課題名 S2−08 第二種特定有害物質汚染土壌の迅速で低コストな分析法の開発に関する研究

課題代表者名 丸茂 克美 (独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門海洋資源環境研究 グループ 主任研究員)

研究実施期間 平成21~平成23年度

累計予算額 49,588千円(うち23年度 15,388千円) 予算額は、間接経費を含む。

研究体制

(1) 蛍光X線透視分析装置による迅速・低コスト分析法の開発に関する研究((独) 産業技術総合研究所)

(2) 第二種特定有害物質の溶出・吸着特性の把握に関する研究((独)産業技術総合研究所)

(3)溶出シミュレーションプログラムの開発に関する研究((公財)鉄道総合技術研究所)

(4)汚染土壌分析の基盤整備のための標準試料作成に関する研究((財)東京都環境整備公社東京都環境 科学研究所)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

都市域での砒素、カドミウム、鉛などの第二種特定有害物質に起因する土壌汚染事例は増加する傾向にあ り、土地取引に伴う土壌汚染調査でも汚染が見つかる事例が多い。第二種特定有害物質に起因する土壌汚 染状況調査では溶出量試験と含有量試験が実施されるが、試験結果が得られるまでに数日を要し、試験費用 も高額である。また、都市域では人為汚染に起因する第二種特定有害物質を含む土壌の下に、自然起源の第 二種特定有害物質による自然由来の汚染が存在する場合がある。自然起源の汚染を含めたすべての汚染土 壌を対象にして第二種特定有害物質の土壌試験を行うと膨大な経費と時間を要し、また試験に伴われるエネ ルギー消費量や、試験で発生する廃液処理のための環境負荷は無視できない。そのため、第二種特定有害物 質汚染土壌の迅速で低コストな分析法の開発が必要である。

2. 研究開発目的

本研究では、①蛍光X線透視分析装置を開発し、蛍光X線情報と透過X線などの情報を活用して、土壌中の 第二種特定有害物質の存在形態を明らかにし、②第二種特定有害物質の溶出を促進する硫化鉱物や、第二 種特定有害物質を吸着して溶出を抑制する非晶質鉱物・腐植物質の反応メカニズムを解明するとともに、③シミ ュレーションプログラムを用いて蛍光X線透視分析装置の情報から公定法の溶出量試験に近い値を得るための 手法を開発し、さらに④汚染土壌標準試料を作成して蛍光X線透視分析装置の分析値の精度管理を行う。

3.研究開発の方法

(1) 蛍光X線透視分析装置による迅速・低コストな分析法の開発に関する研究

微焦点のX線管球とX線CCDカメラを装備した蛍光X線透視分析装置(図1)を使って、北海道の鉱山跡地や 関東地方の工場周辺(図2)の土壌汚染調査を実施し、亜鉛、カドミウムや鉛を含む土壌粒子の粒子径や化学 組成を把握し、これらの粒子がどの程度体内に移行し易いかを把握するとともに、蛍光X線分析で得た亜鉛、カ ドミウムや鉛量と、亜鉛、カドミウムや鉛の溶出量や含有量(1M塩酸溶出量)との関係を明らかにすることで、蛍 光X線分析値から、汚染土壌中の亜鉛、カドミウムや鉛の溶出量や含有量を把握できる、迅速で低コストな分析 法を開発した。

土壌粒子のX線透視像をイメージプロ™などの画像処理ソフトを 用いれば、X線透視像に投影された各粒子の粒径や粒子数を自動 計測したり、各粒子を8ビットのグレースケール画像として取り込み、 純黒を0、純白を255とする256段階で表示することにより粒子の輝 度の平均値を得ることができる。鉛含有粒子のように比重が大きい とX線透過率が低くなり、輝度が低く(暗く)なる。

X線透過率はX線の波長とも関係し、波長の短い硬X線のX線透 過率は波長の長い軟X線のX線透過率よりも大きい。X線管球から 放射されるX線の波長は管球電圧を上げるほど短くなるため、管球 電圧を上げることによりX線透過率を上げ、X線が土壌粒子を貫通 しているかを把握できる。X線が土壌粒子を貫通できれば、土壌粒



図1 蛍光X線透視分析装置の構造

子から発生するすべての砒素や鉛の特性X線を測定することが可能で、良好な蛍光X線分析値を得ることができる。

(2) 第二種特定有害物質の溶出・吸着特性の把握に関する研究

大阪府の工場跡地の汚染土壌地と広島県の自然起源の汚染土壌地(図2)を対象に、土壌の蛍光X線分析、

溶出量試験、含有量試験を実施し、①砒素や鉛の溶 出量と含有量が高い土壌と、②溶出量が低いが含有 量は高い土壌に含まれる砒素や鉛含有物質を、蛍光 X線透視分析装置を用いて調べ、砒素や鉛の溶出を 支配する要因を解明する。特に、溶出量試験で土壌か ら溶出する硫酸イオン濃度を測定し、土壌から溶出す る硫黄が砒素や鉛の溶出特性にどのような影響を与 えるか検討した。また、仙台市内(図2)で実施された21 個の土壌汚染調査用のボーリングコア試料を対象に 10分間、60分間、6時間の溶出試験を行い、溶出時間 が砒素、カドミウム、鉛の溶出量に与える影響を検討し た。この際に、溶出液の主成分イオン濃度もイオンクロ マトグラフを用いて測定し、砒素、カドミウム、鉛の溶出 特性を決定する要因を検討した。



図2 本研究の調査地域

(3) 溶出シミュレーションプログラムの開発に関する研究

蛍光X線分析などから得られた土壌や岩石の試料の化学組成から理想的鉱物量を算出する地球科学的手法であるノルム計算を応用して、含有鉱物量を計算する手法を検討した。粘性土などの試料については堆積岩に用いる手法を応用し、凝灰質な試料や火山灰などの試料は火成岩に用いる手法を応用した。構築した手法を実際の岩石試料に適用し、X線回折試験結果との比較からその有効性を確認した。

鉱物からの有害物質の溶出現象については、地球化学コードPHREEQCを用いて、鉱物−水溶液間の平衡論 と鉱物の溶解の反応速度からモデル化した。また、有害元素の水酸化鉄への吸着現象については、既存の実 験結果から広いpH条件で適用できる近似式でのモデル化を検討した。

上記の含有鉱物量計算手法と鉱物からの有害物質溶出モデル、有害元素の吸着現象モデルに基づく公定法 溶出量試験のシミュレーション手法について、仙台市内で採取した土壌・岩石試料などの溶出量試験結果と比 較し、その有効性を検証した。

(4)汚染土壌分析の基盤整備のための標準試料作成に関する研究

土壌汚染対策法に基づいて東京都に届出のあった事業所跡地等の汚染サイトから採取した実汚染土壌について目開き2mmと0.5mmのふるいをかけ均一な粒径別汚染土壌標準試料を作成し、公定法分析により溶出量、 1M塩酸含有量(以下、含有量という)および低質調査法による全含有量の値付けを行った。また、公定法の前 処理方法に規定される風乾工程の有無や長期保管後の溶出量測定を行い、これらが濃度分析値に与える影響について検討を行った。

4. 結果及び考察

(1) 蛍光X線透視分析装置による迅速・低コスト分析法の開発に関する研究

平成21度には、蛍光X線透視分析装置のX線管球電圧を25kV~50kVに変化させてX線透視像を撮影し、各 電圧での化合物の輝度を測定し、化合物の輝度のX線管球電圧依存性(輝度の変化量/電圧変化量として表 現される勾配)は比重が大きいほど小さくなることを明らかにした、また北海道の鉱山跡地の汚染土壌粒子の輝 度のX線管球電圧依存性を調べた結果、比重が大きい硫化水銀(辰砂)が含まれることが判明した。さらに、汚 染土壌中の砒素含有粒子をX線が貫通出来ない場合、蛍光X線分析法では砒素量を過小評価することが明ら かとなった。 平成22年度と23年度には関東地方の工場の煙突の南側3kmまでの範囲の土壌試料を、蛍光X線透視分析 装置を用いて調べた結果、土壌中のカドミウムや鉛含有粒子が経口摂取され易い1mm以下の粒子径であること を把握した。また、カドミウムと鉛の蛍光X線分析値と、カドミウムと鉛の含有量(1M塩酸溶出量)を比較した結果、 蛍光X線分析値から含有量を予測することが可能であることを明らかにした。蛍光X線分析法は含有量試験より 遥かに迅速に分析値を得ることができるため、汚染土壌の迅速で低コストな分析法となる(図3)。



図3 蛍光X線分析法で得られた土壌試料中の鉛とカドミウム量と、公定法含有量試験で得られる鉛とカド ミウム含有量(1M塩酸溶出量)との比較

(2) 第二種特定有害物質の溶出・吸着特性の把握に関する研究

平成21年度には、大阪府の工場跡地の調査を行い、砒素、鉛、カドミウム含有量が高い試料は溶出量も高

い傾向にあるが、含有量が高くても溶出量が低い場合もあり、砒素や鉛が溶出し易い形態や、 溶出し難い形態の物質として存在していることを 明らかにした。また、広島県の産業廃棄物処分 場候補地の土壌汚染調査の結果、砒素含有量 が高いが溶出量が低い土壌と、砒素含有量も 溶出量も高い土壌があることが判明した。

平成22年度には、蛍光X線透視分析装置を 用いて平成21年度に調べた大阪府の工場跡地 の汚染土壌中の鉛含有粒子の透過X線観察と 蛍光X線分析を実施し、鉛含有量と溶出量が高 い土壌試料には、マンガン酸化物や鉄酸化物に 鉛や銅、亜鉛が吸着されていることが明らかにさ



図4 鉛含有量と溶出量が高い汚染土壌中の鉛含有粒 子のX線透視像と蛍光X線スペクトル

れた(図4)。一方、鉛含有量は高いが溶出量が低い土壌試料中の鉛含有粒子は、炭酸鉛、リン酸鉛、金属鉛 などのような鉛化合物として産していることが判明した。また、広島県の産業廃棄物処分場候補地の汚染土壌 を調べた結果、砒素含有量と溶出量がいずれも高い土壌には砒素硫化物(硫砒鉄鉱)が含まれ、砒素含有量 が高いが溶出量が低い土壌には鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物のシュベルトマナイトが含まれることが明らかにされ た(図5)。シュベルトマナイトは硫酸イオンのサイトに砒素を固定することができるので、硫砒鉄鉱が分解して解 放された鉄と砒素がシュベルトマナイトに固定されるならば、砒素の溶出量は著しく低くなるはずである。

平成23年度には仙台市内で実施された21個の土壌汚染調査用のボーリングコア試料を対象に10分間、60分間、6時間の溶出試験を行い、溶出時間が砒素と鉛の溶出量に与える影響を検討した結果、砒素と鉛の溶出量は時間とともに増加することが判明した。従って、10分間や60分間の短時間溶出試験では、砒素や鉛の溶出量を把握できないことが判明した。ただし、pHや硫酸イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン濃度は10分間の溶出試験と60分間の溶出試験では大きく異なるものの、60分間と6時間の溶出試験では大きな相違がない場合が多く、主成分イオンの溶出は60分間で停止してしまうことが多いことが判明した。



図5 砒素含有量が高いが溶出量が低い土壌中の砒素含有粒子(シュベルトマナイト)のX線透視像と蛍光X線 スペクトル

(3)溶出シミュレーションプログラムの開発に関する研究

自然土壌からの第二種特定有害物質の溶出・吸着現象を時間的に予測するシミュレーションプログラムの開発を目的として、土壌・岩石試料の含有鉱物量を蛍光X線分析等による化学組成から推定する手法の検討、 PHREEQCを用いた鉱物からの有害元素の溶出現象のモデル化、既往実験結果に基づく有害元素の鉱物への 吸着現象のモデル化、および有害元素を含めた公定法溶出試験のシミュレーション手法の構築を行った。また、 このシミュレーション手法を用いて各種の土壌・岩石試料を対象に計算を行い、公定法による溶出量試験の結 果との比較により計算結果を検証した。

含有鉱物量の計算は、土壌や岩石の試料の化学組成から理想的鉱物量を算出するノルム計算を応用した手 法で以下の3点が特徴である。①蛍光X線分析などによる試料の全岩化学組成から含有鉱物の組合せと含有 量を推定する。②本研究課題では有害元素の溶出特性評価を目的とすることから、試料中の有害元素(重金 属元素、ヒ素、セレンなど)を硫化鉱物あるいは炭酸塩鉱物に分配することを優先し、これらの鉱物の含有量を まず算出する。③上記②の算出後に残存するイオウ量、鉄量と各主成分元素含有量を用いて、ノルム計算の手 法により試料に含有される珪酸塩鉱物、酸化鉱物の組合せと含有量を算出する。この手法により、土壌・岩石 試料の化学組成分析値から含有される鉱物の組合せや含有量をおおよそ見積ることができる事を確認した。 地球化学コードPHREEQCを用いて、鉱物-水溶液間の平衡計算と鉱物の溶解・析出の反応速度計算を行い、

溶出量試験における鉱物の溶解現象をモデル化した。 ある溶液中での各鉱物の平衡状態は、各鉱物の平 衡定数と溶液のイオン濃度から求められる飽和指数 から計算される。また、鉱物の溶解速度は、鉱物の溶 解・析出反応による溶液の濃度の変化に関する速度 則に基づき計算し、この時の各鉱物の速度定数は既 往の実験結果から得た。また、水酸化鉄の沈殿量を PHREEQCによる溶解反応計算結果と水酸化鉄の溶 解度積から算出し、既往実験結果に基づき水酸化鉄 への有害元素の吸着現象をモデル化して、算出され た沈殿量の水酸化鉄への有害元素吸着量と溶液で の溶存量を算出した。

上記の土壌・岩石試料の化学組成から鉱物含有量 を算出し、その鉱物群の溶解現象のモデル計算およ び溶出有害物質の水酸化鉄への吸着後の溶存量計



算を一連に行い、溶出量試験をシミュレーションする手法を構築した。この手法を用いて、仙台市内で採取した 47試料について溶出量試験のシミュレーションを行い、溶出量試験結果と比較した。その結果、蛍光X線分析等 で得られた土壌や岩石試料の化学組成から公定法の溶出量試験などのバッチ式溶出試験における長期的な 溶出水の水質変化を予測できることがわかった。また、多くの試料の溶出量試験のシミュレーションで、時間の 経過とともに水質が変化することが認められたことから、公定法の溶出量試験は任意の経過時間における水質 を表しており、長期的な水質変化を予測していないことがわかった。

本手法から求められる予測値を利用することにより、短期的に対策が必要な元素と長期的な対策が必要な元 素を把握することができることから、本手法は有害元素の溶出対策方法の立案に有用であると考えられる。

(4)汚染土壤分析の基盤整備のための標準試料作成に関する研究

鉛含有量分析値が指定基準値を超えることが確認された足立区ほかの工場跡地や水銀含有量値が指定基 準値を超える文京区の病院跡地にて、土壌採取を行った。

採取した土壌は中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粉砕した後、ふるい分けを行い、さらに容器内でよく振り 混ぜ均一化した。ふるいは、ナイロン製を使用し、目開き5mmで処理したものを、2mmと0.5mmを通過させ調製を 行った。これらの試料について、溶出量および含有量は公定法(平成15年環境省告示第18号および19号)に準 拠した前処理を行い、また、全含有量は平成13年に改訂された底質調査法に基づき「湿式分解法」に従い分解 操作を行った。これらの操作により得られた検液をICP-MSおよびAAS法で測定し値付けを行った結果の一部を 表1に示した。

	江沈上梅福维 针剑	鉛				砒素		水	銀	セレン		ふ	新星(1/2)	
万宋工場慓牛訊科		溶出量	含有量	全含有量	溶出量	含有量	全含有量	溶出量	含有量	溶出量	含有量	溶出量	含有量	致重 (Kg)
1	鉛-H23-A-2mm	<0.001	490	1300										11
2	鉛-H23-A-0.5mm	<0.001	510	610										4.8
3	鉛-H23-B-2mm	0.008	650	1300										5.4
4	鉛-H23-B-0.5mm	0.003	660	930										2.7
5	鉛・砒素 -H23-2mm	0.005	11000	15000	9	8200	8600	0.0015	3.1	0.61	25	1.9	120	5.3
6	鉛・砒素 -H23-0.5mm	0.007	15000	23000	9	11000	12000	0.0011	7.9	0.67	46	2.1	700	4.2
7	鉛-H21-0.5mm	0.007	2300	2400										15.6
	指定基準値	0.01	150		0.01	150		0.0005	15	0.01	150	0.8	4000	

表1 作成した汚染土壌標準試料の公定法分析値と数量

	工法上标播准计划		水銀		新星 (1)	単位			
•	汐宋工 場慓 竿 訊科	溶出量	含有量	全含有量	[致重 (Kg)				
8	水銀-H21低濃度-0.5mm	0.0006	22	82	3	溶出量 (mg/L)			
9	水銀-H21高濃度-0.5mm	<0.0005	22	120	2.3	含有量 (mg/kg)			
	指定基準値	0.0005	15			全含有量 (mg/kg)			

表2 風乾の有無による溶出量の変化

溶出量(mg/L)	鉛-H21-2mm	水銀-H21高濃度-2mm				
風乾あり	0.007	<0.0005				
風乾なし	0.011	0.0005				

鉛-H21-2mmを用いて、公定法に従い、採取した土壌を風乾し作成した検液と風乾せず作成した検液の鉛濃 度を比較した結果を表2に示した。風乾をしなかった土壌の鉛溶出量0.011mg/Lに対し、風乾した土壌では 0.007mg/Lであった。また、水銀-H21高濃度1-2mmについて上記鉛同様の比較を行った。風乾した土壌の水銀 溶出量<0.0005 mg/Lに対し、風乾なしでは0.0005 mg/Lであった。実汚染土壌で溶出量が指定基準値を大きく 超過する試料が入手できなかったため、指定基準値をわずかに超える汚染土壌での測定に限定されたが、風乾 後の値がやや低いものの、風乾の有無で溶出量に顕著な差は認められなかった。鉛溶出量の増減には、深い 土層で還元雰囲気下にある硫黄が、風乾操作により酸化されて硫酸となることで硫酸鉛が生成される、または、 鉛が不動体化することが影響すると考えられるが、今回の土壌は、表層~数mという浅い部分からの採取であっ たため、このような作用が起こらなかったと思われる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

蛍光X線分析装置とX線透視装置を融合させた蛍光X線透視分析装置を用いることにより、汚染土壌中の有 害物質含有粒子の存在形態(粒子径や化学組成)を把握し、自然起源の有害物質か、人為汚染物質かを判定 したり、有害物質が溶出し易い形態かどうかを予測できることが明らかにされた。例えば煤塵起源の有害物質を 含む汚染土壌中の鉛は酸で容易に溶解するが、この理由としては煤塵起源の有害物質が極微細粒子であるこ とに起因する。

人為的原因による土壌汚染では、様々な形態の鉛が含まれるが、その一部は溶出し易い形態のため、土壌 の直接摂取による健康リスクや、地下水摂取による健康リスクが高い可能性のあることが判明した。一方、自然 起源の土壌汚染の場合には、砒素がシュベルトマナイトのような鉱物に固定され、溶出し難い形態になっている ことが明らかにされた。従って、汚染土壌のリスクを検討する場合には、人為的原因の汚染か、自然起源の汚染 かを調べることは重要であることが明らかになった。

蛍光X線分析結果から土壌や岩石中の鉱物の含有量を地球科学分野で用いられる手法を応用することにより、有害元素を含む鉱物を含めて推定できることを示した。この手法により推定した鉱物量から、PHREEQC上で 鉱物-水溶液間の平衡則と鉱物溶解の速度則を用いて溶解現象を計算できる。その計算結果をもとに、水酸 化鉄への元素の吸着量の実験式を用いて吸着される有害元素量を求め、有害元素の溶出の長期的な傾向を 推定できることがわかった。

(2)環境政策への貢献

改正土壌汚染対策法では汚染土壌地を要措置区域や形質変更時要届出区域に分類し、自然起源の汚染が見つかった場合には自然由来特例区域に指定する必要がある。自然起源の汚染であるか人為由来の汚染であるかを判定するためには有害物質の存在形態を解明する必要があるが、蛍光X線透視分析装置によりこうした判定ができる。

また、本研究で開発された蛍光X線透視分析装置や溶出シミュレーションプログラム、標準試料を用いることにより、土壌汚染の迅速・低コスト分析や、土壌から地下水への汚染物質の移行の可能性を評価することが可能 となり、汚染土壌地の区域の分類や土壌汚染対策の効率化に貢献できる。特に、改正土壌汚染対策法の対象 となった自然起源の土壌汚染問題について、長期的なリスク評価や対策の必要性が明らかにされた。

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) 丸茂克美、小野雅弘、小野木有佳、細川好則: X線分析の進歩, 第41巻, 85-98 (2010) 「可搬型蛍光X線透視分析装置を用いた土壌・鉱物試料のX線イメージングと元素分析」
- 2) 丸茂克美、小野木有佳、大塚晴美、細川好則: X線分析の進歩,第42巻,153-165 (2011) 「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌分析」
- 3) 丸茂克美、小野木有佳、野々口稔: X線分析の進歩,印刷中(2012) 「蛍光X線分析法による鉱石及び土壌の化学分析」

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) 丸茂克美: 資源·素材2009 (2009)
 「エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)とストリッピングボルタンメトリー(SV)を用いた土壌や水の現場分析」
- 2) 丸茂克美、小野木有佳、細川好則、吉田靖彦: 第45回X線分析討論会(2009) 「可搬型蛍光X線透視分析装置を用いた土壌・鉱物試料のX線イメージングと元素分析」
- 3) 丸茂克美、小野雅弘、斯波祐之、小野木有佳: 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集 会(2010)

