

酸化マグネシウム系材料による不溶化処理 重金属等汚染土壤に適用可能な安定性の高いリスク低減措置

Solidification / Stabilization Treatment with MgO-based Material for the Heavy Metal Contaminated Soil (Environmental Risk Reduction Technique with Long-term Stability of the Insolubilization Soil)

大山 将*¹
Syuu Ooyama

要旨

重金属等に汚染された土壤の不溶化処理は、土壤汚染対策法において、地下水を經由した摂取によるリスクに対する措置方法の一つとされており、汚染物質の地下水への溶出を防止することで摂取経路を遮断することができる。また、第二溶出量基準を超過した高濃度の汚染土壤に対しては、第二溶出量基準に適合させるための前処理として不溶化処理が適用可能である。

本報告では、酸化マグネシウム系材料（マグネシウム系固化材）を用いて実施した室内試験結果例を示し、重金属等に対する不溶化効果について述べる。また、実際にマグネシウム系固化材を用いてふっ素汚染土壤を固化・不溶化処理した事例における不溶化処理土の安定性を調査した結果について紹介する。

キーワード：酸化マグネシウム (MgO) 不溶化処理 重金属等汚染土壤 安定性 リスク低減措置

1. はじめに

重金属等に汚染された土壤の不溶化処理は、平成 22 年 4 月に改正施行された土壤汚染対策法においても、引き続き、地下水を經由した摂取によるリスクに対する措置方法の一つとされており、汚染物質の地下水への溶出を防止することで摂取経路を遮断することができる。また、第二溶出量基準を超過した高濃度の汚染土壤に対して封じ込め措置を適用する場合や、許可を受けた埋立処理施設に搬出する場合は、現場や浄化等処理施設において、第二溶出量基準に適合させるための前処理として不溶化処理が適用可能である。

不溶化処理は処理前後で汚染物質の含有量（絶対量）が変化することはないが、物理・化学的に汚染物質の溶出を抑制することが可能であり、条件によっては比較的簡便かつ低コストで、大量の処理が短期間で可能である¹⁾。

筆者らは土壤汚染対策法施行以前から、重金属等汚染土壤に対して、固化材を用いた不溶化処理（固化・不溶化処理）をリスク低減措置の一つとして位置付けて検討を重ねてきた。その過程で、所定の品質に調製した酸化マグネシウム (MgO) を主成分とする材料（酸化マグネシウム系材料）が重金属等汚染物質全般に対して高い不溶化効果を発揮することを見出し²⁾、土壤を固化する性質も合わせ持つことも踏まえ、「マグネシウム系固化材」と称して、その不溶化効果や長期溶出挙動について高炉セメント B 種と比較した

がら観察^{3) 4)}するとともに、実際のサイトに適用を進めてきた。

本報告では、マグネシウム系固化材（酸化マグネシウム系材料）を用いて実施した室内試験結果例を示し、重金属等に対する不溶化効果について述べる。また、実際にマグネシウム系固化材を用いて汚染土壤を固化・不溶化処理した事例における不溶化処理土の安定性を調査した結果について紹介する。

なお、本報告は日本工業出版(株)発行「環境浄化技術 2010.9 Vol.9 No.9」(pp. 23-27)掲載の同名論文をもとに作成したものである。

2. マグネシウム系固化材の特徴

マグネシウム系固化材（写真 1）は酸化マグネシウム (MgO) を主成分としており、低アルカリでセメントなどに微量に含まれる六価クロム等の重金属を含まない。また、土壤に添加すると、長期間にわたって、石灰類に見られるポズラン反応と同様の作用が起り、低アルカリ域で耐久性のある硬化物が生成され固化する。さらに、重金属等により汚染された土壤全般に対して優れた不溶化効果を発揮することを特徴としている。

