

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

機器分析と溶出特性化試験を組合せた
自然・人為由来汚染土壌の判定法の開発
(5-1606)

平成28年度～平成30年度

Determination of Natural and Anthropogenic Sources for Contaminants in Soils
Using Instrumental Analyses and Leaching Tests

〈研究代表機関〉
東京農工大学

〈研究分担機関〉
国立環境研究所
産業技術総合研究所
京都大学

2019年5月

I. 成果の概要	4
1. はじめに（研究背景等）	4
2. 研究開発目的	5
3. 研究開発の方法	6
4. 結果及び考察	9
5. 本研究により得られた主な成果	12
6. 研究成果の主な発表状況	15
7. 研究者略歴	18
II. 成果の詳細	19
II-1 元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明	19
	（東京農工大学）
1. はじめに	19
2. 研究開発目的	21
3. 研究開発方法	21
4. 結果及び考察	23
5. 本研究により得られた成果	30
6. 国際共同研究等の状況	31
7. 研究成果の発表状況	32
8. 引用文献	33
II-2 顕微観察・結晶構造分析を駆使した自然由来重金属の溶出挙動・形態変化の解明	35
	（国立環境研究所）
1. はじめに	36
2. 研究開発目的	36
3. 研究開発方法	36
4. 結果及び考察	38
5. 本研究により得られた成果	52
6. 国際共同研究等の状況	52
7. 研究成果の発表状況	53
8. 引用文献	53
II-3 溶出特性化試験に基づく自然由来汚染土からの元素の溶出挙動の解明	55
	（産業技術総合研究所）
1. はじめに	56
2. 研究開発目的	56
3. 研究開発方法	56
4. 結果及び考察	60
5. 本研究により得られた成果	69
6. 国際共同研究等の状況	70

7. 研究成果の発表状況	70
8. 引用文献	72
II-4 実現象再現試験による自然・人為由来汚染土の元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価 ...	73
(京都大学)	
1. はじめに	73
2. 研究開発目的	74
3. 研究開発方法	75
4. 結果及び考察	79
5. 本研究により得られた成果	86
6. 国際共同研究等の状況	88
7. 研究成果の発表状況	88
8. 引用文献	90
III. 英文Abstract	92

I. 成果の概要

課題名 5-1606 機器分析と溶出特性化試験を組合せた自然・人為由来汚染土壌の判定法の開発
 課題代表者名 橋本 洋平（国立大学法人東京農工大学大学院農学研究院 准教授）
 研究実施期間 平成28～30年度
 累計予算額 121,604千円
 （うち平成28年度：41,654千円、平成29年度：41,000千円、平成30年度：38,950千円）
 累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 土壌汚染、重金属類、自然由来汚染、人為由来汚染、カラム試験

研究体制

- (1) 元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明（東京農工大学）
- (2) 顕微観察・結晶構造分析を駆使した自然由来重金属の溶出挙動・形態変化の解明（国立環境研究所）
- (3) 溶出特性化試験に基づく自然由来汚染土からの元素の溶出挙動の解明（産業技術総合研究所）
- (4) 実現象再現試験による自然・人為由来汚染土の元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価（京都大学）

研究協力機関

なし

1. はじめに（研究背景等）

現在進行中の東京外郭環状道路やリニア新幹線等の大規模工事によって、土壌溶出量基準を超過する自然由来の重金属等を含有する土壌（以下、自然由来汚染土）が、今後大量に発生することが見込まれている。日本には地質由来のヒ素や鉛といった重金属類を含有している地層が広範囲に分布している。これらの重金属類を含む土は、トンネル等の大規模地下空間の掘削工事によって、数百～数千万 m^3 規模の大量の掘削土砂・岩石として発生する。研究開始当初（平成28年）、環境省中央環境審議会によって平成28年12月に公表された「今後の土壌汚染対策の在り方について（第一次答申案）」においては、自然由来汚染土の有効活用に関する環境政策が喫緊の課題として提示された。自然由来汚染土（自然由来の重金属を含有し、土壌溶出量基準を超過する土壌）に含まれる重金属類は、元来地殻に含有される低濃度のものであることから、地下水や周辺環境を汚染するリスクは人為的汚染土と比較して一般的に低い。しかし、自然由来汚染土は区域外への搬出が土壌汚染対策法によって制限されており、そのため活用が難しいだけでなく、過剰な措置に伴う社会コストの増大や、盛り土構造物としての有効な活用もなされていないといった現場の意図と法律面の齟齬が指摘されていた。このような状況に鑑み、平成31年4月1日施行の土壌汚染対策法においては、同一地層内の自然由来特例区域内の移動が認められ、自然由来等土壌を構造物として活用する枠組みが提示されるなど、低濃度の重金属類を含有する自然由来等土壌の盛土等への利活用に向けた機運も高まりつつある。低リスクな自然由来の汚染土の利活用を促し、人為由来汚染土が不法に混入されて拡散することを防ぐためには、自然および人為由来の汚染を判定するための方法が必要になる。

土壌溶出量基準を超過する重金属類を含む土壌が存在した場合、当該土壌を「自然由来」と判定するための判断基準については、当該物質の濃度（溶出量と全含有量）および濃度分布等を総合的に勘案した調査によって最終的に判定される。現在の判定方法として、土壌汚染対策法の「調査及び措置に関するガイドライン」では、特定有害物質の種類、重金属等の含有量、濃度のサイト内の分布特性、地歴情報により自然由来か人為由来土かの由来を判定する手法（以下、初期判定という）が提示されている。具体的には、土壌溶出量基準に不適合な場合には、①特定有害物質の種類が、特定有害物質が砒

素、鉛、ふっ素、ほう素、水銀、カドミウム、セレン、六価クロムであること、②溶出量が土壌溶出量基準の概ね 10 倍を超えないこと、③土壌中の重金属等の含有量が自然的レベルとみなせる範囲として、全含有量が全国のバックグラウンド濃度の上限値を超えないこと（例えば、砒素の場合、日本全国 10 都市 193 地点の平均値 $\pm 3\sigma$ の全量分析値は、39mg/kg）、④特定有害物質の分布特性として、特定有害物質の含有量の分布に使用履歴のある場所等との関連性を示す局在性が認められないこととなっている。

上記ガイドラインに提示されている 4 つの判定手法のうち、③の条件については元素ごとに目安となる値が提示されているが、地質条件によってこの値を一律に適用して汚染起源を判定することが難しいという現場の課題がある。前述③の条件については、例えば重金属等を含む鉱床が近傍に分布しているなど、地域の条件によっては、人為的作用を受けない土壌であっても全国のバックグラウンド濃度の上限値を超える含有量が見られることが予想される。すなわち、自然由来の重金属等の含有量は、地質や堆積環境の影響を受けることから地域において偏在性があるが、上記のガイドラインにおける判断指標では地域性が考慮されていないという課題があった。このような場合には、当該地付近のバックグラウンド濃度との比較や、化合物形態等の確認により自然由来かどうかの判定がなされることになる。上記ガイドラインにおける化合物形態等の確認の方法については、鉛に関しての同位体分析の手法のみが示されているが、他の物質についての記載はされておらず、鉛以外の物質に関する化合物形態等の確認方法の構築は大きな課題である。また、前述④の特定有害物質の分布特性として局在性が認められないことの確認においては、ボーリング調査や分析が必要なことから労力や資金が必要となる。より直接的な方法により、当該汚染が自然由来であることが確認できれば、自然由来の判定の簡略化につながると考えられる。

土壌の汚染起源の判定を科学的知見に基づいて合理的に、かつ安価で迅速な方法の開発が求められている。土壌からの重金属等の溶出機構は、重金属等の存在形態や溶媒の化学特性等により異なり、吸着態の脱着や酸化物からの溶解等、複数のメカニズムが関係する。人為汚染土と自然由来汚染土では、これらの重金属等の溶出メカニズムが大きく異なると考えられる。具体的には、人為由来汚染土は、重金属等が後から付与されたため、重金属等は水溶態・土粒子表面吸着等、比較的溶出しやすい形態で存在し、一方、自然由来の重金属等は、元来鉱物の構成成分として存在し、大部分は鉱物内部に存在し溶出し難い状態で存在することが想定される。このような科学的知見は、土壌汚染の管理や対策と密接にかかわっている環境工学や地盤工学の学術分野において必要な基礎知見であるが、これまでほとんど明らかにされていなかった。特に、自然および人為由来の重金属類の溶出機構の解明においては、顕微観察や分子分光分析等の機器分析を用いた微視的な視点から、重金属類の動態を明らかにした知見が不足している。このような知見に基づいて、自然および人為由来汚染の特性を明らかにしながら（特性化）、両者に含まれる重金属類の溶出挙動の違いを示すことができる試験法を開発することが合理的である。汚染起源を判定するための方法としては、単独の試験法を適用するのではなく、既往の土壌汚染対策法のガイドラインを参考としながら、複数の手法を組み合わせた階層的な判定法を開発することが、判定精度を高めるうえで必要であると考えられる。

2. 研究開発目的

本研究では、各種機器分析と溶出特性化試験によって、自然および人為由来の重金属の特徴と溶出機構の違いを明らかにし、その科学的根拠に基づいて汚染起源を判別するための実務的な試験法、ならびに判定フローチャートを開発することを目的とする。具体的には、既往の土壌汚染対策法の「調査及び措置に関するガイドライン」を基盤としながら、複数の判定試験法から構成される階層的な汚染起源の判定フローチャートの構築することを最終目標として実施した。各サブテーマの研究目的、研究全体における位置づけ、サブテーマ間の連携内容については、以下の通りである。

■サブテーマ 1：自然および人為由来の汚染土を対象として、重金属類の濃度と化学形態の違いを明らかにし、汚染起源の特徴づけや判定のための科学的根拠を得ることを目的とした。土壌の元素の全量分析から濃縮係数を算出し、自然および人為由来汚染土の判定法を検討した。元素の化学形態について

は、汚染件数の多いヒ素を対象として、逐次抽出法や分子分光法を適用し、自然および人為汚染土のヒ素の化学形態を特徴づけることによって、起源の判定に資する情報を得ることを目指した。これらの知見は、サブテーマ3、4で取り組むカラム通水試験で得られた結果と統合し、自然由来汚染土のヒ素の溶出機構を明らかにすることを目的とした。

■サブテーマ2：顕微観察・結晶構造分析を駆使することにより、溶出試験による土壤構成鉱物の変化およびヒ素その他の物質の溶出挙動を明らかにすることを目的とした。各サブテーマから得られた科学的知見を統合して、自然由来及び人為由来を判別するための溶出試験法、ならびに判定フローチャートの開発を目指した。

■サブテーマ3：自然由来汚染土のバックグラウンド値の設定法、及び人為由来・自然由来の有害物質の判定法に関し、カラム試験を用いた溶出特性化試験を適用し、自然および人為由来汚染土からの元素溶出特性の分類、及び、溶出特性化・判定試験の開発を目的とした。

■サブテーマ4：地質由来のヒ素を含む海成砂質堆積物を対象に、ヒ素等の溶出挙動や移動性を明らかにすることを目的として、実際の現場における長期間の降雨浸透を再現した散水型カラム浸透試験を実施した。上向流カラム通水試験（サブテーマ3）ならびに自然由来汚染土に特徴的な重金属等の存在形態および溶出挙動（サブテーマ1，2）で得られた結果が、実際の現場で起きている自然由来汚染土の溶出挙動を再現しているかについては十分な根拠が不足しており、大型の供試体を用いた本サブテーマの成果は、その根拠を与えるための位置づけとなっている。

3. 研究開発の方法

(1) 元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明

日本各地から採取した自然由来汚染土 36 点を供試した。自然由来汚染土の中には、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土がも含まれており、それらの一部は有楽町層や富士川層群に属していた。これらの自然由来汚染土と比較するために、人為由来汚染土を 11 試料入手した。これらの土壤は全て風乾し、2 mm 以下に篩別してから、実験に用いた。

自然由来汚染土に対して全量分析を行い、全国の河川堆積物のデータベースを基準試料として濃縮係数を算出した。収集した土は、風乾後、2 mm 以下に篩別し、実験に供試した。各土壤のヒ素の濃縮係数を求めるため、ホットプレート酸分解による全分解試験を実施した。テフロンビーカーに 0.200 g の試料を精秤し、イオン交換水を数滴垂らして湿らせ、硝酸を 4 mL 添加した。時計皿で蓋をしたビーカーを 120℃のホットプレート上で 2 時間加熱した後、さらに硝酸 3 mL、過塩素酸 2 mL、フッ化水素酸 5 mL を添加して 2 時間加熱を行った。時計皿を外して温度を 190℃に上げ、試料を少し湿った状態になるまで蒸発乾固した。乾固した試料に硝酸 2.5 mL、イオン交換水 2.5 mL を加えよく振り混ぜてから、100℃で再溶解させた。この溶液を No. 5C のろ紙および 0.45 μm のメンブレンフィルタで濾過し、ICP-MS および ICP-OES による分析に供した。ヒ素などの重金属類の濃縮係数(EF)は、以下の式によって算出した。

$$EF = \frac{\left(\frac{M}{RE}\right)_{sample}}{\left(\frac{M}{RE}\right)_{background}}$$

ここでMは対象となる汚染元素（ヒ素など）、REは基準元素の濃度である。上式の分子には判定試料中の元素濃度比、分母にはバックグラウンドとして堆積物ならびに土壤の元素濃度比を既往のデータベースから参照して、濃縮係数を算出した。

有害元素が自然由来か人為由来によって、土壤からの溶出挙動が異なることが予想される。汚染が自然由来の場合には、地球化学的に安定な形態（鉱物）で存在しているのに対し、人為由来の場合には工業材料に含まれる化合物として土壤に付与されることから、汚染起源が異なれば土壤に含まれる有害元素の化学形態（存在状態）も必然的に異なる。土壤の有害元素の化学形態を特定するための手法とし

ては、逐次抽出法がしばしば採用されるが、そのうち BCR 法が最も適用されている。この方法を、自然および人為由来汚染土に含まれるヒ素の化学形態を特定する目的で用いた。方法の概要は次の通りである。土壌 0.500 (±0.0005) g を 50 mL 容ポリプロピレンチューブに量り取り、段階的に溶媒を加え、元素の抽出を行った。各抽出液の調整法は Pueyo et al. (2001)の方法に従った。STEP1 の抽出液は、酢酸溶液、STEP2 は塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液、STEP3 は過酸化水素と酢酸溶液を用いた。各画分の抽出操作の間では、土壌の洗浄操作として Milli-Q 水を添加し、3000g で 20 分間遠心分離した後に、上澄み液の除去を行った。振とう時の条件は、25°C で横振り振とう、振とう速度は 200rpm で実施した。各抽出画分の抽出液は、0.45 μm メンブレンフィルター (ADVANTEC) で加圧ろ過した後、抽出液は 4°C 以下で保存し、3 日以内に定量分析を実施した。抽出液中に含まれる As 濃度の定量は誘導結合プラズマ質量分析計を用い、Fe、S、Mn、Al、P 濃度の定量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いた。実験の繰返しは全て 3 とした。

自然・人為由来汚染土に含まれる As の化学形態を明らかにするために、高輝度光科学研究センター (SPring-8、兵庫県) の BL01B1 および BL14B2 ビームラインで As の K 吸収端の XAFS 測定を行った。化学形態が既知の標準物質として、標準試料には、ヒ酸水素二ナトリウム七水和物 ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、亜ヒ酸ナトリウム (NaAsO_2)、鶏冠石 (As_4S_4)、雄黄 (As_2S_3)、硫砒鉄鉱 (FeAsS) も測定し、これらのデータと照合することによってヒ素の化学形態を同定した。

(2)顕微観察・結晶構造分析を駆使した自然由来重金属の溶出挙動・形態変化の解明

サブテーマ 1 で試験した土壌と同一の試料を供試し、土壌のヒ素を中心とする重金属類について顕微観察ならびに溶出挙動・形態変化を明らかにした。偏光顕微鏡観察、および SEM による反射電子像による観察を行うため、各試料をエポキシ樹脂 (スパーレジン) で樹脂包埋したものを 1.5 mm 厚に切断してスライドガラスに貼り付け、厚さ 30-50 μm に鏡面研磨して薄片を作成した。これらの薄片試料を偏光顕微鏡で観察し、ボーリングコアおよび土壌団粒の内部を可視化した。また、薄片試料と粉末試料を SEM および EDS/EBSD で観察・分析し、ボーリングコアの断面、土壌団粒の表面および断面の微細構造、構成元素および結晶構造を明らかにした。さらに、蒸留水、1N 塩酸を用いてそれぞれ液固比 10 で 6 時間、液固比 33 で 2 時間振とうを行い、振とう操作後の団粒の表面および断面を電解放出型走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析/電子線後方散乱回折 (JEOL 7800F FE-SEM/Oxford Instruments Aztec 3.1 EDS/EBSD) で観察した。

サブテーマ 1 のヒ素の化学形態に関する結果から、土壌のヒ素は主として酸化鉄あるいは黄鉄鉱に結合して、複数の酸化数を有して存在していることが判明した。具体的には、酸化剤と還元剤となる溶液を用いて土壌の元素の反復抽出を適用し、自然および人為由来のヒ素を区別することを試みた。このための溶液として、AOAH 溶液 (0.2 M シュウ酸アンモニウム、0.2 M シュウ酸、0.1 M アスコルビン酸、および 0.01 M 塩酸の混合液) を考案し試験した。土壌の酸化相および還元相中に、一様の濃度で分布する元素 (基準元素) があるとすると、有害元素の濃縮係数 (EF) は次式で表される。

$$EF = \frac{\text{酸化相の有害元素の濃度 (A)} / \text{基準元素の濃度 (M)}}{\text{還元相の有害元素の濃度 (B)} / \text{基準元素の濃度 (M)}}$$

ヒ素を対象とした濃縮係数値を、自然および人為由来汚染土について比較し、汚染の起源が区別可能かについて検討した。

(3)溶出特性化試験に基づく自然由来汚染土からの元素の溶出挙動の解明

研究開発は、(1) 汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理、(2) カラム試験の適用による自然・人為由来汚染土からの重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討、(3) カラム試験期間短縮に向けた検討を実施した。

1) 土壌からの重金属等の溶出機構は、重金属等の存在形態や溶媒の化学特性等により異なり、吸

着態の脱着や酸化物からの溶解等、複数のメカニズムが関係する。カラム溶出試験では、通水条件下での土壌からの含有成分の溶出現象だけでなく、溶出成分の土壌間隙水中の移動、固液間の再分配等の複数の現象が同時に生じ、得られる破過曲線（濃度の経時変化や積算溶出量の経時変化）に、これらの現象の結果が現れる。本研究では、標準的な上向流カラム通水試験を模擬した数値実験を行い、溶出メカニズムによって異なるカラム破過曲線の形状の特徴を考察した。また、既報のカラム試験結果を用いて、カラム試験破過曲線の形状から含有成分の溶出機構を、二成分溶出モデルと固液間分配モデルを適用して推定した。加えて、後述のカラム試験期間短縮の検討に資するため、異なる流速条件下での破過曲線の形状の変化について標準法の結果と比較して考察を行った。

2) カラム試験結果から汚染の由来を判定する可能性を検討するため、自然・人為・模擬汚染土21種に対して国際標準化された上向流カラム通水試験を適用し、得られた試験結果から汚染の由来が異なる溶出成分の溶出挙動の分類を試みた。試験に使用した試料は、自然由来の重金属等を含む海成堆積物、陸成堆積物、模擬汚染土、人為由来汚染土である。試料は湿潤状態のままふるい分けを行い、2 mm目ふるいを通した分をカラム試験に使用した。上向流カラム試験はISO/TS 21268-3に準拠して行った。直径5 cm、高さ30 cmの亚克力製のカラムを用いた。試料は、高さ2 cm毎15層に分けて充填し、各層充填後ランマー(125 g)を高さ20 cmより3回落下させ締固めた。通水方向は上向流とし、溶媒は0.001 mol/Lの塩化カルシウム溶液を用いた。初期飽和時間及び通水速度は標準条件（初期飽和16時間、通水速度 36 ± 4 mL/h）とした。初期飽和終了後に設定した通水速度（ 36 ± 4 mL/h）で通水を再開し、L/Sおよそ20まで通水した。一部の試料については、L/S20以上まで通水した。カラム浸出水は、L/S 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10を採取し、L/S 10以上は、L/S 2.5～5で1回程度、その後は頻度を落として採水した。採水量は、L/S0.1では約40 mL、それ以降は全量採水した内、100～150 mLを取り出してろ過後に、各種元素分析に供した。

3) カラム試験期間短縮の検討において流速条件がカラム試験結果（破過曲線）に与える影響を評価するため、初期飽和時間及び通水速度を変更した上向流カラム通水試験を実施した。初期飽和時間及び通水速度は、Case1が初期飽和48時間、通水速度 12 ± 2 mL/hとし、Case2が初期飽和16時間、通水速度 36 ± 4 mL/hの流速差は3倍の2条件でL/Sがおよそ100～200になるまで通水した。土壌はNSC1を用いて試験を実施した。流速条件がカラム試験破過曲線の形状に与える影響を検討した。流速・カラムサイズは、直径5 cm・高さ30 cm、通水速度 36 ± 4 mL/hを基本とし、通水速度2条件、カラムサイズ2条件の6条件で実施した。

(4) 実現象再現試験による自然・人為由来汚染土の元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価

自然由来のヒ素を含有する海成砂質堆積物と山岳トンネル工事での掘削物ずりを破砕した礫質土相当の破砕岩石試料の2種類の自然由来汚染土を供試した。これらの試料からの長期的なヒ素の溶出挙動を実現象再現試験として位置づけられる散水型カラム浸透試験によって評価した。直径15 cm、高さ70 cmの亚克力製カラムを使用し、締固め度が85%となるようにカラム内に試料を充填した。試料充填後、13本のニードルを設置した降雨浸透装置を介して20 cmの水頭差で一日あたり液固比 $L/S = 0.05$ に相当する920 mL（降雨ベースで52 mm/day）の純水を浸透させた。供試体には10 cm、30 cm、50 cm深さにポーラスカップを先端に取り付けた採水管を貫入させ、サクシオンポンプを用いて採水を行い、カラム底部（70 cm）からの排水も2日毎（液固比ベースの流量で $L/S=0.1$ 毎）採水を行った。その後、各浸出液の採水量、pH、EC、Eh測定及び各種イオンの化学分析を行った。実験中は、平均的に4000 mLの水がカラム内に浸透しており、平均的な保持時間は、4.5日程度であると推測される。

同様の試料を用いて、ISO/TS 21268-3に準拠した上向流カラム通水試験を実施した。当該基準では累積通水量液固比で10に達した時点で試験を終了することになっているが、その後も試験を継続した。直径5 cm、高さ30 cmの亚克力製カラムを使用し、自然含水比状態の試料を15層に分け、各層につき125 gのランマーを落下高さ20 cmから3回ずつ突固めることによりカラム内に充填した。カラムの下端と上端には有孔亚克力板と濾紙を設置し試料充填の後、供試体を飽和させるため送液ポンプを用いて純水を供試体内に通水した。純水がカラム上端まで達した後に一度ポンプを停止し供試体を2日間静置

した。その後、通水速度を12 mL/hで通水を開始し採水タンクにて浸出液の採水を行った。採水は所定の分画ごとに行い、各種化学分析に供した。本実験では、外部からの空気の流入を極力防ぐ目的で、給水タンクに窒素ガス（純度99%）を封入したガスパックを、採水ボトルには真空のガスパックを併設している。採水した溶液は0.45 μm メンブレンフィルタで濾過し、これを検液とした。再現性を確認するために同じ試料についてN = 2で試験を実施した。

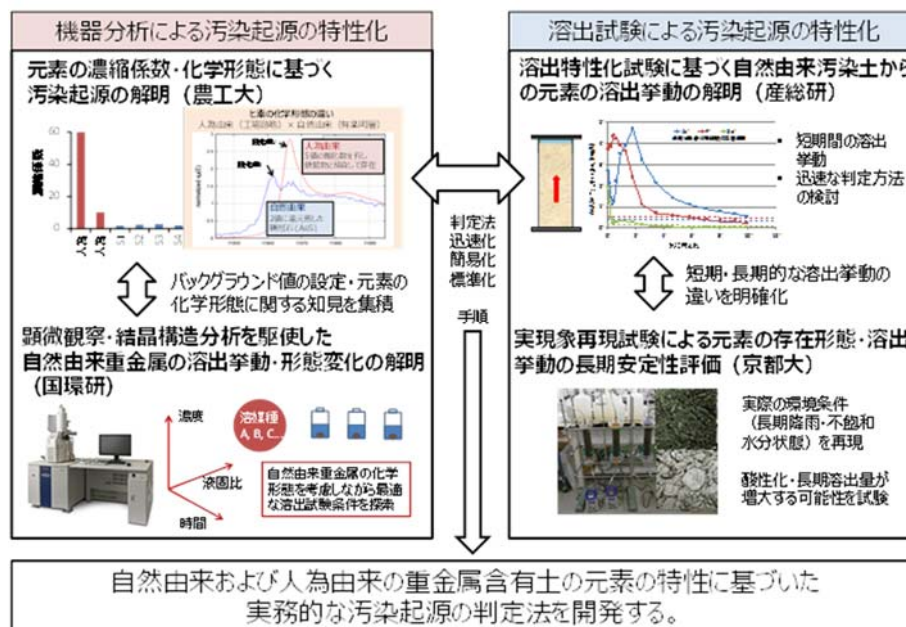


図1 サブテーマの研究内容と機器分析と溶出特性化試験を組合せた汚染起源の判定法の開発の概要

4. 結果及び考察

(1) 元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明

本研究の結果、汚染起源が未知の土壌については、土対法の自然由来の汚染と判断する際の上限値を参照しながら、当該元素の濃縮係数を用いた検討をすることによって、汚染起源の判定がより確実になることが示された。自然由来汚染土のヒ素の濃度（全量分析）は、3～52mg/kg（平均値18mg/kg）の範囲にあることが確認された。土対法に記載されている、自然由来のヒ素の汚染と判断する際の上限値の目安である39 mg/kgを上回っていた試料は、3試料確認された。自然由来のヒ素を含む土壌に対して、鉄およびチタンを基準元素としてヒ素の濃縮係数を算出すると、これらの土壌は1.0を上回っていたが、人為由来のヒ素を含む土壌と比較すると明らかに低い特徴がみられた。自然由来の鉛を含む土壌に関しては、土対法の自然由来の汚染と判断する際の上限値を超過していた試料はなかった。この結果から、鉄やチタンを基準元素とした自然由来汚染土のヒ素の濃縮係数は最大でも1.7であり、土対法が提示する自然由来のヒ素の汚染と判断する際の含有量の値（39mg/kg）を超過した土壌でも、濃縮係数の値を参考にすることによって、自然由来のヒ素を人為由来の汚染と誤判定することを避けられる可能性があると考えられる。

人為由来汚染土のヒ素の濃度は、9～922mg/kg（平均値123mg/kg）の範囲にあることが確認された。これらの土壌のヒ素の濃縮係数を比較すると、値が1.0を上回っていた試料は、鉄を基準元素とした場合11試料中4試料、チタンを基準元素とした場合11試料中7試料であった。人為由来汚染土の鉛の濃度は、17～2616mg/kg（平均値1461mg/kg）の範囲にあることが確認された。これらの土壌の鉛の濃縮係数を比較すると、値が1.0を上回っていた試料は、鉄を基準元素とした場合11試料中7試料、チタンを基準元素とした場合11試料中8試料であった。これらの結果から、濃縮係数の基準元素はチタンが鉄よりも人為由来の汚染を判定するうえで適当であることが示唆された。

本研究では、同じ自然由来汚染土であっても、海成堆積物を起源とする場合には、非海成堆積物を

起源とする土壌とヒ素の溶出挙動が異なることが確認された。海成堆積物を起源とする土壌の方が、ヒ素の濃度が高い傾向がみられ、フランボイダル型の黄鉄鉱 (FeS_2) がヒ素の保持に関わっていることが、逐次抽出法と放射光を光源とするX線分光法によって示された。この結果は、サブテーマ2で実施した鉱物の顕微観察の結果と整合している。自然由来汚染土の中でも、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土では、硫化物態のAsが抽出されるSTEP3の画分が多い (47~80%) という特徴がみられた。非海成堆積物の自然由来汚染土および人為由来汚染土では、AsはSTEP2 (Fe・Mn酸化物結合態画分) において最も多く抽出された。放射光を光源とするX線分光分析 (XAFS) によって、土壌のヒ素の化学形態 (酸化数) を明らかにした。海成堆積物を起源とする自然由来汚染土のAs-XAFSスペクトルには、硫化物態 (As-S) の存在を示すピークが顕著にみられた。一方、海成堆積物を起源としていない自然由来汚染土、および人為由来汚染土におけるAsのXAFSデータによると、これらの土壌のヒ素は酸化数が5のヒ酸 (As^{V}) として主に存在することが確認された。おそらくその大半は、酸化鉄鉱物に吸着して存在していると推察された。亜ヒ酸に相当する酸化数 (As^{III}) を有するヒ素は、本研究で試験した自然および人為由来土には主要な形態として含まれていないことが分かった。

