

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012年度

課題番号：22510095

研究課題名（和文）有機質土を利用した海成層中重金属類の低コスト・低負荷型不溶化技術の開発

研究課題名（英文）Development of low-cost environment-friendly immobilization technique of heavy metals in marine sediments with organic soils

研究代表者

石山 高（ISHIYAMA TAKASHI）

埼玉県環境科学国際センター 土壌・地下水・地盤担当 専門研究員

研究者番号：80297621

研究成果の概要（和文）：硫化鉱物（ $\text{Fe}_2\text{S}$ ）を含む海成層は、長期間大気中に放置されると酸性土壌へと変化し、そこから鉛、カドミウム、砒素など様々な有害重金属類が溶出する。本研究では、風化した海成層からの重金属類溶出特性について解析し、この解析結果を基に天然素材を用いる低コスト・低負荷型不溶化技術を開発した。本不溶化技術の適用により、重金属類の溶出量は大きく低減した。長期安定性試験の結果から、本不溶化技術は人為的な影響がないかぎり、重金属類の溶出を長時間抑制できることを実証した。

研究成果の概要（英文）：Marine sediments containing sulfide minerals ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ) change to acidic soil gradually with a long-term atmospheric weathering and then various harmful heavy metals such as lead, cadmium and arsenic leach into environment. In this study, leaching characteristics of heavy metals from weathered marine sediments was investigated and low-cost environment-friendly immobilization technique of heavy metals with natural material was developed. By the application of this technique, leachabilities of various heavy metals from marine sediments decreased greatly. From the results of long-term stability test, heavy metals were immobilized in the marine sediment for a long time without anthropogenic impacts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術、環境材料

キーワード：環境保全技術、土壌汚染、重金属類、不溶化技術、海成層

## 1. 研究開始当初の背景

近年、日本各地で自然由来の土壌汚染が顕在化し始めている。特に、硫化鉱物を含む海成層は地中から掘り起こされた後、大気中で数ヶ月間放置されると酸性土壌へと変化し、

そこから環境基準を上回る様々な有害重金属類が溶出することが知られている。申請者らが行った過去の研究によれば、酸性化した海成層からは鉛、カドミウム、銅及び亜鉛が、貝殻の混入により弱塩基性を示す海成層か

らは砒素の溶出が認められた。また、一部の海成層からは、広い pH 範囲でホウ素及びセレンが溶出している。これらの研究結果からも明らかなように、海成層由来の土壤汚染に対処するには、様々な重金属類の溶出を抑制することができる、より多機能な不溶化技術の開発が不可欠である。

重金属類の不溶化技術としては、セメント固化法、ガラス固化法、地化学的固定化法などが国内で研究開発されている。セメント固化法は広く普及している処理技術であるが、土壤が塩基性化して砒素が再溶出する危険性がある。ガラス固化法は有機化合物と無機化合物の複合汚染に適用できるという利点を有しているものの、特殊な装置を必要とするため処理コストが高いという問題がある。地化学的固定化法は、天然ゼオライト、火山性粘性土、ベントナイトなどがもつイオン交換機能及び吸着機能を利用する不溶化技術である。この技術は天然鉱物資源を重金属類の吸着材として利用するため、処理コストが安価で環境への負荷も少ない。しかし、不溶化効率が低い場合、天然鉱物資源を多量に投入しなければならず、処理コストの増大に繋がる。

## 2. 研究の目的

本研究では、海成層からの有害重金属類の溶出特性を解析し、重金属類の溶出を促進する化学的因子を明確にする。この解析結果を基に海成層中重金属類の新規不溶化技術を開発する。具体的には、有機質土や貝殻等の天然素材を海成層に混ぜ込み、重金属類の溶出を抑制する低コストで低負荷型の不溶化技術を開発する。また、不溶化処理後の長期安定性試験をラボレベルで実施し、開発した技術の性能を評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) 重金属類溶出特性の解析

本研究では、埼玉県内 4 地点で採取した土壤試料を用いた (図 1)。4 地点のうち 2 地点 (吉見 A: 掘削深度 20m、吉見 B: 掘削深度 30m) は陸成の沖積堆積物、残り 2 地点 (三郷: 掘削深度 57m、草加: 掘削深度 80m) は海成と陸成の沖積堆積物が分布する地域から選定した。吉見 A、B 試料は 1m につき 2 箇所ずつ、三郷と草加の土壤試料は 1m につき 1 箇所ずつ、分析用の試料を採取した。

