

課題名 5B-1107 自然由来土壌汚染をもたらす重金属類の環境中での形態変化の解明

課題代表者名 井上 千弘 (東北大学大学院環境科学研究科・環境修復生態学分野・教授)

研究実施期間 平成23～25年度

累計予算額 83,454千円 (うち25年度15,173千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 重金属、土壌・地下水汚染、土壌環境基準、自然由来、化学形態

研究体制

(1) 自然由来土壌汚染をもたらす重金属類の環境中での形態変化の解明 (東北大学)

研究概要

1. はじめに (研究背景等)

2003年の土壌汚染対策法施行に伴い、都市部での土壌・地下水対策は大幅に前進したが、その一方でいわゆる「自然由来の重金属による汚染」にどのように対処すべきかの問題が浮上してきた。国内には全国各地に見られる金属鉱床帯や仙台平野や関東平野、石狩平野、大阪平野などに見られる浅海成の堆積層のように微量の重金属類が存在する地質体があり、これらを構成成分とする土壌はしばしば土壌汚染対策法で定める土壌溶出量基準を超過している。土壌汚染対策法では自然由来の重金属含有岩石は法律の適用外となっているものの、工事で発生した残土を敷地外に搬出する場合は土壌汚染対策法に準拠した取り扱いが求められているため、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。

土壌汚染対策法で規定している土壌環境基準は土壌溶出量基準と土壌含有量基準の2種類である。自然由来の重金属含有土壌・岩石の場合、実際に基準を超過するのは土壌溶出量基準である。この土壌溶出量基準の判定方法は土壌試料に10倍量の純水を加えて6時間常温で振とう攪拌したときの溶液中の重金属濃度を測定するものであるが、この方法は自然由来の重金属類に適用するには問題点が多いことが最近わかってきた。自然由来の重金属含有岩石・土壌は、土壌汚染対策法で想定している人為的な原因による重金属汚染土壌とは挙動が大きく異なり、環境条件によって化学形態が変化していくことが多いものであるが、土壌汚染対策法で規定された評価方法ではその点が考慮されていない。そのため、土壌や岩石によっては評価時には汚染なしと判定したにもかかわらず、しばらく環境中で放置すると基準を大幅に上回る汚染が生じてしまう恐れがあり、汚染のリスク評価や対策を考える上で問題が大きい。そのため「自然由来の重金属含有岩石・土壌」に対し、早急に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が考えられた。

2. 研究開発目的

本研究では、自然由来重金属含有岩石・土壌が持つ土壌・地下水汚染のポテンシャルを評価する方法論を確立し、「自然由来の重金属による汚染」の判定方法を提案することを目的とする。全国各地から集めた微量の重金属類を含有する岩石・土壌に対し、温度、酸素の遮断などの環境条件を変化させたときに、重金属類に生じる化学形態変化を逐次抽出法、X線吸収微細構造法などにより評価・解析する。同じ試料について、嫌気条件および好気条件で長期間の溶出試験を行い、その経時的変化と重金属類の存在形態変化を合わせて追跡する。これらの実験結果から想定されるいくつかのシナリオに基づき、重金属含有岩石・土壌が開発工事等で一度地表に露出した場合の有効な対処方針を示し、現在稼働中の重金属含有残土堆積場から採取したコアの評価・解析により検証する。

3. 研究開発の方法

(1) 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

実験に使用する岩石・土壌試料を国内12ヶ所からボーリング等により採取した。採取試料は風化による形態変化を防ぐために、採取後速やかに窒素ガスを封入した後輸送し、研究室到着後直ちに低温フリーザー(-20℃)内で保管した。実験には嫌気チャンバー内で解砕あるいはボールミル粉碎後、篩分けを行い-2mm以下としたものを使用した。この試料を以降の試験に用いた。

土壌汚染対策法で定める溶出量試験は環境省告示18号試験に準じて行った。試料3gとイオン交換水30mlを100mlポリプロピレン製容器に入れて、振とう機(TAITEC製ダブルシェーカーNR-30)を用いて毎分200回で振とうを行った。振とう時間は6時間とした。

また上記の前処理で作製した試料をシャーレにとり、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃のインキュベーター内に、最大2ヶ月間湿度100%で保持して風化を促進させた(これを“風化実験”と称する)。風化試験後の試料について、土壌汚染対策法で定める溶出試験を行い、それらの試料の基本的な特性の評価を行った。またこれらの試料について、以下に述べる形態分析、嫌気条件および好気条件での長期間の溶出試験に供した。

(2) 重金属類の存在形態変化の評価・解析

さまざまな条件での風化や後述の長期間の溶出試験に伴う土壌・岩石試料中の重金属の存在形態の変化を、逐次抽出法、X線吸収微細構造法などにより評価・解析した。逐次抽出法は土壌中の重金属類の化学形態を推測するために開発されてきた方法であり、段階的に抽出液の抽出能力を高めていきながら、各抽出段階で得られた溶出量から、その元素の存在形態を推測する方法である⁴⁻⁷⁾。抽出液をICP-MSによる高感度分析を行うことにより、ppmレベルで含有される重金属類の化学形態を推測することが可能である。本研究では下記の逐次抽出法に基づいて、①交換態(硫酸アンモニウム)、②リン酸交換態(リン酸二水素アンモニウム)、③酸化物吸蔵態(pH3シュウ酸緩衝液)、④残渣(全ての試薬で溶出しなかった成分)に形態分類した。

X線吸収微細構造法(XAFS)による分析はXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)とEXAFS(Extend X-ray Absorption Fine Structure)に大別される。このうちXANESからは原子の配置の対称性や電子状態等に関する情報が得られ、対象とする元素の価数を類推できる。一方EXAFSからは動径分布や配位数などに関する情報が得られ、対象元素に近接して存在する元素を類推できる。これらの分析から得られる情報から、土壌中にppmレベルで存在する各重金属類の価数や化合物の形態を推定することが可能になる。本研究のXAFS分析は九州シンクロトロン光研究センター(佐賀県)およびSpring-8(兵庫県)にて実施した。

(3) 嫌気条件および好気条件での長期溶出試験

上記(1)で用意した土壌・岩石試料(風化させたものとさせないもの)を用いて、嫌気条件および好気条件下で最大6ヶ月間の溶出試験を行い、重金属類溶出の経時的変化(溶液側の分析)と重金属類の存在形態変化(固体側の分析)を合わせて追跡した。その際、一部の試料に対して微生物の栄養源を付加した実験も加え、微生物活動の影響も検討した。

1) 嫌気性条件下における溶出実験

嫌気条件下における溶出実験では100mlバイアル瓶を使用した。イオン交換水100mlを100mlホウ珪酸ガラス製バイアル瓶に入れ窒素ガスをパージして液相と気相の酸素の除去を行った後、試料10gを入れ、さらに窒素ガスで気相ガスの置換を行った。その後迅速にテフロンライナーつきブチルゴムセプタムとパラフィルムで密封した。混合した試料は常温で幅4cm以上5cm以下に調整した振とう機(AS ONE製万能シェーカーAW-1)で毎分200回振とうした。振とう時間は最大2ヶ月とした。振とう終了後窒素を充填したグローブボックス内で試料液を遠沈管に移し、3300rpmで15分間遠心分離した。上澄み液は0.45μmメンブレンフィルターで濾過した。以降の操作は上記好気条件実験と同じである。

2) 好気性溶出実験

試料3gとイオン交換水30mlを100mlポリプロピレン製容器に入れ、シリコ栓を装着し、空気が自由に進入できる状態(開放系)で振とう機(TAITEC製ダブルシェーカーNR-30)を用いて毎分200回で振とうを行った。振とう時間は最大4ヶ月(120日)とした。

振とう終了後、抽出液を50ml遠沈管に移し、3300rpmで15分間遠心分離し、上澄み液を0.45μmメンブレンフィルターで濾過した。濾過直後、溶液のpH測定を行った。濾液のうち15mlは重金属類の沈殿

を防止するため、少量の濃硝酸(サンプル1.5mlにつき10:1)を加えた(検液A)。この検液Aを用いて、ICP質量分析装置(以後ICP-MSと略す)により溶出した重金属類の全量分析を行った。

3) 微生物を添加した嫌気長期溶出試験

嫌気条件下での長期溶出試験に及ぼす微生物の影響を調べるために、あらかじめ実験室で培養した土壤微生物培養液を用いて長期溶出試験を実施した。試験には仙台市内の水田から採取し、TYEG培地(trypitone 1%、yeast extract 0.3%、glucose 0.5%)にヒ酸ナトリウム(As(V)の形態)をAsとして1mg/L加えた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。この集積培養にはAs(V)を還元する能力が示され、遺伝子解析によりヒ素還元に関与する機能遺伝子*asrC*の存在が認められた。100mlバイアル瓶に培地を入れ窒素ガスをパージして液相と気相の酸素の除去を行った後、試料10gを入れ、さらに微生物懸濁液を10mL添加して全液量を100mLとした。バイアル瓶を密栓した後、所定期間30°Cで振とう培養を行った。

4) 強制酸化試験

試料3.0gに対し10%過酸化水素水30mlをガラス製ビーカーに加え、試料の酸化を強制的に進行させた。過酸化水素添加後1日間経過させた後6時間振とうし、以降は1)と同様の手順で元素濃度の分析を行った。

(4) 重金属含有残土堆積場における重金属類存在形態の経時的変化

仙台市で現在進行している地下鉄東西線建設工事では、主にヒ素とカドミウムを含む「自然由来の重金属含有岩石」残土が大量に発生する。この残土は採石場跡地を利用した専用の建設残土堆積場に運搬され、跡地の充填剤として活用されながら、溶出が生じないように管理されており、平成25年までに総量約60万m³の埋め立て処理が計画されているものである。この残土堆積場から採取したコアを用いて、上記(1)～(3)の手法を用いて、実現場における重金属類の存在形態の経時的変化を評価・解析した。

4. 結果及び考察

(1) 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

実験に使用した岩石・土壌試料は、北海道札幌市内、山形県西川町内、岩手県盛岡市内、宮城県仙台市内(以上平成23年度採取)、福島県会津若松市、秋田県大館市、福岡県添田町、東京都町田市(以上平成24年度採取)、秋田県横手市、青森県弘前市、千葉県市原市、大阪府高槻市(以上平成25年度採取)の12ヶ所からボーリング等により採取した。

表1 試料採取地と略称、およびその特徴

試料採取地	略称	特徴
札幌	SPB	沖積層のAsを多く含む堆積物
西川(山形)	YMB	内陸盆地堆積物分布域でPb、Cdを多く含む堆積物
盛岡	MRB	超塩基性岩の分布域でCrを多く含む岩石
仙台	SNB	浅海性堆積物分布域でAsを多く含む堆積物
大館	ODB	内陸盆地堆積物分布域でPb、Cdを含む堆積物
会津坂下	AIB	淡水性堆積物分布域でAs、Cdを含む堆積物
町田	MCB	浅海性堆積物分布域でAsを含む浅海成堆積物
添田(福岡)	FSB	内陸盆地堆積物分布域でPb、Crを含む堆積物
横手	YTB	内陸盆地堆積物分布域でPbを含む堆積物
弘前	HRB	内陸盆地堆積物分布域でAs、Cdを含む堆積物
市原	ICB	浅海性堆積物分布域でAs、Pbを含む堆積物
高槻	TYB	浅海性堆積物分布域でAs、Pbを含む堆積物

調査を行った12地点のうち9地点の試料で土壤溶出量基準を超過した。このうち、SPB-1-3はAs溶出量が環境基準(10μg/L)の約10倍であり、この試料はAsの全含有量が140mg/kgと極めて高かった。この他As溶出値が土壤溶出量基準値を超過したものはAIB-3、MCB-2、ICB-2、TYB-1であり、土壤溶出量

基準の1~2倍の超過であった。これらの試料は淡水性堆積物のAIB-3をのぞき浅海成堆積物層由来のものであった。またYMB-1-8は、Cdの水溶出量が環境基準（10 μ g/L）を1.6倍超過し、Znの溶出量も高い値を示した。この試料はCdの含有量が1.7 mg/kgと他の試料よりも高く、溶出試験の際の検液のpHが4を下回った。YMB-1-8以外にCdの溶出量基準を超過する試料はなかった。Pbの水溶出量が環境基準（10 μ g/L）を超過したものは、MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3、YTB-1およびICB-2の計4地点の試料であり、基準値を最大5.6倍超過していた。MRB-1-4およびMRB-1-6は超塩基性岩の分布域から採取した岩石でありCrとNiを多く含んでおり、これらの元素はさほど溶出ししないものの、Pbの溶出量が環境基準を超過した。SNB-2-3およびICB-2は浅海成堆積物層由来の試料であり、YTB-1は内陸盆地堆積物由来の試料である。

表2 使用した試料の水溶出値（単位はpH以外は μ g/L）

試料名称	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH
SPB-1-3	12.0	9.2	12.7	96.0	ND	3.3	5.22
SPB-1-4	6.4	5.9	2.6	8.4	0.1	1.1	4.70
YMB-1-4	ND	69.3	ND	2.5	0.1	0.0	4.91
YMB-1-8	ND	19.6	624	ND	16.7	4.3	3.95
MRB-1-4	14.7	11.2	16.1	7.4	ND	42.2	6.18
MRB-1-6	1.0	2.6	8.4	2.0	0.0	56.2	6.50
SNB-2-3	1.5	2.7	4.3	ND	0.0	11.8	5.16
SNB-2-5	1.8	2.8	18.7	4.8	0.0	ND	5.11
ODB-2	1.2	10.8	84	0.4	4.3	8.4	4.64
AIB-3	2.5	7.7	32.2	12.4	0.1	0.4	5.22
MCB-2	4.9	8.6	78.5	20.5	0.2	5.8	5.76

これらの試料を10℃、15℃、20℃、25℃、30℃のインキュベーター内に、最大2ヶ月間湿度100%で保持して風化を促進させた後、水溶出試験をおこなった。SPB-1-3の場合、Asの溶出は風化により最初に増大するが、さらに風化が進行すると今度は抑制されることがわかる。同様の傾向を示したものは、SPB-1-4、AIB-3、MCB-2、ICB-2、YTB-1といった海成あるいは淡水性堆積物試料であった。SNB-2-5では風化の進行とともにAs溶出量は単調に増大し、同様の傾向を示したのは、SNB-2-5とMRB-1-4であった。その他の試料、YMB-1-4、YMB-1-8、SNB-2-3、MRB-1-6、ODB-2、FSB-2、YTB-1、HRB-1については、風化の前後でAsの溶出はほとんど生じておらず、溶出量に大きな変化は見られなかった。

YMB-1-8について、2ヶ月間の風化後では環境基準の12倍のCdが溶出している。同様の傾向を示したものは、ODB-2、AIB-2、HRB-1であり、いずれも風化前はCdの溶出量基準値を下回っていたものが、2ヶ月間の風化後には環境基準を超過するようになった。

YTB-1について、Pbは1週間の風化後一度溶出量が減少し、その後溶出量が増加している。同様の溶出挙動を示したものはYMB-1-8である。またHRB-1は風化前には溶出量基準値を下回っていたものが、2ヶ月間の風化後には溶出量基準を超過するようになった。MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3、ICB-2は風化前には溶出量基準値を超過していたものが、風化の進行とともに溶出量基準値を下回るようになった。

（2）重金属類の化学形態変化の評価・解析

各試料について、10、15、20、25および30℃で一定時間風化処理を施した後、抽出条件を変えた化学抽出（逐次抽出法を一部改変した方法）を適用し、重金属類の化学形態の推測を行なった。

1) Asの化学形態変化

図1は30℃、湿度100%でSPB-1-3を風化処理した時の、各風化時間におけるAsの化学形態を調べた結果である。1週間の風化処理で交換態として抽出されるAsは1.5%に増加しており、またリン酸交換態として12%、鉄酸化物態として31%に増加していた。その後も風化の進行とともに、特に鉄酸化物態の画

分は増加し、2ヶ月後にはAsの43%が鉄酸化物態になった。一方、交換態の比率は2週間後からは減少に転じており、2ヶ月後には0.1%以下になった。

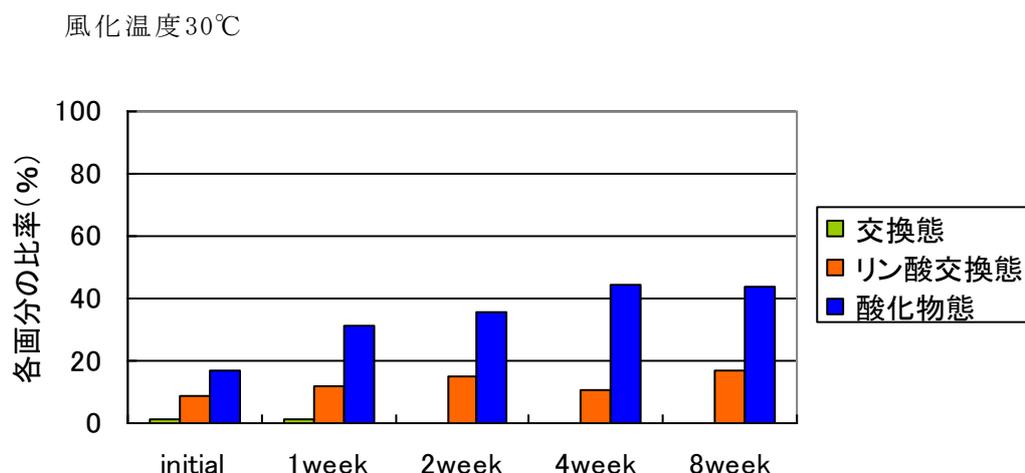


図1 SPB-1-3の風化に伴うAsの化学形態変化（風化温度30°C）

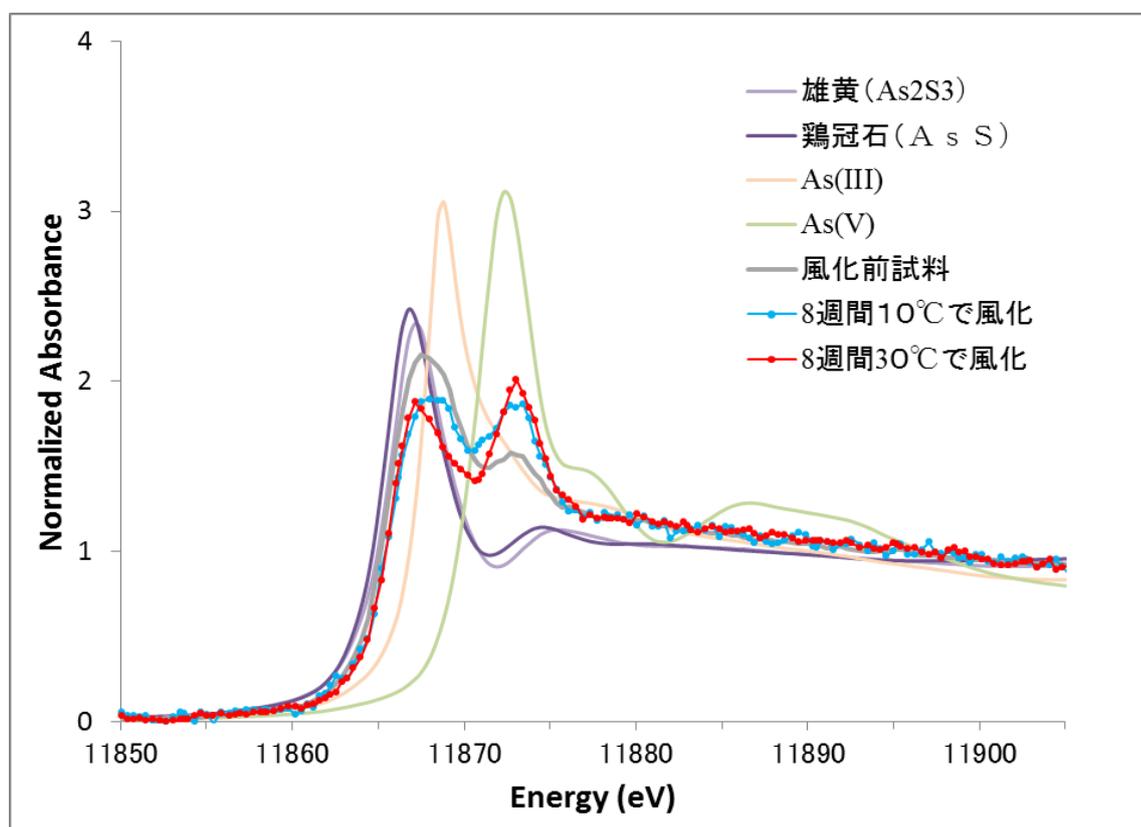


図2 風化前後のSPB-1-3試料のXANES分析結果
Spring-8での分析 分光結晶Si(311)を用いて測定

図2はSPB-1-3のXANES分析結果である。未風化の試料では、硫化物態As(恐らくは雄黄，鶏冠石)あるいは3価Asが主体であり、2ヶ月間風化を行なった試料ではいずれの温度でも5価ヒ素の割合が増加した。高温の方が、5価ヒ素の増加は大きかった。図1の化学形態変化の結果と照合すると、風化の進行に伴いリン酸交換態，酸化物態の増加が確認されており、その分残渣成分(硫化物態)の減少が生じていることから、風化の過程でAsは5価に酸化され、形態変化を生じているものと考えられる。

(3) 嫌気条件および好気条件での長期溶出試験

1) 嫌気条件での長期溶出試験結果

図3はSPB-1-3に対し嫌気条件下で長期溶出試験を行なった際のAs溶出量の時間変化を示したものである。時間とともにAs溶出量が増加し、2ヶ月後には環境基準の90倍、4ヶ月後には環境基準の230倍以上の値に到達し、さらに上昇傾向が続いていることがわかる。また、4ヶ月後の時点では試料に含有されているAsの約16%が溶出していることになる。このときFeの溶出量は時間の経過とともに単調に増加しており、4ヶ月後には170mg/Lに達している。このFeの溶出挙動はAsの溶出挙動と類似している。MRB-1-6、SNB-2-5、ODB-2、MCB-2など、嫌気条件下でAsの溶出が促進される試料では共通してFeの溶出が認められた。

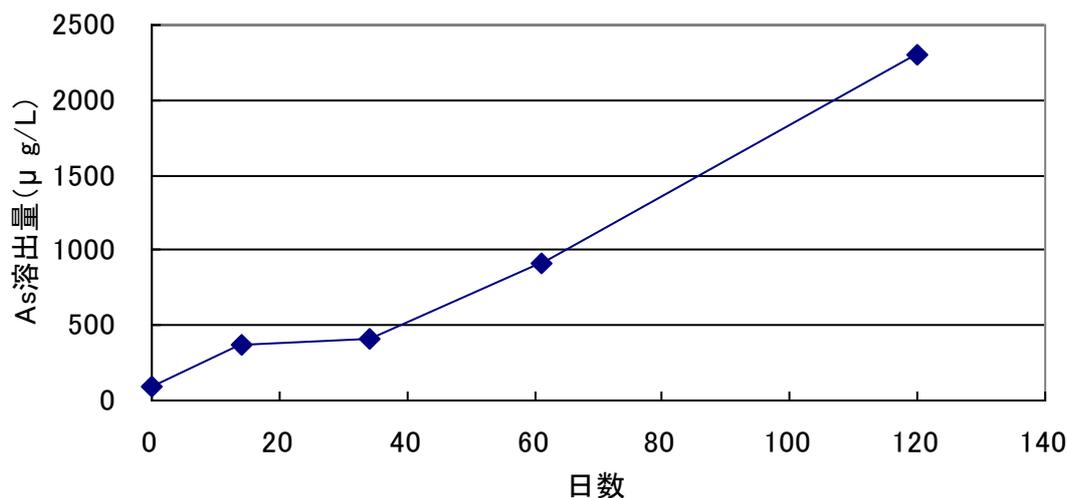


図3 SPB-1-3の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

2) 好気条件での長期溶出試験結果

図4は長期溶出試験開始時のAs溶出量が土壌溶出量基準を超過するSPB-1-3に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のAs溶出量の時間変化を示したものである。As溶出量は時間とともに減少し、およそ1ヶ月で基準を下回るようになった。

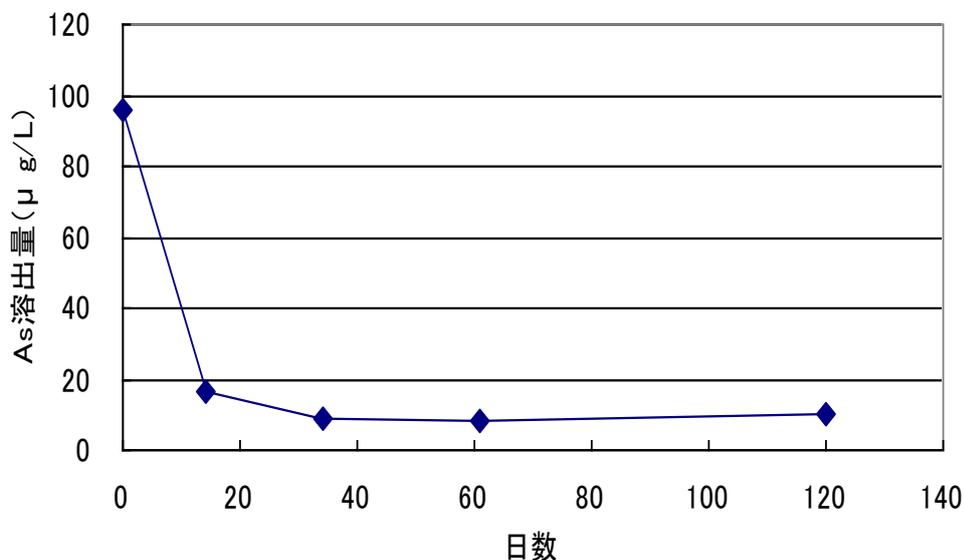


図4 SPB-1-3の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

図5はYMB-1-8に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のCd溶出量、Fe溶出量およびpHの時間変化を示したものである。(a)に示すようにCdは時間とともに溶出量が増加し、土壤溶出量基準を大幅に超過するようになってきている。4ヶ月後には土壤溶出量基準の10倍を超過するようになってきている。またこの時に溶出したCdは全含有量の63%に及んでいる。

Cd溶出量

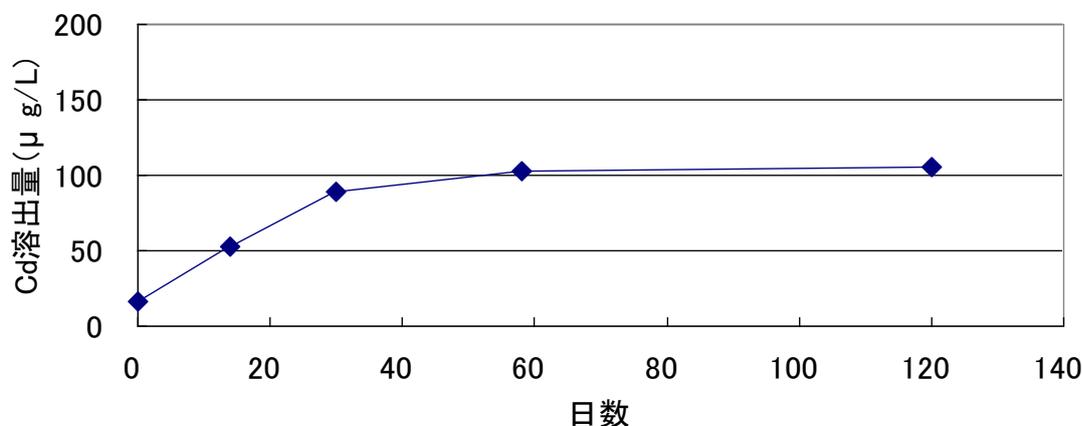


図5 YMB-1-8の好気長期溶出試験におけるCd溶出量の経時変化

Cdに関しては、土壤汚染対策法で定める溶出量試験で基準超過するのは、調査検討を行った16試料のうちYMB-1-8の1試料だけであったが、好気条件下での長期溶出試験を行うと、浸出時間の経過とともにODB-2、AIB-3、HRB-1で溶出量基準を超過するようになった。これらの試料ではCdの全含有量は1mg/kg程度とさほど高い値を示すわけではないが、好氣的な溶出試験の間に含有されるCdの大半が溶出した。Cd含有量が少ないため抽出法による推定となるが、これらの試料中ではCdは硫化カドミウムの形態で存在しており、風化や好氣的溶出試験の過程で酸化溶解が生じたと考えられる。

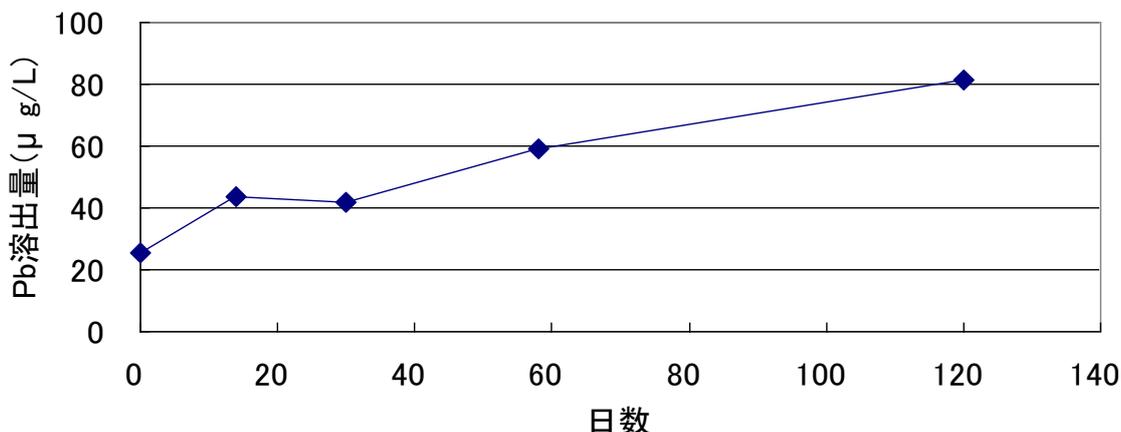


図6 YTB-1の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化

図6はYTB-1に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のPb溶出量の時間変化を示したものである。YTB-1は試験開始時からPbの溶出量が土壤溶出量基準値を上回っているが、時間経過とともに溶出量が増加し、4ヶ月後には土壤溶出量基準の8倍を超過するようになってきている。MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3では試験開始時にはPbの溶出量が土壤溶出量基準値を上回っているが、時間経過とともに溶出量が減少し、浸出後半には土壤溶出量基準を満たすようになってきている。これらの試料ではいずれも長期溶出試験期間中にpHの低下傾向は見られていない。これらの場合、溶出したPb²⁺は鉄の水酸化物にゆっくりと取り込まれていき酸化物態として存在するようになるため、Pbの溶出量が次第に減少していくものと考えられる。