本研究の成果によって、汚染が人為起源である場合と自然由来である場合の土壌について、汚染対象の重金属の濃縮係数が顕著に異なることが明らかにされた。濃縮係数の算出における基準元素としては、地球化学的に安定しているチタンを用いることが妥当であると思われる。土壌の元素の濃縮係数が、地域性や堆積環境を考慮した簡易的な汚染起源の判定の根拠となりうることから、汚染起源を判定するための判定フローチャートの試験項目の一つとして導入することになった。自然由来汚染土のうち、海成堆積物を起源とする試料に含まれるヒ素のほとんどは、硫化鉄物 (硫砒鉄鉱や黄鉄鉱) あるいは鉄物内部に強固に結合して存在していることが、逐次抽出法ならびにX線分光法の結果から明らかにされた。一方、非海成堆積物を起源とする土壌、ならびに人為由来汚染土に含まれるヒ素は、酸化数が5のヒ酸として存在していることが確認された。本研究で検討された逐次抽出法の試験で得られるデータは、汚染起源の判定フローチャートにおいて、追加情報が必要な際の判断材料として活用できると考えられる。

(2) 顕微観察・結晶構造分析を駆使した自然由来重金属の溶出挙動・形態変化の解明

顕微観察、逐次抽出試験等で得られた、自然由来および人為由来ヒ素含有土の物理的・化学的特徴を、サブテーマ1で得られた結果と連関して検討することによって、自然由来・人為由来汚染土のヒ素に関して汚染起源の判定法を新たに開発した。自然由来土の特徴として、ヒ素はフランボイダルパイライトなどの鉄物構造中に存在しており、その鉄物の酸化に伴ってヒ素が溶出することを明らかにした。一方、人為由来の特徴として、ヒ素は主に土壌団粒表層の酸化鉄に吸着しており、酸化鉄の還元に伴い、溶出が起こることが示唆された。これらの顕微観察の結果は、サブテーマ1の逐次抽出試験ならびにX線分光分析による化学形態の情報と調和的であり、自然および人為由来のヒ素の化学形態の違いが明らかにされた。これらの成果は、各種機器分析を組み合わせ初めて明らかにされた内容であり、学術的にも重要な価値を有している。

自然由来・人為由来汚染土に対し、3種の溶媒 (蒸留水、1M 塩酸、10%過酸化水素水を用いた溶出試験を行い、溶出試験前後の土壌を顕微観察で比較し、有害物質、特にヒ素の結合形態、安定性、溶出挙動を考察した。海成自然由来汚染土の46号溶出試験 (蒸留水、6時間振とう) 後、および19号溶出試験 (1M 塩酸、2時間振とう) では、フランボイダルパイライトはほぼ完全に保存されており、ヒ素の含有も認められた。これにより、海成自然由来土のヒ素は蒸留水、塩酸に対して安定であることが示唆された。一方、過酸化水素による溶出試験では、土壌がそれと激しく反応し、フランボイダルパイライトは形状・化学組成ともに著しく変化した。これによりフランボイダルパイライトは酸化に影響を受けやすいことが明らかになり、ヒ素の結合形態や溶出挙動が変化することが示唆された。

ヒ素の化学形態が自然および人為由来汚染土では異なるという特性に基づいて、ヒ素の起源を判定するための抽出法を考案し検討した。本研究では、(1) 還元力の強い酸 (AOAH 溶液: 0.2 M シュウ酸緩衝液、0.1 M アスコルビン酸、0.01 M 塩酸混合液) で供試土壌の酸化相をまず還元し、抽出され

た溶液を回収、(2) 蒸留水で洗浄後、10 % 過酸化水素で残留した供試土壌の還元相を酸化、(3) 再び A0AH 溶液を用い、過酸化水素で酸化した相を還元する反復抽出法を考案した。この方法によって、土壌中の酸化相と還元相に存在するヒ素の濃度比を知ることができ、本研究で供試した 60 以上の自然由来・人為由来汚染土のヒ素に関しては、汚染起源の判定が可能であることが示された。この研究成果は、汚染起源を判定するための判定フローチャートの試験の一つとして導入することになり、今後の土壌汚染対策法改正における、自然由来重金属含有土壌の有効利用に用いるための土壌の判定法として、重要な役割を果たすことが見込まれる。

(3) 溶出特性化試験に基づく自然由来汚染土からの元素の溶出挙動の解明

汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理により、溶出メカニズムによって異なるカラム破過曲線の形状の特徴を数値実験と実際のカラム試験により考察し、カラム試験条件下における優先的溶出機構の判断指標を示した。カラム試験による重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討においては、20種類以上の土壌（自然由来の海成堆積物、陸成堆積物、人為由来汚染土、模擬汚染土等）にカラム試験を適用することで、ヒ素、フッ素、ホウ素を中心とした様々な成分の破過曲線を得て分類を実施した。これらのデータは汚染土中の重金属類の長期的な挙動予測における基礎的な知見となるだけでなく、将来的なデータベース構築に向けて重要な基盤情報となる。さらに、海成堆積物中の自然由来のヒ素の破過曲線の形状が人為由来土や模擬汚染土、陸成堆積物の破過曲線と異なるピーク型を示すことを確認し、将来的な海成堆積物中の自然由来のヒ素の由来判定にカラム試験が有効であることを示した。ヒ素に関しては、海成堆積物中の自然由来のヒ素の破過曲線の形状が、固液間分配モデル、2成分溶出モデルでは説明できない可能性があることが確認された（海成堆積物中の自然由来のヒ素溶出メカニズムは、サブテーマ1やサブテーマ2で明らかにされたフランボイダルパイライトによる影響と示唆される。）。これらの結果は、海成堆積物中の自然由来のヒ素の判定にカラム試験が有効であることを示すものである。また、フッ素については自然由来土ではピーク型を示すことが示されるなど、従前にはない多くの知見が得られた。

カラム試験期間短縮に向けた検討の結果、破過曲線の形状を把握する視点では、ISO TS21268-3の規格に対し、カラム直径を1/2、カラム高を1/3にしても、破過曲線の形状を十分に判断できる可能性が示唆された。このカラムサイズ・36 ml/hの流速では、L/S10までのデータ取得を約1日でき、従来の24日～72日の試験期間と比較して大幅に短縮できる可能性が示唆された。本研究で検討されたカラム試験で得られるデータは、汚染起源の判定フローチャートにおいて判定が難しい場合等、追加情報が必要な際の判断材料となりうる。

(4) 実現象再現試験による自然・人為由来汚染土の元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価

実現象再現試験（大型カラムを用いた散水型カラム浸透試験）と上向流カラム通水試験の結果を比較すると、海成砂質堆積物については、比表面積が比較的大きく溶出性も高いことから、供試体寸法や溶媒の保持時間などが試験結果に及ぼす影響は小さく、両試験においてほぼ同様のヒ素の溶出挙動が確認された。自然由来ヒ素に特徴的な鉄やアルミニウムの酸化物、水和生成物に吸着したヒ素の溶出が支配的であることが確認された。一方、破碎岩石試料においては、溶出性が低いことから溶媒の保持時間によってpH等の化学特性が大きく異なり、保持時間の増加に伴うpHの上昇がヒ素濃度の支配的要因であることが明らかになった。

実現象再現試験においては、水や空気との接触条件が実現象と近いことから、特にpHや酸化還元反応、間隙水中の共存物質といった化学条件が溶出挙動に及ぼす影響をより適切に評価するという利点があるが、試験の実施に時間と費用を要するため頻繁に実施することは現実的ではない。したがって、室内で実施可能な試験と実現象再現試験結果を比較し、相互の関連性を明らかにすることは、室内試験結果の適用性やその妥当性を明らかにする観点で重要であるが、従来の研究においてはこのような比較はほとんど実施されてこなかった。本研究では、海成堆積物試料、岩石由来の粗粒試料といった異なる性状の自然由来汚染土を対象として、室内で比較的簡便に実施可能な上向流カラム通水試験結果と実現象

象再現試験として位置づけられる散水型カラム浸透試験の結果を比較した。海成堆積物試料については上向流カラム通水試験での溶出挙動や濃度が実際の溶出挙動を溶出濃度やその機構の観点から概ね再現しており、上向流カラム通水試験による評価結果は実際の溶出挙動を示唆するものであるといえる。一方、礫質土相当試料については、接触時間が溶出濃度の支配的要因であることが明らかになり、シリアルバッチ試験等の接触時間を十分に確保した試験によって溶出濃度を評価する可能性が示された。また、自然由来汚染土中のヒ素の特徴的な存在形態に起因する溶出挙動が溶出試験において再現されていることも確認されており、溶出特性化試験を用いて自然由来汚染土の判定を行うことの根拠を提示している。

これらの知見は、自然由来の重金属を含有する土壌からの有害物質の溶出挙動および溶出濃度の推定手法の確立に寄与するものであり、自然由来等土壌による地下水汚染リスク評価結果の信頼性の向上、および大量の建設発生土の残土としての処分から環境負荷の少ない適正利用への転換といった環境政策にも貢献する。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究の科学的意義は、自然および人為由来汚染土に含まれるヒ素ならびに他の重金属類の溶出挙動を機器分析と特性化試験（溶出試験）を用いて詳細に明らかにした点にある。同じ自然由来汚染土であっても、海成堆積物を起源とする場合には、非海成堆積物を起源とする土壌とヒ素の溶出挙動が異なることが確認された。海成堆積物を起源とする土壌の方が、ヒ素の濃度が高い傾向がみられ、フランボイダル型の黄鉄鉱がヒ素の保持に関わっていることが、顕微観察・逐次抽出法・放射光を光源とするX線分光法を駆使してはじめて明らかにされた。一方、非海成堆積物を起源とする土壌、ならびに人為由来汚染土に含まれるヒ素は、酸化数が5のヒ酸として存在していることが確認された。本研究の成果によって、自然および人為由来汚染土に含まれるヒ素の溶出挙動が異なる要因は、ヒ素の化学形態の違いに起因することが解明された。

これらの汚染物質の由来や存在形態に起因する溶出メカニズムの違いを数値実験により示し、実際に上向流カラム通水カラム試験を実施して得られる破過曲線によって検証した。研究分担者の一人がアップグレードリーダーを務める国際標準化機構（ISO/TS 21268-3）で標準化された試験方法で20種類以上の土壌を対象に、様々な物質の破過曲線を取得したことも重金属類の溶出挙動の把握と分類に関する知見の収集の点から大きな成果である。例えば、海成堆積物中の自然由来のヒ素の破過曲線の形状は、人為由来土や模擬汚染土、陸成堆積物の破過曲線と異なるピーク型を示すこと、固液間分配モデル、2成分溶出モデルでは説明できない可能性があることが確認された。これらのデータは汚染土中の重金属類の長期的な挙動予測における基礎的な知見となるだけでなく、将来的なデータベース構築に向けて重要な基盤情報となる。また、性質の異なる土壌について、大型カラムを用いた実現象再現浸透試験の結果が、標準的な上向流カラム通水試験の結果と概ね整合するという成果は、上向流カラム通水試験が実現象を再現していること、ならびに試験評価としての妥当性を裏付ける重要な知見であるといえる。これらの科学的知見に基づき、環境政策への貢献として本研究が求められている「汚染起源の判定フローチャート」を開発した。なお、これらの成果は、17報の査読付き論文と、18報の学会発表によって公表された。

(2) 環境政策への貢献

本研究で得られた科学的知見に基づき、土壌汚染対策法の「調査及び措置に関するガイドライン」に記載されている自然由来の判定法の改善案として、階層型の判定フローチャートを開発し提案する。この判定フローチャートには、特に基準超過事例が多い砒素を対象とした客観的で確実性の高い複数の「特性化試験」を開発し導入している。最新の科学的根拠に基づいた試験方法を含むフローチャートの提案により、自然由来判定の確度向上、判定試験の効率化につながるが見込まれる。判定フローチャートの構成は次の通りである。

1) 初期判定： 判定フローチャートの第一段階では、既往の土壤汚染対策法のガイドラインに示されている汚染元素の全量分析値を用いて判定する。砒素の場合、日本全国10都市193地点の平均値 $\pm 3\sigma$ の全量分析値は39mg/kgであり、この基準値に適合しない場合は人為由来汚染土であると判定する。

2) 一次判定： 初期判定によって汚染が人為由来でないと判定された場合には、「地域性や堆積環境を考慮した初期判定」として、土壤の元素の濃縮係数を用いた試験を適用する。この試験は汚染起源判定のスクリーニングとして位置付けられ、分析が簡易で少ない費用で迅速に実施することが可能である。

3) 二次判定： 一次判定によって汚染が人為由来でないと判定された場合には、二次判定である「反復抽出試験」に移行する。二次判定は、複数の溶媒を組合せた重金属類の抽出試験であり、汚染起源の違いが重金属類の溶出に反映するという特性に基づいて考案された。なお、反復抽出試験に要する時間は2日以内、費用は一検体当たり52円（人件費除く）を見込んでおり、指定調査機関における実務的な試験法として活用できる可能性がある。反復抽出法の試験は、特別な操作や分析方法は必要とせず、土壤汚染対策法に基づく指定調査機関や分析機関であれば対応が可能であることから、調査の対象となった場合に、迅速に汚染起源の判定が可能になり得るという利点がある。

最終的には、汚染起源の判定に必要なこれらの判定試験法の妥当性を、汚染起源が未知の試料を用いて検証し、データを蓄積していくことによって、実務的な汚染起源の判定法の開発ならびに判定試験法の最適化・簡易化につなげる。なお、全量分析値の上限値を超える場合でも、自然由来の汚染の場合も考えられるが、その場合の判断方法を組み入れたフローチャートの開発は今後の課題である。本研究で提案した判定フローチャートは、必要に応じてより詳細な分析に順を追って進む流れ図の案を提示するものであり、土壤汚染対策法に自然由来の判定における活用を目指すものである。本研究課題で求められている環境政策への貢献の一環として、本研究内容ならびに関連する自然由来汚染土の行政課題について、指定調査機関や技術者の理解を深めることを目的とした講演を、合計21件実施した（参加人数のべ1800人以上）。

＜行政が既に活用した成果＞

本研究の成果の一部は、公益財団法人産業廃棄物処理事業振興財団、平成28年度自然由来等基準不適合土壤の現場管理・活用の推進に関するワーキングにおける自然由来等基準不適合土壤のリスク評価、特に溶出源評価における根拠データとして貢献している。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

1) 汚染起源を判定するための判定フローチャートの提示（研究全体の成果）

本研究の成果によって、科学的知見に基づき、土壤汚染対策法に基づく「調査及び措置に関するガイドライン」に記載されている自然由来の判定法の改善案として、階層型の判定フローチャートを提案した。この判定フローチャートでは、特に基準超過事例が多い砒素を対象とした客観的で確実性の高い複数の「特性化試験」を開発している。最新の科学的根拠に基づいた試験方法を含むフローチャートの提案により、自然由来判定の確度向上、判定試験の効率化につながることが見込まれる（詳細は前項（2）環境政策への貢献に記載）。

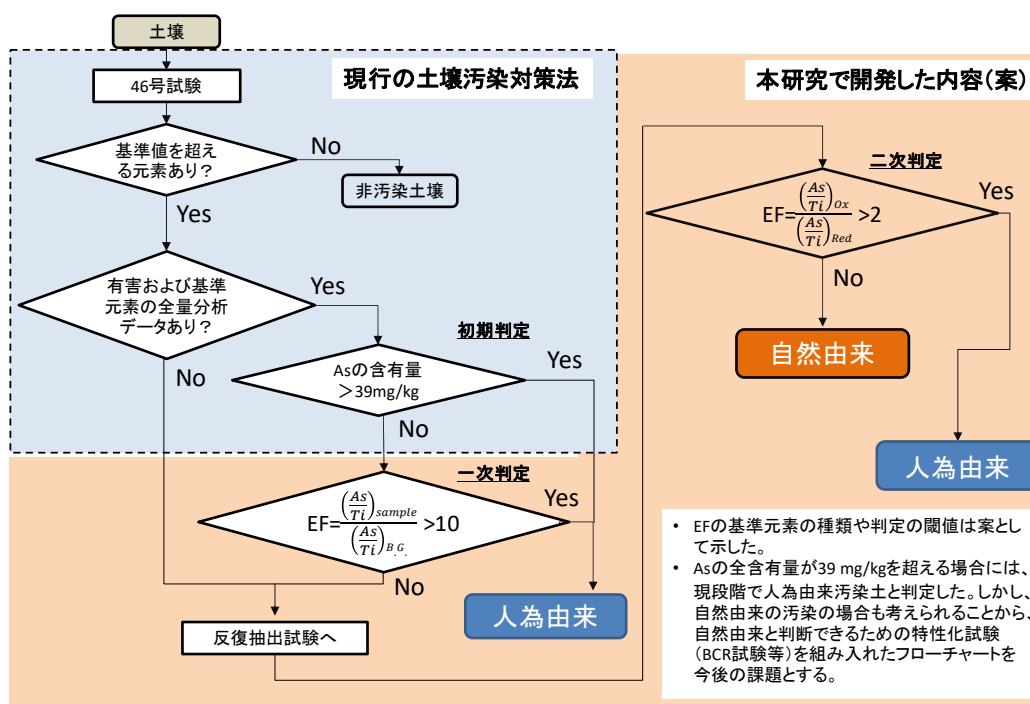


図2 本研究で提案する自然および人為由来汚染のヒ素を判定するための判定フローチャート

2) 自然・人為由来汚染土の基盤データの提供 (サブテーマ1、2、3の成果)

平成31年の土壌汚染対策法の改正において、自然由来等土壌の区域間移動等の制度が認められたことにより、基準不適合土壌が自然由来であるかどうかの判断は、今後その重要性を増すと考えられる。土壌汚染対策法の「調査及び措置に関するガイドライン」には、自然由来の汚染を判定する際に、場合によっては汚染物質の化合物形態等の情報を確認する旨が記載されている。本研究の成果として、自然および人為由来汚染土のヒ素については、逐次抽出法を用いることによってその化学形態が異なることが確認されたことから、この成果が汚染起源判定のための基盤データとして活用できる可能性がある。また、本研究で提示されたカラム試験で得られる破過曲線は、自然および人為由来の汚染判定における基礎的な科学的知見となると考えられる。

3) 自然由来汚染土に含まれる重金属類の溶出に関するリスク評価 (サブテーマ3の成果)

自然由来汚染土の利活用を推進する上では、自然由来汚染土中の重金属類の地下水へのリスク評価が重要となる。このリスク評価においては、不飽和・飽和帯での物質移動評価だけでなく、自然由来汚染土からの重金属類の溶出特性（短期的に溶出するのか、長期的に溶出するのか等）が重要となる。平成29年5月の土壌汚染対策法の改正においては、自然由来等土壌を利用した構造物施設において自然由来等による基準不適合の土壌の利用が一定の要件を満たす場合は可能となっている。自然由来等構造物利用施設の遮水構造の必要性を判断するクラス分類における個別サイト評価モデルでは、自然由来土等からの重金属類の溶出特性は、100年間、土壌溶出量と同等の濃度の重金属等が一律濃度で溶出し続けるという保守的な評価を実施している。今後、自然由来等構造物利用施設の遮水構造の必要性を判断するクラス分類における個別サイト評価モデルの改訂検討時には、本研究で蓄積された自然由来等土壌からの重金属等の溶出特性データを背景として、さらにカラム試験方法が国際 (ISO 21268-3) /国内標準化されることで、カラム試験を用いた現実的なリスク評価方法の検討が可能と考えられる。

4) 自然由来汚染土に含まれる重金属類の溶出に関するリスク評価 (サブテーマ4の成果)

本研究の大型カラムを用いた実現象再現化浸透試験での結果が、標準的な上向流カラム通水試験の

結果と概ね整合するという成果は、リスク評価の精度を向上させるという点で貢献しうるものであり、今後のガイドラインや評価ツールの改訂においても活用しうる成果であるといえる。得られた知見は、自然由来の重金属を含有する土壌からの有害物質の溶出挙動および溶出濃度の推定に貢献するものである。これらの成果は、自然由来等土壌による地下水汚染リスク評価結果の信頼性の向上、および大量の建設発生土の残土としての処分から環境負荷の少ない適正利用への転換に貢献するものである。この観点から本成果は、「環境研究・環境技術開発の推進戦略（平成27年8月、中央環境審議会答申）」における重点課題のうち、「3Rを推進する技術・社会システムの構築」「廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術」「大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究」として環境政策に貢献するといえる。

5) 国際的な枠組みへの貢献（研究全体の成果）

国際的な枠組みへの貢献としては、自然由来等土壌の環境負荷の少ない利用の推進によるパリ協定への間接的な貢献、持続可能な開発目標（SDGs）の169のターゲットのうち、資源利用効率の向上とクリーン技術及び環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良（ターゲット9.4）、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利用の達成（ターゲット12.2）、廃棄物の発生防止、削減、再生利用及び再利用により、廃棄物の発生を大幅に削減（ターゲット12.5）等に直接的に貢献するものである。

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) Li, J., T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada, and M. Hosomi. (2017). Use of batch leaching tests to quantify arsenic release from excavated urban soils with relatively low levels of arsenic. *Journal of Soils and Sediments* 17:1-8.
- 2) Li, J., T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada, and M. Hosomi. (2018). Pollution potential leaching index as a tool to assess water leaching risk of arsenic in excavated urban soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147:72-79.
- 3) Li, J., T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada, and M. Hosomi. (2018). Investigations of water-extractability of As in excavated urban soils using sequential leaching tests: Effect of testing parameters. *Journal of Environmental Management* 217:297-304.
- 4) Kameda, K., Y. Hashimoto, S.-L. Wang, Y. Hirai, and H. Miyahara. (2017). Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil by a ferrihydrite-gypsum sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 327:171-179.
- 5) 板橋 智彦・小林 和樹・橋本 洋平・保高 徹生・上島 雅人・肴倉 宏史・細見 正明・自然由来汚染土壌に含まれるヒ素の化学形態の解明（2017）第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 357-362
- 6) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明・顕微観察・結晶構造分析を駆使した汚染土壌中のヒ素の溶出挙動・形態変化の解明（2017）第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集363-368
- 7) Ueshima, M., Sakanakura, H. (2019). Simplified sample embedding and polishing methods for preparing hydrophilic, fragile or solvent-susceptible materials for thin sections for microscopic analyses. *Microscopy and Microanalysis*. 25(1), 257-265.
- 8) 井本由香利・保高徹生. (2017). 異なるカラム試験条件を利用した土壌からの無機物質等溶出機構の判別. 第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 425-430.

- 9) 井本由香利・保高徹生・張銘・染矢雅之・東野和雄. (2018). 自然由来鉛含有土壌からの元素溶出挙動の比較：カラム試験とバッチ試験. Kansai Geo-Symposium2018 論文集 258-261.
- 10) Naka, A., Flores, G., Inui, T., Sakanakura, H., and Katsumi, T. (2019): Hydraulic performance and chemical compatibility of a powdered Na-bentonite geosynthetic clay liner permeated with mine drainage, Soils and Foundations, JGS, accepted for publication.
- 11) Inui, T., Hori, M., Takai, A. and Katsumi, T. (2018): Column percolation tests for evaluating the leaching behavior of marine sediment containing non-anthropogenic arsenic, Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics, L. Zhan et al. (eds.), Springer, 1, 469-477.
- 12) 乾徹・堀睦・勝見武・高井敦史 (2018): 散水型カラム浸透試験による海成堆積物の長期溶出挙動の評価, 第13回地盤改良シンポジウム論文集, 305-308.
- 13) Katsumi, T., Inui, T., Yasutaka, T. and Takai, A. (2018): Towards sustainable soil management -Reuse of excavated soils with natural contamination, Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics, L. Zhan et al. (eds.), Springer, 1, 99-118.
- 14) 乾徹・Rasyid Pratama Indra・篠原智志・高井敦史・勝見 武 (2017): 上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験による自然由来ヒ素を含む堆積物の溶出挙動の評価, 第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 地盤工学会, 419-424.
- 15) Inui, T., Shinohara, S., Takai, A. and Katsumi, T. (2017): Scaling effects on inorganic constituents leaching from excavated rocks with natural contamination, Proceedings of the 2nd Symposium on Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics (CPEG2), Leeds, UK 2017, Paper ID 28.
- 16) 乾 徹・竹尾美幸・谷尻陽祐・高井敦史・勝見 武 (2016) : カラム通水試験による粗粒土・岩石試料からの無機化学物質の溶出特性に及ぼす試料粒度の影響, Kansai Geo-Symposium 2016ー地下水地盤環境・防災・計測技術に関するシンポジウムー論文集, 地盤工学会関西支部・地下水地盤環境に関する研究協議会, pp. 73-76.
- 17) Inui, T., Takeo, M., Takai, A., and Katsumi, T. (2016): Particle size effects of contaminated gravel sand on the leaching of inorganic constituents in column percolation tests, The 6th Japan-Korea Geotechnical Workshop, Japanese Geotechnical Society Special Publication, Vol. 4, No. 7, pp.154-157 (doi: 10.3208/jgssp.v04.j14).

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) Katsumi, T., Inui, T., Yasutaka, T. and Takai, A. (2018): Towards sustainable soil management -Reuse of excavated soils with natural contamination, Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics, L. Zhan et al. (eds.), Springer, 1, 99-118.
- 2) Inui, T., Shinohara, S., Takai, A., and Katsumi, T. (2017): Column percolation tests for evaluating the leaching characteristics of excavated rocks with natural contamination, Geo-Environmental Engineering 2017 - 16th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, pp.113-118.
- 3) Hori, M., Yasutaka, T., Imoto, Y., Takai, A., Inui, T., and Katsumi, T. (2017): Arsenic leaching from marine sediments: effects of filter pore size and drying and wetting condition, Geo-Environmental Engineering 2017 - 16th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, pp.179-184.

