

## (S3-03) 不溶化処理土の混合精度と長期安定性に関する現場調査事例

○松山祐介<sup>1</sup>・守屋政彦<sup>1</sup>・長瀬孝宏<sup>2</sup>・小向雄人<sup>2</sup><sup>1</sup>太平洋セメント株式会社・<sup>2</sup>株式会社太平洋コンサルタント

## 1. はじめに

平成15年の土壌汚染対策法施行を契機に汚染土壌に対する数多くの処理方法および材料が開発されてきた。不溶化処理は第2種特定有害物質として規定されている重金属等の封じ込め措置の一つとして挙げられ、地盤改良機械を用いた施工が可能であること、短期間で大量の処理が可能であること、更に掘削除去処理に比べて比較的安価<sup>1)</sup>に対策を実施できるなどの特徴がある。また、掘削除去の偏重の解消を目的とした平成22年の改正土壌汚染対策法を契機として、平成21年の環境省報告<sup>2)</sup>において実施が0件であった不溶化処理は、平成25年<sup>3)</sup>で要措置区域対策の15%を占め、掘削除去に次いで件数が多い対策方法となっている。

一方、不溶化は処理後も原位置に汚染物質が残存するため、リスクが全く無い対策ではない。法においても不溶化処後に区域指定が解除されないため、不動産価値の高い都市部では適用に至るインセンティブが低く、さらに再溶出など長期的な安定性を懸念してその適用が控えられるケースもある。

そこで、本報告では不溶化処理の懸念事項の一つである長期的な挙動を明らかにするため、平成20年に酸化マグネシウム系の不溶化材を用いて施工された現場の材齢7年における追跡調査を行い、処理土の混合精度や長期安定性について検討を実施した。

## 2. 施工・追跡調査概要

## 2.1 施工概要

平成20年の施工概要を表-1、施工状況を写真-1に示す。施工場所では事前調査からひ素とふっ素の溶出量超過が判明し、室内配合試験の結果、環境基準を満足するための不溶化材の必要添加量が60kg/m<sup>3</sup>とされた。次に、現場添加量を定めるための試験施工が実施された。添加方法には粉体添加より高い混合精度が得られるスラリーが選択され、添加量、施工速度および水粉体比などを変化させた結果、現場添加量を100kg/m<sup>3</sup>とすることで施工区画内（施工区画：5m×5m、1mメッシュ-25地点）の最小値が60kg/m<sup>3</sup>以上となることが確認されている。なお、採用された施工方法の技術資料<sup>4)</sup>において、（現場/室内）強さ比は実績より0.5~0.7（中間0.6）と示されており、室内試験の添加量から算出する現場添加量（60kg/m<sup>3</sup>÷0.6=100kg/m<sup>3</sup>）は、試験施工で確認した添加量と一致する結果が得られている。

以上により、本施工では現場添加量を100kg/m<sup>3</sup>とし、施工が実施された。

表-1 施工概要

項目	内容
対象元素	ひ素(As)、ふっ素(F)
最大溶出量	As:0.075(mg/L)、F:1.7(mg/L)
不溶化材	酸化マグネシウム系不溶化材 太平洋セメント社製「デナイト®」 <sup>5)</sup>
現場添加量	100 (kg/m <sup>3</sup> )
添加方法	スラリー（水粉体比 100%）
施工方法	バックホウタイプローター式



写真-1 施工状況

Field study for mixed precision and long-term stability of immobilized soil with MgO-based material.

Yuusuke matsuyama<sup>1</sup>, Masahiko Moriya<sup>1</sup>, Yuto Komukai<sup>2</sup>, and Takahiro Nagase<sup>2</sup>(<sup>1</sup>Taiheiyō Cement, <sup>2</sup>Taiheiyō Consultant)

連絡先：〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント（株）中央研究所 第2研究部 建設マテリアル T

TEL 043-498-3905 FAX 043-498-3849 E-mail Yuusuke\_matsuyama@taiheiyō-cement.co.jp

## 2.2 追跡調査概要

施工より約7年(2469~2518日)が経過したサイトよりボーリングマシンを用いて試料を採取した。採取には事前調査で溶出量が高くかつボーリングが可能な位置から11地点を選択した。採取したボーリング試料の一例を写真-2(地点D)および写真-3(地点K)に示す。写真の土質は砂礫であるが、その他の地点では粘土混じり砂礫、シルト質粘性土等が見られた。採取に際しては測量を行い、10m単位格子が施工前と一致するように設定し、その中心地点より採取した。採取地点の事前調査結果および不溶化処理の施工深度を表-2に示す。

