

令和元年6月10日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00605

研究課題名(和文) 貝殻が有する黄鉄鉱の風化抑制機能を利用した海成堆積物の低コスト汚染対策手法の開発

研究課題名(英文) Development of Low-Cost Countermeasures for Marine Sediments with Shell Pieces

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・主任研究員

研究者番号：80297621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、海成堆積物由来の土壌汚染が日本各地で発生している。黄鉄鉱を含む海成堆積物は、長い期間大気中に放置されると徐々に酸性土壌へと変化し、そこからは様々な有害重金属類(鉛、カドミウム、ヒ素など)が溶出する。本研究では、アルカリ性の天然素材(ホタテ貝の貝殻)を用いた海成堆積物の低コスト・低負荷型汚染対策手法を開発した。貝殻は黄鉄鉱の酸化抑制剤として有効であり、海成堆積物に2.5wt%以上添加することで黄鉄鉱の酸化が抑制できることが分かった。本手法は、黄鉄鉱の酸化分解に伴う土壌の酸性化を未然に防止するばかりでなく、土壌中のヒ素やカドミウムの残渣態から可溶性態への形態変化を同時に防ぐことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、海成堆積物由来の土壌汚染に関する学術的知見や対策技術を提供するだけでなく、効率的かつ円滑な土壌汚染対策を実施する上でも重要である。特に、開発した本技術では遮水シート処理や覆土処理が不要であるため、従来の対策技術に比べて汚染対策に要するコストを大幅に削減することができた。

土壌汚染対策法の改正により、海成堆積物など自然由来の汚染土壌については同一地層が分布する指定区域への移動が可能となった。移動先で海成堆積物を表土として利用した場合、土壌の酸性化が進行して新たな環境汚染を引き起こす危険性が懸念されている。このような問題を未然に防止する上でも、本技術は極めて重要である。

研究成果の概要(英文)：Recently, soil contamination resulting from marine sediments has been reported to occur in many sites of Japan. Marine sediments containing framboidal pyrite (FeS₂) cause the soil to gradually become acidic owing to long-term atmospheric weathering; subsequently, various harmful heavy metals such as lead, cadmium, and arsenic are leached into the environment. In this study, low-cost, environment-friendly countermeasures against the risk of long-term contamination of heavy metals in marine sediments containing natural alkaline materials (pieces of scallop shell) were developed. The shell pieces were effectively suppressed the oxidation of pyrite even in atmosphere, upon adding more than 2.5 wt% shell pieces to the marine sediments. This technique can not only prevent the acidification of the soil caused by the oxidation of pyrite to sulfuric acid but can also retain the chemical form of arsenic and cadmium in marine sediments in the residual state.

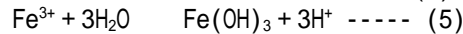
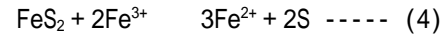
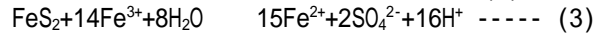
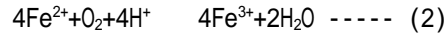
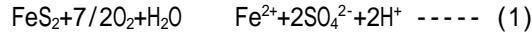
研究分野：分析化学

キーワード：土壌汚染対策 海成堆積物 重金属類 低コスト 黄鉄鉱

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、日本各地で海成堆積物由来の土壤汚染が大きな環境問題となっている。この汚染は、海成堆積物に含まれているフランボイド型の黄鉄鉱 (FeS_2) の風化 (酸化) が原因で発生し、長期間にわたる酸化作用 (下式) で生成する硫酸により徐々に酸性化した海成堆積物からは、様々な有害重金属類 (カドミウム、砒素など) が溶出する。このような海成堆積物の長期汚染リスクに対する対策手法としては、掘削した海成堆積物を2重遮水シートで被覆した後に覆土を施して黄鉄鉱の酸化を抑制する方法や汚染土壌の盛土基盤に吸着層を施設する多機能盛土工法などが国内では一般的に採用されているが、これらの対策には多大な時間と費用を要する¹⁾。