「可搬型蛍光X線透視分析装置とストリッピングボルタンメトリーを用いた自然起源の砒素の現場分析」

- 4) 丸茂克美: 日本地球惑星科学会連合2010年度連合大会(2010) 「仙台市及び青森市の堆積物中の自然起源の有害重金属の地下水環境への影響」
- 5) 丸茂克美、小野木有佳、小野雅弘: 資源地質学年会(2010) 「蛍光X線透視分析装置による鉱物試料分析」
- 6) 丸茂克美、小野木有佳、山村充:資源地質学年会(2010)
 「八甲田地熱系から放出される砒素に起因する自然起源の土壌汚染」

- 7) 丸茂克美、小野木有佳、大塚晴美、細川好則:第46回X線分析討論会(2010) 「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌分析」
- 8) 丸茂克美、小野木有佳、野々口稔: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(2011) 「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌中の有害物質の存在形態分析」
- 9) 丸茂克美、小野木有佳:第47回X線分析討論会(2011)
 「蛍光X線分析法による鉱石の化学分析」
- 10) 太田岳洋、丸茂克美、 熱田真一: 一般社団法人日本応用地質学会平成23年度研究発表会(2011) 「熱力学シミュレーションから見た溶出量試験」

7. 研究者略歴

- 課題代表者:丸茂 克美
 - 1954年生まれ、名古屋大学理学研究科、理学博士、現在は独立行政法人産業技術総合研究所 地質情報研究部門主任研究員

研究参画者

- (1):丸茂 克美(同上)
- (2):太田 岳洋

1964生まれ、東北大学理学研究科終了、理学博士、現在は公益財団法人鉄道総合技術研究所防災 技術研究部地質研究室長

(3)1):吉川 光英

1961生まれ、中央大学理工学研究科修了、現在は東京都環境科学研究所主任研究員

2):山崎 正夫

1952年生まれ、東京都立大学理学研究科修了、現在は東京都環境科学研究所主任研究員

S2-08 第二種特定有害物質汚染土壌の迅速で低コストな分析法の開発に関する研究

(1) 蛍光X線透視分析装置による迅速・低コスト分析法の開発に関する研究

(独) 産業技術総合研究所

地質情報研究部門 海洋資源環境研究グループ 丸茂克美

平成21~23年度累計予算額:20,062千円

(うち、平成23年度予算額:6,790千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 砒素や鉛などの第二種特定有害物質を含有する土壌粒子のX線透視像と蛍光X線データを得 るため、X線CCDカメラと蛍光X線用のSDD検出器と、X線を絞るためのコリメータを装備 する蛍光X線透視分析装置を開発した。

X線が土壌中のカドミウムや鉛含有粒子を貫通していない場合、蛍光X線分析装置はカド ミウムや鉛の特性X線量を適切に評価することができず、カドミウムや鉛量を過小評価して しまう。しかし、透視X線像観察が可能な蛍光X線透視分析装置を用いて、X線管球の電圧 を変えながら透視X線像観察を行うことにより、X線が土壌中の粒子を貫通しているか把握 でき、蛍光X線分析精度を向上させることが可能となった。この成果を特願2010-274946" 粉末試料中の鉛の蛍光X線分析法"として特許申請した。

透視X線像観察が可能な蛍光X線透視分析装置を用いて、関東地方の某工場周辺において 工場煙突の周辺3kmまでの範囲において72か所で土壌のサンプリングを行い、表層~深度 10cmの土壌、に分布する935個の土壌試料中のカドミウムや鉛を分析した結果、工場の煤煙 に起因する1mm以下の粒子径の亜鉛や鉛含有粒子が土壌に含まれることが判明した。X線は こうした微細な粒子を完全に貫通できるため、良好な蛍光X線分析値を得ることができるも のの、こうした微粒子は土埃として体内に移行し易い形態であり、健康リスクが危惧される。

従来の土壌汚染調査法で935個の土壌試料を調べた場合には、2,000万円近い経費がかかる が、蛍光X線透視分析装置を用いることにより、多数の土壌試料をスクリーニング分析し、 溶出量試験や含有量試験の対象試料を厳選できる。また、蛍光X線分析値からカドミウムや 鉛の溶出量や含有量を予測することも可能であり、土壌汚染調査を迅速かつ低コストに実施 できる。

[キーワード] 蛍光X線分析、透視X線像、汚染土壌、含有量試験、溶出量試験

1. はじめに

都市域での砒素、カドミウム、鉛などの第二種特定有害物質に起因する土壌汚染事例は増加する傾向にあり、土地取引に伴う土壌汚染調査でも汚染が見つかる事例が多い。第二種特定有害物質に起因 する土壌汚染状況調査では溶出量試験と含有量試験が実施されるが、試験結果が得られるまでに数日 を要し、試験費用も高額である。また、都市域では人為汚染に起因する第二種特定有害物質を含む土 壌の下に自然起源の第二種特定有害物質による自然由来の汚染が存在する場合がある¹⁾。自然起源の 汚染を含めたすべての汚染土壌を対象にして第二種特定有害物質の土壌試験を行うと膨大な経費と時 間を要し、また試験に伴われるエネルギー消費量や、試験で発生する廃液処理のための環境負荷は無 視できない。そのため、第二種特定有害物質汚染土壌の迅速で低コストな分析法の開発が必要である。

2. 研究開発目的

従来の蛍光X線分析法で未利用であった透過X線を活用し、土壌中に含まれる第二種特定有害物質 である砒素、カドミウム、水銀、鉛を含有する物質をX線が貫通しているか把握して蛍光X線分析精 度を向上させる。また、土壌中の砒素、カドミウム、水銀、鉛含有粒子の粒子径のX線透視像を観察 し、これらの粒子が土埃として体内に移行したり、水に溶解して地下水汚染を引き起こしやすいし形 態か把握する技術を開発する。最終目標としては、蛍光X線透視分析装置を用いて得られる土壌の砒 素、カドミウム、水銀、鉛量と、土壌粒子の化学組成や粒子径に関する知見を用いて、蛍光X線分析 値から溶出量試験と含有量試験結果を予測する技術を開発し、汚染土壌分析の迅速・低コスト化を目 指す。

3. 研究開発方法

蛍光X線分析法は土壤試料を強力な酸などの薬品を用いて処理することなく分析できるものの、土 壌試料と物性が同じ標準試料を用いて検量線を作成して分析する必要がある。しかし、土壌試料と標 準試料に含まれる分析対象元素含有粒子の存在形態が異なる場合には良好な分析結果が得られない場 合があるため、分析対象元素含有粒子の存在形態を分析前に把握する必要がある。そのため本研究で は、分析対象元素含有粒子の存在形態を、X線透視像を用いて分析前に把握し、蛍光X線分析を行う 手法を開発した。

従来のエネルギー分散型蛍光X線分析装置ではX線ビーム径が広すぎてX線透視像を得ることがで

きないため、X線源を微焦点のX線管 球に変更し、X線CCDカメラを装着し て、X線透視像を得ることができる蛍 光X線透視分析装置(図(1)-1)を開発 し、土壌のX線透視像観察と蛍光X線 分析を実施した。

図(1)・2は蛍光X線透視分析装置を 用いて日本分析化学学会の認証汚染 土壌のX線透視像を撮影したもので ある。この標準試料は褐色森林土にヒ 素やカドミウム、鉛などの重金属溶液 を添加して作成したもので、粘土鉱物 への吸着態として重金属が存在して いるものであるが、X線透視像からも



図(1)-1 蛍光X線透視分析装置の構造

測定条件 25kV 0.2mA frame32



JSAC0462	JSAC0465	成分(mg/kg)	JSAC0462	JSAC0465
1. S. Ca.	1.5.4.80.36	Cd	74.2 ± 2.0	607.4 ± 9.4
1.0		Pb	73.7 ± 2.7	612.4±13.0
1. N. S. S. S.		As	71.5 ± 2.9	550 ± 18
	1. B	Se	71.6 ± 2.1	587 ±13
1mm	all a strong	Hg	7.27 ± 0.24	738 ±16

図(1)・2 日本分析化学学会の汚染土壌認証標準試料のX線透視像

重金属が各土壌粒子に均一に含まれていることが確認できる。また重金属含有量が高い標準試料粒子のX線透視像は、重金属含有量が低い標準試料粒子のX線透視像より輝度が低くて暗い(黒っぽく見える)ことが確認できる。

このような土壌粒子のX線透視像をイメージプロ™ などの画像処理ソフトを用いれば、X線透視像 に投影された各粒子の粒径や粒子数を自動計測したり、各粒子を8ビットのグレースケール画像として 取り込み、純黒を0、純白を255とする256段階で表示することにより粒子の輝度の平均値を得ること ができる。鉛含有粒子のように比重が大きいとX線透過率が低くなり、輝度が低く(暗く)なる。

図(1)-3は汚染土壌にしばしば含まれている硫化鉛粒子のX線透視像である。硫化鉛粒子に対するX 線透過率はX線の波長とも関係し、波長の短い硬X線のX線透過率は波長の長い軟X線のX線透過率 よりも大きい。また、X線管球から放射されるX線の波長は管球電圧を上げるほど短くなるため、管 球電圧を上げることによりX線透過率を上げ、X線が硫化鉛粒子を貫通しているかを把握できる。図 (1)-3ではX線管球電圧が高いほど、硫化鉛粒子の輝度が増加する(白っぽい色になる)ことは確認で きる。図(1)-3には各硫化鉛粒子の輝度とX線管球電圧の関係が示されているが、粒子径が0.1mmの硫 化鉛粒子の輝度は電圧が40kVで250に達し、X線が貫通したことがわかる。X線が硫化鉛粒子を貫通 できれば、硫化鉛粒子から発生するすべての鉛の特性X線を測定することが可能で、良好な蛍光X線 分析値を得ることができることになる。

蛍光X線透視分析装置を用いて土壌汚染調査を実施した場合にどの程度、迅速・低コストな調査を 行えるかを検証する現場として、工場の煤塵起源の土壌汚染が広域的に広がっている現場を活用した (図(1)-4)。この現場で工場煙突から3km圏において、おおむね100m×100mの面積に対して一点の 間隔で土壌試料採取点を選定し、土壌汚染対策法の土壌試料採取法に従って、これらの地点でハンド オーガーやボーリング調査で深度別に10cmごとに採取し、蛍光X線透視分析装置を用いて土壌試料の 分析を行うとともに、公定法溶出量試験と含有量試験を実施した。



硫化鉛(PbS)のX線透視像

図(1)・3 硫化鉛粒子のX線透視像の輝度のX線管球電圧依存性



図(1)-4 蛍光X線透視分析装置による迅速・低コスト分析法の実証試験現場

4. 結果及び考察

(1) X線透視像の粒子の輝度を支配する要因

蛍光X線透視分析装置を用いて得られる土壤粒子の輝度を支配する要因を明らかにするため、結晶 構造が類似し、比重が異なる硫酸カルシウム(硬石膏、比重3.0)と硫酸バリウム(重晶石、比重4.5) の粒子のX線透視像を様々なX線管球電圧で撮影した結果を図(1)-5と図(1)-6にそれぞれ示す。硫酸 カルシウムの粒子のX線透視像の輝度は粒子径が0.9mm以下の場合、X線管球電圧が40kVで最大値 (イメージプロ™の画像処理ソフトでは純白である255)に達してしまい、X線が完全に透過してし まう。しかし、それ以上の大きさの粒子ではX線管球電圧が40kVではX線が完全には透過していない。 従って粒子径が大きいほど、X線が透過しにくくなり、輝度が低下することが判明した。



図(1)-5 X線管球電圧が40kVの場合における、様々な粒子径の硫酸カルシウム(CaSO4、比 重 3.0) 粒子のX線透視像(下)と、様々な粒子の輝度のX線管球電圧依存性(上)



 図(1)・6 X線管球電圧が40kVの場合における、様々な粒子径の硫酸バリウム(BaSO4、比重 4.5)粒子のX線透視像(下)と、様々な粒子の輝度のX線管球電圧依存性(上)





図(1)-8 日本分析化学学会の認証汚染土壌標準試料のJSAC0403(鉛含有量224mg/kg)の土壌 粒子のX線透視像のX線管球電圧20kV~32.5kVでの輝度変化

一方、硫酸カルシウムより比重の大きな硫酸バリウムの粒子の場合には、粒子のX線透視像の輝度は 粒子径が0.3mm以下の場合、X線管球電圧が40kVでも最大値(イメージプロ™の画像処理ソフトで は純白である255)に達しておらず、X線が完全に透過していない。従って同じ大きさの比重の大き な粒子と小さな粒子を比較した場合、比重の大きな粒子はX線が透過しにくく、輝度が低いことがわ かる。

(2) さまざまな鉛含有粒子のX線透視像

蛍光X線透視分析装置を用いて日本分析化学学会の認証汚染土壌標準試料のJSAC0466(鉛含有量 1,214mg/kg)とJSAC0403(鉛含有量224mg/kg)の土壌粒子のX線透視像をX線管球電圧20kV~ 32.5kVまで撮影し、粒子の輝度変化を調べた結果を図(1)-7と図(1)-8にそれぞれ示す。いずれの試料の 土壌粒子の輝度はX線管球電圧が32.5kvで最大値(イメージプロ™の画像処理ソフトでは純白であ

試料は粒子がなるべく重ならな いように高分子膜上に分散させ たもの				
管電流は全て0.140mA				
粒子に見える物は団粒状に なった微粉末。				
	1mm			
目視画像	20kV	22.5kV	25kV	27.5kV
30177				



る255)に達してしまい、X線が完全に透過してしまう。

一方、日本分析化学学会の認証汚染土壤標準試料の土壌粒子の粒子径より遥かに小さい粒子から構成される一酸化鉛(PbO)試薬の一酸化鉛粒子のX線透視像をX線管球電圧20kV~40kVまで撮影し、 粒子の輝度変化を調べた結果を図(1)-9に示す。一酸化鉛粒子はX線管球電圧が32.5kVではX線が完 全には透過せず、一酸化鉛粒子の輝度はX線管球電圧が40kVで最大値(イメージプロ™の画像処理 ソフトでは純白である255)に達し、X線が完全に透過する。

土壌粒子は径が大きいほどX線が透過しにくくなるものの、一酸化鉛の粒子径が日本分析化学学会の認証汚染土壌標準試料の土壌粒子径より遥かに大きいにも関わらずX線管球電圧が32.5kVでX線が透過しなかった理由としては、認証汚染土壌標準試料の土壌粒子の鉛は吸着態として粒子表面にのみ存在するのに対し、一酸化鉛粒子の場合には粒子全体に鉛が含まれているため認証汚染土壌標準試料の土壌粒子に比べて比重が大きく、X線が透過しにくいことによる。

さらに、硫化鉛(PbS)を粉砕し、石英粒子と混ぜて作成した人工汚染土壌のX線透視像をX線管 球電圧20kV~37.5kVまで撮影し、粒子の輝度変化を調べた結果を図(1)-10(微粉砕)と図(1)-11(粗 粉砕)に示す。いずれの試料でも石英の粒子の輝度はX線管球電圧が32.5kVで最大値(イメージプロ ™の画像処理ソフトでは純白である255)に達してしまい、X線が完全に透過してしまうものの、硫 化鉛の微粉砕試料の輝度はX線管球電圧が32.5kVで最大値(イメージプロ™の画像処理ソフトでは 純白である255)に達しておらず、硫化鉛の粗粉砕試料の輝度はX線管球電圧が37.5kVでも最大値(イ メージプロ™の画像処理ソフトでは純白である255)に達していない。

(3)人工的に作成した様々な鉛汚染土壌の検量線

蛍光X線分析法は土壌試料を強力な酸などの薬品を用いて処理することなく分析できるものの、土 壌試料と物性が同じ標準試料を用いて検量線を作成して分析する必要がある。しかし、土壌試料と標 準試料に含まれる分析対象元素含有粒子の存在形態が異なる場合には良好な分析結果が得られない場 合がある。この原因を土壌粒子のX線透視像を用いて解明する。

図(1)-12は、日本分析化学学会の認証汚染土壤標準試料、及び硫化鉛(PbS)を粉砕して石英粒子と 混ぜて作成した人工汚染土壌試料を対象に蛍光X線分析を行い、鉛の特性X線(La線)の強度をX





像のX線管球電圧20kV~50kVでの輝度変化

線管球電圧を35kVと50kVで測定して作成した検量線である。X線管球電圧が50kVの場合の試料の各 検量線において、鉛含有量が同じ程度の試料の鉛の特性X線強度は、日本分析化学学会の認証汚染土 壌標準試料が最も強く、粗粉砕した硫化鉛と石英の混合物試料が最も弱い。この原因は粗粉砕した硫 化鉛をX線が透過できないため、粒子内部に存在する鉛の蛍光X線を十分に評価できないことに起因 する。X線管球電圧が35kVの場合においても、日本分析化学学会の認証汚染土壌標準試料の鉛のX線 強度は、微粉砕した硫化鉛と石英の混合物試料の鉛のX線強度より強い傾向にある。この原因もX線

いずれにせよ、土壌試料と標準試料に含まれる分析対象元素含有粒子の存在形態が異なり、X線の 透過量が異なる土壌試料の蛍光X線分析においては、良好な分析結果が得られないことが明らかにさ れた。土壌試料と標準試料に含まれる分析対象元素含有粒子の存在形態が異なる場合には、土壌試料 に含まれる鉛含有粒子をX線が完全に透過できるまで粒子径を小さくして蛍光X線分析を行う必要が ある。



図(1)-12 日本分析化学学会の認証汚染土壌標準試料や、硫化鉛(PbS)粒子を粉砕し、石英粒子に 混ぜて作成した人工汚染土壌を用い、試料の鉛含有量と鉛の特性X線(La線)強度の相 関を示す検量線を作成

(4) 蛍光X線透視分析装置を用いた現場での実証試験

関東地方の某工場の煙突から放出 された亜鉛、カドミウムや鉛を含む 煤塵が、周辺の土壌をどの程度汚染 したかを調査するため、土壌汚染対 策法で指定された土壌汚染調査法に 従って煙突の南側3kmまでの範囲の 21カ所で深度3~4mのボーリング調 査を行い、工場の煙突から放出され た煤塵に起因する土壌汚染の把握を 目指した(図(1)-13)。

ボーリングの深度方向に沿って2 ~4cmの間隔で土壌試料を採取し、 合計935個の土壌試料の蛍光X線分 析を実施した。これらのボーリング で得られたコア試料を調査して作成



図(1)・13 関東地方の某工場周辺の土壌汚染地を調査する ために実施されたボーリング調査(ボーリング 箇所の番号は〇の中の数字で表示)で得られた 土壌試料に含まれる亜鉛の最大含有量値(〇の 外の数字で示す)。

した柱状図(地質・土質記載図)や、蛍光X線透視分析装置を用いて得られた亜鉛全量値、公定法の 溶出量試験と含有量試験(1M塩酸溶出量)で得られた砒素、カドミウム、鉛の溶出量と含有量のデー タの事例として2番ボーリングコア、21番ボーリングコア、22番ボーリングコアのデータを図(1)-14 ~図(1)-16に示す。なお、亜鉛は土壌汚染対策法で指定された第二種特定有害物質ではないが、煤塵 がどの程度拡散しているかを把握するためのトレーサーに利用できる。また、亜鉛とカドミウムは化 学的挙動が類似するため、煤塵中のカドミウムが亜鉛とともに拡散し、土壌に移行しているかを調べ る必要がある。そのため、本研究では935個の土壌試料のうち、亜鉛量が多い試料は土壌汚染の可能 性が高いと判断し、亜鉛量の多い15個を選んで溶出量試験と含有量試験(1M塩酸溶出量試験)を実 施し、亜鉛、砒素、カドミウム、鉛の溶出量と含有量(1M塩酸溶出量)を求めた。

その結果、砒素とカドミウムの溶出量に関しては煙突から500m圏内の21番と22番(図(1)-13)の地 点では溶出量が10 μ g/Lを超過しているが、鉛の溶出量は500m圏外の2番の地点(図(1)-13)でも10 μ g/Lを超過していることが判明した。含有量(1M塩酸溶出量)に関しては砒素とカドミウムはいず れも150mg/kg以下であるが、鉛に関しては500m圏内の21番と22番(図(1)-13)で150mg/kgを超過し ている。

					試						分析	結果			
墙尺	沉度	扇豆公	土居区公	缶頭	料		Zna	全量	ł		溶出量		1 M	HCI溶出	l 量
1#70	小不反	엽쓰기	工具区力	드레이	採	n	(ma A	ر سا	2000	As	Cd	Рb	As	Cd	РЬ
					取	Ľ.,	ane r	e T	2000	μ <u>(με/L)</u>	(ug/L)	(ug/L)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.10				黒灰				11	1280	ND	5.08	ND	2.0	3.1	59
0.20			⋼⋼⋹⋏⋏⋏⋏					И	1283	'ND	2.01	24.5	2.3	2.8	27
0.30		耕作士	▝▝▐▓▞▌▛▌Ĕ₽				Ľ	1							
0.40	0.40	₩TIF⊥	471111111				374			ND	1.09	14.6	1.8	1.8	9.7
0.50				黒灰											
0.60	0.57														
0.70		府坊上	この上海中北大山	暗灰											
0.80	0.75	/版1世工	ンルに異腸値工			- (
0.90	0.82		有機實租粒火山灰	茶灰		1									
1.00			/	褐灰											
1.10		1.				11									
1.20		ХШХ	粘土質相和火山灰			11									
1.30															
1.40	1.40														
1.50			*告上	茶灰	Ę										
1.60					1	11									
1.70										ND	ND	ND	ND	0.02	3.0
1.80						₿.	•								
1.90															
2.00															
2.10															
2.20	2.18	ᄪᄀᇚᇚ													
2.30		玎叔倌		明茶灰											
2.40	2.35		・ノルノト 留学者士												
2.50			111111754	明廿十						IND	ND	ND	ND	0.01	1.3
2.60			NA BACKEL			• 5	2.1			1		-	_		
2,70	2,70		<u> (KHIIII)</u>												
2.80			SYXXIIIIII												
290				明水~											
300				明黄土											

