。原位置浄化は、汚染物質が VOC の場合に適用されることが多くなっているが、重金属等の場合は技術が確立されておらず、掘削除去に依存している状況に変化がない。重金属等汚染土壌に対する原位置浄化技術の一つにソイルフラッシング（図一）が挙げられ、透水性が比較的高い砂質地盤で六価クロムなど水に溶解しやすい物質を浄化対象として適用される場合がある²⁾³⁾。しかしながら、実現場への適用例⁴⁾は少なく、砒素、鉛およびフッ素といった基準不適合の報告件数（環境省）¹⁾が相対的に多い物質を浄化対象とした施工報告例は見当たらない。そこで、筆者らは、土壌中に吸着している砒素等の金属イオンの溶解を促進することで効率的な抽出除去（洗浄）効果が期待でき、か

つ土壌中への残留といった二次的影響が無い水溶性の生分解性キレート剤を用いた湿式洗浄技術⁵⁾（以下キレート洗浄）に着目し、これを洗浄液に用いたソイルフラッシングの確立を目的として、種々の洗浄条件を検討した。その結果について述べる。

§ 2. 材料および実験方法

2-1 土壌試料

砒素の土壌溶出量（以下 As 溶出量）が指定基準を超過した 2 種類の土壌を試料として用いた（表一）。試料は乾燥後、粒径 2 mm 以下にふるい分けし、各実験に供した。後述するリンス処理の検討では、より濃度の高い As 溶出量の条件とするため、カラム充填した試料に砒素を添加し、0.1 mg/L 砒素濃度に調製したキレート剤洗浄液を試料の 50 倍量通液した。

表一 土壌試料の諸性状

試料名	土質	砒素		土懸濁液 pH
		溶出量 (mg/L)	含有量 (mg/kg)	
試料①	上総層群の泥岩 (細粒分 75%)	0.036	2.6	8.2
試料②	礫まじり細粒分質砂 (細粒分 25%)	0.012	5 未満	8.4

* 技術研究所環境技術グループ

2-2 キレート剤洗浄液およびリンス液

キレート剤として、アミノポリカルボン酸系キレート剤（薬剤1）および生分解性キレート剤2種類（薬剤2, 薬剤3）の計3種類を用いた。また、キレート剤はpH緩衝剤を用いて濃度を10 mMに、pHを3, 7, 11に調整し、キレート剤洗浄液とした。リンス液としては、10 mM鉄(III)塩水溶液(Fe)、0.1 M酢酸ナトリウム水溶液(AcONa)、 8.4×10^{-3} M次亜塩素酸ナトリウム水溶液(NaClO)、0.1 mM~10 mM生石灰水溶液(CaO)および10 mg/L普通ポルトランドセメント水溶液(セメント)の計5種類を用いた。

2-3 実験方法

各実験条件を表-2に示す。実験はカラム法と浸漬法

で行った。カラム法は、カラムに一定の充填密度で充填した試料中にキレート剤洗浄液を所定時間通液した後、試料のAs溶出量とキレート剤洗浄液中の砒素濃度を分析した。浸漬法は、カラムに試料を一定の充填密度で充填し、キレート剤洗浄液を試料に対して一定量(液固比)で浸漬させた後、試料とキレート剤洗浄液を各々回収し、試料のAs溶出量とキレート剤洗浄液中の砒素濃度を分析した。

土壌中砒素の化学形態分析は、Tessierら⁶⁾の方法を適用し、化学的逐次抽出法に基づいてイオン交換態、炭酸塩態、鉄-マンガン(Fe-Mn)酸化物態、有機物態および残渣態の5つの化学形態毎に分画し、定量した。

