

評価手法の検討

谷 茂<sup>1</sup>・窪田洋司<sup>2</sup>・三浦光通<sup>3</sup>・高橋 徹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>独立行政法人農業工学研究所造構部・<sup>2</sup>㈱東京ソイルリサーチつくば総合試験所・

<sup>3</sup>㈱環境研究センター環境調査事業部

1. はじめに

平成 15 年 2 月の土壤汚染対策法施行を契機に多くの土壤汚染調査が行なわれ、対策が必要とされる汚染土も多く発見されている。これら汚染土のうち、鉛、砒素などの重金属により汚染された土壌については、汚染物質の土壌からの完全除去が現状の技術では困難な部分も多いため、搬出除去や現位置不溶化が多く行われている。

重金属の不溶化技術については、セメントなどの固化材を用いて行なうケースが多く実施されているが、固化材と同時に独自の不溶化材を混合し処理が行なわれるケースも多い。このうちセメントなどの工業製品ではなく、自然界に通常存在している土壌を加工せずに添加混合し重金属を不溶化する技術がある。この場合、材料とする土壌の不均一性に起因する、処理効率の不安定さが問題となることが多い。

この不安定さを解消するためには、不溶化材として用いる土壌の重金属不溶化に寄与する能力を予め測定し、その結果により重金属不溶化処理の際に添加混合する量、方法等を選択することが効率的であると考えられる。しかしこのような不溶化材としての土壌の評価から添加量の決定という一連の流れは現在確立されておらず、またその評価手法自体について検討した例は報告されていない。よって本報告では重金属不溶化のための材料として、土壌を適切に評価し、その評価結果が重金属の不溶化効果について反映しているかどうかの検討を行なった。

2. 検討手法

土壌の持つ重金属不溶化の機構はその対象となる重金属により異なると考えられる。従って重金属不溶化能力の評価は金属種ごとに個別に検討する必要があると思われる。そこで本検討においては対象とする重金属を砒素とし検討を行なった。

砒素はアルミニウムや鉄と比較的安定な化合物を生成するが、不溶化材として土壌を考えた場合には土壌中の活性アルミニウム、活性鉄が砒素の不溶化に貢献するものと考えられる。そこで土壌中の活性アル

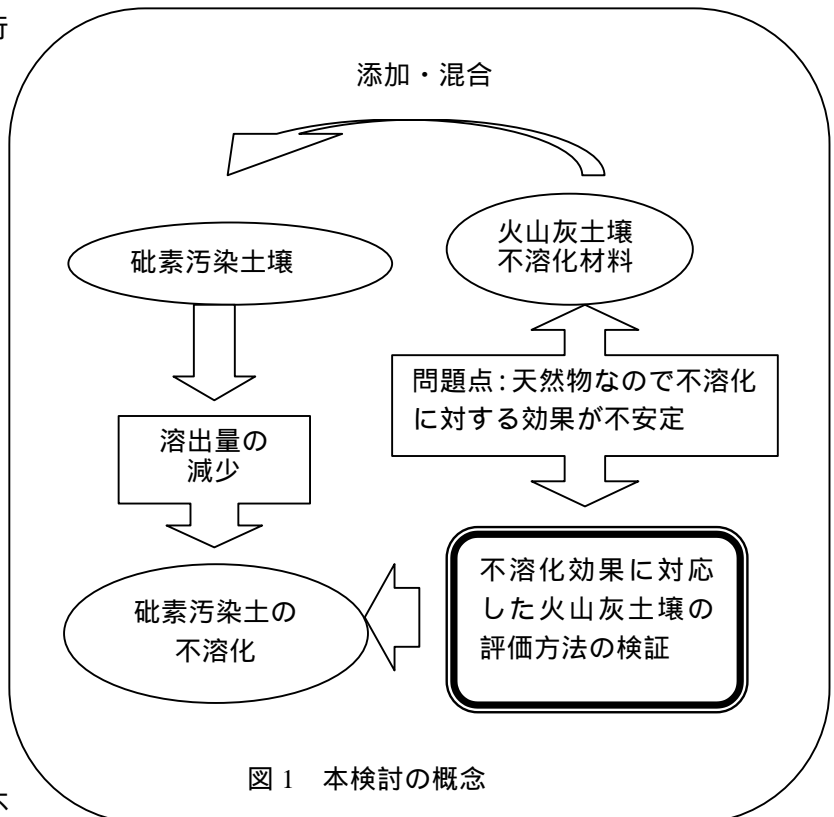


図 1 本検討の概念

Influence for Soils Containing Heavy Metals less Water Soluble Fraction of Volcanic Ash Soils  
-Research for the evaluate method-

Shigeru Tani<sup>1</sup>, Yoji Kubota<sup>2</sup>, Terumichi Miura<sup>3</sup>, Toru Takahashi<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Department of Geotechnical Engineering National Institute,<sup>2</sup>Tokyo Soil Research Co.,Ltd.

