

S 5 - 1 0 重金属不溶化処理土壌の pH 安定性の相対的評価方法について

—硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法—

○王 寧 笹木 弘 加瀬和夫 片岡昌裕 佐藤宏士
(社) 土壌環境センター・技術標準検討部会 不溶化ワーキンググループ

1. はじめに

重金属等の不溶化処理は、重金属等に汚染された土壌に適用される化学的な措置の一つであり、土壌汚染対策法が施行された平成15年以降、第二溶出量基準に適合した土壌は、不溶化処理によって土壌溶出量基準に適合すれば、地下水の水質測定等の管理を行うことで埋め戻しが可能となった。

不溶化処理技術には、経済性に優れていること、敷地外へ汚染土を運搬する必要がなく移動時の汚染拡散リスクがすくないこと、さらに対策にかけるエネルギーが少ないなどの利点がある。しかしながら、不溶化処理した土壌を埋め戻す措置は、汚染物質の「除去」という条件を満たしていないために、それを実施しても「指定区域」の指定は解除されることがないことや土地所有者等の長期安定性に対する不安などにより、その普及は進んでいない。そのため、汚染土壌はそのままセメント工場へ運搬されたり、管理型産業廃棄物処分場に搬出されたりして、セメントの需要と供給のアンバランス、あるいは埋め立て処分場の逼迫などの問題の要因の一つとなっているのが現状である。

こうした背景から、不溶化処理技術の普及を図るには、不溶化処理した土壌から汚染物質が除去されていなくても、不溶化効果が長期的に安定である（汚染物質の再溶出のおそれがない）とみなすことができることが重要であり、そのためには、不溶化処理土壌の安定性についての判断手法の確立が必要であると考えられた。

不溶化処理の安定性については、環境省監修の「土壌汚染対策法に基づく調査および措置の技術的手法の解説」¹⁾の中においても検討されており、不溶化処理した土壌を埋め戻す場合は、pH や酸化還元電位の変化、微生物の影響などによって特定有害物質が再溶出してくるおそれがあり、なかでも pH の変化は、酸性雨あるいは地下のコンクリート打設などによって起こることが予想されるので、特に注意する必要がある。不溶化処理土壌の安定性については、こうした不溶化処理土壌がおかれる環境を考慮して検討する必要があるとされている。

そこで、土壌環境センターの第2号技術標準として、「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 —硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法—」（以後、溶出試験法と呼ぶ）を制定した本溶出試験標準の制定趣旨、適用範囲および試験やその結果の活用と留意点を報告する。

2. 溶出試験法の制定目的、対象物質と適応範囲

(1) 制定目的

本溶出試験法を標準化し制定する目的は、次の3点である。①重金属等の不溶化処理技術のさらなる向上を図り、普及を促進する。②具体的には、重金属等の溶出に大きな影響を及ぼすと考えられる pH についてその影響度合いを評価する試験法を提供する。③不溶化処理に用いる不溶化剤（固化材、薬剤等）の選定および不溶化処理土壌の埋め戻し施工・管理に役立つ品質にかかわる情報が容易に入手できるようにすること。

上記目的から処理後の土壌の安定性の評価方法検討の一環として、まず最も重要な因子のひとつと考えられる pH 変化、（不溶化処理土壌が酸あるいはアルカリに曝された場合）に対する安定性を評価する方法を検討した。

(2) 適応範囲

本溶出試験法は、重金属等の汚染土壌を試験対象とする不溶化処理技術の検討およびその室内試験に適応

Leaching Test for Heavy Metals - Immobilized Soil Using Acid or Alkaline Solution
Ning WANG, Hiroshi SASAKI, Kazuo KASE, Masahiro KATAOKA, Hiroshi SATO
(Geo- Environmental Protection Center)

連絡先： 〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-2 (社) 土壌環境センター・重金属不溶化検討部会
Tel 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954

