

合理的な重金属類土壤汚染対策のための土壤安全性簡易診断法の構築

研究代表者 宮崎大学国際連携センター 特任准教授 伊藤 健一

1. 背景

2003 年の土壤汚染対策法（以下、土対法）施行後、法に規定される土壤汚染の土地の 8 割以上で、汚染土壤を掘削除去する対策が取られている^{1,2)}。これは、土対法に示す「浄化」が「有害物質の除去」の視点で定められていること、物理的・化学的に分解や除去が可能な VOCs（第一種特定有害物質）と異なり重金属類（第二種特定有害物質）はシアンを除き分解や除去が難しいこと、浄化以外では土壤汚染の指定区域から解除されないこと、指定解除されない場合には地価や不動産価値が回復しにくいことが主な理由に挙げられる^{2,3)}。掘削除去は汚染の拡散にもつながるため、2009 年の土対法改正時には、汚染を原位置で措置して掘削除去を抑制することが改正の主旨の一つに挙げられた。しかし、土壤汚染対策における掘削除去偏重の傾向は未だ改善されていない^{2,4)}。

土対法で示す土壤の重金属類汚染によるリスクには、高濃度含有土壤を直接摂食する害（直接リスク）と、土壤から地下水等に拡散し井戸水を飲用する害（間接リスク）の 2 つがある。重金属類が土壤環境基準値を超過する問題の 9 割以上は間接リスクである²⁾。つまり、掘削除去ではなく、汚染区域の土壤から重金属類が地下水に漏出しない対策で十分と言える。そうした技術には、土壤を洗浄しつつ重金属類の濃集する細粒分のみを分級・除去する「分級洗浄」や、重金属類を土壤中で固定化する「不溶化」などがある³⁾。特に、分級洗浄に比べて大型の重機を多用せず搬出土壤を生じない不溶化は合理的かつ安価な対策と言えるが、その実施と社会的受容には、重金属類が土地に残留することへのスティグマ（心理的嫌悪感）があるために普及しづらいものとなっている^{2,5)}。一方、不溶化が採用される事例に、トンネル掘削などで発生する自然由来重金属含有土砂がある。自然由来重金属含有土砂は土対法の範囲外だが^a、周辺住民などへの配慮のため対策されている。旧来はシートによる遮水工法などが実施されてきたが⁶⁾、掘削土量が膨大であることから、近年は、より低コストで合理的な、鉱物系の不溶化材や不溶化材と同種の吸着材を用いた不溶化工法や吸着層工法の適応が増加している⁷⁾。これは、不溶化やその関連技術が一定の安全性と技術レベルに達しており、実施行政などが周辺住民へ説明することでスティグマを緩和して承諾を得ていることを示している。従って、一般民地の土壤汚染においても然るべき安全性への説明が行われれば不溶化対策は可能と考えられる。一方、大規模公共工事における不溶化の実施においては、各現場での十分な汚染調査やリスク評価、対策検討が住民らの対策の受容、リスクコミュニケーションの一部に寄与していると推察される⁸⁾。民地の土壤汚染では中小企業の工場跡地など公共土木工事に比べて小規模なものが多く²⁾、安全性を説明できる十分な調査や対策検討に公共工事と同程度の時間と費用をかけることは難しいが、より短時間・低コストで評価できる手法があれば、民地の土壤汚染における不溶化対策は普及しやすくなり、重金属汚染の原位置対策も促進されることが期待される。

2. 研究目的・方法

重金属汚染土壤への不溶化対策の適応、その社会的受容のためには、対策後の土壤の安全性を示す確認方法が必要である。その方法は、既にある程度の受容性を得ている公共工事におけるリスク評価および対策検討と同程度の確実さを持ちながら、簡便に診断できるものであることが望まれる。そこ

^a 2005 年施行の土対法では自然由来重金属含有土砂・岩石は同法の対象外であったが、2010 年の改正土対法施行時に対象範囲となった。しかし、その後の検討の中で再度分けるに至った。その際、泥岩のように崩れやすい土砂・岩石と土壤との境界が曖昧であることから、塊状のものを指で押しても崩れない程度の硬さであるものは土壤ではないと示された。また、物性的に土壤であっても重金属類が自然的原因による場合には、一定の条件の下で所定の地域指定が可能となり、一般の汚染土壤とは区別されることとなった。

で、簡便な実験的手法で汚染土壌のリスクと対策の安全性を短期間で評価する「土壌安全性簡易診断法」の作成を本研究の目的とした。

本検討では、公共工事の現場などで適応されている重金属類含有土砂の評価手法を用いて性状の異なる複数の汚染土壌および重金属含有土砂を横断的に評価、比較し、その結果から重金属類汚染土壌および対策後土壌の溶出による地下水汚染の可能性（リスク）などの長期的な安全性とリスクを判断する簡易方法を抽出、検討した。

3. 試料・材料

3.1. 重金属含有土壌

対象重金属類を土壌環境基準値超過事例が最も多い砒素、鉛、フッ素として²⁾、それらの一つ以上で土壌環境基準値の超過が確認された現場付近の土壌2種と溶出を伴う自然由来重金属類含有土砂が確認された公共工事現場付近の掘削土砂5種を供試した（表1）。各試料は、全体を混合して均一化した後、人為汚染土壌は土対法に従って風乾後2mmの篩いを通過したものを回収し、自然由来重金属含有土砂は、国土交通省の「建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版）（以下、国交省マニュアル）」を参考に風乾後に破碎して全量を2mmの篩いに通過させたものを回収し⁹⁾、それぞれ試験試料とした。なお、一般に自然由来の重金属類含有の土砂や岩石は汚染土壌とは区別されるが、試験対象を判りやすく指し示すため、本研究ではこれら2mm以下に調整された重金属水を含む土壌および土砂等の試料を「供試土壌」とした。

表1 供試土壌および土砂

試料 No.	基準値超過重金属類				由来：原因/状態	土地利用：地域/地質	性状・備考
	As	Pb	F	他			
a			○		人為汚染：工場廃液漏えい	工場跡地：東京都	
b		○			人為汚染：射撃場散弾	射撃場：静岡県	
c	○				自然由来：海成堆積岩	山地：北海道/泥岩	
d	○	○	○	Se	自然由来：海成堆積岩	山地：北海道虻田郡/泥岩	変質・酸性
e	○			Se, B	自然由来：海成堆積岩	山地：北海道釧路/泥岩	
f	○			Se	自然由来：海成堆積岩	山地：東京都/小仏層群泥岩	
g	○			Cd	自然由来：海成堆積岩	山地：宮城県/竜の口泥岩	酸化後は酸性化

3.2. 不溶化材

焼却灰など廃棄物の不溶化ではキレート剤や工業薬品などの添加がある。一方、重金属土壌汚染では材料の長期安定性や土壌中での親和性の観点から、近年の不溶化工事において使用される重金属不溶化材は、比較的安価で環境親和性が高い、鉱物を主体としたものが多い^{11,12)}。そこで、不溶化材としての利用があるカルサイト、ペリクレイス、シュベルトマナイト、ゼオライトの4種の鉱物粉末を使用した（表2）¹²⁾。

表2 不溶化材として検討した鉱物4種¹²⁾

鉱物名 / 本文中略記号 [組成]	仕様
Calcite (カルサイト) / Cal. [CaCO ₃]	炭酸カルシウム試薬 (特級, 和光純薬)
Periclase (ペリクレイス) / Per. [MgO]	酸化マグネシウム試薬 (重質, 和光純薬)
Schwertmannite (シュベルトマナイト) / Sch. [Fe ₈ O ₈ (OH) _{6-2x} (SO ₄) _x · nH ₂ O]	酸性鉄硫酸塩より合成 ¹⁰⁾
Zeolite (ゼオライト) / Zeo [(Na,K,Ca) ₂₋₃ (Si,Al) ₁₈ O ₃₆ · 11H ₂ O]	クリノプチロライト (北海道仁木産)