重金属類の溶出量は、土壤溶出試験 (環境省告示第 18 号) に準じて測定した。ただし、操作の簡便性を考慮し、土壤 3g に対して水 30mL に設定した (図 2)。土壤溶出液は、メンブレンフィルター (0.45 μm) で濾過後、pH、電気伝導度 (EC) 及び濁度を計測した。重金属類の分析には誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP/MS) を使用した。

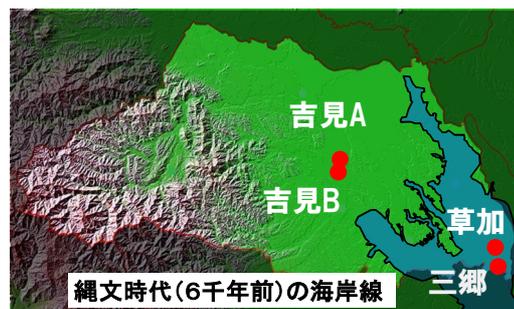


図 1 土壤試料の採取地点

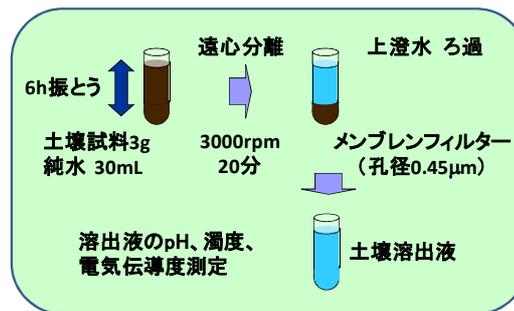


図 2 土壤溶出試験の操作手順

### (2) 低コスト・低負荷型不溶化技術の開発

風化した海成層 2g に重金属類の標準液を一定量添加した合成試料を調製した。この合成試料に中和剤として消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>) 及び貝殻片 (CaCO<sub>3</sub>) を混ぜ込み、土壤溶出試験を実施した。中和処理前後における重金属類の溶出量から溶出抑制効果を把握した。

開発した不溶化技術の長期安定性を評価するため、希硫酸 (0.769mmol/L) を用いる土壤溶出試験を行った。この試験方法は、(社) 土壤環境センターが不溶化技術の安定性を評価するための試験方法として制定したものであり、降雨 100 年間分に相当する酸度を想定して硫酸濃度を設定している。

## 4. 研究成果

### (1) 吉見 A、B 試料を用いた溶出特性解析

吉見 A と B を用いて土壤溶出試験を行ったところ、多くの試料で茶褐色に濁った土壤溶出液が得られた (図 3 (a))。濁った溶出液からは、環境基準付近の砒素と鉛が検出され、検出濃度は溶出液の濁度と強い相関を示すことが判明した (図 4)。濁った溶出液をメンブレンフィルターよりも目の細かい濾紙を用いて濾過したところ、溶出液は無色透明となり (図 3 (b))、砒素と鉛は検出されなくなった。このことから、溶出液中の砒素と鉛は茶褐色の土壤粒子に含有した状態で存在しており、微細な土壤粒子がメンブレンフィルターで捕捉できなかったため、砒素と鉛が検出されたものと考えられる。

このように、陸成層では微細な土壌粒子が生成し、これが土壌溶出液に混入することにより、砒素や鉛の溶出量基準超過が起こることが分かった。一方、カドミウムやセレンは、土壌試料中に微量しか存在しなかったため（どちらも土壌含有量は0.1mg/kg以下）、土壌粒子の混入による溶出量の増加は認められなかった（図4）。

吉見AとBを採取した地域一帯では、自然由来と推察されている地下水砒素汚染が確認されている。これらの地下水は、酸化還元電位が-200mVと低いことから、還元環境が土壌からの砒素溶出を促進している可能性が考えられた。そこで、土壌溶出試験の際に還元剤を添加したところ、高濃度の砒素溶出が認められた（図5）。その際、鉄の溶出も認められ、砒素と鉄の溶出濃度の間には良好な相関関係（ $R^2=0.75$ ）が成立し、鉄酸化物に吸着していた砒素が還元環境で鉄と共に溶出することを確認した。鉛やカドミウムは、土壌中の鉄酸化物に強く吸着しないため、還元剤の添加により溶出量は増加しなかった。図3～5には、吉見Aのデータを提示したが、吉見Bでも同様の結果が得られている。

