

2014. 03. 10

課題番号 5B-1107

# 自然由来土壤汚染をもたらす重金 属類の環境中での形態変化の解明 (FY2011－FY2013)

東北大学大学院 環境科学研究科

井上 千弘(研究代表者)

研究予算累計 83、454千円

# 研究開発の背景

## 土壤汚染対策法の施行(2003年)

人間がなんら手を加えなくても重金属類が土壤環境基準値を上回ることがある(自然由来の重金属汚染問題)

例えば、金属鉱床帯、浅海成堆積層  
多くの場合、重金属類の含有量は高くないが、溶出量が基準値を超過する

## 土壤溶出量基準判定方法の問題点

ex.風化の影響(須藤他、応用地質, 2010, 51, 181-190)

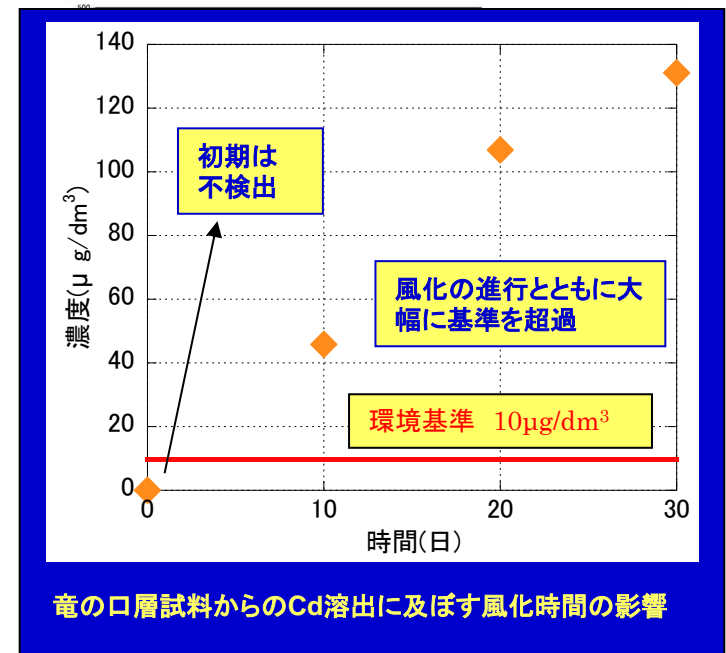
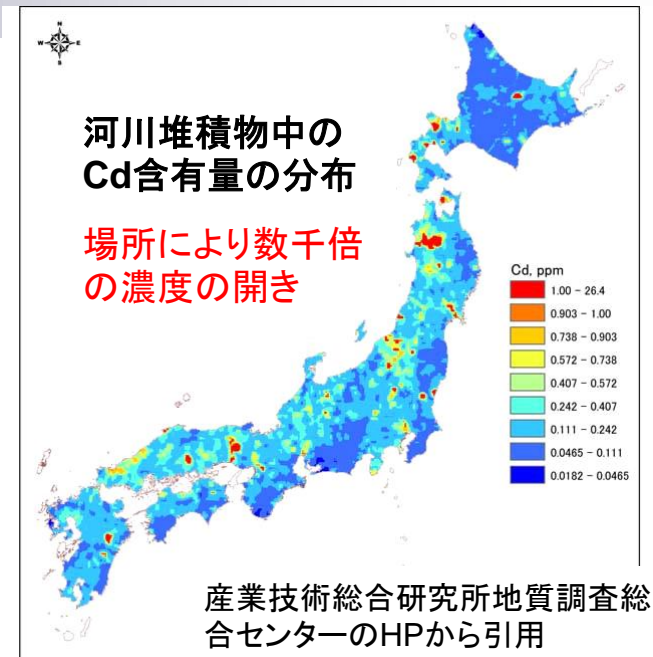
竜の口層(浅海成堆積層)の岩石試料での検討