マグネシウム系固化材は原位置もしくはプラントで汚染土壤に粉体もしくはスラリー状で添加して混合する。施工機械は土質安定処理・地盤改良分野で通常使用するもので

*1 東京本店 土木技術部



写真1 マグネシウム系固化材

対応可能であり、汎用性が高い。また、必要に応じて他の薬剤を助剤として事前混合することも可能であり、対象汚染物質、濃度、複合汚染の状況等に応じて使い分けている。

なお、固化・不溶化処理は、一般的には汚染土壤にセメント等の固化材を混合して強度をもつ固化体に改質して水密性を向上させ、生成した水和物により汚染物質を物理的に封じ込めること（移動性・溶出性の縮小）とされるが、水和生成物の吸着作用（吸着固定）や、アルカリ雰囲気における水酸化物生成・沈殿や共沈、難溶性塩生成など（溶解度の減少）の物理・化学的効果との相乗効果により汚染物質を固定化・不溶化するものと考えられる⁵⁾。マグネシウム系固化材についても、上記と同様の作用により不溶化効果を発揮しているものと考えている。

3. 室内試験結果

マグネシウム系固化材は、従来のセメント系の固化材では不溶化効果を得るのが困難であったふっ素、六価クロムあるいはシアンなどによる汚染土壤や、鉛を含む複合汚染土壤に対して優れた効果を発揮することを確認している。

表1にマグネシウム系固化材および比較として高炉セメ

ントB種を用いて実施した室内試験事例を示す。水銀汚染土壤（試験4）を除き、いずれも実際の汚染土壤を用いて実施したものである。なお、表中に示した汚染物質の溶出量は平成3年環境庁告示第46号（平成15年環境省告示第18号と同じ）に、含有量は底質調査方法（昭和63年環水環第127号）に従って測定したものである。

試験1では、工場跡地より採取した鉛・ヒ素・セレン複合汚染土壤を対象とした。高炉セメントB種を添加したケースでは、添加量の増加とともにヒ素・セレンについては溶出量が低下するが、鉛の溶出量が増加する結果であった。鉛は両性金属で高アルカリ雰囲気で溶出しやすくなる傾向があるが、セメント添加量の増加に伴い土壤pHも上昇し、鉛が溶出しやすくなったものと考えられる。一方、マグネシウム系固化材を添加したケースでは、全ての汚染物質の溶出量は土壤溶出量基準未満であった。

試験2では、工場跡地より採取したシアン汚染土壤に対して試験を行った。高炉セメントB種を添加したケースでは、溶出量は低下したが処理目標を満足出来なかった。マグネシウム系固化材を添加したケースでは、処理目標を満足し、高い不溶化効果が確認された。

試験3では、売却予定地より採取したふっ素汚染土壤に対して試験を行った。高炉セメントB種、マグネシウム系固化材ともにふっ素の溶出量は土壤溶出量基準未満まで低下したが、溶出量を比較すると、マグネシウム系固化材の方が大幅に低下していることが確認された。

試験4では、清浄な土壤に水銀化合物を添加して模擬汚染土壤を作成して試験を行った。水銀に係る土壤溶出量基準は0.0005mg/Lと極めて低い値が設定されており、水銀汚染土壤の不溶化処理目標を0.0005mg/L以下とした場合、高い不溶化効果が求められる。高炉セメントB種を添加したケースでは、一定の不溶化効果は確認できたが、処理目標を満足できなかった。マグネシウム系固化材を添加したケースでは、助剤の前添加が必要であったが、処理目標を満足することが確認された。

表1 室内試験結果（試験1～5）

固化材	添加量 kg/m ³	試験1			試験2	試験3	試験4	試験5	
		鉛 溶出量 mg/L	ヒ素 溶出量 mg/L	セレン 溶出量 mg/L	シアン 溶出量 mg/L	ふっ素 溶出量 mg/L	水銀 溶出量 mg/L	添加量 kg/m ³	六価クロム 溶出量 mg/L
(原土壤)	—	0.009 [790]	0.25 [230]	0.041 [24.8]	3.1 [37]	2.7 [110]	0.038 [560]	—	0.29 [460]
マグネシウム系固化材	100	<0.005	<0.005	<0.005	—	<0.08	<0.0005	100 (粉体添加)	0.01
	150	<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	<0.08	—	100 (スリ-添加)	<0.01
高炉セメントB種	100	<0.005	0.011	<0.005	—	0.47	0.008	100 (粉体添加)	0.89
	150	0.017	0.007	<0.005	0.14	0.31	—	100 (スリ-添加)	0.04
[処理目標] 土壤溶出量基準		0.01	0.01	0.01	検出されないこと	0.8	0.0005	—	0.05