図(1)-14 2番地点(図(1)-13)のボーリングコアの柱状図(地質・土質記載図)と 蛍光X線分析法で得られた亜鉛含有量(全量値)、公定法による砒素、 カドミウム、鉛溶出量と含有量(1M塩酸溶出量)

					試					分析結果						
海民	涩度	層区公	土管区公	台調	料		Zn	全重	Ł		溶出量		1 M	IHCI溶出	量	
177.	17192	18 62 73	LACA		採	0	(me/	ke)	400	d , ^{As} ,	Cd	Pb	As	Cd	Pb	
				n */ **	ЯX	<u> </u>				ug/L) (ug/L)	<u>(ug/L)</u>	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg	
0.10	010	植生土	₽₽₽ ₽₽₽₽	喧余					2290	a	2 17.7	1 17.4	/.8		240	
0.20	0.10		an active from the	*				12	517		8 IO.7 196	04.8	12	10	290	
0.301	0.31		A	宠庭			59þ.2	z I			1.30		0.7	1.9	4.0	
0.401	0.00		000000000000000000000000000000000000000	明带十	t											
0.60	0.56	火山灰	粘土質細粒大山灰	编状												
0.70	0.68		腐植土	茶	í –	Γí										
0.80				朔茶												
0.90	0.94															
1.00			粘上	黄灰	i	H										
1.10				稿状												
1.20				明灰		H										
1.30																
1.40						11										
<u>1.50</u>																
1.60						11										
1.70	1 00					11										
1.80	1.80			8862	ł											
2001		野路庫		"HIX		П.										
210		≇1 <i>₩</i> X/B	輕石湯のり粘土													
220	2 20					П.										
2.30	2.20		***	明灰												
2.40	2.42					1										
2.50				明灰		1										
2.60	2.60		********							ND	ND	ND	ND	0.02	1.:	
2.70	2.71		粘土	明灰	1	l .	1.0									
2.80				明灰	Í											
2.90 L	2.85															
3.00				褐						ND	ND	ND	ND	0.01	1.3	





(1)-16 21番地点(図(1)-13)のホーリンクコアの柱状図(地質・工質記載図)と 蛍光X線分析法で得られた亜鉛含有量(全量値)、公定法による砒素、カ ドミウム、鉛溶出量と含有量(1M塩酸溶出量)

次に、2番ボーリングコア、21番ボーリングコア、22番ボーリングコアのそれぞれ深度20cm、6cm、 48cmの土壌試料に含まれる土壌粒子のX線透視像の輝度のX線管球電圧による変化を、図(1)-17、図 (1)-19、図(1)-21にそれぞれ示す。これらの粒子のX線透視像の輝度はX線管球電圧を50kVにすると 最大値(イメージプロ™の画像処理ソフトでは純白である255)に達し、X線が完全に透過すること が確認される。従ってX線管球電圧を50kVにすることにより、蛍光X線分析法で定量分析できること が明らかにされた。また、コリメータを用いてX線を1.5mmの径に絞って2番ボーリングコア、21番 ボーリングコア、22番ボーリングコアのそれぞれ深度20cm、6cm、48cmの土壌試料に含まれる1mm 大の径の土壌粒子の蛍光X線分析を行った結果、いずれの粒子にも亜鉛や鉛が含まれることは判明し た(図(1)-18、図(1)-20、図(1)-22)。従って土壌汚染の原因となる物質は亜鉛や鉛を含む1mm大の径 の煤塵と考えられる。









図(1)-18 2番地点(図(1)-13)のボーリングコアの深度20cmの土壌試料に含まれる土壌粒子を、コ リメータで絞ったX線で蛍光X線分析して得られた、蛍光X線スペクトル



図(1)-21 22番地点(図(1)-13)のボーリングコアの深度48cmの土壌試料に含まれる土壌粒子のX線透視像の輝度のX線管球電圧による変化



コリメータで絞ったX線で蛍光X線分析して得られた、蛍光X線スペクトル

また、22番ボーリングコア試料の深度48cmの土壌試料の土壌粒子のX線透視像をイメージプロ™ を用いて解析した結果、各土壌粒子の輝度と粒子径の間には負の相関があり、粒子が大きくなるに従 って輝度が減少することが判明した(図(1)・23)。蛍光X線分析を行ったAとBの粒子はいずれも他の 粒子と同様の輝度と粒子径の相関図に投影されており、亜鉛や鉛が含まれているために輝度が低いと いう傾向はない。従って他の土壌粒子もAとBの粒子と同様に亜鉛や鉛を含有していると考えられる。 また、土壌粒子の多くは1mm以下の粒子径のため公定法含有量試験で1M塩酸に溶解しやすいと考え られる。なお、こうした微粒子は土埃として体内に移行し易い形態であり、健康リスクが危惧される 点に留意する必要がある。



さらに、同じ関東地方の某工場の煙突から放出された煤塵が周辺土壌をどの程度汚染したかを調査 するため、工場煙突周辺72カ所で表層~深度10cm、深度10cm~20cm、深度20cm~30cmの土壌をハ ンドオーガーで採取し、蛍光X線透視分析装置を用いて銅、亜鉛、砒素、カドミウム、鉛の全量値を 得るとともに、土壌粒子のX線透視像を撮影した。またこれらの土壌試料の公定法溶出量試験、公定 法含有量試験を実施し、土壌中の砒素やカドミウム、鉛の溶出量と含有量を測定し、これらの溶出量 値や含有量値を蛍光X線透視分析装置を用いて予測できるかを検討した。図(1)-24にハンドオーガー 調査とボーリング調査による試料採取地点を示す。ハンドオーガーの調査地点はボーリング調査の調 査地点に比べて多いため、ハンドオーガーとボーリング調査で得られた表層~深度10cmの土壌に含ま れる亜鉛濃度(蛍光X線分析法で得られた亜鉛全量値)分布を調べて亜鉛濃度コンタマップを作成す ることができた(図(1)-24)。このコンタマップから亜鉛が工場の煙突から飛散した煤塵起源のもので あることが明らかとなる。



図(1)-24 ハンドオーガー調査とボーリング調査地点と、ハンドオーガー調査で得られた表層から 深度10cmの土壌に含まれる亜鉛濃度(蛍光X線分析法で得られた亜鉛全量値) コンタ マップ

次に、ハンドオーガーを用いた調査で得られた土壌試料を対象に、蛍光X線透視分析装置を用いて カドミウムと鉛のそれぞれの分析値(全量値)と、公定法溶出量試験によるカドミウムと鉛の溶出量 を比較した結果を図(1)-25に示す。カドミウムと鉛の全量値が高い土壌試料のカドミウムと鉛の溶出 量は高い傾向にあるものの、カドミウムと鉛の全量値からカドミウムと鉛の溶出量を予測することは できない。ただし、蛍光X線分析法で得られたカドミウムと鉛の全量値がそれぞれ1.4mg/kg、30mg/kg 以下の試料の場合には、カドミウムと鉛の溶出量が環境基準値である0.01μg/Lを下回っている。



図(1)-25 蛍光X線透視分析装置を用いてカドミウムと鉛分析値(全量値)と、公定法溶出量試験 によるカドミウムと鉛の溶出量を比較した結果



図(1)-26 蛍光X線透視分析装置を用いてカドミウムと鉛分析値(全量値)と、公定法含有量試験 によるカドミウムと鉛の含有量(1M塩酸溶出量)を比較した結果

図(1)-26はハンドオーガーを用いた調査で得られた土壌試料を対象に、蛍光X線透視分析装置を用 いてカドミウムと鉛分析値(全量値)と、公定法含有量試験によるカドミウムと鉛の含有量(1M塩酸 溶出量)を比較した結果である。カドミウムと鉛の全量値と含有量(1M塩酸溶出量)の相関は良好で あり、全量値と含有量はほぼ同じ値となっている。従って、蛍光X線透視分析装置を用いて得られた カドミウムと鉛の全量値(蛍光X線分析値)からカドミウムと鉛の含有量(1M塩酸溶出量)を計算す ることが可能である。

(5) 蛍光X線透視分析装置を用いることによる土壌分析の迅速・低コスト化

関東地方の某工場は工業製品の原材料として亜鉛鉱石を利用していたが、亜鉛鉱石には亜鉛以外に 砒素やセレン、カドミウム、水銀、鉛が含有される場合が多い。そのため、改正土壌汚染対策法に従 って土壌汚染調査を行う場合には、砒素、セレン、カドミウム、水銀、鉛の5項目の公定法溶出量試験 と公定法含有量試験を行う必要がある。工場周辺の土壌中の亜鉛濃度分布(図(1)-25)から、汚染の 広がりは半径2kmまで広がっていることが明らかであるが、2km圏内でも汚染の状況はまちまちなの で、便宜上400×104 平方メートルの範囲が汚染地域の可能性があり、この地域内で汚染箇所を特定 するために100メートル×100メートルに1地点の割合で表層土壌を採取して砒素、セレン、カドミウ ム、水銀、鉛の5項目の公定法溶出量試験と公定法含有量試験を行う場合のコストと時間を計算してみ る(図(1)-27)。土壌試料の砒素、セレン、カドミウム、水銀、鉛の溶出量と含有量を得るためのコス トは、公定法溶出量試験と公定法含有量のための試料調整費用が合計で1試料あたり8,000円、分析費 用が10項目(溶出量試験で5項目、含有量試験で5項目)で合計40,000円(概ね市場価格)と仮定する と、400個の試料の分析コストは1,920万円となる。また、土壌試料の公定法溶出量試験や含有量試験 のための風乾作業や、粒子のふるい分け前処理作業には100試料単位で4日を要すると仮定すると、 合計で16日間を要することになり、風乾作業や、粒子のふるい分け前処理作業と100試料の分析を同 時に実施するとしても合計では17日間を要する計算となる。



図(1)-27 土壌汚染状況調査で400ヶ所の表層土壌試料を分析する場合の、従来法と蛍光X線透視分 析装置を用いた場合のコストと時間の比較

一方、蛍光X線透視分析装置を用いて土壌試料を蛍光X線分析することにより、汚染物質がカドミウムと鉛のみであり、砒素、セレン、水銀は汚染物質でないことが迅速に判明する。そのため蛍光X線透視分析装置で分析対象元素を絞り込むことが可能である。また、蛍光X線分析法で得られたカドミウムと鉛の全量値がそれぞれ1.4mg/kg、30mg/kg以下の試料の場合には、カドミウムと鉛の溶出量が環境基準値である0.01 µg/Lを下回っているため、公定法溶出量試験の対象とすべき試料数を削減することが可能である。

また、カドミウムと鉛の全量値と含有量(1M塩酸溶出量)の相関は良好であり、全量値と含有量は ほぼ同じ値となっており、かつ含有量が環境基準値を超過する可能性があるのは鉛のみである。

そのため、ハンドオーガーで採取した土壌試料の場合には、公定法溶出量試験の対象とすべき項目 を2/5に絞り込み、公定法溶出量試験の対象とすべき試料(蛍光X線分析法で得られたカドミウムと鉛 の全量値がそれぞれ1.4mg/kg、30mg/kg以上の試料)の数も減らすことができる。さらに、公定法含 有量試験すべき試料数も鉛の蛍光X線分析値が150mg/kg以上のもののみとなるため、分析対象試料数 を1/4以下に絞り込むことが可能で、総合的な分析コストを196万円以下、すなわち1/10以下に軽減で きる。分析時間も軽減されるはずである。さらに公定法溶出量試験や公定法含有量試験では大量の廃 液が発生するため、公定法溶出量試験や公定法含有量試験の対象とすべき試料数を減らすことは分析 時における環境負荷を軽減させることにもなる(図(1)-27)。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

従来の蛍光X線分析装置のX線管球はビーム径が大きく鮮明なX線透視像を得ることはできないた め、ナノキャピラリーチューブなどを用いてX線を絞って微小域の透視X線強度を測定し、試料ステ ージを駆動して試料全体のX線透視像を得ている²⁾。この方法ではX線透視像を得るために多大な時 間を要し、装置の構成も複雑かつ高額となる。本研究で開発された蛍光X線透視分析装置は迅速に汚 染土壤原因物質の粒径を計測し、X線管球電圧を変化させることにより土壌粒子の比重を把握するこ とができる。またコリメータでX線を絞ることにより、土壌粒子の化学組成を把握できるので、土壌 中の砒素や鉛のリスク評価に不可欠な情報を提供できる。

工場の煤塵に含まれるカドミウムや鉛は煙突から数km離れた地点の土壌汚染の原因となることが 判明した。蛍光X線透視分析装置を用いることにより、これらの粉塵には1mm以下の径のカドミウム や鉛含有微粒子が含まれることが確認されたが、土埃中の有害物質が胃の中で溶けて体内に移行する か判定するための1M塩酸溶出試験(公定法含有量試験)のカドミウムや鉛の含有量と、蛍光X線分析 法の含有量(全量値)がほぼ等しいことから、こうしたカドミウムや鉛含有微粒子を経口摂取した場 合には体内に移行してしまい、健康に有害である可能性があることが判明した。

(2) 環境政策への貢献

環境省が平成19年に実施した「土壌環境施策に関するあり方懇談会」の報告(平成20年3月31日)にお いて、「工場・事業所の土壌汚染未然防止のための簡易調査方法を導入した汚染の実態把握を検討し、 普及を図るべき」としている。また、土壌汚染対策法の改正に伴い、土壌汚染地に潜在するリスクに 応じた対応措置の明確化が求められ、土壌汚染地は①土地の形質変更時に届け出が必要な区域(形質 変更時要届け出区域)と、②盛土、封じ込め等の対策が必要な区域(要措置区域)に分類されることに なる。従って、今後は土壌中の砒素や鉛のリスクを的確に判断し、土壌汚染地が形質変更時要届け出 区域なのか、あるいは要措置区域なのかを選別する技術開発が必要となる。

蛍光X線透視分析装置は土壌中に含まれる砒素や鉛を含有する粒子を可視化し、これらの粒子の微 小域蛍光X線分析ができるため、汚染土壌原因物質の粒径や比重、化学組成を把握できるので、汚染 土壌の健康リスクを把握し、円滑なリスクコミュニケーションを行う上で重要な手段となる。また、 蛍光X線分析法を活用すれば、公定法溶出量試験や公定法含有量試験の対象となる分析項目や分析対 象とすべき試料数を減らすことが可能であり、汚染土壌の迅速で低コストな分析に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

日豪若手研究者交流促進事業に基づき南オーストラリア大学のVenkata Subba Rao Kambala博士

と共同研究を実施し、中国やインドなどのアジアの土壌汚染地帯の調査に関する共同研究を実施して いる。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

- <論文(査読あり)>
 - 1) 丸茂克美、小野雅弘、小野木有佳、細川好則: X線分析の進歩,第41巻,85-98 (2010) 「可搬型蛍光X線透視分析装置を用いた土壌・鉱物試料のX線イメージングと元素分析」
 - 2) 丸茂克美、小野木有佳、大塚晴美、細川好則: X線分析の進歩,第42巻,153-165 (2011) 「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌分析」
 - 3) 丸茂克美、小野木有佳、野々口稔: X線分析の進歩,印刷中(2012) 「蛍光X線分析法による鉱石及び土壌の化学分析」

<その他の誌上発表(査読なし)>

- 1) 丸茂克美:産業と環境、第39巻4号、29-33 (2010) 「自然由来の重金属問題と対策」
- 2) 丸茂克美: 産業と環境、第39巻8号、21-24 (2010)
 「自然的原因による有害物質が含まれる土壌汚染問題と対応」
- 3) 丸茂克美: 産業と環境、 第40巻9号、 23-27 (2011)
 「改正土壌汚染対策法における自然由来の土壌汚染の識別法」
- 4) 丸茂克美:環境エネルギー、特集号、33-37「自然的原因による土壌汚染と自然由来特例区域」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 丸茂克美:資源・素材2009 (2009)
 「エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)とストリッピングボルタンメトリー(SV)を用いた土壌や水の現場分析」
- 2) 丸茂克美、小野木有佳、細川好則、吉田靖彦:第45回X線分析討論会(2009) 「可搬型蛍光X線透視分析装置を用いた土壌・鉱物試料のX線イメージングと元素分析」
- 3) 丸茂克美、小野雅弘、斯波祐之、小野木有佳:第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2010) 「可搬型蛍光X線透視分析装置とストリッピングボルタンメトリーを用いた自然起源の砒素の現場分析」
- 4) 丸茂克美:日本地球惑星科学会連合2010年度連合大会(2010)「仙台市及び青森市の堆積物中の自然起源の有害重金属の地下水環境への影響」
- 5) 丸茂克美、小野木有佳、小野雅弘: 資源地質学年会(2010) 「蛍光X線透視分析装置による鉱物試料分析」
- 6) 丸茂克美、小野木有佳、大塚晴美、細川好則:第46回X線分析討論会(2010)「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌分析」
- 7) 丸茂克美、小野木有佳:第47回X線分析討論会(2011)

「蛍光X線分析法による鉱石の化学分析」

8) 丸茂克美、小野木有佳、野々口稔、細川好則: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(2011)

(3) 出願特許

1) 丸茂克美:産業技術総合研究所;「粉末試料中の鉛の蛍光X線分析法」、特願2010-274946、 平成22年12月9日

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) 「現場迅速分析技術の現状と普及に向けた提言」、環境新聞、2010年1月20日、全国版

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

1) 丸茂克美: 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, 地学雑誌, 116, 877-891 (2007).

2) 駒谷慎太郎:X線顕微鏡,蛍光X線分析の実際,126,朝倉書店 (2005).

(2) 第二種特定有害物質の溶出・吸着特性の把握に関する研究

(独) 産業技術総合研究所

地質情報研究部門	海洋資源環境研究グループ	丸茂克美
地質情報研究部門	地球化学研究室	金井豊

平成21~23年度累計予算額:14,324千円

(うち、平成23年度予算額:4,732千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 蛍光X線透分析装置を用いて鉛を使用していた工場跡地の汚染土壌の観察と分析を実施した。 鉛の溶出量が4,800µg/L、含有量が15,000mg/kgに達する汚染土壌には、X線管球電圧を 50kVに設定するとX線透視像が消滅するマンガン酸化物や水酸化物が含まれ、鉛は吸着態の ため溶出し易いと考えられる。一方、鉛溶出量が3.5µg/L、含有量が6,900mg/kgの汚染土壌 には、X線管球電圧を50kVに設定してもX線透視像が消滅しない鉛を主成分とする粒子が確 認された。こうした粒子はリン酸塩や炭酸塩のような比重の大きな鉛化合物であり、鉛が溶 出し難いと考えられる。

蛍光X線透分析装置を用いて自然起源の砒素汚染土壌中の砒素の存在形態を調べた結果、 土壌粒子の粒子径と輝度との関係や蛍光X線分析結果から、砒素溶出量41μg/L、砒素含有 量385mg/kgの土壌中には硫砒鉄鉱が含まれることが明らかにされた。一方、砒素溶出量が5 μg/L、砒素含有量5,600mg/kgの土壌中には鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物のシュベルトマナイト (Fe₈O₈(OH)_{6·2x}(SO₄)_x)が含まれることが明らかにされた。シュベルトマナイトは硫酸イオン のサイトに砒素を固定できる二次鉱物であるため、土壌中の砒素含有量が高いにも関わらず、 砒素の溶出量は極めて小さいと考えられる。

ただし、鉱山地帯の汚染土壌の場合にはシュベルトマナイトが形成されず硫酸イオンは鉄 ミョウバン石を生成してしまうため、砒素やカドミウム、鉛の溶出量が極めて大きくなって しまうことが判明した。ただし水銀は難溶性の硫化水銀となるため、溶出量が極めて小さい ことが判明した。

海成堆積物や温泉地帯や鉱山地帯に分布する土壌を対象に、蛍光X線透視分析装置を用い て砒素、カドミウム、鉛の全含有量を求めるとともに、試料採取直後と、試料採取後半年の 時間経過後に溶出量試験を行った結果、温泉地域や鉱山地域の土壌からの砒素やカドミウ ム、鉛溶出量は半年後に著しく増加することが判明した。こうした現象は硫化物の酸化に起 因すると考えられる。砒素に関して試料を半年間保管した後に1時間、6時間、25時間の溶 出量試験を行った場合のpH変化と砒素濃度変化を、サブテーマ(3)で開発された溶出シミ ュレーションプログラムを活用して得られた計算結果との整合性を検証した。その結果、溶 出試験で低いpHを示す試料については174時間後の試験結果と溶出シミュレーションプロ グラムでの計算結果がほぼ一致するが、それ以外は一致していないことが判明した。 また、短時間での砒素、カドミウム、鉛の溶出量と、長時間での溶出量を決定する要因を、 土壌粒子中の砒素、カドミウム、鉛含有粒子のX線透視像を用いて調べた結果、土壌に含ま れている極微小の硫化物の酸化が主な要因であることが判明した。こうした硫化物が酸化す ると、硫化物内の砒素やカドミウム、鉛を溶出してしまう。

さらに、仙台市内で実施された 21 個の土壌汚染調査用のボーリングコア試料を対象に 10 分間、60 分間、6 時間の溶出試験を行い、溶出時間が砒素、カドミウム、鉛の溶出量に与え る影響を検討した。この際に、溶出液の主成分イオン濃度もイオンクロマトグラフを用いて 測定し、砒素、カドミウム、鉛の溶出特性を決定する要因を検討した結果、砒素と鉛の溶出 量は時間とともに増加したため、10 分間や 60 分間の短時間溶出試験では、砒素や鉛の溶出 量を把握できないことが判明した。ただし、pH や硫酸イオン、ナトリウムイオン、カリウ ムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン濃度は 10 分間の溶出試験と 60 分間の溶 出試験では大きく異なるものの、60 分間と 6 時間の溶出試験では大きな相違がない場合が多 く、主成分イオンの溶出は 60 分間で停止してしまう。