4. 試験方法

4.1. 不溶化材の検討

使用鉱物4種を対象重金属類3種の溶液に添加して除去試験を行い、各鉱物の対応可能な重金属類

を確認した。各鉱物粉末を 750mL のポリ容器に 0.5g, 3 本ずつ秤量して、ひ酸水素ナトリウム（一級、和光純薬）、フッ化物イオン標準液（フッ化ナトリウム水溶液、関東化学製）、鉛標準液（硝酸鉛 0.1mol/L HNO₃ 溶液、和光純薬）をそれぞれイオン交換水で各濃度 10mg/L に調整した 3 種の重金属類溶液をそれぞれ 500mL 加えて、理研式往復振盪器で 120rpm にて 24hrs 振盪した。振盪後、3600rpm で 20min の遠心分離を行い、上澄みを 0.45 μ m のメンブレンフィルターで吸引濾過して固液分離し、液相と固相をそれぞれ分析した。液相は、pH、EC を測定後、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES、島津製作所 ICPS-8100）とイオンクロマトグラフィー（IC、ダイオネックス DX-120）で各重金属および溶存イオン、無機元素を定量し、対象重金属の不溶化への適応性を確認した。固相は、供試土壌を不溶化後に評価する際の考察用のため、100mL のイオン交換水で 3 回水洗後、濾過回収して凍結乾燥し、粉末 X 線回折分析（XRD、PANalytical X'Pert）と全反射法によるフーリエ変換赤外分光分析（FT-IR-ATR、堀場製作所 FT-720）を行い、各鉱物の対象重金属類の吸着・不溶化の作用機序（メカニズム）を考察した。

4.2. 溶出試験・含有量試験

供試土壌について、土対法の公定法溶出試験（平成 15 年環境省告示第 18 号）と公定法含有量試験（平成 15 年環境省告示第 19 号）に固液比、振盪時間、固液分離の方法を準拠した溶出試験と含有量試験を実施した。公定法溶出試験は、土壌を 10 倍のイオン交換水で 6hrs、120rpm 振盪した後に 3000rpm で 20min の遠心分離を行い、上澄みを 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過回収して固液分離を行い、検液の重金属類濃度を測定する、土壌の間接リスクの評価試験法である。また、公定法含有量試験は、固液比として土壌 3 に対して 1mol/L 塩酸（六価クロムの場合のみ炭酸塩溶液）100 を加えて 120rpm で 2hrs 振盪した後に、公定法溶出試験と同様に固液分離を行い、検液の重金属類濃度を土壌 1kg あたりの量に換算して求める、摂食時の胃酸（塩酸）での溶解を想定した土壌の直接リスクの評価試験法である。

4.1 で表 2 の各鉱物について、効果の確認された重金属類が土壌環境基準値を超過する表 1 の供試土壌に対して、ポリ袋内で各鉱物：3%、イオン交換水：5%（全体が湿る程度）を加えて良く混練し、1 週間の密閉養生後、風乾して不溶化土壌とした。これら不溶化土壌について、供試土壌と同様に公定法に準拠した溶出試験と含有量試験を実施し、供試土壌と効果して効果を確認した。

4.3. シリアルバッチ試験

公定法溶出試験は、廃棄物の評価法をベースとしている。廃棄物の場合、海洋投棄時に廃棄物が大量の海水に触れる環境を安全側にみて溶媒／固体＝10 と設定されている。これを土壌汚染でも同様に見立てて、土壌が地下水に接触した条件を想定している。そのため、重金属類の土壌環境基準値は地下水基準値と同じ値に設定されている。これは汚染土壌からの重金属類の溶出、拡散による地下水の汚染に対して一定の目安になるが、一回の土壌と水との接触時の濃度を評価するものであり、長期的な影響、すなわち一定量の対象土壌から溶出する総量、可溶性の重金属の量を示すものではない。従って、自然由来重金属類含有土砂を盛り土等で大量に堆積させる最近の公共工事では対応を検討の際は、一定量の同じ土壌に繰り返し溶出試験を行い、その溶出量の累計を間接リスクの総量として推定、評価するシリアルバッチ試験が適用されている^{9,13)}。

そこで、公共工事における評価手法と同じシリアルバッチ試験方法により、各供試土壌および不溶化土壌における対象重金属類の総溶出量を推定した。50mL の遠心管に土壌を 4g 秤量し、イオン交換水を試料の 10 倍量の 40mL を加えて 200rpm で 16hrs の往復振盪後、遠心分離とメンブレンフィルターによる濾過で固液分離した。固相は全量を遠心管に回収し、これに再度イオン交換水 40mL を加えて同様の溶出試験を行って固液分離する操作を計 4 回実施した。回収された液相の重金属類濃度を土壌 1kg に換算し、これの 4 回分を合算して累積溶出量とした。

4.4. 逐次抽出試験

供試土壌およびその不溶化後の試料中の各重金属類の分配と溶出条件、存在形態を推定して安全性を評価するために BCR 法に水抽出を加えた貫上ら（2008）の改良 BCR 法を参考に設定して行った（表 3）¹⁴⁾。各抽出操作は次の通り行った。750mL のポリ容器に土壌 10g を秤量し、溶媒 400mL を加えて

200rpm で 16hrs 往復振盪した後、3750rpm で 45min の遠心分離後、上澄みを $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過してろ液を回収した。使用溶媒がイオン交換水以外の STEP2~4 は、ポリ容器に残った試料に 500mL のイオン交換水を加えてハンドシェイクして懸濁した後、再び遠心分離・ろ過を行って試料を洗浄した。フィルタ上の残渣は水で洗って元のポリ容器に回収した。各段階の抽出後の固相はポリ容器ごと凍結乾燥した後、次段階の抽出を行った。STEP4 の H_2O_2 による前処理では、試料の入った各ポリ容器に $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 100mL を、突沸せぬよう少量ずつに分けて加えた後、反応がある程度収まってから 85°C で水分が数 mL 程度となるまで湯浴し、凍結乾燥により水分を除去後、次の抽出操作を行った。

表 3 逐次抽出試験に用いた改良 BCR 法の手順¹⁴⁾

段階	画分	溶媒	主要抽出画分
STEP 1	水溶性画分	イオン交換水	土壌間隙水中、水溶性塩
STEP 2	酸可溶性画分	0.11mol/L 酢酸 (特級, 和光純薬)	交換性イオン, 炭酸塩
STEP 3	還元性画分	0.5mol/L 塩酸ヒドロキシルアミン (特級, 和光純薬)	鉄・マンガン酸化物等およびその吸着態
STEP 4	酸化性画分	前処理: $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ (特級, 和光純薬)	有機物, 硫化物およびその吸着態
		1.0mol/L 酢酸アンモニウム (特級, 和光純薬)	

5. 試験結果・考察

各試験結果とその考察について以下に示す。

5.1. 不溶化材の検討

鉱物の重金属類の吸着試験の結果を図 1 と表 4 に示す。初期溶液より減少した各重金属類は鉱物の作用により液相から除去されたとして、その差分を鉱物の添加量で割り戻して固相への分配量とした。本試験条件下では、砒素はペリクレイスとシュベルトマナイトでよく除去された。フッ素もペリクレイスとシュベルトマナイトで除去された。鉛はカルサイトとペリクレイス、ゼオライトで除去された。各鉱物の詳細について以下に示す。

以下に、固相分析結果と併せて各鉱物の重金属類除去の作用機構を考察する。

1) カルサイト

XRD の結果、鉛除去後の固相には炭酸鉛のセルサイト (Cerussite) が生成していた (図 2)。液相のカルシウム濃度が鉛処理後でヒ素とフッ素の後に比べて高かったが、これは酸性 pH 約 3 の鉛初期溶液にカルサイトが溶解し、それにより pH が 8.5 に上昇して溶存炭酸イオンが鉛に作用してセルサイトが析出したと考えられる (表 4)。カルサイトの鉛除去は炭酸塩化して固相に分配する作用と言える。

2) ペリクレイス

ペリクレイスは、フッ素と鉛の試験において水酸化物のブルーサイト (Brusite) を生じた (図 3)。これは、砒素の初期溶液に比べてフッ素と鉛の初期溶液の pH が低かったためにペリクレイスが溶解し、pH の上昇とともに水酸化物として沈殿したためと推測される (表 4)。ブルーサイトの生成は、FT-IR-ATR でフッ素と鉛の試験後試料だけ O-H の吸収が増えていることから確認された (図 4)。また、鉛はマグネシウムと同じ 2 価の陽イオンであるため、液相から除かれた作用としては、ブルーサイトとの共沈の可能性が考えられる。また、ペリクレイスは表面電荷が pH12 付近まで正であること