(4) 重金属含有残土堆積場における重金属類存在形態の経時変化

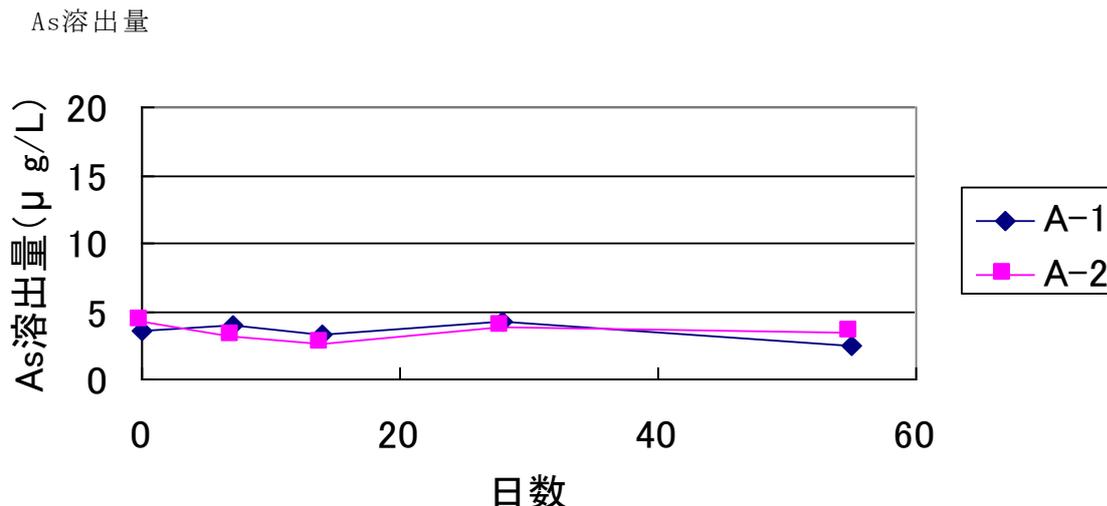


図7 A-1、A-2の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

図7において、ほぼ同一の地点から平成22年と平成25年にそれぞれ採取した試料であるA-1とA-2ではほぼ同じAs溶出挙動を示した。また図示はしていないが、どちらの試料でもFe、Cd、Pbなどの溶出はほとんど生じていない。従ってこの残土堆積場の堆積層の内部では3年間の期間ではほとんど残土の特性が変化していないものと考えられる。

(5) まとめ

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（嫌気的環境下で発生するAsの溶出リスク、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出リスク）を浮き彫りにできた。嫌気的環境下で発生するAsの溶出は検討を行った16試料中12試料で確認され、浸出時間の進行とともにAs溶出量が増大していった。このAsの溶出は主として嫌気条件下で酸化鉄あるいは水酸化鉄の還元溶解が起こり、そこに吸着したAsも溶液側に溶け出すために生じると考えられた。また、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出の増大はCdが16試料中4試料、Pbが16試料中3試料で認められ、その機構としては主として硫化物の形態で存在するCdやPbが硫化物の酸化とともに溶出するために生じると考えられた。

これらのリスクは、現在の土壌汚染対策法で規定されている判定法（土壌溶出量試験）では評価されていない。しかしながら、例えばCdやPbを含む土壌を長期間地表に放置した場合に、これらの化学形態が変化して溶出量が増大してしまい、時間が進行すると基準値を超過することが予見される。

これらのリスクは本研究で提案したような嫌気条件下あるいは好気条件下での長期溶出試験を行うことにより評価できる。長期溶出試験は数ヶ月の期間が必要なため、より短時間で実施する方法として、As還元能を持つ微生物の添加（嫌気条件）や過酸化水素水による強制酸化（好気条件）が考えられるが、これらの方法は過大評価を行う可能性があるため、現時点では予備的なスクリーニング方法として用いるのが適切である。

現時点で土壌溶出量基準はクリアするが、将来的に基準超過の恐れのある土壌・岩石を判定する方法として以下のことが考えられる。

Asに関しては嫌気条件下での長期溶出試験を行い、その際にAsの溶出と顕著なFeの溶出が進行していれば、嫌気条件下でのAs溶出リスクが高いと判断される。これは結晶化が進んでいない酸化鉄あるいは水酸化鉄に吸着したAsが嫌気条件下でFeとともに溶解・離脱するためであり、水酸化鉄や酸化鉄の結晶化が進んだ場合にはFe、Asともに溶出が起こりにくくなる。

Cd、Pbに関しては好気条件下での長期溶出試験を行い、その際にCdあるいはPbの溶解とpHの低下が生じれば好気条件下での溶出リスクが高いと判断される。これは黄鉄鉱などの硫化鉱物に付随したCdやPbが硫化鉱物の酸化溶解に伴ってこれらの金属が溶出するためであるため、硫化鉱物と酸素の接触を遮断すれば溶出は起こらなくなる。

これらの事項・内容について図8に整理して示す。

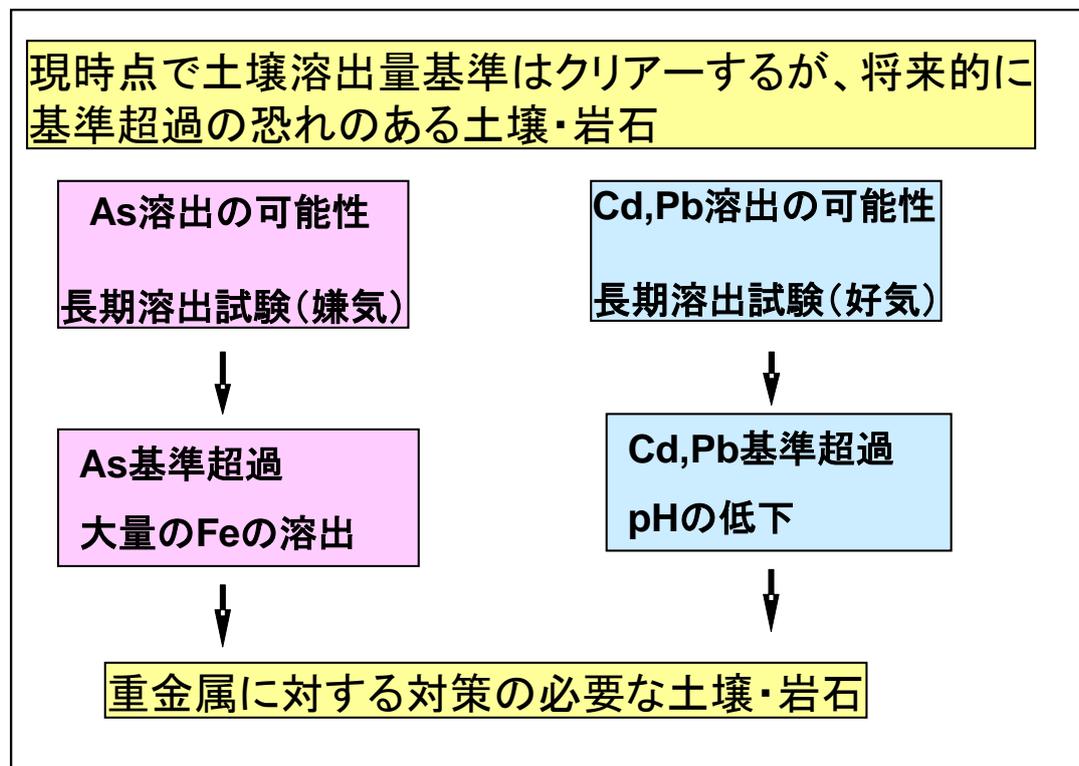


図8 自然由来汚染土壤・岩石の評価方法の提案

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

自然由来の重金属含有岩石・土壤が持つ土壤・地下水汚染の潜在的なリスク（嫌気的環境下で発生するAsの溶出リスク、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出リスク）を浮き彫りにできた。嫌気的環境下で発生するAsの溶出では主として嫌気条件下で酸化鉄あるいは水酸化鉄の還元溶解が起こり、そこに吸着したAsも溶液側に溶け出すために生じることを明らかにした。また、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出の増大は主として硫化物の形態で存在するCdやPbが硫化物の酸化とともに溶出するために生じることを明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

—自然由来汚染土壤・岩石の評価方法の提案—

現時点で土壤溶出量基準はクリアーしているものの、将来的に土壤溶出量基準超過の恐れのある土壤・岩石を判定する方法として、嫌気または好気条件下での長期溶出試験を提案する。この方法でAsの嫌気溶出リスク、Pb、とCdの好気溶出リスクが判定可能である。試験方法は現行の土壤溶出量試験を行う設備を有していれば容易に実施できるものである。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 小川泰正, 山田亮一, 山崎慎一, 井上千弘, 土屋範芳: 資源地質, 63(3), 125-131, (2013)
「堆積岩からの重金属類の水溶出試験結果に対する粒径の影響」
- 2) 簡 梅芳, 宮内啓介, 井上千弘, 北島信行, 遠藤 銀朗: 土木学会論文集(G分冊), 69(1), 19-24, (2013) 「宮城県主要河川沖積平野部の土壤ヒ素濃度と東北地方太平洋沖地震津波の影響」

- 3) 小川泰正、増田俊介、篠田弘造、須藤孝一、井上千弘：地学雑誌（印刷中） 「海成堆積物を含む建設残土からのヒ素の溶出」

（2）主な口頭発表（学会等）

- 1) S. Masuda, Y. Ogawa, K. Suto, C. Inoue: Goldschmidt 2011, Prague, Czech Republic, 2011
“Experimental study on As and Cd releases from anoxic sedimentary rock under anoxic and aerobic conditions”
- 2) Y. Ogawa, N. Shikazono, K. Iwane, Y. Takahashi, K. Suto, C. Inoue: Goldschmidt 2011, Prague, Czech Republic, 2011
“Geochemical behavior of As originated from acidic thermal water during river transport and sedimentation mechanism”
- 3) 増田俊介・小川泰正・須藤孝一・井上千弘（2011）「建設残土堆積場における重金属類の形態評価」第17回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集CD, 153-156.
- 4) 小川泰正・増田俊介・須藤孝一・井上千弘（2012）「堆積岩中の自然由来重金属の化学形態とその溶出挙動への影響」第18回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会講演集CD, 128-133.
- 5) 小川泰正, 井上千弘, 須藤孝一, 榊原健人（2013）「石炭灰に含まれる水溶性有害元素の固定化」第19回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集（CD）
- 6) 井上千弘（2014）「自然的要因に起因するヒ素土壌汚染問題とその修復技術」平成26年度日本生物工学会大会講演集（アブストラクト提出済）

7. 研究者略歴

課題代表者：井上 千弘

東北大学大学院工学研究科修了、博士（農学）、現在、東北大学教授

研究分担者

1) 土屋 範芳

東北大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、現在、東北大学教授

2) 須藤 孝一

東北大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、現在、東北大学准教授

3) 篠田 弘造

東北大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、現在、東北大学准教授

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

(1) 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

東北大学・大学院環境科学研究科	井上千弘
東北大学・大学院環境科学研究科	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

平成23～25年度累計予算額：83,454千円（うち、平成25年度予算額：15,173千円）

[要旨]

2003年の土壤汚染対策法施行に伴い、都市部での土壤・地下水対策は大幅に前進したが、その一方でいわゆる「自然由来重金属による汚染」にどのように対処するべきかの問題が浮上してきた。しかしながら現在の土壤溶出量基準による評価方法では、環境条件により重金属の存在形態が変化する事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が大きい。したがって「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、確立する事が求められている。この観点から、本研究では自然由来重金属含有岩石・土壤が持つ土壤・地下水汚染のポテンシャルを評価する方法論を確立し、もって「自然由来の重金属による汚染」の判定方法を提案する事を目的とした。

全国各地から集めた微量の重金属類を含有する岩石・土壤に対し、環境条件を変化させたときに重金属類に生じる化学形態変化を評価・解析した。その結果、自然由来の重金属含有岩石・土壤が持つ土壤・地下水汚染の潜在的なリスクとして嫌気的環境下で発生するAsの溶出リスク並びに好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出リスクを浮き彫りにできた。これらのリスクは嫌気条件下あるいは好気条件下での長期溶出試験を行うことにより評価できる。嫌気的環境下で発生するAsの溶出は検討を行った16試料中12試料で確認され、浸出時間の進行とともにAs溶出量が増大していった。このAsの溶出は主として嫌気条件下で酸化鉄あるいは水酸化鉄の還元溶解が起こり、そこに吸着したAsも溶液側に溶け出すために生じると考えられた。また、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出の増大はCdが16試料中4試料、Pbが16試料中3試料で認められ、その機構としては主として硫化物の形態で存在するCdやPbが硫化物の酸化とともに溶出するために生じると考えられた。

[キーワード]

重金属、土壤・地下水汚染、土壤環境基準、自然由来、化学形態

1. はじめに

2003年の土壤汚染対策法施行に伴い、都市部での土壤・地下水対策は大幅に前進したが、その一方でいわゆる「自然由来の重金属による汚染」にどのように対処すべきかの問題が浮上してきた。国内には全国各地に見られる金属鉱床帯や仙台平野や関東平野、石狩平野、大阪平野などに見られる浅海成の堆積層のように微量の重金属類が存在する地質体があり¹⁾⁻³⁾、これらを構成成分とする土壤はしばしば土壤汚染対策法で定める土壤溶出量基準を超過している。土壤汚染対策法では自然由来の重金属含有岩石は法律の適用外となっているものの、工事で発生した残土を敷地外に搬出する場合は土壤汚染対策法に準拠した取り扱いが求められているため、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。

土壤汚染対策法で規定している土壤環境基準は土壤溶出量基準と土壤含有量基準の2種類である。自然由来の重金属含有土壤・岩石の場合、実際に基準を超過するのは土壤溶出量基準である。この土壤溶出量基準の判定方法は土壤試料に10倍量の純水を加えて6時間常温で振とう攪拌したときの溶液中の重金属濃度を測定するものであるが、この方法は自然由来の重金属類に適用するには問題点が多いことが最近わかってきた。自然由来の重金属含有岩石・土壤は、土壤汚染対策法で想定している人為的な原因による重金属汚染土壤とは挙動が大きく異なり、環境条件によって化学形態が変化していくことが多いものであるが、土壤汚染対策法で規定された評価方法ではその点が考慮されていない。そのため、土壤や岩石によっては評価時には汚染なしと判定したにもかかわらず、しばらく環境中で放置すると基準を大幅に上回る汚染が生じてしまう恐れがあり、汚染のリスク評価や対策を考える上で問題が大きい。そのため「自然由来の重金属含有岩石・土壤」に対し、早急に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が考えられた。

2. 研究開発目的

本研究では、自然由来重金属含有岩石・土壤が持つ土壤・地下水汚染のポテンシャルを評価する方法論を確立し、「自然由来の重金属による汚染」の判定方法を提案することを目的とする。全国各地から集めた微量の重金属類を含有する岩石・土壤に対し、温度、酸素の遮断などの環境条件を変化させたときに、重金属類に生じる化学形態変化を逐次抽出法、X線吸収微細構造法などにより評価・解析する。同じ試料について、嫌気条件および好気条件で長期間の溶出試験を行い、その経時的変化と重金属類の存在形態変化を合わせて追跡する。これらの実験結果から想定されるいくつかのシナリオに基づき、重金属含有岩石・土壤が開発工事等で一度地表に露出した場合の有効な対処方針を示し、現在稼働中の重金属含有残土堆積場から採取したコアの評価・解析により検証する。

3. 研究開発方法

(1) 重金属含有岩石・土壤の収集と前処理

実験に使用する岩石・土壤試料を国内12ヶ所からボーリング等により採取した。採取試料は風化による形態変化を防ぐために、採取後速やかに窒素ガスを封入した後輸送し、研究室到着後

直ちに低温フリーザー（-20℃）内で保管した。実験には嫌気チャンバー内で解砕あるいはボールミル粉碎後、篩分けを行い-2mm以下としたものを使用した。この試料を以降の試験に用いた。

試料中の重金属類の全含有量分析は以下の方法で行った。試料0.1gを15mlテフロンボトルに入れ、フッ化水素と過塩素酸を各々0.4mlずつ加え、150℃に昇温し1日間加熱した。その後150℃で蒸発乾固を行った。蒸発乾固終了後、濃硝酸1mlを加え、75℃で30分間加熱した。30分後イオン交換水9mlを加え90℃にて1日加熱した。これを室温まで冷やした後イオン交換水にて100mlに定容した。またSi、Al、Mgなどの主要成分は粉末試料を用いてガラスビードを作成し、蛍光X線分析（XRF）により求めた。

土壤汚染対策法で定める溶出量試験は環境省告示18号試験に準じて行った。試料3gとイオン交換水30mlを100mlポリプロピレン製容器に入れて、振とう機（TAITEC製ダブルシェーカーNR-30）を用いて毎分200回で振とうを行った。振とう時間は6時間とした。

また上記の前処理で作製した試料をシャーレにとり、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃のインキュベーター内に、最大2ヶ月間湿度100%で保持して風化を促進させた（これを“風化実験”と称する）。風化試験後の試料について、土壤汚染対策法で定める溶出試験を行い、それらの試料の基本的な特性の評価を行った。またこれらの試料について、以下に述べる形態分析、嫌気条件および好気条件での長期間の溶出試験に供した。



図(1)-1 風化実験の様子

(2) 重金属類の存在形態変化の評価・解析

さまざまな条件での風化や後述の長期間の溶出試験に伴う土壌・岩石試料中の重金属の存在形態の変化を、逐次抽出法、X線吸収微細構造法などにより評価・解析した。逐次抽出法は土壌中の重金属類の化学形態を推測するために開発されてきた方法であり、段階的に抽出液の抽出能力を高めていきながら、各抽出段階で得られた溶出量から、その元素の存在形態を推測する方法である⁴⁻⁷⁾。抽出液をICP-MSによる高感度分析を行うことにより、ppmレベルで含有される重金属類の化

学形態を推測することが可能である。本研究では下記の逐次抽出法に基づいて、①交換態(硫酸アンモニウム)、②リン酸交換態(リン酸二水素アンモニウム)、③酸化物吸蔵態(pH3シュウ酸緩衝液)、④残渣(全ての試薬で溶出しなかった成分)に形態分類した。以下にそれぞれの特徴を示す。

- ・ 交換態

層状構造を有する粘土鉱物はその層間にイオンを保持する能力を有する。この層内に存在するイオン(元素)は、交換態と定義される。この層間に存在する元素は、水和半径の小さいイオンが層間へと進入することにより容易に交換(溶出)される。交換態と定義される化学形態も、岩石成分との結合力は強くない。本研究では $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$ の硫酸アンモニウムを用いた。

- ・ リン酸交換態

砒酸は鉄水酸化物態表面で結合力の強い内圏型錯体を形成しているため、土壌・岩石中から溶出はされにくい。ヒ素と同属であるリン酸イオンは砒酸よりも吸着されやすく、砒酸イオンとリン酸イオンの配位子交換が起こる⁷⁾。この現象により溶出するヒ素をリン酸交換態と定義する。本研究では抽出溶媒として $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$ リン酸二水素アンモニウムを用いた。

- ・ 酸化物態

土壌中には鉄やマンガンの酸化物、水酸化物が含まれる場合が多い。これらの酸化物、水酸化物は地表環境では化学的に安定であり、そこに吸着されている重金属類は水に溶出される可能性は低い。その一方で嫌気的環境下では還元溶解を起こすこともある。これらに分類される重金属は酸化物態と定義されている。酸化物態の抽出溶媒として塩酸ヒドロキシルアミンと酢酸の混合溶液が用いられることもあるが、本研究では $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ シュウ酸溶液と $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ シュウ酸アンモニウム溶液を3:4の体積比で混合し、pHを3に調整したものを用いた。

- ・ 残渣

上述の抽出試薬を用いても抽出されない成分を残渣と定義する。この形態には、硫化鉱物やケイ酸塩鉱物として存在する元素が含まれ、結合力が非常に強いいため溶出されることは極めて起こりにくい。本研究では全含有量からpH3シュウ酸緩衝液により抽出されたものの差分を残渣成分と定義した。

未風化試料及び風化試料1gと既定の抽出溶媒20mlを50ml遠沈管入れ、毎分200回で振とうを行った。振とう時間は交換態が4時間、リン酸交換態が16時間、酸化物吸蔵態を4時間とした。振とう終了後3300rpmで15分間遠心分離し、 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターフィルターを用い固液分離を行い検液を回収した。

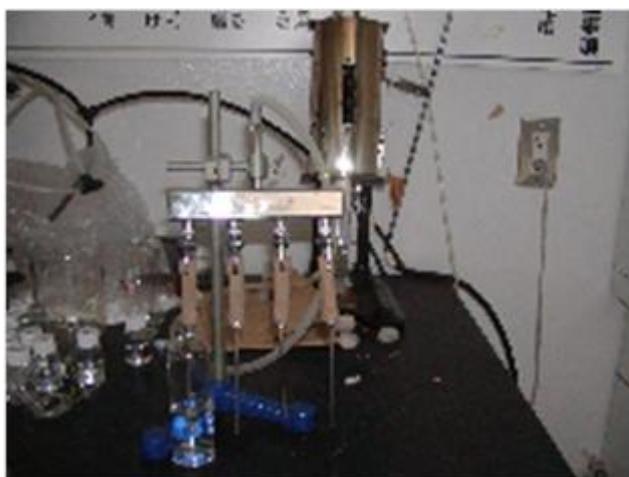
X線吸収微細構造法(XAFS)による分析はXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)とEXAFS(Extend X-ray Absorption Fine Structure)に大別される。このうちXANESからは原子の配置の対称性や電子状態等に関する情報が得られ、対象とする元素の価数を類推できる。一方EXAFSからは動径分布や配位数などに関する情報が得られ、対象元素に近接して存在する元素を類推できる。これらの分析から得られる情報から、土壌中にppmレベルで存在する各重金属類の価数や化合物の形態を推定することが可能になる。本研究のXAFS分析は九州シンクロトロン光研究センター(佐賀県)およびSpring-8(兵庫県)にて実施した。リファレンス試料として3価ヒ素はメタ亜砒酸ナトリウム(NaAsO_2)、5価ヒ素は砒酸水素二ナトリウム七水和物($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫化物態ヒ素は雄黄(As_2S_3)、または硫砒鉄鉱(FeAsS)を用いた。

(3) 嫌気条件および好気条件での長期溶出試験

上記(1)で用意した土壌・岩石試料(風化させたものとさせないもの)を用いて、嫌気条件および好気条件下で最大6ヶ月間の溶出試験を行い、重金属類溶出の経時的変化(溶液側の分析)と重金属類の存在形態変化(固体側の分析)を合わせて追跡した。その際、一部の試料に対して微生物の栄養源を付加した実験も加え、微生物活動の影響も検討した。

1) 嫌気性条件下における溶出実験

嫌気条件下における溶出実験では100mlバイアル瓶を使用した。イオン交換水100mlを100mlホウ珪酸ガラス製バイアル瓶に入れ窒素ガスをパージして液相と気相の酸素の除去を行った後、試料10gを入れ、さらに窒素ガスで気相ガスの置換を行った。その後迅速にテフロンライナーつきブチルゴムセプタムとパラフィルムで密封した。混合した試料は常温で幅4cm以上5cm以下に調整した振とう機(AS ONE製万能シェーカーAW-1)で毎分200回振とうした。振とう時間は最大2ヶ月とした。振とう終了後窒素を充填したグローブボックス内で試料液を遠沈管に移し、3300rpmで15分間遠心分離した。上澄み液は0.45 μ mメンブレンフィルターで濾過した。以降の操作は上記好気条件実験と同じである。



図(1)-2 窒素ガスパージによる脱気の様子

2) 好気性溶出実験

試料3gとイオン交換水30mlを100mlポリプロピレン製容器に入れ、シリコ栓を装着し、空気が自由に進入できる状態(開放系)で振とう機(TAITEC製ダブルシェーカーNR-30)を用いて毎分200回で振とうを行った。振とう時間は最大4ヶ月(120日)とした。

振とう終了後、抽出液を50ml遠沈管に移し、3300rpmで15分間遠心分離し、上澄み液を0.45 μ mメンブレンフィルターで濾過した。濾過直後、溶液のpH測定を行った。濾液のうち15mlは重金属類の沈殿を防止するため、少量の濃硝酸(サンプル1.5mlにつき10:1)を加えた(検液A)。この検液Aを用いて、ICP質量分析装置(以後ICP-MSと略す)により溶出した重金属類の全量分析を行った。

また、開放系である好気条件下における実験では、時間経過により水の揮発が発生する。そのため、イオン交換水を添加して蒸発量の補正を行った。



図(1)-3 好気性条件における溶出実験

3) 微生物を添加した嫌気長期溶出試験

嫌気条件下での長期溶出試験に及ぼす微生物の影響を調べるために、あらかじめ実験室で培養した土壤微生物培養液を用いて長期溶出試験を実施した。試験には仙台市内の水田から採取し、TYEG培地 (tryptone 1%、yeast extract 0.3%、glucose 0.5%) にヒ酸ナトリウム (As (V) の形態) をAsとして1mg/L加えた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。この集積培養にはAs (V) を還元する能力が示され、遺伝子解析によりヒ素還元に関与する機能遺伝子 *asrC* の存在が認められた。100mlバイアル瓶に培地を入れ窒素ガスをパージして液相と気相の酸素の除去を行った後、試料10gを入れ、さらに微生物懸濁液を10mL添加して全液量を100mLとした。バイアル瓶を密栓した後、所定期間30°Cで振とう培養を行った。

4) 強制酸化試験

試料3.0gに対し10%過酸化水素水30mlをガラス製ビーカーに加え、試料の酸化を強制的に進行させた。過酸化水素添加後1日間経過させた後6時間振とうし、以降は1)と同様の手順で元素濃度の分析を行った。

(4) 重金属含有残土堆積場における重金属類存在形態の経時的変化

仙台市で現在進行している地下鉄東西線建設工事では、主にヒ素とカドミウムを含む「自然由来の重金属含有岩石」残土が大量に発生する。この残土は採石場跡地を利用した専用の建設残土堆積場に運搬され、跡地の充填剤として活用されながら、溶出が生じないように管理されており、平成25年までに総量約60万m³の埋め立て処理が計画されているものである。この残土堆積場から採取したコアを用いて、上記(1)～(3)の手法を用いて、実現場における重金属類の存在形態の経時的変化を評価・解析した。

4. 結果及び考察

(1) 重金属含有岩石・土壌の収集と前処理

実験に使用した岩石・土壌試料は、北海道札幌市内、山形県西川町内、岩手県盛岡市内、宮城県仙台市内（以上平成23年度採取）、福島県会津若松市、秋田県大館市、福岡県添田町、東京都町田市（以上平成24年度採取）、秋田県横手市、青森県弘前市、千葉県市原市、大阪府高槻市（以上平成25年度採取）の12ヶ所からボーリング等により採取した。それぞれの試料をSPB（北海道札幌市）、YMB（山形県西川町）、MRB（岩手県盛岡市）、SNB（宮城県仙台市）、AIB（福島県会津若松市）、ODB（秋田県大館市）、FSB（福岡県添田町）、MCB（東京都町田市）、YTB（秋田県横手市）、HRB（青森県弘前市）、ICB（千葉県市原市）、TYB（大阪府高槻市）と命名した。対象にした地質体と懸念される溶出の懸念される有害重金属類を試料ごとにまとめ、表(1)-1に示した。

採取した各地点の試料のうち、平成23年度に採取した試料は各地点で2種類（異なるボーリング深度）、平成24年度、25年度に採取した試料は各地点1種類の試料を試験に供した。各試料の重金属類の全含有量のデータを表(1)-2に示す。また、公定法による溶出量試験（純水による抽出）の結果を表(1)-3に示す。さらに比較対照として用いるため、畑土壌4種と石炭灰試料4種を合わせて試験に供した。それぞれの試料の重金属含有量を表(1)-4に示した。参考のため、土壌汚染対策で定められた主な重金属類の土壌溶出量基準と土壌含有量基準の値を参考表に示す。

表(1)-2より検討を行った全試料において、全含有量は土壌含有量基準（1 MHC1で溶出する重金属類を含有量で表示したもの）の範囲内であったので、今回検討した試料は土壌含有量を超過しないものであった。表(1)-3より調査を行った12地点のうち9地点の試料で土壌溶出量基準を超過した。このうち、SPB-1-3はAs溶出量が環境基準（ $10 \mu\text{g/L}$ ）の約10倍であり、この試料はAsの全含有量が 140mg/kg と極めて高かった。この他As溶出値が土壌溶出量基準値を超過したものはAIB-3、MCB-2、ICB-2、TYB-1であり、土壌溶出量基準の1～2倍の超過であった。これらの試料は淡水性堆積物のAIB-3をのぞき浅海成堆積物層由来のものであった。

またYMB-1-8は、Cdの水溶出量が環境基準（ $10 \mu\text{g/L}$ ）を1.6倍超過し、Znの溶出量も高い値を示した。この試料はCdの含有量が 1.7mg/kg と他の試料よりも高く、溶出試験の際の検液のpHが4を下回った。YMB-1-8以外にCdの溶出量基準を超過する試料はなかった。

Pbの水溶出量が環境基準（ $10 \mu\text{g/L}$ ）を超過したものは、MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3、YTB-1およびICB-2の計4地点の試料であり、基準値を最大5.6倍超過していた。MRB-1-4およびMRB-1-6は超塩基性岩の分布域から採取した岩石でありCrとNiを多く含んでおり、これらの元素はさほど溶出しないものの、Pbの溶出量が環境基準を超過した。SNB-2-3およびICB-2は浅海成堆積物層由来の試料であり、YTB-1は内陸盆地堆積物由来の試料である。

表(1)-1 試料採取地と略称、およびその特徴

試料採取地	略称	特徴
札幌	SPB	沖積層のAsを多く含む堆積物
西川（山形）	YMB	内陸盆地堆積物分布域でPb、Cdを多く含む堆積物
盛岡	MRB	超塩基性岩の分布域でCrを多く含む岩石
仙台	SNB	浅海性堆積物分布域でAsを多く含む堆積物
大館	ODB	内陸盆地堆積物分布域でPb、Cdを含む堆積物
会津坂下	AIB	淡水性堆積物分布域でAs、Cdを含む堆積物
町田	MCB	浅海性堆積物分布域でAsを含む浅海成堆積物
添田（福岡）	FSB	内陸盆地堆積物分布域でPb、Crを含む堆積物
横手	YTB	内陸盆地堆積物分布域でPbを含む堆積物
弘前	HRB	内陸盆地堆積物分布域でAs、Cdを含む堆積物
市原	ICB	浅海性堆積物分布域でAs、Pbを含む堆積物
高槻	TYB	浅海性堆積物分布域でAs、Pbを含む堆積物

表(1)-2 使用した試料中の重金属類の全含有量（単位はmg/kg）

試料名称	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	採取地	採取	備考
SPB-1-3	32	41	110	140	0.3	27	札幌	23年度	深度1.9~2.0m
SPB-1-4	43	35	110	21	0.05	23	札幌	23年度	深度4.4~4.5m
YMB-1-4	51	20	59	16	0.05	21	西川(山形)	23年度	深度1.1~1.2m
YMB-1-8	32	28	96	13	1.7	20	西川(山形)	23年度	深度11.9~12.0m
MRB-1-4	460	50	130	16	ND	24	盛岡	23年度	深度4.7~4.8m
MRB-1-6	330	33	81	3.4	ND	9	盛岡	23年度	深度6.7~6.8m
SNB-2-3	36	14	110	26	0.05	21	仙台	23年度	深度3.2~3.3m
SNB-2-5	18	10	88	20	0.04	11	仙台	23年度	深度4.9~5.0m
ODB-2	17	28	67	5.5	1.1	22	大館	24年度	
AIB-3	33	10	88	20	0.22	18	会津坂下	24年度	
MCB-2	51	20	59	16	0.05	21	町田	24年度	
FSB-3	110	20	12	58	ND	7	添田(福岡)	24年度	
YTB-1	51	56	121	8.4	0.3	88	横手	25年度	
HRB-1	34	33	142	26	0.8	25	弘前	25年度	
ICB-2	16	22	75	12	0.1	30	市原	25年度	
TYB-1	30	18	88	19	0.04	11	高槻	25年度	