- 4) 勝見武 (2017): 発生土の利用と自然由来物質—動向と課題—, 地盤工学会誌, Vol. 65, No. 11/12, pp. 1-3, 2017

(2) 主な口頭発表(学会等) 口頭とポスターを区別して記載

- 1) 橋本洋平・保高徹生・井本由香利・上島雅人・肴倉宏史・勝見武・乾徹・細見正明. 2018. 機器分析と溶出特性化試験を組合せた自然・人為由来汚染土壌の判定法の開発: ヒ素の化学形態の違い. 第53回地盤工学研究発表会 (サンポートホール高松大ホール 7/24-26、口頭)
- 2) 中原花菜・橋本洋平. 2018 関東地域の有楽町層に含まれるヒ素の鉛直分布. 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 (福島文化センター、10/30-11/1/2018、ポスター)
- 3) 板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・小杉智也・細見正明. 2017. 逐次抽出法を用いた自然由来汚染土に含まれる重金属類の化学形態の解明. 第52回地盤工学研究発表会 (名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭) 【優秀論文発表者賞受賞】
- 4) 板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・保高徹生・上島雅人・肴倉宏史・細見正明. 2017. 自然由来汚染土壌に含まれるヒ素の化学形態の解明. 第12回環境地盤工学シンポジウム (長崎大学、9/25-26/2017、口頭)
- 5) 板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・細見正明. 2017. 汚染土壌に含まれる自然由来ヒ素の化学形態の解明. 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 (沖縄県男女共同参画センター、11/9-12/2017、ポスター)
- 6) 上島 雅人・肴倉 宏史. 2017. 自然由来ヒ素含有土を構成する粒子の顕微観察によるキャラクター化. 第52回地盤工学研究発表会 (名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)
- 7) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明. 2017. 顕微観察・結晶構造分析を駆使した汚染土壌中のヒ素の溶出挙動・形態変化の解明. 第12回環境地盤工学シンポジウム (長崎大学、9/25-26/2017、口頭)
- 8) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明. 2017. 土の解砕・粉砕処理の違いが鉛・ヒ素溶出挙動に及ぼす影響—構成鉱物の違いによる比較—. 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 (沖縄県男女共同参画センター、11/9-12/2017、ポスター)
- 9) 上島 雅人・肴倉 宏史. 有酸素／無酸素条件における自然由来重金属等の溶出挙動と土粒子微細構造変化の評価. 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 (福島文化センター、10/30-11/1/2018、ポスター)
- 10) 井本由香利・保高徹生・黒澤暁彦. 2017. カラム破過曲線に基づく土壌からの無機物質溶出機構の推定. 第52回地盤工学研究発表会 (名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)
- 11) 井本由香利・保高徹生. 2017. 異なるカラム試験条件を利用した土壌からの無機物質等溶出機構の判別. 第12回環境地盤工学シンポジウム (長崎大学、9/25-26/2017、口頭)
- 12) 井本由香利・保高徹生・張銘・染矢雅之・東野和雄. 2018. バッチ型試験に基づく自然由来鉛含有土壌からの元素溶出挙動における制御要因の検討. 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 (福島文化センター、10/30-11/1/2018、ポスター)
- 13) 井本由香利・保高徹生・張銘・染矢雅之・東野和雄. 2018. 自然由来鉛含有土壌からの元素溶出挙動の比較: カラム試験とバッチ試験. Kansai Geo-Symposium2018 (関西大学、11/2/2018、ポスター).
- 14) 保高徹生・張紅・井本由香利・勝見武. 2018. 地下水汚染リスクに基づく自然由来重金属等によるリスク評価法の構築. 第52回地盤工学研究発表会 (名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)
- 15) 乾徹・堀睦・勝見武・高井敦史 (2018): カラム浸透試験による自然由来ヒ素を含む海成堆積物の溶出挙動の評価、第53回地盤工学研究発表会発表 (サンポートホール高松大ホール 7/24-26、口頭)

- 16) 乾徹・篠原智志・高井敦史・勝見武 (2017): 散水型カラム浸透試験による自然由来ヒ素を含む岩石の溶出挙動評価、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講演集、63-65. (沖縄県男女共同参画センター、11/9-12/2017、ポスター)
- 17) 乾徹・Rasyid Pratama Indra・篠原智志・高井敦史・勝見武 (2017): 上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験による砂質海成堆積物の溶出挙動の比較、第52回地盤工学研究発表会、(名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)
- 18) 堀睦・井本由香利・保高徹生・高井敦史・乾徹・勝見武 (2017): 試料の乾湿条件・フィルター孔径が海成堆積物の砒素溶出量に与える影響、第52回地盤工学研究発表会 (名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)

7. 研究者略歴

研究代表者

橋本 洋平

Ph.D. 東京農工大学大学院農学研究院 准教授

研究分担者

1) 細見 正明

工学博士 東京農工大学大学院工学研究院 教授

2) 肴倉 宏史

博士(工学) 国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター 室長

3) 保高 徹生

博士(農学) 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 主任研究員

4) 井本 由香利

博士(工学) 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 主任研究員

5) 勝見 武

博士(工学) 京都大学大学院地球環境学堂 教授

6) 乾 徹

博士(工学) 大阪大学大学院工学研究科 教授

II. 成果の詳細

II-1 元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明

東京農工大学大学院 農学研究院

橋本洋平

東京農工大学大学院 工学研究院

細見正明

平成28～30年度累計予算額：58,638千円

（うち平成28年度：22,678千円、平成29年度：19,005千円、平成30年度：16,955千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

自然および人為由来の汚染土を対象として、土壌の重金属類の濃度と化学形態の違いを明らかにし、汚染起源の特徴づけや両者を判定するための情報を得ることを目的とした。本サブテーマでは、重金属類の濃縮係数を用いて、濃度を指標とする自然および人為由来汚染土の判定法を検討した。また、元素の化学形態については、汚染件数の多いヒ素を対象として、逐次抽出法ならびに放射光を光源とするX線吸収分光法を用いて分析を実施した。学術的な観点からは、これまで未解明であった自然由来汚染土に含まれるヒ素の溶出機構を明らかにすることを主眼とした。本研究の結果、汚染起源が未知の土壌については、土対法の自然由来の汚染と判断する際の上限値を参照しながら、当該元素の濃縮係数を用いた検討をすることによって、汚染起源の判定がより確実になることが示された。濃縮係数の算出における基準元素としては、地球化学的に安定しているチタンを用いることが妥当であると思われる。同じ自然由来汚染土であっても、海成堆積物を起源とする場合には、非海成堆積物を起源とする土壌とヒ素の溶出挙動が異なることが確認された。海成堆積物を起源とする土壌の方が、ヒ素の濃度が高い傾向がみられ、フランボイダル型の黄鉄鉱（ FeS_2 ）がヒ素の保持に関わっていることが、逐次抽出法と放射光を光源とするX線分光法によって示された。自然由来汚染土のうち、海成堆積物を起源とする試料に含まれるヒ素のほとんどは、硫化鉄物（硫砒鉄鉱）あるいは鉄物内部に強固に結合して存在していることが、逐次抽出法ならびにX線分光法の結果から明らかにされた。一方、非海成堆積物を起源とする土壌、ならびに人為由来汚染土に含まれるヒ素は、酸化数が5のヒ酸として存在していることが確認された。

[キーワード]

重金属類、土壌汚染、化学形態、濃縮係数、機器分析

1. はじめに

自然由来として存在している土壌の有害元素には、土壌汚染対策法（以下、土対法）によってAs、Pb、F、B、Cd、Hg、Cr(VI)、Seの8元素が指定されている。この8元素の中でも、特にAsは報告件数が多い。土壌汚染対策法の改正によって、これらの重金属類を含む自然由来汚染土は、第二溶出量基準に適合すれば、同一地質内の自然由来特例区域等における移動が可能になり、利活用が進められることになった。そこで、汚染が人為あるいは自然に由来するのかを判定する方法が重要になってくる。自然由来の汚染土に含まれているAsが、どのような鉄物種に含まれているのかを明らかにすることが、自然と人為由来の汚染を判定するための方法を確立するための情報になりうると考えられる。

Smedley and Kinniburgh (2002)¹⁾は、自然環境中に存在するAsを含む鉄物とその含有量を報告している。多くの場合、Asはパイライト（ FeS_2 ）のような硫化鉄物、または酸化鉄鉄物に含まれていることを明らかにした。さらに、Smedley and Kinniburgh (2002)¹⁾は、自然環境中で存在するAs鉄物の起源についてもまとめている。Asを含む鉄物の化学式に着目すると、enargite（硫砒銅鉄）などの地質由来のAsはほとんどがヒ素硫化鉄物であるのに対し、arsenolite（方砒素鉄）やpharmacosiderite（毒鉄鉄）の二次鉄物では主にAsは5価で存在することが認められる。土壌中に存在するAsは、主に硫化鉄物

もしくは酸化鉄鉱物に存在すること、ならびに自然由来に存在するAsの場合、硫化鉄物の結晶格子内に存在するか、もしくは5価として二次鉄物内に存在するかのいずれかである可能性が高いことが分かる。

一方、人為的なAsによる土壤汚染の起源は、主に鉄山採掘、金属製錬、化石燃料の燃焼、農薬・殺虫剤（ダニ駆除）・木材保存料としての使用によるものである。金属製錬や化石燃料の燃焼の場合、Asは酸化されるためほとんどが5価として存在する。農薬・殺虫剤（ダニ駆除）・木材保存料では、Asの持つ生物への毒性を利用していることがほとんどであるため、Asは有機Asや毒性の高い3価や5価として製品中に存在する場合が多い。したがって、鉄山の操業や製品の使用に起因する人為由来のAsが土壌へ添加された場合、そのAsの酸化数は主に5価もしくは3価として存在することになる。一般的に、土壌pHが中性付近で、酸化環境（ $E_h \geq 0.2$ V）にある場合、Asは水中に浮遊、または土壌に蓄積されている水酸化鉄（ferrihydriteやgoethite）や、粘土鉄物の表面に選択的に吸着されて固定される。そのため、土壌へ添加された人為由来のAsは主に土壌中の酸化鉄鉱物へ吸着している²⁾。

土壌中に含まれているAsが硫化鉄物等に含まれているのか、もしくは鉄鉱物に吸着しているのかを明らかにすることは、そのAsが自然由来あるいは人為由来であるかを知る上で重要な情報の一つになり得る。この土壌中でのAsの化学形態の違いを推定する方法の一つとしては、逐次抽出法が挙げられる。逐次抽出法は、土壌中に含まれる元素の存在状態を明らかにするために用いられてきた手法であり、重金属を対象としてBCR法³⁾が最も用いられている手法である。様々な研究者によって逐次抽出法は開発・改良を続け、数々の新しい手法が提案されてきた。一方、手法ごとに抽出液、抽出の分画数などが異なるため、得られた結果を他研究と比較することが困難となり、国際機関等による統一的な抽出法の開発が急務となっていた。そこで、1987年にEC（欧州共同体）のBCR（The Community Bureau of Program）において、堆積物中の重金属元素を対象とした統一的な抽出条件が検討され、1992年にBCR逐次抽出法は確立された。この方法の抽出操作は3段階で構成され、酸可溶性画分、還元性画分、酸化性画分に区分される。BCR法をはじめとする逐次抽出法を用いて、汚染起源の判定を検討した研究も多く報告されている。

本研究では、自然由来および人為由来判定法に向けた化学形態分析の有効性を検証するため、自然由来または人為由来汚染土を区別できる根拠となる特徴的なAsの化学形態を、逐次抽出法およびシンクロトロン放射光源X線を用いたX線吸収微細構造（XAFS）法を用いて明らかにすることを目的とした。シンクロトロン放射光源X線を用いたXAFS法は土壌固相をできるだけ非破壊に保ったうえで、土壌固相中の元素の化学状態を直接的に分析できる手法である²⁾。硫化鉄物に含まれるAsは自然由来のAsである可能性が高く、人為由来の汚染として土壌に付与される可能性は低いと考えられる。また、日本においては鉄床付近のみならず海成堆積物に多く含まれているパイライトが自然由来のAsを保持している可能性が高い。例えば、EPMAを用いて日本の鉄床で産出した黄鉄鉱に、ヒ素が検出されたことが報告されている⁴⁾。黄鉄鉱はAsを吸着するが、Asを硫黄と置換して保持する機構を有している。このときのAsの酸化数は見かけ上As(-1)と見なすことができるため、陰イオン同士が結合したポリアニオン性硫化鉄物として存在する硫ヒ鉄鉱（FeAsS）などと同様であることが知られている。したがって、パイライト中において、このようなFeAsSを有するAsを特定することができれば、自然由来の根拠となる可能性が高いと考えられる。

ヒ素を初めとする有害な重金属類元素による土壤汚染には、自然由来のものと人為由来のものがあるが、それらを明確に判定する体系的な手法は未だ確立されていない。本研究では、土壤汚染の起源判定法として、濃縮係数（Enrichment Factor、EF）と呼ばれる指標に注目した。これらの指標は、地殻（バックグラウンド）と当該土壌の有害元素の濃度比を用いて表され、値が大きいほど当該土壌に含まれている有害元素が人為由来の可能性を示す。これらの指標の算出に必要なのは、元素濃度のみであることから、汚染起源の判定法としては高度な分析を必要としない点で優れており、簡易・迅速な汚染起源判定手法として期待できる。本研究では、日本国内の土壌試料に対する汚染起源の初期判定法として、濃縮係数および土壌蓄積性指標の有用性を検証した。本研究では、日本各地から自然由来汚染土を収集し、その中でも海成堆積物由来および非海成堆積物由来の試料を実験に供試した。また、

人為由来汚染土としてヒ素を含む土壌も実験に供試した。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、自然および人為由来の汚染土を対象として、土壌の重金属類の濃度と化学形態の違いを明らかにし、汚染起源の特徴づけや両者を判定するための情報を得ることを目的とした。本サブテーマでは、重金属類の濃縮係数を用いて、濃度を指標とする自然と人為由来汚染土の判定法を検討した。また、元素の化学形態については、汚染件数の多いヒ素を対象として、逐次抽出法ならびに放射光を光源とするX線吸収分光法を用いて分析を実施した。学術的な観点からは、これまで未解明であった自然由来汚染土に含まれるヒ素の溶出機構を明らかにすることを主眼とした。

3. 研究開発方法

3. 1. 濃縮係数

日本各地から採取した自然由来汚染土36点を供試した。自然由来汚染土の中には、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土がも含まれており、それらの一部は有楽町層や富士川層群に属していた。これらの自然由来汚染土と比較するために、人為由来汚染土を11試料入手した。これらの土壌は全て風乾し、2 mm以下に篩別してから、実験に用いた。

自然由来汚染土に対して全量分析を行い、全国の河川堆積物のデータベースを基準試料としてEF値の算出を実施した。収集した土は、風乾後、2 mm以下に篩別し、実験に供試した。各土壌のヒ素の濃縮係数を求めるため、ホットプレート酸分解による全分解試験を実施した。テフロンビーカーに0.200 gの試料を精秤し、イオン交換水を数滴垂らして湿らせ、硝酸を4 mL添加した。時計皿で蓋をしたビーカーを120℃のホットプレート上で2時間加熱した後、さらに硝酸3 mL、過塩素酸2 mL、フッ化水素酸5 mLを添加して2時間加熱を行った。時計皿を外して温度を190℃に上げ、試料を少し湿った状態になるまで蒸発乾固した。乾固した試料に硝酸2.5 mL、イオン交換水2.5 mLを加えよく振り混ぜてから、100℃で再溶解させた。この溶液をNo. 5Cのろ紙および0.45 μmのメンブレンフィルタで濾過し、ICP-MSおよびICP-OESによる分析に供した。また、全分解試験の結果を補正するため、2種類の土壌標準物質（JS0-1、JS1-2）について同時に分解を行い、Al、Fe、Mn、Ti、Na、Mgの値をJS0-1で、V、Cr、Cu、Zn、Ga、As、Sr、Zr、Cd、Sn、Sb、Pbの値をJS1-2で、それぞれ回収率を求めて補正した。

ヒ素などの重金属類の濃縮係数(EF)は、以下の式によって算出した。

$$EF = \frac{\left(\frac{M}{RE}\right)_{sample}}{\left(\frac{M}{RE}\right)_{background}}$$

ここでMは対象汚染元素（ヒ素など）、REは基準元素の濃度である。分子には判定試料中の元素濃度比、分母にはバックグラウンドとして堆積物ならびに土壌の元素濃度比を用いてこれを算出した。バックグラウンドとして用いた堆積物ならびに土壌の元素濃度は、産業技術総合研究所の海と陸の地球科学図データベースならびに論文^{5,6)}を参考にした。当該元素の濃縮係数の値が高いほど、人為由来の汚染である可能性が高いことを示している。

3. 2. BCR逐次抽出法（BCR法）による土壌中の各元素の分画

有害元素が自然由来か人為由来によって、土壌からの溶出挙動が異なることが予想される。汚染が自然由来の場合には、地球化学的に安定な形態（鉱物）で存在しているのに対し、人為由来の場合には工業材料に含まれる化合物として土壌に付与されることから、汚染起源が異なれば土壌に含まれる有害元素の化学形態（存在状態）も必然的に異なる。元素の溶解性は化学形態に規定されるという特性に鑑みると、自然および人為由来の汚染土に含まれる有害元素の化学形態を明らかにすることによって、汚染起源の判定に資する情報につながる。土壌の有害元素の化学形態を特定するための手法としては、逐

次抽出法がしばしば採用されるが、そのうちBCR法が最も適用されている。この方法を、自然および人為由来汚染土に含まれるヒ素の化学形態を特定する目的で用いた。方法の概要は次の通り。試料 0.5 g を遠沈管に量り取り、以下の表 (1) -1に従って段階的に抽出を行った。各STEP で分画された溶液に含まれるAs、Fe、S、Mn、Al、P濃度をICP-MSおよびICP-AESを用いて定量した。STEP1、2、3で抽出されるヒ素の存在形態として、それぞれイオン交換態、鉄・マンガン結合態、硫化物態を主に含む。

BCR法の詳細は次の通りである⁵⁾。土壌0.500 (±0.0005) g を50 mL容ポリプロピレンチューブに量り取り、段階的に溶媒を加え、元素の抽出を行った。各抽出液の調整法はPueyo et al. (2001)⁷⁾の方法に従った。STEP1の抽出液は、25 (±0.2) mLの酢酸溶液 (17.48 M) を0.5LのMilli-Qで十分に溶かした後、1Lメスフラスコで調整した。その後、作成した酢酸溶液から250 mLを採取し、1Lメスフラスコで調整し、STEP1の抽出液とした。STEP2で用いた0.5M 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液は、34.745 gの塩化ヒドロキシルアンモニウム (分子量69.49) を秤量後、400 mLのMilli-Qで十分に溶かし、さらに、25 mLの2M 硝酸を加え、1Lメスフラスコで調整し作成した。8.8M (=30%) 過酸化水素水は、購入した30%過酸化水素水を希釈せずに用いた。1M 酢酸アンモニウム溶液は、77.08 gの酢酸アンモニウムを秤量し、800 mLのMilli-Qで十分に溶かした溶液を、硝酸を用いてpH2.0±0.1に調整し、1Lメスフラスコで調整した。これらの実験で用いた試薬は、特に記載のない限り和光純薬工業株式会社の試薬特級もしくは有害元素測定用の品質を用いた。各画分の抽出操作の間では、土壌の洗浄操作としてMilli-Q水を30 mL添加し、3000gで20分間遠心分離した後に、上澄み液の除去を行った。振とう時の条件は、25°Cで横振り振とう、振とう速度は200rpmで実施した。各抽出画分の抽出液は、0.45 μmメンブレンフィルター (ADVANTEC) で加圧ろ過した後、抽出液は4°C以下で保存し、3日以内に定量分析を実施した。抽出液中に含まれるAs 濃度の定量は誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS ; Agilent 7500c, Agilent Technologies) を用い、Fe、S、Mn、Al、P濃度の定量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES ; SPECTRO ARCOS, 日立ハイテクノロジーズ) を用いた。実験の繰返しは全て3とした。

表 (1) -1 BCR 逐次抽出法の抽出溶媒、固液比ならびに想定される存在状態

抽出画分	抽出溶媒	L/S	想定される存在状態
STEP1	0.11 M CH ₃ COOH	40	イオン交換態 炭酸塩態
STEP2	0.5M NH ₂ OH-HCL	40	鉄・マンガン酸化物 結合態
STEP3	8.8M H ₂ O ₂ 1M CH ₃ COONH ₄	50	硫化物態 有機物態

3. 3. 自然・人為由来汚染土に含まれるAsのXAFS分析

自然・人為由来汚染土に含まれるAsの化学形態を明らかにするために、高輝度光科学研究センター (SPring-8、兵庫県) のBL01B1、BL14B2ビームラインでAsのK吸収端のXAFS測定を行った。Asは分光結晶Si (111)のAs-K吸収端 (励起エネルギー11867eV) を用いて、標準試料は透過法、土壌はGe19素子 solid state detector (SSD) 検出器を用いた蛍光法によって測定を行った。測定したエネルギー範囲はAsについては11730eV~12600 eVとした。標準試料には、ヒ酸水素二ナトリウム七水和物 (NaH₂AsO₄・7H₂O)、亜ヒ酸ナトリウム (NaAsO₂)、鶏冠石 (As₄S₄)、雄黄 (As₂S₃)、硫砒鉄鉱 (FeAsS) を用いた。これらの鉱物は粉碎し、Asの濃度が1%になるように窒化ホウ素 (BN, Sigma aldrich) と混合し、メノウ乳鉢で20分間すりつぶした後、10 mm径の錠剤を成型した。作成した標準試料の錠剤、ならびに自然・人為由来汚染土は、30 mm×30 mmのジップロック袋に詰めてXAFS測定を実施した。得られたXAFSスペクトルは、Athena ver. 0.9.22⁸⁾を用いてバックグラウンドの除去と規格化を行った。

4. 結果及び考察

4. 1 元素の濃縮係数

自然由来のヒ素の濃度（全量分析）は、3～52mg/kg（平均値18mg/kg）の範囲にあることが確認された。土対法に記載されている、自然由来のヒ素の汚染と判断する際の上限値の目安である39 mg/kgを上回っていた試料は、3試料確認された⁹⁾。自然由来のヒ素を含む土壌に対して、鉄およびチタンを基準元素としてヒ素の濃縮係数を算出すると、これらの3土壌は1.0を上回っていたが、人為由来のヒ素を含む土壌と比較すると明らかに低い特徴がみられた。自然由来の鉛を含む土壌に関しては、土対法の自然由来の汚染と判断する際の上限値を超過していた試料はなかった。この結果から、鉄やチタンを基準元素とした自然由来汚染土のヒ素の濃縮係数は最大でも1.7であり、土対法が提示する自然由来のヒ素の汚染と判断する際の含有量の値（39mg/kg）を超過した土壌でも、濃縮係数の値を参考にすることによって、自然由来のヒ素を人為由来の汚染と誤判定することを避けられる可能性があると考えられる。

人為由来汚染土のヒ素の濃度は、9～922mg/kg（平均値123mg/kg）の範囲にあることが確認された。これらの土壌のヒ素の濃縮係数を比較すると、値が1.0を上回っていた試料は、鉄を基準元素とした場合11試料中4試料、チタンを基準元素とした場合11試料中7試料であった。人為由来汚染土の鉛の濃度は、17～2616mg/kg（平均値1461mg/kg）の範囲にあることが確認された。これらの土壌の鉛の濃縮係数を比較すると、値が1.0を上回っていた試料は、鉄を基準元素とした場合11試料中7試料、チタンを基準元素とした場合11試料中8試料であった。これらの結果から、濃縮係数の基準元素はチタンが鉄よりも人為由来の汚染を判定するうえで適当であることが示唆された。この理由としては、環境中で鉄が酸化還元反応によって溶解して動態が変化しやすいのに対して、チタンは比較的酸化還元反応などの外的影響に対して安定して存在している性質が、濃縮係数の基準元素として適していると考えられる。これらの土壌の汚染起源は、すべて人為由来であることが分かっているが、仮に汚染起源が未知であるとして、土対法の目安値（ヒ素39mg/kg、鉛140mg/kg）を用いると、11試料中8試料がこれらの値を下回り自然由来の汚染となるため、実態とは異なる汚染起源の判定がなされることになる。一方、チタンを基準元素とする濃縮係数を適用すると、自然由来の汚染であると判断される土壌は11試料中4試料までに減少し、より汚染の実態をとらえた判定が可能になる。したがって、汚染起源が未知の土壌については、土対法の自然由来の汚染と判断する際の上限値を参照しながら、当該元素の濃縮係数を用いた検討をすることによって、汚染起源の判定がより確実になると考えられる。

濃縮係数の基準元素としては、地球化学的に安定しているチタンを用いることが妥当であると思われる。一方、自然および人為由来の汚染を判定する濃縮係数の閾値については、便宜的に1.0を基準とし、これを上回った場合に人為由来の汚染、下回った場合に自然由来の可能性が高いとしたが、元素ごとに閾値の検討が必要であり、今後の課題としたい。

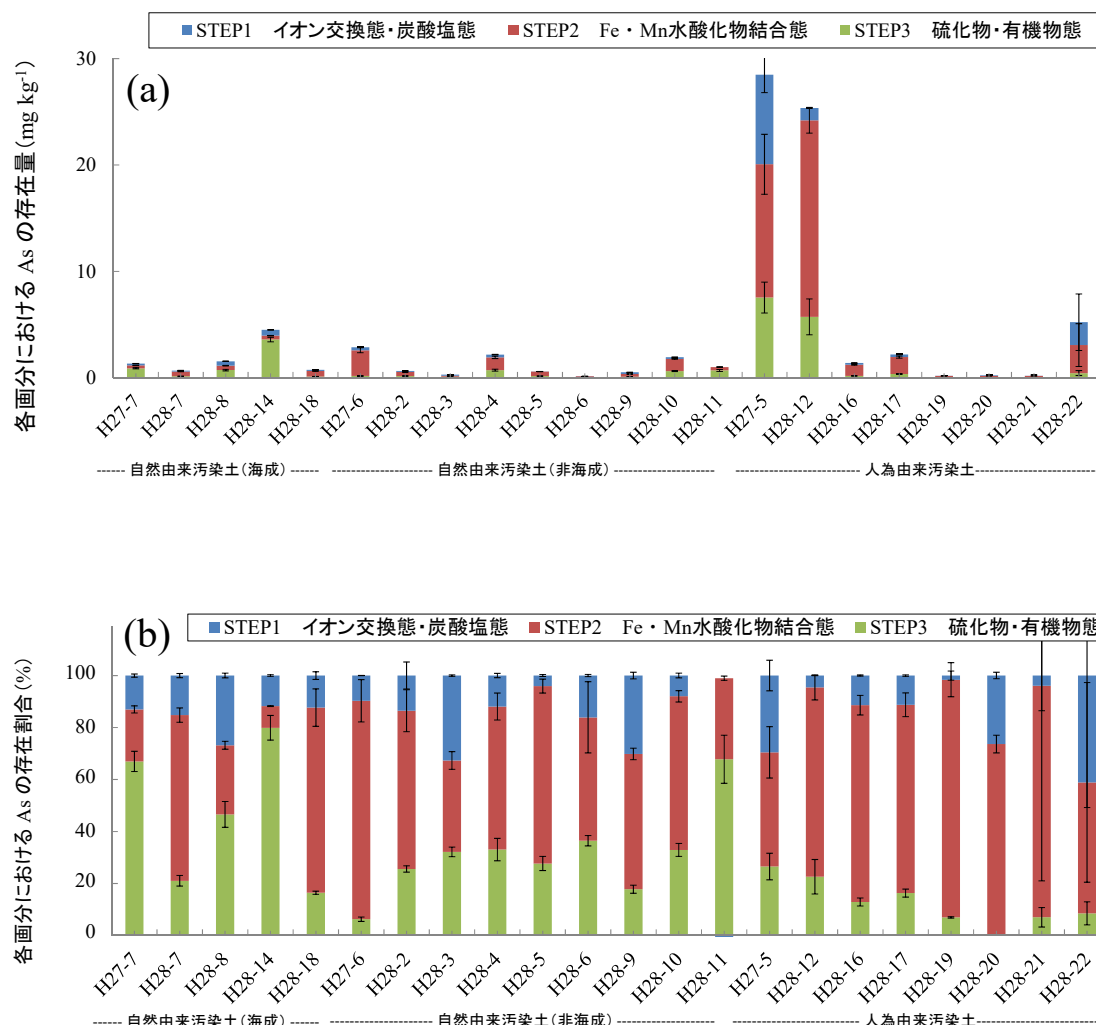
表（1）－2 自然および人為由来汚染土の各種重金属類の濃度と濃縮係数
EF(Fe) ならびにEF(Ti) は基準元素をそれぞれFe、Tiとした。

整理番号	汚染由来	Total (mg/kg)				EF (Fe)		EF (Ti)	
		Fe	Ti	As	Pb	As	Pb	As	Pb
No.1	自然	68496	4341	14	13	0.2	0.1	0.3	0.2
No.2	自然	45896	1828	6	13	0.1	0.1	0.3	0.4
No.3	自然	57691	4754	13	15	0.2	0.1	0.3	0.2
No.4	自然	39803	2106	16	20	0.4	0.3	0.7	0.5
No.5	自然	58832	2967	7	11	0.1	0.1	0.2	0.2
No.6	自然	11817	1551	15	64	1.2	2.7	1	2.1
No.7	自然	21280	3159	20	36	0.9	0.8	0.6	0.6
No.8	自然	20892	2774	17	39	0.8	0.9	0.6	0.7
No.9	自然	17727	2648	18	23	1	0.7	0.7	0.4
No.10	自然	30186	3548	30	59	1	1	0.9	0.8
No.11	自然	21313	3031	17	33	0.8	0.8	0.6	0.5
No.12	自然	33751	3575	38	58	1.1	0.9	1.1	0.8

No.13	自然	29858	3612	48	112	1.6	1.9	1.3	1.5
No.14	自然	31702	3660	52	117	1.7	1.9	1.4	1.6
No.15	自然	32702	3693	44	111	1.4	1.7	1.2	1.5
No.16	自然	19285	1790	20	35	1.1	0.9	1.1	1
No.17	自然	21605	1835	31	61	1.4	1.4	1.7	1.7
No.18	自然	21700	1990	28	45	1.3	1	1.4	1.1
No.19	自然	38535	3703	33	52	0.9	0.7	0.9	0.7
No.20	自然	26579	3425	12	38	0.5	0.7	0.4	0.6
No.21	自然	44571	5389	3	5	0.1	0.1	0.1	0
No.22	自然	30405	3804	17	19	0.6	0.3	0.5	0.2
No.23	自然	15308	1467	5	20	0.3	0.6	0.3	0.7
No.24	自然	60275	5885	5	17	0.1	0.1	0.1	0.1
No.25	自然	31818	661	11	8	0.3	0.1	1.7	0.6
No.26	自然	44251	2559	11	77	0.2	0.9	0.4	1.5
No.27	自然	61814	4138	11	120	0.2	1	0.3	1.5
No.36	自然	40140	3705	32	91	0.8	1.1	0.9	1.2
No.37	自然	31295	3265	15	20	0.5	0.3	0.4	0.3
No.40	自然	21340	2370	5	8	0.2	0.2	0.2	0.2
No.41	自然	26555	3050	6	11	0.2	0.2	0.2	0.2
No.42	自然	45120	4405	9	14	0.2	0.2	0.2	0.2
No.43	自然	35490	3470	4	11	0.1	0.2	0.1	0.2
No.44	自然	31551	3931	12	12	0.4	0.2	0.3	0.2
No.28	人為	88894	5742	922	1369	10	7.7	16.1	12
No.29	人為	55338	2799	88	2616	1.6	24	3.1	47
No.30	人為	21384	411	9	40	0.4	0.9	2.2	4.8
No.31	人為	25763	3204	9	18	0.4	0.3	0.3	0.3
No.32	人為	35190	3491	16	17	0.4	0.2	0.4	0.2
No.33	人為	28063	2342	13	33	0.4	0.6	0.5	0.7
No.34	人為	15574	788	15	31	1	1	1.9	2
No.35	人為	33411	2973	87	10679	2.6	160	2.9	180
No.39	人為	13945	1440	161	73	12	2.6	11	2.5
No.45	人為	61769	2475	30	250	0.5	2	1.2	5.1
No.46	人為	53260	3538	11	946	0.2	8.9	0.3	13