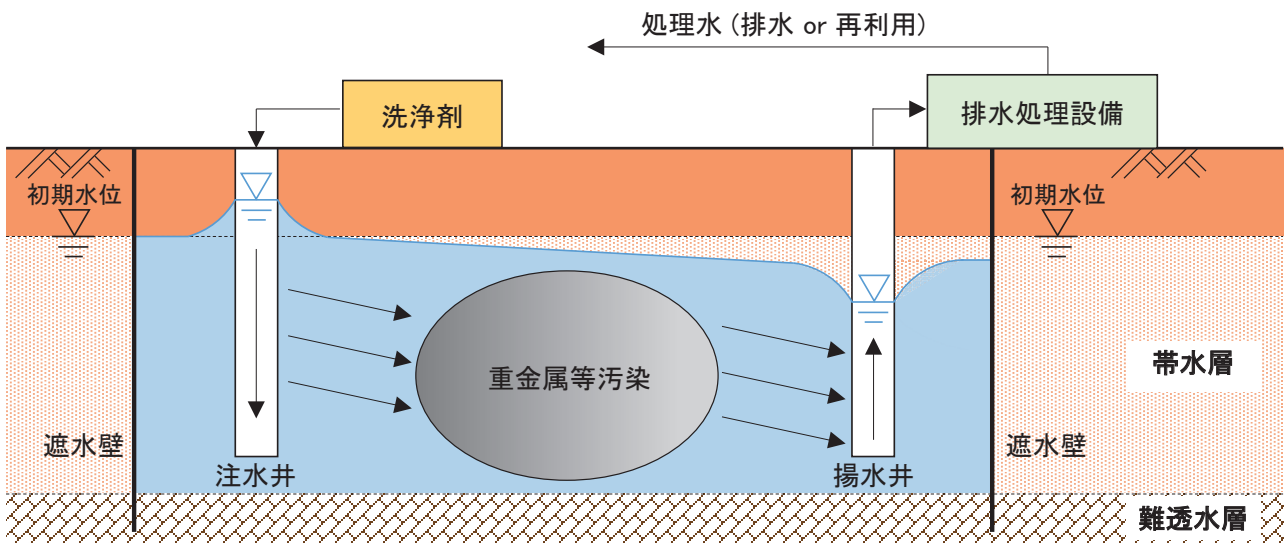


図-1 ソイルフラッシングの一般的な工法イメージ

表-2 実験条件

検討項目		実験方法	試料：洗浄水量（液固比）
キレート洗浄による砒素抽出効果	キレート剤およびpHによる洗浄効果	カラム法	精製水および薬剤（1,2,3） = 120~960
	キレート剤濃度による洗浄効果	カラム法	薬剤 2 = 10
キレート洗浄における通液速度の影響		カラム法	薬剤 2 = 20
ソイルフラッシングへの適用性検討	キレート洗浄の効果	浸漬法	薬剤 2 = 2
	リンス処理の効果	カラム法	薬剤 2 = 20, 50 ^{*1} 精製水 = 20~120 Fe リンス液 = 10 Na/Ca 系リンス液 = 20 ^{*2}
	キレート洗浄およびリンス処理による洗浄効果	浸漬法	薬剤 2 = 0.5 Fe リンス液 = 0.5 CaO リンス液 = 0.5
洗浄後の残存砒素形態の比較		浸漬法	薬剤 2 = 0.5 Fe リンス液 = 0.5 CaO リンス液 = 0.5

*1 精製水リンス処理の場合は20とした

*2 1段階リンス処理の場合は30とした

§3. 実験結果および考察

3-1 キレート洗浄による砒素抽出効果

3種類のキレート剤を用い、各pH条件におけるキレート洗浄を行った結果を図-2に示す。各キレート剤ともpH3の洗浄条件で抽出効果が高く、その中でも薬剤2が最も高い抽出効果を示した。薬剤2は洗浄1時間後も通液中砒素濃度が漸増する傾向にあったが、他のキレート剤は平衡となった。また、薬剤2においては濃度を100mMに高めると、砒素除去量は倍増した(図-3)。

以後の実験では、上記のとおり洗浄効果が認められた薬剤2をキレート剤に用いた。

3-2 キレート洗浄における通液速度の影響

試料に対し一定量のキレート剤を速度を変えて通液した場合のキレート洗浄への影響を確認した。実験結果を図-4に示す。通液速度1, 2, 5 mL/minでは、砒素除去量に大きな差はないが、0.5 mL/minでは、1 mL/minと比較して約1.5倍の砒素が除去された。よって、土壌とキレート剤の接触時間を長くすることで、より高い砒素除去効果が得られた。このことから、実施工のイメージとして、一度に揚水(処理後排水)した後にキレート剤洗浄液を注水し、対象地盤を浸漬させる浸漬式の工法が適すと考えられた。