[キーワード] 溶出量試験、含有量試験、自然起源の土壌汚染、改正土壌汚染対策法、第二種特定有 害物質

1. はじめに

都市域での砒素、鉛、カドミウムなどの第二種特定有害物質に起因する土壌汚染事例は増加する傾 向にあり、土地取引に伴う土壌汚染調査でも汚染が見つかる事例が多い。また、第二種特定有害物質 に起因する土壌汚染の中には自然起源の汚染も多く、溶出量試験と含有量試験のみでは汚染原因が判 明しない事例がある。特に、都市域では広域的な自然起源の汚染が存在する場合があり、仙台市の東 西線地下鉄工事では大量の掘削土砂の一部から自然由来の砒素とカドミウムが溶出するため、数十億 円もの対策費をかけて残土処理対策して地下水汚染を防止している。

自然起源の汚染を含めたすべての汚染土壌中の有害物質がどの程度体内に移行して健康に影響を与 えるか、汚染土壌中の有害物質がどの程度溶解して地下水汚染を引き起こすかを把握することは、汚 染土壌対策にとって重要である。土壌内部に含まれる砒素や鉛を含有する粒子を可視化できる蛍光X 線透視分析装置は、汚染土壌中に含まれる砒素や鉛含有物質の粒子径や化学組成を調べることができ る。砒素や鉛含有物質の粒子径や化学組成から砒素や鉛含有物質の溶出特性や吸着特性を把握できれ ば、蛍光X線透視分析装置を用いた汚染土壌の迅速で低コストな分析が可能となるはずである。

特に土壌から地下水へ第二種特定有害物質が移行する可能性を調べるための公定法溶出量試験では、 試験時間を6時間に指定しているが、様々な土壌からの第二種特定有害物質の溶出特性を明らかにす ることにより、6時間の試験結果から長時間溶出量を予測することが可能か溶出シミュレーションプ ログラムでの計算結果と合わせて検討する。

2. 研究開発目的

蛍光X線透視分析装置を用いて、人為汚染土壌地と自然起源の土壌汚染地に産する砒素や鉛含有物 質のX線透視像観察と微小域蛍光X線分析を行い、こうした砒素や鉛含有物質の粒子径や化学組成を 把握し、これらの物質が砒素や鉛が溶出し易い砒素や鉛含有物質であるか、砒素や鉛が溶出し難い砒 素や鉛含有物質であるか判断する。また、砒素や鉛の溶出特性を支配する化学反応を解明し、土壌試 料から砒素や鉛がどの程度溶出するかを把握するための溶出試験方法を検討する。

3. 研究開発方法

大阪府の工場跡地と広島県の産業廃棄物処分場候補地、及び北海道南白老鉱山跡地の土壌汚染調査 を行って、蛍光X線分析法で砒素や鉛量を把握するとともに、溶出量試験や含有量試験により砒素や 鉛の溶出量や含有量を調べる。ここでカドミウムと鉛を原子吸光分析法(フレーム法及びフレームレス 法、砒素に関しては水素化物発生法で測定する。また、溶出量試験で土壌から溶出する硫酸イオン濃 度をイオンクロマトグラフ法で測定し、砒素や鉛の溶出メカニズムを解明する。次に、調査で得られ た汚染土壌を、砒素や鉛の含有量が高いが溶出量が低い汚染土壌と、砒素や鉛の含有量と溶出量がい ずれも高い汚染土壌に分類し、これらの土壌中の砒素や鉛含有物質のX線透視像観察と微小域蛍光X 線分析を行い、こうした砒素や鉛含有物質の粒子径や化学組成を調べることにより、砒素や鉛の溶出 を支配する要因を解明する。

また、海成堆積物や温泉地帯や鉱山地帯に分布する汚染土壌を対象に砒素や鉛、カドミウムの溶出 量を10分~1時間の短時間溶出試験と25時間の長時間溶出試験を実施して測定し、溶出シミュレーシ ョンプログラムでの計算結果との整合性を検証した。

4. 結果及び考察

(1)工場跡地の汚染土壌からの鉛の溶出特性

大阪府の工場跡地の汚染土壌を38か所のボーリング調査で採取し、土壌中に含まれる硫黄、カルシ ウム、鉄、銅、亜鉛、砒素、カドミウム、鉛の含有量(全量値)を調べた結果、盛土である表層土壌



The numbers at the right side are the values of Pb concentrations with EPA method 19(mg/kg).

図(2)-1 大阪府の工場跡地の汚染土壌の柱状図その1



鉛汚染が盛土に留まらず,深度4mまで拡散

The numbers at the right side are the values of Pb concentrations with EPA method 19(mg/kg).

図(2)-2 大阪府の工場跡地の汚染土壌の柱状図その2



図(2)・3 大阪府の工場跡地の汚染土壌のカドミウム全量、鉛全量、砒素全量と、カドミウム、鉛、 砒素の溶出量の相関

には数1,000mg/kgの鉛が含まれていることが判明した。最大で105mg/kgの砒素、45,300mg/kg(4.5%) の鉛、27mg/kgのカドミウムが含まれることが判明した。こうした有害元素の多くは工場跡地の盛土 中に存在する(図(2)-1)ものの、一部は盛土の下の地層にまで浸透して汚染が拡散している(図(2)-2)。

こうした有害物質の拡散の原因としては砒素、鉛、カドミウムの溶出量がそれぞれ52µg/L、4,800 μg/L、84μg/Lに達し、いずれも溶出量基準値を超過していることが挙げられる。砒素、鉛、カドミウ ムの含有量が高い試料は溶出量も高い傾向にあるが、含有量が高くても溶出量が低い場合もあり、砒 素や鉛が溶出し易い形態や、溶出し難い形態の物質として存在していることを示唆する(図(2)-3)。溶



図(2)-4 大阪府の工場跡地の汚染土壌の鉛溶出量と検液のpHや硫酸イオン濃度の相関

出量試験の検液のpHは3~7.8であり、pHが低い検液には硫酸イオンが最大1,500mg/Lも含まれている。大阪府の工場跡地は操業当時に鉛と硫酸を使用したが、鉛溶出量と硫酸イオン濃度の間には相関が認められず(図(2)-4)、鉛と硫酸イオンが結合して土壌中で硫酸鉛や硫化鉛が形成されたとは考えにくい。

そのため、大阪府の工場跡地の汚染土壌を対象に、蛍光X線透視分析装置を用いて鉛含有物質を調べた。鉛溶出量と含有量がいずれも高い汚染土壌試料(tKs-22、溶出量試験での鉛溶出量は4,800 µ g/L、含有量試験での鉛含有量(1M塩酸溶出量)は15,000mg/kg、蛍光X線分析でのマンガン量11.8%、 鉄量6.0%、銅量2,100mg/kg、亜鉛量5,100mg/kg、鉛量18,000mg/kg)の粒子径と輝度との相関を図 (2)-5に示す。この汚染土壌試料に含まれる土壌粒子を対象に、径1.5mmのコリメータを用いてX線を 絞って、X線を照射した結果、これらの粒子からマンガン、鉄、銅、亜鉛、鉛の特性X線が検出され た。またX線管球電圧を27.5kVから50kVまで増加させながら、粒子のX線透視像を観察した結果、 この粒子のX線透視像はX線管球電圧50kV(粒子径1.1mm)で完全に消滅した((図(2)-5)。

一方、鉛含有量は高いものの鉛溶出量が低い汚染土壌試料(tKs-03、公定法溶出量試験での鉛溶出 量は3.5µg/L、公定法含有量試験での鉛含有量(1M塩酸溶出量)は6,900mg/kg、蛍光X線分析での マンガン量200mg/kg、鉄量7.5%、銅量82mg/kg、亜鉛量11mg/kg、鉛量5,500mg/kg)に含まれる土 壌粒子の輝度と粒子径の相関を調べると、多くの粒子は石英や長石などのケイ酸塩鉱物粒子が有する 輝度と粒子径の相関する領域に投影されるものの、粒子径が1.7mm、 輝度が他の粒子より低い粒子 (粒子A)も存在する。こうした輝度の低い粒子を対象に径1.5mmのコリメータを用いてX線を絞っ てX線を照射した結果、鉄と鉛の特性X線が検出されたものの、鉛の強度が鉄を遥に上回っているこ とが判明した。また、X線管球電圧を27.5kVから50kVまで増加させながら、粒子のX線透視像を観 察した結果、X線透視像は50kVでも消滅しないことが判明した(図(2)-6)。従って、X線はこの試料 の鉛含有粒子を十分に貫通することができないため、蛍光X線分析法で鉛量を過小評価してしまうこ とになる。実際、この試料では公定法含有量試験での鉛含有量(1M塩酸溶出量で6,900mg/kg)より も蛍光X線分析法による鉛量(5,500mg/kg)が少ない値となっている。



— X線管球電圧を上げると、X線の波長が短くなり、透過能が上昇する

図(2)-6 鉛の全量が5,500mg/kg(ただし、公定法の含有量試験での1M塩酸溶出量は6,900mg/kg)、 溶出量が3.5µg/Lの大阪府の工場跡地の汚染土壌に含まれる鉛含有粒子の蛍光X線ス ペクトルと、透視X線像の輝度のX線管球電圧による変化

こうした汚染土壌中の鉛の存在形態を把握するため、鉛溶出量と含有量がいずれも高い汚染土壌試料(tKs-22)と鉛含有量は高いものの鉛溶出量が低い汚染土壌試料(tKs-03)中の鉛含有粒子をX線管球電圧25kV、35kV、50kVで撮影したX線透視像と、炭酸鉛(白鉛鉱, PbCO₃)とリン酸鉛(緑鉛

鉱、Pb₅(PO₄)₃Cl)の粒子のX線管球電圧25kV、35kV、50kVで撮影したX線透視像を比較した(図(2)-7)。 炭酸鉛やリン酸鉛の粒子は、鉛含有量は高いものの鉛溶出量が低い汚染土壌試料(tKs-03)中の鉛含 有粒子と同様に、粒子径が0.5mm以下でも50kVでX線透視像が消滅しない。従って、鉛含有量は高い ものの鉛溶出量が低い汚染土壌試料(tKs-03)中の鉛含有粒子は炭酸鉛やリン酸鉛の粒子と同様の比 重を有している可能性がある。一方、鉛溶出量と含有量がいずれも高い汚染土壌試料(tKs-22)中の マンガン、鉄、銅、亜鉛、鉛含有粒子は、X線透視像は50kVで消滅するため、炭酸鉛、リン酸鉛、金 属鉛の粒子に比べて比重が小さく、X線が透過し易いと結論できる。

土壌からの有害金属の溶出特性を支配する要因を解明するため、鉛を対象にクロム酸鉛(紅鉛鉱)、 炭酸鉛(白鉛鉱)、リン酸鉛(緑鉛鉱)、硫化鉛(方鉛鉱)、及び金属鉛の粉末を石英粉末に添加して蛍 光X線分析を行って全含有量を求めるとともに、含有量試験や溶出試験を行って1M塩酸及び水に対す る鉛溶出量を測定した(図(2)-8)。その結果、炭酸鉛のみが水に対して溶出し易い鉛を含み、炭酸鉛 やクロム酸鉛、リン酸鉛は1M塩酸に対して溶出し易いことが判明した。一方、金属鉛や硫化鉛は1M 塩酸でも鉛が溶出し難い(図(2)-8)。



図(2)-7 大阪府の工場跡地の汚染土壌(tKs-22とtKs-03)に含まれる鉛含有粒子の透視X線像の 輝度のX線管球電圧による変化を、リン酸鉛や炭酸鉛粒子の透視X線像の輝度のX線 管球電圧による変化の比較



図(2)-8 クロム酸塩(紅鉛鉱)、炭酸鉛(白鉛鉱)、リン酸鉛(緑鉛鉱)、硫化鉛(方鉛鉱)、金属鉛の粉末に石英粉末を混ぜて作成した疑似汚染土壌からの鉛の溶出量を水や1M塩酸に対する溶出割合を比較した図

水への鉛の溶出量と含有量がいずれも高い汚染土壌試料(tKs-22)中のマンガン、鉄、銅、亜鉛、 鉛含有粒子は炭酸鉛より鉛が溶出し易く、またX線透視像は50kVで消滅するため、炭酸鉛比べて比重 が小さい粒子であり、恐らくマンガン酸化物や鉄酸化物に鉛が銅、亜鉛が吸着された粒子であり、こ うした吸着態の鉛は溶出し易いと考えられる。

一方、鉛含有量は高いものの鉛溶出量が低い汚染土壌試料(tKs-03)中の鉛含有粒子の鉛は、クロム酸鉛(紅鉛鉱)やリン酸鉛(緑鉛鉱)のように鉛は水溶出せず、またこの粒子のX線透視像はリン酸鉛(緑鉛鉱)のように50kVでも消滅しないため、リン酸鉛(緑鉛鉱)程度の比重を有していると考えられる。また、この粒子中の鉛はクロム酸鉛(紅鉛鉱)やリン酸鉛(緑鉛鉱)のように1M塩酸で溶 出してしまう。一方、硫化鉛や金属鉛は1M塩酸では溶出しない。これらの結果から、鉛含有量は高い ものの鉛溶出量が低い汚染土壌試料(tKs-03)中の鉛含有粒子の鉛は、tKs-22の鉛含有粒子のように マンガン鉱物表面への吸着態や、マンガン酸化物や鉄酸化物の吸着態として産しているのではなく、 炭酸鉛、リン酸鉛、金属鉛などのような鉛化合物として産している可能性が高い(図(2)-9)。



図(2)-10 広島県の産業廃棄物処分場候補地の土壌の砒素全量(蛍光X線分析法での含有量)と砒素溶出量、硫酸イオン溶出量の関係

(2) 自然起源の汚染土壌からの砒素の溶出特性

広島県の産業廃棄物処分場候補地の土壌汚染調査を実施した結果、土壌の中には自然起源の砒素が 380mg/kg以上含まれ、溶出量試験では砒素が100 µg/L溶出することが判明した(図(2)-10)。溶出量


図(2)-11 砒素含有量と砒素溶出量がいずれも高い試料に含まれる砒素鉱物

試験の検液中には硫酸イオンが300mg/Lも含まれるものがあるが、硫酸イオン濃度が高い試料からは 砒素が溶出しない(図(2)-10)。こうした自然起源の砒素汚染土壌試料のうち、砒素の溶出量と含有量

(1M塩酸溶出量)がいずれも高い汚染土壌試料(K002、公定法溶出量試験での砒素溶出量は41µg/L、 含有量試験での砒素含有量(1M塩酸溶出量)は210mg/kg、蛍光X線分析での砒素量は386mg/kg、鉄 量は1.5%)の粒子径と輝度との相関を調べた結果を図(2)-11に示す。

この汚染土壌試料には平均粒子径が0.05~1.3mm、輝度が190~50までの様々な粒子が含まれるが、 多くは石英や長石などのケイ酸塩鉱物粒子や、鉄の二次鉱物(フェリハイドライトなど、図(2)-11のB 粒子)である。しかし、平均粒子径が0.8mmで輝度が50の粒子(図(2)-11のA粒子)も存在する。図(2)-11 には硫砒鉄鉱(FeAsS)標本を粉砕して得られた粒子の粒子径と輝度も合わせ示すが、K002のA粒子 は硫砒鉄鉱標本粉末の粒子径と輝度の関係を示す領域に投影される。また、径1.5mmのコリメータを 用いてX線を絞って、このA粒子にX線を照射した結果、この粒子から鉄と砒素の特性X線が検出さ れ、鉄と砒素の特性X線強度比は1:1に近く、A粒子は硫砒鉄鉱と同様に鉄と砒素が同量含まれる鉱 物であることが判明した。これらの情報から、K002には硫砒鉄鉱が含まれると結論できる。硫砒鉄鉱 のような硫化鉱物は地表では風化し易いため、硫砒鉄鉱の分解過程で砒素が溶出し、また硫砒鉄鉱の 風化生成物として鉄の二次鉱物(例えば図(2)-11のB粒子)が生成した可能性がある。

一方、砒素溶出量は低いが、砒素含有量が高い汚染土壌試料(K401、溶出量試験での砒素溶出量は 5µg/L、含有量試験での砒素含有量(1M塩酸溶出量)は210mg/kg、蛍光X線分析での砒素量 5,600mg/kg、鉄量は26.7%)との粒子径と輝度との相関を調べた結果を図(2)-12に示す。この汚染土 壌試料には粒子径が0.05~1.1mm、輝度が160~20までの様々な粒子が含まれる。図(2)-12には砒素含 画像処理による粒子径と輝度の関係





図(2)-12 砒素含有量は高いが砒素溶出量が低い土壌に含まれる砒素鉱物

有量が5mg/kgしかない土壌試料(K053)の粒子径と輝度との関係や、図(2)-11で用いた硫砒鉄鉱標本 粉末の粒子径と輝度との関係も示すが、K401はK053に比べて輝度が低い傾向にあり、また硫砒鉄鉱 標本粉末に比べて輝度が高い傾向にある。また、径1.5mmのコリメータを用いてX線を絞って、K401 中のA、C、Dの粒子にX線を照射した結果、これらの粒子から鉄と砒素の特性X線、及び少量の銅や 亜鉛の特性X線が検出され、鉄と砒素の特性X線強度比は硫砒鉄鉱のように1:1とは異なり、鉄の特 性X線強度に比べ砒素の特性X線強度が明らかに低いことが判明した(図(2)-12)。これらの情報から、 K401中のA、C、Dの砒素含有粒子は硫砒鉄鉱ではないと結論できる。なお、こうした鉄を主成分と して砒素を含有する粒子には、少量の銅や亜鉛も含有すると考えられ、この粒子は砒素とともに銅や 亜鉛を固定する鉄の二次鉱物の可能性が高い。

K401中の砒素含有粒子を同定することを目的として、粉末X線回折(XRD)を実施したところ、 石英やゲータイト、ヘマタイトとともに、鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物のシュベルトマナイト (FesOs(OH)6-2x(SO4)x)の存在が示唆された(図(2)-13)。シュベルトマナイトの鉄酸化水酸化物の表面 サイトには銅や亜鉛が吸着されるため、K401中のA、C、Dの粒子から銅や亜鉛の特性X線が検出さ れたことも説明できる。さらに、シュベルトマナイトは硫酸イオンのサイトに砒素を固定することが できるので、硫砒鉄鉱が分解して解放された鉄と砒素がシュベルトマナイトに固定されるならば、砒 素の溶出量は著しく低くなるはずである。

こうしたデータから自然起源の砒素汚染土壌では硫砒鉄鉱が風化して砒素や硫酸イオンが解放されるものの、自然界ではシュベルトマナイトのような鉱物が生成して砒素を再固定していることが判明した。こうした砒素の溶出特性は、図(2)-14の化学式によって単純化させることができる。



砒素含有量2,323mg/kg, 砒素溶出量0.005g/L以下のK401試料と, 群馬県西ノ牧鉱山の シュベルトマナイトのX線回折結果

図(2)-13 砒素含有量は高いが溶出量が低い土壌に含まれる砒素含有鉱物のX線回折結果

図(2)・14 自然起源の砒素汚染土壌で起きている砒素の溶出と再固定反応

(3) 自然起源の汚染土壌からの砒素、鉛の溶出特性北海道南白老鉱山跡地には自然起源の砒素や鉛の溶出が汚染土壌の原因となっている。こうした砒素や鉛の溶出は硫化鉱物の風化に伴って硫酸イオンが大量に発生し、汚染土壌の溶出試験の検液のpHは1.4~2.8で著しい酸性を呈する。また検液のpHは硫酸イオン濃度(最大13,000mg/L)や鉄イオン濃度(最大5,900mg/L)が増加するほど低くなる傾向がある(図(2)-15)。土壌中の硫黄量(最大9.3%)が増加するほど、硫酸イオン溶出量も濃度が増加する傾向にあり(図(2)-15)、同様に鉄量が増加するほど鉄イオンの溶出も増加している(図(2)-15)。従って、土壌中の硫黄の多くが酸化した硫化物起源であり、硫化物の酸化が検液のpHの低下を招いたことを示唆



図(2)-15 南白老鉱山跡地の汚染土壌の硫黄、鉄含有量と溶出量試験の検液のpH、鉄溶出量、硫酸 イオン溶出量の関係



図(2)-16 南白老鉱山跡地の汚染土壌の砒素、カドミウム、鉛含有量と溶出量の関係

している。砒素やカドミウムは硫化物の分解により解放されたと考えられ、土壌中の砒素とカドミウ ムの含有量が多いほど溶出量も増加している((図(2)-16)。こうした土壌汚染地では硫酸イオンはシュ ベルトマナイトにはなれず、砒素の固定ができないと考えられる。

北海道南白老鉱山では水銀が産出するが、溶出試験では水銀の溶出量は検出下限値以下である。この原因を明らかにするため、蛍光X線透視分析装置と1.5mm径のコリメータを用いて汚染土壌(南白 老572-47m)中に含まれる粒子の蛍光X線分析した結果、鉄や亜鉛や砒素を含む鉱物粒子が確認され た(図(2)・17)。この試料からは砒素が27.3mg/L、鉛が3.1mg/L、カドミウムが0.31mg/Lも溶出してい るが水銀の溶出は認められない。この原因を調べるため、走査型蛍光X線顕微鏡を用いて試料の元素 マッピングをした結果、硫黄やカリウム、カルシウムは単独の粒子として存在しないものの、鉄や砒 素が0.2mm径以下の粒子として存在していることが判明した(図(2)・18、図(2)・19)。こうした微細な 鉄や砒素含有粒子は溶出しやすいため、鉄や砒素の溶出量が著しいと考えられる。水銀は溶出してい ないが、この原因を調べるため、蛍光X線透視分析装置を用いてX線透視像を詳細に調べた結果、水 銀の硫化鉱物である辰砂(HgS)と考えられる輝度の低い粒子(比重の高い粒子)が見つかり、径1.5mm のコリメータを用いてこの粒子にX線を照射した結果、水銀の特性X線が検出された(図(2)・20)。ま た走査型蛍光X線顕微鏡を用いて水銀の特性X線強度をマッピングした結果、辰砂と考えられる粒子 が検出された(図(2)・21)。辰砂は他の硫化物に比べて溶解度が非常に小さいため、風化作用でも溶せ ずに残留したと考えられる。