<sup>3</sup>Environmental Research Center Co.,Ltd. )

連絡先: 〒305-0045 茨城県つくば市梅園 2-1-12 ㈱東京ソイルリサーチつくば総合試験所 窪田洋司

TEL 029-851-9501 FAX 029-851-9559 E-mail kubota-y@tokyosoil.co.jp

ミニウム、活性鉄を評価する手法として多く用いられている、酸性シュウ酸塩抽出を用いて土壌の砒素不溶化能力を評価できるかどうかを検討した。

検討の手順は、砒素汚染土の不溶化材料として火山灰土を中心に 9 種類の土壤材料を選択し、これら土壌を砒素汚染土に添加混合処理した。混合処理した後に環境庁告示 46 号試験（以下「溶出試験」とする）を実施し処理後の土壌の砒素溶出値を確認した。

この結果と不溶化材料として用いた 9 種類の土壌の酸性シュウ酸塩抽出の結果を比較検討し、汚染土の砒素不溶化に対する効果を反映しているかどうかを確認した。

### 3. 方法

#### 1) 汚染土壌の不溶化処理

砒素汚染土は 1 種類とした。この砒素汚染土 200g(湿重)に不溶化材として用いた土壌 20g(湿重)を添加し、ポリエチレン製の袋に入れ十分に混合した。この不溶化処理土をポリエチレン製の袋中で密封し、7 日間常温にて保管した。7 日後に袋から取り出し、さらに 7 日間常温にて風乾を行い、以下の溶出試験に供試した。不溶化処理の実験条件については表 1 に示した。

#### 2) 酸性シュウ酸塩抽出

pH3.0 に調製した 0.2M シュウ酸・シュウ酸アンモニウム緩衝液を、風乾後の砒素汚染土不溶化材料として用いた土壌試料に固液比 1:100 となるように添加し、4 時間振とう抽出を行なった。その後遠心分離を行い固液分離を行なった後、適宜希釈し ICP 発光法により抽出液中のアルミニウムと鉄を定量した。詳細は土壤環境分析法 5)に従った。

#### 3) 溶出試験（環境庁告示 46 号試験）

風乾後に粉碎し 2mm の篩を通過させた試料に、固液比 1:10 となるように純水を添加し、6 時間振とう抽出を行なった。この後に遠心分離ならびにろ過を行ない溶出液を得た。この溶出液を硝酸分解により前処理し、適宜希釈した後水素化物発生 ICP 発光法により溶出液中の砒素濃度を定量した。詳細は平成 3 年環境庁告示 46 号ならびに JIS K 0102 に従った。

### 4. 結果

実験に用いた砒素汚染土の砒素溶出試験の結果は 0.058mg/l であった。砒素の溶出試験の結果は土壤汚染対策法に定める基準値 0.01mg/l の約 6 倍の溶出値であった。

次に不溶化材料として用いた土壌の酸性シュウ酸塩抽出の結果を表 2 に示した。一般的に火山灰土の酸性シュウ酸塩抽出アルミニウム及び鉄の値は高い値を示すが、本検討に用いたものも全体に高い値を示した。カオリンとパーミキュライトは鉄、アルミニウムともに、火山灰土に比較し低い値であった。

次に土壤材料を用いた不溶化処理の結果について表 3 に示した。不溶化処理を行った 13 条件のうち、4 条件で土壤汚染対策法に定める基準値 0.01mg/l を下回り、不溶化処理が有効である結果であった。不溶化材として火山灰土 A と火山灰土 D については添加量を変化させ各 3 条件で行なったが、添加量が増すほど砒素の不溶化に対して効果的である結果となった。また最も砒素の不溶化に対して効果的だった土壤材料は同量の添加量で比較すると火山灰土 D と E であった。相対的に比較すると、腐植層よりも下層土の方が砒素不溶化に対して効果的である結果となったが、火山灰土材料 10%の添加で、砒素溶出量値の約 60%以上が抑制された。一方カオリン、パーミキュライトの初期値からの溶出抑制率はそれぞれ、32.8、13.8%となり火山灰土材料に比較し低い値を示した。