するもので、次の4種類のもは適用範囲外とした。①自然地盤の土壌および建設発生土、②不溶化処理を含む措置を施す前の汚染土壌、③汚染土壌において、不溶化処理以外の措置（例えば加熱処理、洗浄処理等）を施した土壌、④廃棄物が混入していることにより全体が廃棄物であると判断されるもの、⑤溶融スラグ等、廃棄物の処理・無害化物。ただし、現場において不溶化処理を施した土壌に適用することを妨げるものではない。

(3) 対象物質

本溶出試験の対象物質は、土壌汚染対策法に指定される第二種特定有害物質9物質（カドミウム、六価クロム、シアン、水銀、セレン、鉛、砒素、ふっ素、ほう素）とした。

3. 法令、基準、他の試験規格等との関連について

本試験法は、不溶化処理後の土壌試料の技術的な検討を行なうために想定・設定した条件、手法であり、法令、基準、他の試験法との関連、関係はない。従って、平成15年環境省告示第18号、平成15年環境省告示第19号、土壌環境基準、土壌溶出量基準、土壌含有量基準等との整合性はなく、比較するものではない。

4. 制定経緯

本試験法に関する検討は、平成9年度の土壌中の重金属等の溶出特性に関する基礎調査により開始し、平成13～17年度に、(社)土壌環境センターが「重金属不溶化処理土壌の長期安定性に関する検討部会」(以下、不溶化部会と記す)を立ち上げ、pHに係る不溶化処理土壌の安定性を評価した^{1)～9)}。具体的には、不溶化部会の参加各社が保有する現有技術で不溶化処理した実汚染土壌試料について、平成15年環境省告示第18号溶出試験の他に、上記検討部会で仮に設定した酸添加溶出試験(I、II)とアルカリ添加溶出試験(I、II)、および、海外で実施されているいくつかの溶出試験も追加して比較検討を行った。検討の結果、技術標準とすることが適当と判断されたので、まず平成17年11月と平成18年2月の2回にわたり、「技術標準テーマ起案」について会員企業から意見(パブリックコメント)を募集した。さらに平成18年3月に溶出試験方法の運用現状および技術標準起案に関するアンケート調査を行い、技術委員会において会員企業からの意見およびアンケート調査結果をまとめた結果、会員企業からは概ね賛成意見を頂いた。また、反対意見に対しても整理・検討し極力要望を反映させることで運営委員会の承認を得て、技術標準を起案することとなった。

技術標準起案の決定を受け、技術標準化作業ワーキンググループを立ち上げ、標準化に向けた検討を重ね、試験法の適用範囲および位置付けを明確にすることで、技術標準として制定する運びとなった。

なお、技術標準の制定にあたっては、(社)土壌環境センターの技術標準制定規程に基づき、技術標準検討部会および標準化作業ワーキンググループが技術標準の原案を作成し、技術標準諮問委員会の審議を経て、(社)土壌環境センター技術委員会が制定した。原案作成にあたっては、平成18年8月より平成20年1月まで18回にわたる審議を行った。

5. 制定の根拠

(1) 不溶化処理土壌の安定性にかかわる pH 要因の決定

不溶化処理土壌から重金属等が溶出する環境条件としては、pH、酸化還元電位や微生物等のさまざまな要因があるが、平成9年度に汚染土壌中における重金属等の溶出特性を調査した結果、汚染土壌が酸性あるいはアルカリ性の条件下に置かれる場合に、より多くの金属が溶出してくるおそれがあることが示唆され¹⁰⁾、重金属等の溶出要因の中でも特にpHの変化が重要と考えられた。