表(1)-3 使用した試料の水溶出値（単位はpH以外は $\mu\text{g/L}$ ）

試料名称	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH
SPB-1-3	12.0	9.2	12.7	96.0	ND	3.3	5.22
SPB-1-4	6.4	5.9	2.6	8.4	0.1	1.1	4.70
YMB-1-4	ND	69.3	ND	2.5	0.1	0.0	4.91
YMB-1-8	ND	19.6	624	ND	16.7	4.3	3.95
MRB-1-4	14.7	11.2	16.1	7.4	ND	42.2	6.18
MRB-1-6	1.0	2.6	8.4	2.0	0.0	56.2	6.50
SNB-2-3	1.5	2.7	4.3	ND	0.0	11.8	5.16
SNB-2-5	1.8	2.8	18.7	4.8	0.0	ND	5.11
ODB-2	1.2	10.8	84	0.4	4.3	8.4	4.64
AIB-3	2.5	7.7	32.2	12.4	0.1	0.4	5.22
MCB-2	4.9	8.6	78.5	20.5	0.2	5.8	5.76
FSB-3	35.1	18.4	27.8	2.4	ND	9.2	6.67
YTB-1	2.8	32.1	115	3.2	2.6	25.3	5.36
HRB-1	4.6	22.5	186	0.9	7.4	6.2	5.94
ICB-2	0.9	8.8	109	12.6	1.8	18.4	5.03
TYB-1	0.5	3.3	34	18.7	0.2	9.3	5.58

表(1)-4 対照として用いた畑土壌と石炭灰試料中の重金属類の全含有量（単位は mg/kg ）

試料名称	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	採取地	備考
MKB-1	10	33	94	16	3.6	13	栗原(宮城)	土壌
MMB-2	43	13	25	16	ND	17	七ヶ浜(宮城)	畑土壌
MTB-4	23	38	700	26	5.0	249	登米(宮城)	畑土壌
MKS-2	28	45	190	88	1.2	102	気仙沼(宮城)	畑土壌
Ash-D	12.5	24.5	34.9	11.5	0.21	10.3	—	石炭灰
Ash-F	69.2	31.2	61.5	17.6	0.29	12.3	—	石炭灰
Ash-M	33.0	25.7	32.2	138.6	0.17	7.8	—	石炭灰
Ash-B	30.6	42.5	101.9	51.0	0.67	33.6	—	石炭灰

参考表：土壌汚染対策法で定められた主な重金属類の土壌環境基準

項目	溶出量基準	含有量基準
カドミウム (Cd)	0.01 mg/L	150 mg/kg
鉛 (Pb)	0.01 mg/L	150 mg/kg
六価クロム (Cr(VI))	0.05 mg/L	250 mg/kg
ヒ素 (As)	0.01 mg/L	150 mg/kg
総水銀 (Hg)	0.0005 mg/L	15 mg/kg
セレン (Se)	0.01 mg/L	150 mg/kg

これらの試料を10℃、15℃、20℃、25℃、30℃のインキュベーター内に、最大2ヶ月間湿度100%で保持して風化を促進させた後、水溶出試験をおこなった。各試料についてのいくつか特徴的な結果を以下に示す。

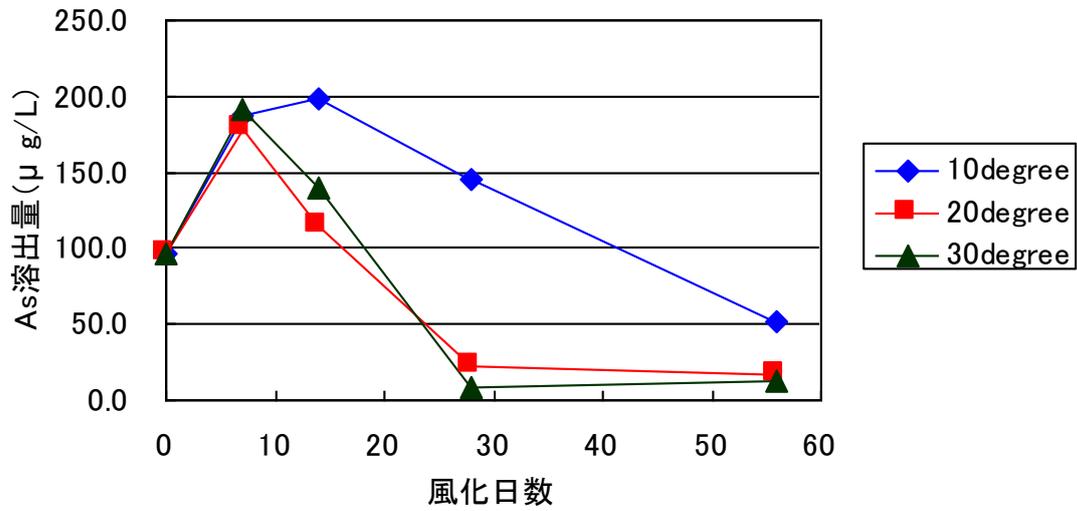
図(1)-4はSPB-1-3について、風化の際の温度（10℃、20℃、30℃の3例を示す）と風化時間を変えた時の風化後試料のAs溶出量を示したものである。いずれの温度でも1ないし2週間の風化により、一度As溶出量が環境基準値の20倍程度まで増加し、その後は風化の進行と共にAs溶出量が減少している。風化温度が10℃の時には、他の温度条件に比べて風化時間の経過に伴うAs溶出量の減少が緩やかである。これらの結果からSPB-1-3の場合、Asの溶出は風化により最初に増大するが、さらに風化が進行すると今度は抑制されることがわかる。同様の傾向を示したものは、SPB-1-4、AIB-3、MCB-2、ICB-2、TYB-1といった海成あるいは淡水性堆積物試料であった。

図(1)-5はSNB-2-5に対して、風化の際の温度と風化時間を変えた時の風化後試料のAs溶出量を示したものである。この場合はいずれの温度でも風化の進行とともにAs溶出量は単調に増大し、風化温度が低いほど溶出量は多くなっている。このような傾向を示したのは、SNB-2-5とMRB-1-4の2種類のみであった。その他の試料、YMB-1-4、YMB-1-8、SNB-2-3、MRB-1-6、ODB-2、FSB-2、YTB-1、HRB-1については、風化の前後でAsの溶出はほとんど生じておらず、溶出量に大きな変化は見られなかった。

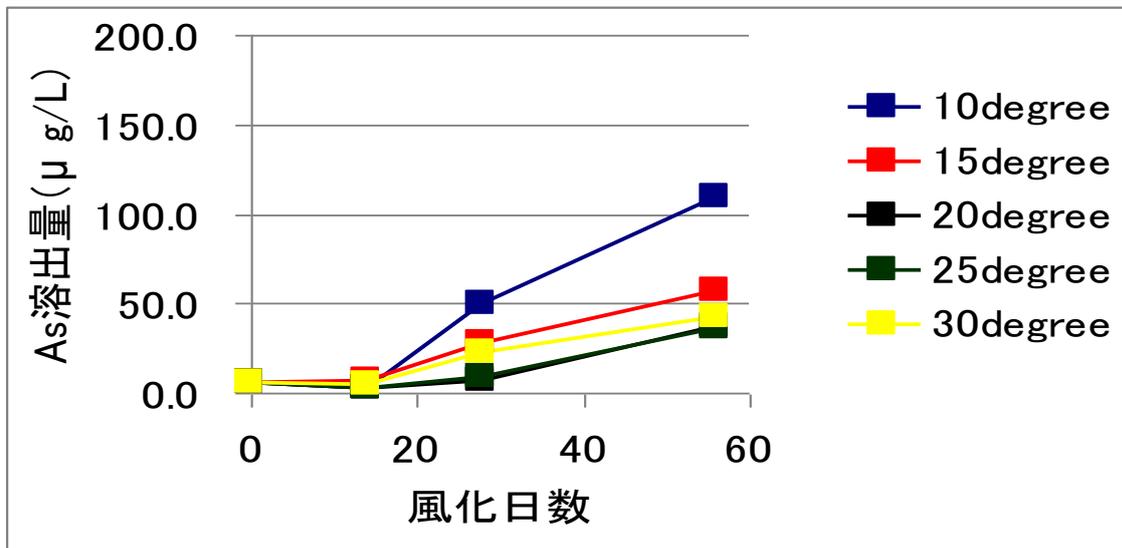
図(1)-6はYMB-1-8について、各風化温度（10℃、30℃の2例を示す）における試料からのCdの水溶出量の時間変化を示したものである。Cdは高温での風化の方が水溶出量が多くなり、2ヶ月間の風化後では環境基準の12倍のCdが溶出している。10℃で風化した場合はCdの溶出量の増加が緩やかになっており、溶出液のpH値などからも判断して、風化の進行が緩やかに生じていることを反映しているものと考えられる。同様の傾向を示したものは、ODB-2、AIB-2、HRB-1であり、いずれも風化前はCdの溶出量基準値を下回っていたものが、2ヶ月間の風化後には環境基準を超過するようになった。

図(1)-7はYTB-1について、各風化温度における試料からのPb水溶出量の時間変化を示したものである。いずれの温度においても、Pbは1週間の風化後一度溶出量が減少し、その後溶出量が増加している。同様の溶出挙動を示したものはYMB-1-8である。またHRB-1は風化前には溶出量基準値を下回っていたものが、2ヶ月間の風化後には溶出量基準を超過するようになった。MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3、ICB-2は風化前には溶出量基準値を超過していたものが、風化の進行とともに溶出量基準値を下回るようになった。他の試料では風化前後で特に溶出量に変化は見られず、全般に溶出量は低い値であった。

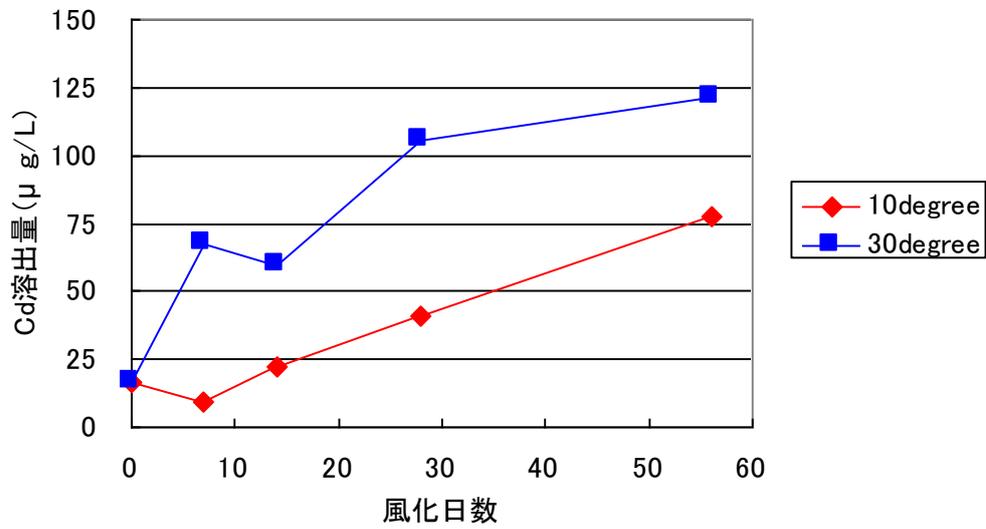
図(1)-8はMRB-1-4からのクロムの溶出量変化と風化日数の関係を示す。ただしCrは全クロム濃度であり、六価クロム（Cr(VI)）と三価クロム（Cr(III)）の合計値である。風化の進行に伴い、全Crの溶出量はCr(VI)の環境基準値（50 μ g/L）を超過するようになり、一般的に、風化日数が経過するにつれ、溶出量が増加することが確認された。また、風化温度が10～25℃の間では、温度上昇につれて、クロム溶出量が減少する傾向が確認された。一方で、30℃で風化を行った場合、10℃で風化を行った場合と同程度のクロムが溶出された。風化によりCrの溶出が増加するのはMRB-1-4のみであり、クロム含有量が比較的高いMRB-1-6やFSB-3でも、風化によるクロム溶出量の増加は見られなかった。



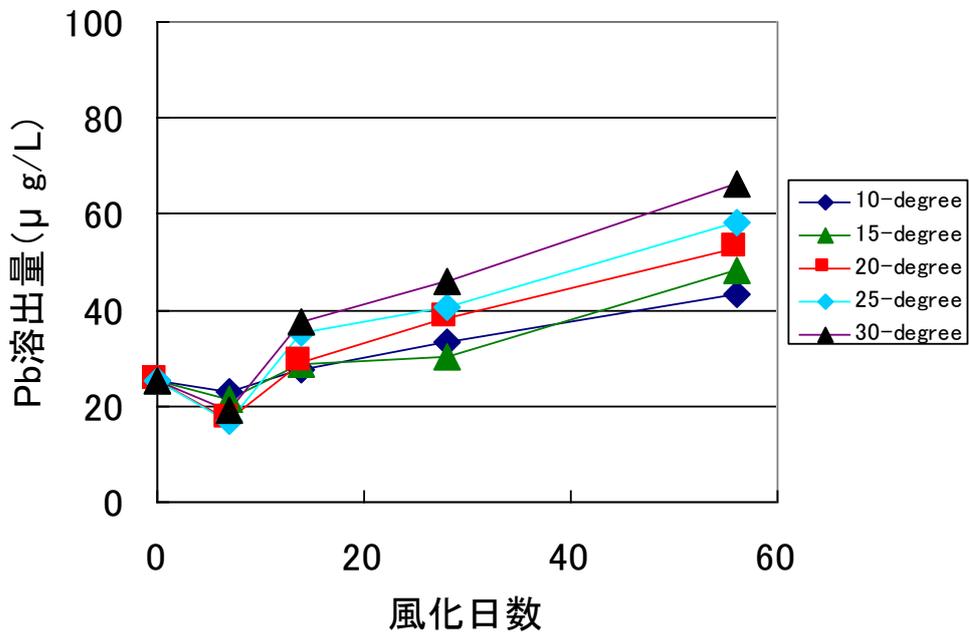
図(1)-4 SPB-1-3からのAs溶出に及ぼす風化時間・温度の影響



図(1)-5 SNB-2-5からのAs溶出に及ぼす風化時間・温度の影響



図(1)-6 YMB-1-8からのCdの溶出に及ぼす風化時間・温度の影響



図(1)-7 YTB-1からのPbの溶出に及ぼす風化時間・温度の影響

図(1)-9はMRB-1-4に関し、30℃、湿度100%で風化処理した時の各風化時間におけるPb、Cr、Cu、Niの水溶出量を示したものである。風化の進行に伴い、全Crの溶出量はCr(VI)の環境基準値(50 $\mu\text{g/L}$)を超過するようになり、2ヶ月後には環境基準値の5倍を越えるようになった。Pbは風化を施す前から基準を超過していたが、風化2ヶ月後には環境基準値の7倍を越えるようになった。この他Ni、Cu、Znなど試料に含有される重金属は風化の進行とともに全般的に溶出してくるようになった。

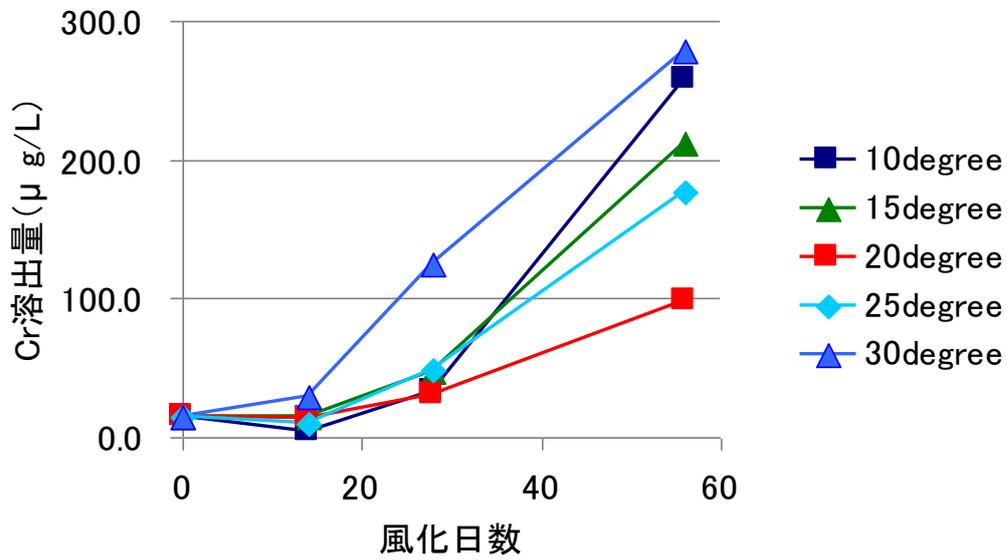
(2) 重金属類の化学形態変化の評価・解析

各試料について、10、15、20、25および30℃で一定時間風化処理を施した後、抽出条件を変えた化学抽出(逐次抽出法を一部改変した方法)を適用し、重金属類の化学形態の推測を行なった。

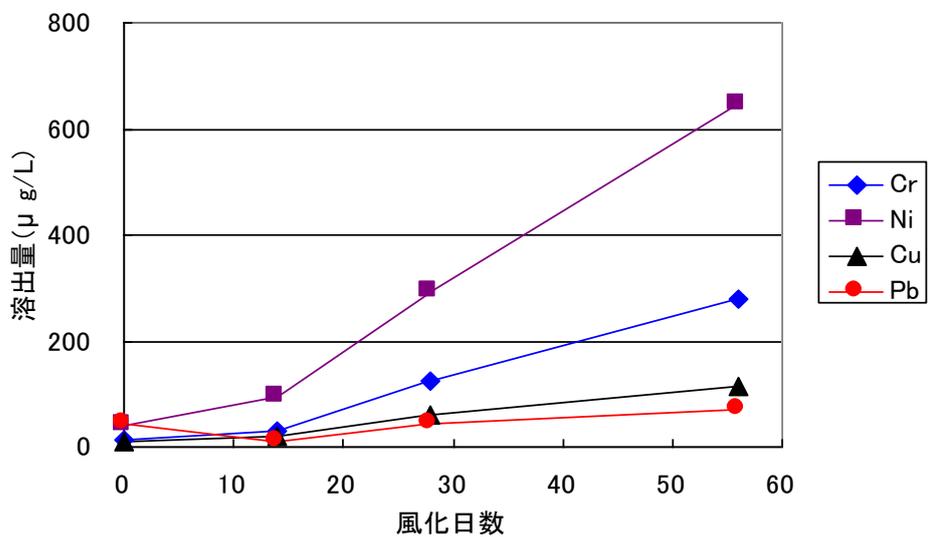
1) Asの化学形態変化

図(1)-10は30℃、湿度100%でSPB-1-3を風化処理した時の、各風化時間におけるAsの化学形態を調べた結果である。風化前の試料からは、硫酸アンモニウム(交換態用)、リン酸二水素アンモニウム溶液(リン酸交換態用)、シュウ酸-シュウ酸アンモニウム溶液(鉄酸化物態用)で抽出されるAsは、それぞれ1.0%、9.0%、17%であった。しかし、1週間の風化処理で交換態として抽出されるAsは1.5%に増加しており、またリン酸交換態として12%、鉄酸化物態として31%に増加していた。その後も風化の進行とともに、特に鉄酸化物態の画分は増加し、2ヶ月後にはAsの43%が鉄酸化物態になった。一方、交換態の比率は2週間後からは減少に転じており、2ヶ月後には0.1%以下になった。この結果と図(1)-4の30℃で風化した場合の水溶出量のデータとは傾向が一致している。交換態は水に溶けやすい部分であり、この画分が増加すると水溶出量が増加する傾向にある。SPB-1-3の場合、風化によりヒ素の化学形態変化は生じるものの、リン酸交換態や酸化物態といった直ちに水で溶解しにくい形態になり、また交換態の量は風化とともに減少する傾向にあるため、水溶出量は増大しないものと考えられる。SPB-1-3と同様の傾向は、SPB-1-4、AIB-3、MCB-2、ICB-2、TYB-1において確認された。

一方、SNB-2-5では、図(1)-11に示すように2ヶ月間の風化によって交換態、リン酸交換態、酸化物態の化学形態には大きな変化は見られなかった。同様に、MRB-1-4、YMB-1-4、YMB-1-8、SNB-2-3、MRB-1-6、ODB-2、FSB-2、YTB-1、HRB-1に関して、風化に伴うAsの著しい形態変化は認められなかった。

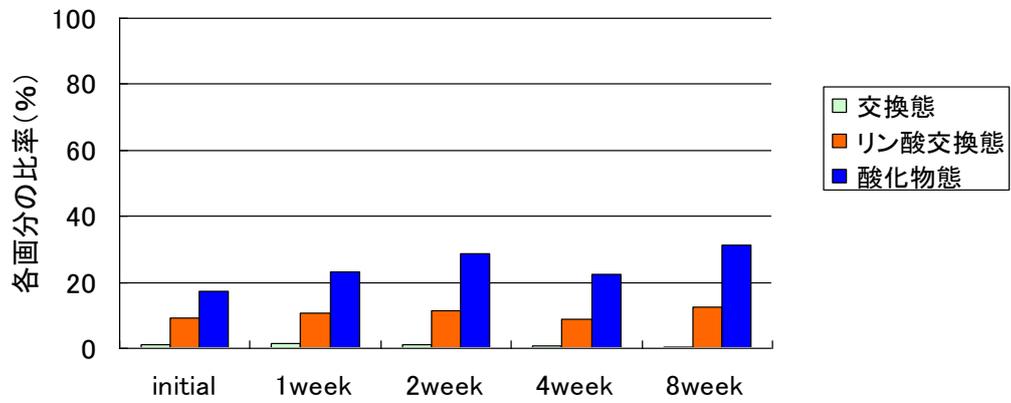


図(1)-8 MRB-1-4からのCrの溶出に及ぼす風化時間・温度の影響

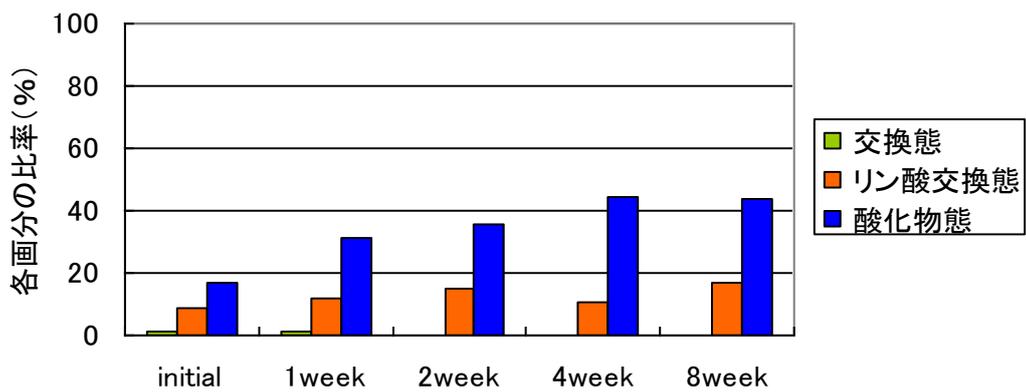


図(1)-9 MRB-1-4からの重金属類溶出に及ぼす風化の影響 (風化温度30°C)

(a) 風化温度10°C

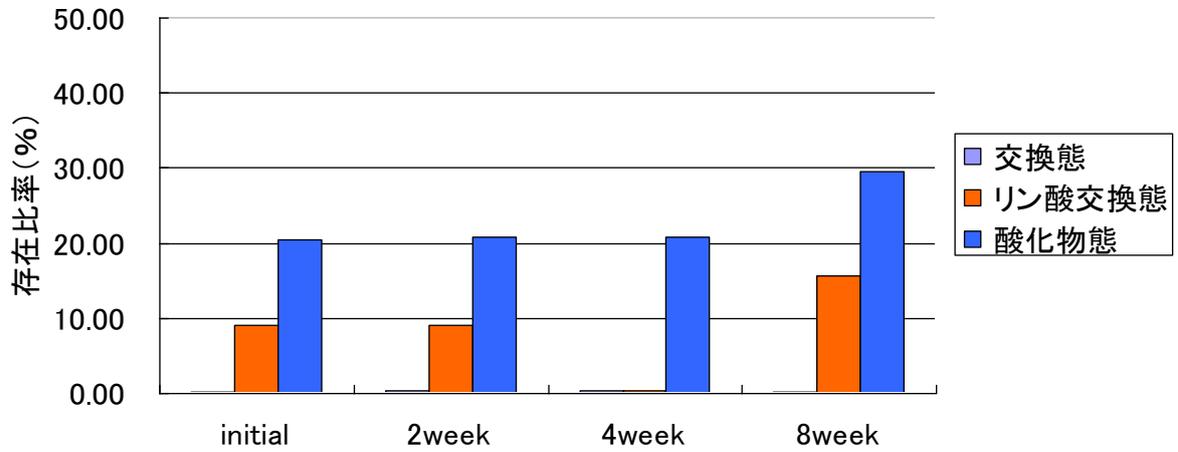


(b) 風化温度30°C

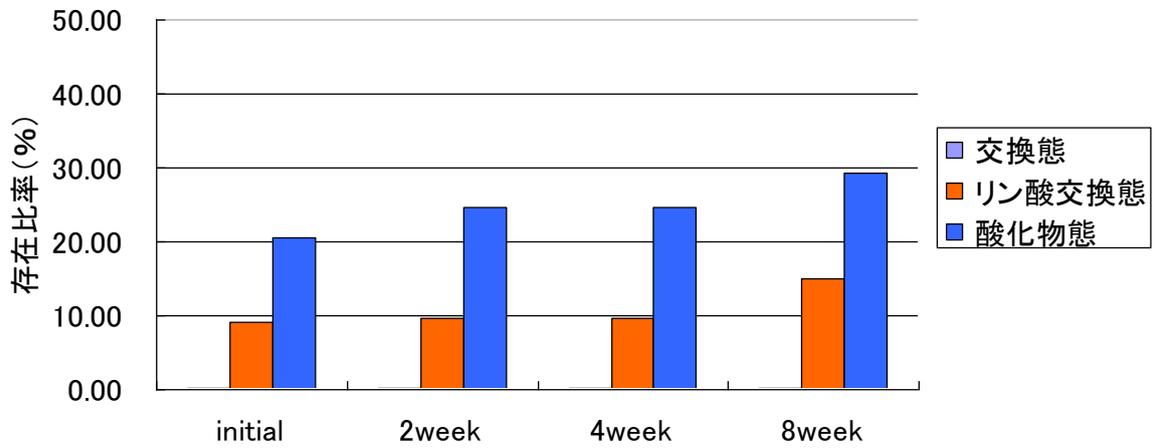


図(1)-10 SPB-1-3の風化に伴うAsの化学形態変化 (風化温度10°Cおよび30°C)

(a) 風化温度10℃



(b) 風化温度30℃



図(1)-11 SNB-2-5の風化に伴うAsの化学形態変化 (風化温度10℃および30℃)

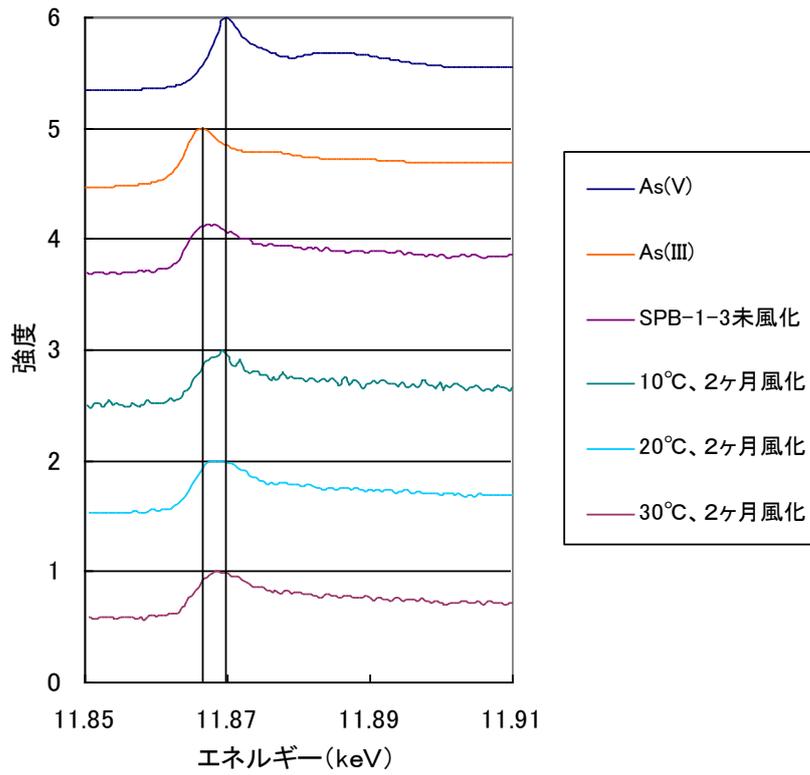
ヒ素を比較的多く含むSPB-1-3について、X線吸収微細構造法によるAsの化学形態の推定を行なった。参考図は主に硫化物の形態でヒ素を含有する海成堆積物（竜の口層試料、宮城県栗原市で採取）を用いて、X線吸収端近傍構造(XANES)分析を行なった結果である。この試料では、硫化物態As(恐らくは雌黄 As_2S_3)と5価As双方の存在が確認され、硫化物態がAsの主形態であることが同定できる。図(1)-12はSPB-1-3のXANES分析結果である。分析は九州シンクロトン光研究センターで実施した。未風化の試料では、硫化物態Asあるいは3価Asが主体であり、2ヶ月間風化を行なった試料ではいずれの温度でも5価Asが主形態であった。この測定結果ではピークの分離に十分なシグナルが得られなかったため、より感度と分解能の高いSpring-8での分析を行い、さらに詳しい評価を行った結果が図(1)-13である。未風化の試料では、硫化物態As(恐らくは雄黄、鶏冠石)あるいは3価Asが主体であり、2ヶ月間風化を行なった試料ではいずれの温度でも5価ヒ素の割合が増加した。高温の方が、5価ヒ素の増加は大きかった。また10℃では硫化物態ヒ素のみの酸化が起こるが、30℃では硫化物態ヒ素、3価ヒ素双方の酸化が確認できた。図(1)-10の化学形態変化の結果と照合すると、風化の進行に伴いリン酸交換態、酸化物態の増加が確認されており、その分残渣成分(硫化物態)の減少が生じていることから、風化の過程でAsは5価に酸化され、形態変化を生じているものと考えられる。また、5価のAsは鉄酸化物に吸着あるいは $FeAsO_4$ など鉄と安定な化合物の生成により溶存態として水中に存在しにくいので、図(1)-4に示すように風化が進行しても溶出量試験でAsの溶出量があまり増加せず、逆に減少していくことが考えられる。

2) Cdの化学形態変化

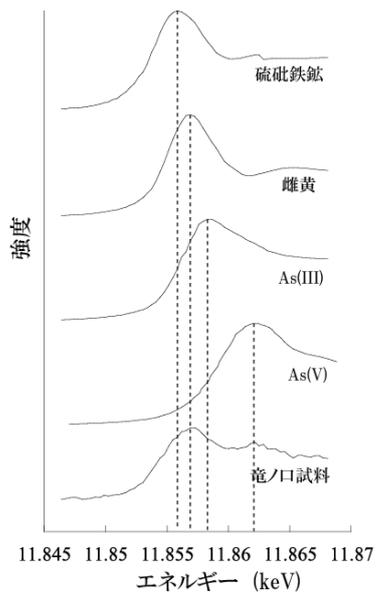
図(1)-14は10℃あるいは30℃においてYMB-1-8を風化処理した時の、各風化時間におけるCdの化学形態を調べた結果である。(a)は10℃で風化したとき、(b)は30℃で風化したときの結果である。Cdの交換態の比率が10℃、30℃でそれぞれ5割程度2ヶ月間の風化で増加した。また、鉄酸化物態よりも交換態の存在比率が高くなっており、特に10℃でその傾向が著しい。なお図(1)-14の交換態の増加の傾向と、図(1)-6の各風化温度における試料からのCdの水溶出量の時間変化の傾向は一致している。図(1)-15は同一試料の、各風化時間におけるCuの化学形態を調べた結果である。2ヶ月間の風化でCuの鉄酸化物態の比率が10℃で約2割、30℃で約4割が増加した。Cuでは他の多くの場合と同様に交換態よりも鉄酸化物態の存在比率が高くなっている。このようなCdの化学形態の変化は、風化前はCdの溶出量基準値を下回っていたものが、2ヶ月間の風化後には環境基準を超過するODB-2、HRB-1においても、共通して認められた。それ以外の試料では、多くのものでCdの含有量自体が少なく、また溶媒の種類を変えた抽出でもほとんど溶出されないため、Cdの化学形態変化は追跡できなかった。