※原土壤の [] 内は含有量 (mg/kg)

試験5では、工場跡地より採取した六価クロム汚染土壌に対して試験を行った。高炉セメントB種を添加したケースでは、粉体混合では原土壌よりも溶出量が増加する結果であり、施工方法等によっても不溶化効果が異なることがあることを示している。スラリー添加では処理目標を満足しているが、土壌溶出量基準をわずかに下回る程度であった。マグネシウム系固化材を添加したケースでは、粉体添加・スラリー添加を問わず処理目標を満足することが確認された。



写真2 固化・不溶化処理施工状況

4. 実処理事例における不溶化処理土の安定性

4.1 実処理事例の概要^{6) 7)}

対象はふっ素汚染土壌であり、躯体構造物建設工事で遭遇したものであった。対象土量は約 12,000m³（最大深度 GL-2.4m）、事前調査結果ではふっ素溶出量は 0.81～2.7mg/L であった。

室内トリータビリティ試験で不溶化材の種類および添加量の検討を行い、マグネシウム系固化材を採用した。汚染土壌とマグネシウム系固化材の混合にはスタビライザを用いることとし、混合方法（速度・回数）については試験施工により確認した。現場添加量は実施工時の混合効率等を考慮し、割増率を加味して 40kg/m³ と設定した。

不溶化処理土の品質管理として、発注者と協議して定めた 1,000m³ に 1 回の指定頻度で分析を行い、土壌溶出量基準（0.8mg/L）に適合することが求められた。

不溶化処理工は約 1 ヶ月間で実施し、不溶化処理土のふっ素溶出量は <0.08～0.33mg/L の範囲となり、土壌溶出量基準に適合した。処理状況を写真2に示す。

4.2 不溶化処理土の安定性

(1) 施工時に採取した試料に関する検討

固化・不溶化処理施工時に品質管理用に処理ヤードから採取した不溶化処理土のうち、2 試料についてその一部を試験室に持ち帰り、試料土 A・B とした。

試料土はポリエチレン袋による密封状態で恒温室（20℃）にて保存し、処理後 28 日経過時に平成 15 年環境省告示第 18 号による溶出試験に加えて、硫酸添加溶出試験⁸⁾ および消石灰添加溶出試験⁹⁾ を実施した。硫酸・消石灰添加溶出試験は、「pH の変化」が不溶化処理土壌の安定性に影響を与える最も重要な因子の一つであるとして、不溶化処理土壌が酸性あるいはアルカリ性の水に曝された場合を想定した試験であり、平成 15 年環境省告示第 18 号溶出試験の溶媒を所定濃度の硫酸溶液もしくは消石灰溶液として、同様に溶出操作を行い検液中の濃度を測定するものである。

残りの試料は引き続き恒温室で保存し、処理後 1 年経過時および 4 年経過時に再度溶出試験を行った。結果を表 2、表 3 に示す。

表2 溶出試験結果(その1)

試験時期	事前調査時	施工管理結果		処理後28日経過時※					
				H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加	
溶出試験種別	H15環告18号	H15環告18号		F溶出量	pH	F溶出量	pH	F溶出量	pH
試料No.	F溶出量 mg/L	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH
A	0.81～2.3	0.13	10.5	0.16	9.9	0.30	9.9	0.15	10.0
B	1.6～2.0	0.15	10.4	0.26	9.6	0.12	9.5	0.23	10.1

[備考] F：ふっ素 ※採取した試料は恒温室（20℃）にてポリエチレン袋による密封状態で分析まで保存

表3 溶出試験結果(その2)