風化の進行とともにCd土壤溶出量の値が検出限界以下から基準超過に変わる

→このような土壤・岩石試料を地表に放置した場合、「安全」と評価したものが、「有害物」に変化

現在の評価方法では、環境条件により重金属類の存在形態が変化することが考慮されておらず、汚染のリスク評価や対策を考える上で問題

「自然由来の重金属含有岩石・土壤」に対し、科学的根拠に立脚した評価手法を開発、確立し、その知見に基づいた合理的な対策を確立する必要



# 1. 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

## ①岩石・土壌試料の収集:

### 全国12箇所から採取

北海道札幌市内(SPB): Asを含む扇状地堆積物

山形県西川町内(YMB): Pb、Cdを含む内陸盆地堆積物

岩手県盛岡市内(MRB): Crを含む超塩基性岩

宮城県仙台市内(SNB): Asを含む浅海成堆積物

23年度採取

秋田県大館市内(ODB): Pb、Cdを含む内陸盆地堆積物

福島県会津坂下町内(AIB): As, Cdを含む陸成堆積物

東京都町田市内(MCB): Asを含む浅海成堆積物

福岡県豊津町内(FTB): Pb, Crを含む河川堆積物

24年度採取

秋田県横手市内(YKB): Pbを含む陸成堆積物

青森県弘前市内(HRB): As, Cdを含む陸成堆積物

千葉県市原市内(ICB): As、Pbを含む海成堆積層

大阪府高槻市内(TKB): Asを含む海成堆積層

25年度採取

## ②地下鉄建設工事残土堆積場試料

## ③その他 (石炭灰試料: 国内火力発電所より4種類、表層土壌: 3種類)

# 1. 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

北海道札幌市内(SPB): Asを多く含む扇状地堆積物

山形県西川町内(YMB): Pb、Cdを多く含む内陸盆地堆積物

岩手県盛岡市内(MRB): Crを多く含む超塩基性岩

宮城県仙台市内(SNB): Asを多く含む浅海成堆積物



各地点から採取したコアを同一の地質区分で5-9区画に分類し、そのうちの2区画について詳細検討

表 使用した試料中の重金属類の全含有量の例 (単位はmg/kg)

試料番号	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	採取地	採取深度(m)
SPB-1-3	32	20	41	110	140	0.3	27	札幌	1.9~2.0
SPB-1-4	43	20	35	110	21	0.05	23	札幌	4.4~4.5
YMB-1-4	51	12	20	59	16	0.05	21	西川(山形)	1.1~1.2
YMB-1-8	32	20	28	96	13	1.7	20	西川(山形)	11.9~12.0
MRB-1-4	460	770	50	130	16	ND	24	盛岡	4.7~4.8
MRB-1-6	330	170	33	81	3.4	ND	9	盛岡	6.7~6.8
SNB-2-3	36	8.8	14	110	26	0.05	21	仙台	3.2~3.3
SNB-2-5	18	8.4	10	88	20	0.04	11	仙台	4.9~5.0

# 1. 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

## ②試料の前処理

嫌気雰囲気下で機械粉碎後、篩分けを行い-2mm以下の試料を調整、土壌汚染対策法で定める溶出量試験を実施

土壌溶出量基準を超過するケースが多い(12箇所中9箇所の試料)



嫌気チャンバー

窒素ガスで内部の気体を置換し、酸素を遮断した状態で試料処理を行う

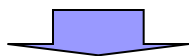
表 溶出量試験結果の一例(単位はpH以外はμg/L)

試料番号	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH
SPB-1-3	12.0	6.2	9.2	12.7	96.0	ND	3.3	5.22
YMB-1-8	ND	84.9	19.6	624	ND	16.7	4.3	3.95
MRB-1-4	14.7	39.0	11.2	16.1	7.4	ND	42.2	6.18
MRB-1-6	1.0	3.0	2.6	8.4	2.0	0.0	56.2	6.50
SNB-2-3	1.5	1.5	2.7	4.3	ND	0.0	11.8	5.16
MMB-1-2	3.2	2.2	12.2	32.3	16.0	0.1	3.0	7.41
MTB-1-2	ND	0.2	4.4	96.8	ND	1.4	40.8	5.16

# 1. 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

## ③試料の風化処理とその後の溶出試験

10℃、15℃、20℃、25℃、30℃のインキュベーター内で、それぞれ含水率等を変化させた状態で数ヶ月間放置(風化処理)