3) Pbの化学形態変化

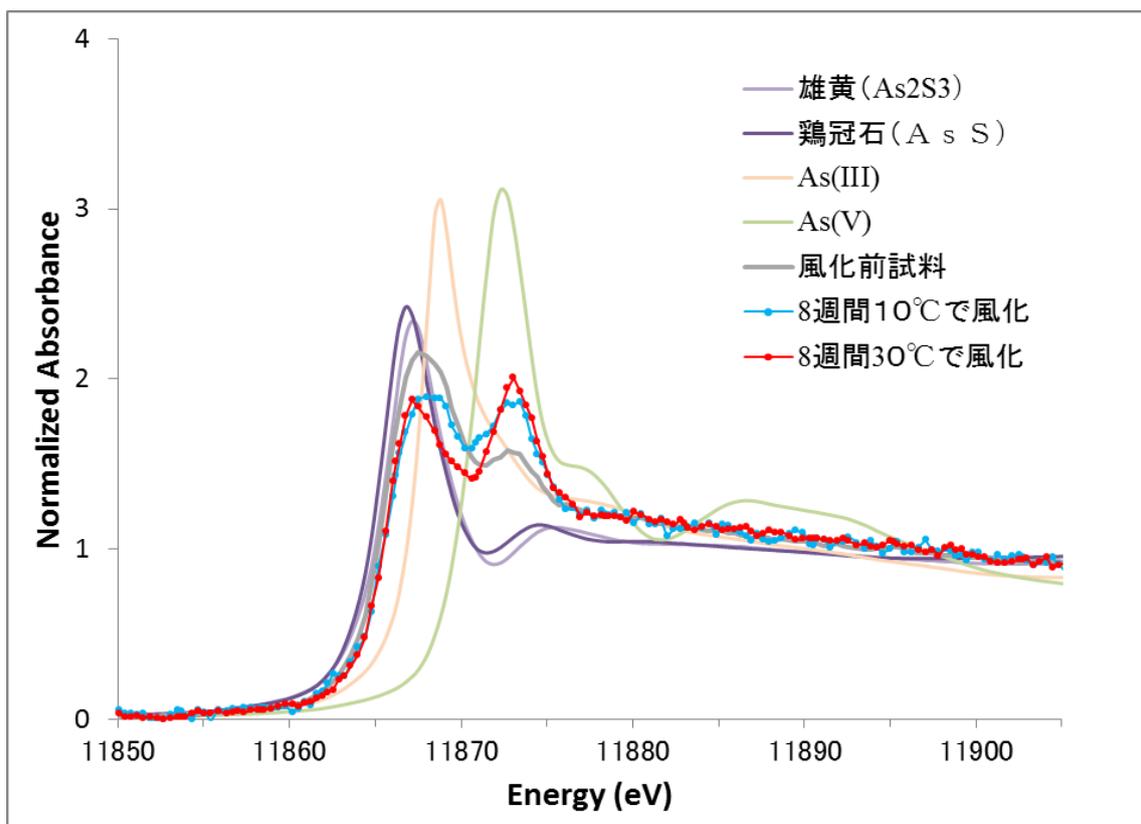
図(1)-16は10℃あるいは30℃においてYTB-1を風化処理した時の、各風化時間におけるPbの化学形態を調べた結果である。Pbの化学形態変化はゆっくりとはあるが時間とともに進行し、交換態と鉄酸化物態の比率が増加している。その変化は温度が高いほうが30℃より10℃の方がより進行しているように見られるが、変化量は大きくはない。この結果は図(1)-7の風化試験の結果と調和的である。同様の形態変化が見られたものはYM-1-8、MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3である。他の地点の試料では風化処理に伴うPbの化学形態変化はほとんど認められない。



図(1)-12 風化前後のSPB-1-3試料のXANES分析結果
九州シンクロトン光研究センターでの分析



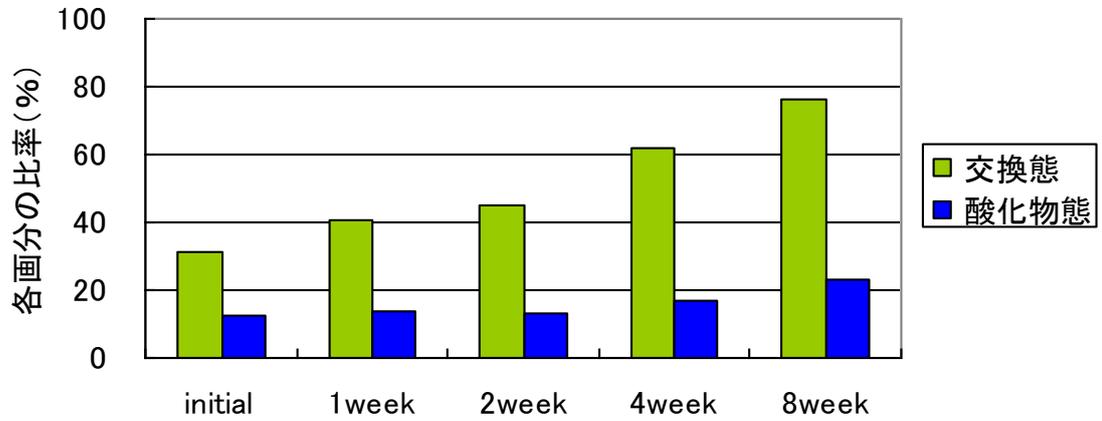
参考図 標準試料と竜ノ口層試料のXANES分析結果



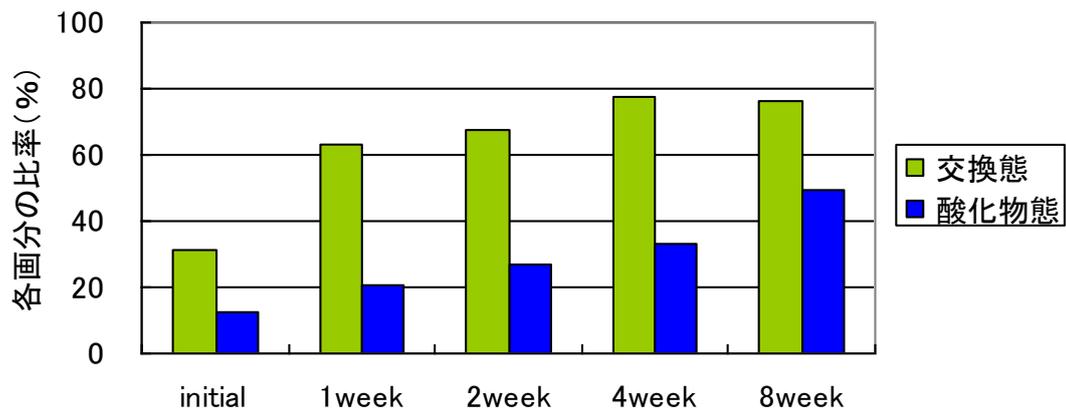
図(1)-13 風化前後のSPB-1-3試料のXANES分析結果

Spring-8での分析 分光結晶Si(311)を用いて測定

(a) 10°C

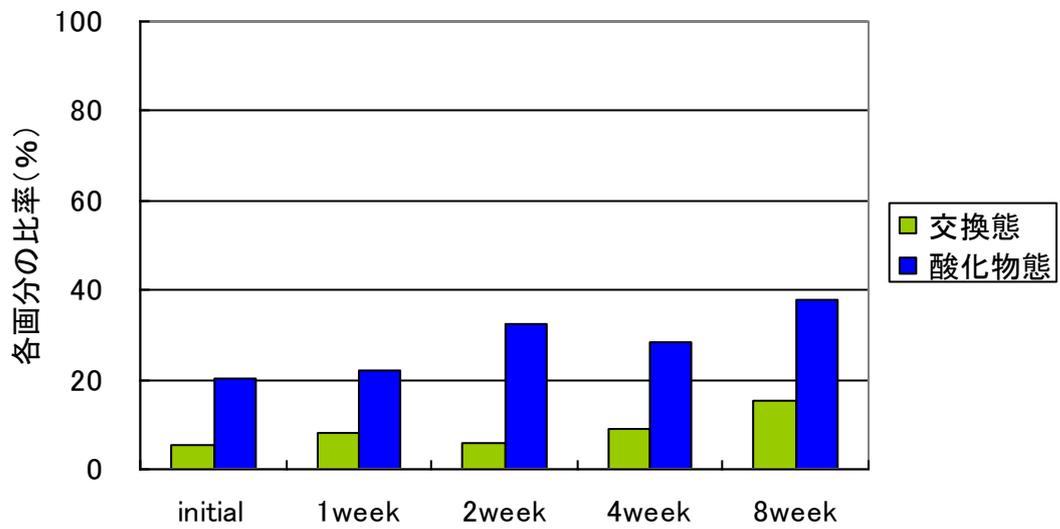


(b) 30°C

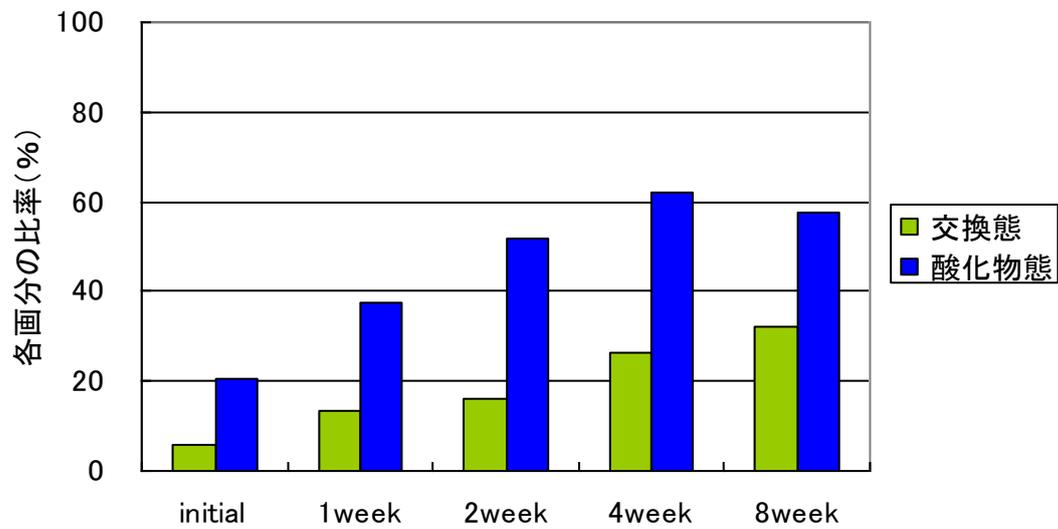


図(1)-14 YMB-1-8の風化に伴うCdの化学形態変化 (風化温度10°Cおよび30°C)

(a) 10°C

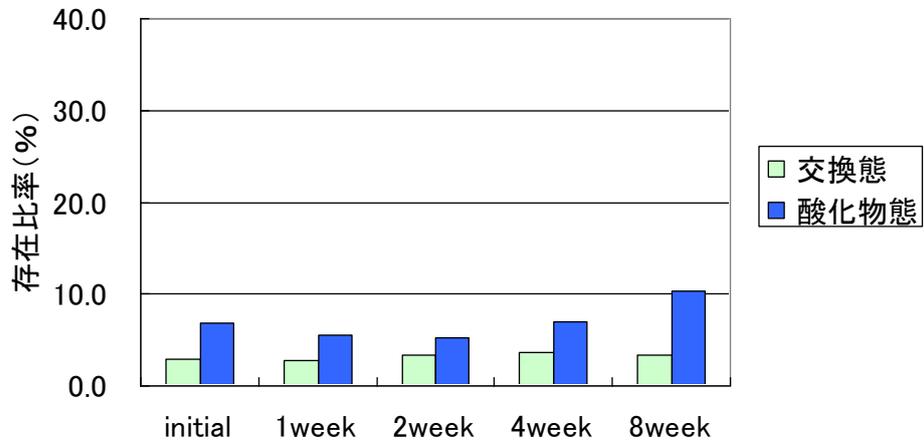


(b) 30°C

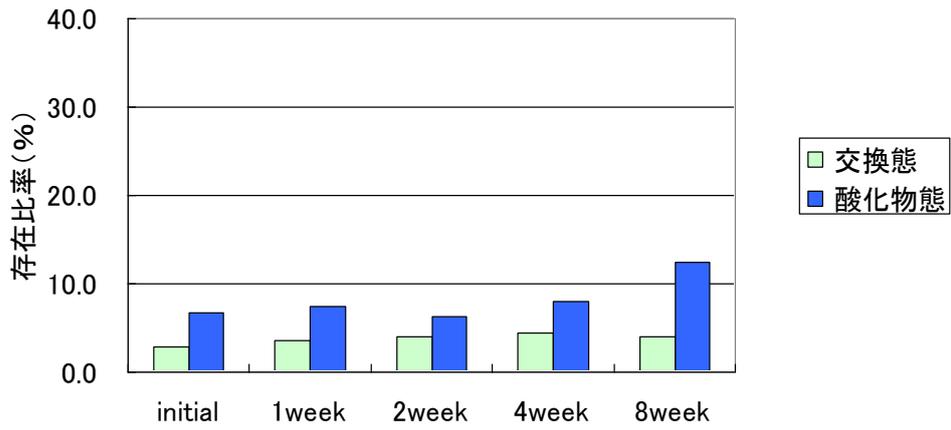


図(1)-15 YMB-1-8の風化に伴うCuの化学形態変化（風化温度10°Cおよび30°C）

10°C



(b) 30°C

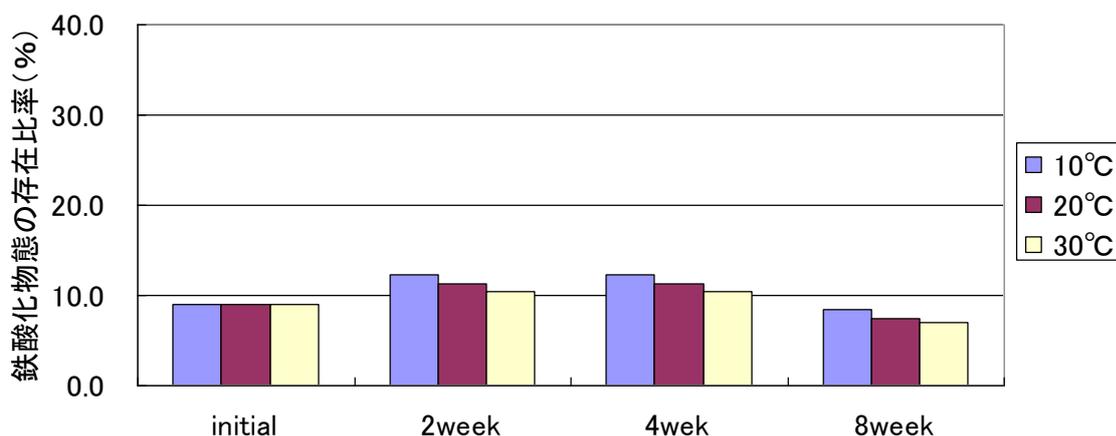


図(1)-16 YTB-1の風化に伴うPbの化学形態変化 (風化温度10°Cおよび30°C)

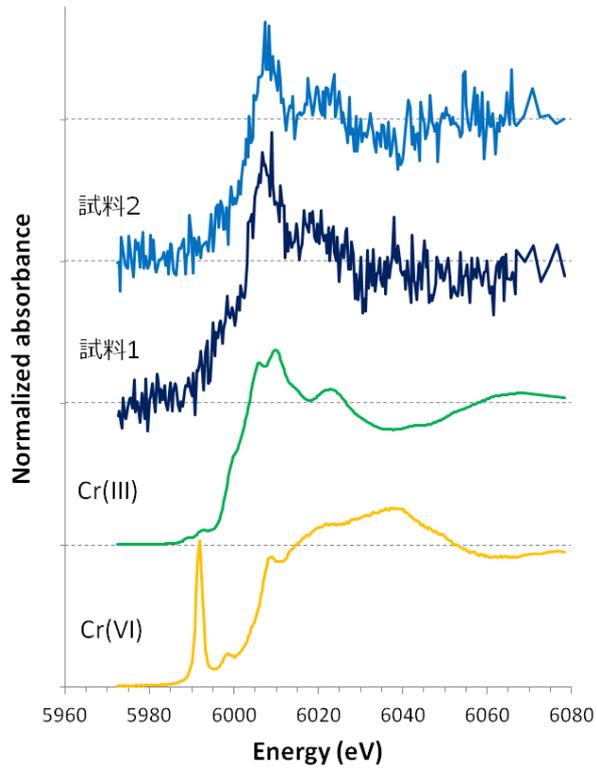
4) Crの化学形態変化

図(1)-17は風化に伴い唯一クロム溶出の生じたMRB-1-4について風化に伴うCrの鉄酸化物態の存在割合の変化を図示したものである。実験期間を通じ、鉄酸化物態の割合にはほとんど変化が生じていない。また図示はしないが交換態の存在比率は試験期間を通じ、0.1%以下であった。

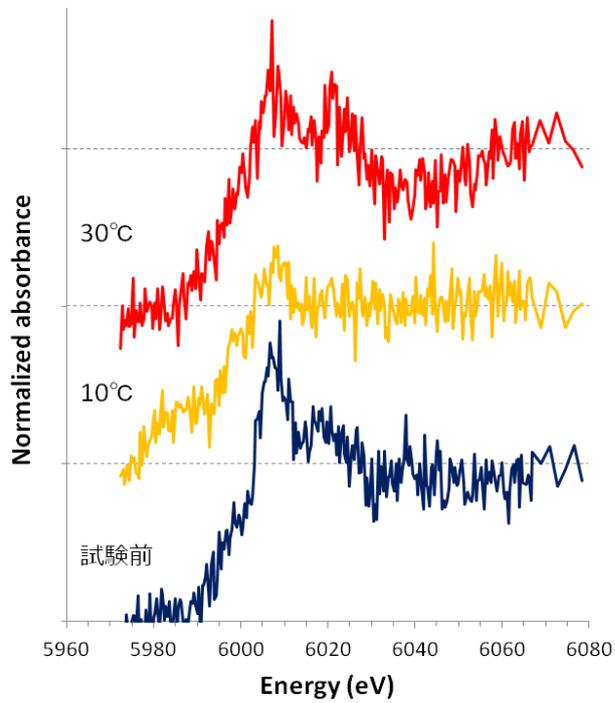
図(1)-18にMRB-1-4、MRB-1-6およびリファレンス試料のCr K吸収端におけるXANES測定結果を示す。長期溶出試験に供する前では、両試料ともCr(VI)存在を特徴的に示す5992 eV付近の鋭いPre-edgeピークが観測されないことから、含有クロムはすべて3価であることが確認された。またスペクトル形状から、いずれの試料も鉄との複合酸化物であるクロマイト等の形で存在することが考えられる。図(1)-19に、MRB-1-4に対して実施した2ヶ月間の風化試験前後のCr K吸収端におけるXANESスペクトルを示す。風化温度10、30℃どちらの場合も、クロムの酸化数は3価に維持されており、6価にまで酸化されることはなかったことが確認される。



図(1)-17 MRB-1-4の風化に伴うCrの鉄酸化物態の存在割合の変化
(風化温度10℃、20℃および30℃)



図(1)-18 MRB-1-4およびMRB-1-6に対するCr K吸収端XANESスペクトル



図(1)-19 MRB-1-4の風化前後のCr K吸収端XANESスペクトル

(3) 嫌気条件および好気条件での長期溶出試験

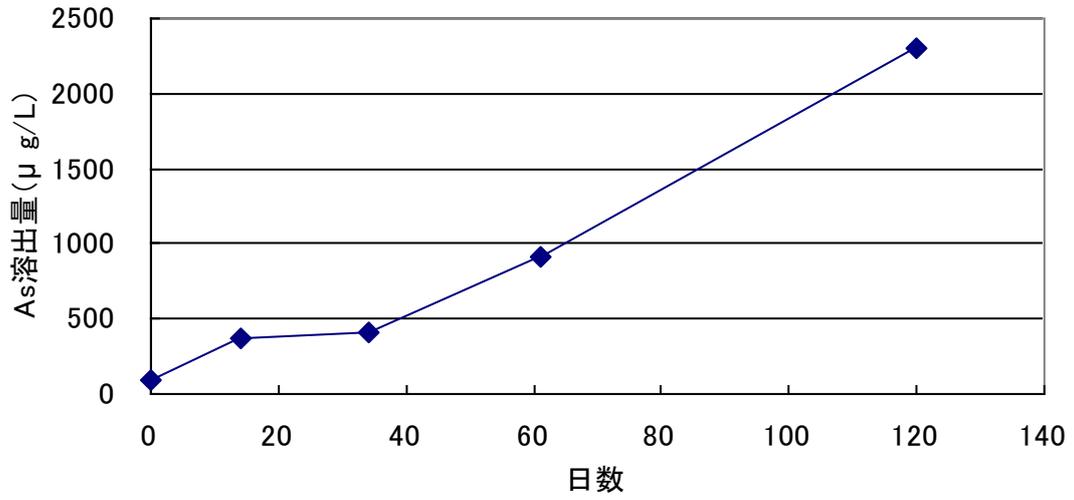
1) 嫌気条件での長期溶出試験結果

図(1)-20はSPB-1-3に対し嫌気条件下で長期溶出試験を行なった際のAs溶出量の時間変化を示したものである。時間とともにAs溶出量が増加し、2ヶ月後には環境基準の90倍、4ヶ月後には環境基準の230倍以上の値に到達し、さらに上昇傾向が続いていることがわかる。また、4ヶ月後の時点では試料に含有されているAsの約16%が溶出していることになる。図(1)-21はMRB-1-6の結果である。長期溶出試験開始時には土壤溶出量基準以下であったAs溶出量が、およそ1ヶ月で基準を超過し、4ヶ月後には基準の3倍を超過するようになったことがわかる。この時点でのAs溶出率は約2%である。図(1)-22～図(1)-25はそれぞれYMB-1-4、SNB-2-5、ODB-2、MCB-2の結果である。いずれも試験開始時には土壤溶出量基準以下であったAs溶出量が、4ヶ月後には基準値の8倍、6、6、3倍を超過しており、この時点でのAs溶出率はそれぞれ約5%、約3%、約11%、約2%である。同様の傾向はSPB-1-4、MRB-1-4、SMB-2-3、YTB-1、HRB-1、ICB-1でも見られた。

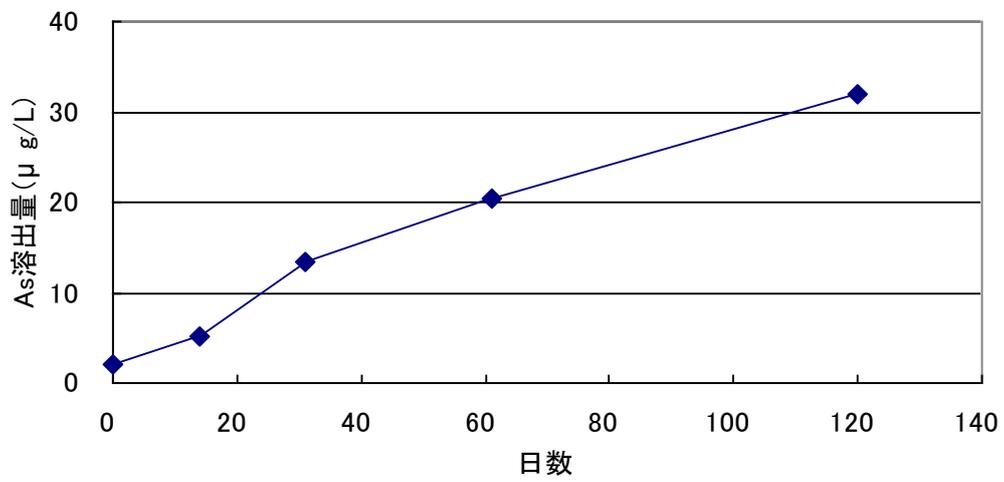
図(1)-26は嫌気条件下で著しいAsの溶出が見られたSPB-1-3について、As以外の重金属類の溶出挙動を調べたものである。図(1)-26の(a)より、時間の経過とともにCr、Pb、Cu、Znなどの重金属類の溶解量が増加する傾向にある。一方図(1)-26(b)に示すようにFeの溶出量は時間の経過とともに単調に増加しており、4ヶ月後には170mg/Lに達している。このFeの溶出挙動はAsの溶出挙動と類似している。図(1)-26(c)に示すように試験期間内でpH値は初期を除き6付近で推移しており、このpH領域では溶存するFeはFe²⁺だけと考えられる。図(1)-27はYMB-1-4について、As以外の重金属類の溶出挙動を調べたものであり、図(1)-26とほぼ同様の結果が得られている。この他、MRB-1-6、SNB-2-5、ODB-2、MCB-2など、嫌気条件下でAsの溶出が促進される試料では共通してFeの溶出が認められた。従ってSPB-1-3をはじめとする試料において、嫌気条件下におけるAsの溶出の機構は、水酸化鉄類の還元溶解に伴って、水酸化鉄に吸着していたAsが溶解したためと考えられる。一方、As以外の有害元素については、上記に記載したもの以外でも長期溶出試験で溶出量が顕著に増大の傾向を示すものはなかった。

表層土壤や溶存酸素を多く含む地下水が流入する領域を除くと、地下環境中は嫌気的な状態になっている場合がほとんどである。このような条件下で今回対象にした試料の多くで、長期間水と接した状態にしておくとAs溶出値が基準を超過していくようになることは、このような岩石、土壤を含む地質体からのAsの溶出リスクを考える上で注目しなければならない現象である。

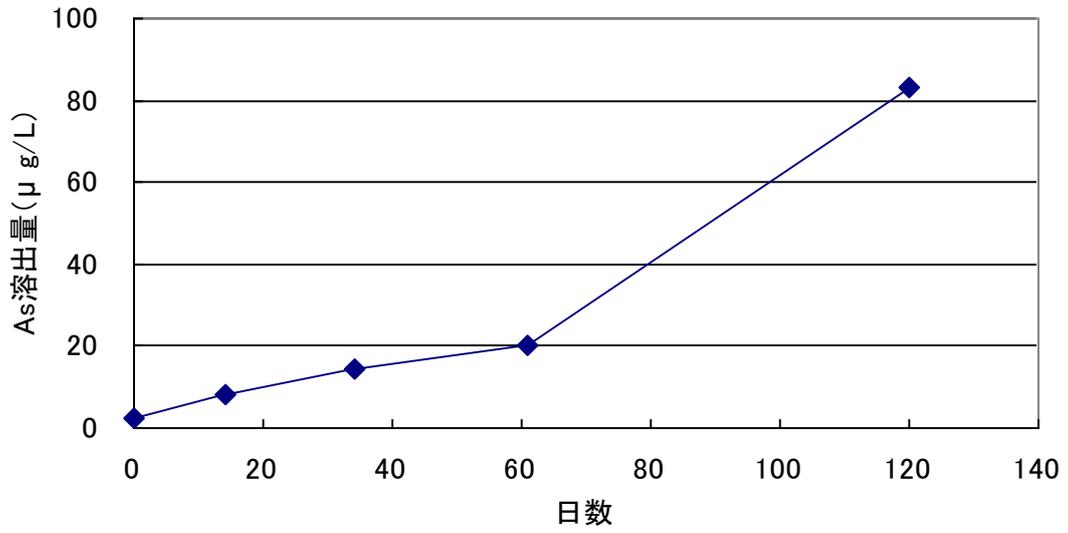
特にSPB-1-3は、元々の含有量が高いうえに嫌気条件下で水に接触した場合に極めて高濃度のヒ素が溶出することが示され、このようなタイプの土壤は地下水汚染の原因となる可能性が極めて高く、何らかの対策が必要であると考えられる。



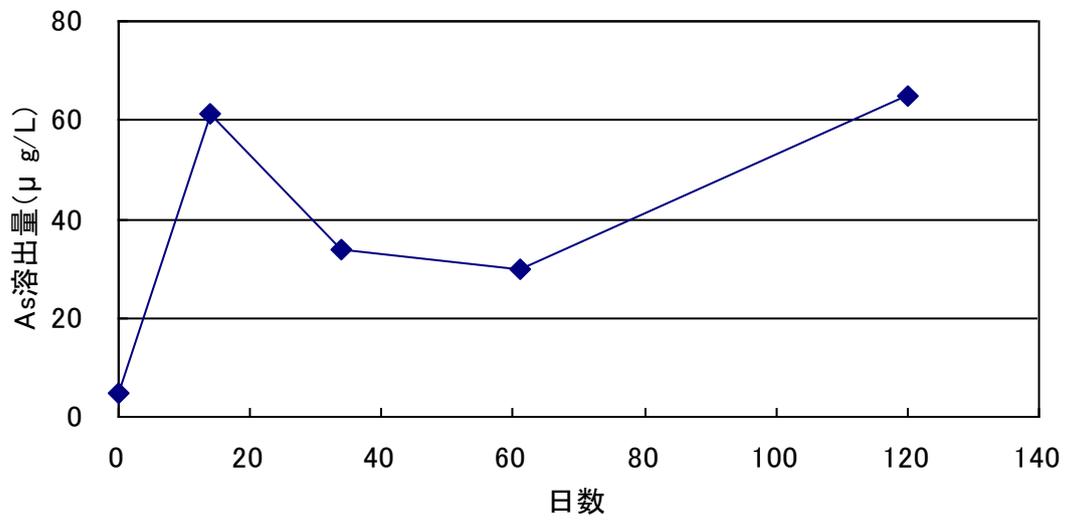
図(1)-20 SPB-1-3の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化



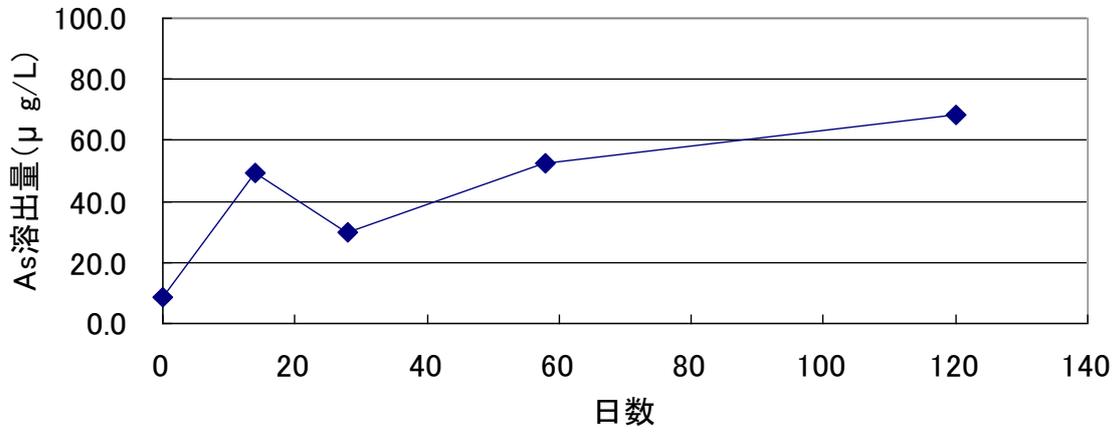
図(1)-21 MRB-1-6の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化