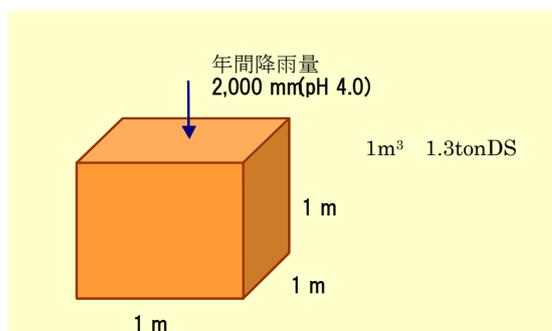
(2) 溶出試験の pH 条件としての酸およびアルカリの種類と濃度

溶出試験の条件については、文献調査では、不溶化処理土壌に対して、このような観点から行った調査検討の事例は見当たらなかったため、部会で独自に溶出試験の条件を想定することにした。まず実際の土壌が外部環境に曝される条件は一定ではないので想定は困難であるが、試験の目的から溶出量と含有量(全量分析)の間に位置する溶出条件を検討し、さらに(社)土壌環境センター会員が実施する場合でもばらつきが少なく、簡便な手法が望まれる点を考慮した。これらの点を考慮し、カラム試験や逐次溶出試験などの複雑な操作が必要な試験方法は採用せず、酸、アルカリのバッチ式溶出試験法を検討した。土壌が曝される想定条件として、酸側は酸性雨から、アルカリ側は、連続地中壁工法等のようなコンクリート構造物から、溶出するアルカリ水の影響を考え、まずいくつかの溶出条件を設定し、その条件による溶出試験法の妥当性を確認することとした。

1) 溶出試験用の溶媒中における酸量の試算例

不溶化処理土壌が酸に曝される条件として、酸性雨を想定した。一例として、図-1 に示すように、pH 4.0 の酸性雨、年間降雨量 2,000 mm とし、1 m×1 m×1 m =1 m³ の土壌（およそ 1.3 ton 乾土/m³）が例えば 100 年間、この酸性雨に曝される場合、酸の量は 7.69 mmol/kg 乾土と計算される。これに相当する酸量の溶出液（溶媒）を用いて、平成 15 年環境省告示第 18 号と同様な手順で溶出操作をする試験法を酸添加溶出試験 I とした。溶媒の酸の濃度は [H⁺]=1.54 meq/L（硫酸の場合 pH2.8）であり、土壌試料と溶媒との固液比は 1 対 10 の割合とした。

更に、500 年分に相当する酸量を添加する試験法も検討し、酸添加溶出試験 II（38.5 mmol/ kg 乾土）とした。溶出液（溶媒）の酸の量は [H⁺]=7.69 meq/L（硫酸の場合 pH 2.1）である。



DS : Dry Soil 乾土のこと。

図-1 酸性雨による酸曝露量の想定

酸の種類は、酸性雨に存在する硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンおよび塩素イオンなどを考慮して、部会では、硫酸、硝酸および塩酸を溶出液（溶媒）として使用した。

2) 溶出試験用の溶媒中におけるアルカリ量の試算例

アルカリに曝される場合に関しては、図-2 に示すように、不溶化処理土壌が埋設された地中にコンクリート構造物などが構築される場合を想定した。

地中に構造物が構築され、土壌が消石灰に接触し高アルカリに曝される場合を想定して、消石灰添加溶出試験 II とし、消石灰溶液（385 mmol/kg 乾土）を使用した。溶出試験に用いる消石灰溶液は、消石灰の溶解度を 1.75 g/L とすると、溶出液（溶媒）のアルカリの量は [OH⁻]=47.2 meq/L（pH 12.7）となる。更に構造物周辺部の土壌が弱アルカリに曝される場合を想定して、消石灰添加溶出試験 I とし、消石灰添加溶出試験 II の消石灰溶液濃度の 1/10 のもの（38.5 mmol/kg 乾土）を使用した。溶出液（溶媒）のアルカリの量は [OH⁻]=7.69 meq/L（pH 11.9）となる。

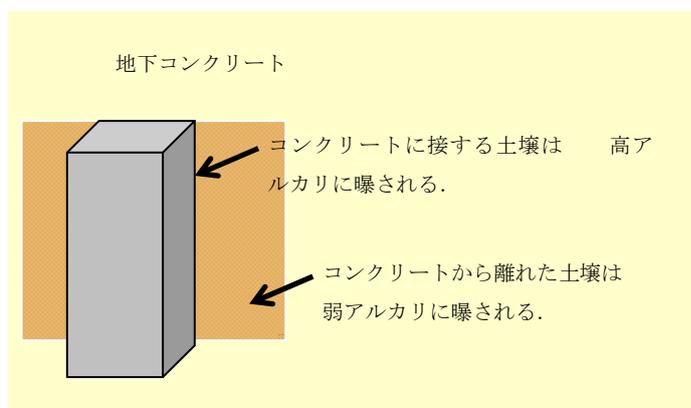


図-2 コンクリート構造物により不溶化処理土壌がアルカリに曝される場合の想定

なお、実施する試験は平成 15 年環境省告示第 18 号溶出試験、酸添加溶出試験 I・II、消石灰添加溶出試験 I・II の他に、鉛と砒素の汚染土壌については TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)¹¹⁾、

