

有機酸を用いた重金属汚染土壌浄化の基礎研究

北九州市立大学 正会員 ○立元陽子
北九州市立大学 フェロー 伊藤 洋

1. はじめに

現在、日本における汚染土壌の大半は重金属によるものであり、その対策として掘削除去・場外処理が多いが高コスト、最終処分先の確保や運搬に伴う騒音等の周辺環境影響などの課題が残されている。本論では、掘削除去によらない重金属汚染土壌の処理方法として、著者らは有機酸を用いる洗浄方法を提案している¹⁾。これは、土壌吸着している重金属を、pHを低下させ酸性条件下で溶出成分を分離・溶出させるものである。

本研究では、有機酸を用いた重金属汚染土壌の浄化を逐次抽出法を用いて対象とする重金属存在形態と溶出成分、酸浸漬時間、酸洗浄回数に着目して室内実験を行い、これらの基礎的性質を明らかとすることを目的とした。

2. 汚染土壌試料の性状

2.1 基本量

汚染土壌試料は、実汚染土壌と人工汚染土壌の2種類を用いた。ここで、実汚染土壌を汚染土壌A、人工汚染土壌を汚染土壌Bとする。汚染土壌A、B、標準砂の基本量を表1に示す。

表1 汚染土壌、標準砂の基本量

基本量	空隙率n(%)	体積含水率θ(%)	透水係数k(cm/s)
汚染土壌A	35.4	1.97	9.6×10^{-5}
汚染土壌B	37.5	0.06	1.9×10^{-4}
標準砂	46.1	0.05	1.4×10^{-4}

2.2 溶出試験

汚染土壌A、B、標準砂は、環境庁告示第18号「土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件」に従って試験を行い、重金属の溶出量の測定はICP-MSを用いた。溶出試験の結果を表2に示す。汚染土壌A、Bいずれも溶出量はAsのみが指定基準値(0.01mg/L)を超えている。なお、含有量はすべて基準値を下回っている。

表2 汚染土壌、標準砂の溶出試験(単位:mg/L)

物質名等	As	Se	Cd	Pb	pH
汚染土壌A	0.14	0.00084	N.D	0.001	10.3
汚染土壌B	0.055	0.00066	0.00018	0.00096	4.6
標準砂	0.00054	N.D	N.D	0.00042	6.1

2.3 逐次抽出法

逐次抽出法による抽出成分は水溶性、中和、酸可溶性、還元性、酸化性、残渣に分類できるが、通常環境下での最大可能溶出成分は酸可溶性画分の一部までとされている²⁾。ここでは、Asの存在形態をある程度把握し、溶出成分の効率的浄化の基礎データとすることを目的に分画試験を実施した。試験の概要は、以下の通りである。

- ① 試料土壌 10g に精製水 400ml 加えて 16 時間振とう、遠心分離・ろ過、得られたろ液を水溶性画分とした。
- ② ①で得られた残渣に精製水 300ml 加えて 1M 酢酸で中和し、遠心分離・ろ過、得られたろ液を中和画分とした。
- ③ ②で得られた残渣に 0.11M 酢酸 400ml 加えて 6 時間振とうした。その後、遠心分離・濾過を行い、得られたろ液を酸可溶性画分とした。

表3 逐次抽出法試験結果

試料	画分	pH(-)	As (mg/kg)
汚染土壌A	水溶性画分	10.1	2.28
	中性画分	7.71	0.51
	酸可溶性画分	3.26	2.27
	合計	-	5.06
汚染土壌B	水溶性画分	4.54	1.36
	中性画分	6.57	2.90
	酸可溶性画分	2.85	2.65
	合計	-	6.91