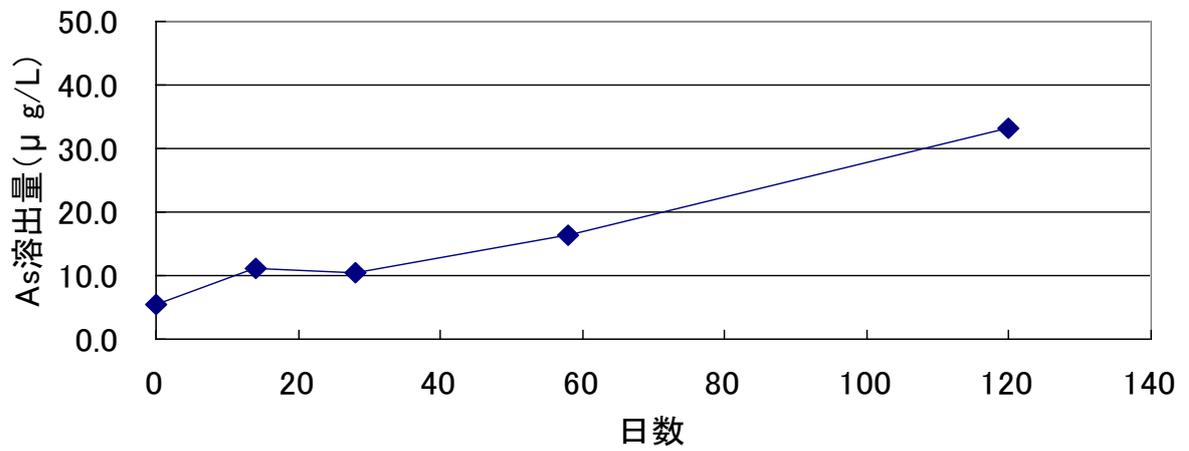
図(1)-22 YMB-1-4の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化



図(1)-23 SNB-2-5の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

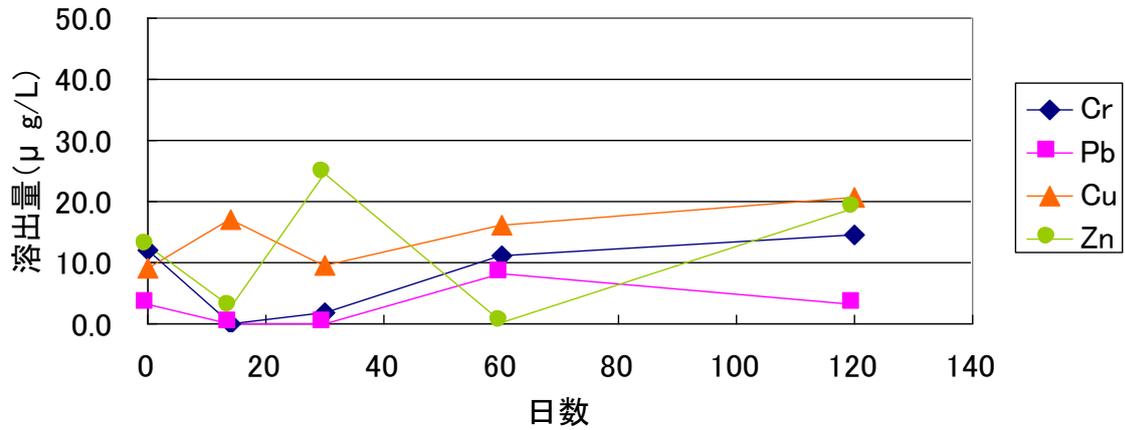


図(1)-24 ODB-2の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

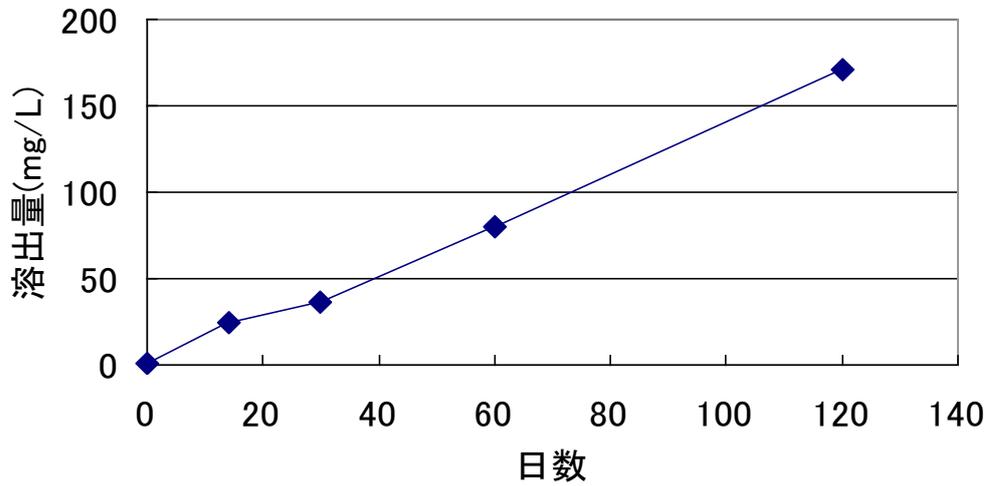


図(1)-25 MCB-2の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

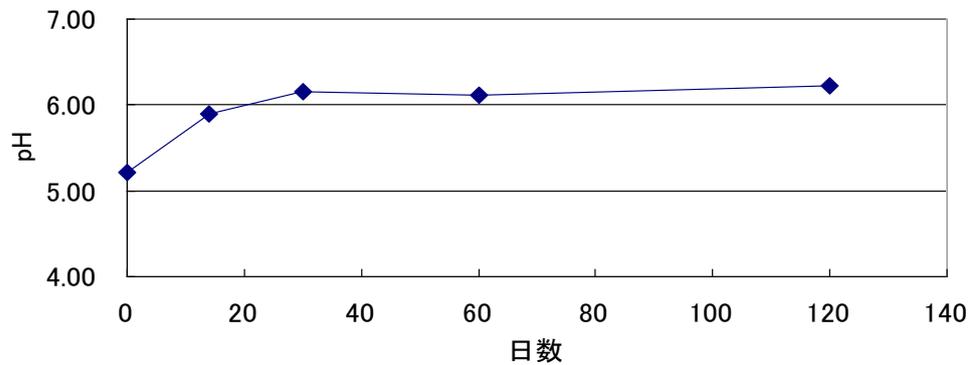
(a) Cr、Pb、Cu、Zn溶出量



(b) Fe溶出量

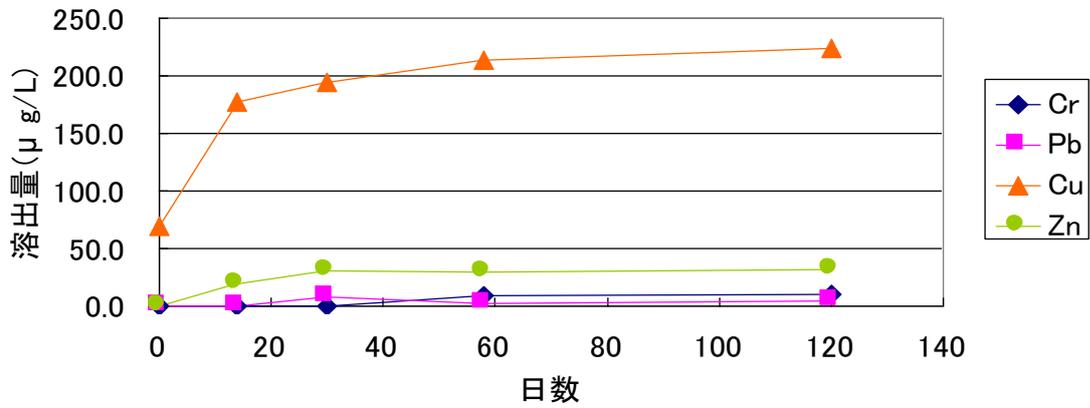


(c) pH

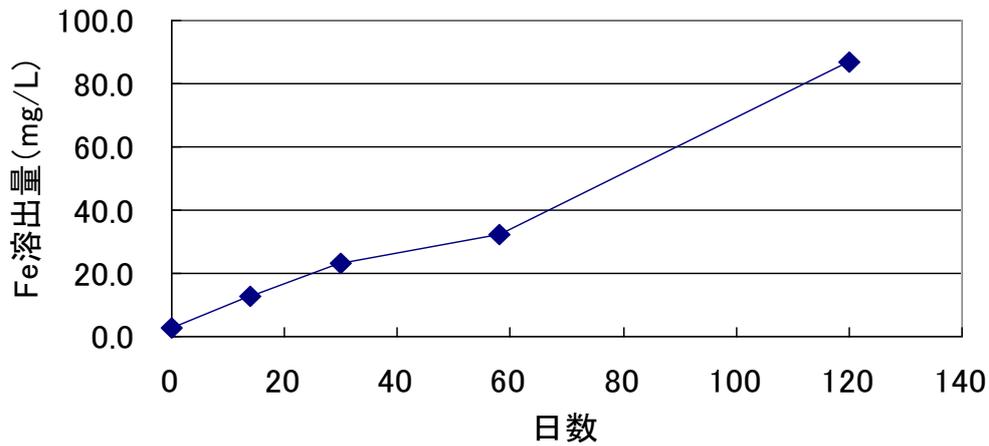


図(1)-26 SPB-1-3の嫌気長期溶出試験における重金属類溶出量とpHの経時変化

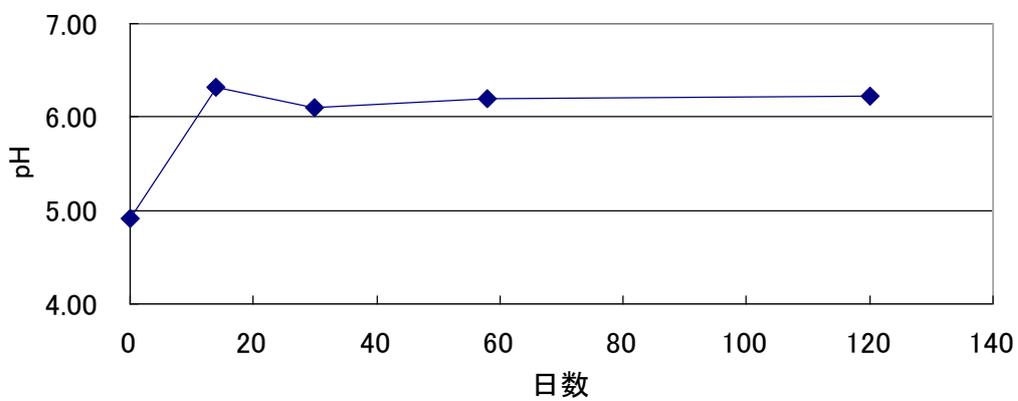
(a) Cr、Pb、Cu、Zn溶出量



(b) Fe溶出量



(c) pH



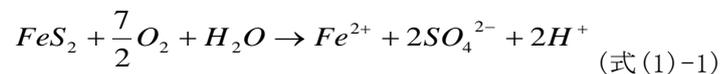
図(1)-27 YMB-1-4の嫌気長期溶出試験における重金属類溶出量とpHの経時変化

2) 好気条件での長期溶出試験結果

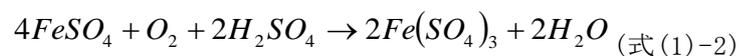
図(1)-28は長期溶出試験開始時のAs溶出量が土壌溶出量基準を超過するSPB-1-3に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のAs溶出量の時間変化を示したものである。As溶出量は時間とともに減少し、およそ1ヶ月で基準を下回るようになった。図(1)-29～図(1)-33は嫌気条件での長期溶出試験でAsの溶出量が土壌環境基準を上回るようになったMRB-1-6、YMB-1-4、SNB-2-5、ODB-2、MCB-2の好気条件での長期溶出試験結果である。いずれの場合も長期間の溶出を行うとAsの溶出量は減少し、環境基準内に収まるようになっていく。

図(1)-34はSPB-1-3について、As以外の重金属類の溶出挙動を調べたものである。(a)より、時間の経過とともにZnの溶出量がわずかに増加する傾向にあるが、Cr、Pb、Cu、などの溶出量はほとんど変化していない。一方(b)に示すようにFeの溶出量は時間の経過とともに単調に増加しており、4ヶ月後には300mg/Lに達している。また(c)に示すように試験期間内でpH値は低下傾向を示しており、4ヶ月後には4.3まで低下している。

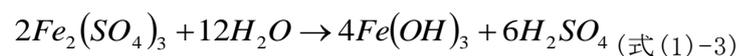
SPB-1-3には黄鉄鉱(FeS_2)が多く含まれているが、好気条件下では、この黄鉄鉱が次式に従って酸化されて Fe^{2+} 、硫酸イオンが生成する。



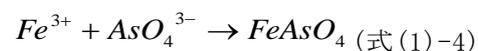
図(1)-34でFeの溶出濃度が時間経過と共に上昇したこと、溶液のpHが低下(H^+ イオン濃度が上昇)したことなどからも黄鉄鉱が酸化し溶解したことが確認できる。溶出した Fe^{2+} の一部は次式に従って酸化され Fe^{3+} が生成する。



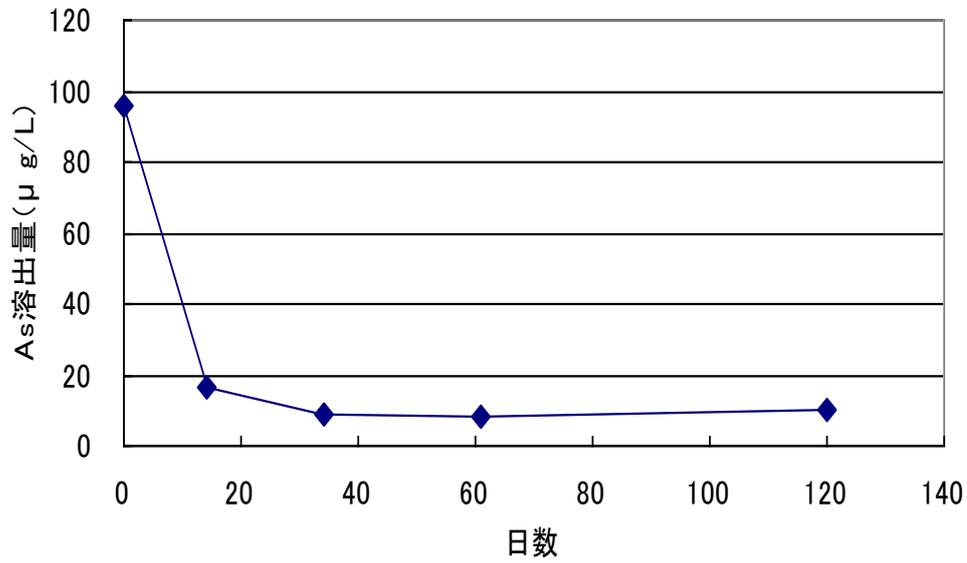
pH5付近では Fe^{3+} の大部分は水酸化鉄を形成してしまう(式4-3)。この水酸化鉄は溶液中のAsを吸着する能力を持つため、溶出したAsが溶液から除去されやすくなる。



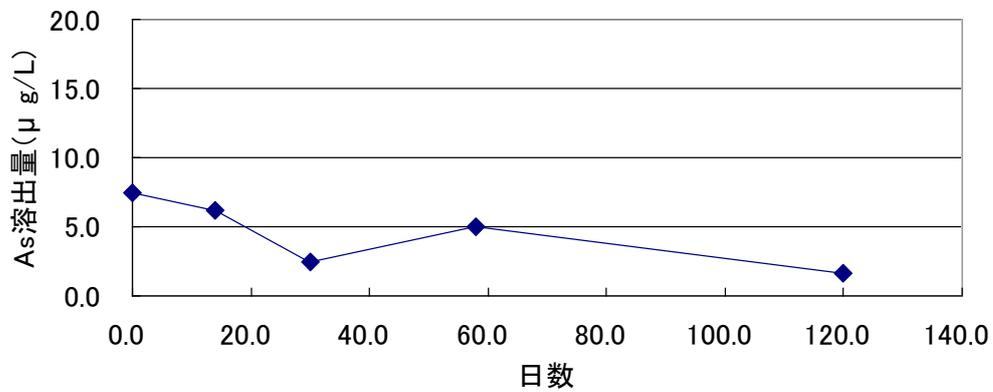
また、 Fe^{3+} の一部は溶存可能であるため、溶存する砒酸イオン(AsO_4^{3-})と反応して、砒酸鉄($FeAsO_4$)を生成し、この反応によっても溶液からAsが除去される。



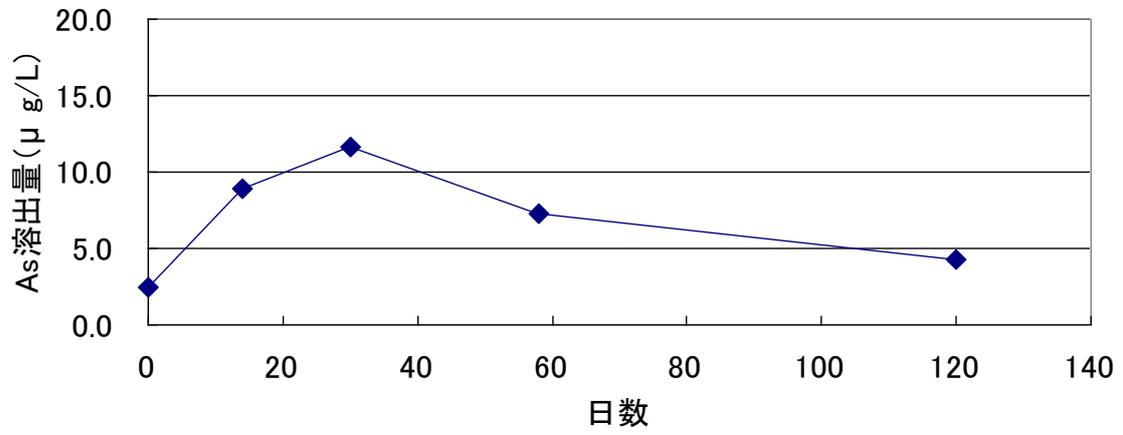
これらの反応により、浸出開始時に溶存したAsが溶液から取り除かれたものと考えられる。この長期溶出試験の結果と、図(1)-10に示した同一試料の風化実験の結果は調和的である。図(1)-10において風化後に増加したリン酸交換態のAsは概ね水酸化鉄に吸着しているAsに相当し、酸化物態のAsは結晶化の進んでいない砒酸鉄中のAsに相当するものと考えられる。以上からSPB-1-3の場合、試料中に主として硫化物の形態で存在するAsは風化により化学形態変化は生じるものの、リン酸交換態や酸化物態といった直ちに水で溶解しにくい形態となること、またもともと溶存していたAsは風化に伴うFeの溶出と酸化、水酸化物生成等に伴って、固定化されるため、水溶出量は増大せず、むしろ減少傾向にあるものと考えられる。



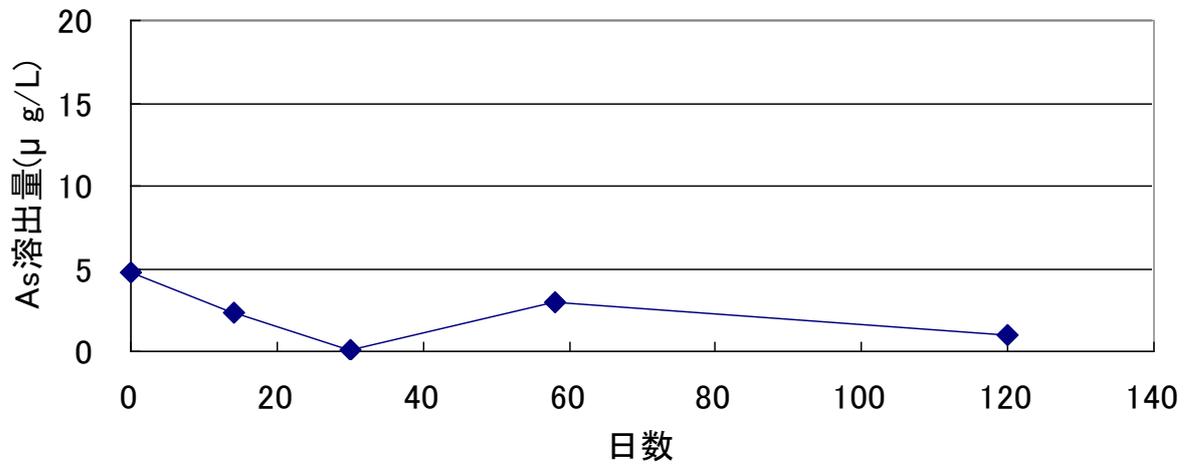
図(1)-28 SPB-1-3の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化



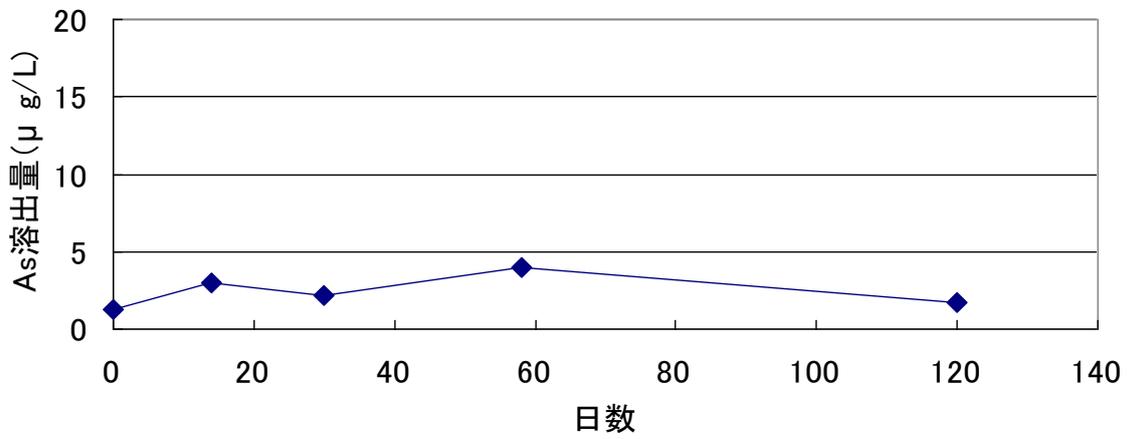
図(1)-29 MRB-1-6の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化



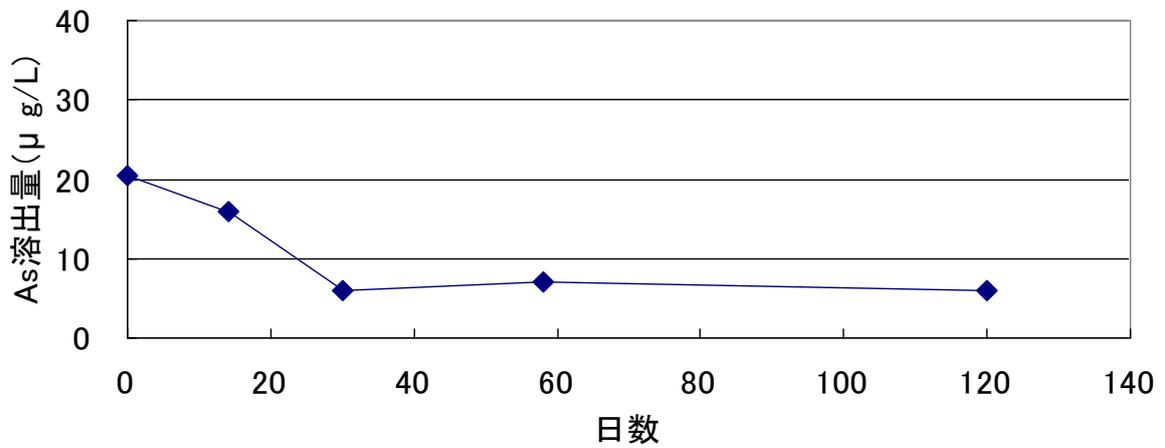
図(1)-30 YMB-1-4の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化



図(1)-31 SNB-2-5の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

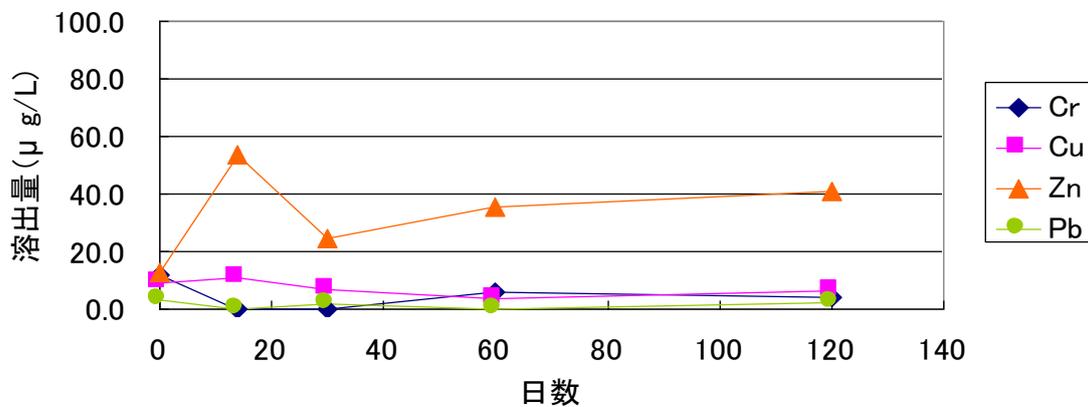


図(1)-32 ODB-2の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

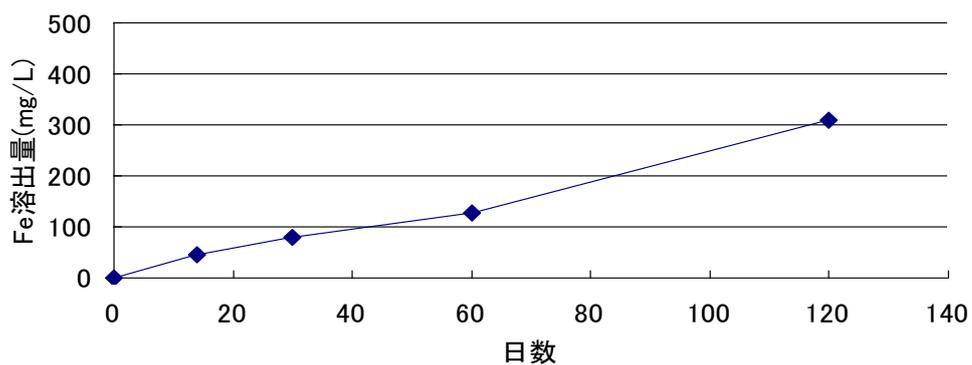


図(1)-33 MCB-2の好気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

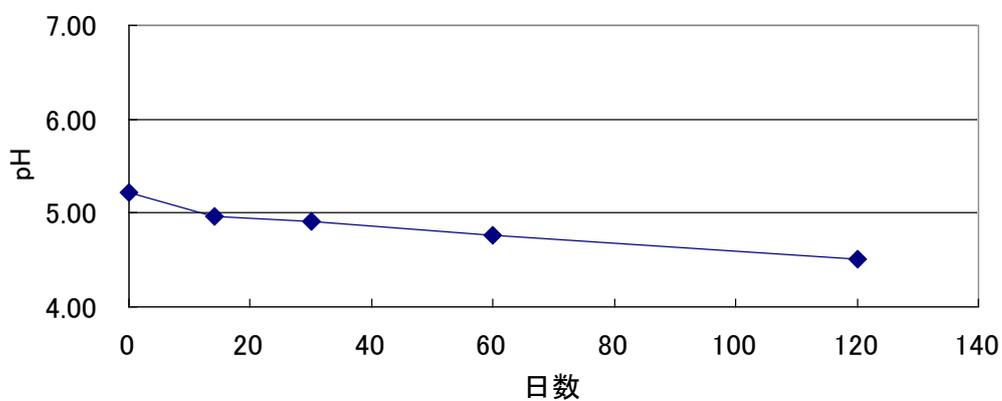
(a) Cr、Pb、Cu、Zn溶出量



(b) Fe溶出量



(c) pH



図(1)-34 SPB-1-3の好気長期溶出試験における重金属類溶出量とpHの経時変化

図(1)-35はMCB-2について、As以外の重金属類の溶出挙動を調べたものであり、図(1)-34とほぼ同様に、Feの溶出量は時間の経過とともに単調に増加しており、またpH値は低下傾向を示している。また結果は図示しないが、図(1)-29～図(1)-33に示したMRB-1-6、YMB-1-4、SNB-2-5、ODB-2、MCB-2においても、同様の傾向が示された。従ってこれらの試料において、試料中で硫化物として存在するようなAsは、好気条件下では硫化物以外の形態に変化するものの、岩石成分との間で結合力の強い化学形態へと変化するため溶出することなく固定化されると考えられる。

図(1)-36はYMB-1-8に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のCd溶出量、Fe溶出量およびpHの時間変化を示したものである。(a)に示すようにCdは時間とともに溶出量が増加し、土壤溶出量基準を大幅に超過するようになっている。4ヶ月後には土壤溶出量基準の10倍を超過するようになっている。またこの時に溶出したCdは全含有量の63%に及んでいる。この溶出結果は図4-1-1の風化2ヶ月後の試料でCdの約8割が溶出しやすい交換態に形態変化した結果と調和的である。

また(b)に示すようにFeの溶出量は時間の経過とともに単調に増加しており、4ヶ月後には20mg/Lに達している。また(c)に示すように試験期間内でpH値は低下傾向を示しており、4ヶ月後には3.5まで低下している。YMB-1-8にも黄鉄鉱(FeS_2)が多く含まれているが、SPB-1-3で示したのと同様に、好気条件下では、この黄鉄鉱が4-1に従って酸化されて Fe^{3+} 、硫酸イオンが生成し、徐々に溶液の酸性化が進行するものと考えられる。溶液の酸性化や Fe^{3+} イオンの生成は硫化カドミウムの溶解を促進するため、YMB-1-8の好気条件下での長期溶出試験においては、含有されるCdの2/3が溶解したのと考えられる。

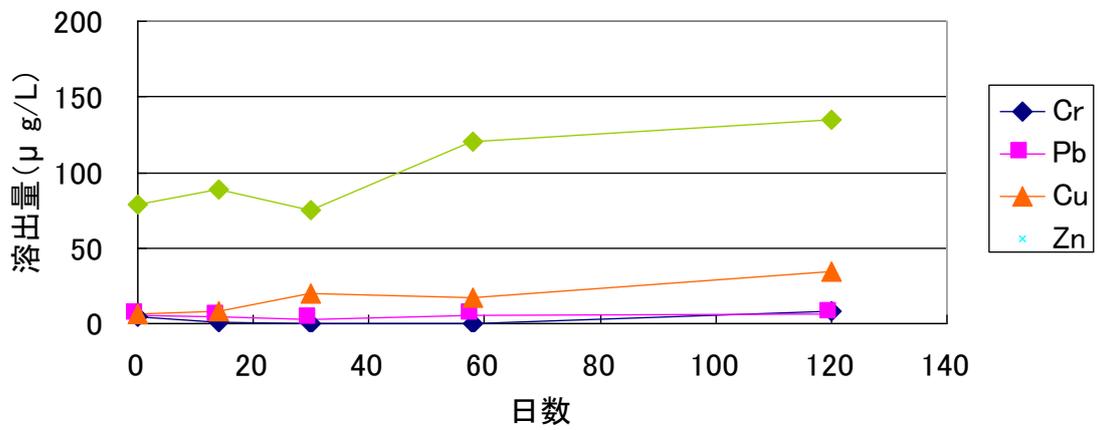
図(1)-37はODB-2の好気長期溶出試験におけるCd溶出量、Fe溶出量およびpHの時間変化を示したものである。Cdの溶出量は試験開始前の時点では土壤溶出量基準を下回っていたが、時間の経過とともに徐々に増加し、4ヶ月後には土壤溶出量基準の4倍を超過し、溶出したCdは全含有量の43%に及んでいる。またFeの溶出やpH値の低下も認められることから、黄鉄鉱の溶解も進行していると考えられる。