土壤汚染対策法で定める溶出量試験の実施



試料の風化: 土壌試料をタッパに入れ、恒温インキュベーター内で一定期間保持したのち特性評価する

### 風化により溶出が促進→Cd、Pb等

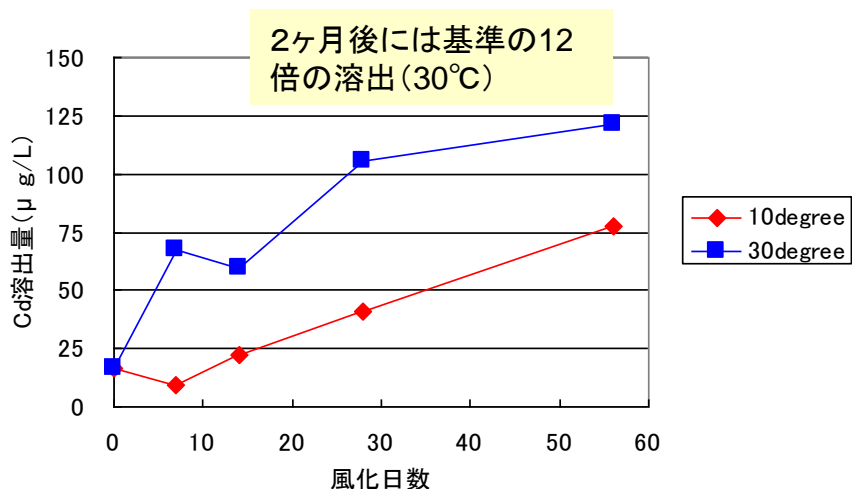


図 YMB-1-8からのCdの溶出に及ぼす風化時間と風化温度の影響

### 風化により溶出が抑制→As

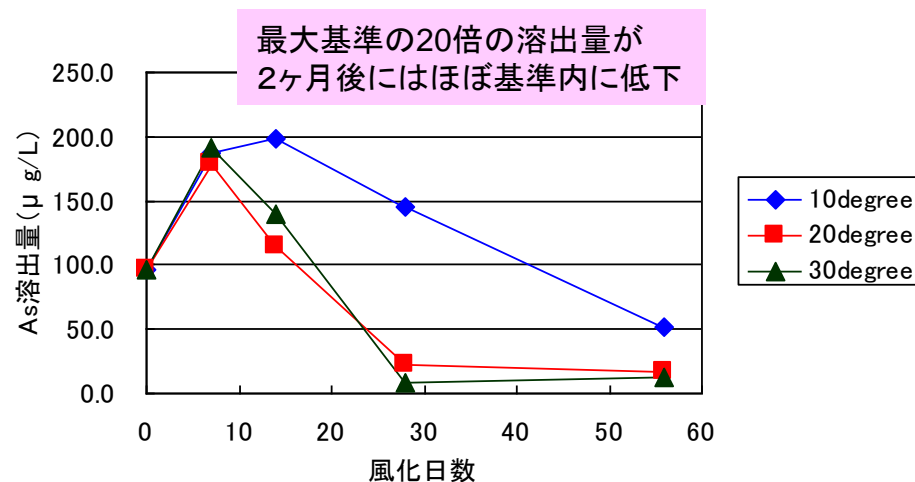
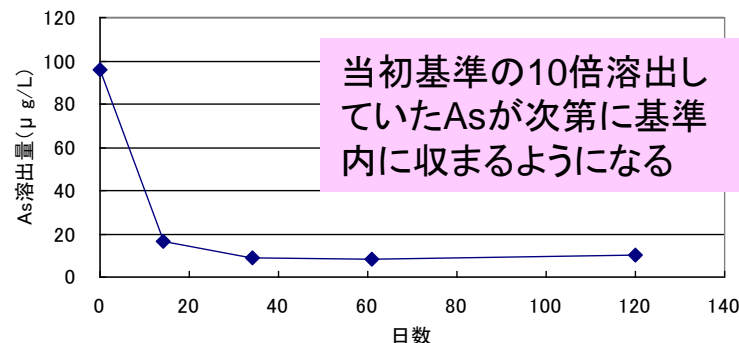
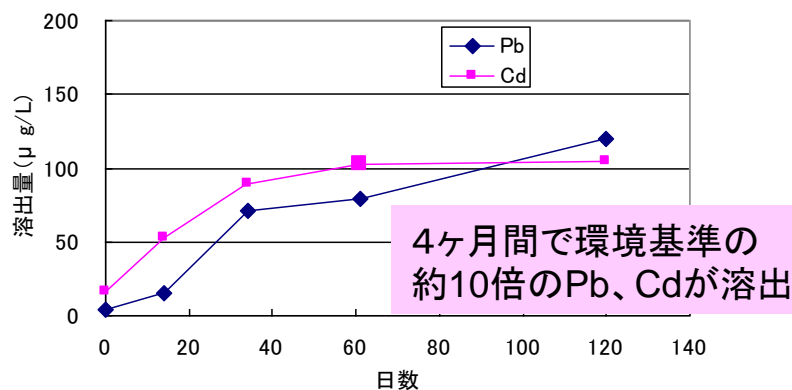