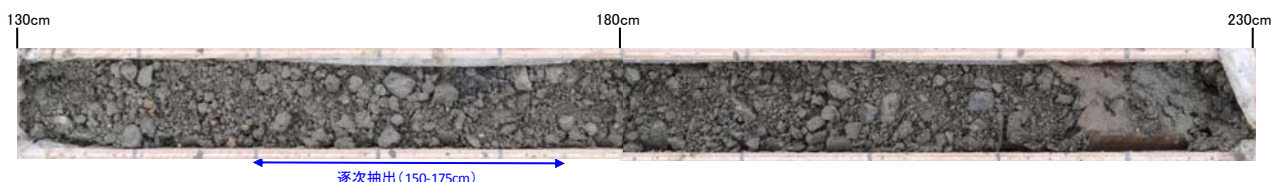


写真-2 ボーリング試料 (地点 D)

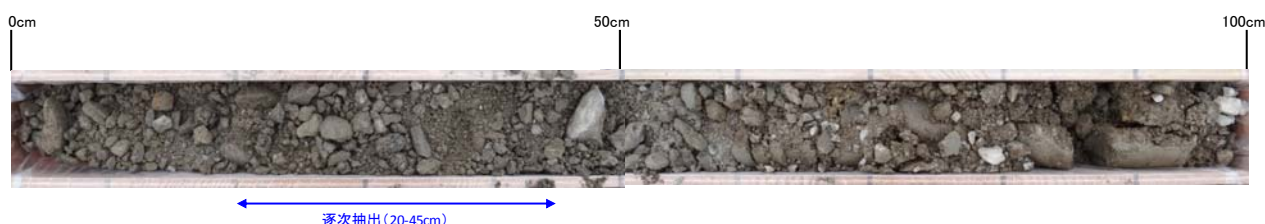


写真-3 ボーリング試料 (地点 K)

表-2 事前調査結果および不溶化処理の施工深度

地点	元素	施工深度* (m)	溶出量 (mg/L)					土壌溶出量基準 (mg/L)
			表層	-0.5m	-1.0m	-2.0m	-3.0m	
A	ひ素	1.0	0.013	0.016	0.002	0.002	0.002	0.005
B		1.5	0.018	0.021	0.075	0.004	0.003	0.008
C		1.5	0.033	0.049	0.060	0.003	0.004	0.004
D		2.5	0.019	0.004	<0.001	0.011	0.004	0.007
E		1.5	0.013	0.042	0.017	0.002	0.003	0.003
F		1.0	0.020	0.027	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
G		1.0	0.022	0.009	0.003	0.003	0.004	0.008
H	ふっ素	0.5	0.89	0.13	0.09	<0.08	<0.08	<0.08
I		0.5	1.2	0.43	<0.08	0.19	0.10	0.12
J		1.0	1.1	0.92	<0.08	0.18	0.11	<0.08
K		1.0	0.89	0.96	0.35	0.28	0.33	0.20

\* : 被覆物底面(基準面)以下からの深度

■ : 基準値超過

## 3. 試験概要

### 3.1 不溶化材の混入量の推定

処理土に含まれるMgO含有量から不溶化材の混入量を推定するため、図-1に示すフローで試料を調整した。なお、混入量推定試料からMgOを溶解させる塩酸濃度を決定するため、予備試験を実施した。予備試験で塩酸希釈倍率を5倍、20倍および100倍として溶解後のMgO濃度を測定した結果、塩酸濃度の上昇にともない、MgO濃度も高くなる傾向を示した。未処理土の全溶解によるMgO濃度は約1.5%であったことから、塩酸濃度の上昇によるMgO量の増加は、土壌中のマグネシウムの溶解が影響している可能性があると考えられる。ただし、5倍希釈と100倍希釈におけるMgO濃度の差は約0.1%と未処理土に比べて小さなものであったため、塩酸濃度は100倍希釈で不溶化材のみを溶解可能であると判断し、希釈倍率を100倍に設定した。

混入量推定試料からのMgO含有量の測定は、試料1gを100倍希釈の塩酸で30分間、マグネチックスターラーにより攪拌溶解し、5種Cろ紙を用いてろ過した検液についてICP発光分光分析によりMg濃度を測定した。なお、フローの各工程に示した質量、水分量、MgO含有量に加え、処理土の単位体積重量および不溶化材中のMgO含有量から不溶化材の混入量を算出した。