MEP (Multiple Extraction Procedure)¹²⁾、Availability Test¹³⁾の海外の溶出試験法も行うことにした。

(3) 酸およびアルカリ溶出試験法の検証結果および試験条件の決定

砒素、鉛、六価クロムおよびシアン汚染土壌の溶出試験による結果はつぎのようになる。酸およびアルカリの種類については、不溶化処理土壌の酸添加溶出試験ⅠおよびⅡの結果から、試験に用いた酸による重金属等の溶出量にほとんど差がないか、対象重金属の種類によっては、硫酸を用いた場合の溶出量がわずかに多いため、今後の溶出試験に硫酸を使用することにした。アルカリについては、コンクリートを想定した消石灰とした。各社が不溶化処理した土壌は、ほとんどのものが、平成15年環境省告示第18号溶出試験、硫酸添加溶出試験Ⅰ、消石灰添加溶出試験Ⅰでは、土壌溶出量基準を満たした。また溶出基準を超過した事例についても、不溶化処理の条件を改良すれば基準を満たすようにすることは可能と判断した。硫酸添加溶出試験Ⅱ、消石灰添加溶出試験Ⅱおよび海外の（固形の廃棄物を対象とした）溶出試験では、多くの不溶化処理土壌が土壌溶出量基準を超過した。

これらのことから、海外の溶出試験法は、通常の土壌環境の変化を越えた特殊で厳しい条件となる可能性があり、比較試験法としては、土壌の環境変化に近い硫酸添加溶出試験Ⅰおよび消石灰添加溶出試験Ⅰが適当と判断された。

以上の結果から、不溶化処理土壌の酸性あるいはアルカリ性の条件に関する安定性の評価方法として、硫酸を添加する硫酸添加溶出試験Ⅰおよび消石灰を添加する消石灰添加溶出試験Ⅰは適当と判断された。

図-1に、土壌環境センター会員が実際に不溶化処理した土壌について、今回の溶出試験法の提案前後に実施した調査結果を示す。溶出試験提案前は、いくつかの不溶化処理土壌が溶出量基準を超えているのに対し、溶出試験提案後はほとんどの不溶化処理土壌が土壌溶出量基準に適合し¹⁴⁾、各社の不溶化処理技術は改善されていることが示唆された。