3-3 ソイルフラッシングへの適用性検討

(1) キレート洗浄の効果

キレート洗浄は水洗浄よりも高い洗浄効果が得られるが、洗浄後の土壌の溶出量試験で基準以下にならないことが多い。浸漬法でキレート洗浄を行った際のAs溶出量および洗浄液中砒素濃度を経時的に測定した結果を図-5に示す。浸漬1時間でキレート剤洗浄液中の砒素濃度は0.32 mg/Lで、浸漬6時間までは大きな違いはなかった。浸漬24時間では0.47 mg/Lとなり、浸漬1時間よりも約1.5倍に増加した。一方、As溶出量は浸漬1時間で0.011 mg/L、浸漬6時間で0.010 mg/Lとなり、僅かに減少する傾向にあるものの、浸漬24時間でも0.011 mg/Lであり、指定基準に適合しなかった(図-5)。これは、キレート剤の土壌表面への吸着とそれに伴う表面電位の変化に基づく砒素の複雑な吸脱着による影響と考えられるため、キレート洗浄後の残存キレート剤の影響を消失させる処理(以下リンス処理)が必要である⁷⁾。そこで、キレート洗浄後のリンス処理について検討を行った。

(2) リンス処理の効果

キレート洗浄後、リンス処理として精製水(pH調整なし)を通液した結果を図-6に示す。リンス処理後の精製水中の砒素濃度は通液量が増すにつれ減少し、試料量の60倍量(液固比60)の通液で定量下限値未満となった。リンス処理後の精製水のpHは通液量が増すにつれ

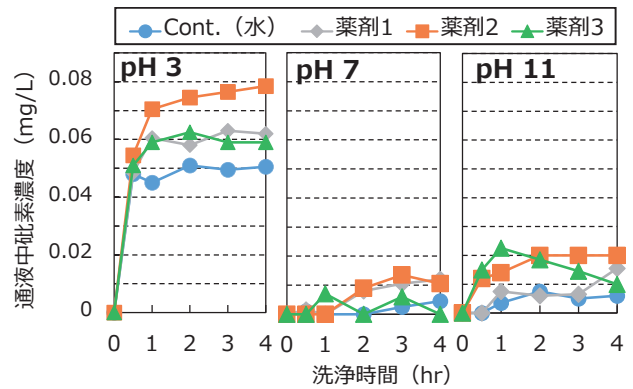


図-2 キレート剤及びpHによる洗浄効果(試料①)

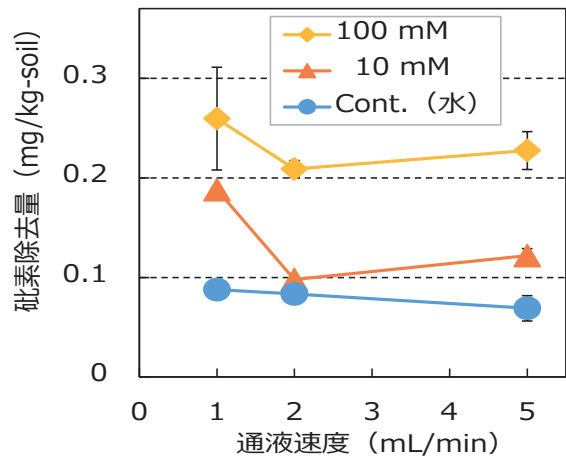


図-3 キレート剤濃度による洗浄効果(試料①)

