

鉄バクテリア汚泥を利用した 自然由来の砒素汚染土壌の不溶化

— 産業廃棄物を利用した重金属不溶化材の開発 —

Insolubilization of Naturally Arsenic-Contaminated Soil by Use of Iron Bacteria Sludge

- Development of Heavy Metal Insolubilizer Utilizing Industrial Waste -

小河篤史* 倉田和彦**

要 旨

鉄バクテリアを利用した水処理方法である生物接触ろ過法では、水酸化第二鉄を豊富に含有する汚泥が発生する。この汚泥を原材料の一部として重金属不溶化材を開発し、シールドトンネル工事の立坑掘削において発生する自然由来の砒素汚染土壌の不溶化処理に適用した。その結果、土壌からの砒素溶出量を土壌環境基準値未満に低減することができた。

キーワード：自然由来汚染土壌、砒素、不溶化処理、鉄バクテリア

1. まえがき

近年、建設工事において自然由来の汚染土壌に遭遇し、その対策に高コストを要することから事業主の負担が増大するといった問題が顕在化している。平成 22 年に改正土壌汚染対策法が施行される以前は、自然由来の土壌汚染については法の対象外であり専ら人為由来の汚染のみが対象とされていたが、法改正にともなって自然由来の汚染土壌も土壌汚染対策法に基づいて適正に管理することが明確にされた。これを境に、これまで問題が表面化することが少なかった自然由来の汚染土壌の取扱いがクローズアップされてきた。

土壌汚染対策法で自然由来汚染の可能性があるとされているのは、砒素、鉛、水銀、ふっ素、ほう素、カドミウム、セレン、六価クロムといった重金属類に分類される 8 物質である。これらの重金属は、表 1 に示すように、ごく一般的に土壌や岩石に微量含まれており、なかでも鉱山付近の地層や海成粘土中に比較的多く含まれることが知られている。これらが酸化還元や pH の変化により化学形態が変化することで土壌や岩石からの溶出が

促進され、溶出量が土壌環境基準値を超過するものが自然由来の汚染土壌である。我が国では、特に泥質岩および泥質堆積物から砒素、海成堆積物からはふっ素が土壌環境基準値を超えて溶出する事例が多く報告されている^{2)~5)}。さらに、今後着工が予定されているリニア新幹線関連工事においては、大量の自然由来汚染土壌の発生が予想されており、これらを安全かつ経済的に処理する手法を開発することが喫緊の課題とされている。

一方、水中から鉄やマンガン等を除去する水処理技術に、鉄バクテリア（鉄やマンガンを酸化する細菌の総称）を利用した生物接触ろ過法がある。生物接触ろ過法では、処理の過程で水酸化第二鉄を豊富に含有する汚泥（以下、鉄バクテリア汚泥と称す）が発生し、通常は産業廃棄物として処分されている。しかし、水酸化第二鉄は有害な重金属を吸着する性質があることから⁶⁾、本汚泥を重金属不溶化材の原材料として有効利用することができれば、汚染土壌を経済的に処理できるだけでなく、廃棄物の減容化にも繋がるため、処理環境保全の観点から非常に有意義であると考えた。

本研究では、室内実験によって鉄バクテリア汚泥の物

表 1 世界および日本における重金属の存在度¹⁾

【単位：mg/kg】

	カドミウム	クロム	水銀	セレン	鉛	砒素	ふっ素	ほう素
地殻の平均値	0.2	100	0.08	0.05	13	1.8	625	10
大陸地殻の元素量	0.098	185	0.08	0.05	8	1	625	10
日本列島の上部地殻の平均値	—	84	—	—	16.9	6.5-7.1	—	—
日本の河川堆積物の平均値	0.158	65.2	0.054	—	23.1	9.32	—	—

* 土木本部環境技術室 ** 東北支店土木第二部

性値および砒素不溶化性能を確認した。また、鉄バクテリア汚泥を原材料の一部として使用し、重金属不溶化材を開発した。そして、開発した重金属不溶化材を実際のシールドトンネル工事の立坑掘削で発生する自然由来の砒素汚染土壌の不溶化に適用し、良好な結果を得られたので報告する。