図(1)-38はAIB-3の好気長期溶出試験の結果、図(1)-39はHRB-1の好気長期溶出試験の結果である。これらの試料においても、試験開始前の時点ではCd溶出量は土壤溶出量基準を下回っていたが、4ヶ月後にはAIB-3では基準の3倍弱、HRB-1では基準の約3倍の超過となっていた。Cdの全含有量に対する溶出率はAIB-2では100%、HRB-1では40%となっている。

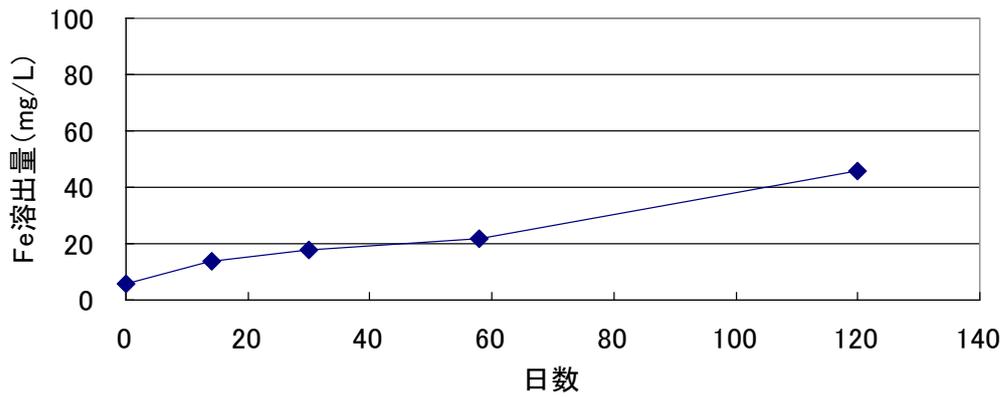
その他の試料については、もともと試料中にCdの含有量が少なく、また含有が認められるものでも、好気条件下での長期溶出試験においてCdの溶出は認められなかった。

Cdに関しては、土壤汚染対策法で定める溶出量試験で基準超過するのは、調査検討を行った16試料のうちYMB-1-8の1試料だけであったが、好気条件下での長期溶出試験を行うと、浸出時間の経過とともにODB-2、AIB-3、HRB-1で溶出量基準を超過するようになった。これらの試料ではCdの全含有量は1mg/kg程度とさほど高い値を示すわけではないが、好气的な溶出試験の間に含有されるCdの大半が溶出した。Cd含有量が少ないため抽出法による推定となるが、これらの試料中ではCdは硫化カドミウムの形態で存在しており、風化や好气的溶出試験の過程で酸化溶解が生じたと考えられる。

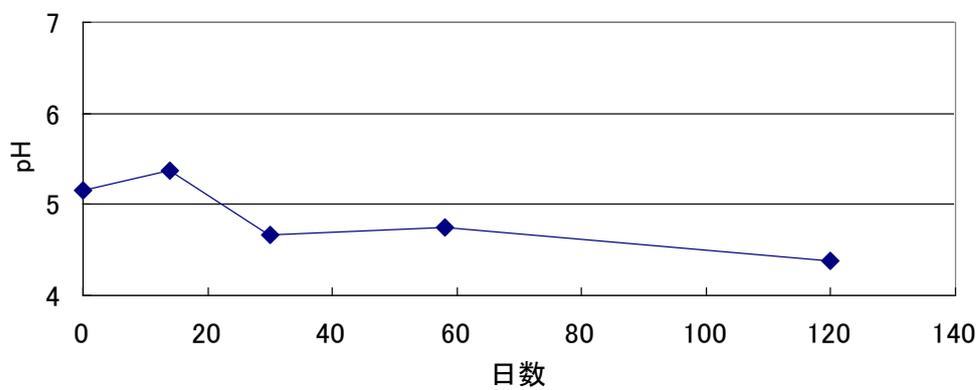
(a) Cr、Pb、Cu、Zn溶出量



(b) Fe溶出量

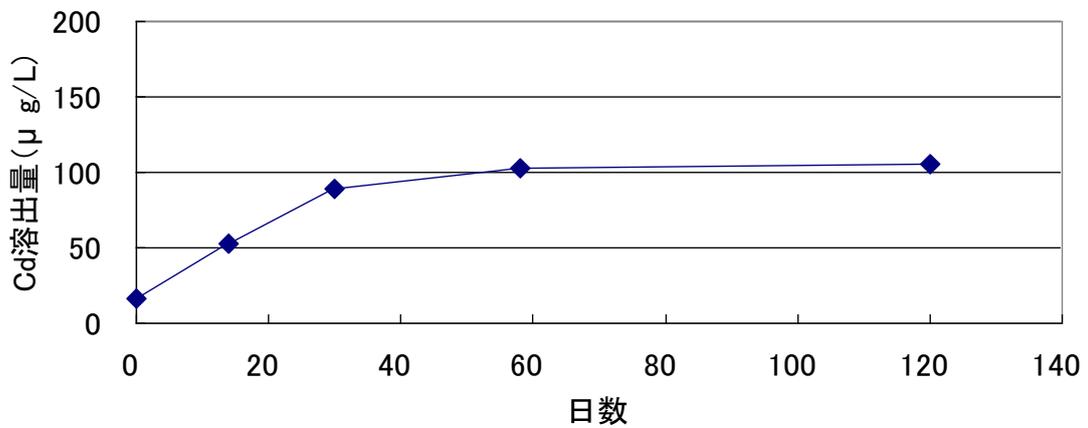


(c) pH

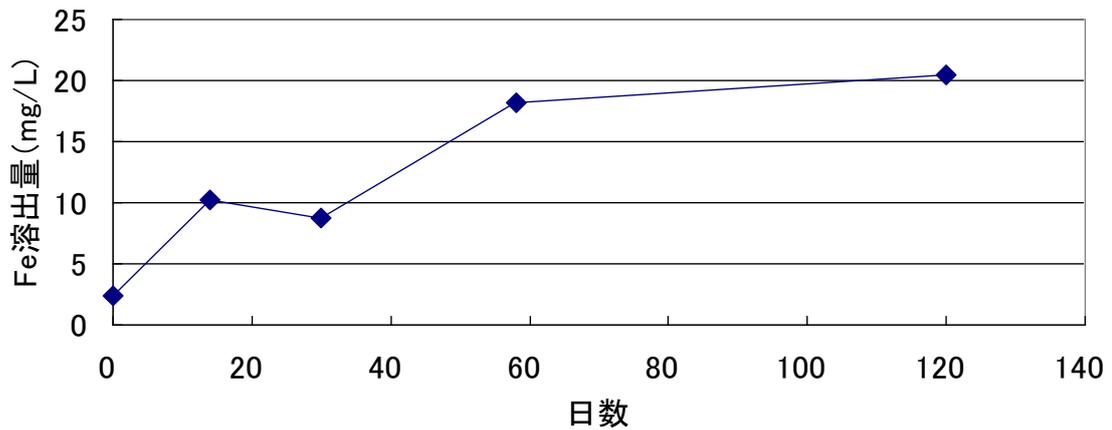


図(1)-35 MCB-2の好気長期溶出試験における重金属類溶出量とpHの経時変化

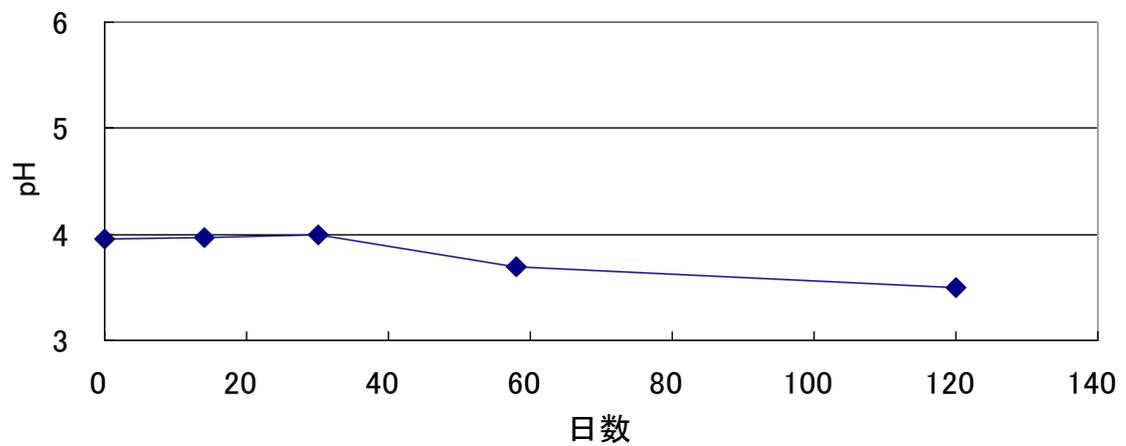
(a) Cd溶出量



(b) Fe溶出量

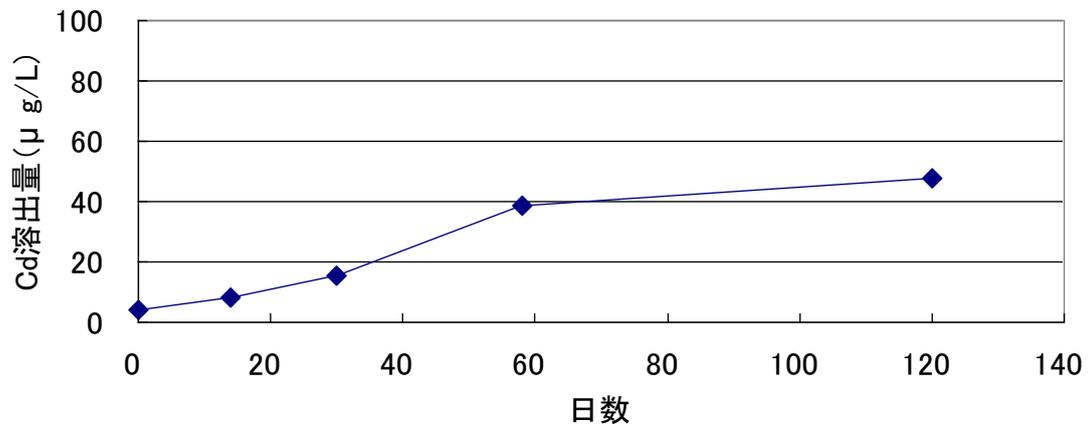


(c) pH

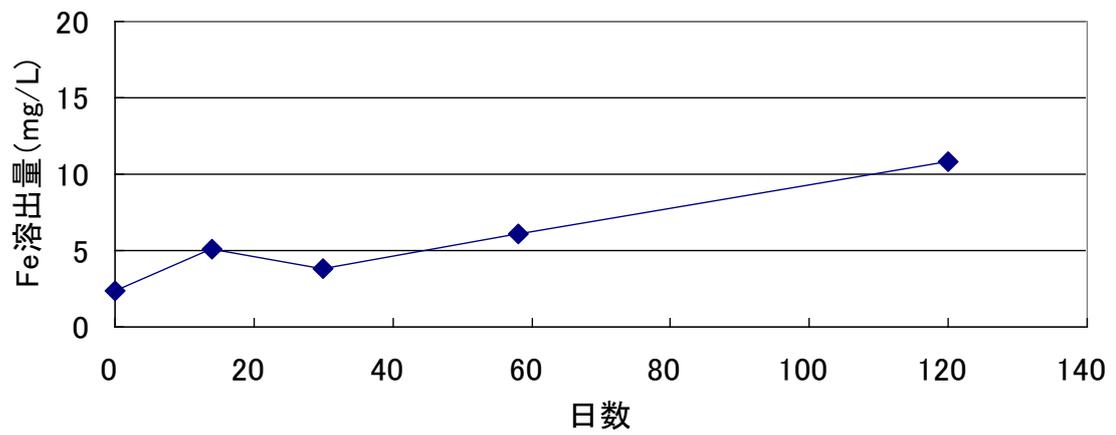


図(1)-36 YMB-1-8の好気長期溶出試験におけるCd、Fe溶出量とpHの経時変化

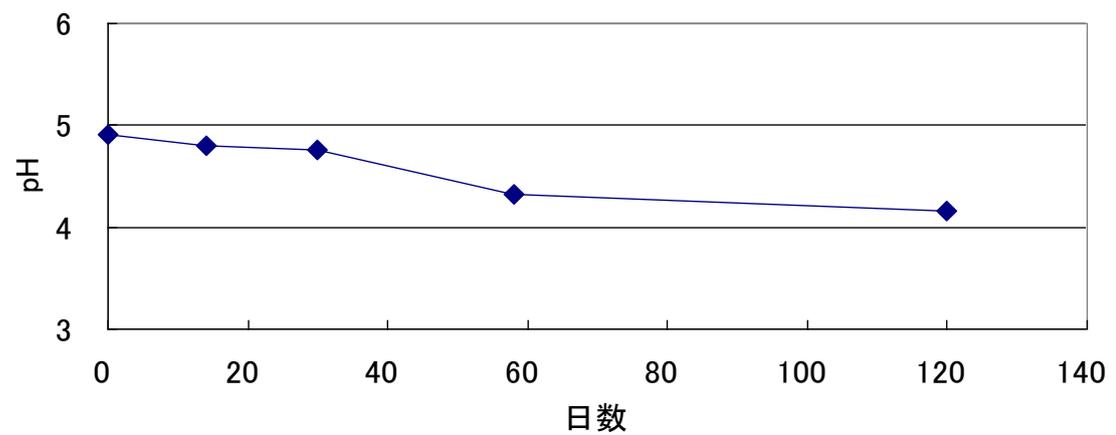
(a) Cd溶出量



(b) Fe溶出量

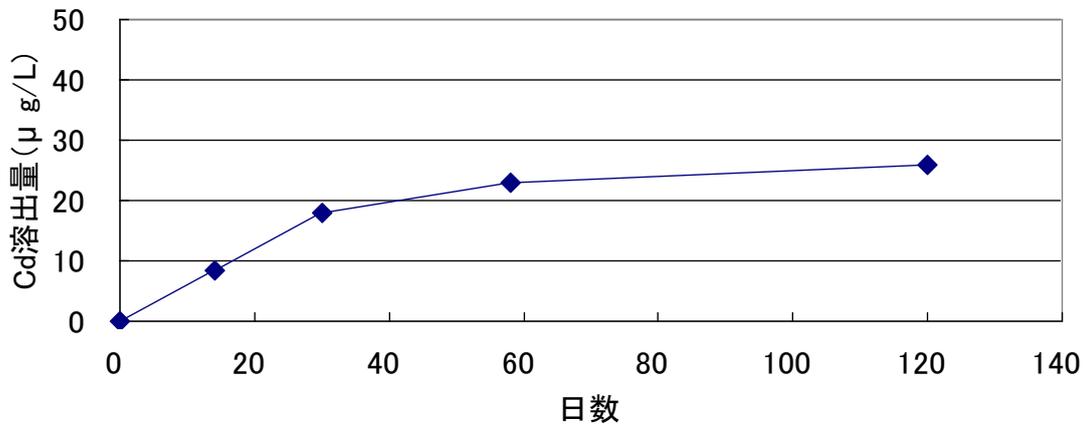


(c) pH

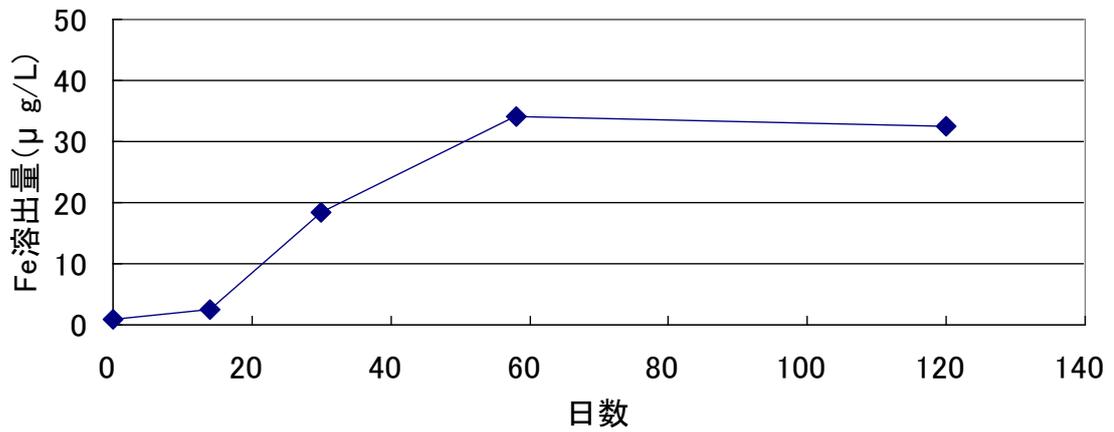


図(1)-37 ODB-2の好気長期溶出試験におけるCd、Fe溶出量とpHの経時変化

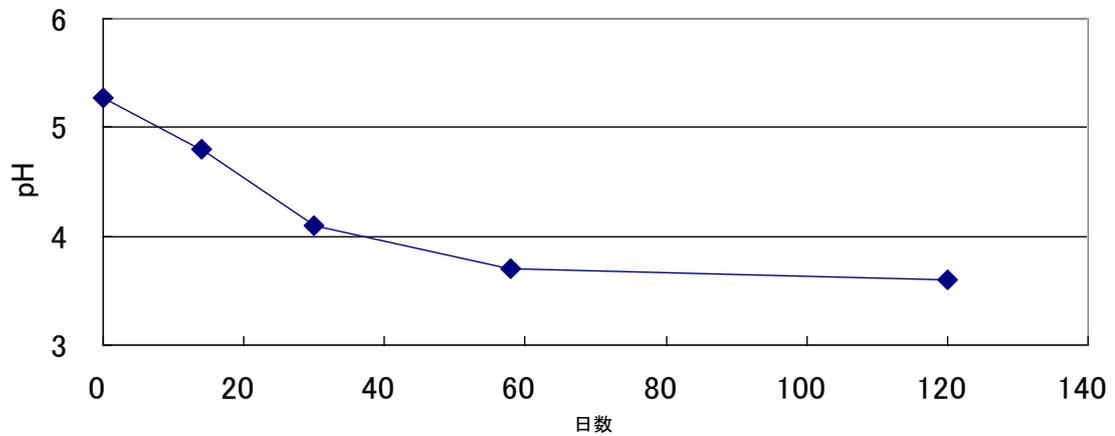
(a) Cd溶出量



(b) Fe溶出量

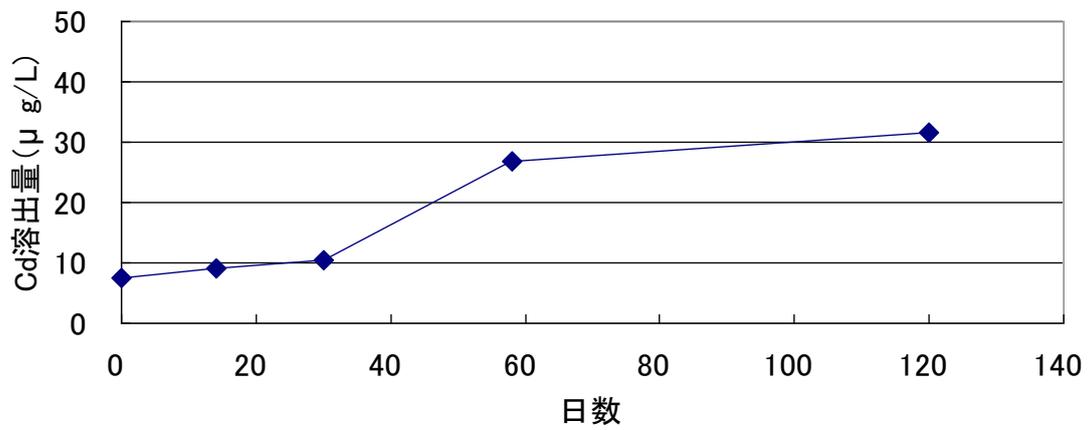


(c) pH

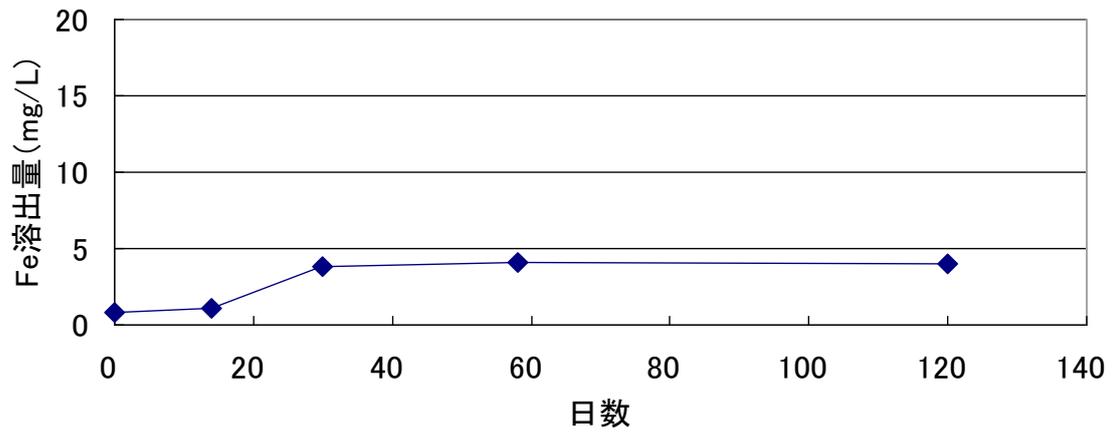


図(1)-38 AIB-3の好気長期溶出試験におけるCd、Fe溶出量とpHの経時変化

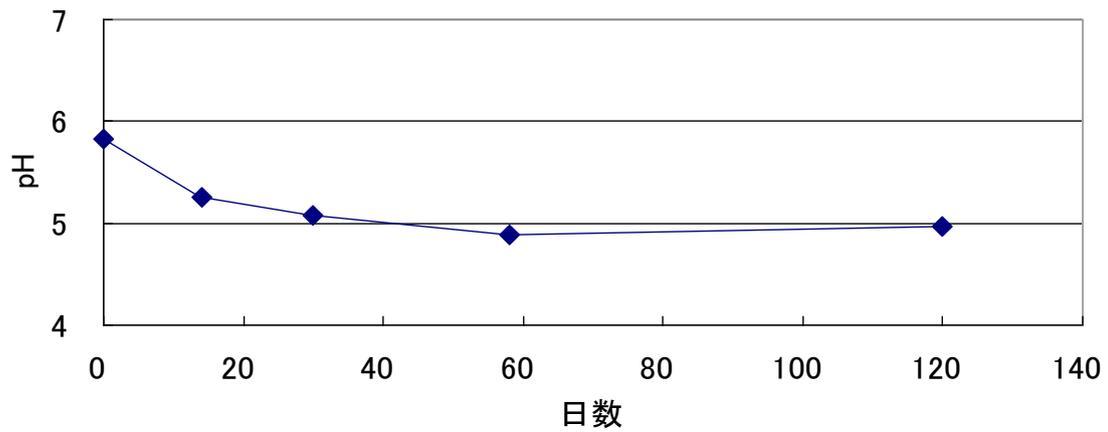
(a) Cd溶出量



(b) Fe溶出量



(c) pH



図(1)-39 HRB-1の好気長期溶出試験におけるCd、Fe溶出量とpHの経時変化

図(1)-40はYTB-1に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のPb溶出量の時間変化を示したものである。YTB-1は試験開始時からPbの溶出量が土壤溶出量基準値を上回っているが、時間経過とともに溶出量が増加し、4ヶ月後には土壤溶出量基準の8倍を超過するようになっている。この結果は図(1)-16に示した各風化時間におけるPbの化学形態変化の傾向と一致しているが、溶出したPbは全含有量の1%に満たない量であるので、交換態に変化したPbがすべて溶出しているわけではない。

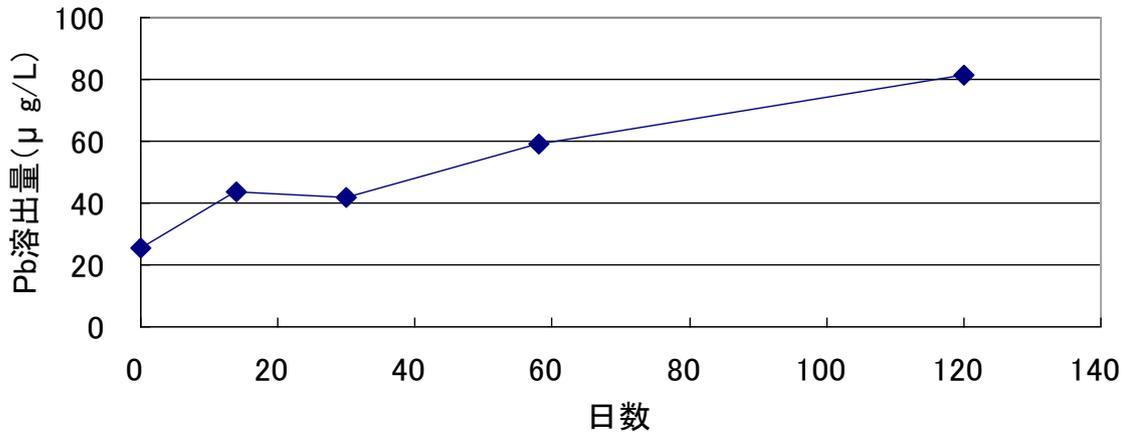
図(1)-41はYMB-1-8に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のPB溶出量の時間変化を示したものである。YMB-1-8は試験開始時にはPbの溶出量が土壤溶出量基準値以下となっているが、時間経過とともに溶出量が増加し、4ヶ月後には土壤溶出量基準の12倍を超過するようになっている。溶出したPbは全含有量の6%となっており、この結果は長期溶出試験におけるPbの交換態の増加量にほぼ対応している。図(1)-36に示したように、YMB-1-8の長期好気条件下での長期溶出試験においては、Feの溶出量は時間の経過とともに単調に増加しており、また試験期間内でpH値は低下傾向を示している。

また図(1)-42はHRB-1に対する長期好気条件下での長期溶出試験結果であるが、試験開始時には土壤溶出量基準値以下のPbの溶出量が4ヶ月後には土壤溶出量基準をわずかに超過するようになっている。

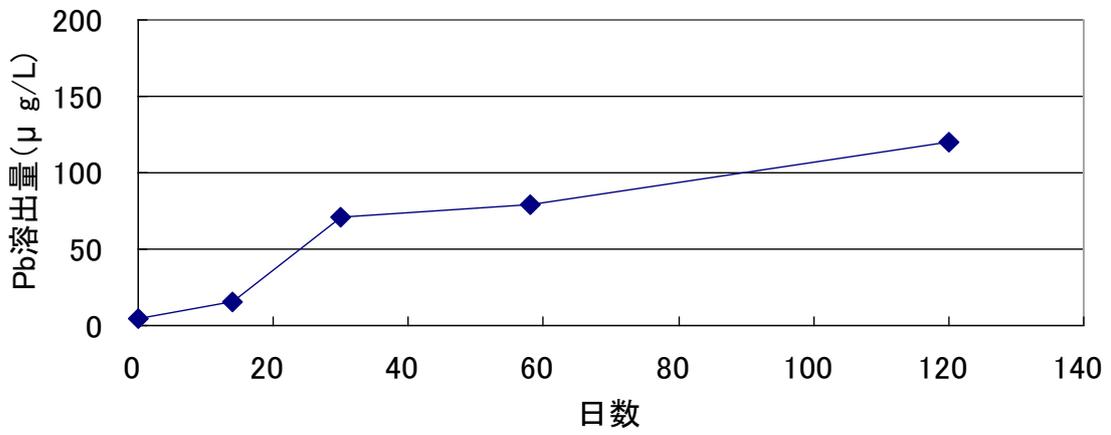
一方、図(1)-43～図(1)-45はそれぞれMRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のPb溶出量の時間変化を示したものである。これらの試料では試験開始時にはPbの溶出量が土壤溶出量基準値を上回っているが、時間経過とともに溶出量が減少し、浸出後半には土壤溶出量基準を満たすようになっている。これらの試料ではいずれも長期溶出試験期間中にpHの低下傾向は見られていない。これらの場合、溶出したPb²⁺は鉄の水酸化物にゆっくりと取り込まれていき酸化物態として存在するようになるため、Pbの溶出量が次第に減少していくものと考えられる。

その他の試料については、好気条件下での長期溶出試験において、いずれかの時点で土壤環境基準値(10μg/L)を上回るようなPbの溶出は認められなかった。

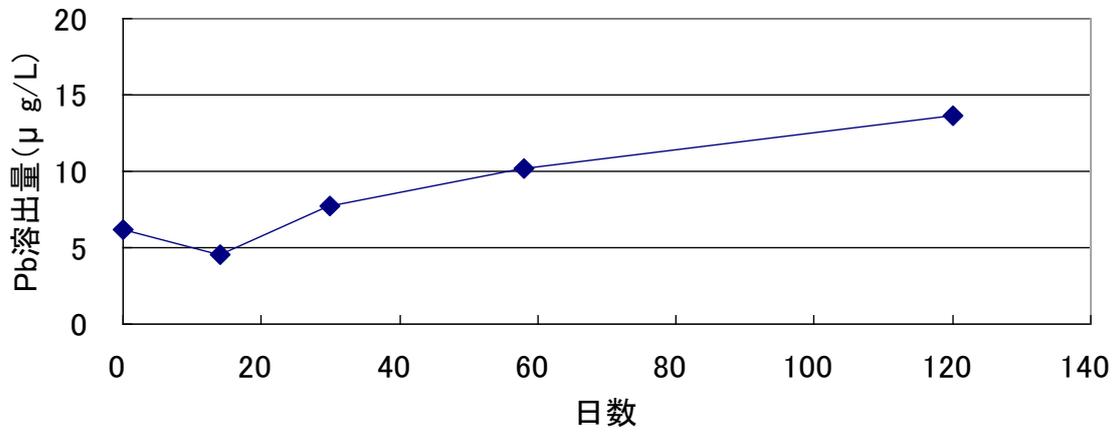
Pbに関しては、土壤汚染対策法で定める溶出量試験で基準超過するのは、調査検討を行った16試料のうち5試料(MRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3、YTB-1、ICB-2)であった。このうち、YTB-1では好気条件下での長期溶出試験を行うと溶出量が増加し、他の試料では逆に溶出量が減少して、土壤溶出量基準以下に収まるようになった。一方、YMB-1-8、HRB-1では土壤汚染対策法で定める溶出量試験で基準超過しなかったものの、好気条件下での長期溶出試験を行うと、浸出時間の経過とともに溶出量基準を超過するようになった。これらの試料では含有されるPbのうち、交換態などの溶出しやすい形態に変化するものは一部であるが、比較的含有量が多いため、Pbの溶出が問題となってくる。しかしながら、同じ程度の含有量を有する試料でも、ほとんどPbの化学形態変化が生じないものもあり、それらの試料では溶出は問題とならない。