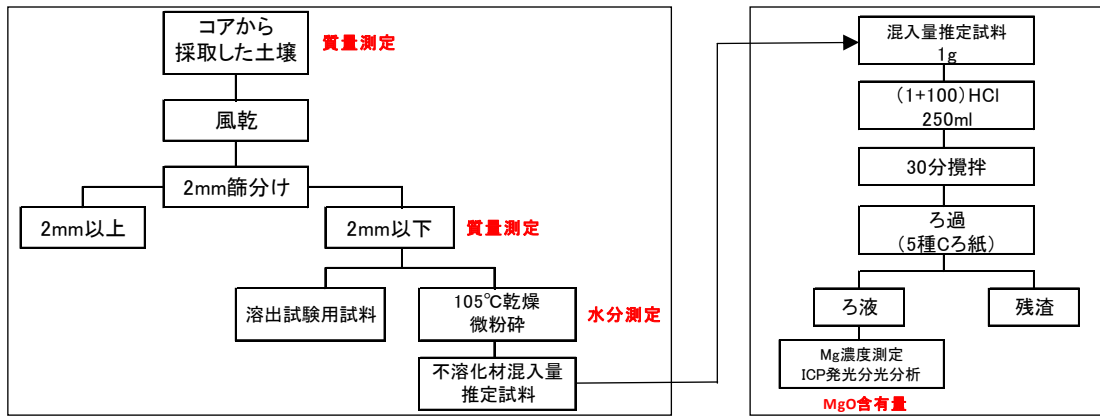


図-1 不溶化材混入量の推定のための試験フロー

### 3.2 溶出量試験

図-1 に示す試験フローで得られた溶出試験用試料を用い、環境省告示第 18 号(平成 15 年 3 月 6 日)「土壤溶出量調査に係る測定方法を定める件」に準じて溶出検液を作製し、表-3 に示す方法で各元素の溶出量を測定した。なお、溶出検液の pH についても測定した。

また、材齢 7 年が経過した処理土の酸性雨やアルカリ材等の外的要因による pH 変化に対する安定性を確認するため、(一社) 土壤環境センターから提案されている GEPC・TS-02-S1 「重金属不溶化処理土の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法」についても実施した。

表-3 各元素の測定方法

元素	測定方法	試験規格
ひ素	ICP 質量分析法	JIS K 0102-2013
ふっ素	イオンクロマトグラフ法	昭和 46 年 12 月環境庁告示第 59 付表 6

### 3.3 逐次抽出試験

未処理土中に存在するひ素、ふっ素の形態および材齢経過による処理土中での形態変化を確認するため、逐次抽出法<sup>6)</sup>を適用した。試料は同一の単位格子内で採取した未処理土、未処理土を不溶化材添加量 100kg/m<sup>3</sup> で不溶化した後 3 日間経過した処理土および実現場より採取した材齢 7 年経過の処理土の 3 水準とした。

逐次抽出試験の分析フローを図-2 に示す。転倒攪拌には(株) 杉山元医理器製の G B 型攪拌装置を使用し、回転数 30rpm/分で 16 時間の攪拌を実施した。攪拌後の懸濁液の固液分離は、遠心分離機を用いて 10000G の速度で 10 分間行い、上澄み液の濃度を分析した。測定方法は表-3 とし、ふっ素は蒸留分離後に測定した。

また、ひ素およびふっ素の全含有量は、図-2 と同一試料で I-51-1981 3.13 「セメント協会標準試験方法」(吸光度法によるひ素の定量方法)に準拠し、アルカリ熔融後に水素化物発生原子吸光法で測定した。ふっ素は、熱加水分解後に JIS R9301-3-11 4 「イオンクロマトグラフ法(B 法)」に準拠して測定した。なお、本試験における残渣の含有量は、全含有量から各画分の逐次抽出で得られた含有量の総和を差し引いた値とした。