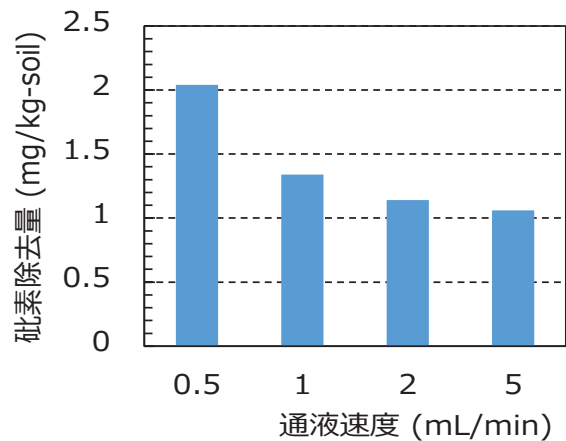


図-4 通液速度による洗浄への影響(試料①)

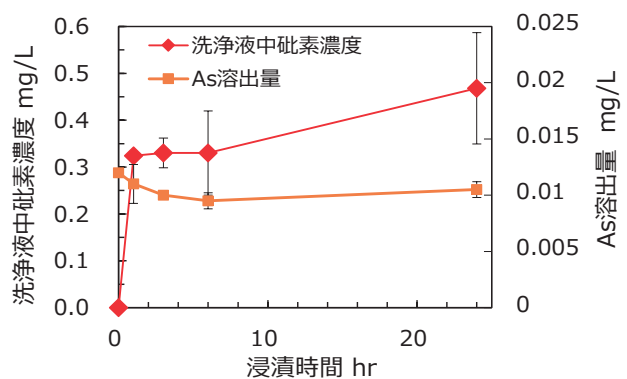


図-5 キレート洗浄結果(試料②)

上昇し、液固比 60 の通液で 5 弱となり、その後はほぼ一定であった。

Fe と Ca 系薬剤 (0.1 mM CaO およびセメント) のリンス液を用いて、2 段階リンス処理を行った「Fe (液固比 10) + CaO (液固比 20)」および「Fe (液固比 10) + セメント (液固比 20)」のリンス処理条件において、試料①、試料②とも As 溶出量が相対的に最も低減した (図-7)。試料①の As 溶出量 (リンス処理前 0.050 mg/L) はリンス処理後に 0.001 mg/L、試料②の As 溶出量 (リンス処理前 0.016 mg/L) はリンス処理後に 0.004 mg/L となり、試料①、試料②とも指定基準を満足した。その際の溶出液 pH は、試料①で 5~6、試料②で 8 程度であった。これらのリンス処理条件は 2 段階の処理となるが、リンス液量は精製水のみの場合の 1/2 量で As 溶出量を指定基準以下、かつ pH も中性域に回復させることができ、ソイルフラッシングのキレート洗浄条件として有効と考えられた。

(3) キレート洗浄およびリンス処理による洗浄効果

これまでの検討結果をふまえ、キレート洗浄と 2 段階リンス処理からなる下記 3 工程での洗浄方法を標準とした。各工程の浸漬時間は、予備検討をふまえ、十分に効果が得られる時間として 3 時間と設定した。

- 工程 1. キレート洗浄：薬剤 2 (10 mM, pH 3)
- 工程 2. リンス処理 1：鉄 (III) 塩水溶液 (10 mM)
- 工程 3. リンス処理 2：CaO 溶液 (1 mM)

上記洗浄方法による効果を検証した結果を図-8 に記す。As 溶出量 (原土 0.010 mg/L) は 0.005 mg/L を示し指定基準を満足した (図-8 (a))。抽出液中砒素濃度は 0.10 mg/L を示し排水基準を満足した (図-8 (b))。抽出液の pH は 5 弱程度であった (図-8 (c))。