図 SPB-1-3からのAs溶出に及ぼす風化時間と風化温度の影響

### 3. 好気条件および嫌気条件での長期溶出試験

#### 好気条件下での長期溶出試験

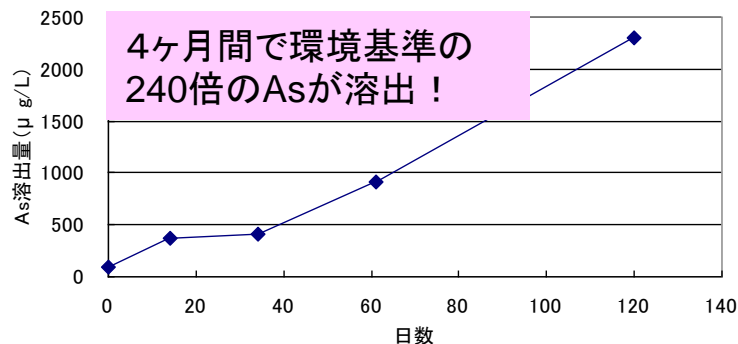
Cd,Pb溶出促進、As溶出抑制、風化実験と同じ傾向



YMB-1-8におけるPb,Cd溶出量の経時変化（好気）

SPB-1-3におけるAs溶出量の経時変化（好気）

#### 嫌気条件下での長期溶出試験



好気条件で溶出させた場合、Asの溶出が抑制された試料を、嫌気条件で長期溶出させた場合著しいAsの溶出が見られた

地下環境は一般的には嫌気的な状態であり、今回検討したような岩石・土壌が長期間水と接した状態が続くとAs溶出リスクが高まる懸念がある

SPB-1-3におけるAs溶出量の経時変化（嫌気）

他の元素では、いずれの試料でも嫌気長期溶出で溶出量が上昇する傾向は見られなかった

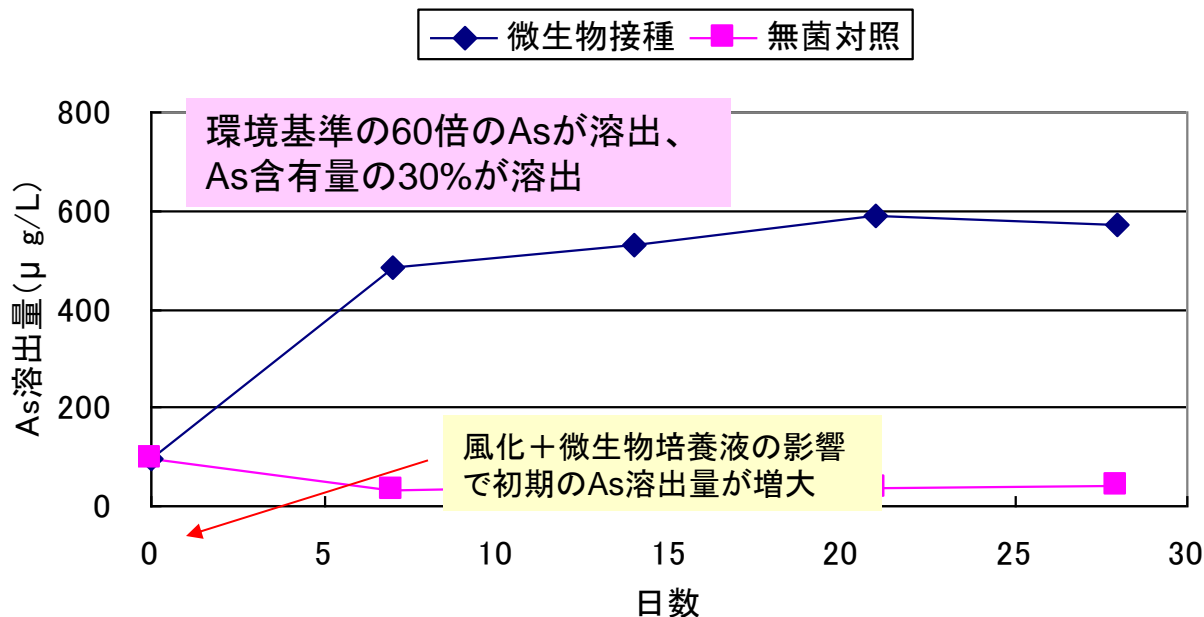
### 3. 好気条件および嫌気条件での長期溶出試験

#### 微生物を加えた場合の嫌気長期溶出実験

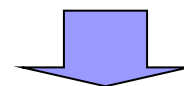
SNB-2-5をあらかじめ風化させた試料を使用し、右記微生物懸濁液を添加した上で長期溶出試験を行なった

仙台市内の水田から採取し、As(V)を添加した有機物を含む培地を用いて嫌気培養を行なった微生物懸濁液を用いた。

この集積培養はAs(V)を還元する能力が示され、ヒ素還元に関与する機能遺伝子 *asrC* の存在が認められた



使用した土壌試料は風化処理しておりAs(V)として溶出しにくい形態となっているが、ヒ素還元能を有する微生物群を接種することによってAs(III)に還元され、より溶出しやすい形態に変化したと考えられる