2. 鉄バクテリア汚泥の物性値と不溶化性能の確認

不溶化材の原材料となる鉄バクテリア汚泥の物性値と砒素吸着能力を室内実験により確認した。

2.1 使用材料

実験に用いた材料は、奈良県大和郡山市の浄水場から採取した鉄バクテリア汚泥（写真-1）を用いた。レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置 LA-300（HORIBA製）によって鉄バクテリア汚泥の粒径を確認した結果、粒径分布は図-1に示すとおりで、平均粒径は 10.4 μm であった。また、蛍光 X 線分析装置 SEA5120A（日立ハイテクサイエンス製）により鉄バクテリア汚泥表面の元素を同定した結果、図-2に示すとおり鉄とマンガンのピークが顕著であった。

2.2 鉄バクテリア汚泥の不溶化性能確認実験の方法

a. 鉄バクテリア汚泥を用いた不溶化試験

鉄バクテリア汚泥の砒素吸着能力を確認するため、国内の現場で採取した実際の自然由来砒素汚染土壌を用いて室内実験を行った。実験方法は、ビーカー内で土壌と鉄バクテリア汚泥を表-2に示す配合で混合・攪拌した後、環境省告示第 22 号に準拠して土壌からの砒素溶出量を分析した。ここで、不溶化材として添加する鉄バクテリア汚泥は粉末状（Case.1~3）とスラリー状（Case.4~6：それぞれ含水比 100 %となるように水を添加）のものを用いた。

b. 砒素吸着能の pH 依存性確認試験

鉄バクテリア汚泥の砒素吸着能の pH 依存性を確認するため、模擬汚染水を用いた吸着実験を行った。まず、蒸留水に砒素試薬を添加して砒素濃度を 3.0 mg/L の砒素汚染水を作成した後、ビーカーに 500mL を採取し pH を 3~12 に調整した。次に 0.5g の鉄バクテリア汚泥を砒素汚染水に投入して 6 時間攪拌した後、0.45μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中の砒素濃度を分析した。なお、砒素濃度の分析は JIS K102 に準じて行った。さらに、実際に汚染土壌を不溶化する際の砒素溶出量に与える pH の影響を確認するため、(一社) 土壤環境センターが提唱する酸添加溶出試験とアルカリ添加溶出試験を実施し、それぞれ、JIS K0102 の 61 に定める方法に準拠して土壌からの砒素溶出量を確認した。ここで、酸添加溶出試験では溶媒として 0.769mmol/L の硫酸水溶液を、アルカリ添加溶出試験では溶媒として 3.85mmol/L の水酸化カルシウム溶液を使用した。