表 1 混合不溶化処理の条件

	不溶化材として用いた土壌	混合率(%)
No.1	火山灰土 A (腐植層)	10
No.2	火山灰土 A (腐植層)	15
No.3	火山灰土 A (腐植層)	20
No.4	火山灰土 B (腐植層)	10
No.5	火山灰土 C (腐植層)	10
No.6	火山灰土 D (下層土)	10
No.7	火山灰土 D (下層土)	15
No.8	火山灰土 D (下層土)	20
No.9	火山灰土 E (下層土)	10
No.10	火山灰土 F (下層土)	10
No.11	鹿沼土	10
No.12	カオリン	10
No.13	パーミキュライト	10

## 5. 考察

表2に示した酸性シユウ酸塩抽出の結果は、不溶化材料として用いた土壌によって大きく異なる値を示した。全体には下層土よりも腐植層である火山灰土 A、火山灰土 B、火山灰土 C の方が酸性シユウ酸塩抽出アルミニウム、鉄ともに低い値を示す。火山灰土は風化の進行に伴い母材から溶出し

表2 酸性シユウ酸塩抽出の結果

	酸性シユウ酸塩抽出 Al	酸性シユウ酸塩抽出 Fe
	mg/kg	mg/kg
火山灰土 A (腐植層)	20000	21000
火山灰土 B (腐植層)	30000	20000
火山灰土 C (腐植層)	24000	14000
火山灰土 D (下層土)	41000	25000
火山灰土 E (下層土)	61000	31000
火山灰土 F (下層土)	86000	32000
鹿沼土	46000	5000
カオリン	650	240
パーミキュライト	1500	1300

たアルミニウム、鉄（遊離アルミニウム、遊離鉄）の殆どが、アロフェン、フェリハイドライトなどの非晶質粘土鉱物として存在しており、これらの非晶質画分は酸性シユウ酸塩抽出により溶解抽出されることが明らかになっている。表2に示した結果は表層付近の比較的新しい降下年代のテフラを母材とする腐植層は、下層土に比較して風化が進行しておらず、遊離のアルミニウム、鉄が少ないためと思われる。従って、同様な火山灰土腐植層であっても、埋没腐植層のような特殊な環境下のものについては、本検討では用いていないが異なる結果を示すと思われる。また火山灰土 A および C は神奈川県内、火山灰土 B、C、E、F は茨城県内で入手したものであるが、火山灰土 A、C は酸性シユウ酸塩抽出アルミニウム、鉄ともに他の材料に比較して低い値を示す。この結果は、神奈川県内の火山灰土はほぼ富士テフラを母材とするものであるが、母材給源火山から比較的近く粗粒な母材が多く含まれるため風化の進行が比較的遅いためと思われる。一方茨城県は、富士、赤城などのテフラを母材とする火山灰土が多く分布しているが、いずれの母材給源火山からも遠く、細粒な母材により構成されているため、風化の進行が早く、遊離アルミニウム、鉄が多く含まれているためと考えられる。一方、カオリンとパーミキュライトは火山灰土材料に比較して低い値を示すが、カオリン、パーミキュライトともに結晶性の鉱物を主体として構成されており、酸性シユウ酸塩抽出で抽出される、非晶質粘土鉱物画分が少ないためであると思われる。

表3に示した各種不溶化材料を用いて添加混合処理を行なった後の砒素溶出試験の結果は、火山灰土を材料として用いた場合は初期値に比較して大幅に減少した。しかしカオリンとパーミキュライトを材料として用いた場合は初期値と比較して大幅な減少は見られなかった。この結果は火山灰土不溶化材料を用いて添加混合処理をすることが、砒素不溶化に対して有効な手段であることを示している。またこの結果は前述の酸性シユウ酸塩抽出の結果と一致している。