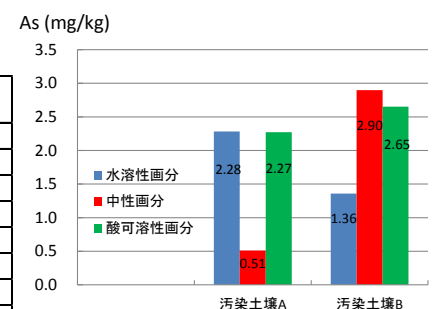


図1 As 分画の結果

表3および図1は、測定結果を示したものである。これらを見てみると、汚染土壌Aは酸可溶性画分と水溶性画分が多く、中性画分は少ない傾向にある。汚染土壌Bは酸可溶性画分と中性画分多い傾向であった。また、逐次抽出後の土壌の溶出試験からは、汚染土壌A,BいずれもAsの溶出量は環境基準値以下となった。溶出試験での主な抽出成分は、水溶性画分と中性画分と推定されるが、特に汚染土壌Bでは中性画分、酸可溶性画分の比率が67%と高く、pH2.8~3.5レベルのpH範囲の浄化を行うことで溶出基準値以下までのAsの除去が可能であることが示唆された。

3. 実験方法

本研究では、上述の汚染土壌A(As溶出量 0.14 mg/L, pH 10.3)、汚染土壌B(0.055 mg/L, pH 4.6)を用い、バッチ試験により酸選択を行い、つぎに簡易カラム(ブフナー漏斗)を用いて酸浸漬時間・回数による洗浄効果評価を行った。

3.1 バッチ試験による有機酸の選定

土壌からの重金属に有用な有機酸としてクエン酸と酢酸をすでに選定しているが¹⁾、ここでは酸の種類を1種類に選定するため、バッチ試験による溶出試験を行った。500mlのポリ瓶に実汚染土壌を約50g、1%酢酸(pH 2.8)、1%クエン酸(pH 2.3)を150mL加え、振とう後(12h, 60回転)、上澄み液を取り、残りの土壌に超純水150mLを加え中和を行った。中和後、残りの土壌を1日風乾させ、溶出試験を行った。

3.2 浸漬時間と洗浄回数の検討(簡易カラム試験)

有機酸洗浄における洗浄効果と酸浸漬時間・酸洗浄回数との関係を検討するため、ブフナー漏斗(図2参照)を用いた簡易カラム試験を行った。実験ケースを表4に示す。実験方法は、ブフナー漏斗(φ=9.0cm)内に下から標準砂1cm、汚染土壌1cmを順で下から詰め(図1参照)、ブフナー漏斗下部から汚染土壌が完全に浸漬するまで酸を注入した。

一定時間浸漬(表4参照)した後、酸を下部より排水する。その後、超純水を用いて中和を行った。中和の目安は、汚染土壌AはpH 6.8~7.2(中性)になるまでとし、汚染土壌Bは元々pHが小さく中性レベルにすることが困難であることから土壌体積の3倍程度とした。中和後は、シャーレに移して一日風乾させた。その後、溶出試験を行った。

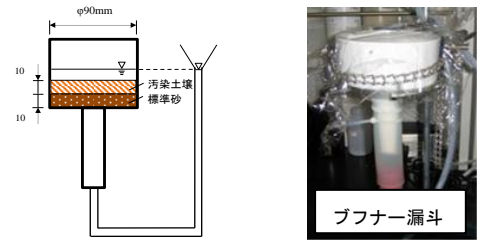


図2 ブフナー漏斗によるカラム試験図

表4 実験ケース

汚染土壌	汚染土壌A (As=0.14mg/L)				汚染土壌B (As=0.055mg/L)			
	5回				10回			
浸漬回数	20min	1h	2h	24h	20min	1h	2h	24h
ケース名	5-0.3	5-1	5-2	5-24	10-0.3	10-1	10-2	10-24

4. 実験結果

4.1 バッチ試験による有機酸の選定

汚染土壌でのAs溶出量0.14mg/Lに対して1%クエン酸浄化後は0.018mg/L(87%減)、1%酢酸の場合は0.016mg/L(89%減)となり両者に有意な差は見られなかった。そこでコスト面を考え、酢酸を選択した。