図(2)-17 南白老鉱山跡地の汚染土壌の蛍光X線透視分析装置によるX線透視像とコリメータを用いた微小域蛍光X線分析結果



図(2)-18 走査型蛍光X線顕微鏡による、南白老鉱山の汚染土壌の硫黄、カリウム、カルシウムの濃 度マッピング結果(一つの点の径が50µm)



図(2)-19 走査型蛍光X線顕微鏡による、南白老鉱山の汚染土壌の鉄、亜鉛、砒素の濃度マッピン グ結果(一つの点の径が50µm)



X線透視像(25kV, 0.2mAで撮影)

微小部蛍光X線分析装置の 0.194水銀濃度マッピング画像

図(2)-21 南白老鉱山跡地の汚染土壌中の水銀鉱物の蛍光X線透視分析装置によるX線透視像と 走査型蛍光X線顕微鏡による水銀濃度マッピング結果(一つの点の径が50µm)



全体のX線透視像(上: **50kV, 0.2mA**で撮影)と 蛍光X線スペクトル(下)

丸で囲んだ部分のX線透視像(左)と蛍光X線スペクトル(右)

図(2)-20 南白老鉱山跡地の汚染土壌中の水銀鉱物の蛍光X線透視分析装置によるX線透視像とコ リメータを用いた微小域蛍光X線分析結果

(4) 砒素や鉛の溶出量の時間変化と溶出シミュレーションプログラムでの計算結果との整合性

仙台地域の海成堆積物や、群馬県の温泉地帯の土壌、栃木県や秋田県の破砕帯の土壌、山形県や秋 田県の鉱山地帯に分布する土壌を対象に、蛍光X線透視分析装置を用いて砒素、カドミウム、鉛の全 含有量を求めるとともに、1時間、6時間、25時間の溶出量試験を行い、溶出量の時間変化を調べ、 溶出シミュレーションプログラムでの計算結果との整合性を検証した。また、短時間での砒素、カド ミウム、鉛の溶出量と、長時間での溶出量を決定する要因を検討した。

海成堆積物(LT05)や破砕帯の土壌(LT07、LT10)、温泉地帯に産する土壌(LT06-1、LT06-2)、鉱山 地帯に分布する土壌(LT01、LT02、LT03、LT04、LT08、LT09)を対象に試料採取直後に公定法溶出 量試験を行うとともに、試料を半年間保管した後に1時間、6時間、25時間の溶出量試験を行い、蛍 光X線分析法で得られた砒素全量に対する砒素の溶出割合の時間変化(図(2)-22)と、蛍光X線分析法 で得られたカドミウム全量に対するカドミウムの溶出割合の時間変化(図(2)-23)と、蛍光X線分析法 で得られた鉛全量に対する鉛の溶出割合の時間変化(図(2)-24)をそれぞれ調べた。



図(2)-22 様々な土壌の砒素溶出割合の時間変化

試料採取直後に 6 時間振とうによる公定法溶出試験を実施した場合の砒素の溶出割合(図(2)-22 の 青丸)は、試料を半年間保管した後での溶出量試験での砒素の溶出割合(図(2)-22 の赤丸)より少な い場合が多い(例外は LT01)。特に温泉地帯に産する土壌(LT06-1、LT06-2)はその傾向が強く、半 年後の溶出割合は試料採取直後の溶出割合に比べて数 10 倍に達する。この原因としては温泉地帯の土 壌に含まれている極微小の硫化物が酸化し、砒素が鉄とともに溶出するためであると考えられる。 試料を半年間保管した後での溶出量試験での砒素の溶出割合は、1 時間、6 時間、25 時間の溶出量試験 で異なるものの、その違いは試料採取直後の溶出試験の溶出割合との違いに比べて小さい。同様の傾 向は鉛の溶出割合でも認められる(図(2)-22)。カドミウムや鉛の場合には鉱山地域の土壌のカドミウ ム溶出量や鉛溶出割合は試料採取直後では小さいものの、試料を半年間保管した後で著しく増加する ことが判明した(図(2)-23、図(2)-24)。こうした溶出割合の増加も硫化物の酸化に起因すると考えられ る。従って鉱山地域の汚染土壌の溶出量の評価は、試料採取直後に試験をすると過小評価してしまう 可能性がある。



図(2)-23 様々な土壌のカドミウム溶出割合の時間変化



図(2)-24 様々な土壌の鉛溶出割合の時間変化

砒素に関して試料を半年間保管した後に1時間、6時間、25時間の溶出量試験を行った場合のpH 変化と砒素濃度変化を溶出シミュレーションプログラムでの計算結果と比較した結果、pH について は、溶出試験結果では時間経過とともにやや上昇する傾向を示すのに対し、解析結果は時間経過にと もないほとんどの試料で低下傾向を示すことが判明した(図(2)-25)。溶出試験で低い pH を示す試料 については 174時間後の試験結果と溶出シミュレーションプログラムでの計算結果がほぼ一致する が、それ以外は一致していない。また、多くの溶出試験結果では砒素濃度が時間の経過にともない低 下する傾向がみられるが、計算結果ではほとんどが時間経過にともないその濃度が上昇することが判 明した(図(2)-25)。さらに、溶出試験での砒素溶出量が高い試料では、計算結果でもほぼ同等の高い 溶出量が算出されている。しかし、溶出試験で低い溶出量の場合は、計算結果では1桁から2桁程度 高い溶出が算出されている。



図(2)-25 様々な土壌の溶出試験における検液の砒素溶出量とpHの溶出時間による変化と、シミュ レーション計算結果との比較



図(2)-26 海成堆積物(泥岩)中の砒素含有粒子のX線透視像と微小域蛍光X線スペクトル



図(2)-27 温泉地域の土壌中の砒素含有粒子のX線透視像と微小域蛍光X線スペクトル



図(2)-28 鉱山地域の土壌中の砒素含有粒子のX線透視像と微小域蛍光X線スペクトル

なお、海成堆積物(LT05)や温泉地帯の土壌(LT06)、鉱山地帯の土壌(LT-08)中の砒素や鉛含有粒子の X線透視像を、蛍光X線透視分析装置を用いて調べた結果、これらの土壌試料には 1mm 以下の砒素や 鉛含有粒子が含まれていることが判明した(図(2)-26~図(2)-28)。こうした粒子は鉄の硫化物に砒素が 含まれているもので、硫化物が酸化することにより砒素が溶出してしまうと考えられる。

一方、仙台市内で実施された 21 個の土壤汚染調査用のボーリングコア試料を対象に 10 分間、60 分 間、6 時間の溶出試験を行い、溶出時間が砒素と鉛の溶出量に与える影響を検討した結果、砒素と鉛 の溶出量は時間とともに増加することが判明した(図(2)-29)。従って、10 分間や 60 分間の短時間溶 出試験では、砒素や鉛の溶出量を把握できないことが判明した。ただし、pH や硫酸イオン、ナトリウ ムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン濃度は 10 分間の溶出試験と 60 分間の溶出試験では大きく異なるものの、60 分間と 6 時間の溶出試験では大きな相違がない場合が多 く(図(2)-29、図(2)-30)、主成分イオンの溶出は 60 分間で停止してしまうことが多いことが判明した。



図(2)-29 仙台地域のボーリングコア試料の溶出試験における検液のpH、硫酸イオン、砒素、鉛濃 度の溶出時間による変化



図(2)-30 仙台地域のボーリングコア試料の溶出試験における検液のpH、ナトリウムイオン、カリ ウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン濃度の溶出時間による変化

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

人為的原因による土壌汚染では、様々な形態の鉛が含まれるが、その一部は溶出し易い形態のため、 土壌の直接摂取による健康リスクや、地下水摂取による健康リスクが高いことが判明した。一方、自 然起源の土壌汚染の場合には、砒素がシュベルトマナイトのような鉱物に固定され、溶出し難い形態 になっている場合があることが明らかにされた。ただし、硫化物が多く含まれる鉱山地域や温泉地域 の土壌の場合には、時間の経過とともに、砒素やカドミウム、鉛が著しく溶出してしまうことがあり、 シュベルトマナイトのような鉱物に固定されていない。従って、汚染土壌のリスクを検討する場合に は、人為的原因の汚染か、自然起源の汚染かを調べること、さらに自然起源の場合には硫化物の量に 関する知見を得ることが重要であることが明らかになった。

(2) 環境政策への貢献

土壌汚染対策法は施工後5年を経過したが、法の改正に伴い土壌汚染地は①土地の形質変更時に届け 出が必要な区域(形質変更時要届け出区域)と、②盛土,封じ込め等の対策が必要な区域(要措置区域) に分類される。従って、今後は土壌中の砒素や鉛のリスクを的確に判断する技術開発が必要となる。 また、住民主体のリスクコミュニケーションでは単に土壌中の砒素や鉛の含有量や溶出量が基準値を 超過したかどうかを数字で示すだけではなく、砒素や鉛を含有する粒子を視覚で表現し、こうした粒 子が経口摂取で健康被害をもたらす可能性を説明する必要がある。

X線は可視光線より透過能力が遥かに高いので、土壌内部に含まれる砒素や鉛を含有する粒子を可 視化できる。砒素や鉛を含有する粒子が小さければ小さいほど、土埃として体内に移行してしまう可 能性が高くなるため、蛍光X線透視分析装置を用いて砒素や鉛を含有する土壌粒子の形状や粒径を視 覚で把握することは、汚染土壌のリスク評価を行う上で重要である。

砒素や鉛などの第二種特定有害物質が土壌から溶出して地下水に移行するリスクを評価する公定法 溶出量試験は、試料採取後速やかに試料を風乾させ、6時間振とう試験を行って土壌から砒素や鉛を 溶出させ、その溶出量が環境基準値を超過するか判定するものであるが、鉱山地域の自然起源の汚染 土壌の場合には、試料採取後6カ月程度の時間の間に硫化物が酸化して溶出量が著しく増加する場合 がある。従って、こうした土壌の場合には公定法の溶出量試験のみでは第二種特定有害物質が土壌か ら溶出して地下水に移行するリスクを評価することが難しいことが明らかとなった。従って、今後は 土壌中の硫化物の有無も考慮に入れて溶出量試験結果を評価する必要がある。

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)>
 - 丸茂克美、小野木有佳、大塚晴美、細川好則:X線分析の進歩、第42巻、153-165(2011)
 「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌分析」

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

- (2) 口頭発表(学会等)
- 丸茂克美:資源・素材2009(2009)
 「エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)とストリッピングボルタンメトリー(SV)を 用いた土壌や水の現場分析」
- 2) 丸茂克美、小野木有佳、細川好則、吉田靖彦:第45回X線分析討論会(2009) 「可搬型蛍光X線透視分析装置を用いた土壌・鉱物試料のX線イメージングと元素分析」
- 3) 丸茂克美、小野雅弘、斯波祐之、小野木有佳:第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関す る研究集会(2010)

「可搬型蛍光X線透視分析装置とストリッピングボルタンメトリーを用いた自然起源の砒素の現場分析」

- 4) 丸茂克美:日本地球惑星科学会連合2010年度連合大会(2010)
 「仙台市及び青森市の堆積物中の自然起源の有害重金属の地下水環境への影響」
- 5) 丸茂克美、小野木有佳、小野雅弘:資源地質学年会(2010) 「蛍光X線透視分析装置による鉱物試料分析」
- 6) 丸茂克美、小野木有佳、山村充:資源地質学年会(2010)「八甲田地熱系から放出される砒素に起因する自然起源の土壌汚染」
- 7) 丸茂克美、小野木有佳、大塚晴美、細川好則:第46回X線分析討論会(2010)「蛍光X線透視分析装置による汚染土壌分析」
- 8) 丸茂克美、小野木有佳: 砒素シンポジウム(2011) 「産業廃棄物処分場建設予定地で見つかった自然由来の砒素汚染土壌」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない。

(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。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

(3) 溶出シミュレーションプログラムの開発に関する研究

公益財団法人鉄道総合技術研究所 防災技術研究部地質研究室

太田 岳洋

平成21(開始年度)~23年度累計予算額:7,184千円

(うち、平成23年度予算額:1,471千円)

予算額は、間接経費を含む。

- [要旨] 自然土壌からの第二種特定有害物質の溶出・吸着現象を時間的に予測するシミュレーション プログラムの開発を目標とし、土壌・岩石試料の含有鉱物量を蛍光X線分析の結果から推定 する手法の検討、PHREEQCを用いた溶出現象のモデル化、既往実験結果に基づく吸着現象 のモデル化、公定法溶出試験の有害元素を含めたシミュレーション手法の構築を行った。こ のシミュレーション手法を用いて各種の土壌・岩石試料を対象に計算を行い、公定法による 溶出量試験の結果と比較し、計算結果を検証した。結果は以下のとおりである。
 - 地球科学分野で用いられるノルム計算の手法に有害元素の硫化鉱物への分配を加えることにより、土壌・岩石試料の化学組成分析値から含有される鉱物の組合せや含有量をおおよそ見積ることができる。
 - 2) PHREEQCによる鉱物-水溶液間の平衡計算と鉱物の溶解・析出の反応速度計算により、 溶出量試験における鉱物の溶解現象をモデル化した。
 - 3) 既往実験結果に基づき、水酸化鉄への有害元素の吸着現象をモデル化した。
 - 4) 本シミュレーション手法により、土壌や岩石試料の化学組成から公定法の溶出量試験などのバッチ式溶出試験における長期的な溶出水の水質変化を予測できる。
 - 5) 公定法のようなバッチ式溶出試験は任意の経過時間における水質を表しており、長期的 な水質予測には適していないと考えられる。
 - 6) 本手法から求められる予測値を利用することにより、短期的に対策が必要な元素と長期 的な対策が必要な元素を把握することができることから、本手法は有害元素の溶出対策 方法の立案に有用であると考えられる。

[キーワード] 第二種特定有害物質、溶出量試験、溶出・吸着現象、シミュレーション

1. はじめに

都市域でのヒ素、カドミウム、鉛などの第二種特定有害物質に起因する土壌汚染事例は増加する傾 向にあり、土壌汚染調査においてこれらの有害物質による汚染が見つかる事例が多い。建設工事に伴 う土壌汚染調査の一部では、地盤中の鉱物に自然に含有される第二種特定物質が原因と考えられる事 例がみられる。第二種特定有害物質に関する土壌汚染調査で実施される公定法の溶出量試験と含有量 試験は、結果が得られるまでに数日を要し、試験費用も高額であり、土地取引を行う事業者、特に小 規模事業者には負担であるとともに、建設工事の場合には工程管理に影響を及ぼす場合がある。その ため、環境省が平成19年に実施した「土壌環境施策に関するあり方懇談会」の報告(平成20年3月31日) では、「工場・事業所の土壌汚染未然防止のための簡易調査方法を導入した汚染の実態把握を検討し、 普及を図るべき」とされている。

また、都市域では人為汚染に起因する第二種特定有害物質を含む土壌のほかに、第二種特定有害物 質を天然に含む土壌が存在する場合(自然由来の汚染)がある¹⁾。しかしながら、公定法では人為汚 染と自然汚染を識別することができないため、人為汚染と自然由来の汚染の両者の土壌への対策を講 じなくてはならない事例が多く、経費が膨大となり、土地取引が成立せずに土地を有効活用できなく なる可能性も考えられる。

さらに、公定法では有害物質の溶出特性を支配する鉱物などの溶解反応や有害物質の吸着現象を把 握できず、有害物質が地下水汚染を引き起こすかどうか判定できないため、土木工事では大量の掘削 土砂を分析に基づいた選別をすることなく、多大な対策費をかけて残土処理対策をしている事例もあ る²⁾。

2. 研究開発目的

前章で述べた背景に基づき、第二種特定有害物質汚染土壌の迅速・低コスト分析法の開発が社会的 にも求められている。また、自然由来の汚染の場合には、その汚染が時間を経過してから顕在化する こともあるため、迅速な試験法とともに時間的な予測が可能な試験法の開発も求められている。一般 に自然由来の汚染は、土壌中の鉱物が溶解することによる有害物質の溶出現象と、これらの物質の土 壌中における吸着現象のバランスから生じる。そこで本研究は、自然土壌からの第二種特定有害物質 の溶出・吸着現象を時間的に予測するシミュレーションプログラムの開発を目的とした。

3. 研究開発方法

蛍光X線分析などによる土壌・岩石試料の化学組成分析結果から、溶出・吸着現象のモデルに基づい て公定法溶出量試験における水質の時間変化をシミュレーションする手法について検討した。

まず、地球化学手法を応用した土壌・岩石試料の含有鉱物量計算手法を実際の岩石試料に適用し、X 線回折試験結果との比較からその有効性を確認した。含有鉱物量の計算は、土壌や岩石の試料の化学 組成から理想的鉱物量を算出するノルム計算を応用した手法である。火成岩と堆積岩とでは含有され る鉱物の種類や生成過程が大きく異なるため、ノルム計算手法も異なった手法となる。今回は粘性土 などの試料については堆積岩に用いる手法を応用し、凝灰質な試料や火山灰などの試料は火成岩に用 いる手法を応用することとした。

次に、鉱物からの有害物質の溶出現象とこれらの物質の水酸化鉄への吸着現象をモデル化した。溶 出現象は地球化学コードPHREEQC³⁾を用いた鉱物-水溶液間の平衡計算と反応速度計算からモデル 化した。有害物質の吸着現象については、既存の実験式をシグモイド・ロジスティック関数で近似した モデルとした。

上記の土壌・岩石試料の含有鉱物量算出手法と有害物質の溶出・吸着現象モデルから、土壌・岩石試料の化学組成から溶出量試験をシミュレーションする手法を構築した。この手法を用いて、先代市周辺で採取された土壌・岩石試料を対象に計算を行い、公定法による溶出量試験の結果との比較から計算結果を検証し、本手法の有用性を確認した。

4. 結果及び考察

(1) 土壌・岩石試料の化学組成から含有鉱物量を推定する手法

土壌・岩石試料の蛍光X線分析結果をもとに含有鉱物量計算手法により求めた鉱物の含有量を、X線 回折試験の結果と比較し、計算手法の妥当性を検証した。

含有鉱物量の計算は、土壌や岩石の試料の化学組成から理想的鉱物量を算出するノルム計算を応用 した手法である。火成岩と堆積岩とでは含有される鉱物の種類や生成過程が大きく異なるため、ノル

ム計算手法も異なる。 火成岩系試料の計算 手法では以下の3点が 特徴である。①蛍光X 線分析などによる試 料の全岩化学組成か ら含有鉱物の組合せ と含有量を推定する。 ②本研究課題では有 害元素の溶出特性評 価を目的とすること から、試料中の有害元 素(重金属元素、ヒ素、 セレンなど)を硫化鉱 物あるいは炭酸塩鉱 物に分配することを 優先し、これらの鉱物 の含有量をまず算出 する。③上記②の算出 後に残存するイオウ 量、鉄量と各主成分元 素含有量を用いて、地 球化学分野で使用さ れるC.I.P.W.ノルム4) により、試料に含有さ れる珪酸塩鉱物、酸化 鉱物の組合せと含有 量を算出する。計算の 流れを図(3)-1(a)に示 す。



(a)火成岩系試料の鉱物量計算フロー



(b)堆積岩系試料の鉱物量計算フロー

図(3)-1 地球化学的手法を応用した土壌・岩石試料の含有鉱物量計算手法

wt.% 試料	SiO2	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K₂O	TiO2	P ₂ O ₅	$Fe_2O_3^{t}$	total
堆積岩1	67.76	14.17	0.07	1.30	2.44	1.77	1.83	0.42	0.09	4.21	94.07
堆積岩2	60.30	16.68	0.09	2.98	2.41	1.56	2.27	0.81	0.22	6.83	94.15
火成岩1	72.04	14.81	0.03	0.44	4.08	1.38	3.78	0.14	0.02	1.53	98.25
火成岩2	67.90	8.15	0.10	0.27	0.63	0.41	0.76	0.11	0.03	11.88	90.23
								,			
ppm 試料	As	Cd	Cr	Cu	Pd	S	Se	Zn	Ba	Ni	
ppm <u>試料</u> 堆積岩1	As 13	Cd 0	Cr 147	Cu 23	Pd 16	S 16024	Se 0	Zn 75	Ba 381	Ni 36	
ppm <u>試料</u> 堆積岩1 堆積岩2	As 13 16	Cd 0 0	Cr 147 89	Cu 23 64	Pd 16 21	S 16024 8450	Se 0 0	Zn 75 97	Ba 381 420	Ni 36 48	
ppm <u>試料</u> 堆積岩1 堆積岩2 火成岩1	As 13 16 3	Cd 0 0 0	Cr 147 89 251	Cu 23 64 23	Pd 16 21 11	S 16024 8450 39	Se 0 0 0	Zn 75 97 52	Ba 381 420 222	Ni 36 48 88	

表(3)-1 検証用試料の蛍光X線分析による全岩化学組成分析結果

表(3)-2 土壌・岩石試料のX線回折試験結果と含有鉱物量計算手法による結果の比較

試料	手法	石英	長石	輝石	角閃石	雲母	緑泥石	スメクタ イト	カオリン 鉱物	沸石類	黄鉄鉱	閃亜鉛 鉱	方鉛鉱	鉄鉱 鉱物
₩挂出1	XRD	O	0	-	Δ	+	-	Δ	+	-	+	-	-	-
堆積石「	計算	45.30	20.71	0.00	0.00	10.84	7.84	3.85	0.83	0.00	0.10	0.01	0.00	3.69
堆積岩2	XRD	Ø	Δ	-	+	0	Δ	Δ	-	+	+	-	-	-
	計算	39.87	13.49	0.00	0.00	14.80	17.23	3.25	0.00	0.00	0.12	0.01	0.00	5.72
これもう	XRD	O	0	-	-	+	+	-	-	0	_	-	-	-
火成石「	計算	39.59	55.04	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	2.81	0.00	0.00	0.00	0.00	1.66
火成岩2	XRD	O	+	-	-	+	Δ	-	-	-	_	0	Δ	-
	計算	61.19	10.85	0.67	0.00	0.00	0.00	0.00	14.05	0.00	0.00	3.62	0.91	11.92