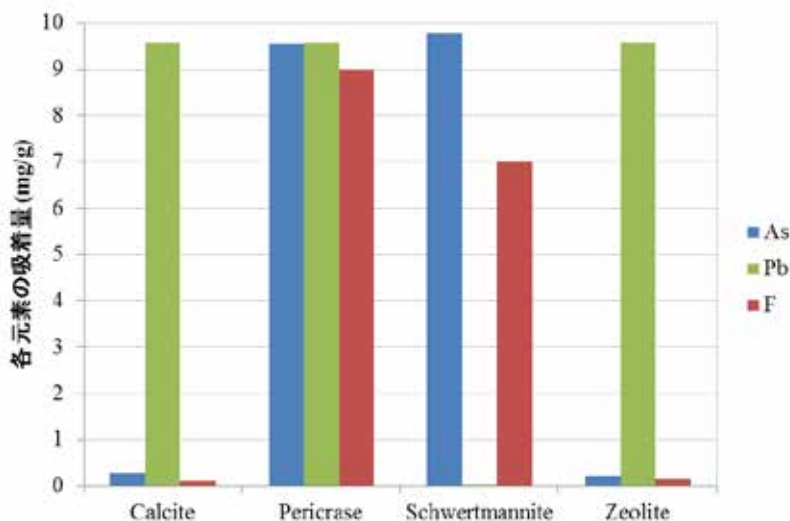


図 1 各鉱物への重金属類の分配量

から¹⁵⁾、陰イオンである砒素とフッ素はペリクレイス表面への吸着作用が考えられる（図 5）。

表 4 各鉱物による重金属類吸着試験後の液相の水質と成分

項目	対象	初期溶液	Calcite	Per.	Sch.	Zeo.	分析法
As	pH	7.16	8.77	10.69	3.52	7.43	
	EC (mS/m)	2.79	5.76	14.08	20.3	2.98	
	As (mg/L)	9.79	9.51	0.24	0.1>	9.56	ICP
	SO ₄ (mg/L)	0.00	4.59	8.92	37.38	4.64	IC
	Na (mg/L)	9.05	6.38	6.47	6.24	7.18	IC
	Mg (mg/L)	0.1>	0.1>	11.43	0.24	0.21	ICP
	Ca (mg/L)	0.1>	6.33	6.10	0.1>	0.18	ICP
	Fe (mg/L)	0.1>	0.1>	0.1>	0.18	0.67	ICP
Pb	pH	3.06	8.51	9.81	2.89	3.25	
	EC (mS/m)	39.1	21.6	20.2	52.3	28.4	
	Pb (mg/L)	9.58	0.1>	0.1>	9.55	0.1>	ICP
	SO ₄ (mg/L)	-	-	8.56	-	-	IC
	Na (mg/L)	0.1>	1.06	1.30	0.1>	13.34	IC
	Mg (mg/L)	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	ICP
	Ca (mg/L)	0.1>	47.12	6.43	0.1>	0.1>	ICP
	Fe (mg/L)	0.1>	0.1>	19.83	0.25	0.1>	ICP
F	pH	5.98	9.16	10.83	3.58	7.51	
	EC (mS/m)	5.78	9.08	12.12	21.1	5.91	
	F (mg/L)	10.09	9.98	1.09	3.08	9.93	IC
	SO ₄ (mg/L)	-	0.1>	8.28	46.70	0.00	IC
	Na (mg/L)	13.71	13.77	13.73	13.49	14.30	IC
	Mg (mg/L)	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	ICP
	Ca (mg/L)	0.1>	6.47	6.08	0.1>	0.1>	ICP
	Fe (mg/L)		0.1>	4.33	0.23	0.10	ICP