写真-1 鉄バクテリア汚泥の外観

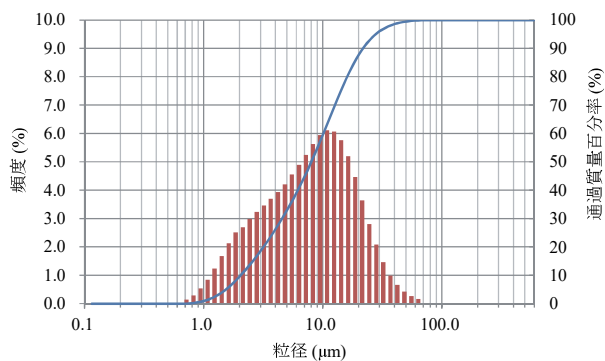


図-1 鉄バクテリア汚泥の粒径分布

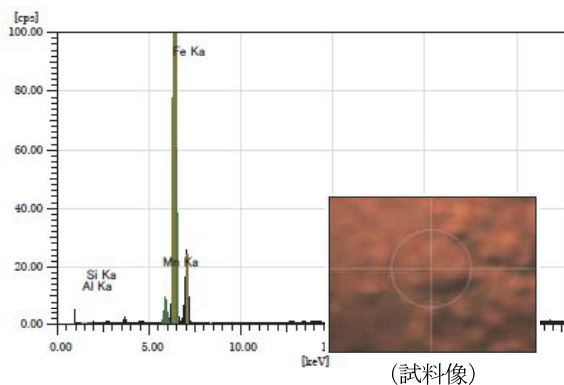


図-2 鉄バクテリア汚泥表面の X 線回折分析結果

表-2 砒素不溶化実験の配合

鉄バクテリア汚泥の有容	実混重量 (g)			備考
	汚染土壌	鉄汚泥	水	
粉体	200.6	9.9	0	添加量 50 kg/m ³ に相当
	200.6	19.8	0	添加量 100 kg/m ³ に相当
	200.6	39.6	0	添加量 200 kg/m ³ に相当
スラリー	200.6	9.9	5.6	添加量 50 kg/m ³ に相当
	200.6	19.8	11.2	添加量 100 kg/m ³ に相当
	200.6	39.6	22.4	添加量 200 kg/m ³ に相当

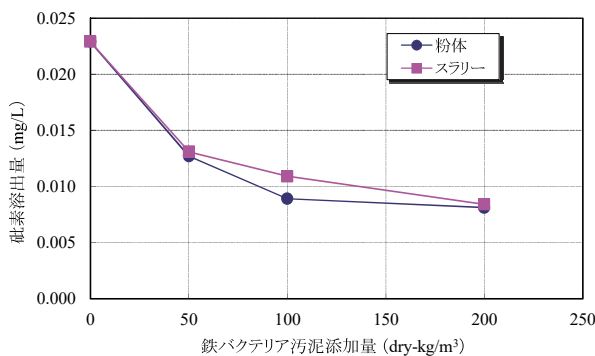


図-3 砒素不溶化実験の結果

2.3 鉄バクテリア汚泥の性能確認試験の結果

a. 砒素不溶化性能試験の結果

図-3に砒素不溶化実験の結果を示す。原土からの砒素溶出量は0.023mg/Lであったが、鉄バクテリア汚泥を添加すると、砒素溶出量が半分以下に低減された。鉄バクテリア汚泥の添加量が100kg/m³以上であれば、砒素溶出量を土壤環境基準値0.01mg/L以下まで低減できることが確認された。また、鉄バクテリア汚泥を粉体およびスラリー状のいずれかで混合した場合も、砒素溶出量に差は見られなかった。

b. 砒素吸着能のpH依存性確認試験の結果

鉄バクテリア汚泥の砒素吸着能のpH依存性試験の結果を図-4に示す。液相の砒素濃度はpHの上昇とともに増加した。pHが9以上になると、鉄バクテリア汚泥を投入・攪拌した後の液相砒素濃度と模擬汚染水の初期濃度はともに3.0mg/Lとほとんど差が見られず、鉄バクテリア汚泥に砒素が吸着されていないことがわかる。これは、鉄バクテリア汚泥の砒素吸着能はアルカリ雰囲気では著しく低下することを示している。

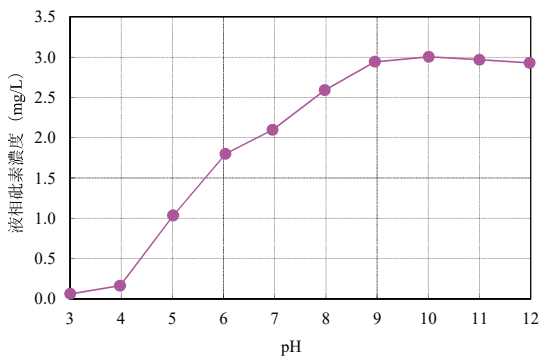


図-4 pH依存性試験の結果

酸添加溶出試験、アルカリ添加溶出試験および通常の溶出試験結果を図-5に示す。全ての試験において、鉄バクテリア汚泥の添加量が増大するにつれて砒素溶出量が低減される結果となった。通常の溶出試験と比較すると、酸添加溶出試験では添加量100dry-kg/m³以上の場合に砒素溶出量が大きく低減された。一方、アルカリ添加溶出試験では、添加量100dry-kg/m³において通常の溶出試験よりも砒素溶出量が增大した。これは、pH依存性