XRD:X線回折試験結果 相対的な含有量(◎:多量、〇:中量、△:少量、+:微量、-:検出不可)を示す 計算:図1に示す含有鉱物量計算手法による結果 含有量を重量%で示す

次に堆積岩系試料における含有鉱物量推定手法の特徴は以下のとおりで、①および②は火山岩系試料の場合と同じある。①蛍光X線分析などによる試料の全岩化学組成から含有鉱物の組合せと含有量を推定する。②試料中の有害元素(重金属元素、ヒ素、セレンなど)を硫化鉱物あるいは炭酸塩鉱物に分配することを優先し、これらの鉱物の含有量を算出する。③上記②の算出後に残存するイオウ量、鉄量と各主成分元素含有量を用いて、五十嵐が提唱する粘土質試料のノルム計算手法⁵により試料に含有される珪酸塩鉱物、酸化鉱物、粘土鉱物の組合せと含有量を算出する。計算の流れを図(3)-1(b)に示す。

表(3)・1に示した4試料の全岩化学組成分析結果から図(3)・1に示した含有鉱物量推定手法を用いて算 出した含有鉱物量と、それぞれの試料のX線回折試験結果とを比較した。表(3)・2に比較結果を示す。 表(3)・2のX線回折試験の定性的な量比は図(3)・2~5のX線回折図から求めた。表から計算により求め られた鉱物の組合せや含有量がおおむね妥当であり、特に溶出水の酸性化や有害元素溶出の原因とな る黄鉄鉱や閃亜鉛鉱などの硫化鉱物が精度よく求められていることが確認できる。また、石英、長石 といった主要構成鉱物の含有量も精度良く求められている。ただし、堆積岩系では、X線回折では検 出されていない鉄鉱鉱物や方解石が算出される傾向があることから、後述する溶出・吸着現象シミュレ ーションにおいて中和現象や吸着現象が現実とやや異なる可能性があることなど、留意が必要である ことがわかった。



図(3)-2 堆積岩1試料の粉末X線回折図



図(3)-3 堆積岩2試料の粉末X線回折図



図(3)-4 火成岩1試料の粉末X線回折図



図(3)-5 火成岩2試料の粉末X線回折図

(2) PHREEQCによる溶出現象のシミュレーション手法

土壌・岩石試料の溶出現象のシミュレーションは地球化学コードPHREEQC³⁾を用いて行った。本章ではPHREEQCによる溶出現象の計算手法と計算に用いるパラメータの設定条件について述べる。

(3)-1)

(2) -1) 鉱物の溶解現象の基本構成式

① 鉱物-水溶液間の平衡の計算

溶媒中での溶質の平衡状態は質量作用の法則であり、その一般形は

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

である。この時の平衡定数はそれぞれの溶質の濃度([A]、[B]、[C]、[D])により

$$K = \frac{[\mathsf{C}]^{\mathfrak{c}}[\mathsf{D}]^{\mathfrak{d}}}{[\mathsf{A}]^{\mathfrak{a}}[\mathsf{B}]^{\mathfrak{b}}}$$
(3)-2)

と表される。例えば、水溶液中での石膏の平衡状態は

$$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$
(3)-3)

であり、その時の平衡定数は

$$K_{\text{gypsum}} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-4.60} \text{ at } 25 \text{ °C}$$
(3)-4)

となる。(3)-2)式に従うと、右辺の分母に [CaSO4] が必要となるが、ここでは固相の活動度は1に等 しいと仮定することで削除した。また、10^{-4,60}という値は実験的に求められた値であり、温度に依存 する。PHREEQCでは各鉱物の平衡定数がデータベースとして収録されている。

一方、水溶液試料におけるイオン活動度(IAP)は

$$IAP_{gypsum} = [Ca^{2+}][SO_{4}^{2-}]$$
 (3)-5)

と表される。鉱物(ここでは石膏)の飽和状態(Ω)は、IAPとKから

 $\Omega = IAP/K \tag{3)-6}$

で表され、 $\Omega=1$ で平衡、 $\Omega>1$ は過飽和状態、 $\Omega<1$ は不飽和状態を示す。PHREEQCでは飽和状態を 表す指標として、飽和指数(SI)を

$$SI = \log(IAP/K) \tag{3)-7}$$

と定義している。

上記に示した平衡反応を熱力学的に計算するためには、エネルギーの分配を考慮する必要がある。 (3)-1)式のような平衡反応のギブスの自由エネルギー変化は

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

(3)-8)

と表される。ここで、*R*は気体定数(8.314×10⁻³ kJ/mol/deg)、*T*は絶対温度(Kelvin)である。 ΔG_r は(3)-1)式の反応におけるギブスの自由エネルギー変化(kJ/mol)、 ΔG_r^0 は(3)-1)式の反応の25℃、1気

圧下における標準自由エネルギー変化を表す。そして、(3)-1)式の反応の方向はΔ*G*,により下記のよう に示される。

ΔG_r >0: (3)-1)式の反応は左辺へ進む

ΔG_r <0: (3)-1)式の反応は右辺へ進む

したがって、平衡状態では

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = -RT \ln K$$
(3)-9)

(3)-8)式と(3)-9)式から、(3)-1)式の反応の自由エネルギー変化は

$$\Delta G_r = -RT \ln K + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

(3)-10)

と表される。(3)-10)式では、平衡状態からの乖離は平衡定数と溶液のイオン組成、つまり(3)-7)式の飽 和指数(SI)で表すことができる。

上述したことから、PHREEQCによる鉱物の平衡状態の計算は、各鉱物の平衡定数と溶液のイオン 組成から求められる飽和指数から得られる。

② 各鉱物における溶解・析出の反応速度の計算

物質Aが物質Bに変化するというもっとも単純な反応を考えた場合、反応速度(rate)は物質Aの単位 時間当たりの減少量、あるいは物質Bの単位時間当たりの増加量でなので

$$rate = -dc_A/dt = dc_B/dt$$
(3)-11)

と表わされる。ここで、より複雑な反応

$$A + 2B \rightarrow 3C \tag{3)-12}$$

を考えた場合、反応速度は

rate =
$$dc_{C}/dt = -3dc_{A}/dt = -3/2dc_{B}/dt$$
 (3)-13)

となる。このように反応物質の濃度により反応速度が変化することは、反応次数として表現される。 たとえば、反応物質Aの濃度のα乗、Bのβ乗などに比例する反応速度は

$$rate = r \cdot c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta} \cdots$$
(3)-14)

と表わされる。ここでrは速度定数で、各反応速度が単位濃度である場合には反応速度に等しい。上述の考え方に基づくと、鉱物の溶解・析出反応による溶液の濃度の変化に関する速度則は

$$R = r \frac{A_0}{v} \left(\frac{m}{m_0}\right)^n$$

(3)-15)

と表わされる。ここで、Rは反応系の反応速度(mol/l/s)、rは鉱物の速度定数(mol/m²/s)、 A_0 は鉱物の初期表面積(m²)、Vは溶媒の体積(l)、 m_0 は初期の鉱物のモル数、mは任意時間の鉱物のモル数で

ある。(3)-15)式から反応速度は鉱物の速度定数と溶媒体積に対する鉱物の初期表面積に強く依存する ことがわかる。次に溶解反応の間の鉱物のモル数の変化に影響される。このモル数の変化には、溶解・ 析出反応の間の結晶サイズの変化や結晶のサイズ分布の変化だけではなく、結晶の選択的溶解やエッ ジングなども重要な要因となる。ここで(3)-15)式中のnは鉱物の形状に関する値で、球や立方体では2/3 となる。

PHREEQCで溶解反応を速度論的に計算する場合には、試料に含有されると仮定した各鉱物の速度 定数が必要となる。今回の検討では各種の珪酸塩鉱物と黄鉄鉱などの硫化鉱物、方解石などの炭酸塩 鉱物を対象としている。

珪酸塩鉱物 (SM)の反応速度 (r_{sM}(mol/m²/s))の一般式は

$$r_{5M} = k_{H} + \frac{[H^{+}]^{n}}{f_{H}} + k_{H_{2}O} \frac{1}{f_{H_{2}O}} + k_{OH} - \frac{[OH^{-}]^{o}}{f_{OH}} + k_{CO_{2}} \frac{[P_{CO_{2}}]^{0.6}}{f_{CO_{2}}} + k_{org} \frac{[R^{-}]^{0.5}}{f_{org}}$$
(3)-16)

と表される⁶⁾。ここで、 k_i :反応速度に影響する物質iの速度係数(mol/m²/s)、[i]:H⁺、OH[·]の活動度、 遊離している有機配位子濃度およびCO₂分圧、n、o:反応次数、 f_i :物質iの遅延因子である。そして、 それぞれの遅延因子は次式で与えられる⁶⁾。

$$f_{H} = \left[1 + \frac{[sc]}{Lim_{BC,H}}\right]^{X_{BC}} \left[1 + \frac{[Al^{3}+]}{Lim_{Al,H}}\right]^{X_{Al}}$$
(3)-16a)

$$f_{H_20} = \left[1 + \frac{[BC]}{Lim_{BC,H_20}}\right]^{z_{BC}} \left[1 + \frac{[Al^{3+}]}{Lim_{Al,H_20}}\right]^{z_{Al}}$$
(3)-16b)

$$f_{org} = \left[1 + \frac{\lfloor R^{-1} \rfloor}{Lim_{org}}\right]^{0.5}$$
(3)-16c)

$$f_{OH} = f_{CO_2} = 1$$
 (3)-16d)

ここで、[BC]: 塩基陽イオン濃度(mol/l)、Lim_{Al}: アルミニウム飽和定数(µm/l)、Lim_{BC}: 塩基陽イオン

表(3)-3 珪酸塩鉱物のカイネティック・パラメータ6)

鉱物	pk _H	n _H	Lim _{Al}	X _{AI}	Lim _{BC}	x _{BC}	р <i>к_{н20}</i>	Z _{AI}	z _{BC}	p <i>k_{c02}</i>	n _{CO2}	pk _{org}	Lim _{org}
アルカリ長石	14.7	0.5	4.0	0.4	500.0	0.2	17.5	0.1	0.2	16.8	0.6	15.0	(5.0)
斜長石	14.6	0.5	4.0	0.4	500.0	0.2	17.2	0.1	0.2	15.9	0.6	14.7	(5.0)
曹長石	14.5	0.5	4.0	0.4	500.0	0.2	16.7	0.1	0.2	15.9	0.6	14.7	5.0
角閃石	13.3	0.7	30.0	0.4	200.0	0.3	15.9	0.3	0.3	(15.9)	(0.6)	14.4	(5.0)
輝石	12.3	0.7	500.0	0.2	200.0	0.3	17.5	0.1	0.3	15.8	0.6	14.4	(5.0)
緑レン石	14.0	0.5	500.0	0.3	200.0	0.2	17.7	0.2	0.2	(16.2)	0.6	(14.4)	(5.0)
ザクロ石	12.4	1.0	300.0	0.4	500.0	0.2	16.9	0.2	0.2	(15.8)	(0.6)	(14.7)	(50.0)
黒雲母	14.8	0.6	10.0	0.3	(500.0)	0.2	16.7	0.2	0.2	15.8	(0.5)	14.8	(50.0)
白雲母	15.2	0.5	4.0	0.4	(500.0)	0.1	17.5	0.2	0.1	16.5	(0.5)	15.3	(5.0)
Fe−緑泥石	14.8	0.7	(50.0)	(0.2)	(200.0)	(0.2)	(17.0)	(0.1)	(0.1)	16.2	(0.5)	15.0	(5.0)
Mg−緑泥石	14.3	0.7	(50.0)	(0.2)	(200.0)	(0.2)	(16.7)	(0.1)	(0.1)	15.8	(0.5)	14.5	(5.0)
Fe-バーミキュライト	15.2	0.6	4.0	0.4	500.0	0.2	17.6	0.1	(0.1)	(16.5)	(0.5)	(15.6)	(5.0)
Mg-バーミキュライト	14.8	0.6	4.0	0.4	500.0	0.2	17.2	0.1	(0.1)	(16.2)	(0.5)	(15.2)	(5.0)
燐灰石	12.8	0.7	100.0	-	300.0	0.4	15.8	-	0.2	15.8	0.6	(19.5)	(5.0)
カオリナイト	15.1	0.7	4.0	0.4	500.0	0.4	17.6	0.2	0.2	(16.5)	(0.5)	19.5	(5.0)
方解石	13.6	1.0	5000.0	0.4	1000.0	0.4	15.2	-	0.2	13.2	1.0	13.2	(5.0)

()内の値は内挿値

飽和定数(μm/l)、*Lim_{org}*:有機反応飽和定数(μm/l)、*x_i、 z_i*:経験的指数、である。珪酸塩鉱物における(3)-16)式の各係数は表(3)-3に示す通りである。今回の検討では、(3)-16)式に表(3)-3のパラメータを 入力して各鉱物の反応速度定数を設定した。

炭酸塩鉱物や硫化鉱物の反応速度式については多くの経験式が提案されているが、PHREEQCのデ ータベースで採用されている方解石および黄鉄鉱の経験的な反応速度式について以下に説明する。 方解石の反応速度については、Plummer et al.⁷により次式の反応式が提案されている。

$$r_{calcite} = \eta_{f} \left[1 - \left(\frac{IAP}{K_{calcite}} \right)^{\frac{2}{3}} \right] = \eta_{f} \left[1 - 10^{\left(\frac{2}{3} SI_{calcite} \right)} \right]$$
(3)-17)

 $\eta = k_1[H^+] + k_2[CO_{2(aq)}] + k_3[H_2O]$ (3)-17a)

$$k_1 = 10^{(0.198 - 444.0/TK)} \tag{3-17b}$$

$$k_2 = 10^{(2.84 - 2177.0/TK)}$$
(3)-17c)

$$k_3 = 10^{(-5.86 - 317.0/TK)}, TC \le 25$$
 (3)-17d)

$$k_3 = 10^{(-1.1 - 1737, 0/TK)}, TC > 25$$
 (3)-17e)

ここで、 $r_{calcite}$: 方解石の反応速度(mmol/cm²/s)、TK: 絶対温度(Kelvin)、TC: 摂氏温度($^{\circ}$)である。 また、黄鉄鉱の溶解速度は

$$r_{pyrite} = 10^{-10.19} m_{0_2}^{0.5} m_{H^+}^{-0.11}$$
(3)-18)

で与えられる⁸⁾。ここで、*m*_iは物質iのモル濃度(mol/l)である。(3)-18)式からわかるように、黄鉄鉱の 溶解速度は溶液中の酸素濃度に強く依存し、pHによる速度の変化は小さい。

(2) - 2)入力パラメータの設定

前項で述べた鉱物の溶解反応の構成式から、PHREEQCで鉱物の溶解反応を速度論的に計算するためには、反応する鉱物に関する初期表面積(A₀)、初期モル濃度(m₀)を設定する必要がある。その他に反応の際の溶媒の体積(V)も設定する必要がある。

そこで、(1)で求めた試料中の各鉱物の含有量から、上記のパラメータを算出した。各鉱物の分子 量、密度は既知であり、試料に含まれるモル数は(1)で述べた鉱物量の推定手法から求められてい るので、それぞれの鉱物の初期表面積を算出するためには、その鉱物粒子の形状および大きさが必要 である。今回の検討では、すべての鉱物について形状を球と仮定した。そのため、(3)-15)式のnは全て 2/3として計算した。また各鉱物の大きさ、ここでは結晶粒子の直径は、各試料の岩相の特徴から含ま れうる大きさを設定した。多くの試料で、珪酸塩鉱物と方解石を ϕ =0.01mm、黄鉄鉱を ϕ =0.001mm と仮定した。 (3) 水酸化鉄による重金属元素の吸着現象のシミュレーション

(2) -1)で述べたPHREEQCによる速度論的鉱物溶解反応計算により得られた結果から、[Fe^{3+1} と[OH]に基づいて水酸化鉄の沈殿量([$Fe(OH)_{3s}$])を求め、その水酸化鉄への各重金属類等元素の吸 着量($C_{sorp, m}$)を水酸化鉄mol量([$Fe(OH)_{3s}$]) -pH-元素吸着量($C_{sorp, m}$)の関係から算出した。 最終的な重金属類等元素の溶液での濃度は、初期濃度と吸着量の差分で求まる。

(3) -1) 水酸化鉄沈殿量の計算

溶媒中の水酸化鉄濃度は、以下に示す反応式、平衡定数、溶解度積に基づいて計算した。

$Fe(OH)_3 <-> Fe^{3+} + 3OH^-$	(3)-19)
溶解度積: $K_{sp} = 10^{-37.2}$	(3)-20)
平衡定数: $K = [Fe^{3+}][OH]^3 / [Fe(OH)_3]$	(3)-21)
溶解度積: $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH]^3 = 10^{-37.2}$	(3)-22)
上記の溶解度積の式より、溶媒中に溶存する[Fe ³⁺]idealは次式で表され	る。
$[Fe^{3+}]_{ideal} = 10^{\cdot 37.2} / [OH^{-}]^{3}$	(3)-23)
ここで、[<i>OH</i>]は以下の式から求めた。	
$K_{\rm w} = [H^+][OH^-] = 10^{\cdot 14}$	(3)-24)
$\log[H^+] + \log[OH^-] = -14$	(3)-25)

 $\log[OH] = -14 \cdot \log[H^{+}] = pH \cdot 14$ (3)-26)

(3)-23)式、(3)-26)式より、溶媒中の[Fe³⁺] は次式で求めることができる。

 $[Fe^{3+}]_{ideal} = 10^{-37.2}/(10^{(pH-14)})^3$

水酸化鉄の沈殿量[$Fe(OH)_{3s}$]は、PHREEQCで求められた[Fe^{3t}]_{calc}から上記の理論上の第二鉄イオンの溶存量[Fe^{3t}]_{ideal}の差分であり、次式で求められる。

 $[Fe(OH)_{3s}] = [Fe^{3+}]_{calc} - [Fe^{3+}]_{ideal}$

(3)-28)

(3)-27)

この時の第二鉄イオンの溶存量は[Fe^{3t}]_{ideal}である。またここで、[Fe^{3t}]_{calc} < [Fe^{3t}]_{ideal}となる場合は沈 殿量を0とし、溶存量は[Fe^{3t}]_{calc}とした。

(3) - 2) 重金属類等元素の水酸化鉄への吸着量と溶媒中の残溶存量の計算

重金属類等各元素の水酸化鉄への吸着現象は、これまでの実験的な研究から主に水酸化鉄の濃度と pHに支配されると考えられるので

 $C_{\text{sorp}, m} = f([Fe(OH)_{3s}], pH)$

(3)-29)

(31)

と表すことができる。ここで、*C*sorp mは系全体の水酸化鉄への金属元素mの吸着量を示す。

Asについては図(3)-6に示す実験結果⁹⁾が得られている。3価のAsはpHに関わらず水酸化鉄への吸着量は一定である。一方、5価のAsの水酸化鉄への吸着量は、pH<=8.7ではほぼ一定であるが、pH>8.7 ではpHの増大にともない減少する。図から、Asの水酸化鉄1gへの吸着量のモデル式を以下のとおりとした。

As⁺⁵の場合

$$C_{\text{sorb,As5}} = 38 \times [Fe(OH)_3] \times 103.847 \text{ pH} \le 8.7$$
 (30)

$$C_{\text{sorb},\text{As5}} = (3.2105 \times \text{pH} - 20.3155) \times [Fe(OH)_3] \times 103.847 \text{ pH} > 8.7$$

As+3の場合

$$C_{\text{sorb},\text{As3}} = 38 \times [Fe(OH)_3] \times 103.847$$



図(3)-7 溶液中の全Fe量が7.14×10⁻³molの場合のpHとSeの吸着率の関係¹⁰⁾

Seについては、溶液中の全Fe量が7.14×10⁻³molの場合のpHと吸着率の関係¹⁰⁾が実験で求められている(図(3)-7)。図より、このFe濃度の場合のSeの吸着率が

$$C_{\text{%,Se}} = -0.5382 \times \text{pH}^4 + 12.338 \times \text{pH}^3 - 100.81 \times \text{pH}^2 + 337.72 \times \text{pH} - 264.54$$
(3)-33)

となる。ここで、Seの吸着率がFe濃度の対数に比例すると仮定すると、Seの吸着率は

$$C_{\text{%},\text{Se}} = \frac{\log[\text{Fe}_{calc}]}{\log(7.14 \times 10^{-3})} \times C_{\text{%},\text{Se}}$$
(3)-34)

(32)

となる。ここで [*Fe*calc] はPHREEQCにより算出された溶液中の鉄の溶存濃度である。上式はSeの吸 着率を表すので、これを用いると溶液中のSeの水酸化鉄への吸着量は

$$C_{\rm sorb,Se} = [Se] \times C_{\%,Se} \times 10^{-2}$$

(3)-35)

と表される。

Cd、Pb、Zn、Cu、Ni、Crは溶液中では陽イオンとして存在し、これらの水酸化鉄への吸着率は図 (3)-8に示すような類似した傾向を示す¹⁰⁾。同一の金属元素/水酸化鉄濃度比では、pHの増加にともな い吸着率が上昇し、その傾向はシグモイド・ロジスティック関数で近似できるような分布を示す。そし て、金属元素/水酸化鉄濃度比が大きくなるにしたがい、吸着現象が生じるpHが大きくなるが、吸着 率が0%となるpHと100%を示すpHの差は金属元素/水酸化鉄濃度比が変化してもほぼ一定である。し たがって、吸着率が0%となるpHoを0、100%となるpH100を1と規格化すると、規格化pH(pHn= (pH-pHo)/(pH100-pHo))に対する各元素の吸着率は金属元素/水酸化鉄濃度比に関わらずほぼ同じ近 似式で表すことができる。