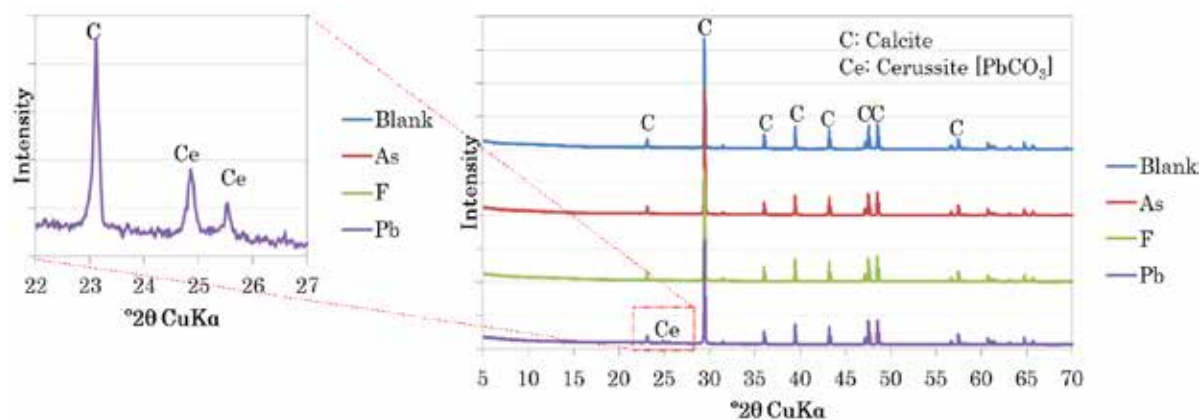


図 2 カルサイトの粉末 X 線回折分析結果¹²⁾

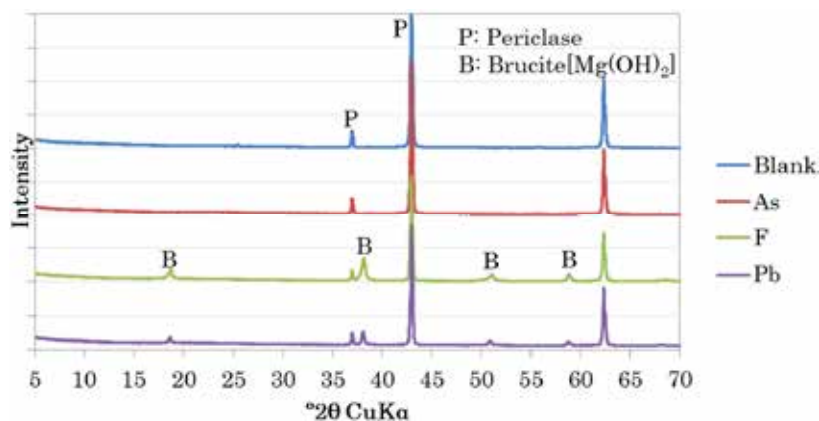


図3 ペリクレイスの粉末 X 線回折分析結果¹²⁾

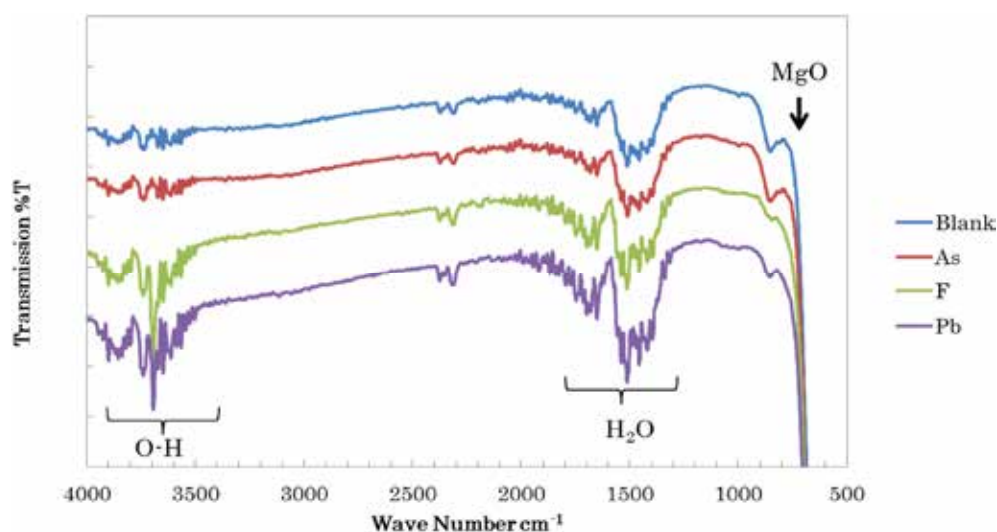


図4 ペリクレイスの FT-IR-ATR 分析結果¹²⁾

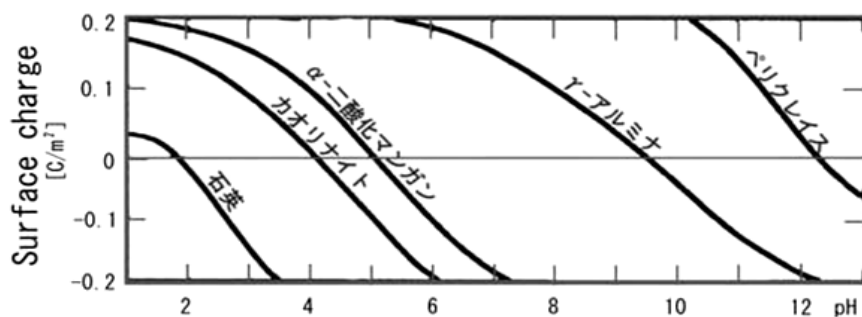


図5 溶液の pH 変化にともなう代表的な鉱物の表面電荷の変化¹⁵⁾

3) シュベルトマナイト

砒素とフッ素の除去がみられたシュベルトマナイトは、FT-IR-ATR で砒素とフッ素を除去した固相で SO_4 の吸収が砒素>フッ素の傾向で低下し、代わって砒素除去後には僅かだが HAsO_4 の吸収が確認された(図6)。 SO_4 については液相の分析結果でも砒素とフッ素の液相で確認された(図6)。シュベルトマナイトは構造中の硫酸を砒酸と配位子交換することにより砒素を吸着することが知られている¹⁶⁾。この試験から、砒素だけでなくフッ素も硫酸イオンを交換してシュベルトマナイトに吸着されたと推察される。

4) ゼオライト

ゼオライトの試験後、液相にはナトリウムが確認された（表 4）。また、XRD でもゼオライトはナトリウム型のクリノプチロライトの回折パターンであったことから、鉛はナトリウムと置換してゼオライトに吸着されたと考えられる（図 7）。

以上の 4 種類の鉱物の対象重金属類 3 種に対する除去効果と作用機構の考察の結果、表 5 の組み合わせで 16 区の供試土壌に不溶化処理を施した試料を作成した（図 8）。

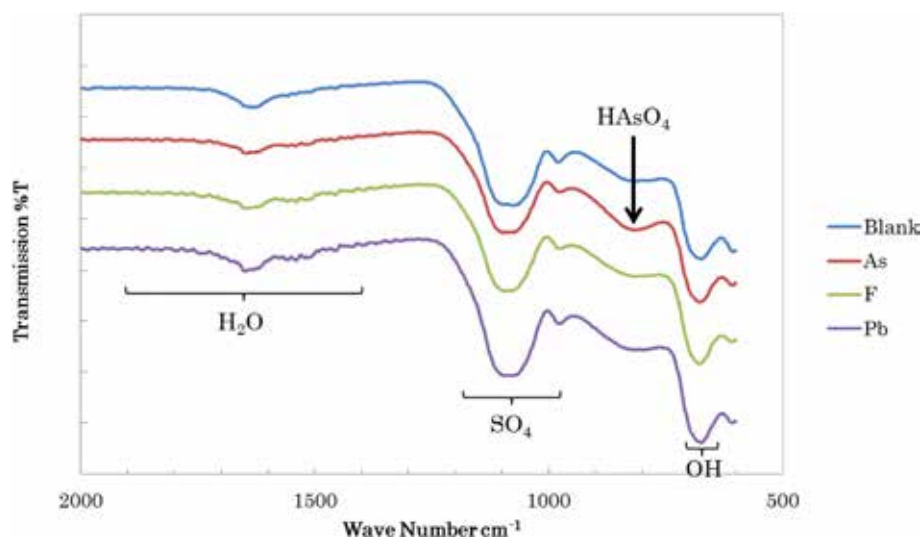


図 6 シュベルトマナイトの FT-IR-ATR 分析結果 12

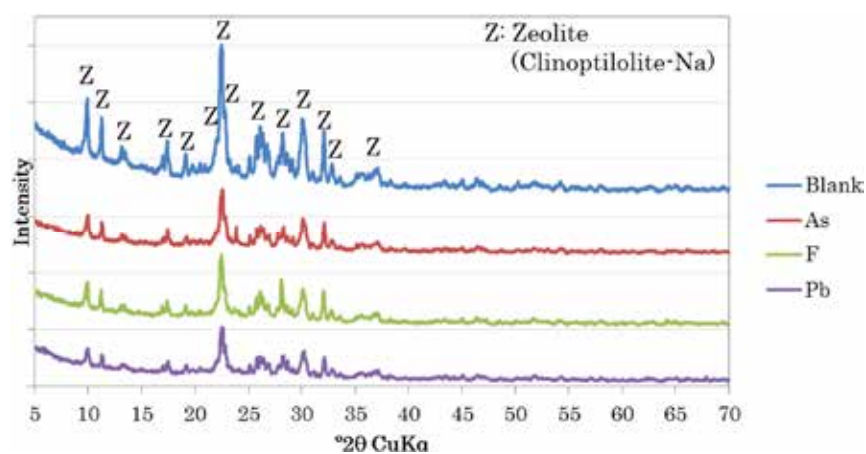


図 7 ゼオライトの粉末 X 線回折分析結果 12)

表 5 供試土壌の不溶化処理の組み合わせ一覧

試料 No.	重金属類			適応不溶化材（鉱物）			
	As	Pb	F	Cal.	Per.	Sch.	Zeo.
a			○		○	○	
b		○		○			○
c	○				○	○	
d	○	○	○	○	○	○	○
e	○				○	○	
f	○				○	○	
g	○				○	○	

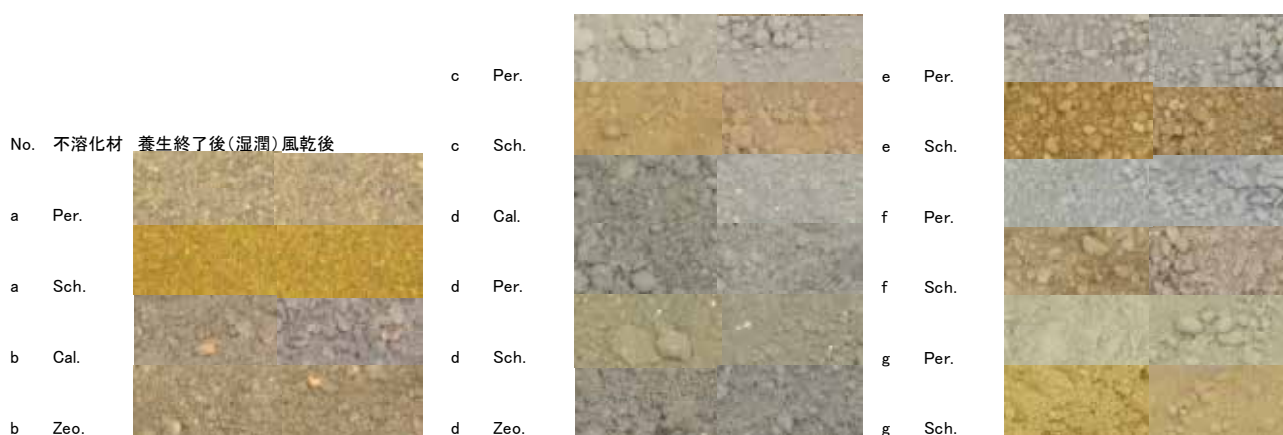


図 8 不溶化土壌の外観写真

5.2. 溶出試験・含有量試験

表 1 の供試土壌および表 5 の不溶化土壌の溶出試験結果を表 6, 図 9 および図 10 に示す。まず、全ての不溶化土壌において含有量の低減効果は認められなかった。溶出については、供試土壌 a ではペリクレイスで溶出が低減したが、シュベルトマナイトではほとんど低減しなかった。図 1 のようにシュベルトマナイトのフッ素除去量はペリクレイスより劣ることから、対象土壌についてはペリクレイスのみ効果を発揮できたと考えられる。供試土壌 b では不溶化材の効果が得られなかった。供試土壌 b は鉛の散弾由来の汚染であり鉛の塊が土壌に混入している可能性があるため、含有量、溶出ともに高く、不溶化材で処理しきれなかったと推察される。供試土壌 c は各不溶化材で溶出が低減された。供試土壌 d は砒素と鉛については比較的高い溶出濃度であったが、カルサイトで鉛が低減し、ペリクレイスでヒ素と鉛が基準値以下まで低減する著しい効果があった。砒素についてシュベルトマナイトで、鉛についてゼオライトで効果がなかったのは、それぞれ競合イオンの存在や高含有量であったことなどが原因として推察されるが、本結果からは判断できなかった。また、フッ素については不溶化材の添加によりシュベルトマナイトを除き全て著しく濃度が上昇する傾向が見られた。これは、不溶化材添加により環境が変化してフッ素が溶出しやすくなった可能性が想定される。供試土壌 e, f, g についてはペリクレイスとシュベルトマナイトで溶出濃度の低減効果が確認された。

