

鉄鋼スラグを中心とした低コスト再生資材による
土壌・地質中の自然由来重金属類不溶化技術の開発

Development of immobilization technology for naturally occurring heavy metals
in geological media based on low-cost recycled materials including steel slag

代表研究者 産業技術総合研究所 地質調査総合センター
地圏資源環境研究部門 主任研究員 斎藤 健志

1. はじめに

As（ヒ素）、Pb（鉛）、Cd（カドミウム）などの重金属類は、自然的または人為的な原因により、土壌・地下水汚染等の環境汚染問題に発展化することがある。これらの重金属類による環境汚染の歴史は古く、例えば、四大鉱害のうち特に有名なものに、足尾銅山鉱毒事件がある。この事件は、栃木県および群馬県の渡良瀬川流域で発生したものであり、Cu（銅）、As、Pb、Cdなどが検出されている。その後も、重金属類による環境汚染問題は続き、例えば、四大公害においても、イタイイタイ病、水俣病ならびに新潟水俣病が発生して、極めて大きな社会問題となった。具体的には、前者は、岐阜県の神岡鉱山下流にある富山県の神通川流域にてCdが原因として、また、後者は、熊本県の水俣湾および新潟県の阿賀野川流域にて水銀（Hg）（より具体的には、有機水銀）が原因として、それぞれ発生している。1971年には、「農用地の土壌の汚染防止等に関する法律」が施行され、As、Cd、Cuに関わる規定がなされている。現在でも、これらの重金属類のほか、揮発性有機化合物（例、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン）、農薬等（例、シマジン、チオベンカルブ、チウラム）、また、ダイオキシン類や放射性物質ほか、最近では、有機フッ素化合物（PFAS）が取り沙汰されるなど、種々の環境汚染物質が存在している。

2003年に施行された「土壌汚染対策法」に基づくと、特に重金属類の件数が多い状況が続いている（環境省 水・大気環境局、2024a）。これは、ある程度、土壌汚染の現状を示したものであると考えられるが、その一方で、地下水汚染については、1989年に改正された「水質汚濁防止法（1971年施行）」による調査（監視）がある。それに基づくと、As、F（フッ素）、Pbなどの件数が相対的にも高い傾向にある（環境省 水・大気環境局、2024b）。したがって、環境汚染物質として、土壌・地下水中などにおける重金属類の詳細なモニタリングだけではなく、その効果的・効率的な浄化等対策が重要となり、今後も引き続き、対策手法の高度化が強く求められる。

主に、土壌・地下水汚染分野における重金属類の対策技術として、「汚染土壌・地下水を原位置で浄化・処理する方法」、「汚染地下水を揚水する方法」、「汚染土壌を掘削除去する方法」、「汚染土壌を固形化あるいは不溶化して封じ込める方法」などがある（環境省 環境管理局 水環境部、2004）。ここで、地下水の揚水とは、汚染された地下水を揚水し、対象物質を除去、回収する手法である。一般的に、揚水した地下水は、地上に設置した設備で

酸化、還元、中和、凝集沈殿、濾過、吸着除去等の水処理技術を組み合わせて浄化される。一方、掘削除去では、汚染土壌を掘削して除去し、地下水への移行を防止する技術である。掘削する範囲については、ボーリング等の調査で汚染範囲、深度等を把握して決定される。掘削した汚染土壌は、外部へ搬出する方法と、現地で処理する方法とに大別される。当然、外部に搬出する場合には、その飛散や漏洩等がないよう適切な対策を施した運搬容器や車両等を使用する必要がある。現地での処理方法には、洗浄および封じ込め、不溶化等がある。洗浄処理では、掘削した土壌を洗浄、溶融固化、加熱脱着等を通して、重金属濃度の高い部分と低い部分とに分画し、その処理を進める方法である。また、封じ込めについては、汚染土壌を封じ込め、地下水などとの接触を断つことによって、重金属類の周辺への移行を防止する技術である。これは、鋼矢板やコンクリート等で遮水壁を造り、汚染土壌を封じ込める。不溶化処理は、土壌を掘削せずに原位置のままで、もしくは、掘削した土壌に不溶化剤などを混合することで、汚染物質の移行を抑制する技術である。原位置で不溶化させた後、封じ込めるケースもある。不溶化処理は、比較的、短期間で低コストに施行が可能な技術でもある。