黄鉄鉱の風化反応は、上記の反応式に基づいて進行することが既に多くの論文で報告されている。これらの反応には微生物が深く関与しており、上式(1)の化学反応により土壌pHが低下すると Fe^{2+} から Fe^{3+} への化学的な酸化反応は律速となるにもかかわらず、海成堆積物に棲息する鉄酸化細菌や硫酸化細菌の働きで黄鉄鉱の酸化速度は大幅に増加すると言われている^{2, 3)}。したがって、黄鉄鉱の酸化反応を抑制して土壌の酸性化を未然に防止するためには、鉄酸化細菌や硫酸化細菌の活性度を抑え込むことが極めて重要である。これらの微生物は酸性条件下 (pH 2~6) で活性度が最大になると報告されている。そのため、海成堆積物の土壌pHを中性付近に維持することができれば、鉄酸化細菌や硫酸化細菌の活性度を抑えられる可能性が考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、アルカリ性の天然素材であるホタテ貝の貝殻片 (主成分: 炭酸カルシウム) を海成堆積物に混ぜ込み、土壌pHを中性付近 (pH: 7.0~8.5) に制御することで海成堆積物の長期汚染リスクを抑制する対策手法について検討した。本手法は水や酸素と接触した状態でも黄鉄鉱の酸化が抑制できるため、2重遮水シート処理、覆土処理や黄鉄鉱の被覆処理などが不可欠な従来の対策手法に比べて処理に要する手間や費用の大幅な削減が期待できる。

3. 研究の方法

3.1 貝殻片の調製方法

海成堆積物に添加する貝殻片には、食用として市販されているホタテ貝の貝殻を使用した。市販のホタテ貝を購入し、中身を取り除いた後、貝殻を水で洗浄した。貝殻を2~3日間風乾してから細かく粉碎し、目開き2mmの篩を通過したものを海成堆積物に添加した。

3.2 海成堆積物の風化実験

海成堆積物 (埼玉県南東部地域で採取) を用いた風化実験では、貝殻片による黄鉄鉱の酸化抑制効果を評価するため、貝殻片を添加していない系と貝殻片を添加した系を用意し、両者における酸化の進行度合いを比較した。貝殻片を添加する系では、海成堆積物に対して貝殻片を2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 wt%添加した。風化実験は、実験室内と屋外の2箇所で実施した。

実験室内における風化実験は、35℃に設定した恒温槽内で4ヶ月間実施した。風化実験開始から2ヶ月後までは半月に1回、それ以降は1ヶ月に1回の間隔で海成堆積物を採取し、土壌溶出量試験を実施した。土壌溶出量試験では土壌試料量を50g以上、固液比は1:10と規定しているが、本法では操作の簡便性を考慮して土壌試料量は2g、水は20mLとした。土壌試料を遠沈管に計り取り、水を加えて6時間振とう操作を実施した。振とう方向は横方向、振幅は40mm、振とう速度は200 r min^{-1} に設定した。振とう操作後、遠心分離により抽出液を固液分離し、上澄み液を孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過したものを土壌溶出液とした。この土壌溶出液中の硫酸イオン濃度を測定し、黄鉄鉱の酸化の進行度合いを評価した。

屋外の風化実験は、特別な実験条件を設定せずに自然環境下で14ヶ月間実施した。2つの秤量皿に貝殻片を添加していない海成堆積物と添加した海成堆積物 (貝殻添加率7.5 wt%) をそれぞれ約130gずつ計り取り、これらの秤量皿を建物から十分に離れた場所に設置した。実験開始から4ヶ月後までは1ヶ月に1回、それ以降は2ヶ月に1回の間隔で海成堆積物を採取し、実験室内での風化実験と同条件で土壌溶出量試験⁴⁾を行った。