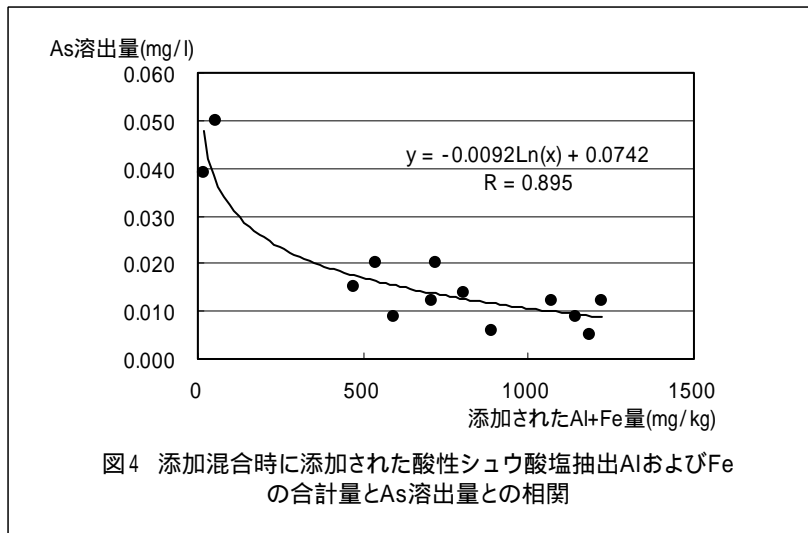
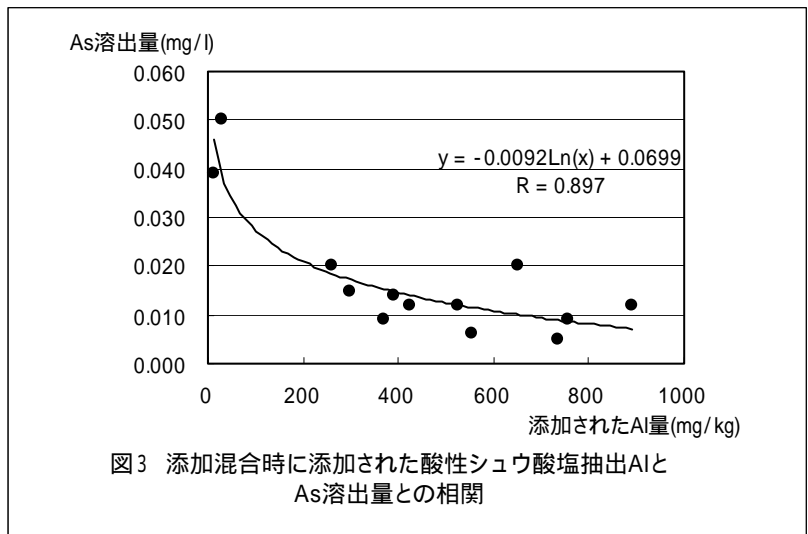
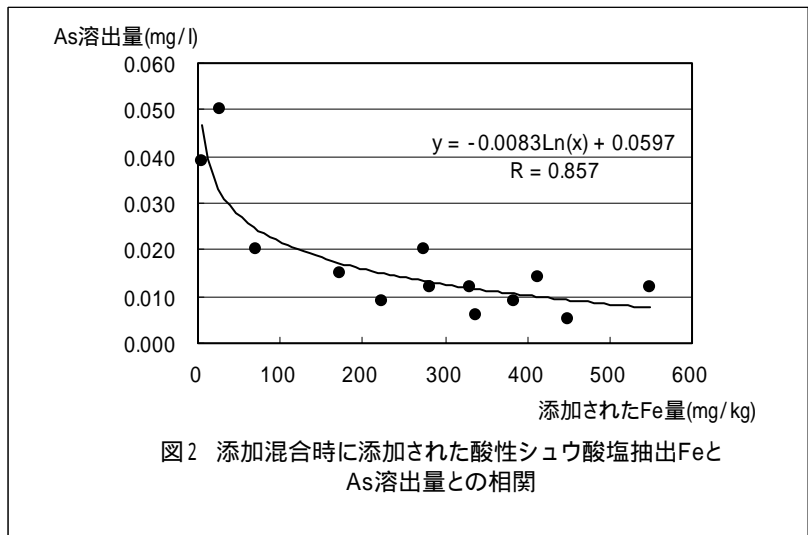
表3 不溶化処理の結果

	不溶化材料として用いた土壌	混合率 (%)	As 溶出試験結果	初期値からの溶出抑制率
			mg/l	mg/kg
No.1	火山灰土 A (腐植層)	10	0.020	65.5
No.2	火山灰土 A (腐植層)	15	0.014	75.9
No.3	火山灰土 A (腐植層)	20	0.012	79.3
No.4	火山灰土 B (腐植層)	10	0.012	79.3
No.5	火山灰土 C (腐植層)	10	0.015	74.1
No.6	火山灰土 D (下層土)	10	0.009	84.5
No.7	火山灰土 D (下層土)	15	0.006	89.7
No.8	火山灰土 D (下層土)	20	0.005	91.4
No.9	火山灰土 E (下層土)	10	0.009	84.5
No.10	火山灰土 F (下層土)	10	0.012	79.3
No.11	鹿沼土	10	0.020	65.5
No.12	カオリン	10	0.039	32.8
No.13	パーミキュライト	10	0.050	13.8