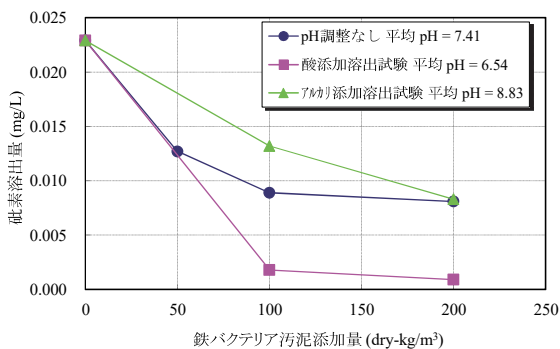


図-5 酸添加溶出試験およびアルカリ添加溶出試験の結果

試験の結果と同様の傾向を示しており、実際の砒素汚染土壌の不溶化においてもpHによって土壤溶出量が増減することが確認できた。

3. 鉄バクテリア汚泥を利用した重金属不溶化材の開発

鉄バクテリア汚泥が砒素不溶化能を有しており、それがpHに依存していることは第2章で述べたとおりである。したがって、鉄バクテリア汚泥を土壤不溶化材として利用し安定した性能を発揮させるためには、鉄バクテリア汚泥単体で利用するだけでなく、種々の添加剤等と混合して不溶化材として製品化する必要があった。そこで、鉄バクテリア汚泥、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸第二鉄を混合し、鉄バクテリア汚泥を利用した重金属不溶化材（ウィークスRX(As-1)：以下、ウィークスRXと称す）を開発した（写真-2）。

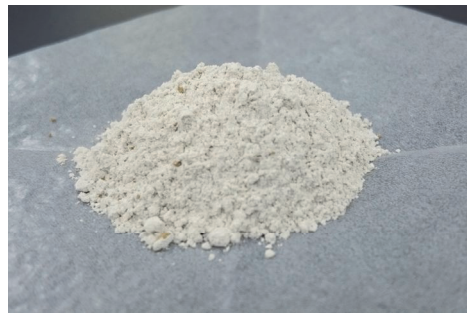


写真-2 ウィークスRX(As-1)の外観

4. 実サイトへの適用

国内のシールド現場において、発進立坑掘削時に自然由来の砒素汚染土壌が発生した。本工事では、砒素汚染土壌はダンプトラックで場外搬出され、場外の処理施設にて不溶化処理をする計画であったため、ウィークスRXを適用し不溶化処理を行った。

4.1 トリータビリティ試験

ウィークスRXを実際の汚染土壌の不溶化処理に適用する前にトリータビリティ試験を実施した。試験に用いた土壌は、現地で発生した砒素汚染土壌であり、砒素溶出量は0.048mg/Lと土壤環境基準値の4.8倍であった。実験方法は、容器に原土を100g採取し、そこに所定の添加率（重量比1、2、3%）でウィークスRXを添加する。その後、20秒間混合したものを環境省告示第22号

表-3 トリータビリティ試験の結果

パターン	ウィークス添加率 (%)	砒素溶出量 (mg/L)	溶出量低減率 (%)
ブランク	0	0.048	—
Case.1	1	0.007	85.4
Case.2	2	0.005	89.6
Case.3	3	0.006	87.5