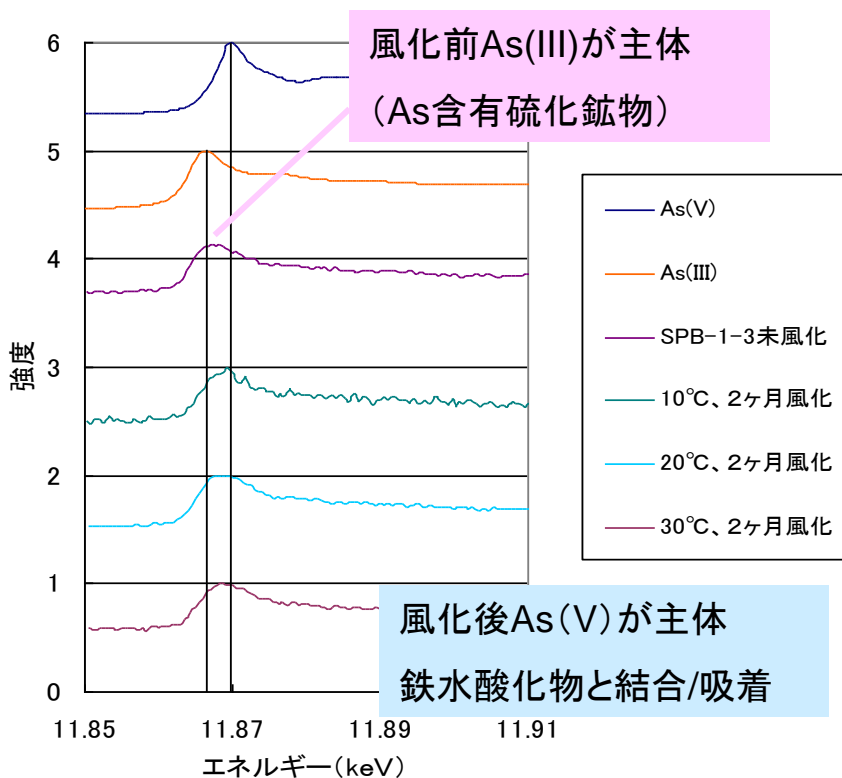
Asの嫌気長期溶出の促進試験の方法として適用できる可能性  
(1週間程度で評価可能?)

微生物と栄養源を付加した嫌気長期溶出実験(SNB-2-5:風化後の試料を使用)



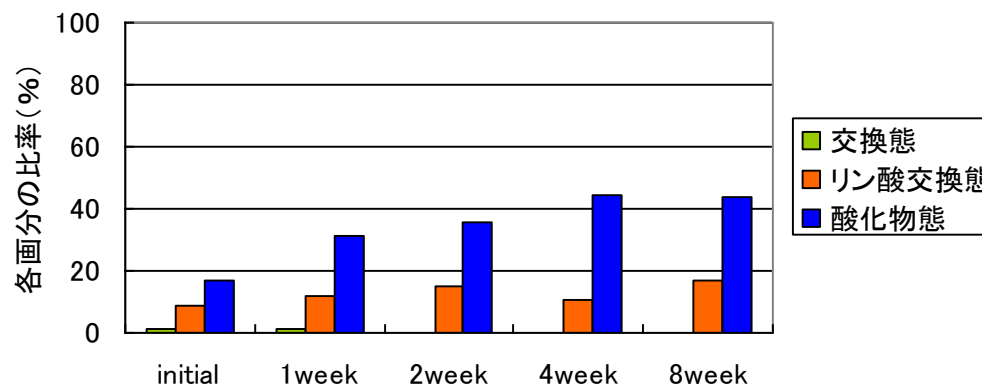
## 2. 重金属類の化学形態変化の評価・解析 (SPB-1-3のAsについての結果)

風化させた試料中の重金属の化学形態の変化を、逐次抽出法とX線吸収微細構造法により評価・解析  
 土壤中に含まれる微量重金属類の形態分析は実例少ない



風化前後のSPB-1-3試料のXANES分析結果

(Spring-8における測定)



SPB-1-3の風化に伴うAsの化学形態変化(風化温度30°C)