図(3)-8 陽イオンのpHに対する水酸化鉄への吸着率の一般的特徴

例えば、Cdについては図(3)-9に示すようなCd/水酸化鉄濃度比ごとにpHに対する吸着率の実験結果 ¹⁰⁾が報告されている。この時、Cd/水酸化鉄濃度比に対するpH₀およびpH₁₀₀-pH₀の変化は図(3)-10に示 すとおりであるので、Cdの規格化pH (pH_n cd) は

$$pH_{n,Cd} = \frac{pH - \left\{0.4775 \log \left(\frac{[Cd]}{[Fe(OH)_3]_s}\right) + 6.6003\right\}}{-0.0899 \log \left(\frac{[Cd]}{[Fe(OH)_3]_s}\right) + 2.9374}$$

(3) - 36)

と表される。









図(3)・9の全結果を規格化pH (pHn) に変換すると図(3)・11に示すような関係となる。図からCdの水酸化鉄への吸着率がpHnを変数とする一つのシグモイド・ロジスティック関数で近似できることがわかる。シグモイド・ロジスティック関数とは、個体群生態学において個体群成長のモデルとして考案された微分方程式であり、一般式は

$$y = \frac{a}{1 + e^{-k(x - x_c)}} \tag{3-37}$$

である。図(3)-11からCdの水酸化鉄への吸着率の近似式は

$$C_{96,Cd} = \frac{100.11528}{1 + e^{-12.88753(pH_{n,Cd} - 0.5133)}}$$
(3)-38)

と表されるので、吸着量は

$$C_{\text{sorb,Cd}} = [Cd] \times C_{\%,Cd} \times 10^{-2}$$
 (3)-39)

となる。



図(3)-11 水酸化鉄へのCd吸着率に関するpHnによる近似曲線モデル

Cdと同様にPb、Zn、Cu、Ni、Crの規格化pH(pHn)、吸着率の近似式を求めると、表(3)-4のとおりとなる。

それぞれの元素の溶液中の溶存量に上記の式から求められた吸着率を乗じて水酸化鉄へのそれぞれの吸着量が求められる。そして、(2)で述べたPHREEQCによる溶解反応計算で求められた各元素の溶存量から吸着量の差分が最終的な溶液中でのそれぞれの元素の溶存量となる。

各重金属類等元素の水酸化鉄への吸着量(*C*_{sorp、m})(mol)を上式から算出し、PHREEQCによる計算結 果の各重金属類等の溶存量(*C*_{calc、m})と吸着量の差を吸着作用後の各元素の溶媒での溶存量(*C*_{aq、m})とし、 次式に基づき計算した。

$$C_{\text{aq, m}} = C_{\text{calc, m}} - C_{\text{sorp, m}} = C_{\text{calc, m}} - f([Fe(OH)_{3s}], pH)(3)-40)$$

	規格化pH(pHn)	吸着率(<i>C</i> %)
Cd	$pH_{nCd} = \frac{pH - \left\{0.4775 \log \left(\frac{[Cd]}{[Fe(OH)_2]_2} \right) + 6.6003 \right\}}{-0.0899 \log \left(\frac{[Cd]}{[Fe(OH)_2]_2} \right) + 2.9374}$	$C_{\rm 96,Cd} = \frac{100.11528}{1 + e^{-12.88753(pH_{nCd} - 0.5133)}}$
Pb	$pH_{nPb} = \frac{pH - \left\{0.4623 \log \left(\frac{[Pb]}{[Fe(OH)_2]_s} \right) + 4.1095 \right\}}{0.2707 \log \left(\frac{[Pb]}{[Fe(OH)_2]_s} \right) + 4.3478}$	$C_{96,\text{Pb}} = \frac{99.81067}{1 + e^{-11.57745(\text{pH}_{n,\text{Pb}} - 0.42901)}}$
Zn	$pH_{nZn} = \frac{pH - \left\{0.2195\log\left(\frac{[Zn]}{[Fe(OH)_2]_2}\right) + 5.0686\right\}}{0.1633\log\left(\frac{[Zn]}{[Fe(OH)_2]_2}\right) + 3.8507}$	$C_{\rm 96,Zn} = \frac{100.1913}{1 + e^{-11.1742(pH_{nZn} - 0.49855)}}$
Cu	$pH_{nCu} = \frac{pH - \left\{0.4426\log\left(\left[Cu\right]/\left[Fe(OH)_{2}\right]_{2}\right) + 5.0897\right\}}{0.4116\log\left(\left[Cu\right]/\left[Fe(OH)_{2}\right]_{2}\right) + 4.49}$	$C_{96,Cu} = \frac{100.2781}{1 + e^{-11.57303(pH_{nCu} - 0.51067)}}$
Ni	$pH_{n,Ni} = \frac{pH - 5}{\log ([Ni]/[Fe(OH)_2]_{s}) + 6.301}$	$C_{96,Ni} = \frac{100.406}{1 + e^{-10.4502(pH_{n,Ni} - 0.49947)}}$
\mathbf{Cr}	$pH_{n,Cr} = \frac{pH - 3}{1.6665 \log \left(\frac{[Cr]}{[Fe(OH)_2]_3} \right) + 6.301}$	$C_{96,Cr} = \frac{98.82224}{1 + e^{-11.28661(pH_{nCr} - 0.35897)}}$

表(3)-4 各元素の規格化pHと吸着率の近似式

(4) 有害物質の溶出・吸着現象シミュレーション

仙台市周辺で採取された土壌・岩石47試料について、全岩化学組成分析結果から(1)で述べた含 有鉱物量推定手法により鉱物量を算出し、この鉱物量に基づき(2)で述べた溶出・吸着現象のシミュ レーションを行った。シミュレーション結果を溶出量試験の結果と比較することにより、手法の検証 を行うとともにシミュレーションの意義について以下に考察する。

火成岩系試料の溶出・吸着現象をシミュレーションでは、含有鉱物量推定手法でスメクタイトを算出 していないため、PHREEQCにおける溶解現象の計算ではスメクタイトの影響を考慮しないモデルを 採用した。今回対象とした47試料のうち8試料を火成岩系試料と判断し、火成岩系モデルでのシミュ レーションを行った。代表的な試料の結果を図(3)・12に示す。すべての火成岩系試料において、シミ ュレーションの初期にはpH3程度の酸性を示すが、時間の経過にともないpHが上昇する傾向が認めら れた。またSO4、Ca、Mg、H4SiO4については、時間の経過にともない増加する傾向が見られたが、 pHが10前後以上を示すとH4SiO4がほぼ一定となる傾向が認められた。その他のイオンや金属元素に ついては試料ごとに異なった変化傾向を示した。

例えば図(3)・12に示したシミュレーション結果の例では、pHが約20日経過時点の3.5程度から約60 日経過後には6.7程度まで急激の上昇している。溶出量試験時のpHは3.4であり、シミュレーションに おいてpHの急上昇がみられる前の約10~20日経過時点に相当する。溶出量試験のSO4濃度(図中のS) は1,381mg/Lであるが、シミュレーションではpHが溶出量試験とほぼ同じ10~20日経過時点のSO4濃 度は10mg/L程度であり、約600日を経過すると1,000mg/Lを越える。Na、Kは溶出量試験の溶出水で は検出できなかったが、シミュレーションにおいても非常に低い濃度を示す。また、Mg、Caは試験 結果でもシミュレーション結果でも高い濃度を示すが、試験結果のほうが1桁高い濃度を示す。また、 本試料のシミュレーション結果では、多種の金属元素等の溶出が認められた。溶出量試験でもCd (0.138mg/L)、Zn(2.76mg/L)の溶出が認められ、シミュレーションにおいてもおおむね同程度の 溶出が確認される。シミュレーションでは、時間の経過にともないCdが減少し、Seの溶出が200日経 過以降に認められる。



図(3)-12 火成岩系試料のシミュレーション結果の例

以上のように、火成岩系試料については多くの試料で時間の経過にともなって溶出水の水質が大き く変化し、有害物質の溶存濃度も変ることがシミュレーションから予測される。特に、図(3)-12に示 されたCd濃度の低下や溶出水のpH増大後のSeの溶出などは、短期的な対策が必要な有害物質と長期 的な対策が必要な有害物質があることを示している。このことから、火成岩系試料については本シミ ュレーションを用いることにより、短期的対策が効果的な有害物質と長期的対策が必要な有害物質を 推定することができる。

一般に堆積岩系試料には、スメクタイトなどの粘土鉱物が普遍的に含まれている。そこで、堆積岩 試料については鉱物量算出手法においてもスメクタイト含有量を算出しているので、PHREEQCによ る溶解反応の計算においてもスメクタイトの溶解や生成を考慮したモデルとした。火成岩系試料と判 断した8試料以外の39試料について、堆積岩系モデルでシミュレーションを行った。

堆積岩系試料のシミュレーション結果をpHの変化傾向から見ると、2,000日間でほとんど変化しな いタイプ(タイプI)、時間の経過とともにpHが6.0以上まで低下するタイプ(タイプⅡ)、およびpH が6.0未満まで低下するタイプ(タイプⅢ、図(3)-13)の3つに大別される。いずれのタイプでも、主 要成分としてSO4、Na、K、Mg、CaおよびH4SiO4の溶出が認められ、SO4、Na、Mgは時間の経過に ともない溶存濃度が上昇する。K濃度はいずれのタイプでも溶出の初期には上昇するが、数10日経過 後から減少しはじめ、タイプ I および II では数100日から1,000日経過後に10⁻⁴mg/L未満の濃度となる。 タイプII では数10日から200日程度の間は減少するが、その後濃度は上昇に転じる。タイプ I のCa濃 度は溶出開始時から数10mg/Lでほぼ一定の値を示すが、タイプ II およびIII では数10mg/Lから数 100mg/Lまで単調に増加する。H4SiO4濃度はタイプ I と II では2,000日間ほぼ増加傾向を示すが、タ イプIII では100から数100日経過後以降で増加から減少に転じ、その変化点はK濃度の再上昇と一致す る。Al濃度はタイプIIIにおいて、約100日経過以降に10⁻⁴mg/Lを越え、急激な上昇を示す。Feの溶存 はいずれのタイプでも認められず、今回の計算結果では全て水酸化鉄として沈殿したと推定される。 また、いずれの試料のシミュレーションでも溶出量試験の結果よりもCa濃度が高く、pHも高い値を 示すことが多い。これは、含有鉱物量の算出において、X線回折試験では検出されていない方解石が 算出されていることが原因と考えられる。



図(3)-13 堆積岩系試料のシミュレーション結果の例

一方、金属元素の溶出に関するシミュレーション結果は試料によって異なる傾向を示し、溶出元素の種類は各試料に含まれるそれぞれの元素含有量に依存する。各金属元素の溶存濃度は時間の経過ともにおおむね単調に増加するが、いずれのpHの変化傾向においても数100日経過後にはZn以外の元素の濃度はほぼ一定値を示す(図(3)-13)か、低下傾向を示すようになる。また、いずれの試料のシミュレーションでも、Asの溶出が確認されなかった。これは、上述のようにFeが水酸化鉄として沈殿したため、Asもこれに吸着されていると推定される。

図(3)-13に示した試料の溶出量試験では、Cdが0.00686g/L、Znが1.1mg/Lの濃度で検出され、As、 Pbは検出されなかった。Asはシミュレーションでも溶存が確認されなかったが、Pbは1mg/L程度の濃 度での溶出が計算された。また、2,000日後のCd、Znの計算値はそれぞれ約0.04mg/L、100mg/Lであ り、試験結果より1~2桁程度大きい。このように、金属元素等の溶出に関するシミュレーションでの 溶出元素の種類はおおむね溶出量試験と同じ傾向を示すが、濃度については1~2桁程度高い濃度を算 出することがある。

次に、全47試料のシミュレーションにおける2,000日経過後の計算結果と公定法溶出量試験結果を 図(3)-14に比較する。溶出水のpHについてみると、溶出量試験とシミュレーション結果で絶対値は一 致していないが、両者のpHが概ね正の相関関係にあることがわかる。火成岩系試料と堆積岩系試料で やや異なった傾向を示し、火成岩系試料では試験値に対して計算結果のpHがかなり大きな値を示すが、 堆積岩系試料では計算結果が若干高い値を示している。また、SO4濃度は溶出量試験の結果とシミュ レーションによる2,000日後の計算結果が良い相関を示しているが、試験結果に比べて計算結果が高い 値を示す。また、Pb、Zn等の有害元素についてもシミュレーションによる2,000日後の計算結果は溶 出量試験の結果とおおむね正の相関を示しているが、計算結果は試験結果より1~2桁高い値を示す。

以上のことから、火成岩系試料、堆積岩系試料の両者において、今回開発したシミュレーション手 法により、蛍光X線分析等で得られた土壌や岩石試料の化学組成から公定法の溶出量試験などのバッ チ式溶出試験における長期的な溶出水の水質変化を予測できることがわかった。多くの試料の溶出量 試験のシミュレーションで、時間の経過とともに水質が変化することが認められた。このことは、公 定法の溶出量試験のようなバッチ式溶出試験は任意の経過時間における水質を表しており、長期的な



図(3)-14 シミュレーション結果(2、000日後)と溶出量試験結果の比較

水質予測には適していない事を示唆している。今回のシミュレーション手法では長期の水質変化が再

現されており、時間の経過にともなう元素の溶存濃度の減少や増加を推定することができる。このような予測値を利用することにより、短期的に対策が必要な元素と長期的な対策が必要な元素を把握することができることから、本シミュレーション手法は有害元素の溶出対策方法の立案に有用であると考えられる。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

蛍光X線分析結果から土壌や岩石中の鉱物の含有量を地球科学分野で用いられる手法を応用する ことにより、有害元素を含む鉱物を含めて推定できることを示した。この手法により推定した鉱物 量から、PHREEQC上で鉱物-水溶液間の平衡則と鉱物溶解の速度則を用いて溶解現象を計算でき る。その計算結果をもとに、水酸化鉄への元素の吸着量の実験式を用いて吸着される有害元素量を 求め、有害元素の溶出の長期的な傾向を推定できることがわかった。

(2) 環境政策への貢献

改正土壌汚染対策法の対象となった自然起源の土壌汚染問題について、長期的なリスク評価や対策 の必要性および期間の検討に貢献する成果と考えられるため、学会等を通じて成果の公報・普及に 努める。

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)>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

1) 太田岳洋、丸茂克美、熱田真一:一般社団法人日本応用地質学会平成23年度研究発表会(2011) 「熱力学シミュレーションから見た溶出量試験」

(3) 出願特許

1) 太田岳洋、丸茂克美、熱田真一:鉄道総合技術研究所;「重金属元素等の水系への溶出量推定 方法及びそのための鉱物量推定方法」、特願2011-154333、平成23年7月12日

2) 太田岳洋、丸茂克美、熱田真一:鉄道総合技術研究所;「重金属元素等の水系への溶出量推定 方法」、特願2011-154334、平成23年7月12日 (4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(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) 丸茂克美:自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ,地学雑誌, Vol. 116, pp.877-891, 2007
- 仙台市:記者発表資料,自然的原因により重金属が環境基準を超える建設発生土の対応について, http://www.city. sendai.jp/soumu/kouhou/ houdou/07,2008年4月14日,2007
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J : User's Guide to PHREEQC (version 2) A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312p., 1999
- 4) 都城秋穂・久城育夫:付録7 C.I.P.W.ノルムの計算,岩石学Ⅱ 岩石の性質と分類,共立全書,
 pp. 162-170, 1975(原著: W. Cross, J.P. Iddings, L.V. Pirsson and H.S. Washington,

J. Geol., 10, 555-590, 1902)

- 5) 五十嵐俊雄:粘土質試料のノルム計算(N88 BASICプログラム), 地質ニュース, No.353, pp. 37-45, 1984
- 6) Sverdrup, H.U. and Warfvinge, P.: Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, In A.F. White and S.L. Brantley (eds), *Chemical weathering rates of silicate minerals. Rev. Mineral.* vol. 31, pp. 485-541, 1995
- 7) Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. and Parkhurst, D.L. : The kinetic of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 C and 0.0 to 1.0 atm CO₂, *American Journal of Science*, vol. 278, pp.179-216, 1978
- 8) Williamson, M.A. and Rimstidt, J.D.: The kinetics and electrochemical rate determining step of aqueous pyrite oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.58, pp. 5443-5454, 1994
- Goldberg, S. : Competitive Adsorption of Arserate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals, Soil Sci. Am. J., vol.66, pp. 413-421, 2002
- Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. : Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons, 393 p., 1990
(4) 汚染土壌分析の基盤整備のための標準試料作成に関する研究

財団法人東京都環境整備公社 東京都環境科学研究所 分析研究科 吉川光英・山崎正夫

平成21(開始年度)~23年度累計予算額:6,908千円

(うち、平成23年度予算額:2,395千円)

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】土壌汚染対策法に基づいて、東京都に届出のあった足立区の事業所跡地や文京区の病院跡地等で鉛や水銀、カドミウムなど第二種特定有害物質が指定基準値を超えることが確認された汚染サイトにて採取した実汚染土壌を、目開き2mmと0.5mmのふるいをかけ均一な粒径別汚染土壌標準試料を作成した。作成した標準試料は、公定法分析(平成15年環境省告示第18号および19号)により溶出量、1M塩酸含有量(以下、含有量という)および低質調査法による全含有量の値付けを行った。その結果、鉛含有量値で基準値の約3倍を超える鉛汚染土壌標準試料、基準値の約4倍を超える鉛汚染土壌標準試料および鉛の含有量値で基準値の約100倍、砒素の含有量値で約70倍の両汚染物質を含む鉛・砒素汚染土壌標準試料などをそれぞれ数kg~数+kg作成することができた。また、公定法の前処理方法に規定される風乾工程の有無や長期保管後の溶出量測定を行い、これらが分析値に与える影響について検討した結果、風乾の有無で溶出量に顕著な差は認められなかった。

さらに、2年間室温密閉容器保管した水銀汚染土壌標準試料について溶出量を測定したと ころ、採取時の濃度に変化はなく、全含有量にも変化がなかったことから、本保管方法で問 題はないことが分かった。

[キーワード]汚染土壌、標準試料、蛍光X線分析法、水銀、鉛、カドミウム

1. はじめに

土壌汚染対策法における公定法分析では、湿式化学分析法が用いられているが、分析時間やコスト を要するため、簡便で迅速な分析法の導入が期待されている。蛍光X線分析法は砒素、鉛、カドミウ ム、水銀の現場調査用分析法として有望視されているが、この方法で高精度な定量分析を行うにはマ トリクスの複雑な土壌に対応した標準試料の整備が不可欠である。分析化学会等で市販されている汚 染土壌標準物質は、火山灰や森林土に汚染物質を含む試薬を添加したもの(添加標準試料)で、有害 物質の実際の存在形態を考慮していない。また、土壌の粒径も土壌汚染調査で使用される2mmアンダ ーの粒子よりも遥かに微粒子である。2mmアンダーの粒子を対象にした実際の汚染土壌には、様々な 形態・粒子径の汚染物質が不均一に含まれ、マトリクスが添加標準試料とは異なるため、添加標準試 料を用いて検量線を作成しても、汚染土壌を高精度に定量分析することは困難でありX線分析用標準 試料には適さない。

公定法の試験方法に基づいた溶出量の増減には、風乾や長期エージングによる酸化影響の可能性が 指摘されている¹⁾ことから、精度管理上の課題として検討する必要がある。

2. 研究開発目的

上記1.で示した背景から本研究で開発を目指す蛍光X線分析法の分析精度の維持を図るため、鉛、 カドミウム、水銀、砒素、ふっ素、セレン等の第二種特定有害物質を含む人為由来汚染の実土壌を用 いて汚染土壌標準試料を作成する。また、風乾操作の有無や長期保管がそれらの試料の濃度分析値に 与える影響を調べることを目的とする。

3. 研究開発方法

病院や事業所跡地等の汚染サイトから採取した実汚染土壌について目開き2mmと0.5mmのふるい をかけ2種類の粒径別汚染土壤標準試料を作成し、公定法分析による値付けを行った。また、公定法 の前処理方法に規定される風乾工程の有無や長期保管後の溶出量測定を行い、これらが濃度分析値に 与える影響について検討を行った。

(1) 汚染土壤標準試料作成

1) 水銀·H21·高濃度·2mm および 0.5mm、水銀·H21 低濃度·2mm および 0.5mm

土壌調査において総水銀の溶出量および含有量分析値が指定基準値を超えると確認された文京区内 病院跡地にて、土壌採取を行った。当病院は大正 6 年から平成 13 年まで開院されており、現況は建 物の一部のみが残存していた。土壌採取する汚染サイトは同跡地内で高濃度が検出された区画(深度 は約 0.0~0.5m: 図(4)-1)と低濃度が検出された区画(深度は約 1~2m: 図(4)-2)の2箇所とした。



図(4)-1 高濃度の水銀汚染土壌区画



図(4)-2 低濃度の水銀汚染土壌区画

土壌採取は、オンサイトで蛍光X線分析およびストリッピング・ボルタンメトリー分析(図(4)-3) を併行して進めた。 蛍光X線による簡易分析は、採取した汚染土壌をその場で ジッパー付ポリ袋に入れ測定を行った(図(4)-4)。高濃度区画で 84~113mg/kg、低濃度区画で 26~ 67mg/kg であった。



図(4)-3 ストリッヒ°ング・ホブルタンメトリー分析



図(4)-4 蛍光エックス線分析



採取した汚染土壌は、角型トスロン密閉容器(10L) に充填し、研究所にて中小礫、木片等を除き、土塊、 団粒を粗砕した後、ふるいかけ(図(4)-5)を行い、 さらに容器内でよく振り混ぜ均一化した。ふるい は、ナイロン製を使用し、目開き5mmで処理後、 2mm および0.5mmを通過させ調製を行った。