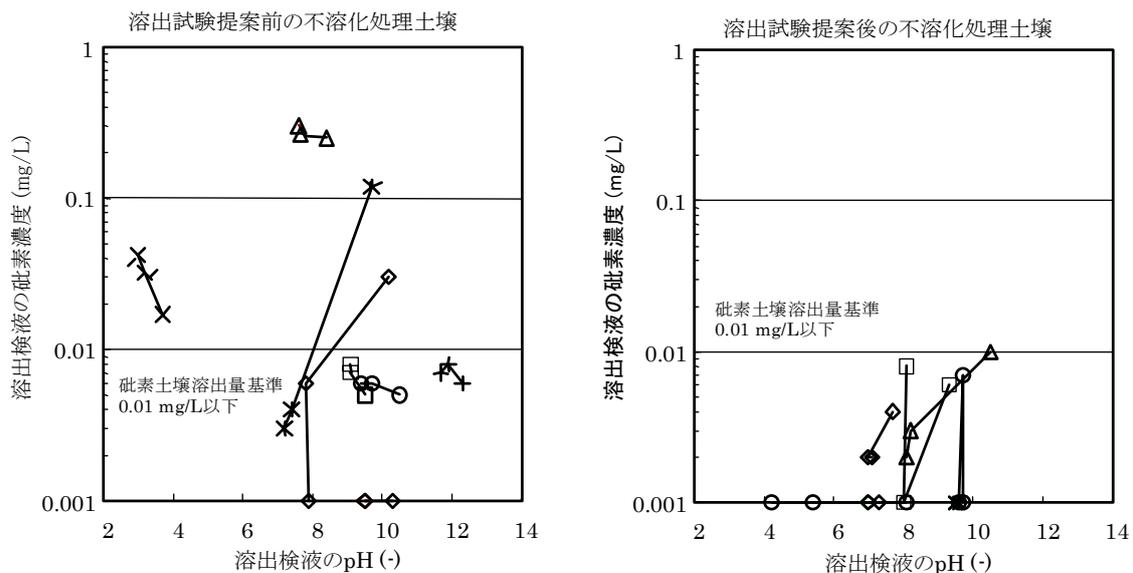


図-1 溶出試験提案前後の砒素不溶化処理土壌の溶出試験結果¹⁴⁾

(線で結ばれている3点が1試料で、3点は左から順に硫酸添加溶出試験Ⅰ、平成15年環境省告示第18号溶出試験とアルカリ溶出試験Ⅰを意味する。)

6. 硫酸添加溶出試験法と消石灰添加溶出試験法の手順

硫酸添加溶出試験法と消石灰添加溶出試験法の手順を、図-2に示す。

7. まとめ

本溶出試験法は、不溶化処理土壌のある一定期間（例えば100年間）の安定性を評価するものでも保証するものでもない。しかしながら、本溶出試験法で重金属等が溶出しない技術であれば、安定した不溶化処理効果が期待できることは容易に推察できる。また、埋め戻した不溶化処理土壌は、多少の酸あるいはアルカリに曝されたとしても、重金属等の再溶出を起こすおそれが少ないと評価することはできる。



図一2 硫酸添加溶出試験法と消石灰添加溶出試験法の手順

8. 参考文献

- 1) (社) 土壤環境センター (2003. 3). 平成 13～14 年度自主事業報告書、重金属不溶化処理土壌の長期安定性に関する検討部会報告書、J02-02-01.
- 2) (社) 土壤環境センター (2004. 3). 平成 15 年度自主事業報告書、重金属不溶化処理土壌の長期安定性に関する検討部会報告書、J03-02-01.
- 3) (社) 土壤環境センター (2006. 3). 平成 17 年度自主事業報告書、重金属不溶化処理土壌の長期安定性に関する検討部会報告書、J05-04-01.
- 4) 橋本正憲、王寧(2003. 6). 重金属等不溶化処理土壌の安定性を考慮した溶出試験法の検討、第 9 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
- 5) 橋本正憲 (2003. 11). “部会報告「重金属不溶化処理土壌の溶出試験法の提案」”、土壤環境ニュース 31.
- 6) 橋本正憲、王寧 (2004. 7). 重金属不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の評価、第 10 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
- 7) 橋本正憲(2004. 11). 重金属不溶化処理土壌の長期安定性について、土壤環境センター技術ニュース 9.
- 8) 橋本正憲、王寧 (2004. 12). 地盤環境汚染のリスク評価、地盤環境汚染のリスク評価講習会. 社団法人地盤工学会主催.
- 9) 王 寧 (2005. 6). 硫酸および消石灰添加溶出試験法による重金属不溶化処理土壌の安定性の評価、第 11 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
- 10) (社) 土壤環境センター (1998. 3). 平成 9 年度環境庁委託業務報告書、重金属の溶出特性に関する基礎調査.
- 11) U. S. Environmental Protection Agency (1992) : Code of Federal Regulations 40, Part 261.
- 12) U. S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D. C. (1992) : Test Method for Evaluating Solid Wastes - Physical/Chemical Methods. Publication No. SW-846, Multiple Extraction Procedure, Method 1320.
- 13) NEN7341 (1993) : Determination of the Availability for Leaching from Granular and Monolithic Construction Materials and Waste Materials.
- 14) 橋本正憲. 「環境技術」36(3) (2007).