3.3 砒素及びカドミウムの存在形態分析

本研究では、海成堆積物中の砒素及びカドミウムの存在形態を逐次化学抽出法により分析した。逐次化学抽出法の具体的な実験条件をTa表1に示す。貝殻片を添加した系では、採取試料に含まれる土壌試料量は貝殻片を添加していない系に比べて少ない。両系を比較するため、貝殻片を添加した系では採取試料量から貝殻の量を差し引き、土壌1kgから抽出された砒素及びカドミウム量として換算した値を存在形態分析結果として示した。

表1 逐次化学抽出条件

抽出段階	抽出形態	試料量	抽出溶媒 (溶媒量)	抽出条件
1	水溶性態	2g	水 (20 mL)	6時間 室温
2	イオン交換態		0.05 M 硫酸アンモニウム (20 mL)	4時間 室温
3	酸可溶性態		0.11 M 酢酸水溶液 (20 mL)	16時間 室温
4	鉄酸化物態		0.2 M シュウ酸アンモニウム - 0.2 M シュウ酸 (20 mL)	4時間 室温 遮光

残渣態は全含有量から各抽出形態を引いて算出

4. 研究成果

4.1 貝殻片による黄鉄鉱の酸化抑制効果

風化実験の結果を図1に示す。貝殻片を添加していない系（貝殻添加率：0 wt%）では、時間の経過に伴い土壌溶出液中の硫酸イオン濃度は増加し、風化実験開始後4ヶ月経過した段階で硫酸イオン濃度は約900 mg L⁻¹となった。また、硫酸イオンの生成にともない土壌溶出液のpHは8.0から4.2まで低下し、電気伝導度は13から150 mS m⁻¹まで増加した。これらの結果は、貝殻を添加していない系では風化実験開始から数ヶ月で黄鉄鉱の酸化が進行したことを示唆している。一方、貝殻片を添加した系では、硫酸イオンの溶出濃度は貝殻片の添加率に関係なく200 mg L⁻¹付近で一定値に達しており、貝殻片を添加していない系で観察されたような硫酸イオン濃度の著しい増加は認められなかった。この結果は、黄鉄鉱の酸化抑制剤として貝殻片が有効であることを示唆している。

図1の結果から、貝殻の添加率を2.5 wt%以上に設定することで黄鉄鉱の酸化抑制効果が得られる可能性が示唆されたが、本研究ではホタテ貝の貝殻片の添加率を7.5 wt%に設定した。海成堆積物中の硫黄含有量は一般的に0.4~1.5 wt%程度であり、硫黄含有量が2 wt%を上回る海成堆積物の報告例は非常に少ない。仮に硫黄含有量2 wt%の海成堆積物が式(1)に基づいて徐々に酸化分解したとしても、貝殻(主成分:炭酸カルシウム)を海成堆積物に7.5 wt%添加しておけば、海成堆積物中の全ての黄鉄鉱が硫酸に変化したとしても添加した貝殻片で中和することが可能であると判断した。

貝殻による黄鉄鉱の酸化抑制効果の再現性を確認するため、風乾した海成堆積物に貝殻片7.5wt%を新たに添加し、実験室内で再度風化実験を実施した。その結果、再検証実験でも貝殻による黄鉄鉱の酸化抑制効果が確認できた(表2)。ホタテ貝の貝殻片を添加した系と添加していない系で風化実験を4ヶ月以上継続して行った結果、実験開始から16ヶ月経過しても土壌溶出液中の硫酸イオン濃度は増加せず、黄鉄鉱の酸化は4ヶ月以降ほとんど進行していないことが分かった(表2)。風化実験開始から16ヶ月経過した段階における硫酸イオンの溶出濃度は、貝殻片を添加していない系で約1000 mg L⁻¹、添加した系で約260 mg L⁻¹となった(表2)。貝殻を添加していない系において、分解可能な硫黄分が全て酸化されたと仮定すると、本法で約73%の分解性硫黄分の酸化が抑制できたことになる。このように、本手法は分解性硫黄分の酸化を完全に防止することはできないが、海成堆積物に貝殻片を混ぜ込むだけの簡単な方法でも黄鉄鉱の酸化抑制に一定の効果を発揮することが分かった。