試験時期	事前調査時	処理後1年経過時※		処理後4年経過時※					
				H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加	
溶出試験種別	H15環告18号	H15環告18号		F溶出量	pH	F溶出量	pH	F溶出量	pH
試料No.	F溶出量 mg/L	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH
A	0.81～2.3	0.17	9.2	<0.08	9.4	<0.08	9.0	0.12	10.6
B	1.6～2.0	0.09	9.9	0.15	8.3	0.14	8.1	0.20	10.4

[備考] F：ふっ素 ※採取した試料は恒温室（20℃）にてポリエチレン袋による密封状態で分析まで保存

試料A・Bはふっ素溶出量がそれぞれ0.81～2.3mg/Lおよび1.6～2.0mg/Lの範囲にある汚染土壌を不溶化処理したものであり、施工管理時の溶出試験ではそれぞれ0.13mg/Lおよび0.15mg/Lまで不溶化されていた。

処理後28日経過時に実施した平成15年環境省告示第18号溶出試験ではいずれも土壌溶出量基準を満足しており、さらに硫酸・消石灰添加溶出試験では、溶出液pHが狭い範囲に集まり、溶出量の増減もあまり見られなかった。これはpHの変化に対する緩衝能力が非常に高い結果で、環境条件の変化による影響を受けにくいことを示しており、マグネシウム系固化材の特長の一つである。

処理後1年経過時および処理後4年経過時に実施した平成15年環境省告示第18号溶出試験の結果、不溶化処理土は土壌溶出量基準を満足しており、マグネシウム系固化材の不溶化効果が長期にわたり安定的に継続していることが

確認できた。また、処理後4年経過時には再度、硫酸・消石灰添加溶出試験を実施したが、依然としてpHや溶出量の増減もあまり見られなかった。これらの結果より、マグネシウム系固化材による不溶化処理土は、適切な状態で管理されていれば、不溶化効果や緩衝能力が長期的にも維持されると考えられる。

(2) 仮置き時に採取した試料に関する検討

不溶化処理後の土壌は、躯体構造物建設中は表面をシートで覆った形で現場敷地内に盛土状に仮置きされた。

仮置きされている状態の不溶化処理土の安定性について調査するため、不溶化処理後6ヶ月、1年および1.5年経過時に盛土部3ヶ所(No.1～No.3、表層より約10cmの深度)より試料を採取し、施工管理時に採取した試料と同様に各種溶出試験を実施した。なお、いずれの試料も残りはポリエチレン袋による密封状態で恒温室(20℃)にて保存し、

表4 溶出試験結果(その3)

試料時期	処理後6ヶ月経過時											
溶出試験時期	仮置き盛土より採取後直ちに分析						処理後4年経過時※					
溶出試験種別	H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加		H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加	
採取位置	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH
No.1	0.27	9.6	0.29	9.6	0.26	9.9	0.18	8.8	0.18	8.8	0.24	9.7
No.2	0.68	9.6	0.67	9.5	0.65	9.9	0.38	8.6	0.28	8.3	0.41	9.6
No.3	0.34	9.8	0.31	9.7	0.31	10.1	0.26	8.2	0.26	8.2	0.27	9.0

[備考] F: ふっ素 ※採取した試料は恒温室(20℃)にてポリエチレン袋による密封状態で分析まで保存

表5 溶出試験結果(その4)

試料時期	処理後1年経過時											
溶出試験時期	仮置き盛土より採取後直ちに分析						処理後4年経過時※					
溶出試験種別	H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加		H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加	
採取位置	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH
No.1	0.44	9.5	0.71	9.3	0.56	10.1	0.61	8.4	0.53	8.1	0.69	9.5
No.2	0.11	10.0	0.14	9.8	0.13	10.3	0.11	9.6	0.12	9.3	0.13	9.9
No.3	0.29	9.6	0.26	9.3	0.27	10.3	0.30	8.5	0.28	8.3	0.34	9.6

[備考] F: ふっ素 ※採取した試料は恒温室(20℃)にてポリエチレン袋による密封状態で分析まで保存

表6 溶出試験結果(その5)