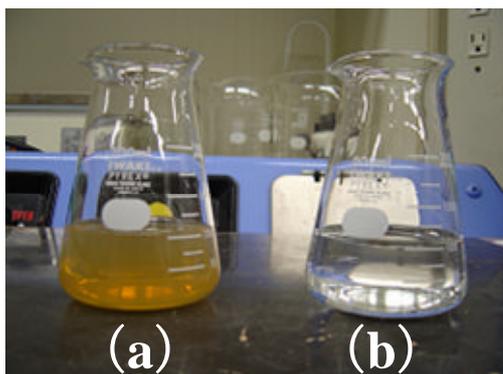


図3 土壌溶出液の写真（吉見A）  
(a) 濾過前 (b) 濾過後

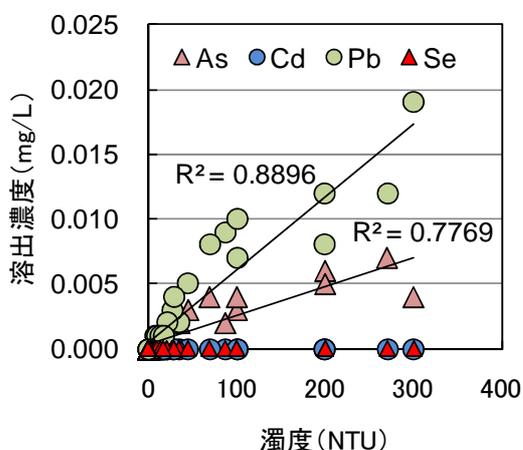


図4 濁度と溶出濃度の関係（吉見A）

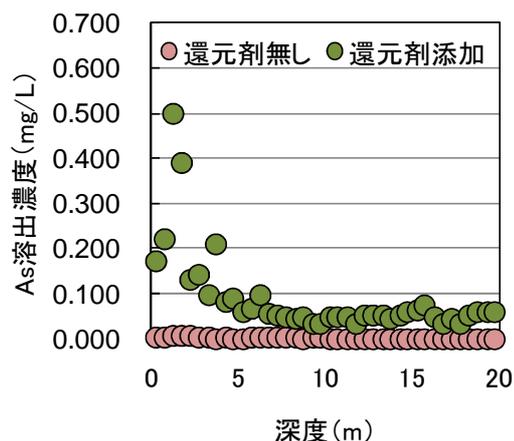


図5 Asの溶出試験（吉見A）  
（還元剤：亜ニチオン酸Na）

### (2) 三郷、草加試料を用いた溶出特性解析

三郷と草加の土壌試料を用いて溶出試験を実施したところ、溶出液から環境基準を上回る砒素、カドミウム、鉛とセレンが検出された。重金属類を検出した溶出液は、一部に土壌粒子の混入が認められたものの、大部分は無色透明であった。したがって、前項で記述した土壌粒子の混入以外の溶出メカニズムが存在すると思われる。

重金属類の溶出は土壌溶出液のpHに大きく依存し、砒素はpH4.5以下あるいはpH7.5以上（図6）、カドミウム及び鉛はpH4.5以下（図7）で溶出した。土壌溶出液のpHが5以下の酸性土壌は、硫黄含有量が0.4wt%以上と高く、海成層であると判断された。これらの土壌は掘削後5年以上を経過しており、風化作用で硫化鉱物が酸化されたため、土壌pHが低下したものと考えられる。

一部の海成層では、土壌溶出液のpHが7.5以上となったが、これらの土壌には貝殻片が含まれていた。海成層は、風化作用や貝殻の混入により酸性あるいは塩基性土壌へと変化し、砒素、カドミウム、鉛がイオンの形で溶出することが確認された。一方、セレンは明確なpH依存性を示さず、酸性や塩基性領域からだけでなく、中性付近の海成層からも溶出した。図6と7で土壌粒子の混入が認められた土壌は、硫黄含有量が0.1wt%以下と低く、すべて陸成層であることが分かった。

三郷、草加の試料には有機質土（有機物を多量に含む土壌）が含まれており、ここから砒素の溶出が認められた（図6）。有機質土に含まれる有機物質は重金属類と水に溶け易い化合物を生成することから、一部の重金属類では溶出が促進されると考えられる。特に、砒素は植物に蓄積され易く、有機質土からは環境基準を超えて溶出する可能性が認められた。