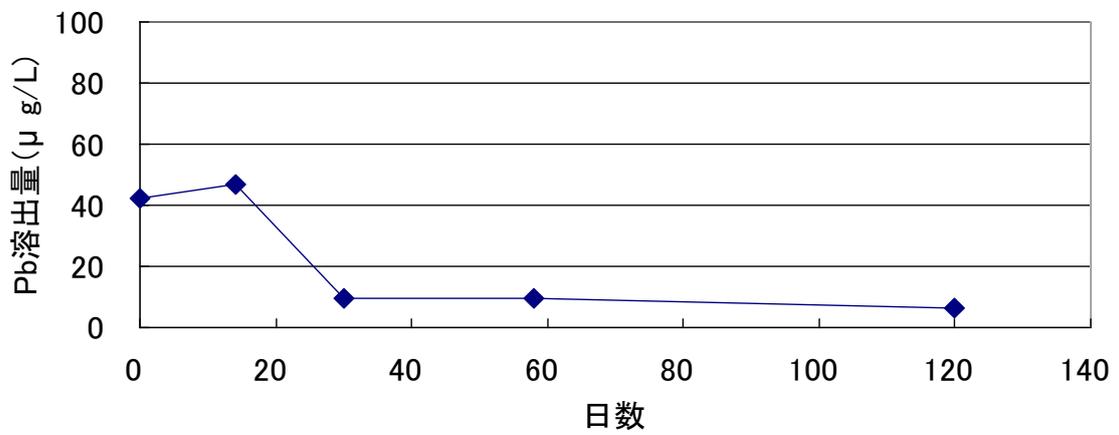
図(1)-40 YTB-1の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化



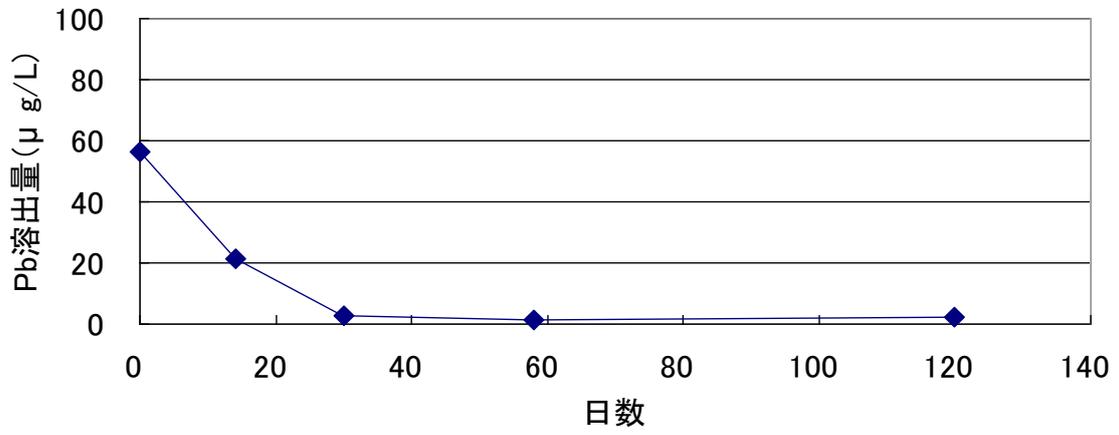
図(1)-41 YMB-1-8の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化



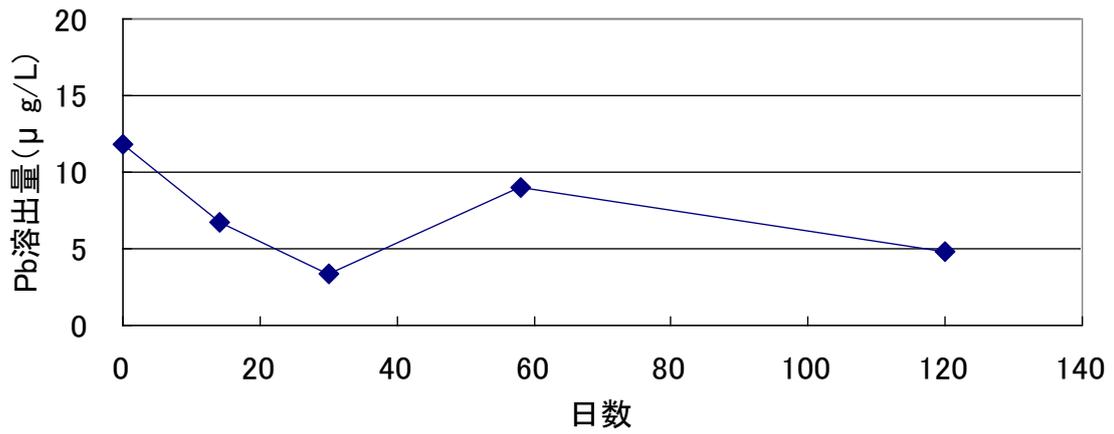
図(1)-42 HRB-1の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化



図(1)-43 MRB-1-4の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化



図(1)-44 MRB-1-6の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化



図(1)-45 SNB-2-3の好気長期溶出試験におけるPb溶出量の経時変化

図(1)-46はMRB-1-4に対し、好気条件下で長期溶出試験を行なった際のCrとFe溶出量およびpHの時間変化を示したものである。MRB-1-4は試験開始時に全Crの溶出量が $50\mu\text{g/L}$ （Crの溶出量基準値、ただし6価のCrとして）を上回っている。しかしながら溶出しているCrはほぼすべてが3価の形態であるので、Crの土壤溶出量基準を超過しているわけではない。全Crの溶出量は時間経過とともに減少する傾向がみられ、4ヶ月後には $50\mu\text{g/L}$ をわずかに下回る値となっている。図(1)-9、図(1)-10に示したMRB-1-4の風化実験では風化時間の経過とともにCrの溶出量が増加しているが、図(1)-46の結果ではCrの溶出値はこれとは異なる傾向を示している。長期溶出試験期間中の溶液のpHは6付近で推移しほとんど変化しておらず、またFeもほとんど溶出していないので、少なくとも長期溶出試験では初期に何らかの要因で溶出したCr（3価）は水酸化クロムを形成し、徐々に溶液から除かれたものと考えられる。風化試験においてCrの溶出量が増加傾向にある理由としては、溶出したCrが水酸化物として固定されるのに時間を要するため、風化後の思慮に対する6時間の溶出では十分に除去されなかったためと考えられる。

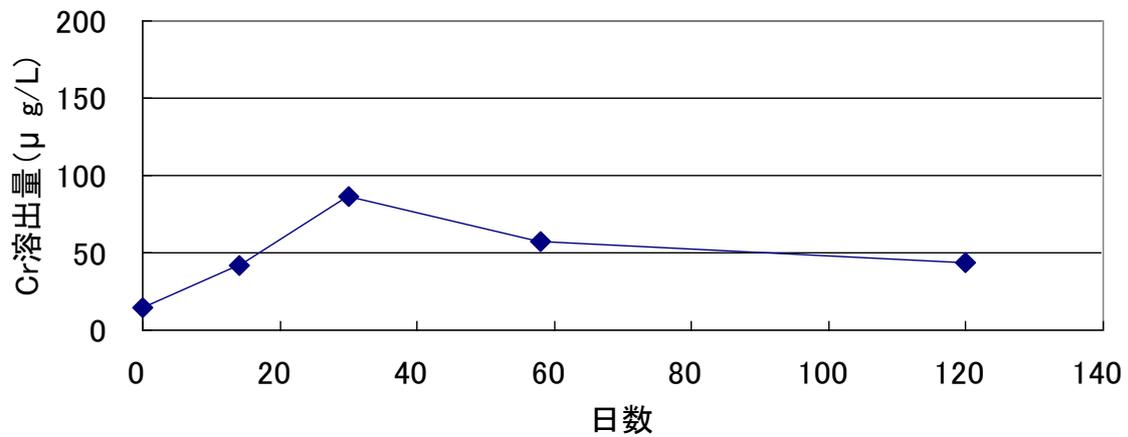
3) 微生物を加えた嫌気条件での長期溶出試験結果

長期溶出試験に及ぼす微生物の影響を調べるために、あらかじめ実験室で培養した土壤微生物培養液を用いて長期溶出試験を実施した。

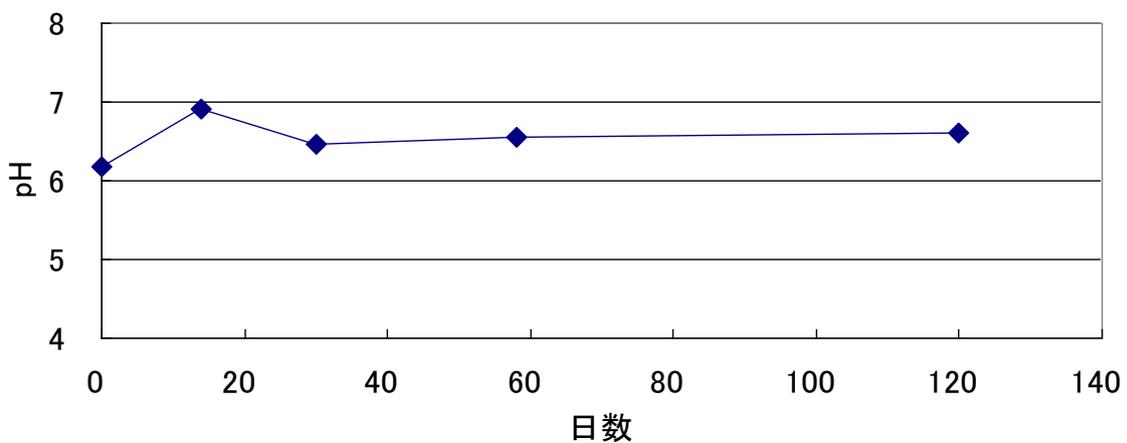
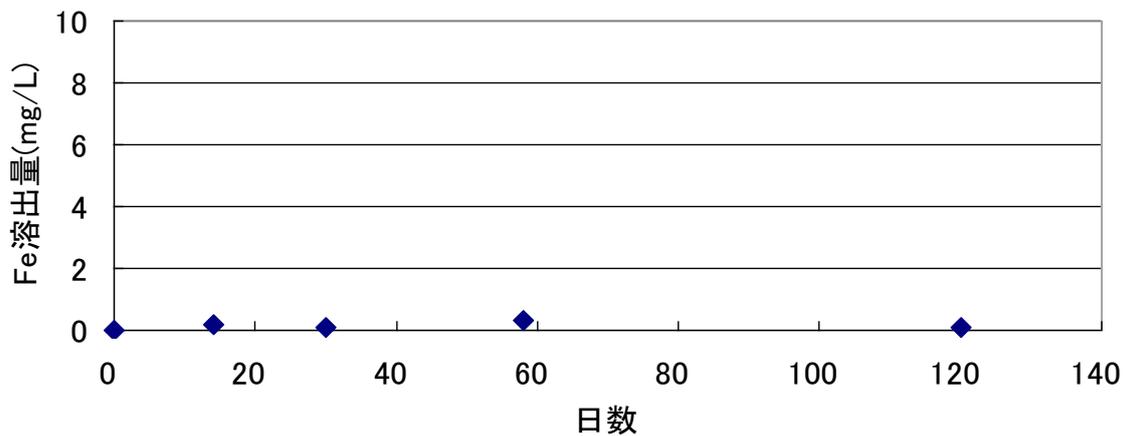
図(1)-47は土壤試料としてSNB-2-5をあらかじめ1ヶ月間風化させた試料を使用し、TYEG培地に懸濁させ、微生物の前培養液を1%加えて、嫌気条件下で4週間培養した時のAs溶出量の時間変化を示した。比較対照として微生物を接種しない無菌条件での結果を合わせて示した。初期に $100\mu\text{g/L}$ のAsが溶出しており、これは培地成分の影響により風化された試料からのAs溶出が生じたためと考えられる。無菌対照の場合、その後のAsの溶出量は半分以下に抑制されたまま推移している。一方、微生物を加えた場合には培養開始1週間後において溶液中のAs濃度は $500\mu\text{g/L}$ まで上昇し、3週間後には $600\mu\text{g/L}$ まで到達し、試料に含有されているAsの30%が溶出されている。使用した土壤試料はあらかじめ風化実験を行ったもので、Asの大半はAs(V)として水に溶出しにくい形態となっているものである。そこにヒ素還元能を有する微生物群とその培地を摂取することによって、土壤試料中で水酸化鉄などに吸着、あるいは含まれていたAs(V)がAs(III)に還元され、溶出したと考えられる。

この手法を用いることにより、嫌気条件での長期溶出試験を比較的短時間で実施できる可能性が考えられた。1)で述べたとおり、今回検討した16試料において嫌気条件での長期溶出試験で溶出が促進される元素はAsだけであったので、嫌気条件での長期溶出試験でAsの溶解が促進されたSPB-1-3、MRB-1-6、YMB-1-4、SNB-2-5、ODB-2、MCB-2について、図(1)-47と同じ手法を使ってAsの溶出を調べた結果を表(1)-5に示す。この場合、比較対照実験として、微生物を接種していない培地のみを加えた試験も同時に行った。ただし、試料は風化させていないものを用い、試験期間は2週間とした。また比較試料として、宮城県内のAs溶出値が土壤環境基準値を超過する土壤3種(MKB-1、MMB-2、MKS-2)およびAs溶出値が土壤環境基準値を超過する石炭灰2種(Ash-D、Ash-M)についても同様の試験を実施した。

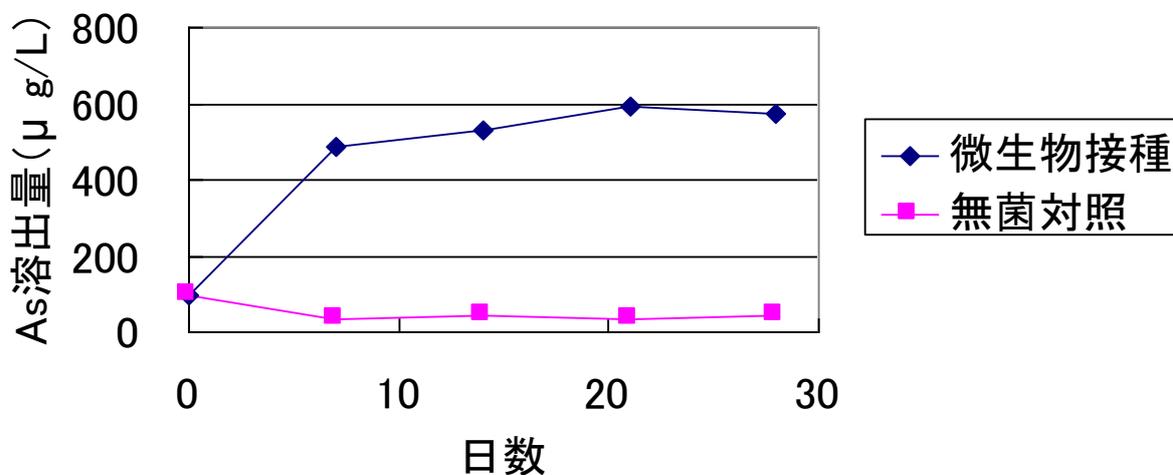
(a) Cr溶出量



(b) Fe溶出量



図(1)-46 MRB-1-4の好気長期溶出試験におけるCr、Fe溶出量とpHの経時変化



図(1)-47 微生物を摂取した系でのSNB-2-5の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量の経時変化

表(1)-5 微生物を添加した系でのAsの嫌気長期溶出試験結果 (単位はpH以外はμg/L)

試料名称	①培地のみ*	②培地+微生物*	③溶出試験(培地なし)**	②/③
SPB-1-3	3.8×10^2	1.1×10^3	2.4×10^3	0.46
YMB-1-4	5.7	6.6×10	8.3×10	0.80
MRB-1-6	1.1×10	1.0×10	3.2×10	0.31
SNB-2-5	2.7×10	3.3×10^2	6.4×10	5.2
ODB-2	8.4	7.8	6.5×10	0.12
MCB-2	5.8	1.5×10^2	3.3×10	4.5
MKB-1	1.2×10	1.5×10	7.8	1.9
MMB-2	5.2	2.0×10^2	4.3	47
MKS-2	3.3×10	9.4×10	5.7×10	1.6
Ash-D	3.9	2.6	5.6	0.46
Ash-M	1.3×10	2.1×10	2.8×10	0.75

* 試験期間 2 週間

** 試験期間 4 ヶ月

表(1)-5に示すようにODB-2を除きAs還元細菌を含む微生物を添加したもののほうが、培地のみを添加したものよりAs溶出量が多くなっていた。また、培地および微生物を加えない4ヶ月間の嫌気長期溶出試験結果と比較すると、いずれの試料でもAsの溶出促進の傾向は示された。従ってこのようにAs還元細菌を利用した手法で、Asの還元溶出の可能性を2週間程度の期間で評価することは可能である。しかしながら得られた溶出値を比較すると、YMB-1-4ではほぼ同等の結果が得られるが、SPB-1-3、MRB-1-6、ODB-2では微生物を添加した方でAs溶出値が小さい値で出ている。また、SNB-2-5、MCB-2では逆に微生物を添加した方でAs溶出値が大きな値で出ているので、この手法でのAs嫌気溶出に関する定量的な議論は難しいと考えられる。なお、比較で行った土壌試料に関しては3種とも微生物を加えたほうでAs溶出値が大きくなっており、特にMMB-2で顕著である。一方石炭灰についてはいずれも微生物を添加した方でAs溶出値が小さい値となっている。

4) 過酸化水素水を用いた溶出試験の結果

各試料について10%の過酸化水素水を用いて1日間浸出を行った(強制酸化試験)時のCdとPb溶出量および溶液のpHについて表(1)-6に示した。表(1)-6には合わせて好気条件下の長期溶出実験の4ヶ月後のデータを示した。

pH値に関しては検討した16試料に関し、強制酸化試験の結果は好気条件下の長期溶出実験の結果はよりも低めに出る試料が多かった。黄鉄鉱などの硫化物酸化に伴う溶液の酸性化の傾向は強制酸化試験である程度評価が可能と考えられるが、過酸化水素を過剰に与えるため、長期溶出試験では反応までいたらない部分の硫化物も溶解させてしまう可能性がある。

Cdの場合、好気条件下の長期溶出実験で土壌溶出量基準値の $10\mu\text{g/L}$ を超えた4試料(YMB-1-8、ODB-2、AIB-3、HRB-1)では、強制酸化試験におけるCd溶出量の値は長期溶出実験の4ヶ月後のデータとほぼ同等(YMB-1-8とODB-2)かやや大きめの値(AIB-3とHRB-1)となっている。これらの試料では、Cdはほとんどが硫化物の形態で存在していると考えられるが、この硫化カドミウムは過酸化水素により短時間で酸化分解され溶液側に溶出したと考えられる。また長期溶出試験においては、主に溶存酸素により硫化カドミウムの酸化溶解が生じるが、その速度は緩慢であり、強制酸化試験で溶出したCdのレベルに到達するには数ヶ月を要している。すなわち、好気条件下での長期溶出で溶出するCdに関しては、実験過酸化水素水を用いた強制酸化試験により、ほぼその挙動を評価することが可能である。ただし、AIB-3とHRB-1は長期溶出試験結果よりも強制酸化試験の方が溶出値は大きくなっており、強制酸化試験ではやや過大評価になっている恐れがある。

Pbに関しては、多くの試料で長期溶出実験の4ヶ月目の溶出量よりも強制酸化試験の溶出量の値が大きくなっている。特に長期溶出試験の初期の段階でPb溶出量が土壌溶出量基準を上回り溶出試験の進行とともにPbの溶出量が減少したMRB-1-4、MRB-1-6、SNB-2-3、ICB-2においては、いずれも強制酸化試験で溶出したPbの溶出値は長期溶出試験の初期の溶出値に近い値となっている。試料中に含まれるPbの一部は硫化鉛として存在していることが考えられるが、この硫化鉛は溶存酸素や過酸化水素で酸化され硫酸鉛を形成するほか、一部は Pb^{2+} として溶液中に溶存する。好気条件下での長期溶出試験の場合、溶出した Pb^{2+} は鉄の水酸化物にゆっくりと取り込まれ、酸化物態として存在するものと考えられる。一方強制酸化試験の場合、過酸化水素により瞬時に硫化物を酸化しており、溶出したPbが水酸化鉄に取り込まれる前に分析されるため、Pb溶出量が長期溶出試験より多くなるものと考えられる。

なお、結果は図示しないが、石炭灰4試料（Ash-D、Ash-F、Ash-M、Ash-B）の4種について、好気条件下での長期溶出試験と強制酸化試験を行い、両者の結果を比較したが両者のあいだにほとんど差異は認められなかった。これらの石炭灰は好気条件下での長期溶出試験を行っても、期間内でほとんど溶出した元素の濃度に変化は見られなかった。

（4）重金属含有残土堆積場における重金属類存在形態の経時的変化

仙台市で進められている地下鉄東西線建設工事では、「自然由来の重金属含有岩石」残土が大量に発生し、この残土は採石場跡地を利用した専用の建設残土堆積場に平成20年から運搬・堆積されており、総量は60万m³に達している。仙台市ではトンネルの採掘現場から搬出された残土を1日以内にこの堆積場に運搬し、重機で速やかに転圧して順次堆積を行っている。

この残土堆積場から採取したボーリングコアを用いて、好気および嫌気条件下での長期溶出試験を行なった。使用したコアは平成22年6月（堆積開始後2年程度経過）および平成25年3月（堆積開始後5年程度経過）に採取した。採取地点間の距離は水平距離で約10メートルであった。採取したコアは平成22年6月採取のもので堆積層表面から9.65m（試料A-1）と18m（試料B-1）の深さのものを使用した。この時のボーリングコアの模式的な柱状図を図(1)-48に示す。このうち深さ9.65mの試料A-1は肉眼観察で褐色を帯びており試料の風化が認められた。深さ18mの試料B-1は暗灰色であり、特に風化は認められなかった。また、試料採取時の地下水面は深さ17.5mの地点にあり、B-1の採取位置は地下水面下となっていた。平成25年3月採取のものではほぼ同じ水準のものを試料A-2と試料B-2とした。

採取した試料の化学分析値を表(1)-8に示す。また、土壤汚染対策法に定める溶出量試験の結果を表(1)-9に示す。いずれの試料もCdとPbはほとんど溶出せず、Asは若干溶出するものの土壤汚染対策法で定める土壤溶出量基準の範囲内であった。

図(1)-49は嫌気条件下でのA-1とA-2の2ヶ月間の長期溶出試験におけるAs溶出量とpH変化を示した。A-1とA-2ではいずれも試験期間内でAs溶出量にほとんど変化は見られなかった。また、溶出液のpHはアルカリ性を示し、pH10を上回るようになった。溶液がこのように高いpH値となった理由としては、残土の堆積過程で冬季間の地盤軟弱化防止のため、この堆積場所の周辺にコンクリートを散布したことが影響しているものと考えられる。実際にA-1を採取した場所の直下にはコンクリート層が存在している。

図(1)-50は嫌気条件下でのB-1とB-2の2ヶ月間の長期溶出試験におけるAs溶出量とpH変化である。これらの試料では、試験開始時には溶出量基準値内であったAs溶出量が、時間の進行に連れて基準値を超過するようになり、最終的に基準値の2倍前後の溶出量を示すようになった。また溶出液のpHは弱アルカリ性を示し、pH8を上回っている。

図(1)-51と図(1)-52は好気条件下でのA-1とA-2（図(1)-51）、B-1とB-2（図(1)-52）の2ヶ月間の長期溶出試験における結果である。いずれの試料においてもAs溶出量が時間の進行に伴って低下していく傾向が見られる。またpHは初期を除き7～8のところではほぼ一定の値となっている。

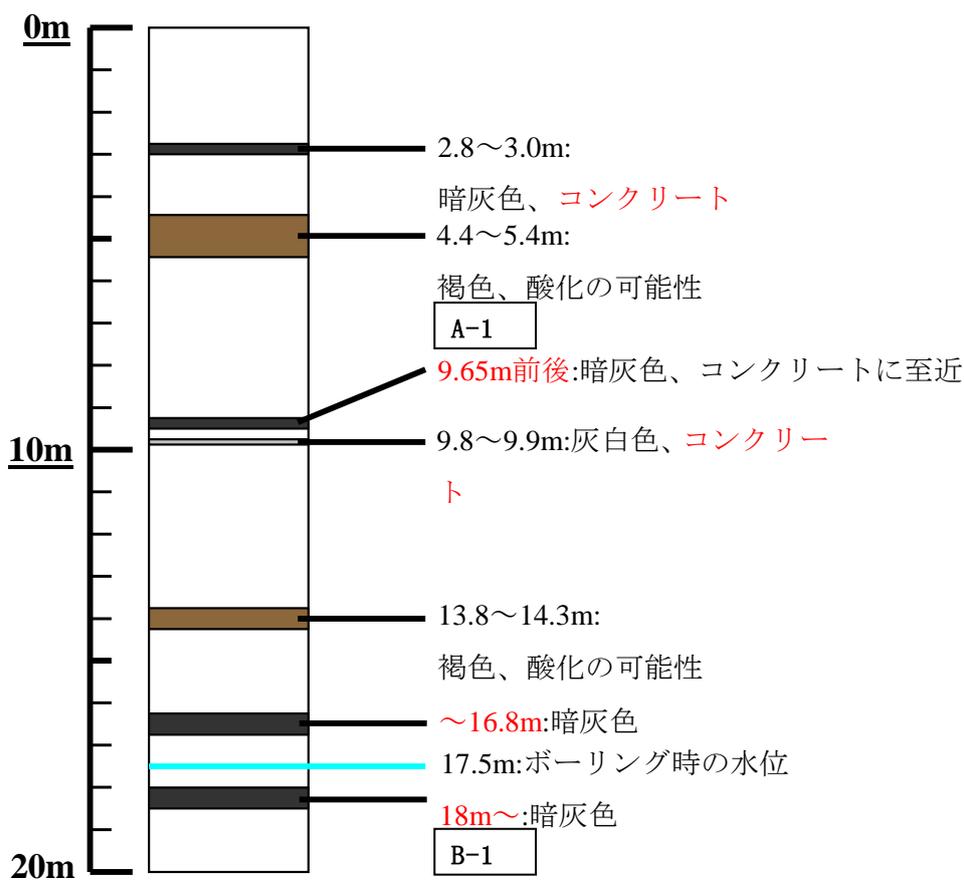
表(1)-6 好気長期溶出試験と過酸化水素水による強制酸化試験の比較

(単位は $\mu\text{g/L}$)

試料名称	Cd長期	Cd強制	Pb長期	Pb強制	pH長期	pH強制
SPB-1-3	0	0	2	11	4.5	4.1
SPB-1-4	1	1	0	23	4.9	4.5
YMB-1-4	0	1	5	11	5.4	5.2
YMB-1-8	105	116	120	174	3.5	3.1
MRB-1-4	0	0	4	52	6.5	6.6
MRB-1-6	0	0	1	76	6.6	6.3
SNB-2-3	0	0	5	58	5.9	4.7
SNB-2-5	0	1	5	8	5.1	4.2
ODB-2	43	41	4	35	4.1	3.3
AIB-3	26	44	1	8	3.7	3.0
MCB-2	3	1	6	9	4.4	3.3
FSB-3	0	0	2	11	6.8	6.1
YTB-1	1	0	80	78	5.5	3.9
HRB-1	32	41	14	18	5.0	4.2
ICB-2	0	0	3	17	5.9	5.0
TYB-1	1	0	6	31	5.6	4.8

長期：長期溶出試験の4ヶ月後の溶出量

強制：10%過酸化水素水による強制酸化試験での溶出量



図(1)-48 平成22年5月採取試料のボーリング柱状図

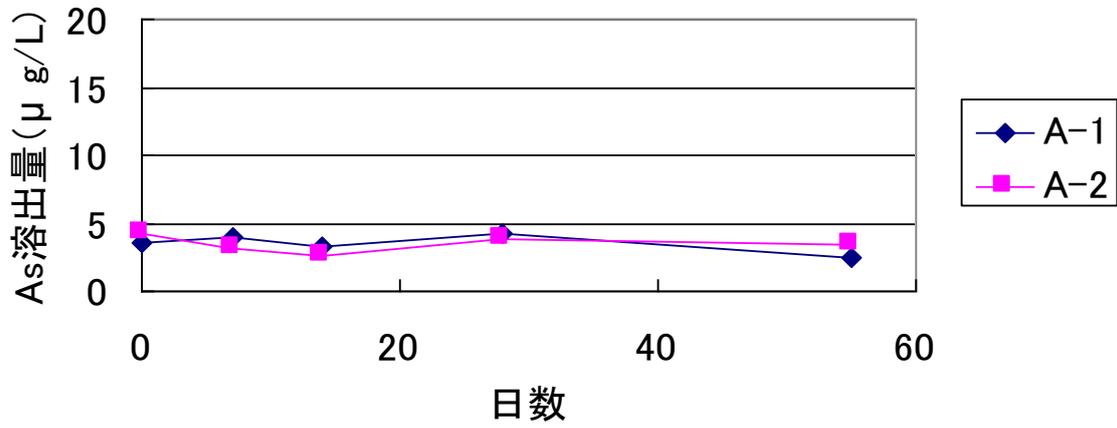
表(1)-7 採取した試料中の重金属類の全含有量 (単位はmg/kg)

試料名称	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	備考
A-1	22	27	96	9.5	0.8	15.7	
A-2	19	20	127	7.8	0.3	13.8	
B-1	30	18	91	20.6	0.2	5.9	
B-2	35	24	87	18.8	0.1	8.1	

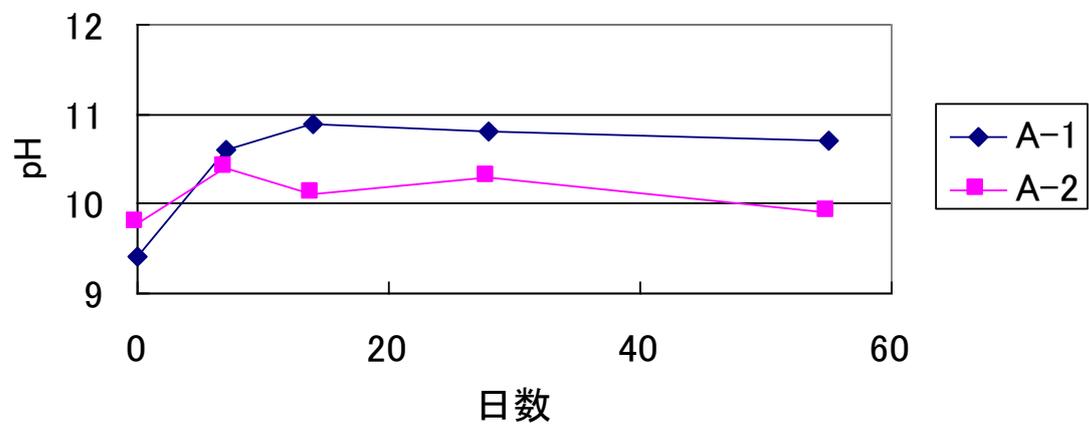
表(1)-8 採取した試料の水溶出値 (単位はpH以外は $\mu\text{g/L}$)

試料名称	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH
A-1	0.8	3.1	16.4	3.6	ND	0.2	9.42
A-2	0.8	2.5	20.3	4.2	ND	0.4	9.78
B-1	1.4	2.8	24.5	8.3	ND	0.1	8.30
B-2	1.2	4.1	14.8	6.1	ND	0.1	8.51