3-4 洗浄後の残存砒素形態の比較

(1) キレート洗浄後の残存砒素形態

酢酸 (2M) を溶媒としたキレート剤洗浄液で洗浄した場合と酢酸 (2M) のみで洗浄 (以下、酢酸洗浄) した場合の土壌中砒素の化学形態分析結果を図-9 に示す。原土 (洗浄前) の砒素の化学形態組成は、イオン交換態 0.34 %、炭酸塩態 1.7 %、Fe-Mn 酸化物態 22 %、有機物態 8.0 %、残渣態 68 % であり、砒素の全含有量は 56.4 mg/kg であった。上記の化学形態のうちイオン交換態と炭酸塩態は他の形態に比べて水に溶出しやすいことが知られている。キレート洗浄、酢酸洗浄によって、イオン交換態はそれぞれ 54%、81% 抽出され、また炭酸塩態はそれぞれ 58%、39% 抽出された。キレート洗浄は酢酸洗浄と比較して、多くの砒素を抽出した一方で、最も水に溶出しやすい形態であるイオン交換態が洗浄後に残存する割合が大きくなった。これは洗浄後に残存するキレート剤の影響によって砒素が溶出しやすい形態となることが原因と考えられ、キレート洗浄後にリンス処理を行う必要性が示された。

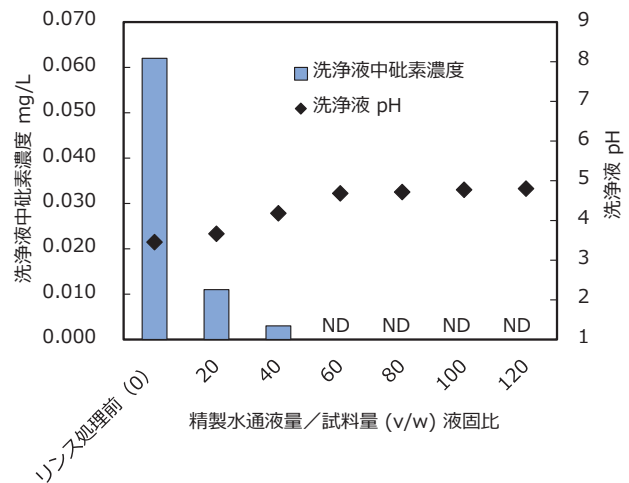


図-6 精製水によるリンス処理結果 (試料①)

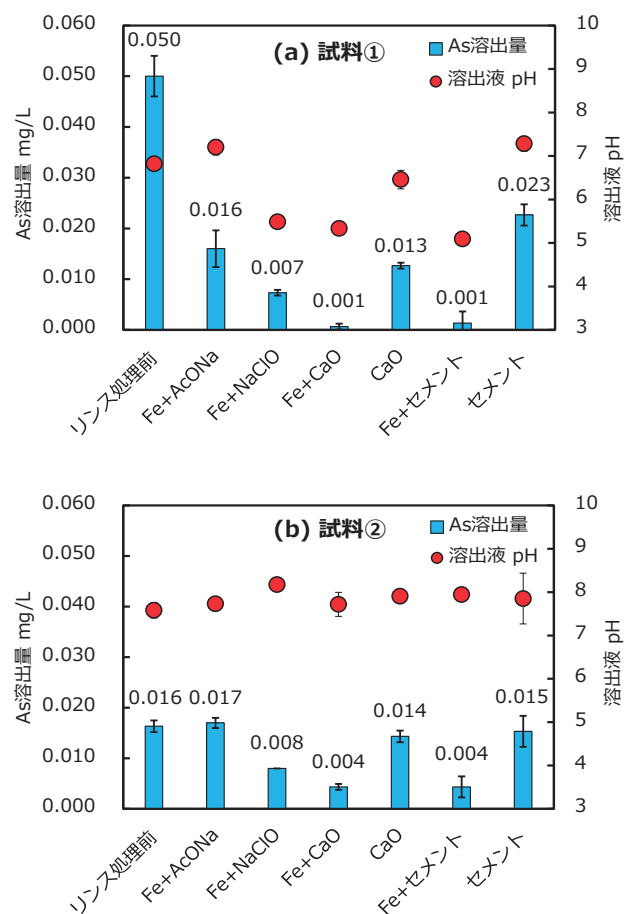


図-7 リンス処理の比較結果

(2) リンス処理後の残存砒素形態の安定化

原土 (洗浄前)、キレート洗浄、およびリンス処理 (Fe, CaO) 後の砒素の化学形態を図-10 に示す。キレート洗浄によって、イオン交換態と炭酸塩態が低減され、化学的に安定で溶出しにくい化学形態が卓越する状態に変化していることがわかった。さらにリンス処理を行うことによって、キレート洗浄後に残存したイオン交換態はさらに低減した。一方、キレート洗浄を行わずにリンス処理のみ実施した場合、原土と比較して砒素の化学形態に