溶出試験と逐次抽出法による化学形態分析、XANES分析の結果は調和的

SPB1-3の場合、もともと硫化物の形態で存在するAsが風化により酸化溶解するが、大部分は鉄水酸化物として存在するため、水への溶出は起こらなくなると考えられる

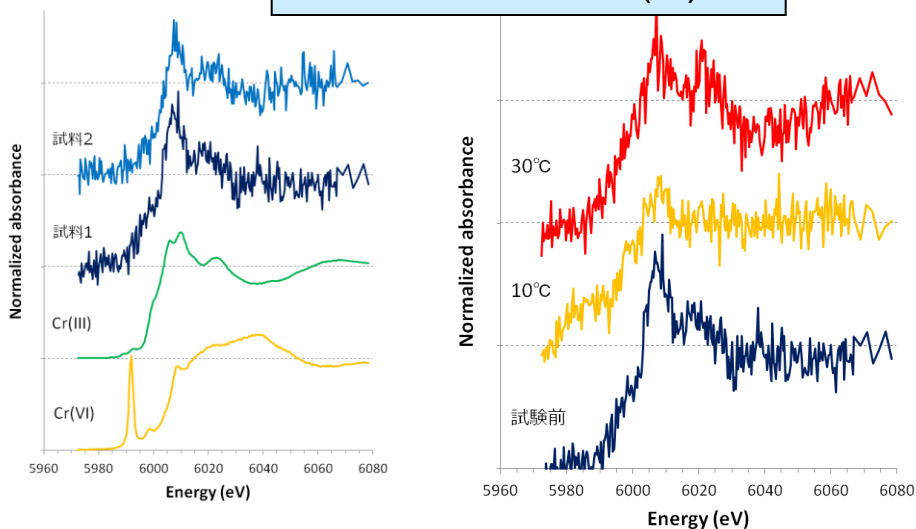
## 2. 重金属類の化学形態変化の評価・解析

(MRB-1-4のCrについての結果)

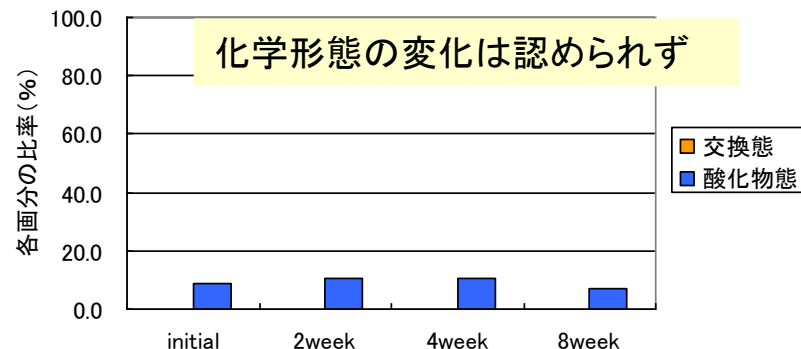
風化させた試料中の重金属の存在形態  
の変化を、逐次抽出法とX線吸収微細  
構造法により評価・解析

土壤中に含まれる微量重金属類の形態  
分析は実例少ない

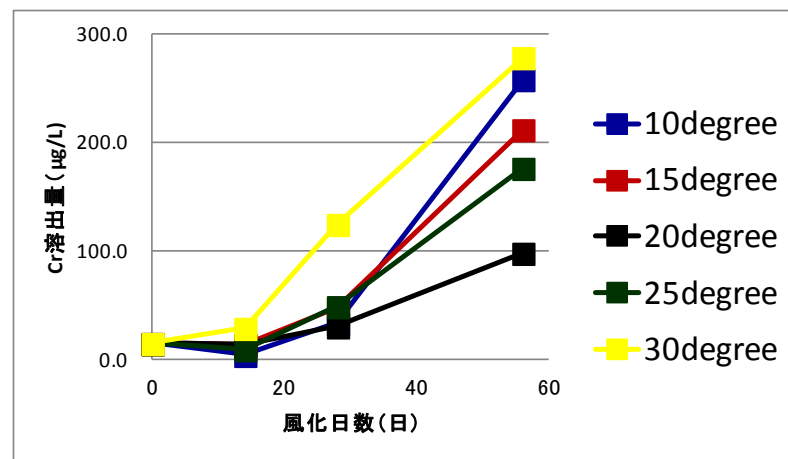
Crの化学形態はCr(III)



MRB-1-4の風化前後のCr K吸収端XANES分析



MRB-1-4の風化に伴うCrの化学形態変化(風化温度30°C)

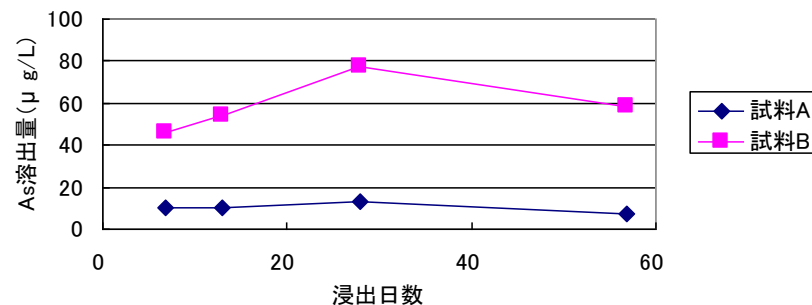
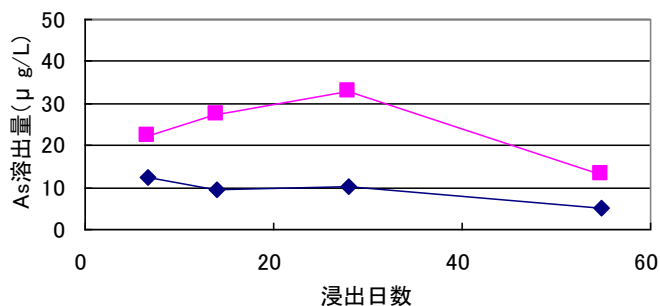