酸性シュウ酸塩抽出は不溶化材料として添加混合された土壤材料に含まれるアロフェンやフェリハイドライトなどの非晶質アルミニウムや非晶質鉄が汚染土中に含まれる砒素と結合し、砒素の不溶化効果を発現していると考えられる。徳永<sup>1)</sup>は砒素により汚染された土壤からの、リン酸塩を用いた砒素の抽出除去について検討しているが、この中でも土壤中の遊離酸化鉄、遊離酸化アルミニウムと砒素の結合についてほぼ同様の考察を行なっている。

そこで添加混合処理後の砒素溶出試験の結果と添加された酸性シュウ酸塩抽出鉄、アルミニウム、鉄とアルミニウムの合計量の関係を図2、図3、図4に示した。図中の近似式は対数近似させたものであるが、この結果は相関係数で約0.9となり、酸性シュウ酸塩抽出アルミニウムと鉄の結果から砒素の溶出値を近似的に予測できることを示している。図2、図3、図4を相互に比較すると、近似式の相関係数からは顕著な差異は認められず、結果として砒素の不溶化に対して非晶質アルミニウムと鉄のいずれが有効であるかは、本報告の結果からは明らかにならない。しかし、そのいずれかまたは両方が砒素汚染土の不溶化に対して有効に作用していることは明らかであると考え。また表2に示すように、酸性シュウ酸塩抽出のアルミニウム、鉄の結果は、同じように火山灰母材の土壤であっても、遊離アルミニウム、遊離鉄の含量に大きな差異があることを示しており、本報告のように非晶質アルミニウム、非晶質鉄を含む遊離アルミニウム、遊離鉄の特性に着目した火山灰土を用いる場合には、その特性につき予め評価を行なう必要があることも示している。

以上より天然物である火山灰土を不溶化材料として用いた砒素汚染土の不溶化処理が有効であり、その効果は酸性シュウ酸塩により抽出される非晶質アルミニウムまたは鉄に起因するものと考えられる。また火山灰土を砒素不溶化の処理材料として用いる場合には、酸性シュウ酸塩抽出のアルミニウムまたは鉄の結果を用いて、不溶化材料としての有効性について予め評価することができる可能性が示唆されるものと考え。



## 6. まとめ

火山灰土を中心とした土壌材料を砒素汚染土壌に添加混合し砒素汚染土壌の不溶化処理を行なった。その結果、火山灰土は砒素不溶化に対して有効な材料であることが示された。しかし天然物である火山灰土はその特性に大きな差異があるが、砒素不溶化の効果が不溶化材料として用いた火山灰土中に多量に存在する非晶質アルミニウムまたは鉄に起因するものであると考えた場合、酸性シュウ酸塩抽出のアルミニウムまたは鉄の結果を用いて有効にその不溶化に対する能力を予め評価することが可能であることが示された。

## 7. 今後の課題

本報告の結果は酸性シュウ酸塩抽出のアルミニウム、鉄の結果を用いて、砒素不溶化材料として用いる火山灰土の能力について予め評価できることを示唆しているが、本報告の結果からのみでは砒素の溶出値を予測する関係式を算出することは困難である。今後、不溶化材料として用いる土壌の有機無機複合体を形成しているアルミニウム、鉄の量、またアルミニウムの砒素吸着の阻害因子となるであろうリン酸イオンとの関係、さらに粒径組成や pH などの一般的理化学的性質も含めた特性の複合的解析が必要であると思われる。

また本報告については、砒素の溶出値と添加した酸性シュウ酸塩抽出アルミニウム、鉄量との近似は対数回帰させ行なったが、この点についても対数近似が最適なのかどうか吸着理論的考察やより多くの測定事例を付加することにより行なう必要があると考えている。

## 8. 参考文献

- 1) 徳永修三：砒素による土壌汚染及びその浄化，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会第9回講演集,pp8-11,2003
- 2) 日本化学会編：土の化学-季刊化学総説 No.4-,学会出版センター,1989
- 3) 環境法令研究会編集：環境六法,中央法規出版,2004
- 4) J.B.Dixon, S.B.Weed (Edi.) : Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America,pp379-427,1989
- 5) 土壌環境分析法編集委員会編：土壌環境分析法,博友社,pp291-294,1997
- 6) 藤沢 徹：関東地方における火山灰土壌の分布とその二三の特徴,火山灰と土壌-黒部隆教授退官記念論文集-,博友社,pp245-251,1983
- 7) 鈴木毅彦：栃木県那須野原に分布する後期更新世テフラ-日光,赤城火山起源のテフラと広域テフラ-,第四紀露頭集-日本のテフラ,日本第四紀学会,pp169,1996