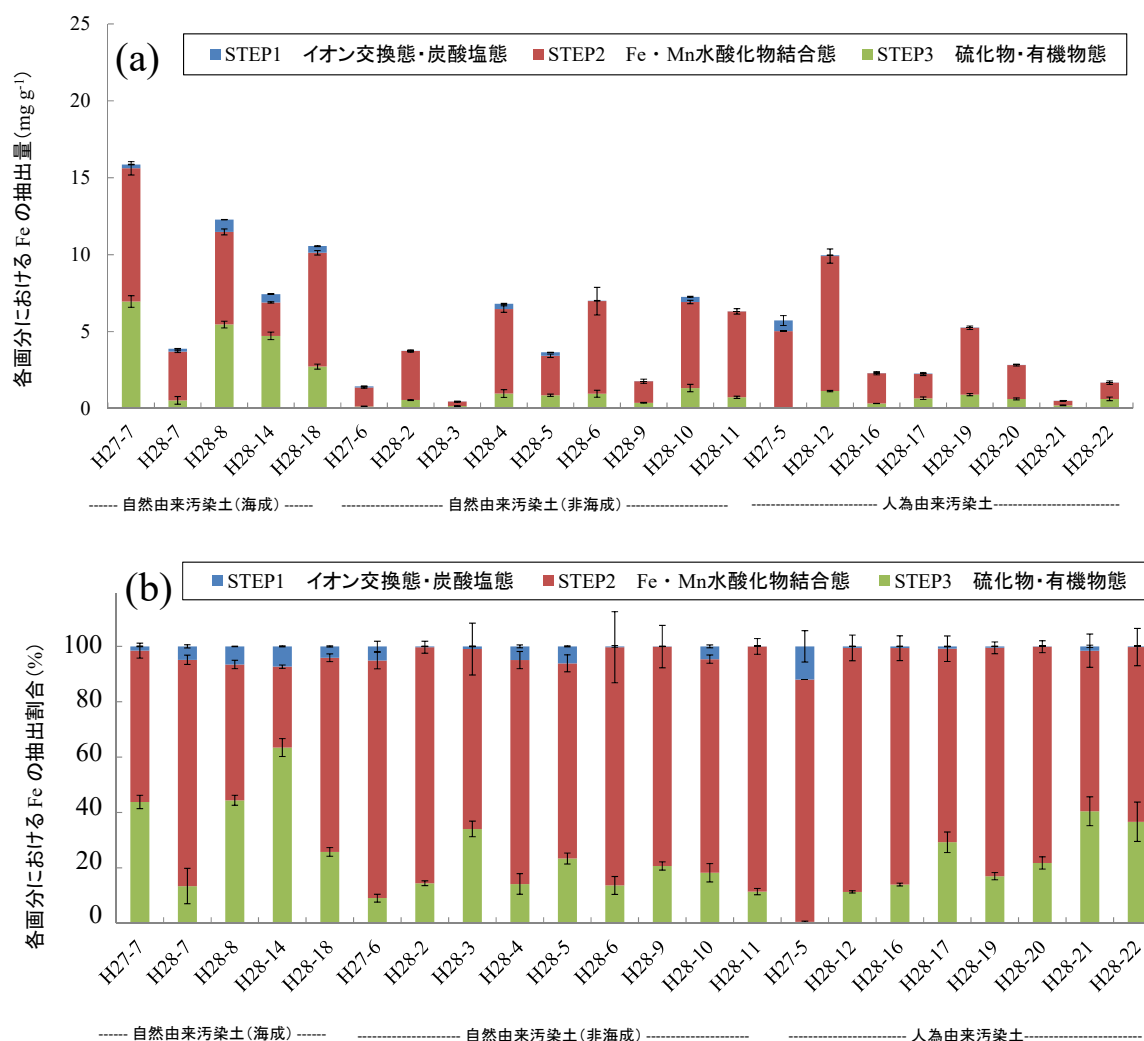
4. 2. BCR法による土壤に含まれる元素の分画

BCR法で抽出された各画分におけるAsの抽出量を測定した結果、3画分の総量が人為由来汚染土のH27-5、H28-12において顕著に高くなった（図(1)-1(a)）。これは、土壤のAsの全含有量（それぞれ921.83、82.11 mg/kg）が他の土壤と比較して高かったためである。人為由来汚染土であるH28-22および海成堆積物を起源とする自然由来土のH28-14では、BCR法で抽出される総量がそれぞれ5.2、4.5 mg/kgであり、H27-5およびH28-12に次いで高かった。H28-22では、3画分のうち、STEP1（2.2 mg/kg）およびSTEP2（2.6 mg/kg）において抽出量が多くなったが、H28-14ではSTEP3（3.6 mg/kg）における抽出量が最も高くなるという違いが見られた。自然由来汚染土の中でも、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土（H28-7以外）では、硫化物態のAsが抽出されるSTEP3の画分が多い（47～80%）という特徴がみられた（図(1)-1(b)）。非海成堆積物の自然由来汚染土および人為由来汚染土では、AsはSTEP2（Fe・Mn酸化物結合態画分）において最も多く抽出された。BCR法の3画分のヒ素の抽出割合を比較すると、人為由来汚染土と非海成堆積物である自然由来汚染土では、大きな違いが見られなかった。



図(1)-1 BCR法における各画分のAsの抽出量 (a) および抽出割合 (b) (自然由来汚染土(海成)：海成堆積物を起源とする自然由来汚染土。自然由来汚染土(非海成)：海成堆積物の起源ではない自然由来汚染土を示す)

BCR法の各画分におけるFeの抽出量は(図(1)-2(a))、Feの全含有量に対応していることが分かった。これは微量元素であるAsとは異なり、Feは土壤中に普遍的に存在する元素であるため、土壌ごとの全含有量の差が小さかったためである。全ての自然・人為由来汚染土において、STEP2(Fe・Mn酸化物結合態画分)およびSTEP3(硫化物、有機物態)として抽出されるFeが、総抽出量の87%以上を占めた(図(1)-2(b))。先行研究では、Feは主にFe鉱物の抽出されるSTEP2で抽出されるか、あるいはFe硫化物や有機物と結合したFe鉱物としてSTEP3で抽出されることが知られている⁹⁾。非海成堆積物由来の自然由来汚染土および人為由来汚染土では、BCR逐次抽出における全抽出量に対するSTEP3画分でのFeの抽出量の割合が12%(H28-2)～29%(H28-3)であったのに対し、H28-7およびH28-18以外の海成堆積物由来の3試料ではSTEP3画分におけるFeの抽出量の割合が高くなり、40%以上を占めることが判明した(図(1)-2(b))。

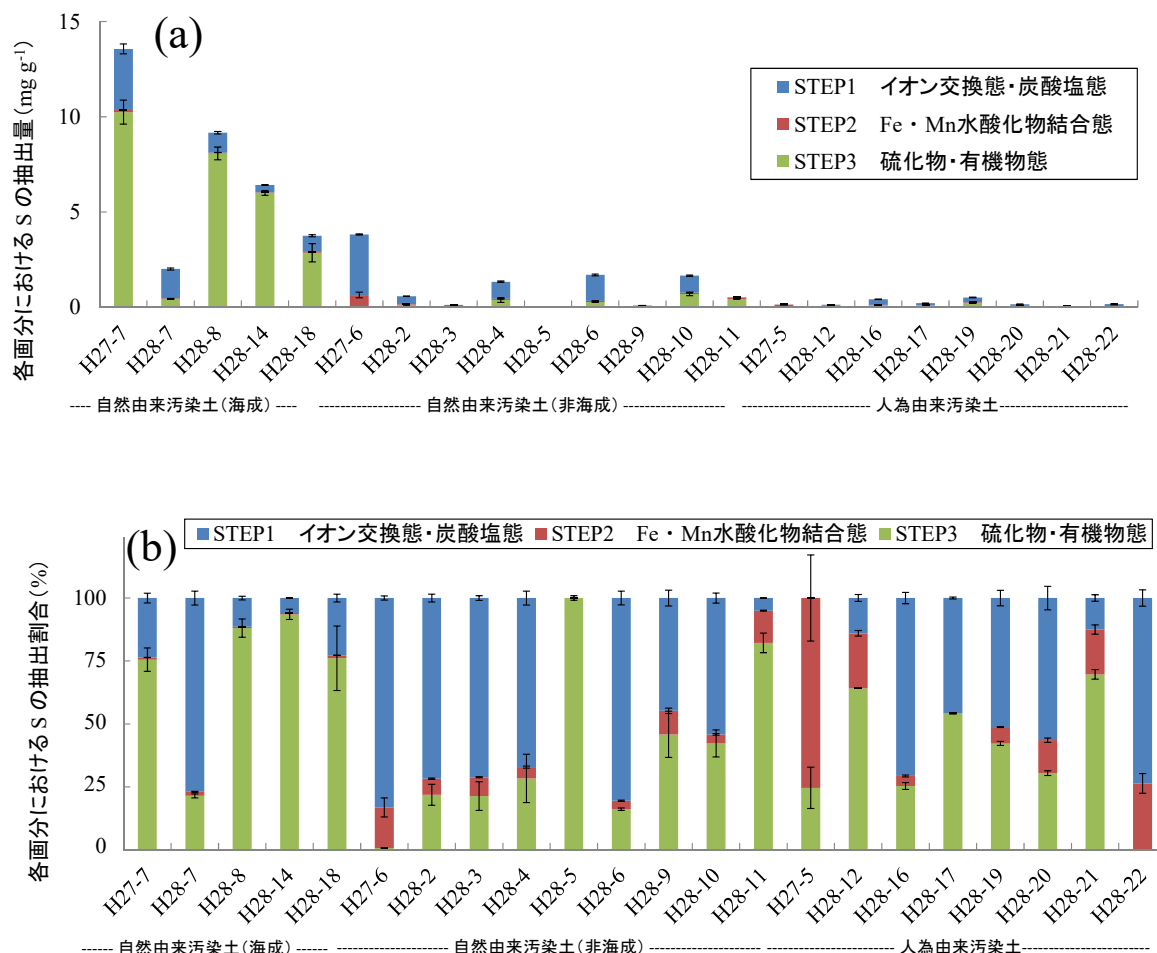


図(1)-2 BCR法における各画分のFeの抽出量 (a)、および抽出割合 (b) (自然由来汚染土(海成) : 海成堆積物を起源とする自然由来汚染土、自然由来汚染土(非海成) : 海成堆積物の起源ではない自然由来汚染土を示す)

図(1)-3 (a) では、各画分におけるSの抽出量を示した。STEP1で抽出されるSは主に SO_4^{2-} であり、STEP3で抽出されるSは、主に硫化物態であることが想定される。全ての土壌では、STEP1で抽出されるSは1.1 mg/g以内であり、また、自然および人為において違いは見られなかった。一方、STEP3における抽出量が、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土では大幅に大きくなることが確認された。このことは、STEP3において抽出されるSが、非海成堆積物および人為由来汚染土では最大0.7 mg/gであったのに対し、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土(H28-7以外)では3.0 mg/gを超える場合が多いという特徴から判断される。前述したFeの結果と併せて考えると、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土(H28-7以外)では、STEP3で抽出されるFeおよびSの抽出量が高くなる特徴が判明した。したがって、これら海成堆積物中には、FeS等の硫化鉄鉱物が含まれていることが示唆された。

一方、一部の非海成堆積物を起源とする自然由来汚染土、および人為由来汚染土のH28-10、H28-11、H28-12では、STEP3で抽出されるFeの量が他土壌と比較して高かった(図(1)-3 (a))ものの、STEP3で抽出されるSの抽出量は大幅に少なく(図(1)-3 (a))、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土(H27-8を除く)と比較して少なくとも4.1倍以上の差があった。したがって、図(1)-3 (b) で示したH28-10、H28-11、H28-12のSTEP3で抽出されたFeは、硫化鉄とは考えにくく、有機物と結合していたFe

鉱物である可能性が示唆される。H27-5以外の全ての土壌では、STEP1およびSTEP3で抽出されるSが総抽出量の80%以上を占めた（図(1)-3 (b)）。そのなかでも、STEP3で抽出されるSの抽出割合が総抽出量の75%を超えた6試料のうち4試料（H27-7、H28-7、H28-14、H28-18）が、海成堆積物を起源とする自然由来汚染土であった。これらの結果より、Sの抽出量の高い海成堆積物を起源とする自然由来汚染土では、抽出されたSの大部分が硫化物によるものであることが示された。

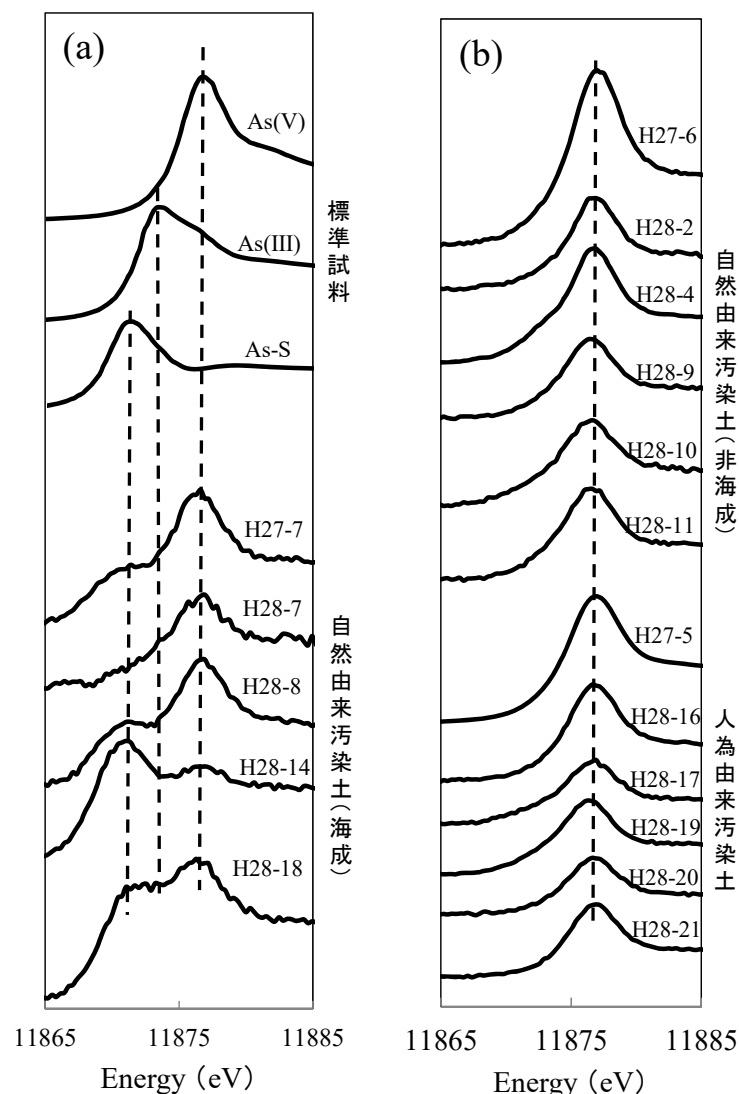


図(1)-3 BCR法における各画分のSの抽出量 (a)、および抽出割合 (b)（自然由来汚染土（海成）：海成堆積物を起源とする自然由来汚染土、自然由来汚染土（非海成）：海成堆積物の起源ではない自然由来汚染土を示す）

4. 3. XAFS法による自然・人為由来汚染土に含まれるAsの化学形態の解明

自然・人為由来汚染土に対して、XAFS分析を用いて、土壌中のAsの酸化数を明らかにした（図(1)-4）。標準試料としてヒ酸水素二ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{HASVO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、亜ヒ酸ナトリウム（ $\text{NaAs}^{\text{III}}\text{O}_2$ ）、硫砒鉄鉱（ $\text{FeAs}^{\text{I}}\text{S}$ ）を用い、これらの吸収端がそれぞれ、As(V)、As(III)、As-S結合に対応する性質を利用して、土壌に含まれるヒ素の酸化数を特定した。海成堆積物を起源とする自然由来汚染土のAs-XAFSスペクトルには、人為由来汚染土と異なりAs(V)（11877 eV）以外にもAs(III)（11873 eV）のピークがH28-18に見られた。さらに海成堆積物を起源とする自然由来汚染土のAs-XAFSスペクトルには、硫化物態（11871 eV）の存在を示すピークがH27-7、H28-8、H28-14、H28-14において見られた。特にH28-14においては、硫化物態のピークが顕著に現れた。このことから、H28-7以外の海成堆積物を起源とする自然由来汚染土には、Sと結合したAsが存在しており、特にH28-14に多く含まれていることが明らかになった。一方、海成堆積物を起源としていない自然由来汚染土、および人為由来汚染土のバルク土壌におけるAsのXAFSスペクトルのピークは、As(V)の11877 eVのみで見られた。したがって、こ

これらの土壤に含まれるAsは、5価として存在することが判明した。3価の亜ヒ酸に相当する酸化数を有するヒ素は、本研究で試験した自然および人為由来土には主要な形態として含まれていないことが分かった。



図(1)-4 標準試料 ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaAsO_2 、 As_2S_3) および自然・人為由来汚染土に含まれるAsのXAFSスペクトル

4. 4. 考察

4. 4. 1. 自然・人為由来汚染土に含まれるAsの化学形態

BCR法のAsなどの分画の結果から、海成堆積物由来の自然由来土に関して、STEP3画分におけるAsの抽出量が高かった原因には、この土壤に含まれているパイライト (FeS_2) がAsの保持に関わっている可能性が高いことが示唆された (サブテーマ2で確認)。パイライトは、その結晶格子中のSとAsと置換することによって、Asを保持することが確認されている。パイライトは、熱水変質作用を受けた岩石や海域で堆積した細粒堆積岩に含まれ、熱水変質岩中のパイライトは塊状パイライトであるのに対し、海成堆積岩中の黄鉄鉱はフランボイダルパイライトと呼ばれる特異な形態を示す場合があることが知られている⁴⁾。フランボイダルパイライトの存在が、海成堆積物由来の自然由来汚染土と、非海成堆積物由来の自然由来汚染土および人為汚染土とを判定する根拠の一つとなることが考えられる。

本研究で用いた海成堆積物を起源とする自然由来土の中でも、H28-7が他の海成堆積物を含む自然由来汚染土とAs、FeならびにSの各画分における抽出傾向が異なった。この理由は、パイライトが細粒堆積物中に含まれるのに対し、H28-7の土性が砂質であったためパイライトがほとんど含まれていなかったことが考えられる。また、H28-5では、BCR法のSTEP3で抽出されたSの割合は、総抽出量の100%に達したが（図(1)-3 (b)）、これはSTEP1、2におけるSの抽出量が他の土壌試料と比較して圧倒的に少なく、検出限界以下となったことが関係している。したがって、土壌の土性や、Sの抽出効率がBCR法の結果に大きく影響することから、BCR法のSTEP3におけるFeやSの抽出量のみで、土壌にパイライトが存在していることを決定づけるのは難しいといえる。

塊状のパイライトやフランボイダルパイライトとAsの親和性は、 FeS_2 の続成作用に伴う結晶度の変化に伴い変化する⁴⁾。パイライト中のSがAsと置換し、Asを不純物として、フランボイダルパイライトはAsを保持するが、続成作用を受けると構成鉱物の再結晶が始まり、フランボイダルパイライトは塊状パイライトへと形を変えていく。その際に、微量成分として存在していたAsは温度上昇とともに間隙水へと移動するため、出来上がった塊状パイライトは理想式に近い化学組成を有し、Asをほとんど含まなくなる。本研究でも、BCR法でのSTEP3におけるFeおよびSの抽出量の相関をとったところ、海成堆積物由来自然由来汚染土において両者に強い相関 ($r = 0.983$) があることが判明した。一方で、STEP3におけるFeおよびAsの抽出量の相関、SおよびAsの抽出量における相関は弱かったことから、たとえ同じ量のフランボイダルパイライトが存在していても、保持できるAsの量が異なることが予想される。したがって、STEP3におけるAs、FeならびにSの抽出量のみで、海成堆積物由来のフランボイダル型のパイライトがAsの保持に関わっていることを示すことは難しいと考えられる。XAFS法やEPMA法などの分光法や顕微観察の結果を導入して、Asがフランボイダルパイライトに保持されていることを示すための検証が必要である。

AsのBCR法の結果は、XAFSの結果と必ずしも一致しない土壌が見られた。具体的には、試料H28-18である。逐次抽出法を化学形態分析に基づく判定法として取り入れる際に、XAFS分析と逐次抽出法の整合性の観点も議論する必要がある。現在では、XAFS分析の土壌分野への利用が進んだ結果、逐次抽出法で懸念されていた再沈殿などといった問題点がXAFS分析によって実証されていた。Scheckel et al. (2005)¹⁰⁾は、非常に高濃度の鉛で汚染された土壌に対して逐次抽出法を用いると、抽出工程の初期において、鉛が土壌中のリン酸イオン等と反応し、本来土壌に存在していなかった難溶性の緑鉛鉱

$[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ が形成されることを報告している。Takamoto and Hashimoto (2014)¹¹⁾は土壌の標準試料をHedley逐次抽出法により抽出し、各段階の抽出後の残渣をXAFS分析に供試し、逐次抽出法による主要なリンの存在形態の変化を追跡した。その結果、第3段階目のNaOH抽出によって、取り除かれたとされたFe-P態が、その後第4段階目のHCl抽出の残渣から約50%存在したことが判明したため、Hedley逐次抽出法の操作の改善を提案した。

汚染起源の判定には、現在の判定法に組み込まれていない化学形態による知見が必要であり、建設時に大量に発生した土壌の化学形態を放射光分析によって1件ずつ判定することは困難であるため、判定法には利便性を備えた逐次抽出法を用いることが妥当であると考えられる。今後、自然・人為起源の判定法として、逐次抽出法を用いるためには、逐次抽出の問題点の改善および精度の向上が必要であり、そのためにはTakamoto and Hashimoto (2014)¹¹⁾のように、1つ1つの抽出過程において目的の化合物が破壊され、目的の形態が過不足なく抽出されているのか、自然・人為由来汚染土に関わらずあらゆる土壌試料で評価は可能なのか、または目的の画分を評価できていない場合、抽出操作の問題点がある場合、改善案として示すための科学的根拠として、XAFS法で検証する過程が必要となる。これによって、自然由来や人為由来汚染土に限らずに、一般的な幅広い土壌に応用できることが期待できる。加えて実施する逐次抽出法は、現在重金属の化学形態分析として多く用いられているBCR法を用いることで、今後多くの研究に容易に普及させられると考えられる。

4. 4. 2. 自然・人為由来汚染判定のBCR法の適用可能性

土壌から抽出したAsと地球化学的に関係のある元素について、主成分分析を適用することによ

て、関連した元素によって特徴づけられる地質や汚染形態がAsの溶出に及ぼす影響について推察することが可能となる。新家ら（2014）¹²⁾は硝酸・加熱分解法で得られた各試料の重金属（Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、As）の測定結果を用いて主成分分析を行い、第一主成分スコア軸と第二主成分スコア軸で規定される平面で表した際、各試料が2つの異なる分布を示し、その違いが土壌の地質的の違いによるものであると結論づけた。またDelgado et al.（2011）¹³⁾は、BCR法における各画分中の元素の抽出量を用いて、主成分分析を行った結果、STEP2で抽出された元素の中で、Feと同じグループを示した元素は、鉄酸化物による保持に関わる元素であること、またSTEP3で抽出された元素の中で、Sと同じグループを示した元素は、硫化物態で存在している可能性を指摘した。

Asの保持と深く関わる元素（Fe、S、Ca、Al、Mn）およびAsと同じオキソアニオンで存在するPにおける抽出量によって、海成堆積物起源の自然由来汚染土を示す根拠が存在するのか検証するために、これらの元素の濃度を変数とする主成分分析を実施した。本研究において、STEP3で抽出されたAs、Fe、Sの抽出量を用いて、2主成分で図示した結果、海成堆積物由来汚染土を、非海成堆積物由来および人為由来汚染土と上手く分離させることができなかった。この時、第一主成分は、STEP3におけるFeおよびSの抽出量、第二主成分は、STEP3におけるAsの抽出量に大きく寄与していると考えられる。この場合、STEP3で抽出されるFeおよびSの両元素の抽出量による寄与は、第一主成分を示す横軸のみに現れるため、FeS₂の含まれている土壌と、H28-2のようにS抽出量は少なく、Feの抽出量が極端に多い土壌を区別することは困難であった。しかし、As、Fe、Sの3元素に加え、STEP3画分におけるAl、MnならびにP濃度も変数に組み入れたところ、海成堆積物起源の3試料（H27-7、H28-8、H28-14）は、人為および非海成堆積物汚染土と異なるグループとして分けることができた（未掲載）。この時、第一主成分ではSTEP3におけるFe、Mn、Al抽出量、第2主成分はSの抽出量に寄与していると考えられる。Feと抽出傾向の近いAlおよびMnを変数に用いることで、FeおよびSの抽出量を、それぞれ第一主成分および第二主成分の異なる軸で表せるようになった。その結果、FeS₂を多く含む海成堆積物由来の自然由来汚染土は、STEP3においてFe、Sの双方とも抽出量が高くなる傾向を示し、他の自然由来汚染土および人為汚染土と分離することが可能となった。したがって、STEP3画分におけるAs、Fe、S抽出量に加えて、Al、Mn、P抽出量を考慮することによって、海成堆積物を起源とする自然由来の汚染土が区別できる可能性を示している。

5. 本研究により得られた成果

（1）科学的意義

従来の汚染起源の判定法は、科学的論拠に乏しい地歴調査が主体であったが、本研究で採用した元素の濃縮係数ならびに化学形態分析を組合せた手法によって、自然および人為由来汚染土の特性化と判定に資する情報が得られた。汚染起源が未知の土壌については、土対法の自然由来の汚染と判断する際の上限値を参照しながら、当該元素の濃縮係数を用いた検討をすることによって、汚染起源の判定がより確実になると考えられる。濃縮係数の基準元素には、地球化学的に安定しているチタンを用いることが妥当であると思われる。一方、自然および人為由来の汚染を判定する濃縮係数の閾値については、便宜的に1.0を基準とし、これを上回った場合に人為由来の汚染、下回った場合に自然由来の可能性が高いとしたが、元素ごとに閾値の検討が必要であり、今後の課題とした。

本研究によって、同じ自然由来汚染土であっても、海成堆積物を起源とする場合には、非海成堆積物を起源とする土壌とヒ素の溶出挙動が異なることが確認された。海成堆積物を起源とする土壌の方が、ヒ素の濃度が高い傾向がみられ、フランボイダル型の黄鉄鉱（FeS₂）がヒ素の保持に関わっていることが、逐次抽出法と放射光を光源とするX線分光法によって示された。自然由来汚染土のうち、海成堆積物を起源とする試料に含まれるヒ素のほとんどは、硫化鉱物（硫砒鉄鉱）あるいは鉱物内部に強固に結合して存在していることが、逐次抽出法ならびにX線分光法の結果から明らかにされた。一方、非海成堆積物を起源とする土壌、ならびに人為由来汚染土に含まれるヒ素は、酸化数が5のヒ酸として存在していることが確認された。非海成堆積物を起源とする土壌のヒ素は、溶出

しにくいことから、鉄を主体とする鉱物の内部に存在していると考えられた。人為由来汚染土のヒ素は、自然由来汚染土と比較して溶出しやすい特徴がみられたことから、酸化鉄鉱物の表面などに吸着して存在していることが推察された。これら一部の成果は、論文として査読付き国際誌に受理された（7. 研究成果の発表状況参照）。

（2）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

本研究の成果の一部は、公益財団法人産業廃棄物処理事業振興財団、平成28年度自然由来等基準不適合土壌の現場管理・活用の推進に関するワーキングにおける自然由来等基準不適合土壌のリスク評価、特に溶出源評価における根拠データとして貢献している。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

平成29年5月の土壌汚染対策法の改正においては、自然由来等土壌を利用した構造物施設において自然由来等による基準不適合の土壌の利用が一定の要件を満たす場合は可能となっている。同改正では、自然由来等土壌の区域間移動等の制度も認められたことにより、土地の形質変更に伴う健康リスクの低い自然由来による基準不適合土壌の利活用が進み、その一方では基準不適合土壌が自然由来であるかどうかの判断が、今後重要性を増すと考えられる。汚染が自然由来であることの判断は、土壌汚染対策法の「調査及び措置に関するガイドライン」において、重金属等の含有量、濃度のサイト内の分布特性、地歴情報を活用することが提示されている（以下、初期判定）。初期判定の判断指標の一つである重金属等の含有量の最大値の目安は、日本全国10都市193地点の平均値 $\pm 3\sigma$ のデータから算定された値が用いられている。一方、自然由来の重金属等の含有量は、地質や堆積環境の影響を受けることから地域において偏在性があるが（産総研地球化学図を参照）、初期判定の判断指標では地域性が考慮されていないという課題があった。