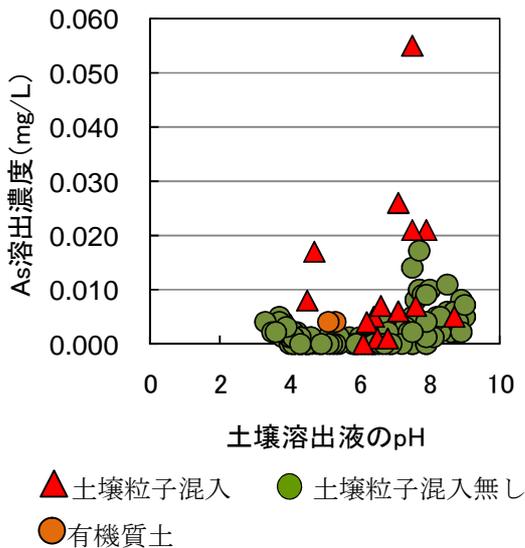


図6 土壤溶出液の pH と As 溶出濃度

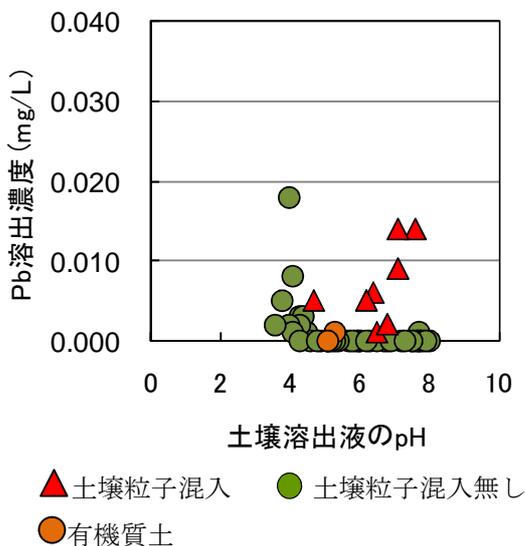


図7 土壤溶出液の pH と Pb 溶出濃度

### (3) 溶出特性の類型化

研究成果の(1)及び(2)から、自然由来の土壤汚染における重金属類の溶出特性は、①土壤粒子の混入、②土壤の酸性化、塩基性化、③土壤の還元化、④土壤有機物との反応に分類できることが分かった。上記の①は主として陸成層、②は海成層で生じる現象であり、①の場合は砒素及び鉛、②の場合は砒素、カドミウム、鉛及びセレンが溶出する。③及び④は有機質土が分布する地域で生じる現象であり、この場合は砒素の溶出が問題となる。溶出特性の類型化は、自然由来の土壤汚染を判別するための指標として有用であるばかりでなく、重金属類の溶出抑制手法を開発するための知見としても応用できる。

### (4) 低コスト・低負荷型不溶化技術の開発

研究成果の(1)～(3)の結果から、土壤からの重金属類の溶出は土壤 pH に大きく依存し、酸性領域や塩基性領域では多くの重金属類が溶出することが分かった。土壤有機物も一部の重金属類（特に砒素）に対しては溶出を促進する因子として作用することが判明したため、本研究では有機質土の代わりに貝殻や消石灰などのアルカリ天然素材を海成層に混ぜ込み、土壤 pH を中性付近に制御する不溶化手法について検討した。

草加の土壤 2g に対して重金属類の標準液を一定量添加して調製した合成試料に中和剤として消石灰を加え、中和処理前後の土壤溶出試験の結果から重金属類の溶出抑制効果を調査した。その結果、重金属類の溶出濃度は、中和処理するだけで大きく低下し、特に砒素、カドミウム、鉛の溶出濃度は処理前に比べて 1/50 以下となった（表 1）。

中和処理した土壤を用いて連続的に溶出試験を行ったところ、少なくとも 20 回の溶出試験まで土壤溶出液の pH は中性付近を維持し続けた。ただし、土壤粒子に  $H^+$  や  $Al^{3+}$  が吸着していたり、未風化の硫化鉱物が残存していたりすると、時間の経過とともに土壤 pH が低下する可能性が考えられる。そこで、1mol/L 塩化カリウム溶液及び過酸化水素水を用いた土壤溶出試験を実施し、 $H^+$  や  $Al^{3+}$  の吸着量及び硫化鉱物の有無を把握した。試験の結果、 $H^+$  や  $Al^{3+}$  の吸着、硫化鉱物の残存は認められず、中和処理した海成層は人為的な負荷がない限り、酸性土壤へと戻る可能性は低いことが分かった。また、水の代わりに希硫酸を用いる土壤溶出試験（酸溶出試験 I）を実施したところ、土壤溶出液の pH 低下は認められず、重金属類の溶出量も増加しなかった。この試験結果から、中和処理後の海成層は長期間降雨に曝されても、重金属は再溶出ししないことが示唆された。