(a) As溶出量

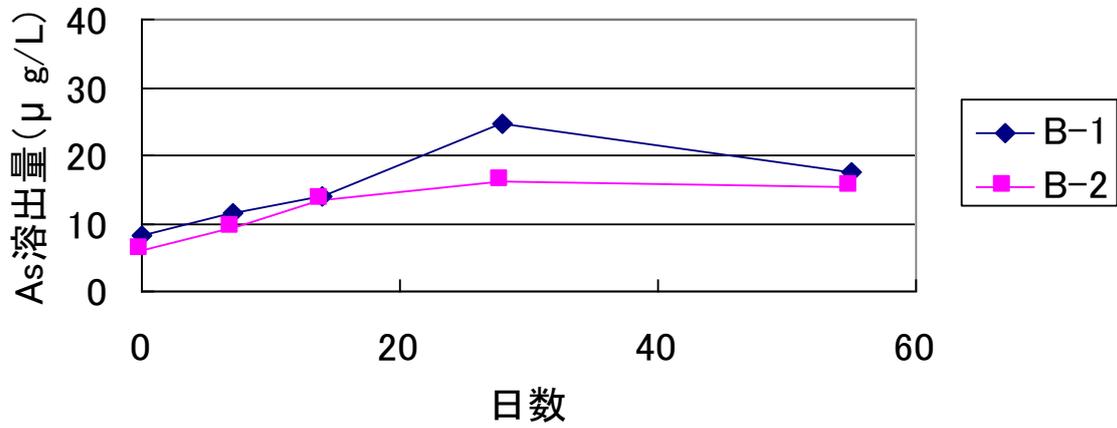


(b) pH

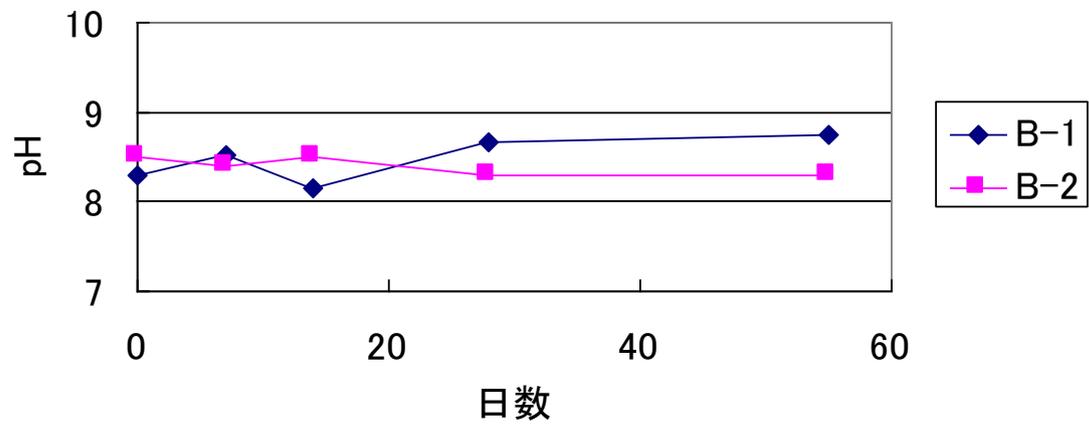


図(1)-49 A-1、A-2の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量とpHの経時変化

(a) As溶出量

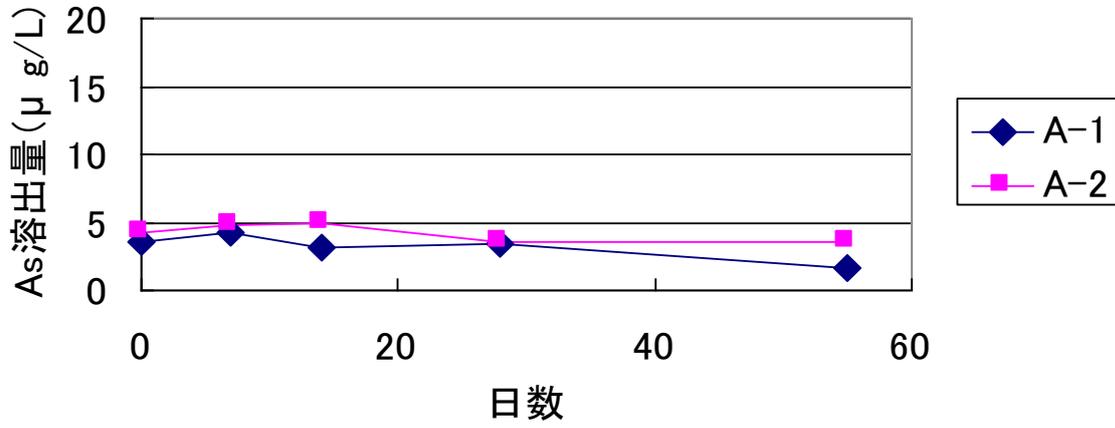


(b) pH

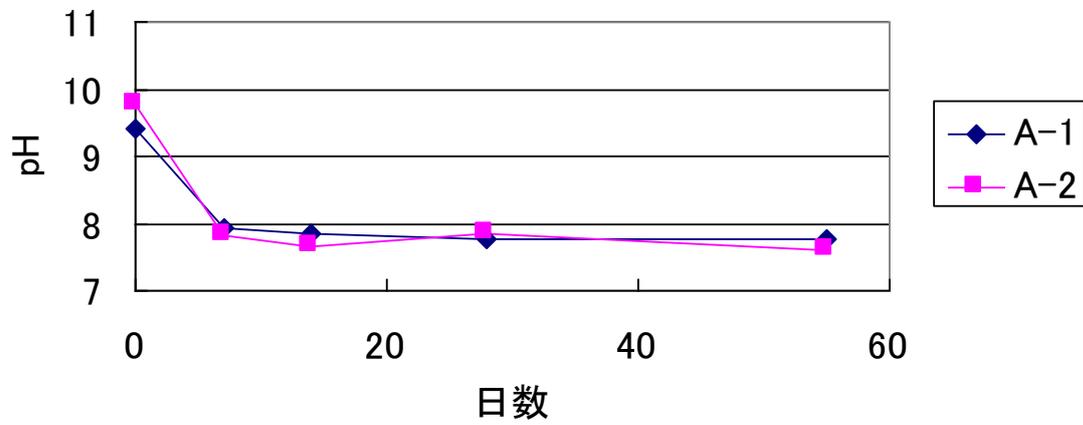


図(1)-50 B-1、B-2の嫌気長期溶出試験におけるAs溶出量とpHの経時変化

(a) As溶出量

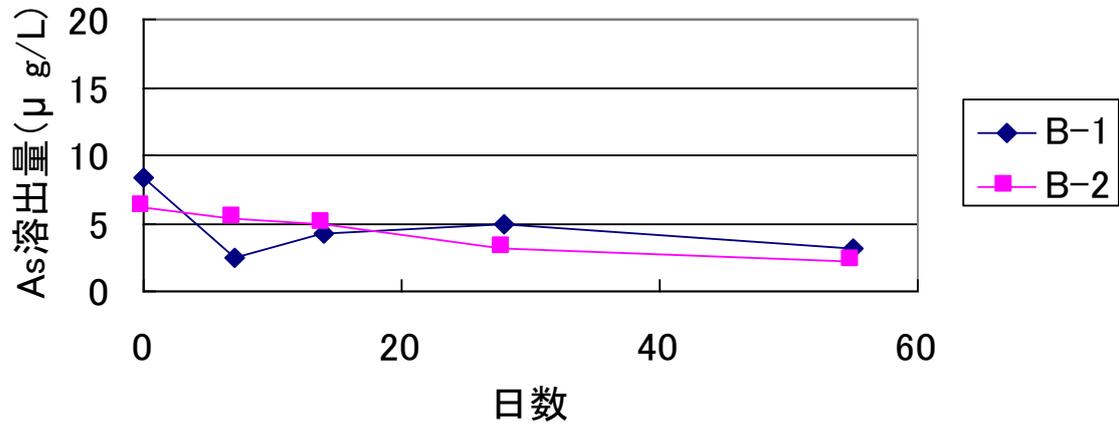


(b) pH

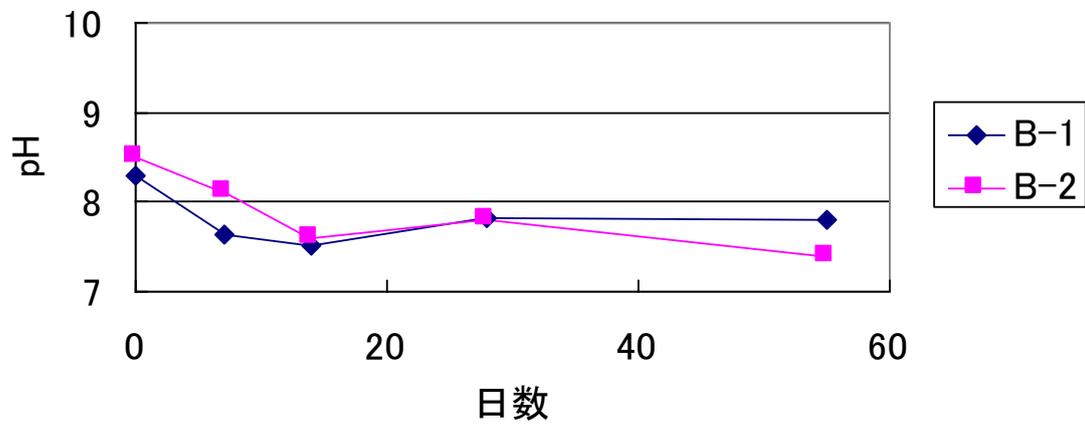


図(1)-51 A-1、A-2の好気長期溶出試験におけるAs溶出量とpHの経時変化

(a) As溶出量



(b) pH



図(1)-52 B-1、B-2の好気長期溶出試験におけるAs溶出量とpHの経時変化

図(1)-49と図(1)-51において、ほぼ同一の地点から平成22年と平成25年にそれぞれ採取した試料であるA-1とA-2ではほぼ同じAs溶出挙動やpH変化を示した。また図示はしていないが、どちらの試料でもFe、Cd、Pbなどの溶出はほとんど生じていない。同様に図(1)-50と図(1)-52のB-1とB-2に関しても各元素の溶出挙動やpH変化はほとんど違いがない。従ってこの残土堆積場の堆積層の内部では3年間の期間ではほとんど残土の特性が変化していないものと考えられる。

図(1)-53は、試料A-1の、図(1)-54は試料B-1の30℃での風化前後のCdとAsの化学形態分析を示したものである。いずれの試料でも風化の前後でCdの化学形態はほとんど変化していない。一方、Asについては風化によりリン酸交換態から鉄酸化物態に形態変化しているが、残渣の画分の比率に大きな変化は見られない。したがって8割(試料A-1)ないし9割(試料B-1)のAsは風化を受けても化学的に安定な形態で存在すると考えられる。

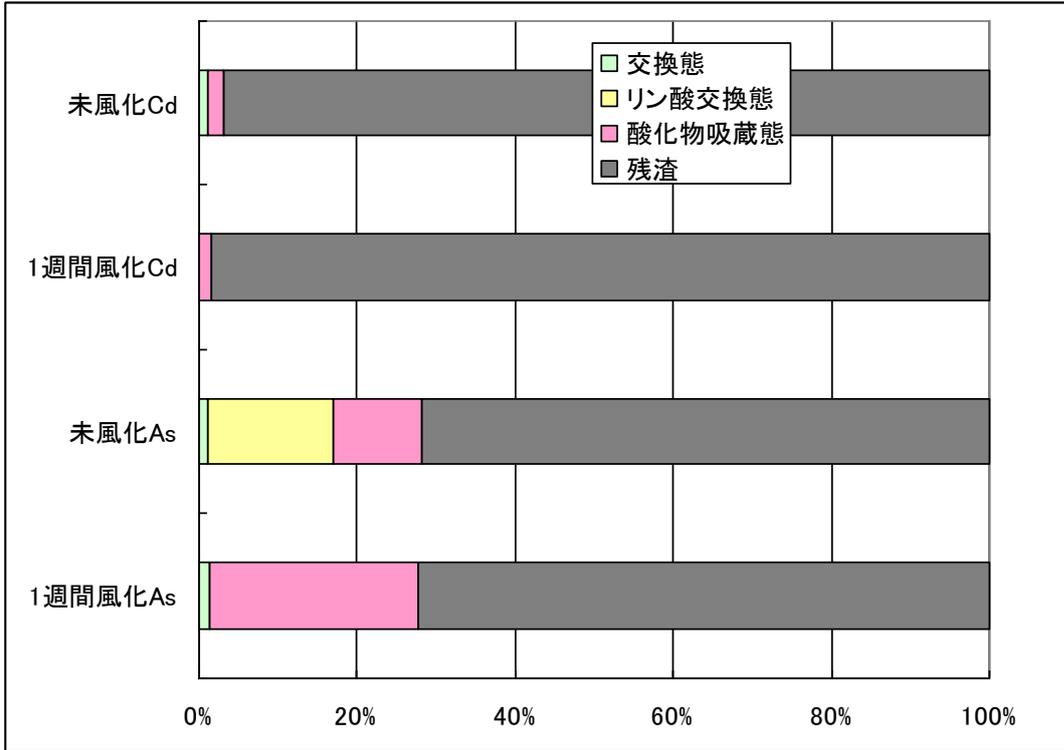
図(1)-55に試料A-1、B-1およびリファレンス試料のAs K吸収端XANES測定結果を示す。試料A-1中のAsは、主に5価として存在していた。また、試料A-1は、約2ヵ月にわたる好氣的条件における長期溶出試験前後でほとんどヒ素の化学形態が変化していないことが示された。試料A-1は肉眼でも確認できるほど酸化が進行しており、XANES測定結果とは調和的であるといえる。

一方で、試料B-1ではAsは3価または硫化物として存在していることが確認された。高エネルギー側にもピークが広がっているため、5価Asも存在している可能性も考えられる。約2ヵ月の好氣条件の溶出実験後でも、3価Asもしくは硫化物態Asのピークが検出され、Asの著しい酸化が起らなかったことを確認した。一方嫌気条件では2ヶ月経過後も硫化物態Asは保持されており溶出試験を行っていた約2ヵ月の間、初期状態がほぼ維持されていたものと推測される。部分的に酸化された状態と考えられる試料B-1において、硫化物または3価Asといった酸化レベルの低いAsが主要成分であることは、これらの結果と調和的である。B-1の試料が酸化に対して強い抵抗性を示す理由は定かではないが、結果的にはこの状態の試料は好氣的にも嫌氣的にもAsの溶出が起りにくくなっているため、リスクが低減されている。

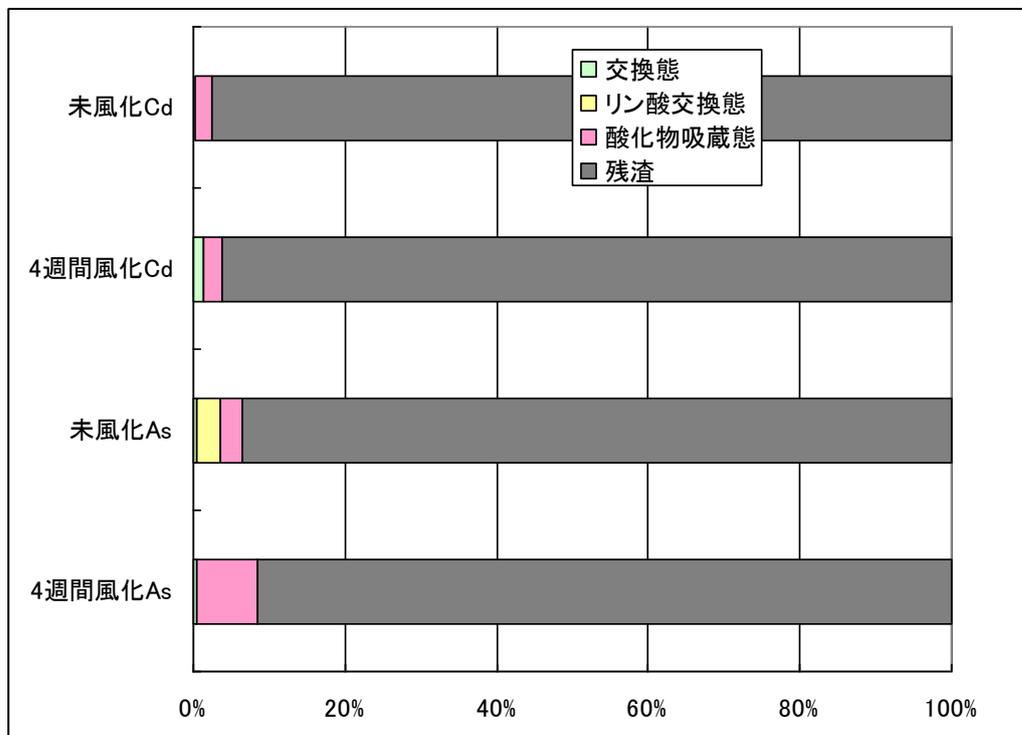
(5) まとめ

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(嫌氣的環境下で発生するAsの溶出リスク、好氣的環境下で発生するCd、Pbの溶出リスク)を浮き彫りにできた。嫌氣的環境下で発生するAsの溶出は検討を行った16試料中12試料で確認され、浸出時間の進行とともにAs溶出量が増大していった。このAsの溶出は主として嫌気条件下で酸化鉄あるいは水酸化鉄の還元溶解が起り、そこに吸着したAsも溶液側に溶け出すために生じると考えられた。また、好氣的環境下で発生するCd、Pbの溶出の増大はCdが16試料中4試料、Pbが16試料中3試料で認められ、その機構としては主として硫化物の形態で存在するCdやPbが硫化物の酸化とともに溶出するために生じると考えられた。

これらのリスクは、現在の土壌汚染対策法で規定されている判定法(土壌溶出量試験)では評価されていない。しかしながら、例えばCdやPbを含む土壌を長期間地表に放置した場合に、これらの化学形態が変化して溶出量が増大してしまい、時間が進行すると基準値を超過することが予見される。

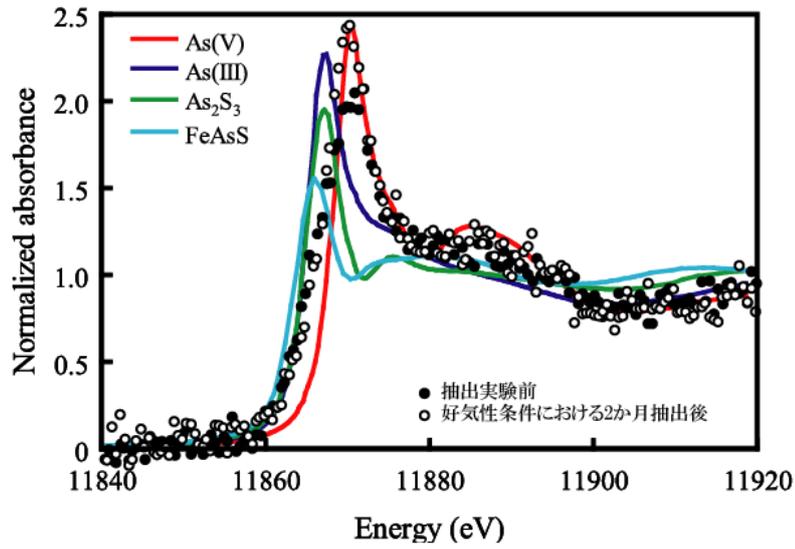


図(1)-53 試料A-1の風化前後のCdとAsの化学形態 (風化温度30°C)

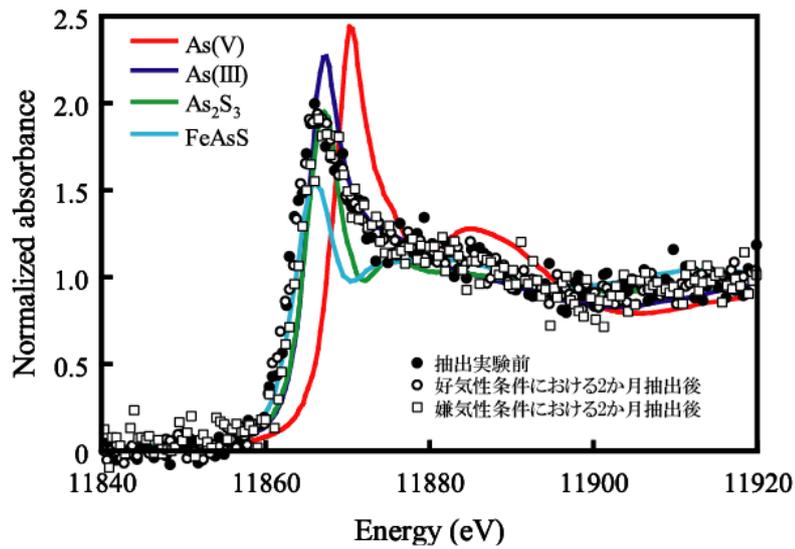


図(1)-54 試料B-1の風化前後のCdとAsの化学形態 (風化温度30°C)

(A)



(B)



図(1)-55 A-1およびB-1の長期溶出試験前後のAs K吸収端XANES測定結果
(A)A-1の結果、(B)B-1の結果

これらのリスクは本研究で提案したような嫌気条件下あるいは好気条件下での長期溶出試験を行うことにより評価できる。長期溶出試験は数ヶ月の期間が必要なため、より短時間で実施する方法として、As還元能を持つ微生物の添加（嫌気条件）や過酸化水素水による強制酸化（好気条件）が考えられるが、これらの方法は過大評価を行う可能性があるため、現時点では予備的なスクリーニング方法として用いるのが適切である。

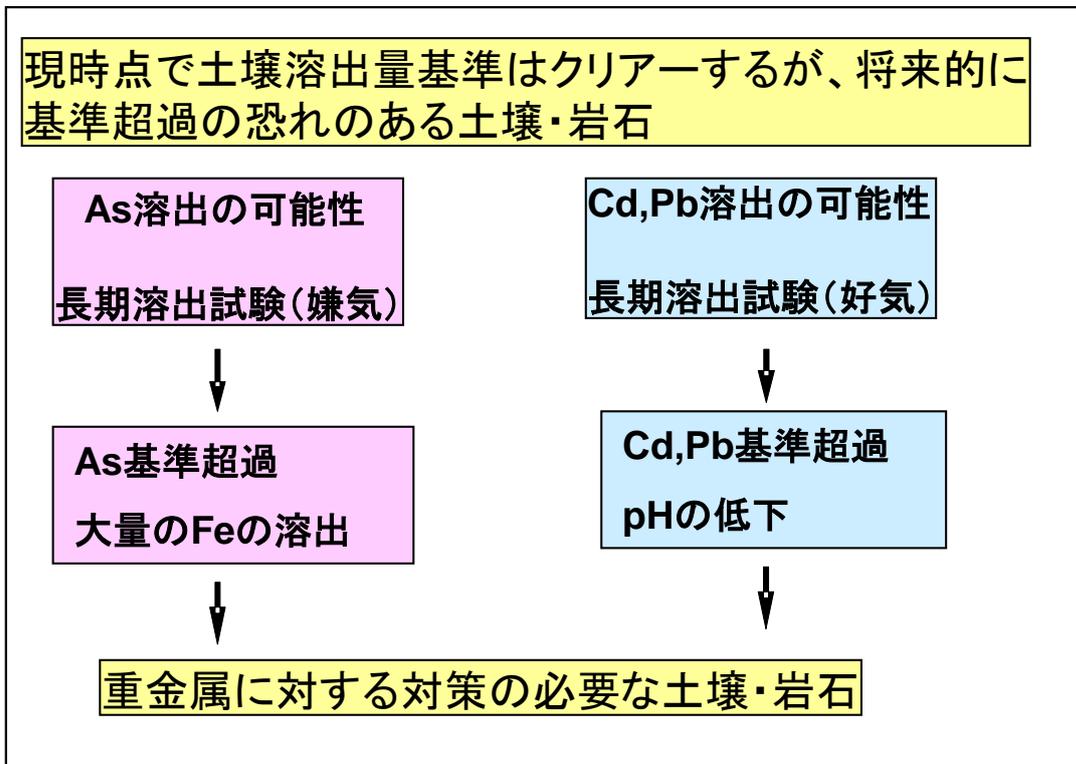
現時点で土壌溶出量基準はクリアするが、将来的に基準超過の恐れのある土壌・岩石を判定する方法として以下のことが考えられる。

Asに関しては嫌気条件下での長期溶出試験を行い、その際にAsの溶出と顕著なFeの溶出が進行していれば、嫌気条件下でのAs溶出リスクが高いと判断される。これは結晶化が進んでいない酸化鉄あるいは水酸化鉄に吸着したAsが嫌気条件下でFeとともに溶解・離脱するためであり、水酸化鉄や酸化鉄の結晶化が進んだ場合にはFe、Asともに溶出が起りにくくなる。

Cd、Pbに関しては好気条件下での長期溶出試験を行い、その際にCdあるいはPbの溶解とpHの低下が生じれば好気条件下での溶出リスクが高いと判断される。これは黄鉄鉱などの硫化鉱物に付随したCdやPbが硫化鉱物の酸化溶解に伴ってこれらの金属が溶出するためであるため、硫化鉱物と酸素の接触を遮断すれば溶出は起らなくなる。

これらの事項・内容について図(1)-56に整理して示す。

一方、仙台市の残土堆積場の特に下部の方に堆積された試料については、Asを含有しているものの好氣的にも嫌氣的にもAsの溶出が起りにくい状態となっている。この堆積場の場合、残土が発生してから数日以内には堆積処理を行い、試料の風化を極力抑えけるとともに、堆積の際には転圧をかけて水分の侵入を抑えている。このような処置により、Asの溶出は抑制されているが、そのメカニズムについてはまだ解明されていない。今後さらなる検討が必要である。



図(1)-56 自然由来汚染土壤・岩石の評価方法の提案

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

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（嫌気的環境下で発生するAsの溶出リスク、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出リスク）を浮き彫りにできた。嫌気的環境下で発生するAsの溶出では主として嫌気条件下で酸化鉄あるいは水酸化鉄の還元溶解が起こり、そこに吸着したAsも溶液側に溶け出すために生じることを明らかにした。また、好気的環境下で発生するCd、Pbの溶出の増大は主として硫化物の形態で存在するCdやPbが硫化物の酸化とともに溶出するために生じることを明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

－自然由来汚染土壌・岩石の評価方法の提案－

現時点で土壌溶出量基準はクリアーしているものの、将来的に土壌溶出量基準超過の恐れのある土壌・岩石を判定する方法として、嫌気または好気条件下での長期溶出試験を提案する。この方法でAsの嫌気溶出リスク、Pb、とCdの好気溶出リスクが判定可能である。試験方法は現行の土壌溶出量試験を行う設備を有していれば容易に実施できるものである。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) 小川泰正, 山田亮一, 山崎慎一, 井上千弘, 土屋範芳: 資源地質, 63(3), 125-131, (2013)
「堆積岩からの重金属類の水溶出試験結果に対する粒径の影響」
- 2) 簡 梅芳, 宮内啓介, 井上千弘, 北島信行, 遠藤 銀朗: 土木学会論文集(G分冊), 69(1), 19-24, (2013) 「宮城県主要河川沖積平野部の土壌ヒ素濃度と東北地方太平洋沖地震津波の影響」
- 3) 小川泰正, 増田俊介, 篠田弘造, 須藤孝一, 井上千弘: 地学雑誌 (印刷中) 「海成堆積物を含む建設残土からのヒ素の溶出」

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 井上千弘, 小川泰正, 須藤孝一, 土屋範芳: 土壌環境センター技術ニュース, 19, 32-36 (2012)
「竜の口層試料からの重金属類の溶出」
- 2) 小川泰正, 須藤孝一, 井上千弘: ケミカルエンジニアリング, 58(1), 36-44 (2013)
「石炭灰中の有害元素の存在形態の特定と封じ込め技術の開発」

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) S. Masuda, Y. Ogawa, K. Suto, C. Inoue : Goldschmidt 2011, Prague, Czech Republic, 2011
“Experimental study on As and Cd releases from anoxic sedimentary rock under anoxic and aerobic conditions”
- 2) Y. Ogawa, N. Shikazono, K. Iwane, Y. Takahashi, K. Suto, C. Inoue : Goldschmidt 2011, Prague, Czech Republic, 2011
“Geochemical behavior of As originated from acidic thermal water during river transport and sedimentation mechanism”
- 3) 増田俊介・小川泰正・須藤孝一・井上千弘 (2011) 「建設残土堆積場における重金属類の形態評価」 第17回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集CD, 153-156.
- 4) 小川泰正・増田俊介・須藤孝一・井上千弘 (2012) 「堆積岩中の自然由来重金属の化学形態とその溶出挙動への影響」 第18回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会講演集CD, 128-133.
- 5) 小川泰正, 井上千弘, 須藤孝一, 榊原健人 (2013) 「石炭灰に含まれる水溶性有害元素の固定化」 第19回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集 (CD)
- 6) 井上千弘(2014) 「自然的要因に起因するヒ素土壌汚染問題とその修復技術」 平成26年度日本生物工学会大会講演集 (アブストラクト提出済)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナー等の開催 (主催のもの)

- 1) 11th International Workshop on WATER DYNAMICS, Environmental Geology Session (26年3月12日、東北大学片平キャンパスEspace、観客40名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 狩野真吾、土屋範芳、井上千弘、原淳子、駒井武、白鳥寿一、神宮宏(2008) 「地圏インフォマティクスのデータベース構築とその応用例」 Journal of MMIJ, 124 (2), 148-153

- 2) 須藤孝一, 米田剛, 小川泰正, 山田亮一, 井上千弘, 土屋範芳(2010) 「竜の口層の堆積岩における重金属類の溶出挙動および形態変化に及ぼす風化の影響」 応用地質, 51 (4), 181-190
- 3) 富樫茂子, 今井登, 奥山康子, 田中剛, 岡井貴司, 狛武, 村田泰章, 青山秀喜 (2001) 「日本列島の“クラーク数” 若い島孤の上部地殻の元素依存度」 地質ニュース, 558, 25-32
- 4) Tessier A, Cambell PGC, Bisson M (1979) “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals” Anal. Chem. 51. 844-851
- 5) Singh SP, Tack FM, Verloo MG (1998) “Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils” Water, Air and Soil Pollution, 102, 313-328.
- 6) Tack FMG., Singh SP, Verloo MG (1998) “Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils” Environ. Pollution, 103, 109-115.
- 7) Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombic E, Adriano DC (2001) “Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure” Analitica Chimica Acta, 436, 309-323.

Elucidation of Form Change of Heavy Metals in Environment Causing Naturally Occurring Soil Contamination

Principal Investigator: Chihiro INOUE

Institution: Tohoku University
Graduate School of Environmental Studies
6-6-20 Aobayama, Aramaki, Aoba, Sendai-City,
Miyagi 980-8579 Japan
Tel: +81-22-795-7403 / Fax: +81-22-795-7403
E-mail: inoue@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Heavy metals, Soil and groundwater contamination,
Soil environmental standard, Naturally occurring, Chemical forms

Recently, we are faced on the problem that how should deal with "naturally occurring contamination with heavy metals". However, by the evaluation method for current soil environmental standard, it is not considered that a change of chemical form of heavy metals in various environmental conditions. For heavy metals in rock and soil samples derived from nature, evaluation technique based on scientific backgrounds. A purpose of this study is to establish methodology to evaluate potential of soil and groundwater contamination caused by heavy metals in rock and soil. A method for judging of the pollution with heavy metals derived from nature is proposed by this study.

Rock and soil samples which contained small amount of heavy metals were collected from 12 sites in Japan. Chemical form changes of heavy metals occurred in these rock and soil samples at various environmental condition were analyzed. As a result, a risk of As elution which occurred under an anaerobic environment and the risk of Cd and Pb elution which occurred under an aerobic environment became clear. These risks were evaluated by performing the long-term elution examination under an anaerobic or aerobic condition. The elution of the As which occurred under anaerobic environment was confirmed in 12 samples out of 16 samples, and As elution quantity increased with progress at exudation time. It was thought that the elution of As occurred with reduction and dissolution of iron oxide or iron hydroxide. An increase of the elution of Cd which occurred under aerobic environment was found in 4 samples out of 16 samples. An increase of the elution of the Pb was accepted in 3 samples out of 16 samples. Originally Cd and the Pb existed in the form of sulfide, and these metals were eluted with the oxidation of these sulfides.