本研究では、対象とする土壌の元素濃度と地域性を考慮した地殻の濃度（バックグラウンドまたは自然賦存量）の比を指標とした濃縮係数を開発した。汚染が人為起源である場合と自然由来である場合の土壌について、汚染対象の重金属の濃縮係数が顕著に異なることが明らかにされた。これによって地質学的特性による特定の重金属類の富化の影響を排除することが可能になり、濃縮係数が自然由来と人為由来の汚染を区別するための指標の一つとなり得ることが確認された。平成31年の土壌汚染対策法の改正において、自然由来等土壌の区域間移動等の制度が認められたことにより、基準不適合土壌が自然由来であるかどうかの判断は、今後その重要性を増すと考えられる。土壌汚染対策法の「調査及び措置に関するガイドライン」には、自然由来の汚染を判定する際に、場合によっては汚染物質の化合物形態等の情報を確認する旨が記載されている。本研究の成果として、自然および人為由来汚染土のヒ素については、逐次抽出法を用いることによってその化学形態が異なることが確認されたことから、この成果が汚染起源判定のための基盤データとして活用できる可能性がある。

6. 国際共同研究等の状況

1) 土壌の重金属類の起源判定に関する研究：Hou Hong博士（中国環境科学研究院）

環境化学工学を専門とするHou教授からは、土壌の分析に関する知見の共有と助言を受けながら、汚染起源の判定法に関する研究の連携をすすめている。共同研究の成果として、査読付き論文が受理されている（7. 研究成果の発表状況、（1）誌上発表を参照のこと）。

2) 元素の化学形態分析に関する研究：Shan-Li Wang教授（国立台湾大学）

土壌化学を専門とするWang教授からは、土壌の分析に関する知見の共有と助言を受けながら、重金属類の化学形態に関する研究の連携をすすめている。共同研究の成果として、査読付き論文が受理されている（7. 研究成果の発表状況、（1）誌上発表を参照のこと）。

3) 元素の濃縮係数と溶出挙動に関する研究：Jining Li研究員（東京農工大学）

本推進費研究の開始直後に、土壌の重金属の動態を専門とするLi研究員を受け入れ、サブテーマ1の元

素の濃縮係数と溶出挙動に関する研究を主導した。JSPSの特別研究員として参画した。共同研究の成果として、査読付き論文が受理されている（7. 研究成果の発表状況、（1）誌上発表を参照のこと）。

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Li, J., T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada, and M. Hosomi. 2017. Use of batch leaching tests to quantify arsenic release from excavated urban soils with relatively low levels of arsenic. *Journal of Soils and Sediments* 17:1-8.
- 2) Li, J., T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada, and M. Hosomi. 2018. Pollution potential leaching index as a tool to assess water leaching risk of arsenic in excavated urban soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147:72-79.
- 3) Li, J., T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada, and M. Hosomi. 2018. Investigations of water-extractability of As in excavated urban soils using sequential leaching tests: Effect of testing parameters. *Journal of Environmental Management* 217:297-304.
- 4) Kameda, K., Y. Hashimoto, S.-L. Wang, Y. Hirai, and H. Miyahara. 2017. Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil by a ferrihydrite-gypsum sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 327:171-179.
- 5) 板橋 智彦・小林 和樹・橋本 洋平・保高 徹生・上島 雅人・肴倉 宏史・細見 正明・自然由来汚染土壤に含まれるヒ素の化学形態の解明（2017）第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 357-362
- 6) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明・顕微観察・結晶構造分析を駆使した汚染土壤中のヒ素の溶出挙動・形態変化の解明（2017）第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集363-3681)

<その他誌上発表（査読なし）>

該当なし

（2）口頭発表（学会等）

- 1) 橋本洋平・保高徹生・井本由香利・上島雅人・肴倉宏史・勝見武・乾徹・細見正明. 2018. 機器分析と溶出特性化試験を組合せた自然・人為由来汚染土壤の判定法の開発：ヒ素の化学形態の違い. 第 53 回地盤工学研究発表会（サンポートホール高松大ホール 7/24-26、口頭）
- 2) 中原花菜・橋本洋平. 2018 関東地域の有楽町層に含まれるヒ素の鉛直分布. 第 24 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会（福島文化センター、10/30-11/1/2018、ポスター）
- 3) 板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・小杉智也・細見正明. 2017. 逐次抽出法を用いた自然由来汚染土に含まれる重金属類の化学形態の解明. 第 52 回地盤工学研究発表会（名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭）【優秀論文発表者賞受賞】
- 4) 板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・保高徹生・上島雅人・肴倉宏史・細見正明. 2017. 自然由来汚染土壤に含まれるヒ素の化学形態の解明. 第 12 回環境地盤工学シンポジウム（長崎大学、9/25-26/2017、口頭）
- 5) 板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・細見正明. 2017. 汚染土壤に含まれる自然由来ヒ素の化学形態の解明. 第 23 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会（沖縄県男女共同参画センター、11/9-12/2017、ポスター）

(3) 知的財産権

該当なし

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 橋本洋平、第8回地盤環境社会実装委員会「元素の化学形態に着目した重金属不溶化材の反応機構の解明と自然・人為由来の汚染起源の判定」（主催：地盤工学会、2017年4月5日、熱海、KKR熱海、聴講者約50名）にて講演

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし。

(6) その他

- 1) 地盤工学研究発表会優秀論文発表者賞：板橋智彦・小林和樹・橋本洋平・小杉智也・細見正明. 2017. 逐次抽出法を用いた自然由来汚染土に含まれる重金属類の化学形態の解明. 第52回地盤工学研究発表会（名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭）

8. 引用文献

- 1) Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17: 517-568.
- 2) Kameda, K., Y. Hashimoto, S.L. Wang, Y. Hirai and H. Miyahara. 2017. Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil by a ferrihydrite-gypsum sorbent. *Journal of hazardous materials* 327: 171-179.
- 3) Rauret, G., J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1: 57-61.
- 4) 島田允堯. 2009. 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素 応用地質技術年報 No.29
- 5) Yamasaki, S.-i., A. Takeda, M. Nanzyo, I. Taniyama, and M. Nakai. 2001. Background levels of trace and ultra-trace elements in soils of Japan. *Soil Science and Plant Nutrition* 47:755-765.
- 6) Yamasaki, S.-i., A. Takeda, K. Nunohara, and N. Tsuchiya. 2013. Red soils derived from limestone contain higher amounts of trace elements than those derived from various other parent materials. *Soil Science and Plant Nutrition* 59:692-699.
- 7) Pueyo, M., G. Rauret, D. Luck, M. Yli-Halla, H. Muntau, P. Quevauville, J. F. Lopez-Sanchez. 2001. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 3: 243-250.
- 8) Ravel, B. and M. Newville. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotr. Radiat.* 12: 537-541.
- 9) 土壌汚染対策法土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第2版）
- 10) Scheckel, K.G., J.A. Ryan, D. Allen, and N.V. Lescano. 2005. Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations. *Sci. Total Environ.* 350:261-272.
- 11) Takamoto, A., and Y. Hashimoto. 2014. Assessment of Hedley's Sequential Extraction

Method for Phosphorus Forms in Biosolids Using P K-edge X-ray Absorption Near-edge Structure Spectroscopy. Chemistry Letters 43:1696-1697.

- 12) 新家淳治・片山貴幸・巽正志・秋永克三・西中隆. 2014. 土壤中重金属の自然由来または人為由来の判別に関する研究、全国環境研会誌、第39巻、第1号、39-48
- 13) Delgado, J., C. Barba-Brioso, J.M. Nieto and T. Boski. 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. Sci. Total Environ. 409: 3666-3679.

II-2 顕微観察・結晶構造分析を駆使した自然由来重金属の溶出挙動・形態変化の解明

国立環境研究所 肴倉 宏史

国立環境研究所 上島 雅人 <研究協力者>

平成28～30年度累計予算額：20,511千円

（うち平成28年度：6,511千円、平成29年度：7,000千円、平成30年度：7,000千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、自然・人為由来汚染土の判定法の開発を最終目的として、顕微観察・結晶構造分析を駆使し、重金属類の形態変化と溶出挙動を段階的に解明した。その結果、自然・人為由来の汚染起源の判定法の一例を見いだすことができた。以下にその要旨を示す。

自然由来・人為由来汚染土に対し、3種の溶媒（蒸留水、1M塩酸、10%過酸化水素水を用いた溶出試験を行い、溶出試験前後の土壌を顕微観察で比較し、有害物質、特にヒ素の結合形態、安定性、溶出挙動を考察した。海成自然由来汚染土の46号溶出試験（蒸留水、6時間振とう）後、および19号溶出試験（1M塩酸、2時間振とう）では、フランボイダルパイライトはほぼ完全に保存されており、ヒ素の含有も認められた。これにより、海成自然由来土のヒ素は蒸留水、塩酸に対して安定であることが示唆された。一方、過酸化水素による溶出試験では、土壌がそれと激しく反応し、フランボイダルパイライトは形状・化学組成ともに著しく変化した。これによりフランボイダルパイライトは酸化に影響を受けやすいことが明らかになり、ヒ素の結合形態や溶出挙動が変化することが示唆された。

自然由来汚染土中の有害元素は土壌鉱物を構成して粒子中に存在するのに対して、人為由来汚染土の場合は土壌粒子表面に吸着・結合していると仮定すれば、自然由来汚染土の方が、団粒を解砕するのみに止めた場合と土粒子を微粉にした場合とで溶出挙動が大きく異なると予想される。そこで、人為由来土および海成自然由来土の粉碎試料・未粉碎試料に対し、逐次抽出（BCR）試験を行った。未粉碎試料の結果から、自然由来で硫化物態ヒ素、人為由来で酸化物態ヒ素の存在が顕著に現れた。本研究では、未粉碎試料で溶出試験を行うと自然・人為の判別がつきやすいことが示唆された。一方、粉碎試料の結果から、自然由来、人為由来のいずれにおいても酸化物態ヒ素の存在が顕著に現れた。土壌の酸化が進行すると、判別がつきにくくなることが明らかとなった。

顕微観察、逐次抽出試験等で得られた、自然由来および人為由来ヒ素含有土の物理的・化学的特徴を踏まえ、自然由来・人為由来のヒ素による汚染起源の判定法を新たに開発した。自然由来の特徴として、ヒ素はフランボイダルパイライトなどの鉱物構造中に存在しており、その鉱物の酸化に伴ってヒ素が溶出することを突き止めた。一方、人為由来の特徴として、ヒ素は主に土壌団粒表層の酸化鉄に吸着しており、酸化鉄の還元に伴い、溶出が起こることが示唆された。この原理を利用し、本年度は自然由来・人為由来汚染土の判定をするために適切な溶媒を選出した。本研究では、（1）還元力の強い酸（AOAH 溶液：0.2 M シュウ酸緩衝液、0.1 M アスコルビン酸、0.01 M 塩酸混合液）で供試土壌の酸化相をまず還元し、抽出された溶液を回収、（2）蒸留水で洗浄後、10 % 過酸化水素で残留した供試土壌の還元相を酸化、（3）再びAOAH溶液を用い、過酸化水素で酸化した相を還元した。これにより、土壌中の酸化相と還元相に存在するヒ素の濃度比を知ることができ、自然由来・人為由来汚染土の判定をすることが可能になった。この研究成果は、将来の土壌汚染対策法改正における、自然由来重金属含有土壌の有効利用に用いるための土壌の判定法として、重要な役割を果たすことが見込まれる。

[キーワード]

フランボイダルパイライト、有害物質含有土、顕微観察、汚染起源判別、反復抽出法

1. はじめに

土壌汚染対策法における汚染土の取り扱い方は、含有している有害物質の由来によって異なる。そのため、近年自然および人為由来土のより簡易かつ正確な判別方法が求められている。自然由来の有害物質は元来、土壌を構成する鉱物中に存在している。一方、人為由来のそれは外的環境から移動し、土壌に収着したもの、すなわち、外的由来であると考えて良い。両者に含まれる有害物質は、それぞれ溶出試験の挙動が異なるはずである。ところが、どのような手法を用いるとそれらの溶出挙動に明確に差が表れるのかはわかっていない。

電子顕微鏡による微細構造観察は鉱物の腐食や二次的な鉱物の形成を把握できるメリットがある。すなわち、自然由来、人為由来土それぞれが、溶出試験によって何を溶出するかだけでなく、土壌を構成する鉱物がどう変化するかを把握し、元素および鉱物にどのような関連があるかを明らかにすることで、溶出特性のより深い理解が見込まれる。本研究では、種々の溶媒を用いた溶出試験前後の土壌およびその構成鉱物の微細構造の変化を顕微観察によって明らかにし、溶出試験の効果を明らかにした。酸化試薬あるいは還元試薬を用いて反応させた場合、何が溶出し、鉱物粒子やその表面はどう変化するかを、それぞれICPとSEM/EDSの結果を照らし合わせることによって解明した。

2. 研究開発目的

本研究では、環境基準値を超える事例の最も多い元素であるヒ素に注目した。ヒ素は自然由来重金属等の中でも、特に河川堆積物、沖積土壌および泥質岩中などに比較的高濃度存在する場合が多いなどのことから¹⁾、自然由来汚染土の判定方法確立において優先して取り組むべき元素である。ここでは、顕微観察・結晶構造分析を駆使することにより、溶出試験による土壌構成鉱物の変化およびヒ素その他の物質の溶出挙動を理解する。それを元に得られたデータから、自然由来及び人為由来を判別するために適切な溶出試験法を見出すことを目的とした。

3. 研究開発方法

3.1 供試土

関東で採取した第四紀沖積層（主に有楽町層）の土壌、関西で採取したヒ素を含む海成土壌、およびヒ素を含む陸成土壌（関東ローム層、黒ボク土、温泉堆積物）を凍結乾燥あるいは風乾した。サブテーマ1で試験した土壌と同一の試料を供試した。得られた乾燥土壌は、無酸素および有酸素条件で処理を行った。無酸素条件の供試土は、酸化させないように嫌気中で粉碎を行った。有酸素条件は意図的に待機中において酸化させるため、乾湿の繰り返し（1回あるいは4回）、あるいは過酸化水素処理を行った。

3.2 全含有量・溶出・抽出試験

3.2.1 王水分解およびアルカリ溶融

王水分解およびアルカリ溶融を行い、全含有量を測定した。王水分解は土壌試料約500 mg を分取し、ELグレードの硝酸4 mLを加えたのち、ELグレードの塩酸12 mLを加え、ヒーティングブロック中で120℃、約10時間加熱した。途中、試料が乾固しないように適宜蒸留水を添加した。冷却後、ADVANTEC 5Aろ紙を用いてろ過した。ろ液を50 mLに調整し、検液とした。アルカリ溶融については、ろ紙上の残渣は蒸留水を用いて酸を洗い流した後に磁性皿の上で風乾し、ろ紙ごと500℃で10時間加熱した。残渣を200℃以下まで冷却後、デシケーター中で放冷し、秤量した。残渣の約200 mg と融剤（メタホウ酸リチウム）約1 g を混ぜ、900℃で加熱した。溶融したサンプルを5N硝酸で溶解させ、沈殿物とともに純粋で洗いながら回収し100mLの水溶液にした。3日以上静置し、上澄みを検液とした。以上の一連の操作をN=3で行った。

3.2.2 精製水による溶出試験

窒素ガスをパージした精製水を用い、溶出試験を行った。上記の無酸素／有酸素土壌試料 2 gと精

製水 40 mLを嫌気チャンバー中でバイアル瓶中に密封し、嫌気チャンバーから出して1時間振とうした。上澄み液を 0.45 μm シリンジフィルターでろ過したものを検液とした。なお、本研究における全ての振とうは横置き横方向で行った。それぞれの土壌に対しN=2で行った。

3.2.3 リン酸水素二カリウムによる溶出試験

水酸化鉄の等電点は約pH 8.0~8.2 である^{2, 3)}。pHがこれらの値より高い水溶液中では水酸化鉄表面は負の電荷を持つ。また、水酸化アルミニウムの等電点は約8.0である³⁾。したがって、五価のヒ素などで形成されるオキソアニオンはこの付近のpHの値で溶出することが予想される。さらに、水酸化鉄に吸着したオキソアニオンは、競合イオンであるリン酸によって溶出することが予想される。一方、黄鉄鉱構造中に組み込まれているヒ素はこのpHにおいて溶出しないと考えられる。本研究では、0.1 M リン酸水素二カリウム (pH 8.6、ORP (Ag-AgCl) = -160 mV) 40 mL と2.0 g の無酸素/有酸素土壌試料を嫌気中でバイアル瓶に入れて密封し、嫌気チャンバーから出して1時間振とうした。振とう後、上澄み液を嫌気チャンバー内で 0.45 μm シリンジフィルターを用いてろ過し、検液とした。それぞれの土壌に対しN=2で行った。

3.2.4 AOH (シュウ酸アンモニウム-シュウ酸-アスコルビン酸-塩酸) 溶液による抽出試験

水酸化鉄の還元溶解により、水酸化鉄に吸着したオキソアニオンは溶出する⁴⁾。まず、土壌中の黄鉄鉱を酸化させ、水酸化鉄を形成させるため、0.8 g の無酸素土壌をバイアル瓶に入れ、0.8 mL の 10% 過酸化水素水で酸化、乾燥させた。それを再び還元させるため、窒素ガスによるバブリングで脱気した40 mL の AOH 溶液 (0.2 M シュウ酸アンモニウム、0.2 M シュウ酸、0.1 M アスコルビン酸、および0.01 M 塩酸の混合液)⁴⁾ を加え、115°Cで60分間攪拌した。冷却後上澄み液を 0.45 μm シリンジフィルターで抽出したものを検液とした。比較のために、無酸素土壌そのものを酸化処理せずに同様の抽出実験を行った。それぞれの土壌に対しN=2で行った。

3.2.5 溶液の分析および残渣の観察・分析

土壌中の自然由来重金属等の溶出挙動を明らかにするために、上記の各種溶出試験で得られた検液中の重金属等の濃度をICP-OES および MS (それぞれ、アジレントテクノロジー社製720および7500 CX) 用いて分析した。溶出試験で得られた残渣は、溶出試験直後に凍結乾燥を行い、FE-SEM/ EDS (後述) で観察・分析した。

3.3 自然由来ヒ素含有土を構成する粒子の顕微観察によるキャラクタリゼーション

土壌微細構造を顕微観察・分析し、構成鉱物とその形態を明らかにすることで形態と化学組成で、大まかなキャラクタリゼーションができる。偏光顕微鏡観察、およびSEMによる反射電子像による観察を行うため、各試料をエポキシ樹脂 (スパーレジン)⁵⁾ で樹脂包埋したものを1.5 mm厚に切断してスライドガラスに貼り付け、厚さ30-50 μm に鏡面研磨して薄片を作成した⁶⁾。これらの薄片試料を偏光顕微鏡で観察し、ポーリングコアおよび土壌団粒の内部を可視化した。また、薄片試料と粉末試料をSEMおよびEDS/EBSDで観察・分析し、ポーリングコアの断面、土壌団粒の表面および断面の微細構造、構成元素および結晶構造を明らかにした。さらに、海成土壌の1種類について蒸留水、1N塩酸を用いてそれぞれ液固比10で6時間、液固比33で2時間振とうを行い、振とう操作後の団粒の表面および断面を電解放出型走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析/電子線後方散乱回折 (JEOL 7800F FE-SEM/Oxford Instruments Aztec 3.1 EDS/EBSD) で観察した。

3.4 顕微観察・結晶構造分析を駆使した汚染土壌中のヒ素の溶出挙動・形態変化の解明

次に、土壌試料をSEM試料台に固定し、顕微観察した後、ある溶媒を用いて溶出を試み、再び同じ場所を顕微観察することによって、その溶媒が土壌を構成する鉱物の形態及び化学組成にどのような影響を及ぼすかがわかる。これを種々の溶媒で行い、酸、酸化、あるいは還元による影響などを明らかにす

ることができる。この手法により、どの鉱物が溶解すると、どの元素が溶出するかを明らかにした。土壌は有楽町層粘土（H27-7）および沖積層土A（粘土-シルト質固結土壌）を用いた。大気にほとんど晒されていない、新鮮な湿潤土壌を-84℃で凍結し、真空中で乾燥した。凍結乾燥した土壌は嫌気チャンバー内に速やかに保存した。各土壌を嫌気チャンバー内で粉碎した。これを無酸素条件における供試体とした。一方、有酸素条件の供試体は以下のように準備した。粉碎した試料の一部を大気雰囲気、あるいは過酸化水素水で酸化させた。大気雰囲気における酸化は、嫌気チャンバー内で粉碎した土壌各2 gをチャンバーから取り出し、バイアル瓶に入れたのち蒸留水各2 mLに湿らせ、40℃のオーブン内で乾燥させることによって行った。本実験では、湿潤-乾燥を1回のみ行ったものと、4回行ったものを用意した。また、1%および10%過酸化水素による酸化は、粉碎した土壌各2 gに過酸化水素を各2 mL加え、よくなじませた。反応終了後、バイアル瓶にブチルゴム栓で蓋をした。

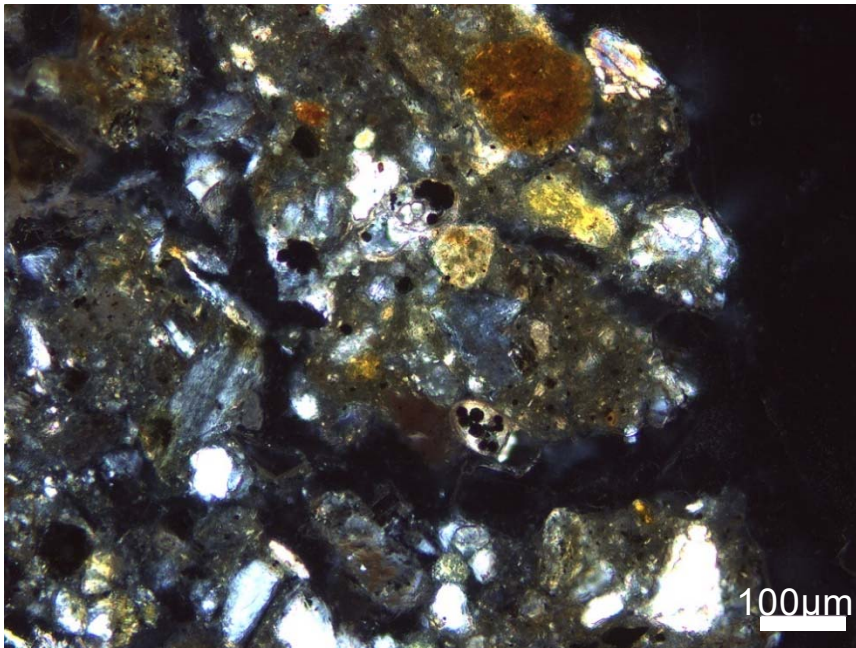
3.5 判別法に用いる溶媒の選定

上記で得られた土壌の物理的科学的特性を踏まえ、適切な溶媒および溶出方法を選定した。これをもとに、自然・人為由来の判別方法の開発を行った。

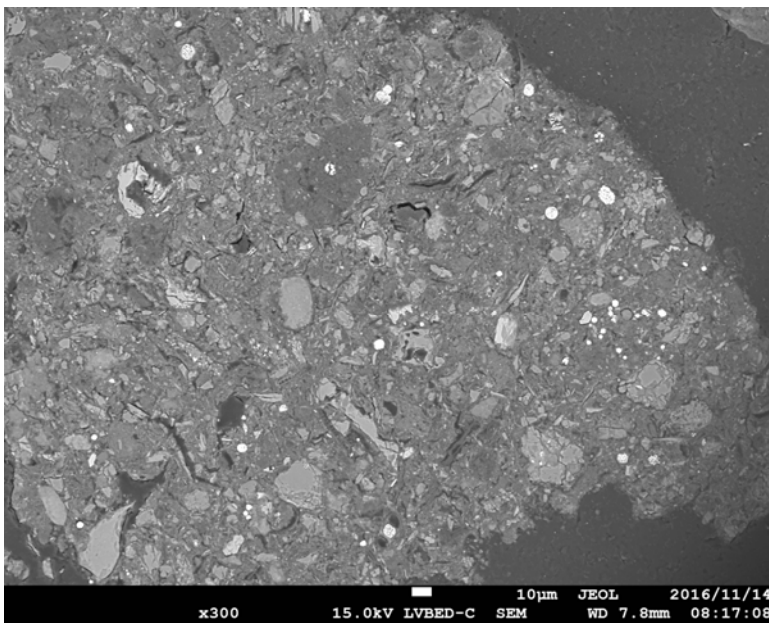
4. 結果及び考察

4.1 海成層および非海成層自然由来ヒ素含有土の顕微鏡観察および鉱物・化学分析

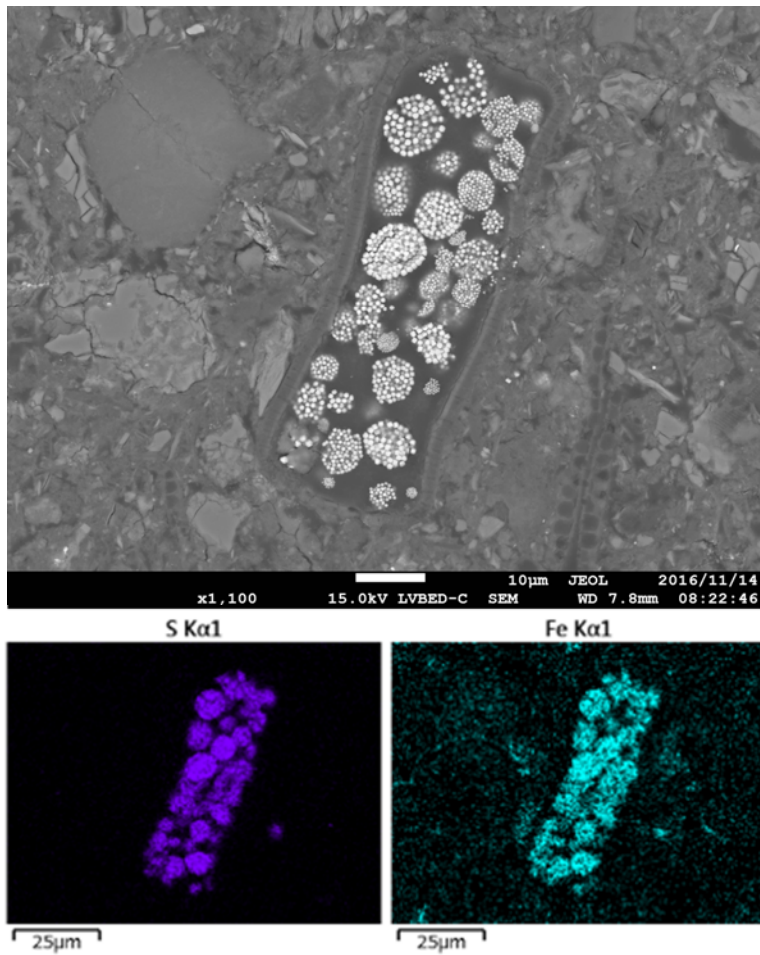
土壌に含まれる有害物質が自然由来か人為由来かを判別するためには、まず第一に、自然および人為由来汚染土のそれぞれの特徴を知らなければならない。海成自然由来ヒ素含有土（有楽町層 H27-7）薄片の光学顕微鏡像を図(2)-1に示す。薄片像は土壌団粒の断面を示している。団粒の内部には、微生物の殻が所々に観られ（矢印）、その中に黒色球状粒子が観られた。黒色球状粒子は微生物とは関係ない場所にも存在した。海成自然由来ヒ素含有土（有楽町層 H27-7）薄片のSEM（反射電子）像を図(2)-2に示す。ここでは、重元素で構成される物質は明るく、軽元素で構成される物質は暗く表示される。反射電子像の明るい部分は、その群集、大きさの度合いから、光学顕微鏡で観られる黒い部分に相当することが言える。図(2)-3および4は同じ試料の土壌団粒の高倍率像である。ここでは、微生物（ケイソウ）の殻の中にフランボイダル（キイチゴ状）あるいは自形粒子が充填されているのが観られる（それぞれ図(2)-3および4）。フランボイダル粒子はそのEDS分析から主にFe、Sで構成されており（図(2)-3下部）、パイライトであることがわかった。また、複数の海成自然由来土のSEM/EDSおよびEPMA分析で、フランボイダルパイライト中に微量のヒ素が存在することが明らかになった。一方、非海成層自然由来ヒ素含有土にも鉄、チタンなどの遷移金属の濃集が認められたが（図(2)-5）、パイライトの存在は確認されなかった。EPMAでは、黒雲母の風化物に微量のヒ素の存在が確認された。



