

自然由来重金属等含有土の大気曝露期間と不溶化効果の関係

早稲田大学 学生会員 ○江原 佳奈
 早稲田大学 国際会員 小峯 秀雄
 日本国土開発株式会社 正会員 井上 陽介
 日本国土開発株式会社 正会員 多賀 都

1. はじめに

土壌の汚染に係る環境基準を超過した自然由来重金属等含有土が掘削された場合、汚染土として処理、または溶出抑制等の対策を講じる必要がある。しかしながら、対策を講じることによる工事の遅延やコストの増加が問題となっており、さらに、これまでの過剰な対策によるコストの増加も問題視されている¹⁾。そこで本研究では、カルシウムを含有する自然由来重金属等含有土の仮置き時を想定し、カルシウムと大気が反応することにより難水溶性の CaCO_3 が生成されると予想した。そしてこの生成物が不溶化剤の効果を有し、自然由来の重金属等の溶出が抑制できると考えた。本研究では、まず現地発生土の室内大気曝露を実験的に行い、環境庁告示 46 号溶出試験²⁾に準じた溶出試験、炭酸塩含有量試験³⁾および走査型電子顕微鏡による粒子表面の観察を行うことにより、現地発生土において CaCO_3 が生成し得るかを調査する。

2. 使用した試料

表 1 に、使用した試料の初期含水比、実験時の粒径、蛍光 X 線分析による試料中の含有元素の質量割合を示す。本研究で使用した試料は、現地発生土の泥岩である。試料は破砕機を用いて粉碎し、0.425 mm の目の篩を通過したものを使用した。表中の蛍光 X 線分析結果は、含有量が多い元素の上位 7 個を順に記した。

表 1 使用した試料の基本特性

初期 含水比 %	粒径 mm	蛍光 X 線分析 (FP 法) による 試料中元素の質量割合 wt%						
		Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	S
7.59	0.425	60.2	10.6	12.7	5.01	5.37	1.61	1.48

3. 大気曝露実験方法の概要

図 1 に大気曝露実験の様子を示す。本研究で行った大気曝露実験では、曝露期間を 0 日間 (大気曝露なし)、7 日間、14 日間の 3 条件に設定した。それぞれをケース 1～3 とする。なお、1 ケースに付き同じ条件の試料を 3 個作製して大気曝露させた。試料は初期含水比のまま、所定の期間中室内大気曝露を行い、環境庁告示 46 号溶出試験に準じて Ca^{2+} 溶出量を測定した。

4. 炭酸塩含有量試験の概要

図 2、図 3 はそれぞれ炭酸塩含有量試験のフロー図と試験装置である。

キャリブレーションによる検量線の作成では、既知量の CaCO_3 粉末 0.02 g が入ったポリプロピレン製容器を 3 mol/L の塩酸 20 ml が入ったアクリル反応容器に浮かべて密閉し、ポリプロピレン製容器を倒して CaCO_3 粉末と塩酸を反応させた。その後、 CaCO_3 粉末の量を 0.04, 0.08... と増やしていき得られた検量線が式(1)である。

$$Y=657.44X \cdots \cdots (1)$$

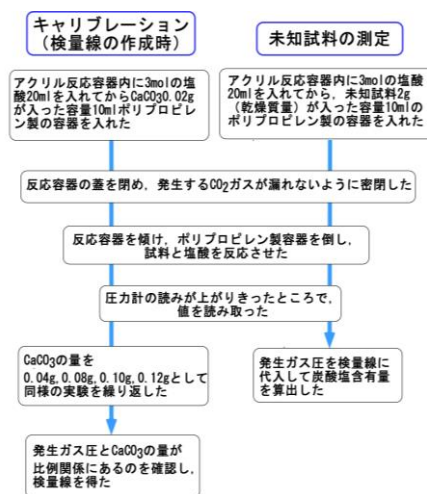


図 2 炭酸塩含有量試験の手順

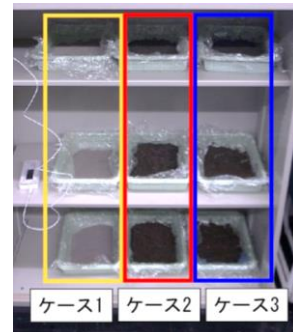


図 1 大気曝露実験の様子



図 3 炭酸塩含有量試験装置

キーワード 自然由来の重金属等 不溶化 室内大気曝露 カルシウム 二酸化炭素

連絡先 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学術院 社会環境工学科 TEL 03-5286-2940