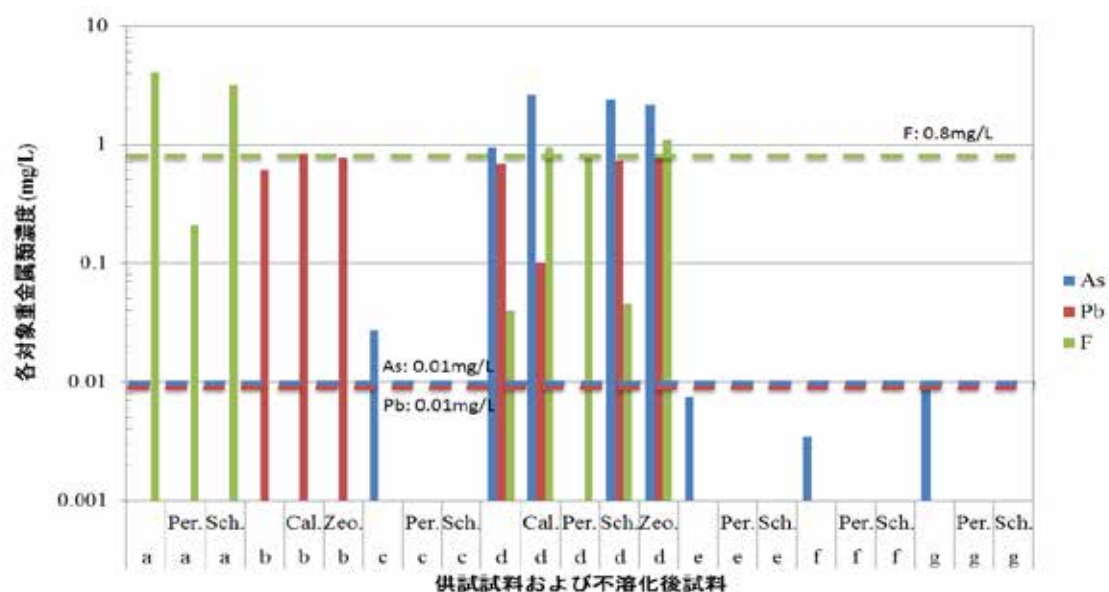


図 9 供試土壌および不溶化土壌の溶出試験結果

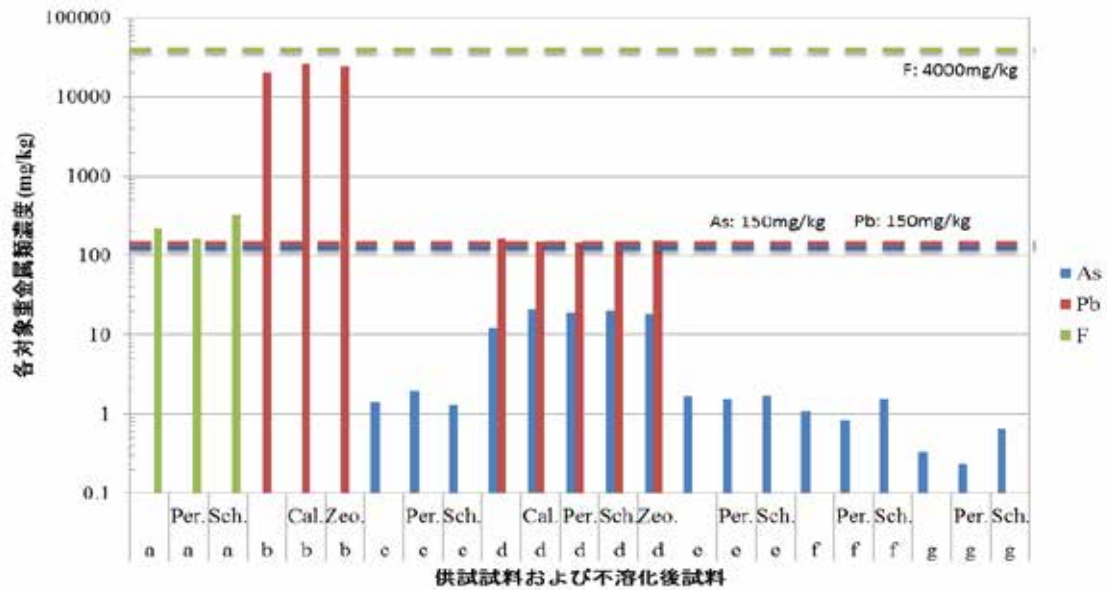


図 10 供試土壌および不溶化土壌の含有量試験結果

表 6 溶出試験および含有量試験結果一覧

供試土壌	不溶化材	溶出試験結果			含有量試験結果		
		As	Pb	F	As	Pb	F
a		-	-	4.08	-	-	218.1
a	Per.	-	-	0.21	-	-	163.9
a	Sch.	-	-	3.15	-	-	330.5
b		-	0.609	-	-	20,292	-
b	Cal.	-	0.831	-	-	25,960	-
b	Zeo.	-	0.778	-	-	24,265	-
c		0.027	-	-	1.4	-	-
c	Per.	<0.001	-	-	1.9	-	-
c	Sch.	<0.001	-	-	1.3	-	-
d		0.943	0.688	0.04	12.3	164.3	-
d	Cal.	2.607	0.101	0.94	21.1	148.7	-
d	Per.	<0.001	<0.001	0.77	19.1	147.6	-
d	Sch.	2.400	0.730	0.05	20.2	153.0	-
d	Zeo.	2.145	0.767	1.09	18.5	156.1	-
e		0.007	-	-	1.6	-	-
e	Per.	<0.001	-	-	1.5	-	-
e	Sch.	<0.001	-	-	1.7	-	-
f		0.003	-	-	1.1	-	-
f	Per.	<0.001	-	-	0.9	-	-
f	Sch.	<0.001	-	-	1.5	-	-
g		0.009	-	-	0.3	-	-
g	Per.	<0.001	-	-	0.2	-	-
g	Sch.	<0.001	-	-	0.7	-	-
土壌環境基準値		0.01	0.01	0.8	150	150	4000

(“-“は対象供試土壌における対象外重金属類)，赤字は基準値超過

5.3. シリアルバッチ試験

各供試土壌と不溶化土壌のシリアルバッチ試験で得た 4 回繰り返しの累積重金属類溶出量を表 7 に、各試料の繰り返しによる溶出傾向のグラフを図 11 に示す。

まず、供試土壌 c, f は、図 9 の溶出試験結果の通りに不溶化材が砒素の溶出を完全に抑制した。

次に、供試土壌 a では、人為汚染土壌として現場で重金属類の濃集しやすい 75 μ m 以下の細粒分を土壌より除去する分級洗浄による対策を実施されたことから、併せてそれも供試した。分級洗浄対策後の土壌は供試土壌に比べて溶出濃度が大きく低減し、2 回目以降に溶出量の増加がなく対策が十分に効果を発揮したことを示した。また、砒素の溶出を抑制したペリクレイスの不溶化土壌で溶出試験の繰り返しによりわずかに溶出し続けることが確認された。また、供試土壌 e では、シュベルトマナイト不溶化土壌で、供試土壌 g ではペリクレイス不溶化土壌で溶出試験の繰り返しにより僅かに砒素が溶出した。これらは、作用機構としては 5.1 で説明された吸着やイオン交換反応だが、効果としては厳密には不溶化ではなく溶出の遅延効果と言える。溶出を検知できないレベルとすることを不溶化と定義すると、これらの場合は不溶化材の増量により図 11 の不溶化土壌の累積溶出曲線の立ち上がりを抑えることが可能と考えられる。