近年では、トンネルや道路などの土木工事由来建設発生土、また、土砂災害で発生する土塊、そして、休廃止鉱山周辺の土壌や地質などにおいて、特に自然由来の重金属類が溶出しやすい化学形態で高濃度に含まれることもしばしば見受けられ、問題となるケースが報告されている。上述してきたように、特にその対策手法として、費用対効果などの利点から原位置処理が推奨されており、重金属類を固定化する不溶化処理は従来から注目されている。

一方、特に国内においては、一般廃棄物および産業廃棄物の残余容量ならびに残余年数に、それほど余裕がない状況が続いている。具体的に、残余年数については、一般廃棄物で20数年前後、産業廃棄物では20年に満たない程度である（環境省、2021）。近年の傾向としては、リサイクル率の向上などにより、最終処分量が減少、また、新たな最終処分場が建造されたことなどにより、残余年数が増加傾向にある。しかしながら、近年のSDGsやサーキュラーエコノミー推進などの流れもあり、より一層、廃棄物やその再生資材を有効に利活用する必要性が強く求められている。

以上の背景から、本研究では、自然由来の重金属類を含む土壌・地質試料を対象に、複数の低コスト再生資材を活用することで、その添加率と不溶化率（もしくは、溶出量）の関係性などについて実験的に検討し、再生資材の不溶化処理における有効性や適用性を評価することを目的とした。ここで適用する再生資材の中には、例えば、開発途上国でも十分に利用することができる材料もあり、極めて汎用的で費用対効果が高く、また、廃棄物量も削減できる効果的な技術となり得ることが期待される。なお、一般的には、開発途上国では、廃棄物の3R（Reduce、Reuse、Recycle）がほとんど進んでいないこともあり、その改善にも大きく寄与できると考えられる。

2. 方法

本研究では、はじめに、自然由来の重金属類を含有していると予想される 16 種類の土壌・地質試料（試料 A～P とする）をサンプリングし、環境庁告示第 46 号に基づく溶出試験に供した。具体的な手順としては、30℃で風乾した土壌・地質試料を 2 mm のふるいにかけ、試料 (g) と水 (mL) を重量体積比 10%の割合で混合し、20℃において毎分約 200 回の速度で、6 時間の水平振とうを行った。振とう後には、10～30 分間ほど静置し、3,000 重力加速度で 20 分間の遠心分離に供した。ここから得られた上澄み液について、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで全量を濾過し、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計：Agilent 7700x ICP-MS）で Cd、Cr（クロム）、Se（セレン）、Pb、As、B（ホウ素）などを、イオンクロマトグラフ（Thermo Fisher Scientific ICS-1100）で F などを、それぞれ定量した。後述するように、この溶出量の結果に基づいて、2 種類の土壌・地質試料を不溶化試験の対象とした。

不溶化試験では、再生資材として、鉄鋼スラグ (SS)、フライアッシュ (FA)、リサイクルコンクリート (RC)、軽量気泡コンクリート (AAC)、排煙脱硫石膏 (GY) を用いた。また、Ca（カルシウム）を主体とする、炭酸カルシウム (CC)、酸化カルシウム (CO)、水酸化カルシウム (CH) についても、比較対象として利用している。なお、GY を除く資材については、その pH や EC（電気伝導度）、元素組成が既往研究（Nagasinghe et al., 2023）で報告されている。本研究における AAC、CC、CO、CH はそれぞれ、既往研究における AAC-D、CC（Industrial product）、CO（Industrial product）、CH（Industrial product）に対応する。加えて、SS、FA、RC、AAC とともに、106 μm 以下の粒度に対応している。換言すると、本研究において使用した資材は、基本的に 106 μm 以下の粒度となっている。

具体的に、不溶化試験では、再生資材を 2.5%、5%、10%の比率で試料に添加し、24 時間、20℃および相対湿度 60%の環境下において、養生を行った。その後、上記と同様の環境庁告示第 46 号に基づく溶出試験に供し、再生資材の添加率と重金属類の不溶化率などについて評価を試みた。なお、添加率 0%については、はじめに実施した溶出試験の結果を用いた。各試料では、それぞれ少なくとも 3 回の独立した繰り返し試験を実施している。