大きな変化はなかった。これらのことから、キレート洗浄に加えリンス処理を行うことで、キレート洗浄後に残存する砒素を化学的に安定で水に溶出しにくい化学形態に変えることができたと考えられる。

§4. 開発技術の施工フロー

キレート洗浄と2段階リンス処理によるソイルフラッシングの施工フロー概念図を図-11に示す。

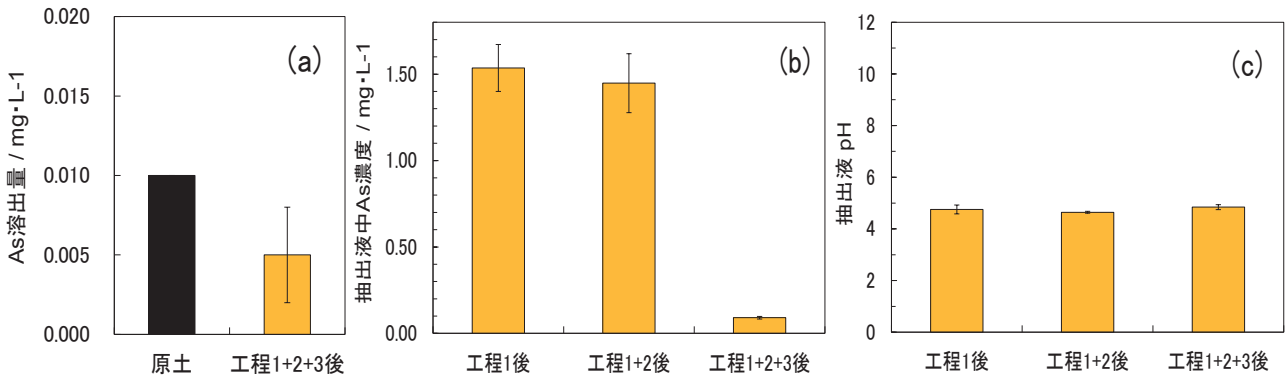


図-8 キレート洗浄およびリンス処理による洗浄効果 (試料②)

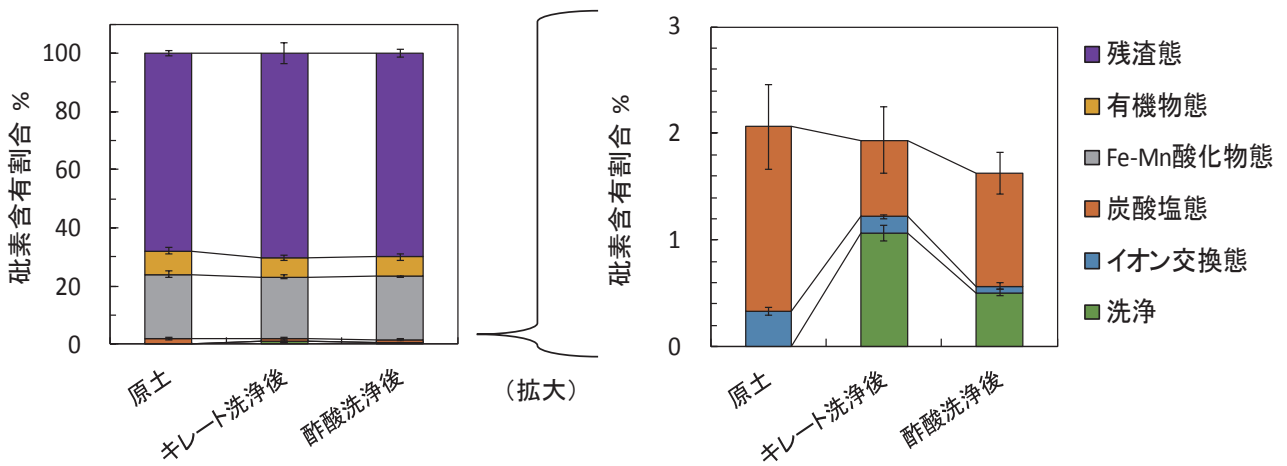


図-9 キレート洗浄後の砒素の化学形態 (試料②)