ここで、X：炭酸カルシウム含有量 (g)，Y：二酸化炭素ガス圧 (kPa)である。

検量線作成後、大気曝露後の試料 0.2 g を同様に塩酸と反応させて、式(1)を用いて炭酸カルシウム含有量を算出した。

5. 大気曝露期間と Ca^{2+} 溶出量・炭酸塩含有量の関係

表 2 にケースごとの Ca^{2+} 溶出量の平均値および溶出溶液の pH の平均値を示す。また、図 4 に本研究で得られた結果の考察における模式図を示す。表 2 より、ケース 1～3 と大気曝露期間が長くなるに伴い、 Ca^{2+} 溶出量が低減し、溶出溶液の pH と炭酸塩含有量が増加していることがわかる。本来、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が CO_2 と反応して CaCO_3 が生成される場合、pH は低下する。表 2 より曝露期間が長くなるに伴い大気曝露後の含水比が低下していることから、pH 増加の原因の 1 つとして間隙水等の蒸発量の増加が考えられる。一方、 CaCO_3 は高温であるほど溶解しにくい⁴⁾、室温での溶出試験では溶解している可能性がある。したがって、 CaCO_3 の溶解による pH の増加も考えられる。

曝露期間が長くなるに伴う Ca^{2+} 溶出量の低減と炭酸塩含有量の増加は、難水溶性 CaCO_3 の生成に伴う Ca^{2+} の減少、 CaCO_3 生成による炭酸塩含有量の増加であると考えられる。また、大気に接触する時間が長い 14 日間の方が CaCO_3 の生成が促進していると言える。

6. 走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による Ca 分布の観察

炭酸塩の含有が認められたケース 2, 3 において、走査型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) を用いて Ca の分布を観察した。図 5, 6 にそれぞれ 7 日間, 14 日間曝露後の試料の SEM-EDX 画像を示す。図 5, 6 より、粒子表面上を覆うように Ca が分布していることから、図 4 のように CaCO_3 が生成されている可能性がある。また図 6 の方が Ca の分布量が多くなっており、14 日間大気曝露の方が CaCO_3 の生成量が多かったと考えられる。一方で、分布量の違いが大きいことから、 CaCO_3 だけでなく Ca 化合物が生成している可能性がある。

7. 結論

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1)大気曝露期間が長くなるに伴い、 Ca^{2+} 溶出量が低減し、炭酸塩含有量・pH が増加した。これは難水溶性 CaCO_3 が生成したことによるものだと考えられ、pH の増加は水分の蒸発等によるものと考えられる。
- (2)大気曝露後の試料には粒子表面を覆うように Ca が分布していた。したがって、粒子表面に CaCO_3 が生成している可能性がある。一方で、7 日間と 14 日間の試料の Ca 分布量の違いが大きいことから、Ca 化合物が存在すると考えられる。

参考文献 1) 自然由来ワールド・カフェ参画者一同:第 1 回自然由来を考えるワールド・カフェ報告,2014.2)環境省:土壌の汚染に係る環境基準について 土壌環境基準付表,環境省 HP.3)福江正治,加藤義久,中村隆昭,森山登:土の炭酸塩含有量の測定方法と結果の解釈(粘土の物理・化学),土と基礎,Vol.49,No.2,pp.9-12,2001.4)山本大輔,植木決,高橋知行:解放循環冷却水系におけるスケール防止技術,金属表面技術,Vol.29,No.5,pp231-236,1978.

表 2 大気曝露後の実験結果

ケース	曝露期間	Ca^{2+} 溶出量 mg/L	溶出溶液の pH	炭酸塩含有量 g/g	大気曝露後の 含水比 %
1	なし	3.12	8.40	測定なし	測定なし
2	7 日	2.25	8.52	1.17×10^{-2}	0.764
3	14 日	0.696	9.11	7.47×10^{-2}	0.656

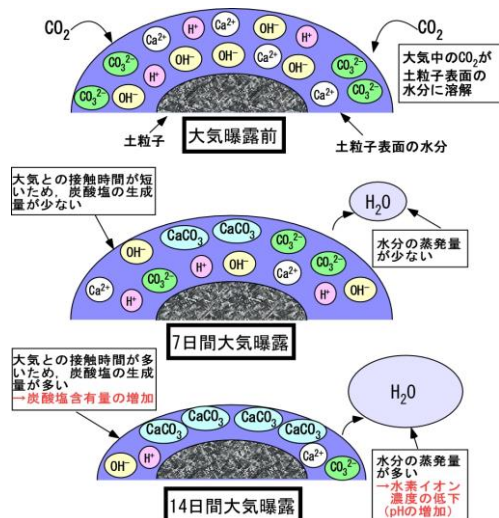


図 4 結果の考察の模式図

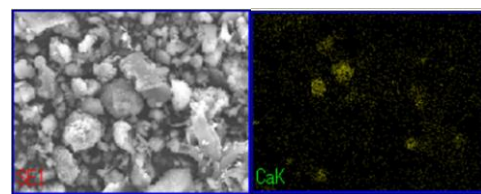


図 5 7 日間大気曝露後の試料の
1500 倍画像 (右図: Ca 分布図)

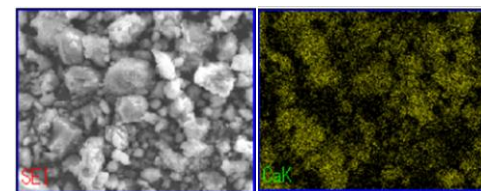


図 6 14 日間大気曝露後の試料の
1500 倍画像 (右図: Ca 分布図)