供試土壌 b では、溶出試験で全く効果が見られなかった不溶化土壌において、累積溶出量を供試土壌より低減させる傾向が見られた。特にゼオライトは、繰り返し 1 回目の溶出試験では効果はないが、繰り返しの中で供試土壌 b とカルサイト不溶化土壌に比べて溶出量が次第に低減する傾向が見られた（図 11）。これは、ゼオライトの作用機構から、繰り返しの時間をかけることで土壌中の易溶出性の鉛を次第にゼオライトがイオン交換により吸着、保持していると推察される。

供試土壌 d は、砒素とフッ素において累積曲線が直線であり、液/固比=10 の溶出試験 1 回で易溶出性の画分がほぼ溶出し切ってしまったと考えられる。ペリクレイスについては、溶出試験と同様に砒素と鉛を不溶化する効果が確認された。また、溶出試験に比べてカルサイトが砒素とフッ素の、ゼオライトが鉛の溶出を低減させる効果を示した。

表 7 シリアルバッチ試験における繰り返し 4 回の各累積重金属類溶出量

供試土壌	a	b	c	d			e	f	g
重金属類	F	Pb	As	As	Pb	F	As	As	As
ブランク	46.45	18.06	0.61	24.14	32.91	53.05	0.31	0.32	0.17
Cal.	-	14.96	-	17.90	11.08	79.79	-	-	-
Per.	5.39	-	0	<0.01	0.21	75.52	<0.01	<0.01	<0.01
Sch.	47.84	-	0	21.15	27.93	58.91	0.032	<0.01	<0.01
Zeo.	-	15.79	-	20.16	17.25	51.77	-	-	-
分級洗浄後	4.54	-	-	-	-	-	-	-	-

5.4. 逐次抽出試験

試験結果を図 12 に示す。供試土壌 a は、STEP1 のフッ素は水溶性画分への分配が主であり、溶出試験結果と同じくペリクレイスによりその割合が低減された。シリアルバッチ試験での累積溶出量はおおよそ水溶性画分のフッ素分配量と同程度であった。ペリクレイス不溶化土壌がシリアルバッチ試験でフッ素を徐々に溶出する傾向が見られたが（図 11）、フッ素の溶出総量としては十分に抑制されることが確認された。また、分級洗浄対策後土壌ではいずれの画分でもフッ素は検出されなかった。

供試土壌 b の鉛は、シリアルバッチ試験と同じく、不溶化土壌でカルサイト>ゼオライトの順で全体量の低減効果がみられた。また、不溶化土壌において STEP1 の水溶性画分の鉛は供試土壌の 42.9mg/kg から 7.5~7.6mg/kg まで低減し、酸可溶性画分においても低減効果が目立った。ゼオライトの効果は、水溶性および交換性イオンの鉛の吸着と考えられる。一方、カルサイトはそれ自体が炭酸塩であり鉛への効果も鉛炭酸塩セルサイトの生成と 5.1,1) 示されているにもかかわらず炭酸塩を溶解する酸可溶性画分での鉛溶出量が低減したことから、これはカルサイトの緩衝作用によるセルサイトの溶解抑制効果と考察される。また、シリアルバッチ試験と比較して本試験結果で得られた不溶化土壌の水溶性画分の鉛濃度が低いことから、対象の供試土壌において存在する酸可溶性画分、おそらくは炭酸塩の鉛も水に曝されることで次第に溶出する可能性が推察された。

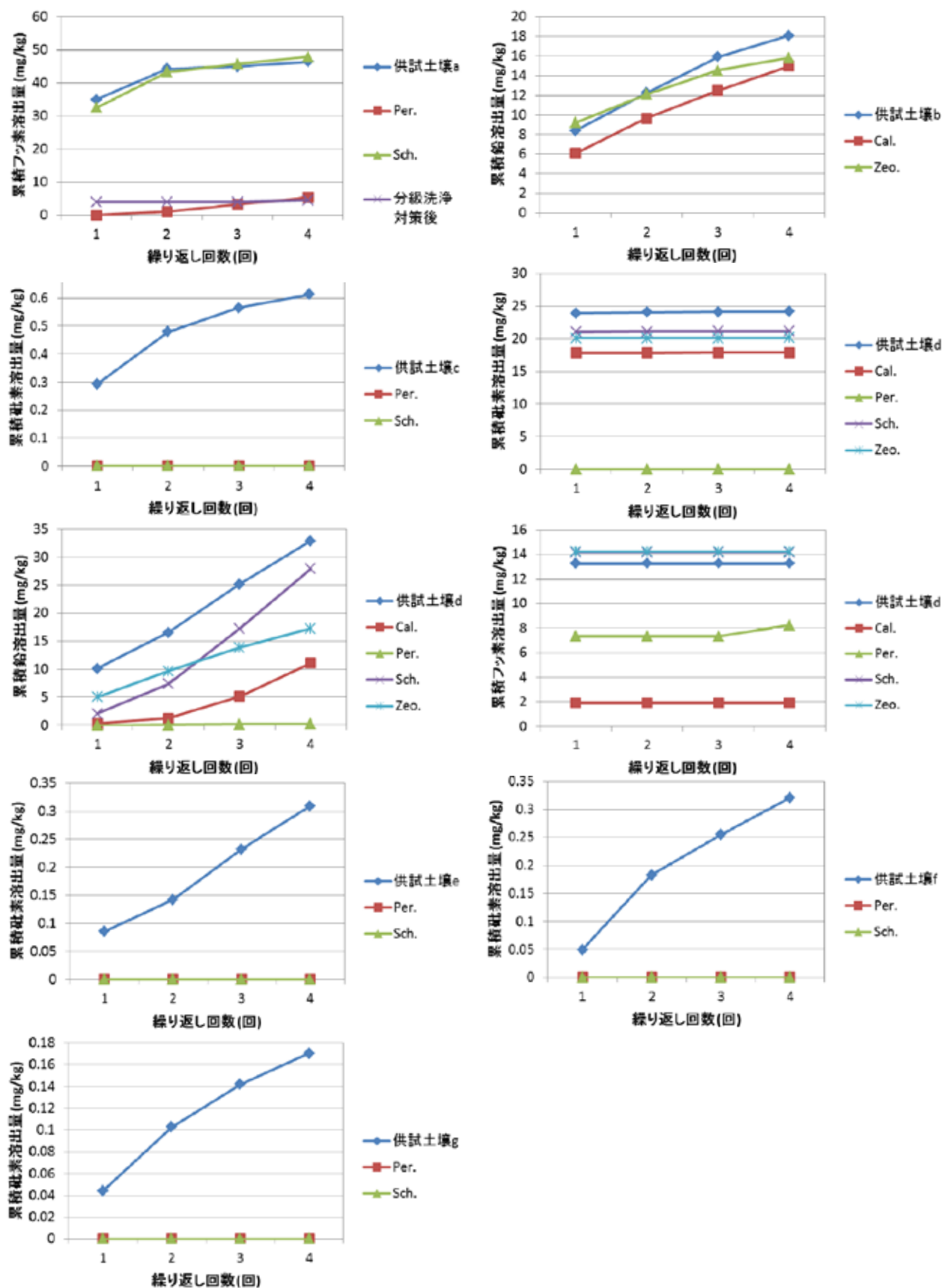


図 11 シリアルバッチ試験における繰り返し 4 回の各累積重金属類溶出量

供試土壌 c の砒素は、STEP1 の水溶性画分と STEP2 の酸可溶性画分の合計量が概ねシリアルバッチ試験における供試土壌の累積溶出量に相当した。溶出試験，シリアルバッチ試験で溶出が抑制された

不溶化土壌 2 つでは STEP1 の水溶性画分と STEP2 の酸可溶性画分が低減した。また、ペリクレイスは STEP3 の還元性画分が供試土壌と同程度に残ったのに対して、シュベルトマナイトは還元性画分も含めてその割合を著しく低減させた。この結果から、ペリクレイスとシュベルトマナイトはいずれも砒素の溶出を抑制するが、対象土壌においてはシュベルトマナイトの方がより砒素を土壌中に溶出し難いより安全な形態で維持していると考えられる。