Cr溶出に及ぼす風化時間と風化温度の影響

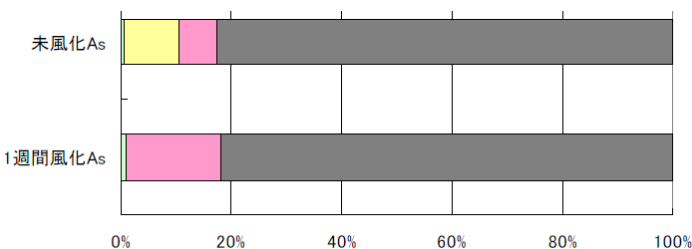
## 4. 重金属含有残土堆積場における重金属類化学形態の経時的変化

仙台市の地下鉄建設工事残土堆積場(残土発生後、2日以内に堆積場に搬入、直ちに堆積し、締固めを行っている)から堆積開始2年後、及び4年後に採取したボーリングコア試料を使用  
堆積層表面から9.6m(試料A)と18m(試料B)の深さのもの(2年目に採取)

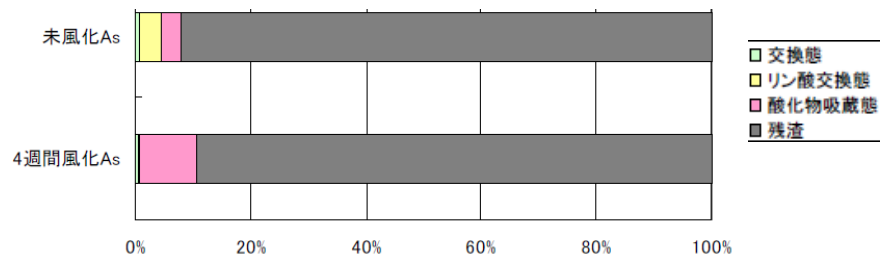
試料採取



好気長期溶出試験におけるAs溶出量



嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量



風化に伴う試料A中のAs化学形態変化

風化に伴う試料B中のAs化学形態変化

長期溶出試験においてAs溶出量が急激に上昇する傾向は見られない。化学形態分析では、残渣の画分の比率に大きな変化は見られず、8割(試料A)ないし9割(試料B)のAsは風化を受けても化学的に安定な形態で存在する → 残土処理によって溶出リスクは上昇していない

# 本研究により得られた主な成果

本研究により、自然由来の重金属含有岩石・土壌が持つ土壌・地下水汚染の潜在的なリスクを浮き彫りにした。

そのリスクとしては、嫌気的環境下における岩石、土壌からのAsの還元的な溶出リスク、および岩石、土壌が地表にさらされた場合の風化に伴うCd、Pbなどの溶出リスクである。

これらのリスクは本研究で実施している長期溶出試験により評価することが可能

また、逐次抽出法やXAFS分析などの方法論を組み合わせることにより、溶出メカニズムの理解も可能

このことは適切な管理手法のもとで実施される原位置封じ込めの技術評価への応用につながると考えられる。

促進試験法として、好気条件に関しては過酸化水素水を使った酸化促進試験により、Pb,Cdの長期溶出挙動を把握することが可能である。嫌気条件に関しては微生物を添加する系を用いることでAsの溶出促進試験を実現できる可能性が見出された。

# 研究実施体制

東北大学大学院 環境科学研究科

井上 千弘(研究代表者)

土屋 範芳

須藤 孝一

小川 泰正

東北大学多元物質科学研究所

篠田 弘造

## 研究目的:

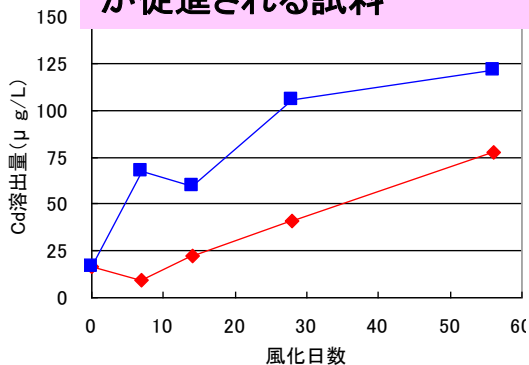
「自然由来の重金属による汚染」問題は全国各地で顕在化しており、膨大な社会的コストが要求される状況になってきているが、現在の土壌溶出量基準による評価方法では、実際の土壌・岩石がおかれる環境と異なる環境条件で評価が行われており、汚染のリスク評価や対策を考える上で問題が大きい。