図(4)-5 目開き 2mm のふるい作業

2) 鉛-H21-2mm および 0.5mm

都内大田区の建設現場にて採取を行った。採取および標準試料作成は、1)と同様の方法で行った。

3) 鉛-H23-A-2mm および 0.5mm、鉛-H23-B-2mm および 0.5mm

土壌汚染対策法に基づいて東京都に届出のあった事業所の管理地で、鉛含有量分析値が指定基準値 を超えることが確認された足立区の工場跡地にて、土壌採取を行った。当地の利用履歴は、昭和 12 年~38年に製紙工場、昭和 41年~平成 23年に車両整備工場として利用されており、サンプリング時、 建屋はすべて撤去された状況であった。土壌を採取する汚染区画は同跡地内で高濃度の鉛が検出され た区画 A (深度は表層部 0.0~0.5m)と区画 B (深度は表層部 0.0~0.5m)の 2 箇所とした。採取お よび標準試料作成は、1)と同様の方法で行った。

4) 鉛・砒素-H23-2mm および 0.5mm

提供者との守秘義務契約により土壌に関する情報は非公開とした。採取および標準試料作成は、1) と同様の方法で行った。

(2) 公定法分析

溶出量および含有量の前処理は、平成15年環境省告示第18号および19号に準拠した。全含有量

は平成 13 年に改訂された底質調査法に基づき「湿式分解法」に従い分解操作を行った。これらの操 作により得られた検液を ICP-MS および AAS 法で測定を行った。

(3) 風乾工程、長期保管の溶出量への影響

鉛汚染土壌標準試料と高濃度水銀汚染土壌標準試料について公定法に基づいた風乾操作の有無や長 期保管後の溶出量測定を実施し、溶出量に与えるこれらの影響を調べた。

4. 結果及び考察

(1)汚染土壌標準試料の溶出量、含有量、全含有量1)水銀·H21・高濃度・2mmおよび水銀·H21低濃度・2mm

水銀汚染土壤標準試料(高濃度、低濃度)の溶出量・含有量・全含有量の測定結果を表(4)-1に示した。

高濃度区面	溶出量	溶出量 含有量	
同辰戊区四	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/kg)
n1	0.00012	42.33	114.21
n2	0.00009	47.67	100.68
n3	0.00013	46.24	107.14
n4	0.00008	-	-
n5	0.00012	-	-
平均值	0.0001	45	107
標準偏差	0.00002	2.76	6.77
変動(%)	19%	6%	6%

表(4)-1 水銀汚染土壌試料の溶出量、含有量および全含有量

在渔田区国	溶出量	含有量	全含有量
心辰反区回	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/kg)
n1	0.00013	35.97	48.22
n2	0.00013	36.52	52.23
n3	0.00013	38.22	54.06
平均值	0.0001	36.9	51.5
標準偏差	0.00000	1.17	2.98
変動(%)	2%	3%	6%

高濃度区画土壌の溶出量についてはn=3で2回測定を行った変動係数(CV値)は147%および153%と 非常にばらつきが大きかったため、n=5で再測定した結果を記載した。低濃度区画土壌では変動係数 が極めて小さく、水銀が土壌粒子に均一に含有されていることが推定され、これら2種の土壌では水銀 の含有形態が異なることが示唆された。また高濃度区画土壌と低濃度区画土壌の水銀含有量と水銀全 含有量を比べると、高濃度区画土壌の水銀全含有量は水銀含有量の倍近い値であるのに対し、低濃度 区画土壌の水銀全含有量は水銀含有量の1.5倍以下である。従って低濃度区画土壌には1M塩酸で溶出 する水銀の割合が高濃度区画に比べて多いことがわかる。

蛍光X線透視分析装置を用いて撮影した高濃度区画土壌と低濃度区画土壌のX線透視像を図(4)-6 と(4)-7に示す。これらは2mm以下の土壌粒子から構成されており、辰砂(水銀硫化物)の存在を示唆 するX線透過率の小さな粒子は確認できない。従って水銀は粘土鉱物の表面に均一に吸着されている 可能性がある。こうした結果は土壌中の水銀が1M塩酸で溶出し易い形態で存在している事実と整合す る。



図(4)-6 高濃度区画の水銀 図(4)-7 低濃度区画の水銀 汚 染土壌のX線透視像

汚染土壌のX線透視像

図(4)-8 鉛汚染土壌のX線 透視像

2) 鉛-H21-2mm

・鉛汚染土壌標準試料の溶出量・含有量・全含有量の測定結果を表(4)-2に示した。本試料について は、他元素の測定値を参考として示した。

表(4)-2 鉛汚染土壌標準試料の鉛溶出量、鉛含有量および全含有量

【測定条件】 溶出量・含有量:ICP-MS(ハイマトリックスノンガスモード) 全含有量:ICP-MS(ハイマトリックス・ノンガス、Heモード)

		Pb	AI	Cr	Mn	Со	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd
	n1	16	375	-	4	-	-	43	37	2	-	-
	n2	12	288	-	4	-	-	34	28	1	-	-
溶出量(µ g/L)	n3	12	210	-	4	-	-	34	27	2	-	-
	平均值	14	291	-	4	-	-	37	31	2	-	-
	標準偏差	2.5	82.7	-	0.4	-	-	5.5	5.5	0.2	-	-
	変動(%)	18%	28%	-	12%	-	-	15%	18%	12%	-	-
	n1	2287.0	220	351	510	38	20	5834	2524	8	-	9
	n2	1569.0	215	353	501	38	42	4850	2478	7	-	9
今 七号(n3	2822.5	231	343	550	40	26	7338	2874	8	-	9
百有里(mg/kg)	平均值	2226	222	349	520	39	29	6007	2625	8	-	9
	標準偏差	629.0	8.2	5.2	25.8	0.9	11.0	1253.0	216.2	0.6	-	0.3
	変動(%)	28%	4%	1%	5%	2%	37%	21%	8%	7%	-	4%
	n1	3189.5	40205	79	913	79071	21	85	10682	4504	8	-
全含有量(mg/kg)	n2	2029.5	29790	56	644	56674	15	41	4655	3166	7	-
	n3	3329.5	32078	74	756	65526	17	70	5279	4093	9	-
	平均值	2849	34024	69	771	67090	18	66	6872	3921	8	-
	標準偏差	713.6	5473.5	12.3	135.2	11280.2	2.9	22.2	3313.8	685.2	1.3	-
	変動(%)	25%	16%	18%	18%	17%	17%	34%	48%	17%	17%	-

鉛汚染土壤標準試料の鉛は含有量や全含有量のばらつきが大きく、鉛が不均一に入っていることを 示唆している。また含有量が1,500mg/kgに達しているにも関わらず、溶出量が0.016mg/L 以下なの で、鉛は溶出し難い形態で存在していることになる。さらに全含有量は含有量の1.4倍以下なので、鉛 は1M塩酸で溶出し易い形態で存在していることが判明した。図(4)-8はこの鉛汚染土壌標準試料のX 線透視像である。X線透視像には透過率の小さな2mm大の鉛粒子が確認できる。このX線透過率の低 い粒子にコリメータでX線を絞って照射した結果、鉛の特性X線が検出された。従って、この標準試 料にはX線透過率が低い2mm大の粒子に鉛が多く含まれていることが判明した。鉛粒子が2mm大に 大きい場合、鉛粒子が多く含まれるか、少なく含まれるかによって土壌中の鉛量は変化するため、均 ーな標準試料を作成することは難しい。実際、表(4)-2の鉛含有量や全含有量には25~28%の変動があ る。

2mm以下の粒子径の土壌を対象にして溶出量試験や含有量試験を行った場合、2mm大の粒子に鉛が含まれていると、分析値に大きな変動が生じることが判明した。蛍光X線分析法を簡易分析法として評価する場合、こうした試料のばらつきも考慮する必要がある。

3)その他の汚染土壌標準試料

その他、作成した汚染土壤標準試料について公定法分析を行った結果を表(4)3~15に示す。

表(4)-3 水銀-H21高濃度-0.5mmの水銀溶出量、水銀含有量、水銀全含有量

項目	ふるい目開き 0.5mm	指定基準値
水銀及びその化合物 溶出量 (mg/L)	< 0.0005	0.0005
水銀及びその化合物 含有量(mg/kg)	22	15
総水銀 全含有量 (mg/kg)	120	-

表(4)-4 水銀-H21低濃度-0.5mmの水銀溶出量、水銀含有量、水銀全含有量

項目	ふるい目開き 0.5mm	指定基準値
水銀及びその化合物 溶出量 (mg/L)	0.0006	0.0005
水銀及びその化合物 含有量 (mg/kg)	22	15
総水銀 全含有量 (mg/kg)	82	-

表(4)-5 鉛-H21-0.5mmの鉛溶出量、鉛含有量、鉛全含有量

項目	ふるい目開き 0.5mm	指定基準値
鉛及びその化合物 溶出量 (mg/L)	0.007	0.01
鉛及びその化合物 含有量 (mg/kg)	2300	150
鉛及びその化合物 全含有量 (mg/kg)	2400	-

	土壤溶出	量(mg/L)		
項目	ふるい目	開き(mm)	土壤溶出量基準 (mg/L)	
	2	0.5	(iiig/12)	
カドミウム及びその化合物	< 0.001	< 0.001	0.01	
六価クロム化合物	< 0.005	< 0.005	0.05	
シアン化合物	< 0.1	< 0.1	検出されないこと	
水銀及びその化合物	< 0.0005	< 0.0005	0.0005	
セレン及びその化合物	< 0.001	< 0.001	0.01	
鉛及びその化合物	< 0.001	< 0.001	0.01	
砒素及びその化合物	0.005	0.006	0.01	
ふっ素及びその化合物	0.26	0.27	0.8	
ほう素及びその化合物	0.1	< 0.1	1.0	

表(4)・6 鉛・H23・A・2mmおよび0.5mmの第二種特定有害物質溶出量

表(4)-7 鉛-H23-A-2mmおよび0.5mmの第二種特定有害物質含有量

	土壤含有量	昰(mg/kg)		
項目	ふるい目開き(mm)		土壤含有量基準 (mg/kg)	
	2	0.5	(1119, 119)	
カドミウム及びその化合物	<1.0	<1.0	150	
六価クロム化合物	<10	<10	250	
シアン化合物	<5	<5	50	
水銀及びその化合物	<1.0	<1.0	15	
セレン及びその化合物	<1.0	<1.0	150	
鉛及びその化合物	490	510	150	
砒素及びその化合物	<10	<10	150	
ふっ素及びその化合物	<100	<100	4,000	
ほう素及びその化合物	<50	<50	4,000	

*太字は指定基準値超過

表(4)-8 鉛-H23-A-2mmおよび0.5mmの鉛全含有量

項目	土壤全含有量(mg/kg)		
	ふるい目開き(mm)		
	2	0.5	
鉛	1300	610	

	土壤溶出	量(mg/L)		
項目	ふるい目	開き(mm)	土壤溶出量基準 (mg/L)	
	2	0.5	(1119/12)	
カドミウム及びその化合物	< 0.001	< 0.001	0.01	
六価クロム化合物	< 0.005	< 0.005	0.05	
シアン化合物	< 0.1	< 0.1	検出されないこと	
水銀及びその化合物	< 0.0005	< 0.0005	0.0005	
セレン及びその化合物	0.001	< 0.001	0.01	
鉛及びその化合物	0.008	0.003	0.01	
砒素及びその化合物	0.006	0.005	0.01	
ふっ素及びその化合物	0.14	0.14	0.8	
ほう素及びその化合物	0.1	< 0.1	1.0	

表(4)-9 鉛-H23-B-2mmおよび0.5mmの第二種特定有害物質溶出量

表(4)-10 鉛-H23-B-2mmおよび0.5mmの第二種特定有害物質含有量

	土壤含有	量(mg/kg)	土壤含有量基準
項目	ふるい目	開き(mm)	
	2	0.5	(iiig/ikg/
カドミウム及びその化合物	<1.0	<1.0	150
六価クロム化合物	<10	<10	250
シアン化合物	<5	<5	50
水銀及びその化合物	<1.0	<1.0	15
セレン及びその化合物	<1.0	<1.0	150
鉛及びその化合物	650	660	150
砒素及びその化合物	<10	<10	150
ふっ素及びその化合物	<100	<100	4,000
ほう素及びその化合物	<50	<50	4,000

*太字は指定基準値超過

表(4)-11 鉛-H23-B-2mmおよび0.5mmの鉛全含有量

	土壤全含有量(mg/kg)			
項目	ふるい目開き(mm)			
	2	0.5		
鉛	1300	930		

	土壤溶出量(mg/L)		土壤溶出量基準 (mg/L)
項目	項 目 ふるい目開き(mm)		
	2	0.5	(iiig/12)
カドミウム及びその化合物	0.001	0.002	0.01
六価クロム化合物	< 0.005	< 0.005	0.05
シアン化合物	< 0.1	< 0.1	検出されないこと
水銀及びその化合物	0.0015	0.0011	0.0005
セレン及びその化合物	0.61	0.67	0.01
鉛及びその化合物	0.005	0.007	0.01
砒素及びその化合物	9	9	0.01
ふっ素及びその化合物	1.9	2.1	0.8
ほう素及びその化合物	< 0.1	< 0.1	1.0

表(4)-12 鉛・砒素-H23-2mmおよび0.5mmの第二種特定有害物質溶出量

*太字は指定基準値超過

表(4)-13 鉛・砒素-H23-2mmおよび0.5mmの第二種特定有害物質含有量

	土壤含有量(mg/kg)		土壤含有量基準 (mg/kg)
項 目 ふるい目開き(mm)		開き(mm)	
	2	0.5	(
カドミウム及びその化合物	100	140	150
六価クロム化合物	<10	<10	250
シアン化合物	<5	<5	50
水銀及びその化合物	3.1	7.9	15
セレン及びその化合物	25	46	150
鉛及びその化合物	11000	15000	150
砒素及びその化合物	8200	11000	150
ふっ素及びその化合物	120	700	4,000
ほう素及びその化合物	<50	<50	4,000

*太字は指定基準値超過

項目	土壤全含有量(mg/kg)		
	ふるい目開き(mm)		
	2	0.5	
鉛	15000	23000	
砒素	8600	12000	

表(4)-14 鉛・砒素-H23-2mmおよび0.5mmの鉛、砒素全含有量

鉛含有量値で基準値の約3倍を超える鉛汚染土壤標準試料を2種(鉛・H23・Aの2mmと0.5mm)、基準 値の約4倍を超える鉛汚染土壤標準試料を2種(鉛・H23・Bの2mmと0.5mm)、および鉛の含有量値で基 準値の約100倍、砒素の含有量値で約70倍の両汚染物質を含む鉛・砒素汚染土壤標準試料を2種(鉛・ 砒素・H23の2mmと0.5mm)作成した。また、鉛・砒素・H23は、水銀、セレン、砒素、ふっ素の4物質 で溶出量基準を超過する試料であることがわかった(表(4)・12)。

作成した汚染土壌標準試料の数量を表(4)-15に示した。

表(4)-15 作成した汚染土壌標準試料の数量

	汚染土壤標準試料	数量(kg)
1	水銀-H21 高濃度-2mm	5.9
2	水銀-H21 高濃度-0.5mm	2.3
3	水銀-H21 低濃度-2mm	16.2
4	水銀-H21 低濃度-0.5mm	3
5	鉛-H21-2mm	24
6	鉛-H21-0.5mm	15.6
7	鉛-H23-A-2mm	11
8	鉛-H23-A-0.5mm	4.8
9	鉛-H23-B-2mm	5.4
10	鉛-H23-B-0.5mm	2.7
11	鉛・砒素-H23-2mm	5.3
12	鉛・砒素-H23-0.5mm	4.2

表(4)-16 風乾の有無による溶出量の変化

溶出量(mg/L)	鉛-H21-2mm	水銀−H21高濃度−2mm
風乾あり	0.007	<0.0005
風乾なし	0.011	0.0005

(2) 風乾工程の溶出量への影響

鉛・H21・2mmを用いて、公定法(平成15年環境省告示第18号)に従い、採取した土壌を風乾し作成 した検液と風乾せず作成した検液の鉛濃度を比較した結果を表(4) - 16に示した。風乾をしなかった土 壌の鉛溶出量0.011mg/Lに対し、風乾した土壌では0.007mg/Lであった。このとき用いた土壌の含水 率は、20%である。また、水銀・H21高濃度・2mmについて上記鉛同様の比較を行った。風乾した土壌 の水銀溶出量<0.0005 mg/Lに対し、風乾なしでは0.0005 mg/Lであった。このとき用いた土壌の含水 率は、58%である。実汚染土壌で溶出量が指定基準値を大きく超過する試料が入手できなかったため、 指定基準値をわずかに超える汚染土壌での測定に限定されたが、風乾後の値がやや低いものの、風乾 の有無で溶出量に顕著な差は認められなかった。鉛溶出量の増減には、深い土層で還元雰囲気下にあ る硫黄が、風乾操作により酸化されて硫酸となることで硫酸鉛が生成される、または、鉛が不動体化 することが影響すると考えられるが、今回の土壌は、表層~数mという浅い部分からの採取であった ため、このような作用が起こらなかったと思われる。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

水銀-H21試料については、蛍光X線透視分析装置による透視像解析から辰砂(水銀硫化物)粒子と して存在することが確認できず、また公定法含有量試験の1M塩酸処理で溶出しやすいことから、水銀 は土壌中の粘土鉱物の表面に均一に吸着されている可能性が示唆された。水銀が粘土鉱物表面に吸着 している場合、土壌中の水銀量は均一となるので再現性の高い標準試料となるはずであり、含有量試 験での分析値の再現性は良好であった。

鉛・砒素-H23試料における鉛含有量値では、ふるい目2mmの11000mg/kgに対し、ふるい目0.5mm では15000 mg/kgを示し、約1.4倍の濃度がある。また、砒素含有量値でもふるい目2mmの8200 mg/kg に対し、ふるい目0.5mmでは11000 mg/kgを示し、約1.3倍の濃度がある。このように実汚染土壌では 汚染物質が粒径ごとに濃度に偏りがあるため、ふるい目の大きさを変えることで複数濃度の標準試料 作成が可能になる利点がある。

(2)環境政策への貢献

地方自治体の土壤環境対策部署や環境計量証明事業所、地質調査企業などを対象に、汚染土壤標準 試料の提供を可能にした。特に今回は、鉛および砒素について、これまでの標準試料として入手し得 なかった高濃度試料が作成できたことは、この濃度領域での高い分析精度を確保できることが期待さ れる。また、粒径を2種(ふるい目2mmおよび0.5mm)で作成しており、利用の拡大が期待できる。

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

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)特に記載すべき事項はない

(3) 出願特許特に記載すべき事項はない

- (4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの) 特に記載すべき事項はない
- (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
 - 佐々木裕子 東京都における土壌中の重金属やVOC等の簡易迅速分析技術の選定と活用、水環 境学会誌、31, 8, 415-418(2008)

Development of Quick and Low-cost Chemical Analytical Method for Toxic Metals in Contaminated Soil

Principal Investigator: Katsumi MARUMO Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Central 7, Higashi 1-1-1,Tsukuba,Ibaraki,305-8567, Japan Tel:+81-298-2383, Fax:+81-298-3638, E-mail:k.marumo@aist.go.jp Cooperated by Railway Technical Research Institute and Tokyo Metropolitan Research Institute

[Abstract]

Key Words: Contaminated soils, X-ray transmission image, X-ray fluorescence spectrometer, Leaching test, Soil Contamination Countermeasures Act

Transmission X-ray fluorescence spectrometer (TXRF) was used for screening zinc, cadmium and lead concentrations of 935 soil samples at contaminated site caused by dust falls from the factory in Kanto area. The dust materials, with <1mm diameter and containing zinc, cadmium and lead, contaminated soil over 500m away from the factory. For evaluating toxic metal leachabilities from the TXRF data of contaminated soils, we obtained a total of 15 leaching test data. Combination of TXRF screening measurement and leaching test data enable us to lighten the cost of contaminated site survey up to 1/10 of the survey based on the only official method.

We analyzed contaminated soil from Osaka area using the TXRF. The lead in the contaminated soil with high lead leachability contains lead, copper and zinc occur as the absorbed phase on manganese minerals. Meanwhile, the lead in the contaminated soil with low lead leachability contains high density materials as lead sulfide and lead carbonate. TXRF study of arsenic contaminated site in Hiroshima suggests that the arsenic in the contaminated soil with high arsenic leachability occurs as arsenic sulfide, meanwhile, the arsenic in the contaminated soil with low arsenic leachability occurs as secondary iron minerals.

To verify the dissolution-sorption models of natural soil, we contrasted the calculation results of the model for the natural soil samples with the results of official leaching test method. As results of the examinations, it is considered that the dissolution-sorption model can predict the long term change of the water quality on the batch leaching tests. Because we can estimate the dissolution behavior of toxic substances from soil, the simulation model is available to plan the countermeasure against toxic substances from natural soil. We have prepared the standard samples of contaminated soils that can be used for the validation of analytical accuracy of contaminated soil by a rapid and low-cost X-ray fluorescence

spectrometer, and the evaluation of elution of hazardous metals from contaminated soils by the simulation program of "elution". On-site contaminated soils have been collected from the several sites in Tokyo where the hazardous metals levels in the soil exceed the upper limits (in terms of both elution volume and content) set by the law of prevention of soil contamination. Then we have generated the homogeneous particles of diameter of less than 2 or 0.5mm from those soils, and estimated the density of those by the elution test and examination of the content of contaminants according to the official method (notified by the notification laws of Nos. 18 and 19 made by the Ministry of the Environment).

S2-08 第二種特定有害物質汚染土壌の迅速で低コストな分析法の開発に関する研究



Pb 全含有量 (10⁴ mg/kg)

工場跡地には鉛溶出量も含有量も高いマンガン・鉄化合物を含む土壌と、鉛含 有量は高いが溶出量は低い金属鉛を含む土壌がある、これらの土壌に含まれ る鉛含有物質の溶出・吸着特性を支配する要因を蛍光X線透視分析装置で解 明する.