供試土壌 d の砒素は、先の供試土壌 c や後述する e, f, g の他の土壌含有砒素より STEP4 の酸化性画分への分配傾向が高かった。これは、供試土壌 d が変質を受けた堆積岩であることから（表 1 供試土壌および土砂表 1）、熱水などでの変質を受けた際に硫黄や砒素が負荷されてこれらが硫化物態として対象中に存在しているということを示すものである。一方、シリアルバッチ試験結果において、供試土壌 d の砒素は他の砒素含有供試土壌 c, e, f, g のような繰り返し 2 回目以降の累積溶出量の上昇が無かった。これは、その分配の違いから、溶出を遅延させるような酸可溶性画分が無かったことが理由の一つに推察される。不溶化土壌について、溶出試験ではペリクレイス以外の不溶化土壌で溶出低減効果は認められなかったが、本試験ではペリクレイスの他にカルサイト STEP1 の水溶性画分の著しい低減効果が確認された。鉛については、各試料の水溶性画分と酸可溶性画分の合計量と、溶出試験およびシリアルバッチ試験とが同様の傾向を示した。また、供試土壌 d の砒素と鉛はいずれも酸化性画分に高濃度の分配が見られた。一般に、自然由来重金属含有土砂において酸化性画分に存在する硫化物は、地表で酸化溶解することが知られている¹⁷⁾。従って、この画分に高い分配がある場合には、参加による硫化物の酸化溶解に伴う硫酸イオン放出による酸性化と重金属類の放出が懸念される。供試土壌 d においては、砒素と鉛は酸化による長期的影響と考慮する必要があると考えられる。フッ素については、供試土壌とカルサイト不溶化土壌で検出されず、それ以外の不溶化土壌においては水溶性画分でのみ検出された。溶出試験とシリアルバッチ試験でも不溶化土壌は溶出を促進する傾向であったことから、カルサイトを除き同様の傾向であった。

供試土壌 e は、供試土壌で水溶性画分に砒素が確認されたが不溶化土壌では確認されなかったことから、溶出試験とシリアルバッチ試験の溶出抑制効果が水溶性画分からの砒素の除去であることが示唆された。供試土壌 e の水溶性画分と酸可溶性画分の合計量がシリアルバッチ試験の累積溶出量と同程度である点、シュベルトマナイト不溶化土壌でペリクレイスのそれに比べて全体の砒素濃度、主に STEP3 の還元性画分の砒素濃度が著しく低減されている点で供試土壌 c と同様の傾向を示した。

供試土壌 f についても、供試土壌 c, e と同様にシュベルトマナイトで STEP3 の還元性画分の砒素濃度の低減が確認されたが、ペリクレイスについては逆にその濃度を増加させた。これは、ペリクレイスが砒素を保持する画分が還元性画分であり、本試験の条件で抽出されない難溶性の砒素を吸着して還元性画分に再分配している可能性があり、ペリクレイスが強い砒素の吸着性を持つことが推察される。

供試土壌 g については、供試土壌の水溶性画分に砒素はないが、不溶化土壌はいずれも酸可溶性画分の砒素を低減させる傾向あり、特にシュベルトマナイトにおいて酸可溶性画分の砒素の STEP3 の還元性画分への再分配が顕著であった。

6. 総合考察および土壌安全性の簡易診断法の提案

各試験の結果から、診断方法のための要素となる項目別に比較しまとめて以下に示す。

1) 可溶性重金属類、溶出の可能性（リスク）の定量化について

逐次抽出試験とシリアルバッチ試験の比較から、公共工事現場などで自然由来の重金属含有土砂中の可溶性の重金属類の量を求めるシリアルバッチ試験で得られる累積溶出量は、土壌中の重金属類の分配を確認する逐次抽出試験の結果から、水溶性画分と酸可溶性画分にほぼ相当すると言える。一方、供試土壌 b の鉛では酸可溶性画分に大量に鉛が分配し、シリアルバッチ試験では濃度は上昇傾向にあったがその分配された量全てが繰り返しの溶出試験の中で放出されるかは確認できなかった。また、供試土壌 d の鉛やフッ素については逐次抽出試験よりシリアルバッチ試験で高い、或いは更に累積濃度を上昇させる傾向を示した。これらの土壌は、人為由来、自然由来の違いはあるが、供試土壌 b では鉛散弾、供試土壌 d では硫化物など、溶解に時間経過や酸化、二次析出、溶解度などの化学平衡に

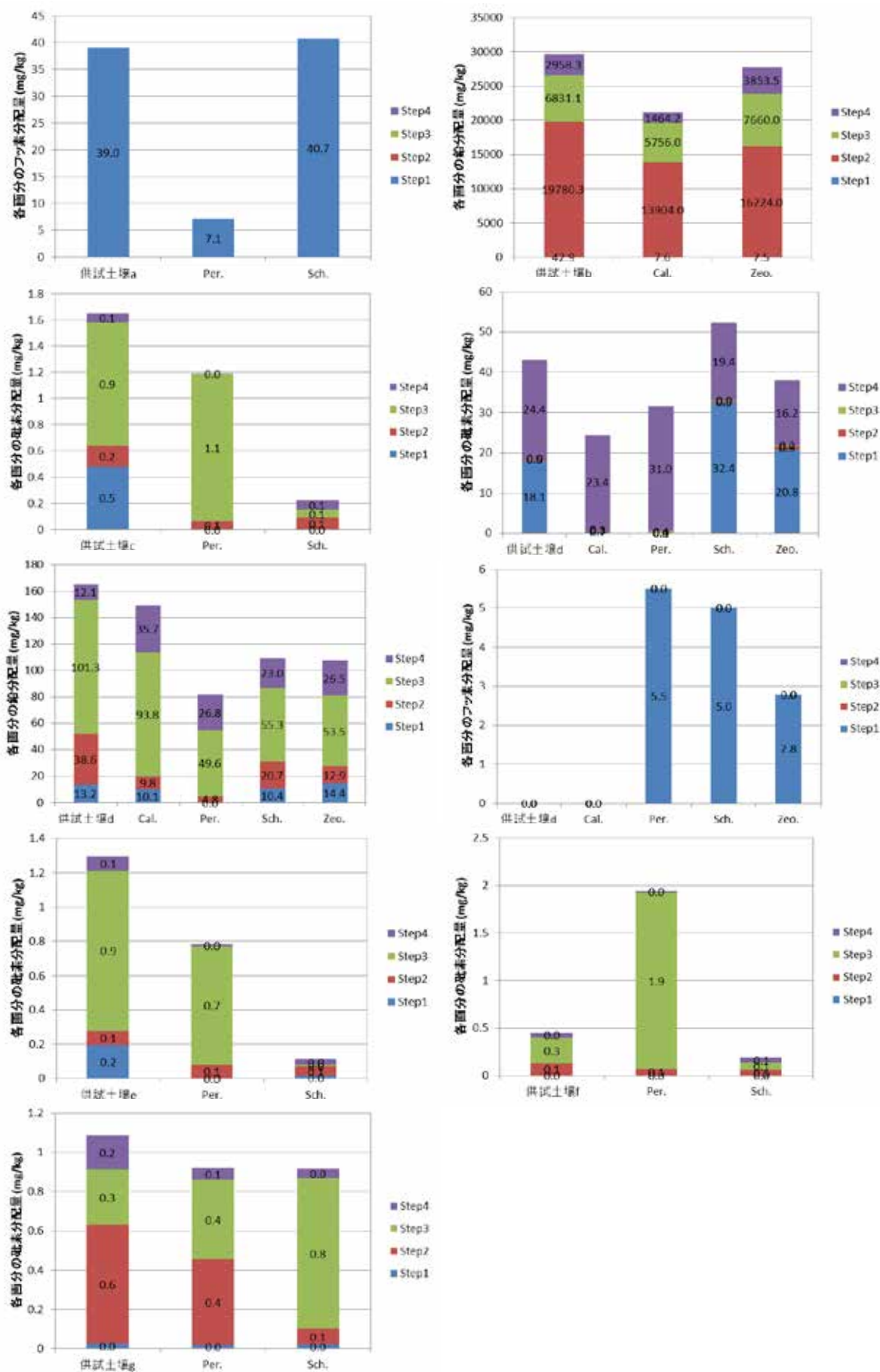


図 12 逐次抽出分析結果

よる律速条件が伴う物質が存在する。従って、それらの場合、シリアルバッチ試験で溶出量の定量的評価を求める際に、上昇し続ける累積溶出量の曲線がプラトーになる、あるいは初期に溶出が乏しい対象の濃度が酸化、溶解などにより上昇傾向となりプラトーとなるまで、本検討より多くの繰り返し回数が要求される可能性がある。また、シリアルバッチ試験は通常の場合でも土壤採取から風乾、1日かかる溶出試験の複数回繰り返しで、最短でも5日間（実質的には1週間）程度を必要とする。従って、反復回数分の日数を要する方法は、汚染土壤の簡易診断法としては適していないといえる。一方、これらの結果から、公定法およびそれに準じた溶出試験の結果は、必ずしも逐次抽出試験やシリアルバッチ試験の結果と傾向が一致しなかった。これは、公定法およびそれに準じる溶出試験が、対象重金属類の長期的な、あるいは総量としての溶出傾向を評価するには適していないことを示唆している。