本研究では、重金属含有土壌・岩石を自然環境に近い条件に暴露した場合の重金属類の溶出挙動と存在形態変化を、各種溶出試験や固体分析等により評価・解析することにより、適切な管理下での原位置封じ込めの有効性と安全性を示すことを目指す。

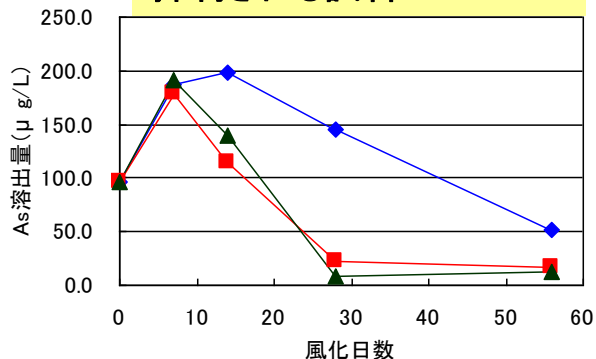
# 研究成果の概要

全国12地点から採取した岩石試料を用いた検討

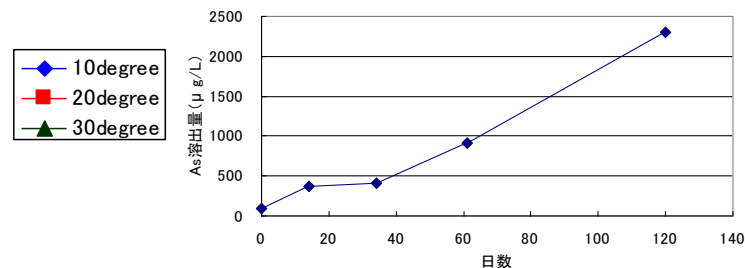
好気条件でCd,Pbの溶出が促進される試料



好気条件でAsの溶出が抑制される試料



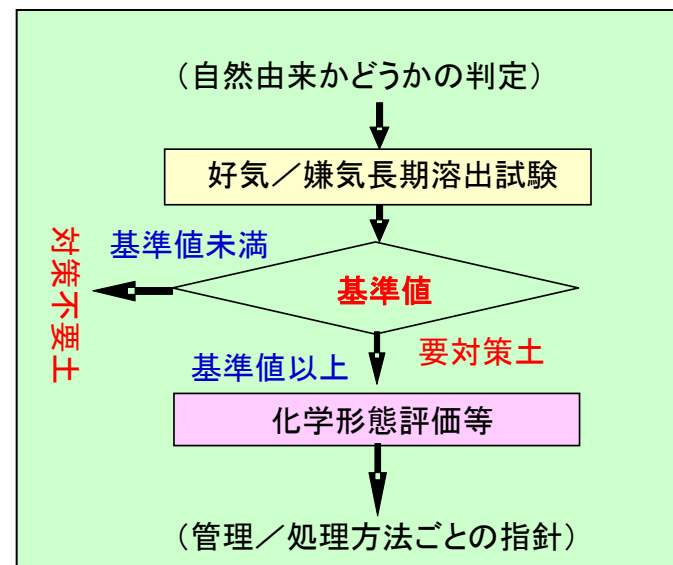
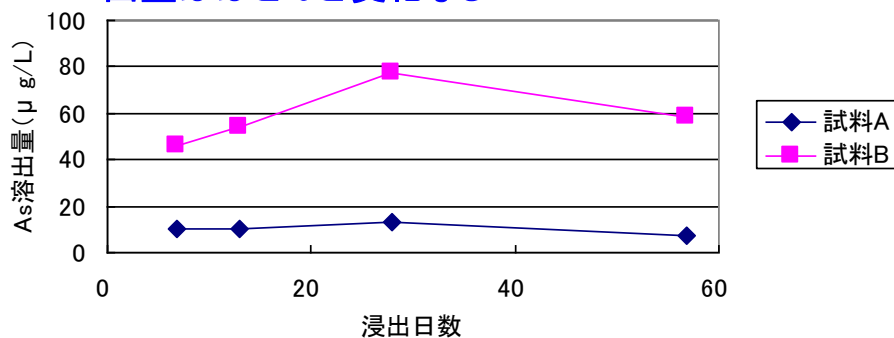
嫌気条件でAsの溶出が促進される試料



長期溶出試験を組み込んだ「自然由来の重金属汚染土壌・岩石」の判定方法を新たに提案

現在稼働中のAs金属含有残土堆積場の試料を用いて検討

長期溶出試験期間を通じ、Asの溶出量はほとんど変化なし



提案する判定方法の原案