貝殻を添加した系において、希硫酸(0.769 mmol L⁻¹)を用いて土壌溶出量試験を実施したところ、抽出操作後の土壌溶出液のpHは8.0であった。希硫酸を用いた土壌溶出量試験は、(一社)土壌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年分に相当する酸度を想定して硫酸濃度を設定している。希硫酸を用いた土壌溶出量試験の結果から、貝殻片を添加した海成堆積物は長期間降雨に曝されても、土壌pHは低下せず、黄鉄鉱の酸化抑制効果を保持し続ける可能性が示唆された。

4.2 重金属類の溶出リスクの検討

黄鉄鉱の酸化が進むと硫化鉱物として存在する砒素やカドミウムも酸化分解し、海成堆積物中での存在形態が残渣態から可溶性態(イオン交換態、酸可溶性態、鉄酸化物態)へと変化する⁵⁾。この結果は、黄鉄鉱の酸化分解が進むと砒素やカドミウムの溶出リスクが大幅に増加することを示している。そこで、砒素とカドミウムの存在形態を分析し、貝殻片を添加することで砒素とカドミウムの存在形態がどのように変化するのか調べた。

海成堆積物中における砒素の存在形態を調べたところ、貝殻片を添加していない系では時間の経過とともに残渣態の砒素量は減少し、代わりに鉄酸化物態の砒素量が実験開始時に比べて約3.9倍と大きく増加した(図2)。一方、貝殻片を添加した系では、鉄酸化物態の砒素増加率は約1.4倍に留まっていた。砒素の存在形態分析の結果(図2)からも、貝殻片による黄鉄鉱の酸化抑制効果を確認することができた。

カドミウムの存在形態を分析した結果、貝殻を添加していない系では残渣態のカドミウム

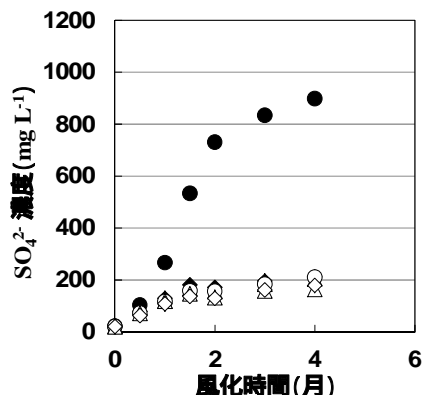


図1 室内風化実験の結果

貝殻添加率(wt%) : (●) 0, (○) 2.5, (○) 5, (○) 7.5, (○) 10, (○) 12.5

表2 室内風化実験(2回目)の結果

風化時間 (月)	貝殻無添加			貝殻 7.5wt% 添加		
	pH	電気伝導度 (mS m ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	pH	電気伝導度 (mS m ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)
0	7.5	16	23	8.3	20	25
0.5	7.7	25	120	8.5	21	71
1	7.0	45	310	8.4	27	98
1.5	6.5	69	520	8.4	31	130
2	4.6	120	790	8.4	40	140
3	4.5	140	900	8.3	45	190
4	4.2	140	920	8.2	51	230
5	4.2	150	930	8.2	50	240
6	4.2	150	940	8.3	53	250
7	4.1	150	940	8.1	53	250
8	4.1	150	950	7.8	54	260
9	4.2	150	960	7.8	58	260
10	4.1	150	970	7.8	58	260
11	4.1	150	980	7.8	55	250
12	4.2	150	980	7.9	60	260
13	4.1	150	980	7.9	60	270
14	4.1	150	980	7.8	58	260
15	4.1	150	990	8.0	59	260
16	4.1	150	990	7.9	55	260