2) 人為汚染土壤と自然由来重金属類含有土砂

今回、人為汚染土壤と自然由来重金属類含有土砂とを横並びに比較した。本来の土対法上は別であるが、実質的な対策の場面における重金属類を含む土壤・土砂の扱いとしては類似する点が多いことから、一まとめとして扱った。その結果、1)でも挙げたように、重金属類の人為由来か自然由来に因らず、重金属類の塊や硫化物などの溶出に律速が伴う物質の大量の混入が無い場合には、水溶性画分と酸可溶性画分が、溶出リスクにおける主なソースとなることが判った。

3) 汚染土壤と不溶化土壤の安全性について

供試土壤とそれらの不溶化後、対策後のものとを比較した結果、不溶化・対策により公定法で効果のあったものについては、シリアルバッチ試験ではその累積溶出量を低減し、逐次抽出においては水溶性画分、酸可溶性画分を低減させる傾向にあった。従って、先の1)、2)の通り、公定法およびそれに準じる溶出試験は溶出の総量や長期的リスクの判断には適さないが、溶出（リスク）の低減効果を確認する方法としては適用できると考えられる。

4) 土壤の安全性簡易診断法の提案

一般に、公定法溶出試験は土対法に則って措置を行う指定区域などの現場、公定法それに準じた溶出試験は自然由来重金属含有土砂が問題となる現場における溶出リスクのスクリーニングあるいは短期溶出リスクの把握として実施される。本検討の結果から、この溶出試験が不溶化など対策時の安全性をある程度担保することが確認された。また、逐次抽出試験結果から、重金属塊や硫化物などが含まれない場合には、水溶性画分と酸可溶性画分の合計量がおおよそ溶出リスクに相当することが見出された。

そこで、検討から整理して現場に適した「土壤安全性簡易診断法」次の表8に提案する。残念ながら、今回の検討結果から、硫化物や重金属塊などがある場合にはその適用は制限される。しかし、この方法では、土壤の安全性診断を最短3日間で実施することができる。また、現場で公定法を求めない場合、不溶化などの対策の効果のみを確認する場合には、STEP2だけを実施することで1~2日で確認可能である。

表8 提案される土壤安全性の簡易診断方法

段階	試験内容	溶媒	試験方法	作業時間
前選別	汚染由来の確認	-	硫化物の有無、汚染原因などを確認し、溶出の律速になる物質の存在を確認する。多い場合には、簡易法を適用せず、逐次抽出などで評価する。	
STEP 1	公定法及びそれに準じた溶出試験	イオン交換水	風乾し 2mm 以下の試料に溶媒を液固比=10 で加えて 120rpm, 6hrs 振盪し, 3,000rpm×20min の遠心分離後, 0.45 μm のメンブレンフィルターで固液分離。	2 日間：風乾, 篩い, 溶出試験 (0.5 日)
STEP 2	残留水溶性画分および交換性溶出試験	0.11mol/L 酢酸	STEP1 後の試料に溶媒を液固比=40 で加えて 200rpm, 16hrs 振盪し, 3,000rpm×20min の遠心分離後, 0.45 μm のメンブレンフィルターで固液分離。	1 日間：溶出試験 (1 日)
				3 日間

7. 今後の発展

本提案の方法については、以降、様々な土質現場で適合性を確認し、必要に応じて修正してより確度の高いものとしていく。また、硫化物や散弾などの重金属塊の存在する場合については、酸化などの前処理も併せて検討し、いずれの重金属類による問題の土壌・土砂に対しても適用可能な方法となるよう検討をしていく。また、不溶化などの対策に対するスティグマを払しょくして根付かせるためには、不溶化材や技術そのものの評価方法、ガイドラインも必要である。対策に適応する材料と技術、そして対策後の土壌の評価、この2つが合わさることで、対策後の土壌の社会的受容性、安全性だけではなく安心感が付与できると考えられる。土壌汚染対策およびそれに準じる重金属類問題対策分野における原位置対策の促進のため、本結果をさらに発展させ、社会に適用させていく所存である。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団からの 2010 年度技術研究助成の支援を受けて行われた。試料については、独立行政法人日本学術振興会産学協力研究委員会鉱物新活用第 111 委員会重金属類と鉱物の相互作用に関するワーキンググループ委員各位および独立行政法人土木研究所の品川俊介氏と同寒地土木研究所の田本修一氏に提供いただいた。実験実施については、国際連携センター地盤環境保全研究部門スタッフ各位、液相分析の際には北海道大学環境地質学研究室の学生各位および株式会社アムロン藤田一平氏の協力をいただいた。研究実施のための運営については地盤環境保全コンソーシアム各社の支援をいただいた。各位に厚く御礼申し上げる。

引用・参考文献

- 1) 土壌汚染対策法、平成 14 年 5 月 29 日 法律第 53 号 (最終改正 平成 23 年 6 月 24 日 法律第 74 号)。
- 2) 環境省水・大気環境局：平成 22 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、pp.82, 2012。
- 3) 環境省 水・大気環境局 土壌環境課：区域内措置優良化ガイドブック ―オンサイト措置及び原位置措置を適切に実施するために―、pp.104, 2011。
- 4) 環境省水・大気環境局長：土壌汚染対策法の一部を改正する法律による改正後の土壌汚染対策法の施行について、環水大土発第 100305002 号、平成 22 年 3 月 5 日。
- 5) 丸茂克美、本間勝、澤地塔一郎：土壌汚染リスクと土地取引、pp.260, 2011。
- 6) 佐々木幹夫、北川博通、菊池良弘：長大トンネルの掘削における環境対策 ―東北新幹線八甲田トンネル―、日本鉄道施設協会誌、2005-9, 698-700, 2005。
- 7) 五十嵐敏文：北海道応用地質研究会会報 EPOCH, No.53, 2-5, 2006。
- 8) 一般社団法人北海道環境保全技術協会技術委員会編：自然由来重金属等の対策におけるリスク評価マニュアル、北海道環境保全技術協会技術レポート, No.5, pp58, 2012。
- 9) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会：建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版)、国土交通省、pp.90, 2010。
- 10) J.M. Bigham, U. Schwertmann, S.J. Traina, R.L. Winland and M. Wolf: Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 2111-2121, 1996。
- 11) 伊藤健一：地下水・土壌の重金属汚染における土壌・粘土・鉱物の扱い、粘土科学 50(3), 144-153, 2012。
- 12) 独立行政法人日本学術振興会産学協力研究委員会鉱物新活用第 111 委員会重金属類と鉱物の相互作用に関するワーキンググループ・編：重金属類汚染対策のための鉱物材料ガイドブック、pp.226, 星雲社, 2012。
- 13) 一般社団法人北海道環境保全技術協会技術委員会編：吸着層工法設計マニュアル、北海道環境保全技術協会技術レポート, No.6, pp60, 2012。
- 14) 貫上佳則・毛利光男・加瀬隆雄：改良 BCR 逐次抽出法による汚染土壌中の重金属の形態と溶出特性の評価、土木学会論文集, 64, 304-313, 2008。
- 15) <http://wwwsoc.nii.ac.jp/cssj2/seminar1/section04/text.html>
- 16) Keisuke Fukushi, Tsutomu Sato, Nobuyuki Yanase, Junichi Minato and Hirohisa Yamada: Arsenate sorption on Schwertmannite, American Mineralogist, 89, 1728-1734, 2004。
- 17) 高橋輝明、藤井研介、五十嵐敏文、掛田浩司、山田信行：北海道中越地域における鉱化変質作用に伴うヒ素の分布・溶出特性、応用地質, 52 (2), 46-54, 2011。