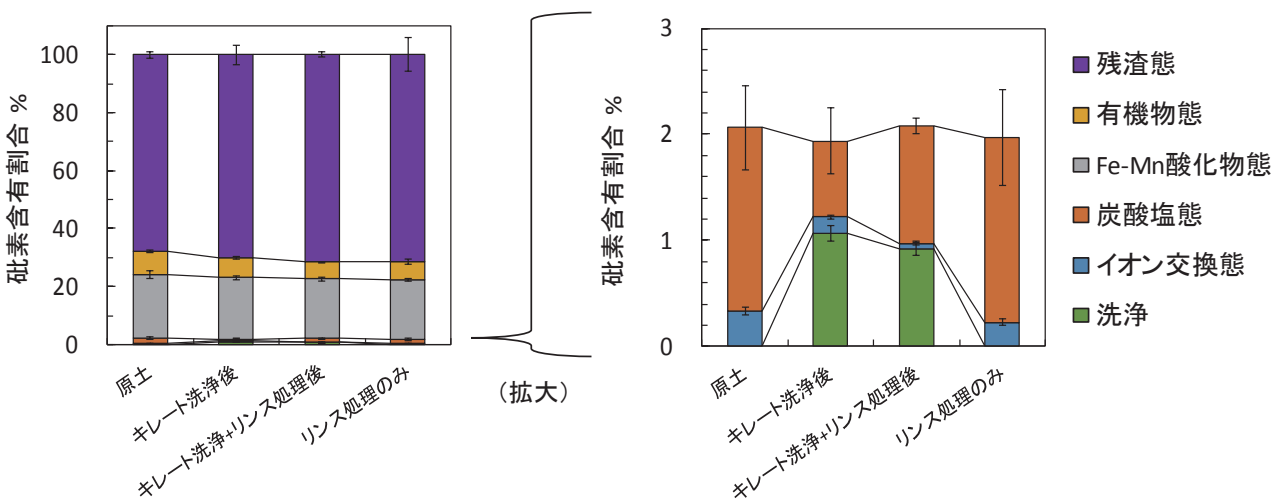
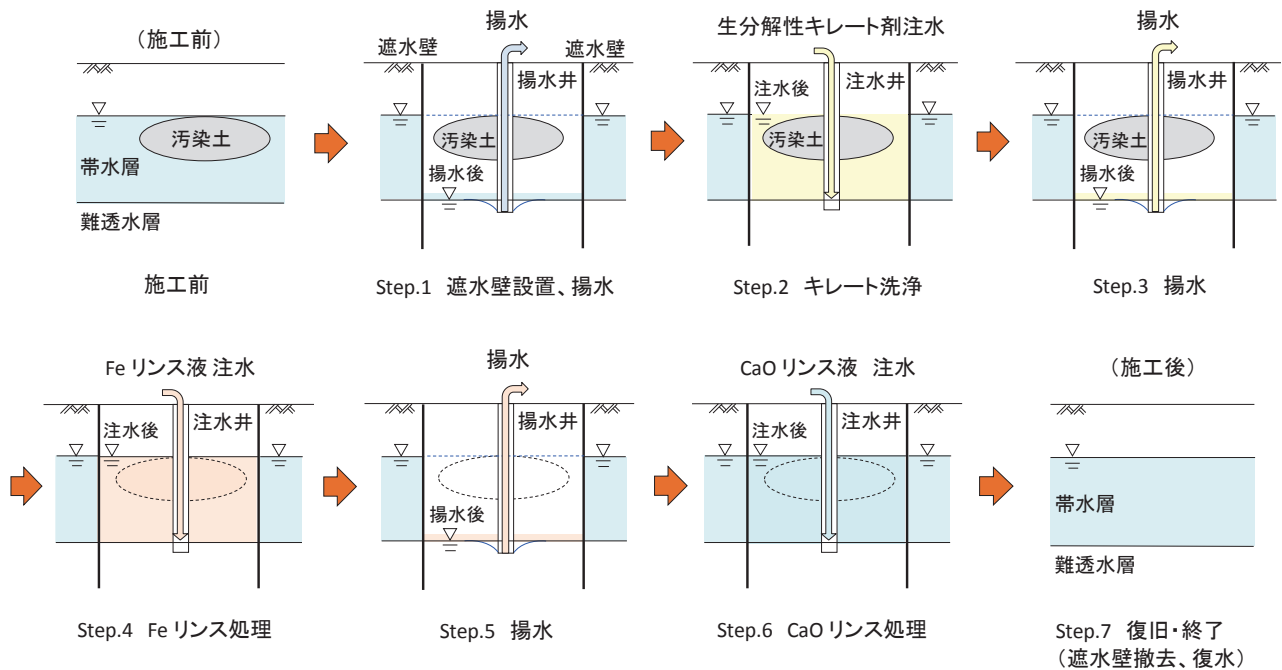