3. 結果と考察

図 1 に、対象とした 16 種類の土壌・地質試料（試料 A～P）について、環境庁告示第 46 号に基づく溶出試験に供した結果を示す。ここでは、特徴的に検出された重金属類として As、Pb、Cd の溶出量を示しており、それらの土壌環境基準値はそれぞれ、10 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、3 $\mu\text{g/L}$ である。これらの結果に基づき、試料 E および K を不溶化試験の対象とした。その選定理由としては、試料 E では、Pb の環境基準超過率が極めて大きく、加えて、As の基準超過も認められる。一方、試料 K においては、As ならびに Pb の基準超過とともに、Cd も環境基準を超過している。図 1 に示されるように、Cd はそれほど高頻度に検

出されず、仮に検出された場合でも、その溶出量が環境基準値を超過することは多くはない。換言すると、これらの2試料については、特に効果的な対策が強く求められる土壌・地質試料でもあり、本研究で活用する再生資材による不溶化試験に供することは学術的・社会的にも意義が高い。

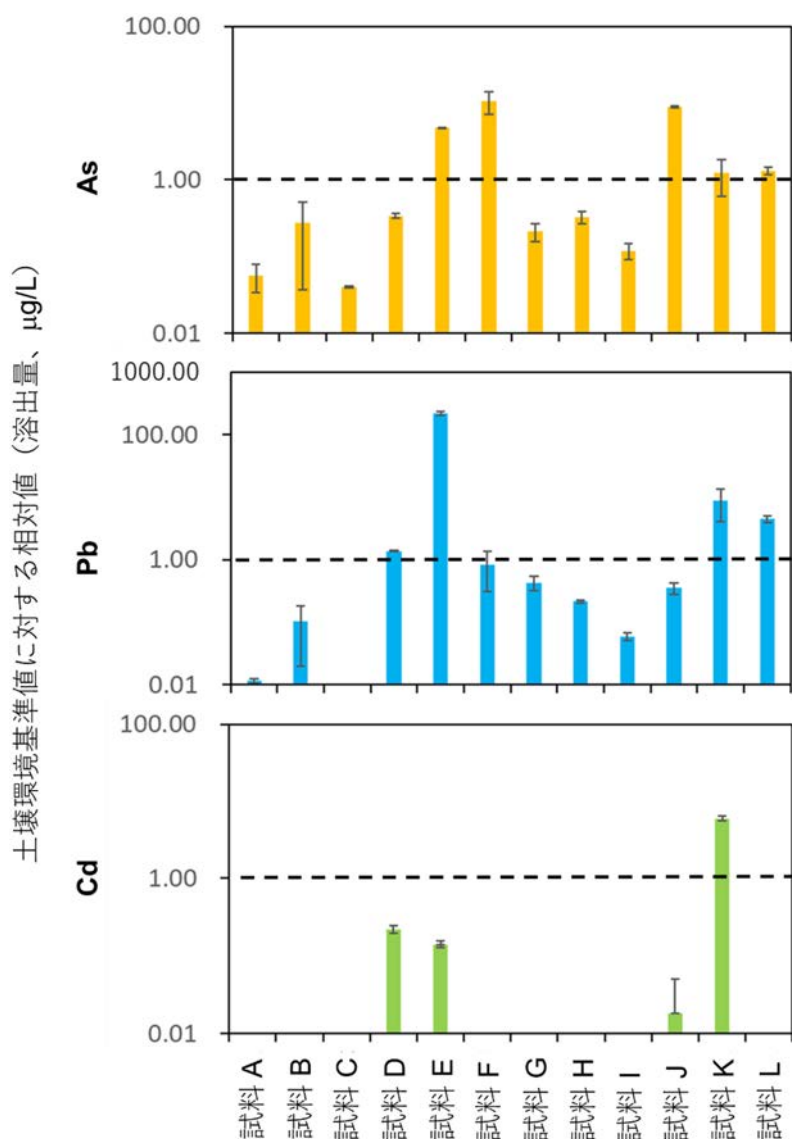


図1 溶出試験結果（点線は、環境基準値を示す。エラーバーは、少なくとも3回以上の独立した繰り返し試験の結果として、その標準偏差を示している。）

図2に、試料Kに対するAs不溶化率(%)と、RC、AAC、GY、CC添加率(%)の関係性を示す。それぞれの資材における添加率の上昇とともに、Asの不溶化率が明瞭に上昇し、その後、不溶化率がある程度一定の値に収束する傾向が確認された。