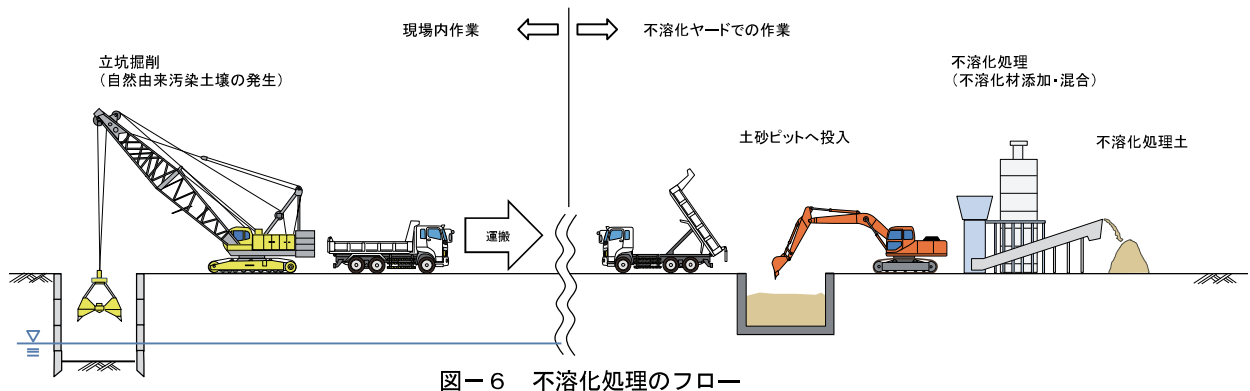


図-6 不溶化処理のフロー

に基づき砒素溶出量を測定した。トリータビリティ試験の結果は表-3に示すとおりで、全ての配合で土壌からの砒素溶出量を土壌環境基準値未満まで低減できた。ウィークスRXの添加率を変化させても、砒素溶出量には大きな違いが見られなかったため、汚染土壌とウィークスRXを十分に接触させることができれば、1%と少ない添加率でも不溶化が可能なが確認できた。

4.2 実適用の結果

ウィークスRXを約1,000 m³の自然由来砒素汚染土壌の不溶化処理に適用した。不溶化処理の配合は、汚染土壌の重量に対しウィークスRXを1%、セメントを5%添加することとした。ここでセメントを添加したのは、不溶化処理後にダンプトラックでの運搬が可能なまで強度を改善するためである。

不溶化処理の流れは図-6に示すとおりで、クラムシェルにて水中掘削した汚染土壌を10tベッセル車にて場外搬出し、場外の不溶化ヤードにおいてウィークスRXとセメントを混合した(写真-3)。不溶化処理土は強度発現のため7日間養生した後、環境省告示第22号に基づく溶出試験を実施して砒素溶出量を確認した。

不溶化処理の結果を表-4および図-7に示す。不溶化処理の施工は12日間に渡って実施し、それぞれ施工日毎を1ロットとして不溶化処理土の砒素溶出量を確認した。その結果、各施工日とも不溶化処理土からの砒素溶出量は土壌環境基準値を下回っており、不溶化処理が確実にできたことを確認した。施工日によって不溶化処理土からの溶出量に差はみられるが、概ね土壌環境基準値の1/2以下を達成できる結果となっている。今回の施工においては、不溶化処理土にセメントを添加していることから、土壌のpHはアルカリ側となっていることが推測される。第2章で示した鉄バクテリア汚泥の物性試験ではアルカリ側で吸着能の低下が確認されていたが、本施工における不溶化処理土の砒素溶出量は土壌環境基準値未満であったため、ウィークスRXは建設工事で利用されることの多いセメント系材料との併用も可能であることがわかった。

表-4 不溶化処理の結果

不溶化実施日	不溶化数量 (t)	養生日数	砒素溶出量 (mg/L)	判定
1日目	129.15	不溶化後7日	0.007	OK
2日目	167.28	不溶化後7日	0.007	OK
3日目	158.99	不溶化後7日	0.002	OK
4日目	182.74	不溶化後7日	0.003	OK
5日目	176.17	不溶化後7日	0.002	OK
6日目	164.06	不溶化後7日	0.004	OK
7日目	151.53	不溶化後7日	0.001	OK
8日目	160.19	不溶化後7日	0.005	OK
9日目	131.67	不溶化後7日	0.005	OK
10日目	131.88	不溶化後7日	0.005	OK
11日目	193.13	不溶化後7日	0.003	OK
12日目	117.05	不溶化後7日	0.005	OK
合計	1863.84	判定基準	0.01 mg/L以下	