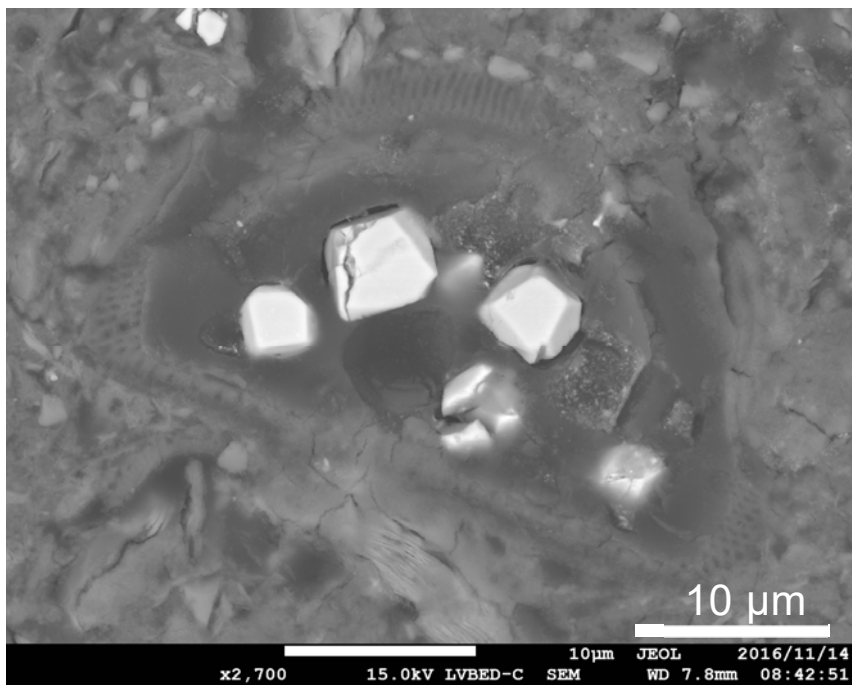
図(2)－1 有楽町層土壌薄片の光学顕微鏡像



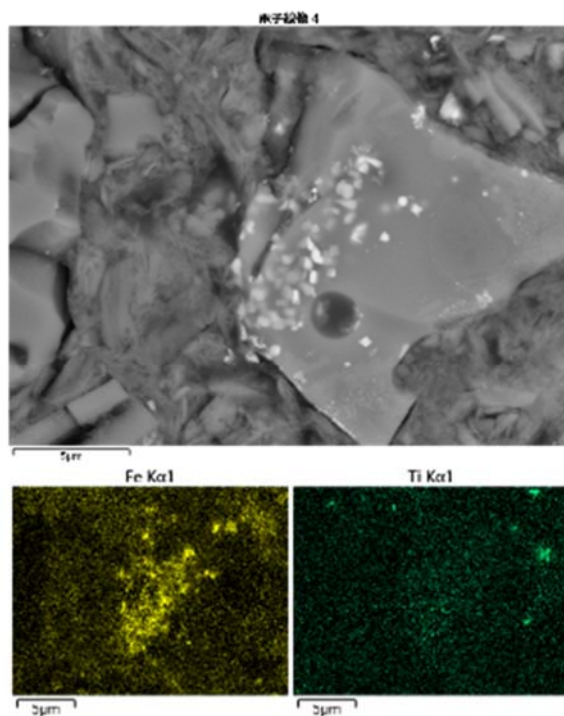
図(2)－2 有楽町層土壌薄片のSEM像



図(2)－3 ケイソウの内部に形成されたフランボイダルパイライト



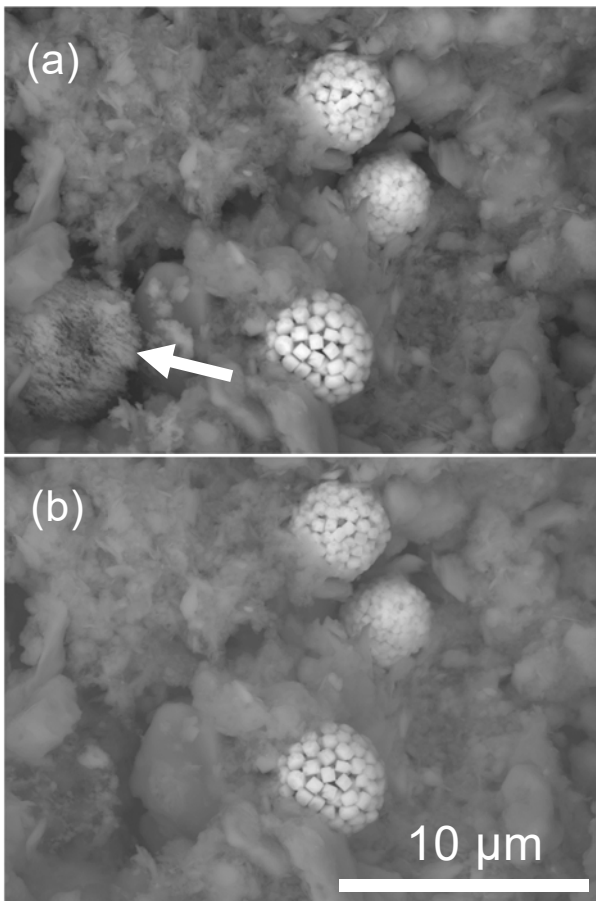
図(2)－4 ケイソウの内部に形成された自形パイライト



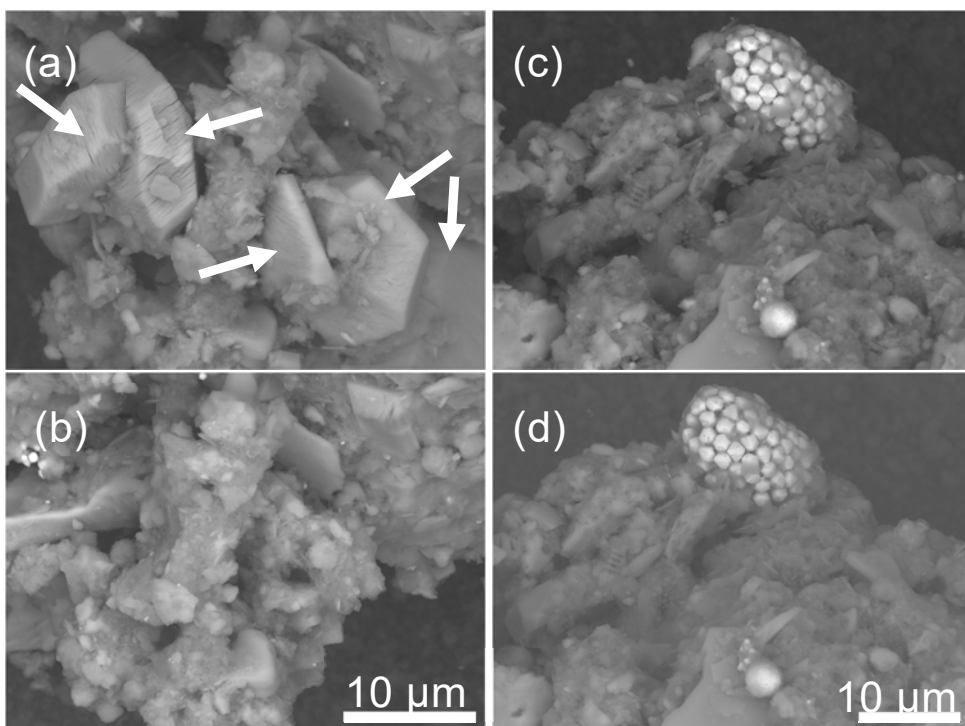
図(2)－5 非海成層自然由来ヒ素含有土のSEM像

4.2 各溶媒を用いた処理による鉱物携帯および化学組成の変化

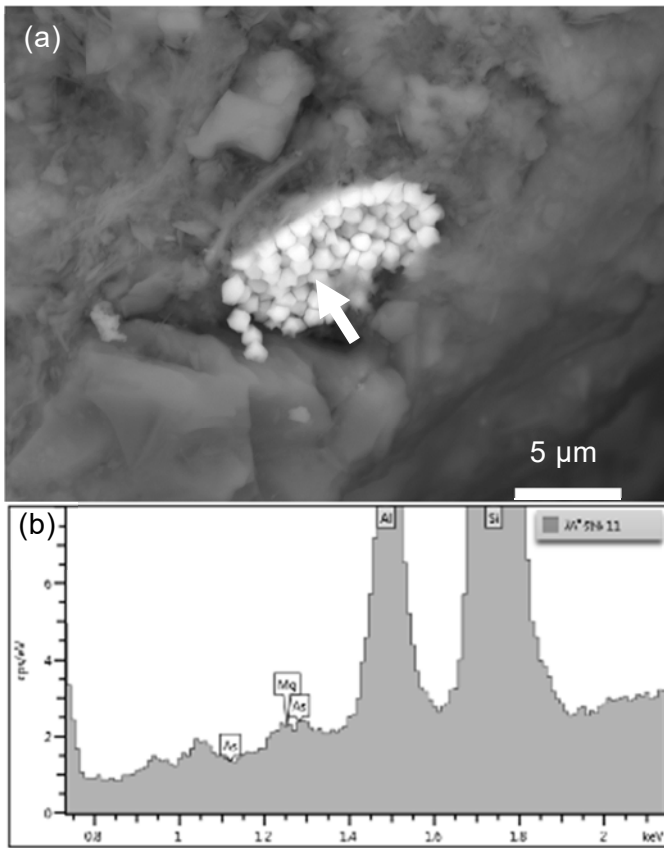
各溶出試験前後の自然由来含有土の団粒のSEM像を図(2)－6～11に示す。図(2)－6aおよび6bはそれぞれ精製水による溶解前後の自然由来含有土の団粒のSEM像で、矢印の物質は精製水による溶解で消失している。一方、フランボイダルパイライトは形状を保っている。図(2)－7aおよび7cは1M塩酸による溶解前の自然由来含有土の団粒のSEM像で、図(2)－7bおよび7dはそれらの塩酸処理後のSEM像であるが、矢印の物質は溶解し消失している。一方、この条件でもフランボイダルパイライトは形状を保っている。フランボイダルパイライトは塩酸に安定であることがわかる。また、図(2)－8は1 M塩酸で溶出試験（環告第19号）を行った後のフランボイダルパイライトのSEM/EDSである。ヒ素は塩酸溶出試験後でもパイライト中に残っており、パイライト中のヒ素は酸性するだけでは溶出しないことがわかる。図(2)－9aおよび図(2)－9bに過酸化水素処理前後のフランボイダルパイライトのSEM像を示す。また、図(2)－9cに図(2)－9bのEDSを示す。過酸化水素処理により、パイライトの個々の自形粒子は膨張し、表面にヒビが入っているのがわかる。EDSではパイライトの主成分であるSのピークが消滅し、逆にOのピークが顕著に見られるようになり、過酸化水素処理によりパイライトが酸化したことが明らかになった。図(2)－10にAOAH溶液処理したパイライトのSEM像を示す。パイライト表面に腐食は見られず、酸性還元処理においてパイライトは溶解しないことが明らかとなった。過酸化水素処理により表面を酸化させたのち、AOAH溶液処理したパイライトのSEM像を図(2)－11に示す。パイライトの表面に腐食が見られる。これは、パイライト表面の酸化によってできた水酸化鉄層が、AOAH溶液の酸性還元溶解によって溶解し、取り除かれたと考えられる。



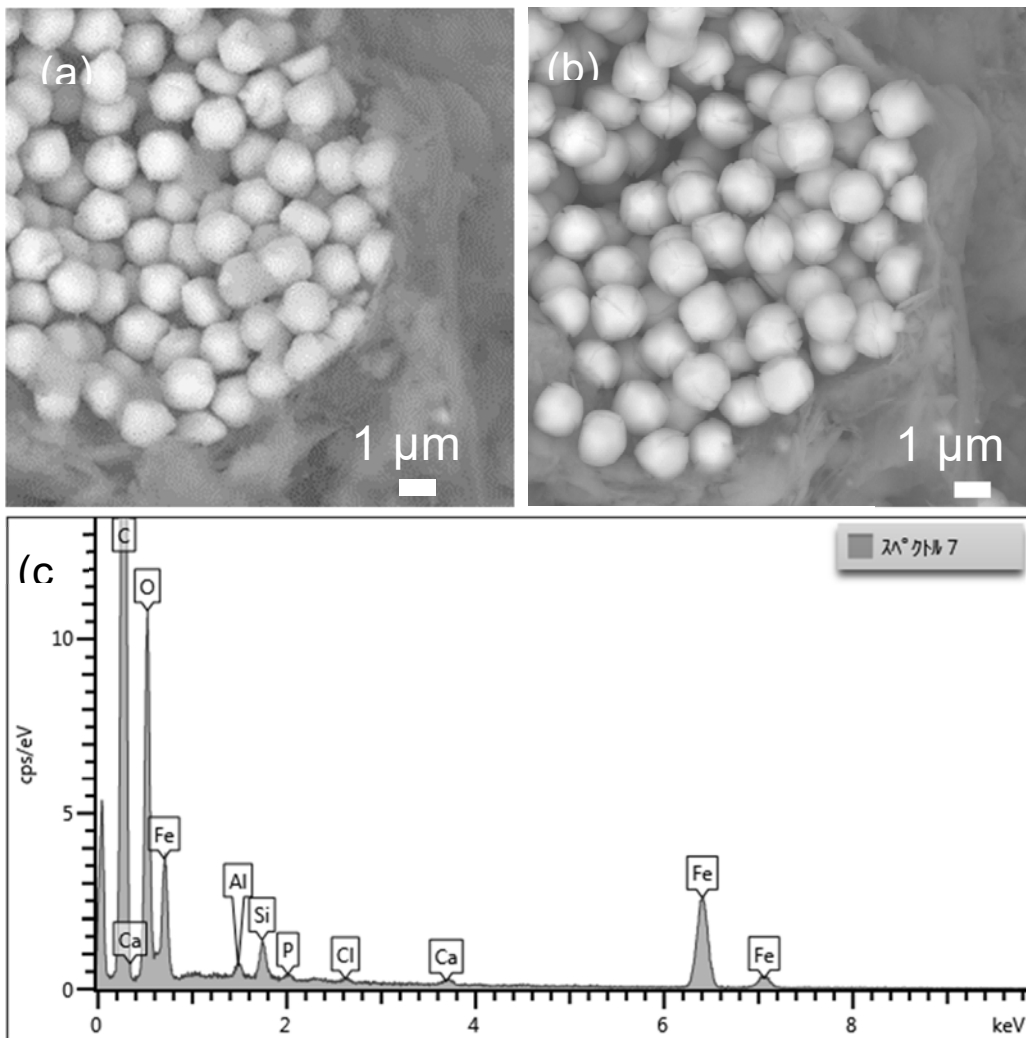
図(2)－6 水による溶出試験前後の自然由来含有土壌のSEM像



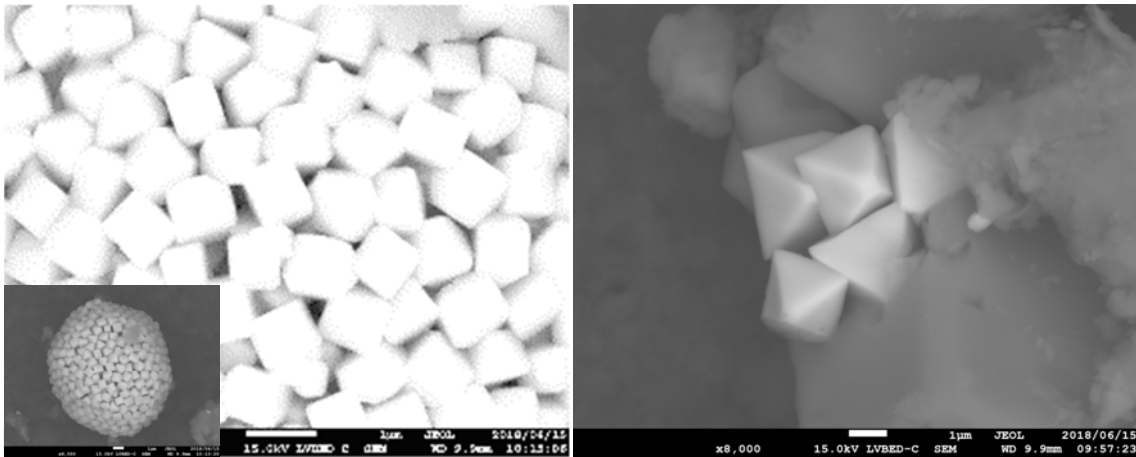
図(2)－7 1M HClによる溶出試験前後の自然由来含有土壌のSEM像



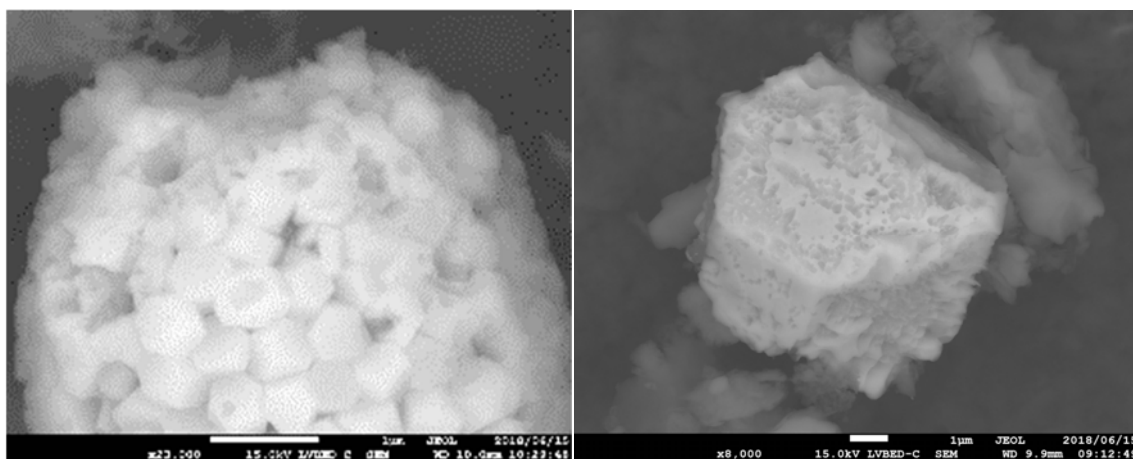
図(2)－8 1 M塩酸で溶出試験（環告第19号）を行った後のフロンボイダルパイライトのSEM/EDS



図(2)－9 過酸化水素処理前 (a) および処理後 (b) のSEM像および過酸化水素処理後のEDS (c)



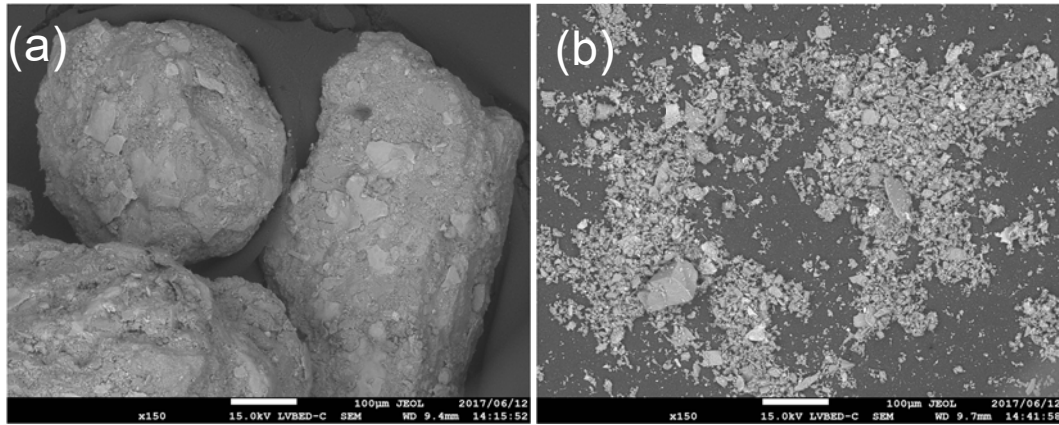
図(2)－10 AOH溶液処理したパイライトのSEM像



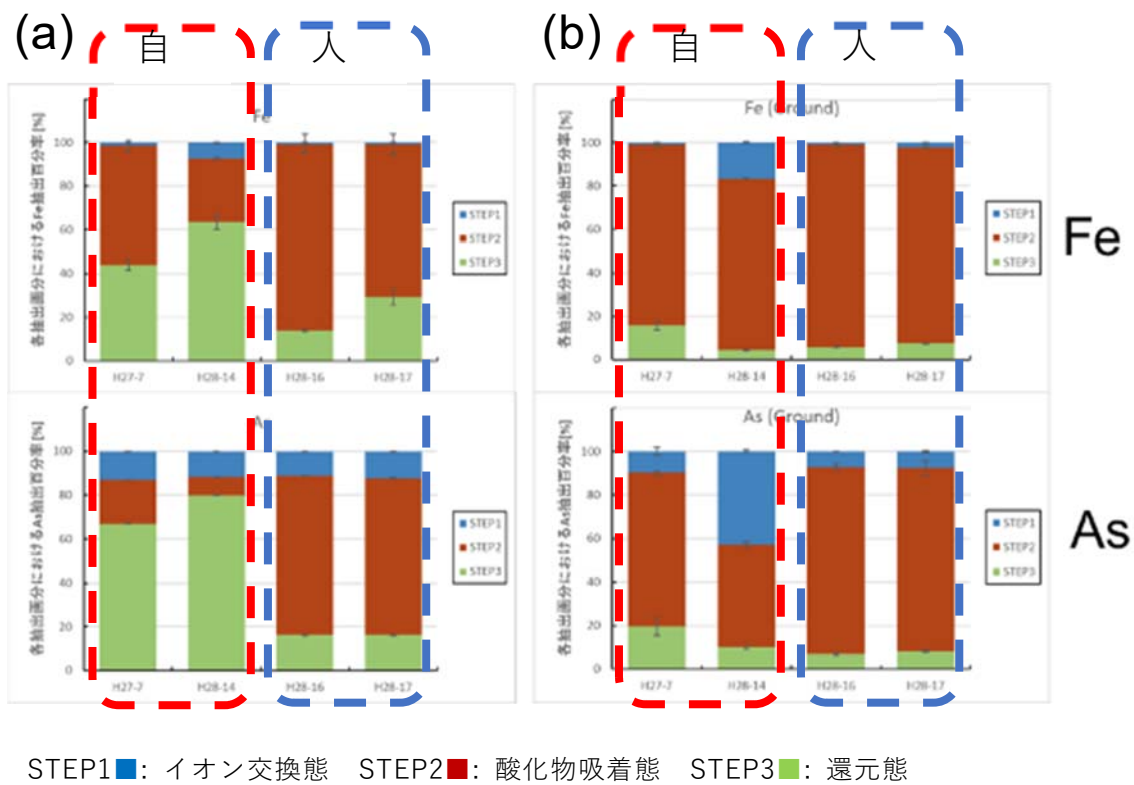
図(2)－11 過酸化水素処理により表面を酸化させたのち、AOAH溶液処理したパイライトのSEM像

4.3 粉碎・解砕した自然・人為由来有害物質含有土の溶出特性

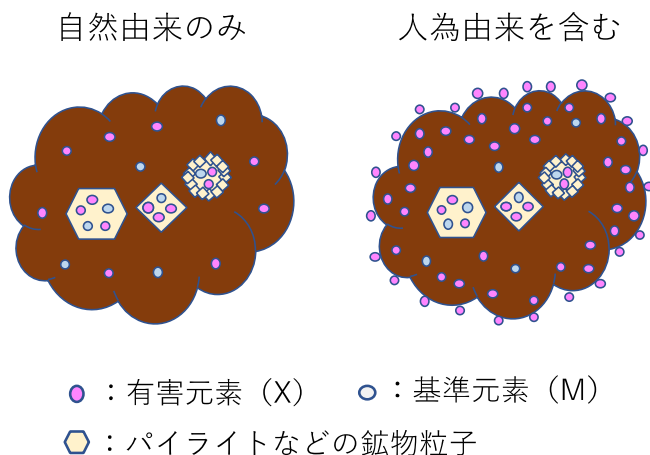
未粉碎および10分間粉碎した自然・人為由来有害物質含有土のSEM像を図(2)－12(それぞれaおよびb)に示す。両者は見かけ上、形態が全く異なる。これらの試料について、BCR逐次抽出法⁷⁾を用いてヒ素および鉄の抽出実験を行った。結果を図(2)－13に示す(それぞれaおよびb)。自然由来の試料では、10分間の粉碎により、Feは自然・人為いずれにおいても酸化態からの抽出が増加した。また、自然由来のAsは、10分間の粉碎により酸化態からの抽出が増加し、人為由来と似たような結果となる一方、人為由来のそれは粉碎の有無で溶出に顕著な差は見られず、いずれも酸化態からの溶出が主であった。すなわち、粉碎によって自然・人為いずれも土壌の酸化が進行するが、自然由来のAsは収着形態が還元態から酸化物吸着態に移行し、人為由来のAsは酸化が進行していなくても吸着態に存在することが明らかとなった。図(2)－14および15に自然および人為由来の有害物質存在形態の模式図を示す。自然由来、すなわち人為的な汚染がない場合には、土壌団粒中には、元来パイライトなどの未酸化(還元態)鉱物に存在しているが、解砕などによるそれらの部分的な酸化により、酸化鉄への吸着に移行すると考えられる。したがって、酸化相、還元相ともに有害物質がほぼ一様に分布していると考えられる。これに人為的な有害物質の汚染が加わると、それは外的由来であるため、土壌団粒の表層付近に吸着態として局在すると考えられる。すなわち、パイライトなどの還元相より、酸化相に有害物質が高濃度で存在することになる。



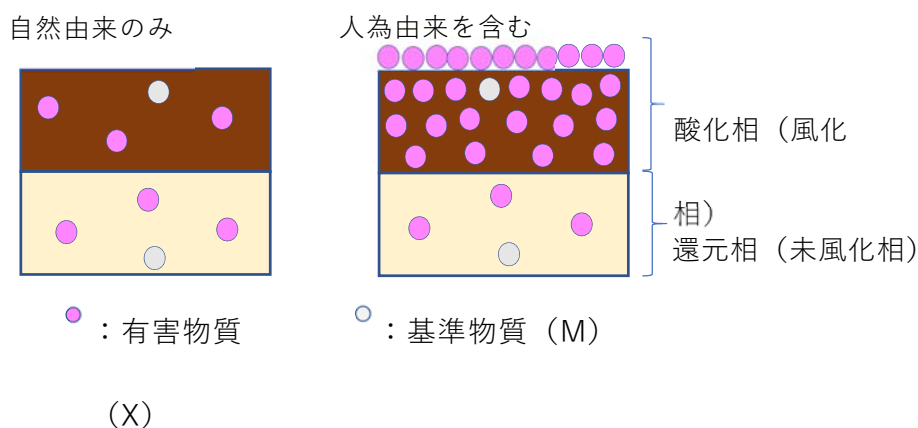
図(2)－12 未粉碎 (a) および10分間粉碎 (b) した自然・人為由来有害物質含有土のSEM像



図(2)－13 BCR法によるFe およびAs の抽出 (a) 未粉碎試料 (b) 10分間粉碎した試料



図(2)－14 土壌団粒断面および元素分布の模式図



図(2)－15 土壌団粒表層および元素分布の模式図

4.4 自然由来・人為由来ヒ素含有土壌の判別法（反復抽出法）の考案

上記の実験結果および考察をもとに、自然由来・人為由来のヒ素による汚染起源の判定法の開発を試みた。自然由来については、もともと土壌を構成する鉱物にヒ素が含まれ、土壌の一部酸化に伴い、鉱物が酸化し、鉱物中のヒ素は酸化相の吸着態へと移行すると考えられる。一方、人為由来については、外的由来のヒ素が吸着態として直接土壌団粒表層酸化鉄等にはトラップされるので、酸化相に局在すると考えられる。すなわち、図(2)－16に見られるように、自然由来の酸化相と還元相の有害物質の濃度は理論的に一定で、人為由来は酸化相の有害物質の濃度は還元相のその濃度より高い。式で表すと、自然由来は

$$\frac{\text{酸化相の有害元素の濃度 (A)}}{\text{還元相の有害元素の濃度 (B)}} = 1$$

一方、人為由来は

$$\frac{\text{酸化相の有害元素の濃度 (A)}}{\text{還元相の有害元素の濃度 (B)}} > 1$$

といえる。

酸化相に吸着態として存在する有害物質は、上述のAOAH溶液等の酸性還元剤で抽出することができると考えられる。図(2)－12および13に示した通り、AOAH溶液はパイライトなどの還元相を構成する鉱物を溶解せず、(水)酸化鉄のみを溶解することができる。この処理により、残渣には還元相だけが残ると考えられる。還元相は、図(2)－9に示したとおり、過酸化水素で容易に酸化させることができる。すな