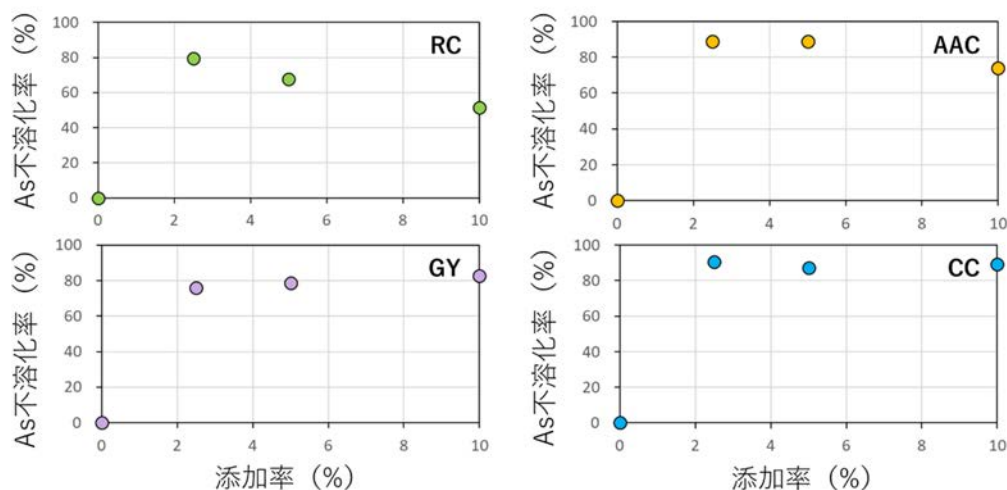


図2 試料KにおけるAs不溶化率(%)と各資材(RC、AAC、GY、CC)添加率(%)の関係性

続いて、試料Kに対するPb不溶化率(%)と、RC、AAC、CC添加率(%)の関係性を、図3に示す。GY添加率(%)のみは、Pb溶出量($\mu\text{g/L}$)との関係性を示している。ここでは、RC、AAC、CCにおいて、先ほどのAsと同様の傾向が認められた。

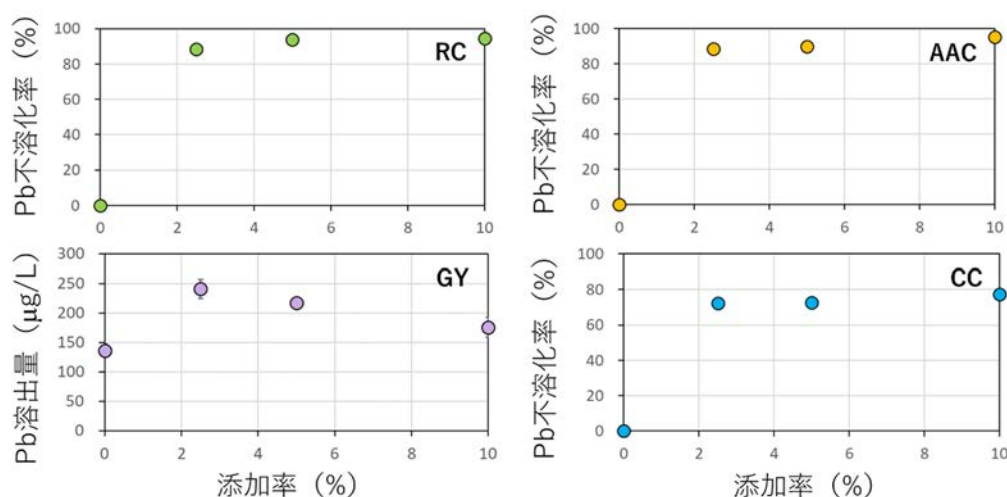


図3 試料KにおけるPb不溶化率(%)と各資材(RC、AAC、CC)添加率(%)の関係性(GYは、Pb溶出量($\mu\text{g/L}$)との関係性を示す。また、エラーバーは、少なくとも3回以上の独立した繰り返し試験の結果として、その標準偏差を示している。)