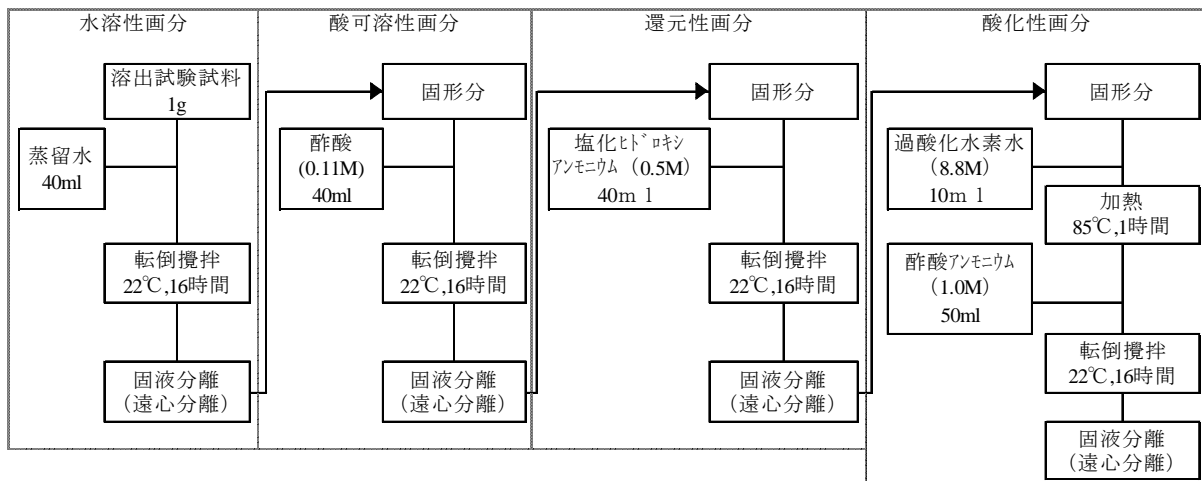


図-2 逐次抽出の分析フロー

### 3.4 試験水準

試験水準を表-4に示す。試験水準は表-2に示した平面方向の11地点および平面4地点における深度方向（4深度～5深度）とした。全ての試料でMgO含有量試験および溶出量試験（環告18号）を行い、酸アルカリ溶媒を用いた溶出試験(GEPC・TS-02-S1)および逐次抽出試験は、表に示す深度方向の水準で実施した。

表-4 試験水準（左：平面方向、右：深度方向）

地点	元素	試験試料の採取深度* (m)	地点	元素	試験試料の採取深度* (m)	TS-02-S1の実施	逐次抽出の実施
A	ひ素	0.35～0.65	B	ひ素	0.00～0.30		
B		0.75～1.05			0.30～0.55	○	
C		0.65～0.95			0.80～1.05		
D		0.15～0.45			1.30～1.50		
E		0.35～0.65	D		0.00～0.25		
F		0.35～0.65			0.25～0.50	○	
G		0.10～0.40			1.00～1.25		
H	ふっ素	0.40～0.70	J		1.50～1.75		○
I		0.10～0.40			0.00～0.20		
J		0.10～0.40			0.20～0.30		
K		0.35～0.65			0.30～0.55		
					0.55～0.80	○	
			K	ふっ素	0.00～0.20		
					0.20～0.45		○
					0.45～0.70	○	
					0.70～1.00		

\*：被覆物底面(基準面)以下からの深度

## 4. 試験結果

### 4.1 不溶化材の混入量と溶出量

不溶化材の混入量および溶出試験結果を表-5（平面）および表-6（深度）に示す。表-5の平面方向において、すべての地点における不溶化の材混入量は室内試験での必要添加量 $60\text{kg/m}^3$ 以上となり、スラリー施工および安全率を考慮した施工方法の採用により、高い混合精度が得られていることを確認した。

一方、表-6の深度方向において、未改良土が混入する可能性のある施工深度の上端もしくは下端の一部で添加量 $60\text{kg/m}^3$ 以下となる地点も確認されが、処理土の中央部分では平面方向と同様に必要添加量の $60\text{kg/m}^3$ 以上が確保されていることが確認された。

また、材齢7年における処理土のひ素およびふっ素の溶出量は、不溶化材の混入量が $60\text{kg/m}^3$ 以下であった部分も含めてすべての地点で土壌溶出量基準を満足することが確認された。

したがって、酸化マグネシウム系の不溶化材を用い、スラリー施工および安全率を考慮した施工方法の採用により混合精度が確保された処理土におけるひ素やふっ素の不溶化効果は、長期間にわたって安定していることが確認された。