消石灰は少量の添加で土壤 pH が増加し、かえって砒素やセレンの溶出を促進する可能性が考えられる。一方、炭酸カルシウムを主成分とする貝殻は、土壤 pH を中性付近に調整することが容易である（図 8）。貝殻を中和剤として用いる方法は、消石灰に比べて不溶化効率が若干劣っていたが、海成層を対象とした不溶化技術としては十分に効果を発揮することが分かった（図 9）。

表 1 中和処理による溶出抑制効果

中和処理	重金属添加量	pH	溶出量(μg)			
			As	Cd	Pb	Se
前後	100μg	1.9	46.80	81.50	37.00	5.10
		7.6	0.67	0.54	0.02	1.50

中和剤：消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>)

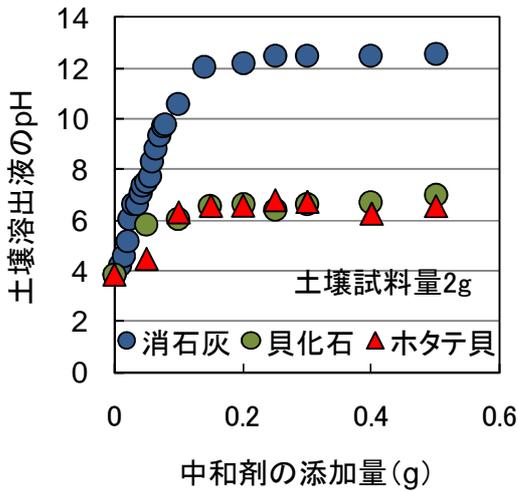


図8 中和剤添加量と pH の関係

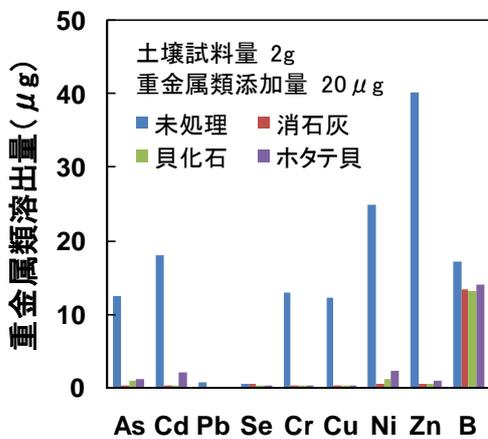


図9 重金属類の溶出抑制効果

海成沖積堆積物由来の土壤汚染では、溶出レベルは低い（環境基準の1～3倍程度、研究成果の(2)参照）、処理土量は膨大になるケースが多い（海成層は汚染地域一帯に広く分布）。消石灰や貝殻を用いる方法は、既存の不溶化技術に比べると性能的に若干劣るものの、海成層由来の土壤汚染への適用など用途を限定すれば、低コストで簡便な処理方法として実用できる見通しが得られた。特に、貝化石は海成層中に含まれている場合が多く、汚染現場で入手することも可能である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計1件）

1. Hachinohe, S., Ishiyama, T. et al: Current situation and regional characteristics of groundwater quality in central part of the Kanto Plain, Japan: *EOS Trans. AGU*: 査読有: 93, 2012, H41E-1218

〔学会発表〕（計7件）

1. 石山高、八戸昭一 他3名、埼玉県中西部における地下水砒素汚染と形態分析による溶出メカニズムの検討、第18回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究会、2012年6月14日、さいたま市

2. 八戸昭一、石山高 他4名、関東平野の自然地層中に含まれる重金属類とその特徴について、日本地球惑星科学連合「セッション：都市域の地下水・環境地質」、2012年5月24日、千葉市

3. 石山高、八戸昭一 他3名、化学形態抽出を用いた地下水砒素汚染メカニズムの解析、第46回日本水環境学会年会、2012年3月14日、東洋大学 白山第2キャンパス

4. 李弘吉、河村清史、石山高、八戸昭一 他2名、土壤中重金属類の溶出特性とそれに基づく自然由来の土壤汚染の分類、第17回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究会、2011年6月17日、川崎市

5. 石山高、八戸昭一、河村清史 他3名、埼玉県内の地下水砒素汚染と周辺における地質試料の特性、第45回日本水環境学会年会、2011年3月17日、北海道大学札幌キャンパス

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石山 高 (ISHIYAMA TAKASHI)  
埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・  
地盤担当・専門研究員  
研究者番号：80297621

(2) 研究分担者

八戸 昭一 (HACHINOHE SHOICHI)  
埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・  
地盤担当・専門研究員  
研究者番号：70415397

河村 清史 (KAWAMURA KIYOSHI)  
埼玉大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：90109017