具体的には、いずれの資材でも、その添加率 2.5%において、相対的に高い不溶化率を示し、その後、一定の値に近づいた。さらに、図 4 には、試料 K に対する Cd 不溶化率 (%) と、RC 添加率 (%) の関係性を示す。AAC、GY、CC 添加率 (%) は、Cd 溶出量 ($\mu\text{g/L}$) との関係性を示している。Cd に対して、As と Pb のような傾向が得られた資材は、RC のみであった。これらのことより、試料 K の As、Pb、Cd に対して、効果的に不溶化処理が可能な再生資材は、RC であることが分かった。なお、RC については、試料 E においても、As および Pb に類似する傾向が認められている。よって、RC は、少なくとも As ならびに Pb の同時不溶化を実現できる可能性がある。しかしながら、今後、別の土壌・地質試料に対して、同様の試験を行うことによって事例を蓄積していき、継続的に RC を中心とした再生資材の不溶化効果を評価していくことが重要である。

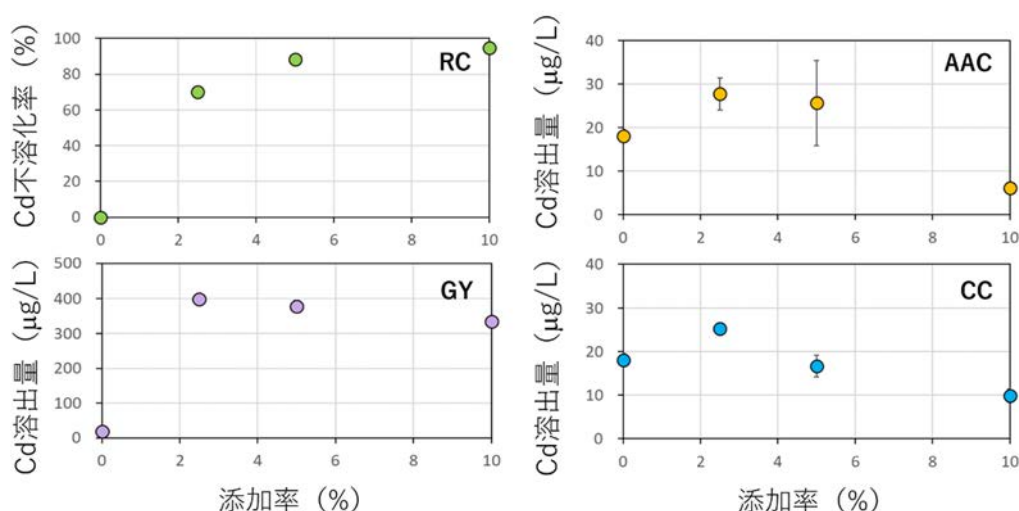


図 4 試料 K における Cd 不溶化率 (%) と RC 添加率 (%) の関係性 (AAC、GY、CC は、Cd 溶出量 ($\mu\text{g/L}$) との関係性を示す。また、エラーバーは、少なくとも 3 回以上の独立した繰り返し試験の結果として、その標準偏差を示している。)

最後に、試料 K に対する As、Pb、Cd 溶出量 ($\mu\text{g/L}$) と、SS 添加率 (%) の関係性を、図 5 に示す。SS では、Cd に対して、2.5%の添加率で、ほぼ不溶化される結果が得られた一方で、Pb については、その添加率の上昇とともに、その溶出量が大幅に増加する傾向が確認された。本研究で活用した再生資材は基本的に、環境庁告示第 46 号に基づく溶出試験に供しており、その結果、環境基準値を十分に満たしていることを確認している。したがって、例えば、試料 K の Pb に対する SS 添加に伴う溶出量の上昇は、SS の添加による意図しない化学反応等が生じ、Pb の溶出が促進される可能性が示唆された。これより、汚染現場に再生資材を適用する際には、事前の室内試験による不溶化効果等の詳細な評価が必要であることが考えられた。