量は減少し、代わりに可溶性態、なかでも水溶出態のカドミウム量が大きく増加した(図3)。一方、貝殻片を添加した系では、残渣態のカドミウム量は風化試験の前後で変化がなかった。

酸性化した海成堆積物に中和剤として貝殻を添加した場合、水溶出態やイオン交換態などに起因する溶出リスクを低減することは可能であるが、可溶性態に変化した砒素やカドミウムを残渣態へと戻すことはできない。掘削直後の海成堆積物に貝殻片を添加して黄鉄鉱の酸化分解の抑制を図る本手法は、土壤の酸性化を抑制するばかりでなく、残渣態としての存在形態を維持することで砒素やカドミウムの潜在的な溶出リスクを低減するという点において、貝殻片を中和剤として添加する従来の方法とは対策原理が大きく異なる。

4.3 屋外での風化実験

黄鉄鉱の酸化抑制剤として貝殻片を用いる本手法の実用性を検討するため、屋外での風化実験を実施した。当初、土壤溶出液中における硫酸イオン濃度の経時変化から黄鉄鉱の酸化の進行度合いを評価しようとしたが、硫酸イオンの一部は秤量皿の底部に空けた穴から地下浸透した可能性が高く、硫酸イオン濃度の経時変化を的確に解析することはできなかった。そこで、屋外での風化実験では、鉄酸化物態の砒素量の経時変化から黄鉄鉱の酸化の進行度合いを評価することにした。

砒素の存在形態分析結果を図4に示す。室内での風化実験と同様に、屋外風化実験でも貝殻片を添加することで残渣態の砒素量は概ね一定値を示すようになり、黄鉄鉱の酸化が抑制されていることを確認することができた。一方、貝殻片を添加していない系では時間の経過とともに残渣態の砒素量は減少する傾向を示し、代わりに鉄酸化物態の砒素が増加する結果が得られた。ただし、屋外風化実験では砒素の存在形態変化は実験開始後8ヶ月を経過した時点から徐々に進行し始め、実験室内での風化実験の結果(図2)と比べて存在形態の変化開始時期が大幅に遅れる結果となった。風化実験開始後14ヶ月後を経過した時点でも、土壤溶出液のpHは5.6までしか低下しなかった。また、室内の風化実験では温度を35℃に設定したのに対し、屋外風化実験期間中の平均気温は17.2℃であった。屋外風化実験時の温度や土壌pHが存在形態の変化に影響を及ぼした可能性が高いと推察される。

< 引用文献 >

- 国土交通省総合政策局、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)、2010
- Evangelou, V. P., Zhang, Y. L., A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 25, No. 2, 1995, pp. 141-199
- 笹木圭子、黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究、鉱物学雑誌、Vol. 27, No. 2, 1998, pp. 93-103
- 環境省、土壌溶出量調査に係る測定方法付表、2002
- 須藤孝一、米田剛、小川泰正、山田亮一、井上千弘、土屋範芳、竜の口層の堆積岩における重金属類の溶出挙動および形態変化に及ぼす風化の影響、応用地質、Vol. 51, No. 4, 2010, pp. 181-190