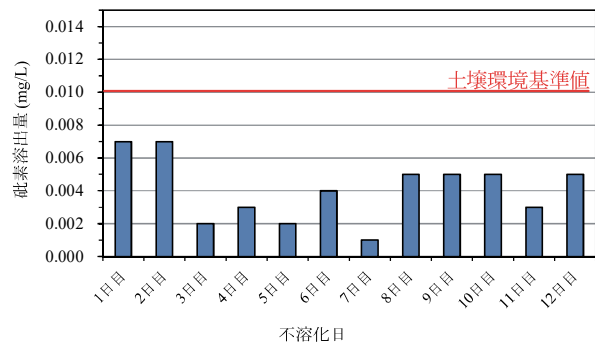


図-7 施工ロット毎の溶出試験結果



写真-3 不溶化処理の状況

5. まとめ

鉄バクテリア汚泥を用いた室内実験の結果から、鉄バクテリア汚泥は砒素を吸着する能力を有しており、溶出量が土壤環境基準値の2倍程度の砒素汚染土壤であれば、土壤1 m³に対し鉄バクテリア汚泥を100 kg程度混合することで、砒素溶出量を土壤環境基準値未満まで低減することができた。また、鉄バクテリア汚泥の吸着量はpHに依存しており、pHが酸性であるほど砒素吸着能力が高く、pHが高くなるにつれて砒素吸着能力が低下することがわかった。

鉄バクテリア汚泥を原材料の一部とした重金属不溶化材ウィークスRXを開発し、実際の自然由来の砒素含有土壤の不溶化に適用した結果、砒素溶出量を土壤環境基準値未満まで低減できた。実施工では、不溶化材だけでなく強度改善を目的としてセメントも添加したため、土中の砒素がセメントの水和反応生成物に取り込まれた可能性もあることから、不溶化処理に対するウィークスRXとセメントのそれぞれの寄与度は明らかとはならなかった。しかし、トリータビリティ試験において、ウィークスRXを1%添加するのみで不溶化が達成できることを確認しており、ウィークスRXが砒素に対して高い不溶化性能を有した材料であることが確認できた。

6. あとがき

近年、当社の施工案件においても自然由来の汚染土壤に遭遇する機会が増加している。山岳トンネルの掘削ずりとはもとより、都市部の大深度掘削で遭遇する海成粘土でも砒素等の有害物質が土壤環境基準値を超過する事例が後を絶たない。自然由来の場合、このような基準超過土壤を掘削等で部分的に除去したとしても、周辺の汚染状況は改善されないことから、不溶化等のリスク低減措置が有効であると考えられる。

ウィークスRXは、産業廃棄物である鉄バクテリア汚泥を原材料の一部としていることから一般に流通している不溶化材と比較すると、コストが安価であるという特徴をもつ。また、廃棄物の有効利用という観点からも環境に優しい材料となっている。今後は本材を広く普及させ、汚染土壤不溶化工事を通して安全で経済的な環境負荷の低減に寄与したい。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、ウィークスRX(As-1)の共同開発者である株式会社日本海水の加納裕士氏および鶴沼光岳氏に多大なご協力を賜った。ここに記して謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 嘉門雅史、勝見 武、「建設工事で発生する自然由来重金属含有土対応ハンドブック」、大成出版社、p.12、2015
- 2) 北岡 幸、「自然由来の重金属等に係る調査及び対策について」、地球環境、Vol.15、No.1、pp.23-30、2010
- 3) 島田允堯、「自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質：砒素」、応用地質技術年報、No.29、pp.31-59、2009
- 4) 島田允堯、「自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質：フッ素」、応用地質技術年報、No.30、pp.3-29、2010
- 5) 田本修一、岡崎健治、阿南修司、伊藤佳彦、五十嵐敏文、「堆積岩中の重金属類の風化と溶出特性に関する考察」、日本応用地質学会北海道支部、北海道応用地質研究会研究発表会講演予稿集、第29号、pp.1-4、2009
- 6) 和田信一郎、「土壤中における重金属類の動態」、地球環境、Vol.15、No.1、pp.15-21、2010