図-10 リンス処理後の砒素の化学形態 (試料②)



図一 11 キレート洗浄と2段階リンス処理によるソイルフラッシングの施工フロー概念図

§ 5. まとめ

重金属等汚染土壌を対象とするソイルフラッシングの確立を目的とし、砒素汚染土壌を用い、キレート洗浄およびキレート洗浄後の残存キレート剤の影響を消失させる処理（リンス処理）について検討した。その結果、以下に示す知見が得られ、キレート洗浄による重金属等汚染土壌のソイルフラッシングの実用性が示された。

- ・キレート剤は、生分解性キレート剤の薬剤 2 が優れており、pH 3 の洗浄条件が効果的であった。
- ・洗浄液中のキレート剤濃度を高めることで、砒素除去量が増加した。
- ・通液速度を遅くし、土壌とキレート剤洗浄液の接触を長くすることで、砒素除去量が増加した。
- ・リンス処理として、精製水（pH 調整なし）を用いた場合、対象土壌の 60 倍量のリンス処理を行うことにより、残存キレート剤の影響を消失させることができることがわかった。
- ・鉄（Ⅲ）塩と Ca 系薬剤のリンス液を用いた 2 段階リンス処理を行うことにより、精製水の場合の 1/2 量で As 溶出量を指定基準以下、かつ pH も中性域に回復させることができることがわかった。

§ 6. おわりに

今後、現場での実証試験（パイロット試験）を計画、実施し、本技術の効果を検証するとともに、重金属等汚染土壌の原位置浄化ニーズに応える技術として、本技術を提案していきたい。

謝辞. 本研究開発は、金沢大学との共同研究によるものである。ご指導を賜りました長谷川浩教授ならびに関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局：平成 26 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果，pp. 37, 2016.
- 2) U. S. Environmental Protection Agency：A Citizen's Guide to In Situ Soil Flushing, 542-F-96-006, 1996.
- 3) U. S. Environmental Protection Agency：Recent Development for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils, 542-R-97-004, 36-37, 1997.
- 4) 佐藤祐輔，西田憲司，峠和男：揚水・注水の繰り返しによる重金属汚染地盤の原位置浄化，土木学会第 65 回年次学術講演会，pp. 401-402, 2010.
- 5) 澤井光，池邊祐哉，長谷川浩，石渡寛之：自然由来の砒素で汚染されたシールド掘削土の浄化技術の開発（その 1）キレート剤を用いた湿式洗浄の基礎的検討，土木学会第 70 回年次学術講演会，pp. 173-174, 2015.
- 6) Tessier A., Campbell PGC, Bisson M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Anal Chem. Vol. 51, pp. 844-851, 1979.
- 7) 地井直行，長谷川浩，水谷聡，石渡寛之：生分解キレート剤によるヒ素汚染土壌の湿式洗浄法の開発，第 16 回環境技術学会年次大会，pp. 28, 2016.