5. 主な発表論文等

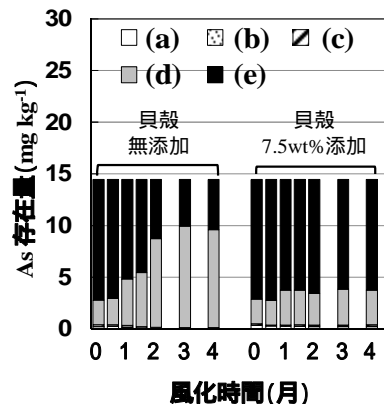


図2 室内風化試験中でのAsの形態変化

(a)水溶出態, (b)イオン交換態, (c)酸可溶性態, (d)鉄酸化物態, (e)残渣態

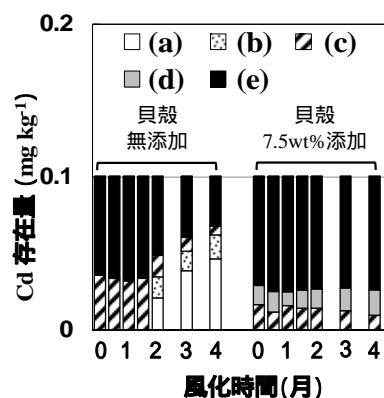


図3 室内風化試験中でのCdの形態変化

(a)水溶出態, (b)イオン交換態, (c)酸可溶性態, (d)鉄酸化物態, (e)残渣態

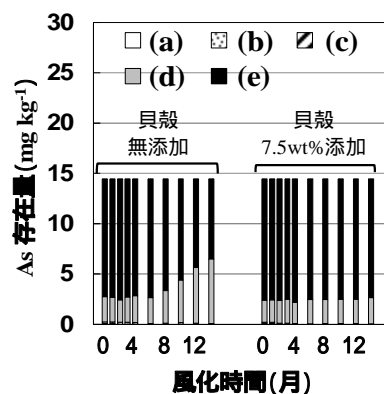


図4 屋外風化試験中でのAsの形態変化

(a)水溶出態, (b)イオン交換態, (c)酸可溶性態, (d)鉄酸化物態, (e)残渣態

〔雑誌論文〕(計 2件)

石山高、八戸昭一、濱元栄起、貝殻片を利用した低コストで環境負荷の少ない海成堆積物中重金属類の長期汚染リスク対策手法の開発、水環境学会誌、査読有、Vol.40、No.6、2017、pp.235-245

石山高、土壤中重金属のオンサイト分析 = 土壌汚染対策に向けた環境測定技術の新たな展開 =、検査技術、査読無、Vol.22、No.12、2017、pp.33-38

〔学会発表〕(計 6件)

石山高、八戸昭一、濱元栄起、貝殻を用いた海成堆積物の低コスト・低負荷型汚染対策手法の開発、第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、6月13日、京都大学百周年時計台記念館、2016

石山高、八戸昭一、濱元栄起、貝殻片と不溶化剤を組み合わせた海成堆積物の低コスト・低負荷型汚染対策手法の開発、第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、11月9日、沖縄県男女共同参画センター、2017

石山高、柿本貴志、八戸昭一、濱元栄起、埼玉県内の自然土壌を対象とした土壌分析結果と海成堆積物の分布特性解析、第52回日本水環境学会年会、3月15日、北海道大学工学部、2018

石山高、八戸昭一、濱元栄起、柿本貴志、埼玉県内における土壌中重金属類の含有量解析、第27回環境化学討論会、5月22日、沖縄県市町村自治会館、2018

石山高、八戸昭一、濱元栄起、柿本貴志、渡邊圭司、埼玉県内に分布する海成堆積物の化学的特性、第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、10月30日、福島県文化センター、2018

石山高、八戸昭一、柿本貴志、渡邊圭司、濱元栄起、埼玉県内の海成堆積物を用いた環境汚染リスクの地域特性解析、第53回日本水環境学会年会、3月7日、山梨大学甲府キャンパス、2019

〔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：
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：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：八戸昭一

ローマ字氏名：HACHINOHE SHOICHI

所属研究機関名：埼玉県環境科学国際センター

部局名：土壌・地下水・地盤担当

職名：担当部長

研究者番号(8桁)：70415397

研究分担者氏名：濱元栄起
ローマ字氏名：HAMAMOTO HIDEKI
所属研究機関名：埼玉県環境科学国際センター
部局名：土壌・地下水・地盤担当
職名：専門研究員
研究者番号(8桁)：40511978

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。