わち、過酸化水素処理によって還元相を酸化相に変えることができ、還元態を吸着態に移行させることができる。これは、元々の酸化相と同様の構造になったと考えられる。したがって、還元相を酸化させたものおよびそこに含まれる有害元素は、再度AOAH溶液で溶解および溶出させることができる。還元処理、酸化処理、還元処理と繰り返すことにより、最初の還元処理では酸化相の有害物質、2回目の還元処理では還元相の有害物質がそれぞれ抽出される（図(2)－16）。この方法を“反復抽出法”と名付けた。反復抽出法のプロトコルの詳細を図(2)－17に示す。

- ① 供試土壌 0.8 g あるいは 2.0 g を、容積 100 mL のバイアル瓶に入れ、AOAH 溶液を 40 mL 加えて 115℃ で 1 時間加熱した。冷却後、懸濁液を遠沈管に入れ、3000×g で遠心分離し、上澄み液を 0.2 μm のシリンジフィルターでろ過し、検液 1 とした。
- ② ①で得られた残渣を精製水で十分リンスした後、10% 過酸化水素を 2 mL 加えて 40℃ で乾燥させた。
- ③ 乾燥させた土壌に再び AOAH 溶液を 40 mL 加えて 115℃ で 1 時間加熱し、還元溶解させた。冷却後、懸濁液を遠沈管に入れ、3000×g で遠心分離し、上澄み液を 0.2 μm のシリンジフィルターでろ過し、検液 2 とした。

検液 1 および 2 の各元素の濃度を ICP で分析した。

ここで、酸化相および還元相中に、一様の濃度で分布する元素（基準元素）があるとする、有害元素の濃縮係数 EF は

$$EF = \frac{\text{酸化相の有害元素の濃度 (A) / 基準元素の濃度 (M)}}{\text{還元相の有害元素の濃度 (B) / 基準元素の濃度 (M)}}$$

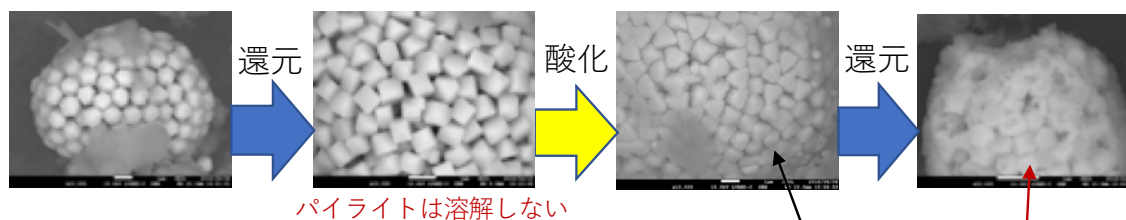
と表すことができ、理論上、自然由来では $EF = 1$ 、人為由来では $EF > 1$ となるが、実際にはシュウ酸錯体の形成や、土壌の風化による溶出など、様々な原因で EF の値が変化することが考えられる。しかし、実際に数種類の基準元素の濃度を上式に代入すると、EF の値が、ヒ素の自然由来と人為由来で明瞭に分けることができた。図(2)－18～21にその結果を示す。Pb を基準元素とすると、人為由来は $EF > 3$ 、自然由来は $EF < 3$ となり、Ti、Sr ではそれぞれ、 $EF = 2, 4$ を境に人為由来と自然由来を判別することができた。Ba は $EF = 1.8$ でかろうじて分けられたが、自然と人為を判別するには困難である。Na、Fe、K など、他の元素も基準元素として当てはめてみたが、人為と自然で EF 値が重なり合い、判別することができなかった。反復抽出法によって得られた有害元素の濃度 (A、B) と基準元素の濃度 (M) との比の評価により、自然/人為の起源を判別できる。

本手法の適用範囲や信頼性について考察した。まず、還元相が、粘土鉱物などの浸透性の高い鉱物で構成されていた場合、人為由来物質が還元相に到達する。還元相と酸化相で有害元素の濃度が平衡に達するほど十分な時間を経た場合、本手法は適用外となる（図(2)－22）（ただし、このような条件に遭遇する確率は極めて低い）。基準元素は、元来土壌団粒内に存在する鉱物を構成しているもののうち、酸化しても溶出しにくいものを適用する。適切な基準元素が見つからない場合は本手法を適用できない、あるいは見つかっても検出限界値に近くなればなるほど EF の誤差も大きくなる（日本は火山国であり、Ti などの微量成分は一般的に広く検出されるので、ほぼ問題ない）。還元相が風化によって消滅し酸化相のみとなった場合、本手法は使用不可となる（ただし、このような条件に遭遇する確率は極めて低い）。自然由来土層の下部に砂質土壌がある場合、その土壌は上部の自然由来土から溶出した有害物質によって汚染される可能性がある。この場合、 $EF_{As, M}$ の閾値を上回ることがあり、人為由来のカテゴリに入る可能性がある。

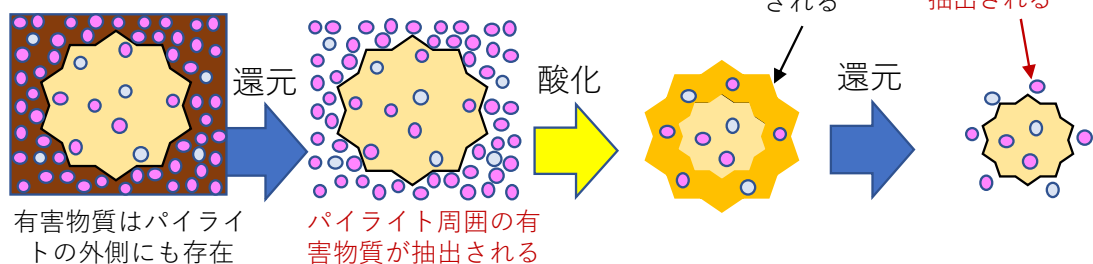
本研究では、海成でも非海成でも自然由来は人為由来と区別ができることが明らかとなった。そのメカニズムを考察した。化学風化は、酸化、加水分解、溶解の反応によって起こる。例えば、輝石や角閃石は、風化によって水酸化鉄を形成する。黒雲母はその結晶構造に 2 価鉄が存在する。土壌構成鉱物を過酸化水素で酸化したのち、酸化鉄を還元し、酸で溶解させることで、未風化鉱物中に共存する有害物質が抽出される。すなわち、海成土壌中のパイライトの酸化、還元、酸溶解と同じ原理である。1 回目の還元抽出で風化鉱物から元素が溶出、2 回目の還元抽出で未風化鉱物から元素が溶出する。風化鉱

物と未風化鉱物は、元来は同じ組成であるため、EFの値は元素の移動がなければ1である。海成および非海成自然由来の反復抽出法における反応の比較を図(2)-23に示す。

自然由来のパイライト（粒子内部に自然由来有害物質を含有）のみの場合

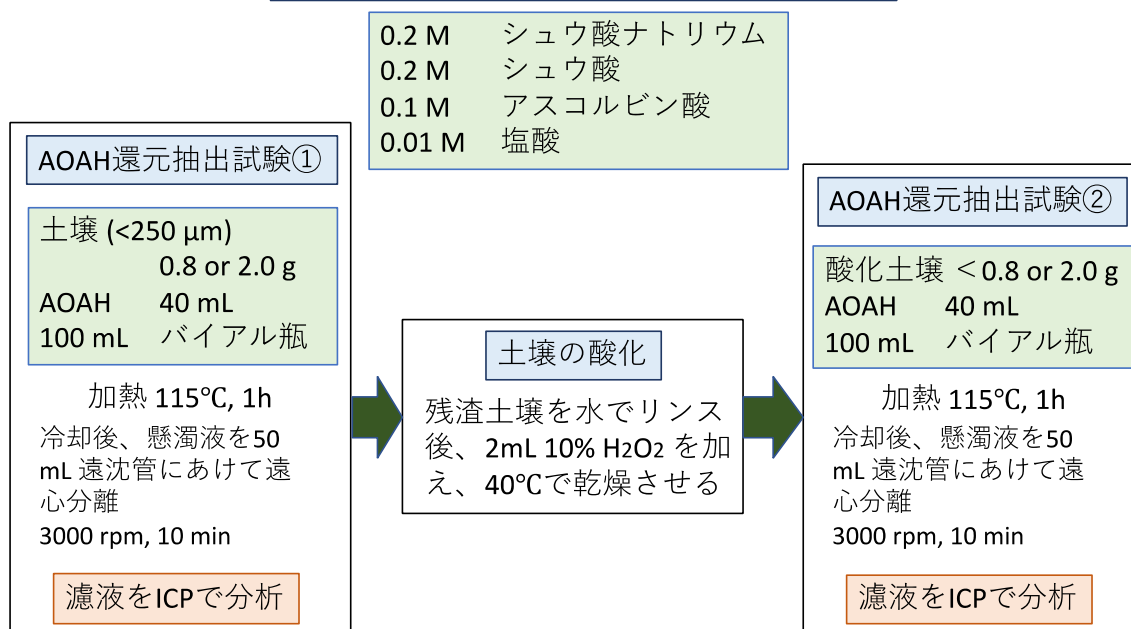


人為由来の汚染土壌とパイライトの両方を含む場合

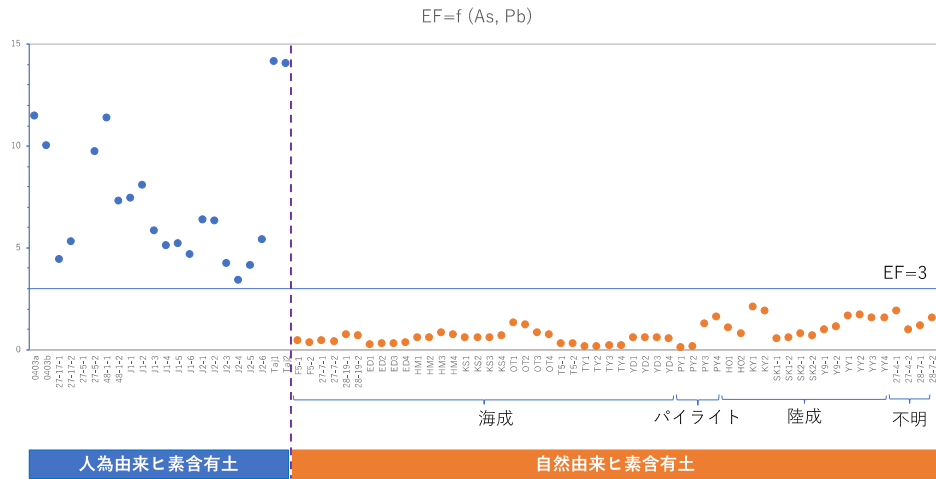


図(2)－16 還元抽出を反復させた場合の土壌中の含有物質の抽出メカニズム

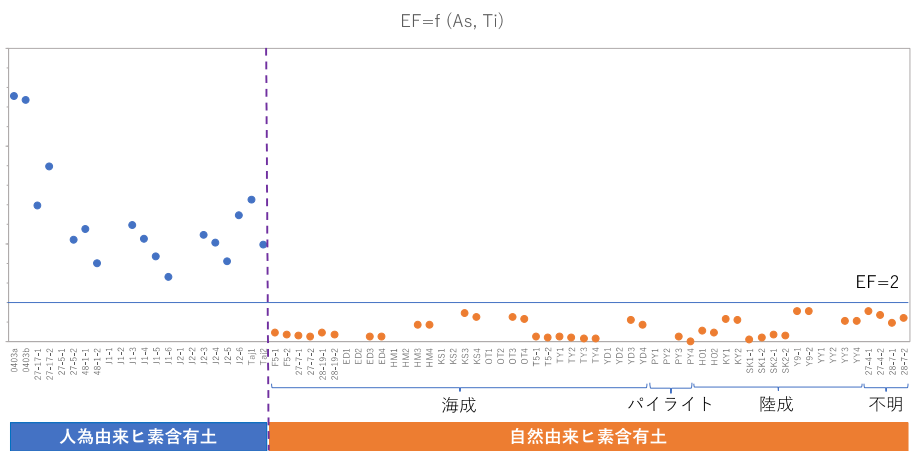
500 mL AOA H 溶液（シュウ酸緩衝液）の作成



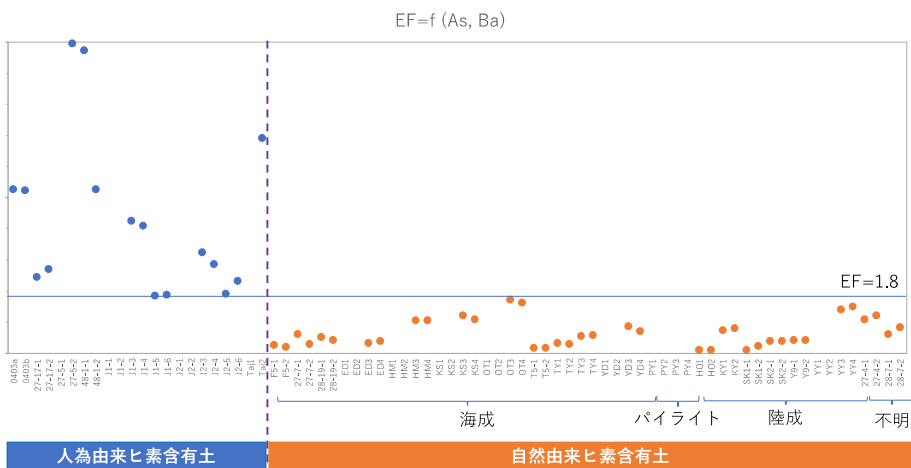
図(2)－17 反復抽出法の実験手順



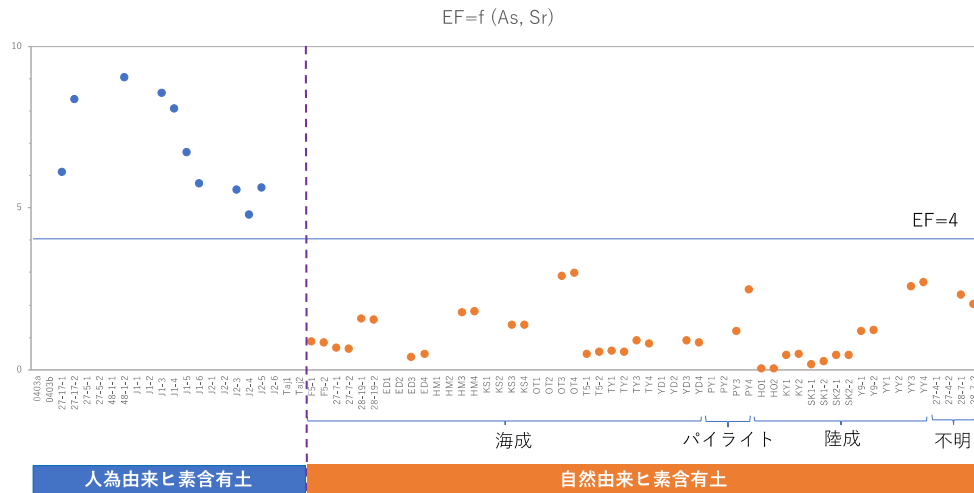
図(2)－18 自然・人為由来と素の判別結果（基準元素 Pb）



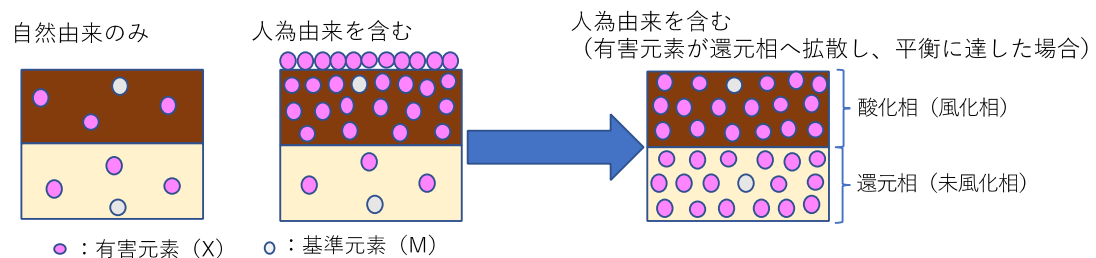
図(2)－19 自然・人為由来と素の判別結果（基準元素 Ti）



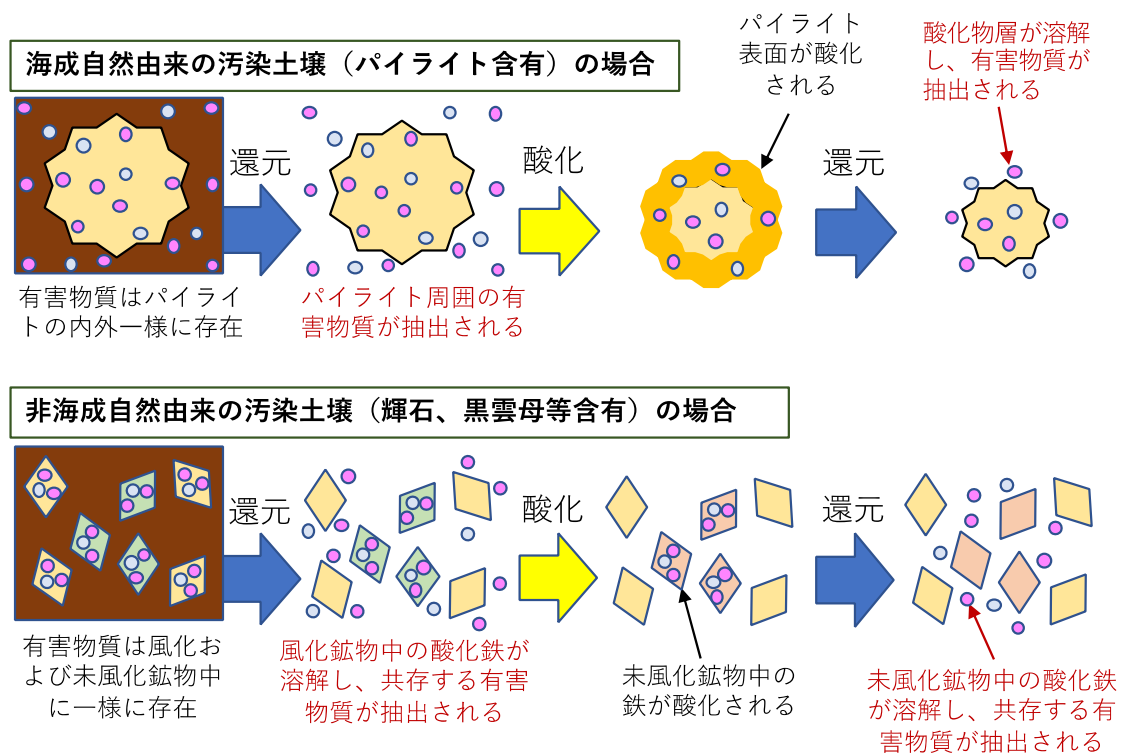
図(2)－20 自然・人為由来と素の判別結果（基準元素 Sr）



図(2)－21 自然・人為由来と素の判別結果（基準元素 Ba）



図(2)－22 人為由来物質の還元相への到達（還元相が浸透性の高い鉱物で構成されていた場合）。



図(2)－23 海成および非海成自然由来汚染土の反復抽出法による有害物質抽出メカニズム

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

フランボイダル型パイライトを含む土壌では、それが酸化分解することによって保持されていたヒ素が溶出することがサブテーマ1の結果と合わせて明らかにされた。これによって、フランボイダル型パイライトを豊富に含む海成堆積物を起源とする自然由来汚染土における、ヒ素の溶出機構の解明につながった点は、新規の学術知見を含み科学的意義が大きい。自然由来・人為由来汚染土に対し、3種の溶媒（蒸留水、1M塩酸、10%過酸化水素水を用いた溶出試験を行い、溶出試験前後の土壌を顕微鏡で比較し、有害物質、特にヒ素の結合形態、安定性、溶出挙動を考察した。海成自然由来汚染土の46号溶出試験（蒸留水、6時間振とう）後、および19号溶出試験（1M塩酸、2時間振とう）では、フランボイダルパイライトはほぼ完全に保存されており、ヒ素の含有も認められた。これにより、海成自然由来土のヒ素は蒸留水、塩酸に対して安定であることが示唆された。一方、過酸化水素による溶出試験では、土壌がそれと激しく反応し、フランボイダルパイライトは形状・化学組成ともに著しく変化した。これによりフランボイダルパイライトは酸化に影響を受けやすいことが明らかになり、ヒ素の結合形態や溶出挙動が変化することが示唆された。これら一部の成果は、論文として査読付き国際誌に受理された（7. 研究成果の発表状況参照）。

(2) 環境政策への貢献

顕微鏡観察、逐次抽出試験等で得られた、自然由来および人為由来ヒ素含有土の物理的・化学的特徴を踏まえ、自然由来・人為由来のヒ素による汚染起源の判定法を新たに開発した。自然由来の特徴として、ヒ素はフランボイダルパイライトなどの鉱物構造中に存在しており、その鉱物の酸化に伴ってヒ素が溶出することを突き止めた。一方、人為由来の特徴として、ヒ素は主に土壌団粒表層の酸化鉄に吸着しており、酸化鉄の還元に伴い、溶出が起こることが示唆された。この原理を利用し、本年度は自然由来・人為由来汚染土の判定をするために適切な溶媒を選出した。本研究では、（1）還元力の強い酸（AOAH 溶液：0.2 M シュウ酸緩衝液、0.1 M アスコルビン酸、0.01 M 塩酸混合液）で供試土壌の酸化相をまず還元し、抽出された溶液を回収、（2）蒸留水で洗浄後、10 % 過酸化水素で残留した供試土壌の還元相を酸化、（3）再びAOAH溶液を用い、過酸化水素で酸化した相を還元した。これにより、土壌中の酸化相と還元相に存在するヒ素の濃度比を知ることができ、自然由来・人為由来汚染土の判定をすることが可能になった。この研究成果は、将来の土壌汚染対策法改正における、自然由来重金属含有土壌の有効利用に用いるための土壌の判定法として、重要な役割を果たすことが見込まれる。

<行政が既に活用した成果>

特になし

<行政が活用することが見込まれる成果>

本サブテーマで提案した反復抽出法は、自然および人為由来土に含まれるヒ素を判定する試験法としての有効性が確認されたことから、本研究全体の目的である汚染起源を判定するための判定フローチャートの試験法として導入することが可能になった。科学的知見に裏付けられた本試験方法は、判定フローチャートを用いた自然由来判定の確度向上、判定試験の効率化につながる。なお、反復抽出法の費用は、一検体当たり52円（人件費除く）を見込んでおり、指定調査機関における試験法として活用できる可能性がある。

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)>

- 1) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明. 2017. 顕微観察・結晶構造分析を駆使した汚染土中のヒ素の溶出挙動・形態変化の解明第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 363-368.
- 2) Ueshima, M., Sakanakura, H. 2019. Simplified sample embedding and polishing methods for preparing hydrophilic, fragile or solvent-susceptible materials for thin sections for microscopic analyses. Microscopy and Microanalysis. 25(1), 257-265.
- 3) Ueshima, M., Hashimoto, H., Itabashi, T., Sakanakura, H. Characterization and solvent-stability of framboidal and euhedral pyrite containing trace amount of geogenic arsenic in marine sediment collected in Japan. Environmental Pollution (査読中)

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 上島 雅人・肴倉 宏史. 2017. 自然由来ヒ素含有土を構成する粒子の顕微観察によるキャラクターゼーション. 第52回地盤工学研究発表会(名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)
- 2) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明. 2017. 顕微観察・結晶構造分析を駆使した汚染土壌中のヒ素の溶出挙動・形態変化の解明. 第12回環境地盤工学シンポジウム(長崎大学、9/25-26/2017、口頭)
- 3) 上島 雅人・肴倉 宏史・橋本 洋平・保高 徹生・細見 正明. 2017. 土の解砕・粉砕処理の違いが鉛・ヒ素溶出挙動に及ぼす影響—構成鉱物の違いによる比較—. 第23回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会(沖縄県男女共同参画センター、11/9-12/2017、ポスター)
- 4) 上島 雅人・肴倉 宏史. 有酸素/無酸素条件における自然由来重金属等の溶出挙動と土粒子微細構造変化の評価. 第24回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会(福島文化センター、10/30-11/1/2018、ポスター)
- 5) 上島雅人・肴倉宏史. 2019. 嫌気性細菌化におけるヒ素含有フランボイダルパイライトの短期形成. 第54回地盤工学研究発表会(さいたまソニックシティ、7/16-18/2019、口頭)(論文提出済み)

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

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) 島田允堯 (2014) 自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質：ヒ素、応用地質技術年報、29、31-59
- 2) 吉村尚久、赤井純治 (2003) 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—. 地球科学57巻、137-154.

- 3) Tombacz, E. (2009) pH-dependent surface charging of metal oxides. *Per. Pol. Chem. Eng.* 53/2, 77-86.
- 4) Terashima, S and Taniguchi, M (1998) Mineralogical associations of arsenic and antimony in thirty five geochemical reference materials by sequential extraction with hydride generation and atomic absorption spectroscopy. *Geostandards Newsletter*, 22, 103-112.
- 5) Spurr A.R. (1969) A low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *J. Ultrastructure Res.* **26**, 31-43.
- 6) Ueshima, M., Sakanakura, H. 2019 Simplified sample embedding and polishing methods for preparing hydrophilic, fragile or solvent-susceptible materials for thin sections for microscopic analyses. *Microscopy and Microanalysis*, 25, 257-265.
- 7) Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J. F., Rauret, G. (2008) Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, 152, 330-341.