表-5 不溶化材の混入量および溶出試験結果（平面方向）

地点	元素	試験試料の採取深度 (m)	不溶化材混入量 ( $\text{kg/m}^3$ )	処理前の溶出量 (mg/L)	処理後7年溶出量 (mg/L)	検液pH	土壌溶出量基準 (mg/L)
A	ひ素	0.35～0.65	127	0.016	0.002	11.0	0.01
B		0.75～1.05	111	0.075	0.004	10.5	
C		0.65～0.95	60	0.060	0.003	10.0	
D		0.15～0.45	110	0.019	<0.001	10.0	
E		0.35～0.65	80	0.042	0.004	10.2	
F		0.35～0.65	126	0.027	<0.001	10.4	
G		0.10～0.40	96	0.022	0.008	10.6	
H	ふっ素	0.40～0.70	94	0.89	<0.08	10.3	0.8
I		0.10～0.40	109	1.2	<0.08	9.9	
J		0.10～0.40	105	1.1	<0.08	10.0	
K		0.35～0.65	82	0.96	0.13	11.2	

表-6 不溶化材の混入量および溶出試験結果（深度方向）

地点	元素	試験試料の採取深度 (m)	不溶化材混入量 (kg/m <sup>3</sup> )	処理前の溶出量 (mg/L)	処理後7年溶出量 (mg/L)	検液 pH	土壌溶出量基準 (mg/L)
B	ひ素	0.00~0.30	16	0.018 ~0.075	<0.001	11.2	0.01
		0.30~0.55	69		0.001	10.6	
		0.80~1.05	123		0.004	10.5	
		1.30~1.50	77		0.005	10.6	
D		0.00~0.25	106	0.011 ~0.019	0.001	10.0	
		0.25~0.50	125		<0.001	10.0	
		1.00~1.25	120		0.001	9.9	
		1.50~1.75	111		<0.001	9.8	
J	ふっ素	2.00~2.25	53	0.92 ~1.1	<0.001	9.7	0.8
		0.00~0.20	139		<0.08	9.8	
		0.20~0.30	117		<0.08	10.0	
		0.30~0.55	61		0.12	10.0	
K		0.55~0.80	127	0.89 ~0.96	<0.08	9.6	
		0.00~0.20	80		<0.08	10.4	
		0.20~0.45	106		0.12	10.6	
		0.45~0.70	92		0.13	11.2	
K	0.70~1.00	13		0.15	10.9		

#### 4.2 pH 変化に対する安定性

酸アルカリ溶媒を用いた溶出試験結果を表-7 に示す。酸やアルカリを使用した溶媒の pH 変化によらず、溶出量は環告 18 号（純水）と同等であることが確認された。したがって、酸化マグネシウム系の不溶化材を用いた処理土は、材齢 7 年経過後においても pH 変化に対して高い安定性を有していることが確認された。

なお、表-5 や表-6 に示した地点 A や B の一部の処理土において、検液 pH が 11 を超過した地点も観測されている。この理由は、処理土上部に敷設された再生コンクリート砕石から溶出したアルカリ成分が原因として考えられる。今回の追跡調査では、高い pH が作用する実環境でも溶出量基準を満足する不溶化効果が確認されているため、促進法である GEPC・TS-02-S1 の結果と同様に、酸化マグネシウム系不溶化材を用いた処理土は、実環境においても pH 変化に対して安定性を有していることが確認された。

表-7 酸アルカリ溶媒を用いた溶出試験結果

地点	元素	溶媒 / 試験方法	不溶化材混入量 (kg/m <sup>3</sup> )	処理前の溶出量 (mg/L)	処理後7年溶出量 (mg/L)	検液 pH	土壌溶出量基準 (mg/L)
B	ひ素	純水 / 環告 18 号	69	0.018 ~0.075	0.001	10.6	0.01
		酸 / GEPC			0.001	10.6	
		アルカリ / GEPC			<0.001	11.4	
D		純水 / 環告 18 号	125	0.011 ~0.019	<0.001	10.0	
		酸 / GEPC			<0.001	10.0	
		アルカリ / GEPC			<0.001	11.2	
J	ふっ素	純水 / 環告 18 号	127	0.92 ~1.1	<0.08	9.6	0.08
		酸 / GEPC			<0.08	9.3	
		アルカリ / GEPC			0.08	10.5	
K		純水 / 環告 18 号	92	0.89 ~0.96	0.13	11.2	
		酸 / GEPC			<0.08	11.1	
		アルカリ / GEPC			<0.08	11.6	

#### 4.3 逐次抽出による不溶化形態と材齢による変化

未処理土、材齢 3 日および材齢 7 年経過した処理土の逐次抽出結果を表-8（ひ素）および表-9（ふっ素）を示す。いずれの元素においても、未処理土中に約 2% 含有される水溶性画分が不溶化処理により低下し、かつ材齢が 7 年経過してもほとんど変化していないことが確認された。酸化マグネシウムと重金属等の反応として、ひ素については価数にもよるが水和物表面での難溶性塩の生成および水和生成物への吸着、ふっ素につい