試料時期	処理後1.5年経過時											
溶出試験時期	仮置き盛土より採取後直ちに分析						処理後4年経過時※					
溶出試験種別	H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加		H15環告18号		硫酸添加		消石灰添加	
採取位置	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH	F溶出量 mg/L	pH
No.1	0.14	8.9	0.15	8.5	0.26	9.4	0.14	9.2	0.18	8.8	0.22	9.9
No.2	0.20	8.3	0.16	8.3	0.26	9.4	0.22	9.7	0.21	8.4	0.23	9.7
No.3	0.43	9.3	0.39	9.2	0.68	9.7	0.59	9.6	0.45	9.4	0.49	10.0

[備考] F: ふっ素 ※採取した試料は恒温室(20℃)にてポリエチレン袋による密封状態で分析まで保存

処理後4年経過時に再度、各種溶出試験を行った。結果を表4～表6に示す。

試料採取直後に実施した平成15年環境省告示第18号溶出試験、硫酸添加溶出試験および消石灰添加溶出試験の結果はいずれも土壤溶出量基準を満足しており、仮置き盛土という環境変化を比較的受けやすい状況においてもマグネシウム系固化材の不溶化効果が維持されていることが確認できた。

処理後4年経過時に実施した平成15年環境省告示第18号溶出試験の結果、不溶化処理土は土壤溶出量基準を満足しており、一定の期間仮置きされた状態にあっても、マグネシウム系固化材の不溶化効果が損なわれることなく、また、硫酸・消石灰添加溶出試験でもpHの極端な増減は無く、溶出量も基準値未満で安定していた。

5. おわりに

重金属等に汚染された土壤に対して、マグネシウム系固化材は優れた不溶化効果を発揮すること、緩衝能力も高く長期間にわたり不溶化効果を持続することを報告した。また、適度な強度を発現するため、液体系の薬剤を用いた不溶化処理の場合にしばしば懸念される強度付与の問題もないという特長も有する。

今後は、マグネシウム系固化材の特長を生かし、人為的な汚染だけでなく、自然的原因により重金属等を含む土砂や黄鉄鉱等により酸性化が懸念される土砂の対策に対して適用を進めていきたいと考えている。重金属等を含むトンネル掘削土の対策についても検討を進めており^{9) 10)}、現場への適用も始まっている。実処理事例における不溶化処理土の安定性については、今後もデータを蓄積し、適宜報告したいと考えている。

参考文献

- 1) 大山将：重金属等汚染土壤の固化・不溶化、建築技術、No. 639、pp. 126-127、2003. 4
- 2) 特許公報（特許第4109017号）
- 3) 大山将、小山孝、山田哲司、嘉門雅史：重金属類汚染土壤の固化・不溶化処理に関する検討、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 1128-1130、2002. 11
- 4) 大山将、小山孝、日高厚：マグネシウム系固化材による重金属等汚染土壤の固化・不溶化処理に関する検討、第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 1228-1230、2003. 10
- 5) E. P. Glasser：Fundamental aspects of cement solidification and stabilization、Journal of Hazardous Materials、52、pp. 151-170、1997
- 6) 大山将、小山孝、日高厚：マグネシウム系固化材を用いた重金属等汚染土壤の固化・不溶化処理事例、第6回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp. 173-176、2005. 5
- 7) 大山将、奥村正孝、小山孝、日高厚、三成裕一：マグネシウム系固化材によるふっ素汚染土壤の固化・不溶化処理事例、第11回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp. 584-587、2005. 6
- 8) 社団法人土壤環境センター：GEPC 技術標準「重金属等不溶化処理土の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法」、GEPC・TS-02-S1、2008
- 9) 日高厚、保賀康史：マグネシウム系固化材によるトンネル掘削土の固化・不溶化処理に関する検討、第18回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 892-894、2007. 11
- 10) 大山将、保賀康史：自然的原因で重金属等を溶出する土砂に対する酸化マグネシウム系材料を用いた固化・不溶化処理の適用に関する検討、第15回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp. 557-562、2009. 6