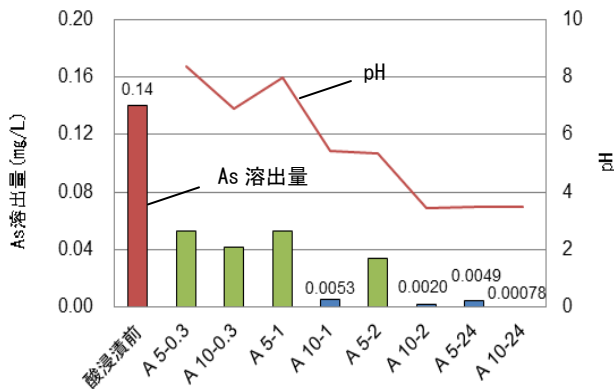
4.2 浸漬時間と洗浄回数の検討(簡易カラム試験)

図3、4は、浸漬時間と洗浄回数とAsの溶出量の関係を示したものである。

まず、図3は、汚染土壌Aを用いた場合の結果であり、酸浸漬前(汚染土壌)では環境基準値0.01mg/Lの約14倍の値からいずれのケースもAs溶出量は大きく低下していることが分かる。As溶出量の最大低減率は、A 10-24(10回、24時間)の場合で99.4%となった。この中で環境基準値を下回っているケースで最も短時間となっているのは1h・10回浸漬であった。溶出試験時のpH変化をみると浸漬時間・回数が増加するとpHも酸性に傾いており、最終的にはpH=3.5となっている。酢酸によりpHが低下し、Asの溶出が促進されたことが確認できる。

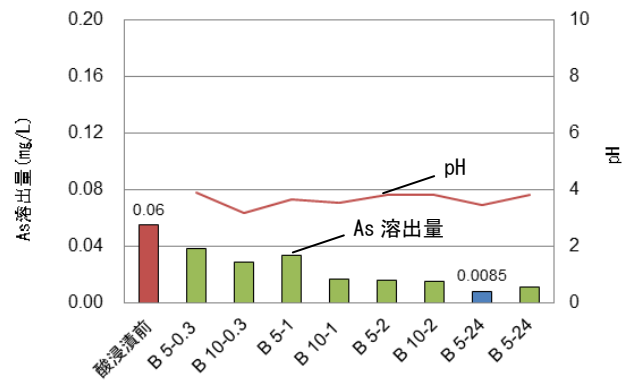
つぎに、図4は汚染土壌Bの場合であり、同様に全体的にAs溶出量は低下しているが、初期(汚染土壌)のAs溶出量が0.06mg/Lと比較的小さいことや初期のpHも4程度と小さいこともあって環境基準値を下回っているケースは24h・5回浸漬(85.8%減)となった。また、2h以上の浸漬では洗浄回数による影響は小さいことが認められた。

これらの結果から、中性の汚染土壌においては有機酸によりpHが大きく低下し、Asの溶出が促進され、中和処理によってその溶出値は大きく低減することが示唆された。一方、汚染土壌が酸性に近いとpHは明確には低下しないこともあり、浄化には浸漬時間・回数を要することが示唆された。



※A 5-1: 汚染土壌A, 5回, 1時間浸漬

図3 汚染土壌AにおけるAs溶出量と浸漬時間・洗浄回数の関係



※B 5-1: 汚染土壌B, 5回, 1時間浸漬

図4 汚染土壌BにおけるAs溶出量と浸漬時間・洗浄回数の関係

以上、本研究では、有機酸による浄化効果が確認でき、また浸漬時間・回数にもAs溶出量が依存することが認められた。なお、本研究の分析に当っては、山田百合子研究員(北九州市立大学)の助力を得た。

参考文献

- 1) 立元陽子・伊藤洋: 有機酸を用いた重金属汚染土壌浄化の効率化, 第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会集, pp.284~287, 2012.
- 2) 貫上佳則ほか: 改良BCR逐次抽出法による汚染土壌中の重金属の形態と溶出特性の評価, 土木学会論文集G, Vol.64(4), pp.304-313, 2008.