ては水和生成物の生成が主な不溶化機構であることを確認している<sup>7)</sup>。本試験では材齢経過による水溶性画分の変化が見られないことから、水和生成物に吸着した重金属等は、材齢7年が経過しても安定していると考えられる。

一方、不溶化処理の有無によりふっ素の酸化性画分は14.4%低下しているが、残渣は12.8~14.6%増加することが確認された。ふっ素については、土壌中の成分による影響もある複雑な反応系であり、これまでに検証できていない不溶化の機構<sup>7)</sup>が作用している可能性も示唆される。今後は、土壌中での反応も含めて不溶化メカニズムおよび長期における耐久性を継続して検討し、不溶化技術の有効性について検証していく。

以上より、材齢7年経過した処理土の逐次抽出試験から得られた水溶性画分は、材齢経緯による変化が見られないことから、酸化マグネシウムによる不溶化効果は長期的に安定しているものと考えられる。

表-8 逐次抽出試験結果（ひ素）

溶媒	画分	形態	含有量 (mg/kg)			含有割合 (%)		
			未処理土	材齢3日	材齢7年	未処理土	材齢3日	材齢7年
蒸留水	水溶性	イオン交換	0.15	<0.01	0.01	1.8	0.0	0.2
酢酸	酸可溶性	炭酸塩	0.07	0.03	0.10	0.9	0.4	1.3
塩化ヒドロ	還元性	鉄・マンガノ水和、酸化物結合	0.33	0.23	0.13	3.8	3.3	1.8
酢酸アンモ	酸化性	硫化物、有機物	0.07	0.08	0.10	0.8	1.1	1.4
—	残渣	残留	8.0	6.7	6.9	92.7	95.2	95.3
全含有量			8.6	7.1	7.3	100	100	100

表-9 逐次抽出試験結果（ふっ素）

溶媒	画分	形態	含有量 (mg/kg)			含有割合 (%)		
			未処理土	材齢3日	材齢7年	未処理土	材齢3日	材齢7年
蒸留水	水溶性	イオン交換	6	<1	1	2.0	0.2	0.4
酢酸	酸可溶性	炭酸塩	7	13	12	2.4	4.2	3.2
塩化ヒドロ	還元性	鉄・マンガノ水和、酸化物結合	9	9	21	3.0	2.8	5.6
酢酸アンモ	酸化性	硫化物、有機物	43	<1	<1	14.4	0.0	0.0
—	残渣	残留	234	287	339	78.1	92.7	90.9
全含有量			299	310	372	100	100	100

## 5. まとめ

本報告では不溶化処理の懸念事項の一つである長期的な挙動を明らかにするため、平成20年に酸化マグネシウム系の不溶化材を用いて施工された現場の材齢7年における追跡調査を行い、処理土の混合精度や長期安定性について検討を実施した。追跡調査の結果、酸化マグネシウム系不溶化材を用い、スラリー施工や安全率を考慮した施工方法の採用により混合精度が確保された不溶化処理土におけるひ素やふっ素の不溶化効果は、溶出試験ならびに逐次抽出試験から材齢7年の長期間にわたって安定していることが確認された。また、材齢7年を経過した時点においても、酸やアルカリ等の外的要因によるpH変化に対して安定性を維持していることが確認された。今後は、酸化マグネシウム—重金属等—土壌の3成分系における不溶化メカニズムを検討するとともに、それら作用機構と長期の安定性の関係について検証を行っていく。

## 参考文献

- 1) 東京都環境局(2014)：中小事業者のための土壌汚染対策ガイドライン改訂版,pp.36
- 2) 環境省：平成21年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果,  
<http://www.env.go.jp/water/report/h27-01/index.html>,pp.49
- 3) 環境省：平成25年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果,  
<http://www.env.go.jp/water/report/h27-01/index.html>,pp.44
- 4) 固化処理工法研究会：軟弱土の固化処理システム,pp.18
- 5) 松山祐介,守屋政彦,諸角富美男(2015)：重金属不溶化材デナイトシリーズ,Arice情報,No.118,pp.20-27
- 6) 貫上佳則,毛利光男,加瀬隆雄(2008)：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,vol.64,No.4,pp.304-313
- 7) 小嶋芳行,大島史也,松山祐介,守屋政彦(2012)：酸化マグネシウムによる重金属イオンの不溶化機構の解明,無機マテリアル,vol.19,pp.15-22.