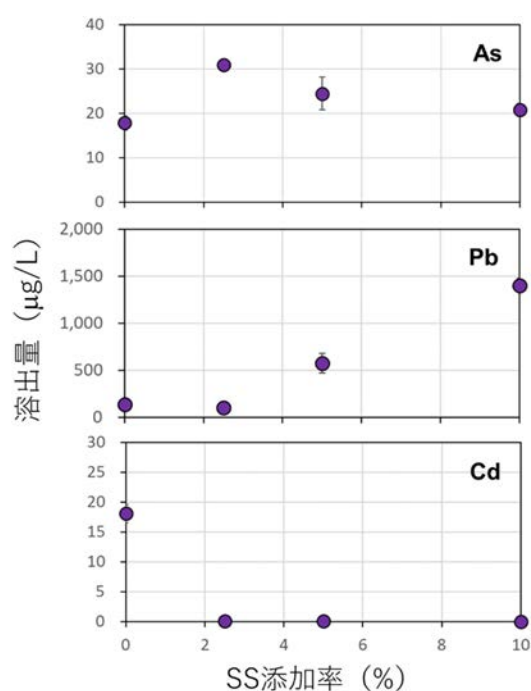


図5 試料 K における As、Pb、Cd 溶出量 (μg/L) と SS 添加率 (%) の関係性
(エラーバーは、少なくとも 3 回以上の独立した繰り返し試験の結果として、
その標準偏差を示している)

4. まとめ

本研究では、自然由来の重金属類を含む土壌・地質試料を対象に、複数の低コスト再生資材を活用することで、その添加率と不溶化率（または、溶出量）の関係性などについて実験的に検討し、再生資材の不溶化処理における有効性や適用性を評価することを目的とした。具体的には、16 種類の土壌・地質試料のうち、特徴的にヒ素、鉛、カドミウムの溶出が認められた 2 試料について、鉄鋼スラグ、フライアッシュ、リサイクルコンクリート、軽量気泡コンクリート、排煙脱硫石膏を活用し、不溶化試験を実施した。加えて、比較対象として、カルシウムを主体とする、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムについても、同様の試験に供した。いずれの試料、そして、どの重金属類に対しても、共通して良好な不溶化効果を示した資材は、リサイクルコンクリートであった。今後は、対象試料を増やしていくことで、事例の蓄積に努めたいと考えている。一方、資材の添加率を増やしていくと、溶出量が明確に上昇する傾向も一部で認められた。これは、意図しない化学反応等によるものと考えられるが、汚染現場に再生資材を適用する際には、事前の室内試験による不溶化効果等の詳細な評価が必要なことを示唆している。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2022 年度技術研究助成（地球環境・地球温暖

化防止技術研究)「鉄鋼スラグを中心とした低コスト再生資材による土壌・地質中の自然由来重金属類不溶化技術の開発(代表研究者:斎藤健志(産業技術総合研究所・地質調査総合センター・地圏資源環境研究部門・主任研究員)」によるご支援を賜り、実現したものと
なります。元・産業技術総合研究所・地質調査総合センター・地圏資源環境研究部門・地
圏環境リスク研究グループ長・川辺能成氏(現・早稲田大学・理工学術院・創造理工学部・
教授)、元・同研究グループ・リサーチアシスタント・栗田桂吾氏ならびに工藤優津樹氏に
は、実験・研究方針の議論から、実験・化学分析作業の補助まで、本研究に関わるあらゆる
重要なプロセスをサポートいただきました。ここに記して、深く謝意を表します。

引用文献

- 環境省 環境管理局 水環境部 (2004): 地下水をきれいにするために一揮発性有機化合物、
重金属、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染対策について一. 68p.
- 環境省 (2021): 令和3年版 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書. 349p.
- 環境省 水・大気環境局 (2024a): 令和4年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調
査・対策事例等に関する調査結果. 97p.
- 環境省 水・大気環境局 (2024b): 令和4年度地下水質測定結果. 94p.
- Nagasinghe, I.U., Saito, T., Takemura, T., Kawamoto, K., Komatsu, T., Watanabe, N.,
and Kawabe, Y. (2023): Applicability of Alkaline Waste and By-products as Low Cost
Alternative Neutralizers for Acidic Soils. *ISIJ International*, 83(2), 228-234.