Ⅱ－３ 溶出特性化試験に基づく自然由来汚染土からの元素の溶出挙動の解明

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 保高 徹生
 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 井本 由香利

平成28～30年度累計予算額：22,474千円

(うち平成28年度：6,484千円、平成29年度：7,995千円、平成30年度：7,995千円、)

累計予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

土壌からの重金属等の溶出機構は、重金属等の存在形態や溶媒の化学特性等により異なり、吸着態の脱着や酸化物からの溶解等、複数のメカニズムが関係する。人為汚染土と自然由来土では、これらの重金属等の溶出メカニズムが大きく異なることが想定される。本サブテーマでは、自然由来汚染土のバックグラウンド値の設定法、及び人為由来・自然由来の有害物質の判定法に関し、カラム試験を用いた溶出特性化試験を適用し、自然および人為由来汚染土からの元素溶出特性の分類、及び、溶出特性化・判定試験の開発を目的とした。

研究開発は、(1) 汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理、(2) 研究担当者がアップグレードリーダーを務めるISO/TS 21268-3で標準化されたカラム試験を、20種類以上の自然・人為由来汚染土に適用し、重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討を実施、(3) 通常24日～72日の日数が必要なカラム試験期間短縮を目的として、カラムサイズ、流速等を変更した試験を実施し、破過曲線の計上に与える流速・カラムサイズの影響を検討した。その結果、得られた知見の概要を以下に示す。

(1) 汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理により、溶出メカニズムによって異なるカラム破過曲線の形状の特徴を数値実験と実際のカラム試験により考察し、カラム試験条件下における優先的溶出機構の判断指標を示した。

(2) カラム試験による重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討においては、20種類以上の土壌（自然由来の海成堆積物、陸成堆積物、人為由来汚染土、模擬汚染土等）にカラム試験を適用することで、ヒ素、フッ素、ホウ素を中心とした様々な成分の破過曲線を得て分類を実施した。これらのデータは汚染土中の重金属類の長期的な挙動予測における基礎的な知見となるだけでなく、将来的なデータベース構築に向けて重要な基盤情報となる。さらに、海成堆積物中の自然由来のヒ素の破過曲線の形状が人為由来土や模擬汚染土、陸成堆積物の破過曲線と異なるピーク型を示すことを確認し、将来的な海成堆積物中の自然由来のヒ素の由来判定にカラム試験が有効であることを示した。

(3) カラム試験期間短縮に向けた検討の結果、破過曲線の形状を把握する視点では、ISO TS21268-3の規格に対し、カラム直径を1/2、カラム高を1/3にしても、破過曲線の形状を十分に判断できる可能性が示唆された。このカラムサイズ・36 ml/hの流速では、L/S10までのデータ取得を約1日でき、従来の24日～72日の試験期間と比較して大幅に短縮できる可能性が示唆された。

【キーワード】

カラム試験、溶出特性評価、自然由来重金属、溶出メカニズム

1. はじめに

自然由来土（自然由来の重金属を含有し、土壌溶出量基準を超過する土壌）に含まれる重金属類は、元来地殻に含有される低濃度のものであることから、地下水や周辺環境を汚染するリスクは人為的汚染土と比較して一般的に低い。このような状況を鑑み、2019年4月1日施行の土壌汚染対策法においては、同一地層内の自然由来特例区域内の移動が認められ、自然由来等土壌を構造物として活用する枠組みが提示されるなど、低濃度の重金属類を含有する自然由来等土壌の盛土等への利活用に向けた機運も高まりつつある。土壌溶出量基準を超過する土壌が存在した場合、当該土壌を「自然由来」と判定するための判断基準については、汚染物質濃度（溶出量と全含有量）および濃度分布等を総合的に勘案した調査によって最終的に判定されるが、科学的根拠が高い判定法とはなっていないという課題があった。

土壌からの重金属等の溶出機構は、重金属等の存在形態や溶媒の化学特性等により異なり、吸着態の脱着や酸化物からの溶解等、複数のメカニズムが関係する。人為汚染土と自然由来土では、これらの重金属等の溶出メカニズムが大きく異なると考えられる。具体的には、人為由来汚染土は、重金属等が後から付与されたため、重金属等は水溶性・土粒子表面吸着等、比較的溶出しやすい形態で存在し、一方、自然由来の重金属等は、元来鉱物の構成成分として存在し、大部分は鉱物内部に存在し溶出し難い状態で存在することが想定される。

土壌中の汚染物質を溶出挙動の把握手法の一つとしてカラム試験がある。カラム試験では、通水条件下での土壌からの含有成分の溶出現象だけでなく、溶出成分の土壌間隙水中の移動、固液間の再分配等の複数の現象が同時に生じ、得られる破過曲線（つまり濃度の経時変化や積算溶出量の経時変化）に、これらの現象の結果が現れる。

本研究では、土壌からの重金属等の溶出機構に着目し、上向流カラム通水試験により「自然由来」と「人為由来」の重金属の判定可能性を検討した。

2. 研究開発目的

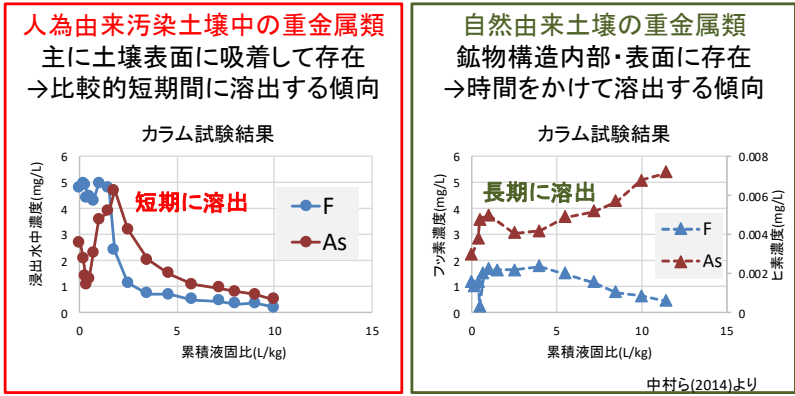
本サブテーマでは、自然由来汚染土のバックグラウンド値の設定法、及び人為由来・自然由来の有害物質の判定法に関し、カラム試験を用いた溶出特性化試験を適用し、自然および人為由来汚染土からの元素溶出特性の分類、及び、溶出特性化・判定試験の開発を目的とする。

3. 研究開発方法

研究開発は、(1) 汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理、(2) カラム試験の適用による自然・人為由来汚染土からの重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討、(3) カラム試験期間短縮に向けた検討を実施した。

3. 1. 汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理

土壌からの重金属等の溶出機構は、重金属等の存在形態や溶媒の化学特性等により異なり、吸着態の脱着や酸化物からの溶解等、複数のメカニズムが関係する。人為由来汚染土中の重金属は、主に土壌表面吸着して存在し、比較的短期間に溶出する傾向があり、一方、自然由来土中の重金属は、鉱物構造内部・表面に存在し、時間をかけて溶出する傾向があると考えられる（図(3)-1）。カラム溶出試験では、通水条件下での土壌からの含有成分の溶出現象だけでなく、溶出成分の土壌間隙水中の移動、固液間の再分配等の複数の現象が同時に生じ、得られる破過曲線（つまり濃度の経時変化や積算溶出量の経時変化）に、これらの現象の結果が現れる。そこで本研究では、標準的な上向流カラム通水試験を模擬した数値実験を行い、溶出メカニズムによって異なるカラム破過曲線の形状の特徴を考察した。また、既報のカラム試験結果を用いて、カラム試験破過曲線の形状から含有成分の溶出機構の推定を試みた。加えて、後述のカラム試験期間短縮の検討に資するため、異なる流速条件下での破過曲線の形状の変化について標準法の結果と比較して考察を行った。



図(3)-1 起源に応じた重金属類の溶出特性（右図は中村ら¹⁾のデータを使用）

3. 1. 1. 数値実験方法

上向流カラム通水試験条件下における間隙水中の無機物質の移動は次式の一次元移流分散式で与えられる。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここに、 C :液相濃度(mg/m³)、 S :固相濃度(mg/kg)、 t :時間(s)、 x :距離(m)、 θ :体積含水率(m³/m³)、 ρ :土壌の見かけ密度(kg/m³)、 D :分散係数(m²/s)、 v :間隙流速(m/s)。

土壌からの無機物質の溶出機構に関しては複数のモデルが提案されている。ここでは、土壌中の無機成分を2成分、易溶出成分と難溶出成分、に分けた2成分溶出モデル²⁾と固液間の分配に従い溶出するモデル³⁾、⁴⁾の2種の溶出モデルを用いた。

2成分溶出モデル²⁾ $RL = rc_1(1 - \exp(-k_1t)) + rc_2(1 - \exp(-k_2t)) \quad (2)$

ここに、 RL :時間 t における積算溶出量(mg/kg)、 rc_i :成分 i の溶出容量(mg/kg)、 k_i :成分 i の溶出速度係数(1/s)、 $i=1$ は易溶出成分、 $i=2$ は難溶出成分を表す。Cappuyns et al.¹⁾によると、 $rc_1 > rc_2$ のとき、土壌固相中での安定性が低い成分等 (カドミウム等)の溶出パターンを表し、 $rc_1 < rc_2$ では、土壌固相に強く吸着している成分(鉛等)の脱着や鉄酸化物の溶解等を表す溶出パターンとなる。

固液間分配モデル³⁾ $\frac{\partial S}{\partial t} = r(Kdc^n - S) \quad (3)$

ここに、 Kd : Freundlich分配係数(L/kg)、 c :液相濃度(mg/L)、 n : Freundlich分配指数、 r :速度係数(1/s)。本実験では、通水速度12.4 ml/hのカラム試験において固液間の分配はほぼ平衡状態にあると仮定して速度係数 r を設定した。

初期の液相濃度は0 mg/L、固相濃度は100 mg/kgとし、境界条件は、カラム流入口において流入溶媒濃度が0 mg/L、カラム流出口において濃度勾配を0とした。数値実験に使用したカラム試験条件と溶出モデルのパラメータ値については先行研究²⁾、⁵⁾を参考にした (表(3)-1)。

表(3)-1 溶出モデルパラメータ

カラム長	30cm	2成分溶出モデル	rc_1 (mg/kg)	80	20	0	0
通水速度	12.4 ml/h	パラメータ	rc_2 (mg/kg)	20	80	100	100
通水時間	約30d		k_1 (1/h)	0.36	0.36	0.36	0.36
平衡期間	48h		k_2 (1/h)	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036
みかけ密度 ρ	1020kg/m ³	図1 凡例		80/20	20/80	0/100	k
液相率 θ	0.6	固液間分配モデル	Kd (L/kg)	1	5	10	50
分散係数 D	0.001cm ² /s	パラメータ	n	0.6	0.6	0.6	0.6
間隙速度 v	25cm		r (1/h)	1.8	1.8	1.8	1.8
		図2 凡例		Kd1	Kd5	Kd10	Kd50

3. 2. 上向流カラム通水試験に基づく自然・人為由来汚染土からの元素の溶出挙動の把握

カラム試験結果から汚染の由来を判定する可能性を検討するため、自然・人為・模擬汚染土21種に対して国際標準化された上向流カラム通水試験を適用し、得られた試験結果から汚染の由来が異なる溶出成分の溶出挙動の分類を試みた。

3. 2. 1. 試料

試験に使用した試料は、自然由来の重金属等を含む海成堆積物、陸成堆積物、模擬汚染土、人為由来汚染土である。表(3)-2に使用した試料の由来を示す。試料は湿潤状態のままふるい分けを行い、2 mm 目ふるいを通過した分をカラム試験に使用した。

表(3)-2 使用試料の由来

試料名	土壌性状	試料名	土壌性状
NSC1	自然由来-海成堆積物-粘性土	ICS1-As	模擬汚染土：真砂土
NSC2	自然由来-海成堆積物-粘性土	ICS2-As	模擬汚染土：豊浦標準砂
NSS1	自然由来-海成堆積物-砂質土	ICS1-F	模擬汚染土：真砂土
NSS2	自然由来-海成堆積物-砂質土	ICS2-F	模擬汚染土：豊浦標準砂
NSS3	自然由来-海成堆積物-砂質土	ICS1-B	模擬汚染土：真砂土
NSS4	自然由来-海成堆積物-砂質土	ICS2-B	模擬汚染土：豊浦標準砂
NTS1	自然由来-陸成堆積物-砂質土	NTS1	試験を実施したが濃度が低い ため掲載せず
NTS2	自然由来-陸成堆積物-砂質土	NTS2	
NTS3	自然由来-陸成堆積物-砂質土		
NTS4	自然由来-陸成堆積物-砂質土		
NTS5	自然由来-陸成堆積物-砂質土		
ACS1	人為由来土		
ACS2	人為由来土		

3. 2. 2. 試験条件

上向流カラム試験は ISO/TS 21268-3⁶⁾に準拠して行った。直径 5 cm、高さ 30 cm のアクリル製のカラムを用いた。図(3)-2にカラム試験概念図を、図(3)-3にカラムの写真を示す。試料は、高さ 2 cm 毎 15 層に分けて充填し、各層充填後ランマー(125 g)を高さ 20 cm より 3 回落下させ締固めた。通水方向は上向流とし、溶媒は 0.001 mol/L の塩化カルシウム溶液を用いた。初期飽和時間及び通水速度は標準条件(初期飽和 16 時間、通水速度 36±4 mL/h)とした。初期飽和は、ペリスタルティックポンプを用いて 36±4 mL/h の通水速度でカラム上端に溶媒が達するまで通水し、その後所定時間(16 時間)静置した。通水速度は ISO/TS 21268-3 では 12±2 mL/h であるが、ここでは Naka et al.⁷⁾の成果を基に 36±4 mL/h を採用した。初期飽和終了後に設定した通水速度(36±4 mL/h)で通水を再開し、L/S およそ 20 まで通水した。一部の試料については、L/S20 以上まで通水した。カラム浸出水は、L/S 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 を採取し、L/S 10 以上は、L/S 2.5～5 で 1 回程度、その後は頻度を落として採水した。採水量は、L/S0.1 では約 40 mL、それ以降は全量採水した内、100～150 mL を取り出してろ過・分析に供した。採水後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過をしたものを検液とした。検液の F、SO₄、Mg、Na はイオンクロマトグラフ法で、Pb、As、Se、B、Fe、Al、Cu は ICP 質量分析法で測定した。また、上記以外に pH、電気伝導率、全有機炭素量、酸化還元電位を測定した。

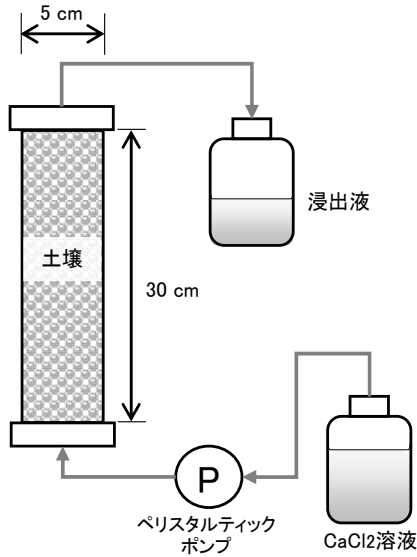


図 (3)-2 カラム試験方法

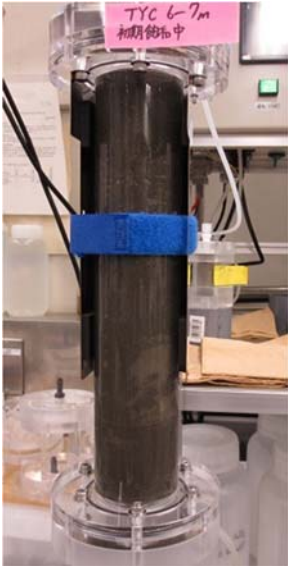


図 (3)-3 カラム写真

3. 3. カラム試験期間短縮に向けた検討

3. 3. 1. 流速条件がカラム試験結果（破過曲線）に与える影響

カラム試験期間短縮の検討において流速条件がカラム試験結果（破過曲線）に与える影響を評価するため、3.2.2.に示した試験条件を基本とし、初期飽和時間及び通水速度を変更した上向流カラム通水試験を実施した。初期飽和時間及び通水速度は、Case1が初期飽和48時間、通水速度12±2 mL/hとし、Case2が初期飽和16時間、通水速度36±4 mL/h)の流速差は3倍の2条件でL/Sがおおよそ100～200になるまで通水した。土壌はNSC1を用いて試験を実施した。流速条件がカラム試験破過曲線の形状に与える影響を検討した。

3. 3. 2. カラム試験期間短縮に向けた流速／カラムサイズ変更試験

カラム試験期間短縮を目的として、流速／カラムサイズ変更試験した上向流カラム試験を実施した。流速・カラムサイズは、直径5 cm・高さ30 cm、通水速度36±4 mL/hを基本とし、表(3)-3に示す通水速度2条件、カラムサイズ2条件の6条件で実施した。土壌はNSS1、NSC2、NSS4を用いた。ただし、H29-YCは透水係数が低く通水速度が6 ml/h程度しか確保できなかったため、通水速度は6 ml/hのみで、また土壌量が少なかったことから、カラムサイズは、直径5 cm・高さ30 cmと直径2.5 cm、高さ5 cmの2条件のみで実施した。

L/Sがおおよそ20まで通水し、カラム浸出水は、L/S 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、12.5、15、17.5、20を採取し、ろ過・分析に供した。採水後、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過をしたものを検液とした。検液のF、SO₄、Mg、Naはイオンクロマトグラフ法で、Pb、As、Se、B、Fe、Al、CuはICP質量分析法で測定した。また、上記以外にpH、電気伝導率を測定した。

表 (3)-3 使用試料の由来

試験名	直径	高さ	通水速度	概算試験日数
(1)	5 cm	30 cm	12 ml/h	72 日
(2)	5 cm	30 cm	36 ml/h	24 日
(3)	5 cm	10 cm	12 ml/h	24 日
(4)	5 cm	10 cm	36 ml/h	8 日
(5)	2.5 cm	5 cm	12 ml/h	3 日
(6)	2.5 cm	5 cm	36 ml/h	1 日

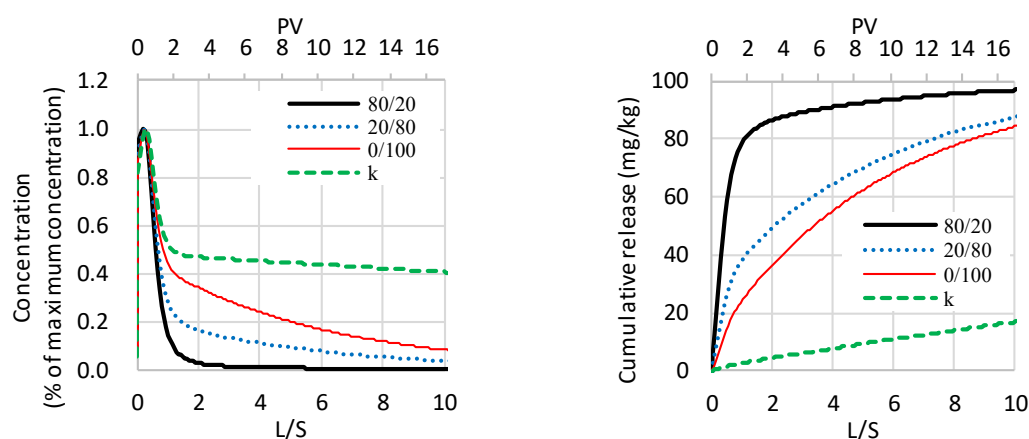
4. 結果及び考察

4. 1. 汚染の由来とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理

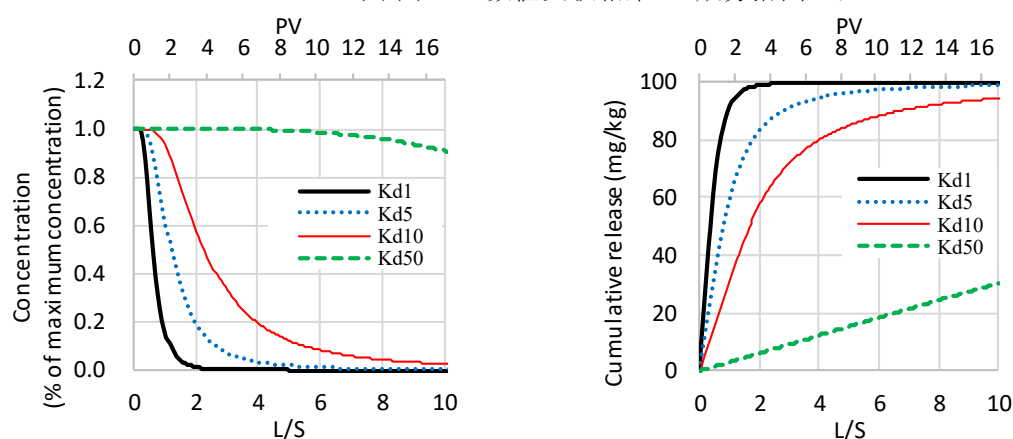
4. 1. 1. 数値実験に基づく溶出機構によって異なるカラム破過曲線の形状の把握

図(3)-4に2成分溶出モデルを用いた数値実験の結果を示す。濃度の破過曲線は、一度上昇して最大値に達した後に急降下し、その後徐々に値を低下させながら低濃度の溶出が続く(図(3)-4左)。初期の濃度上昇は、初期に溶出速度が高くなる溶出モデル自身の性質と溶媒がカラムを通過する間の非平衡溶出の結果である。その後の濃度の急降下は、易・難溶出成分量比、速度係数に関わらず、ポアボリューム(PV)1付近で生じている。これに対応して積算溶出量の破過曲線は、初期に急上昇した後、L/S1付近で上昇率を変えて、溶出量の増加が継続する(図(3)-4右)。易溶出成分の割合が多い場合(凡例80/20)は初期の上昇量が大きく、難溶出成分が多い場合(凡例20/80、0/100)と比較してテーリングが明確になる。また、速度係数が非常に低い場合は、直線的な増加を示す(凡例k)。

図2に固液間分配モデルを用いた数値実験の結果を示す。濃度の破過曲線は、 K_d が大きいほど破過が遅れるいわゆる遅延現象を示す(図(3)-5左)。また、本実験条件下では K_d50 ではほとんど破過していない。積算溶出量は、分配係数が大きいほど緩やかな増加を示すが、 K_d50 の場合は、本実験条件範囲においては破過曲線の形状は直線を示した(図(3)-5右)。



図(3)-4 数値実験結果：2成分溶出モデル



図(3)-5 数値実験結果：固液間分配モデル

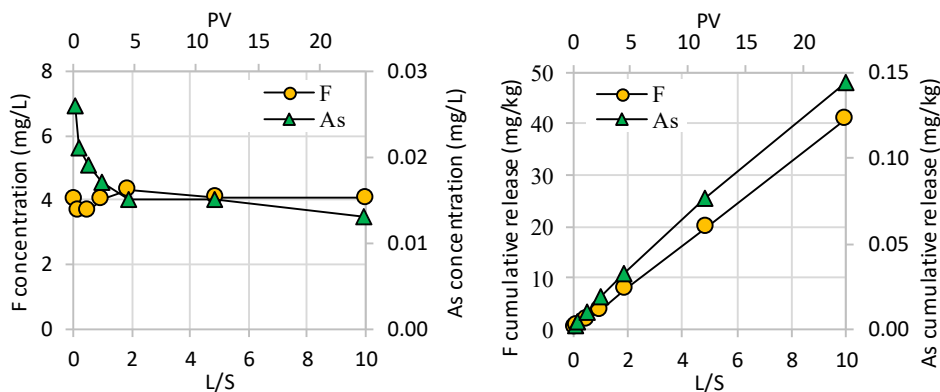
Naka et al.⁷⁾による人為・自然由来重金属等を含む土壌を対象とする上向流カラム試験の結果の一部を用いて、破過曲線の形状の特徴からの溶出機構の推測を試みた。

Soil Bのふっ素(F)、砒素(As)の破過曲線を図(3)-6に示す。F濃度は試験期間を通じて一定であるのに対して、As濃度はL/S0.1から2(PV換算で0.2から5)の間で急降下した後に徐々に減少した(図(3)-6左)。積算溶出量は、F、As共にL/Sに対して直線的に増加した(図(3)-6右)。積算溶出量の直線的な増加は2つの溶出モデルに共通するが、F濃度はほぼ一定であることから、Fの溶出は固液間の分配が支配的であっ

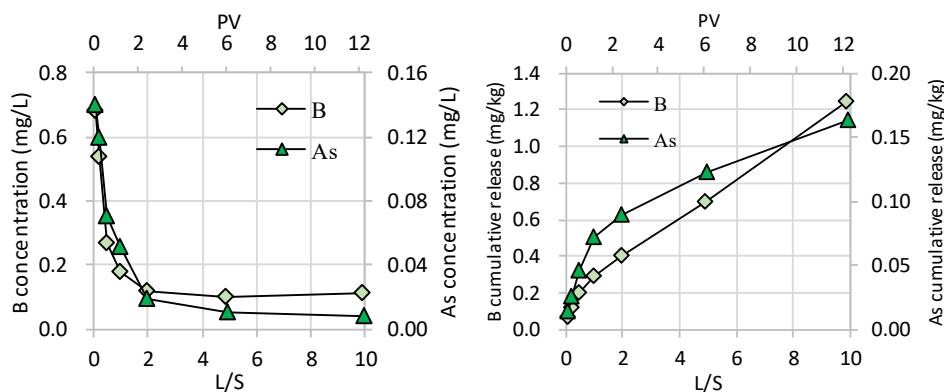
たと推察される。一方、AsはPV1よりやや後方で濃度降下があることから、2つの溶出モデルのどちらにも一致しない。Asの溶出については、今回使用した溶出モデルでは説明できない溶出機構の影響が示唆される。

Soil Dのほう素(B)、Asの破過曲線を図(3)-7に示す。B、As濃度は共にL/S0.1から2、PVでは0.1から2、の間で急降下した後に一定もしくは徐々に低下した(図(3)-7左)。積算溶出量はB、As共に初期に急な増加をした後に増加率をやや緩めて増加が続いた(図(3)-7右)。これらの破過曲線の形状は、B、Asの溶出挙動は共に2成分溶出モデルで説明される溶出メカニズムが支配的であった可能性を示している。しかし、As濃度は中性よりアルカリ性で高くなることから²⁾、図4左に示される初期の高濃度は溶液pHの影響の可能性もある。従って、PV2までの初期の挙動を除けば、Asの溶出は固液間の分配である可能性も否定されない。

本研究では、カラム破過曲線の形状に基づき土壌からの無機物質の溶出機構の推測を試みた。数値実験の結果から、カラム破過曲線の形状には溶出モデルに依存した変化や遅れが現れることが確認された。一方、溶出モデルに寄らず類似した曲線となる条件があることも示された。一部の元素では、実際のカラム試験の破過曲線の形状から溶出機構の推測が可能であったが、今回使用した溶出モデルには当てはまらない溶出挙動を示すものも確認された。



図(3)-6 Soil Bのカラム試験結果(Naka et al.⁷⁾) から一部抜粋)



図(3)-7 Soil Dのカラム試験結果(Naka et al.⁷⁾) から一部抜粋)

4. 1. 2. 異なる流速条件下での破過曲線の形状の変化

カラム試験条件下において土壌からの対象物質の溶出挙動が固液間の分配に支配されていた場合、カラム試験の破過曲線を累積液固比(以下、L/S)もしくはポアボリューム(以下、PV)を用いて正規化すると、対象物質濃度は分配係数が大きいほど、つまり土壌により吸着する物質ほど、破過が遅れて生じるいわゆる遅延現象を表す⁸⁾。また、Wehrer ら³⁾は、固液間分配挙動における非平衡現象を検出するためにカラム試験を模擬した数値実験を実施した。彼らの成果によると、平衡状態から遠くなるほど、濃度曲線の破過が早まりテーリングも生じること、また、固液間分配に係る非平衡現象を検出するためには、流

速差を 10 倍にしたカラム通水試験が必須であることが報告されている。従って、固液間の分配が溶出現象の支配的機構である場合には、カラム破過曲線の形状に以下のような特徴が現れると整理される。

- 現象が平衡状態にあるとき、カラム破過曲線を L/S 等で正規化すると、対象物質の分配係数の値に応じて濃度曲線の破過の遅延が生じる。
- 現象が非平衡状態にあるとき、異なる流速条件の破過曲線を比較すると、高流速(非平衡の程度が大)の曲線は低流速の曲線よりも、破過が早まり、テーリングを示す。

次に、表面洗浄や内部から表面への拡散等を考慮した溶解反応を表現する溶出モデルには次式⁹⁾がある。

$$M(t) = a + bt^{0.5} + ct \quad (4)$$

ここに、 M :対象物質の積算溶出量(mg/kg)、 a :表面洗浄による溶出量(mg/kg)、 b :拡散律速溶出に関わる係数(mg/kg/s^{0.5})、 c :表面溶解に関わる係数(mg/kg/s)である。

溶媒濃度が溶出現象の律速とならないように試験条件を設定する(例えば、高流速で通水する)ことで、各溶出機構に起因する溶出速度を求めることができる。このとき、(4)式に示されるように、積算溶出量は時間にのみ依存する。従って、(2)式で表現される溶解反応が溶出現象の支配的機構である場合、カラム破過曲線の形状に以下のような特徴が現れると整理される。

- 流速が十分に速く溶媒濃度が低濃度に維持されている時、流速を変えても、接触時間に対する積算溶出量は一致する。
- 固液間分配による影響がない場合、濃度曲線は、1PV、つまりカラム内間隙体積分の溶媒が 1 回入れ替わる時、において破過が生じる。

4. 2. 上向流カラム通水試験に基づく自然・人為由来汚染土からの元素の溶出挙動の把握

4. 2. 1. ヒ素

ヒ素のカラム試験の結果を図(3)-8に示す。ヒ素の溶出特性は、海成堆積物、陸成堆積物、模擬汚染土・人為汚染土で異なることが確認された。下記にその特徴を示す。特に海成堆積物の粘性土及び人為汚染土・模擬汚染土については、4.1.で示した溶出メカニズムと関連付けて評価した。

【海成堆積物の粘性土(NSC1、NSC2)】

$L/S2 \sim 20$ 頃までにピークが生じる破過曲線(以下、ピーク型)を描いた。溶出メカニズムとしては、易溶出成分と難溶出成分、に分けた2成分溶出モデルによる影響が卓越している可能性が示唆されたが、 $L/S20$ 付近でピークを迎えている(NSC1s)についてはより複雑な溶出メカニズムが寄与している可能性が示唆された。

【海成堆積物の砂質土(NSS1、NSS3、NSS4)】

土壌溶出量基準を超過するヒ素濃度が検出された海成堆積物の砂質土(NSS1)については、 $L/S2$ 付近にピークが生じるピーク型破過曲線を描いた。溶出メカニズムとしては、易溶出成分と難溶出成分、に分けた2成分溶出モデルによる影響が卓越している可能性が示唆された。

土壌溶出量基準を下回るヒ素濃度であった海成堆積物の砂質土(NSS3、NSS4)については、初期から濃度が低下する破過曲線を描いた。

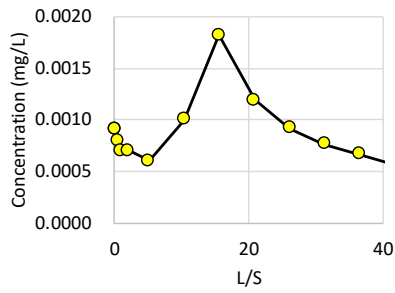
【陸成堆積物(NTS1~4)】

濃度が徐々に低下していくもしくは大きく変化をしない破過曲線を描いた。

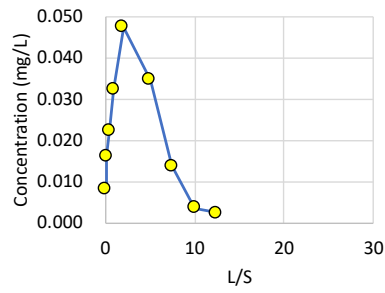
これらの類型化された結果から、ヒ素に関しては、カラム試験の破過曲線の形状から海成堆積物の自然由来土とそれ以外についての区分ができる可能性が示唆された。

【人為汚染土・模擬汚染土(ICS1-As、ICS2-As、ACS1、ACS2)】

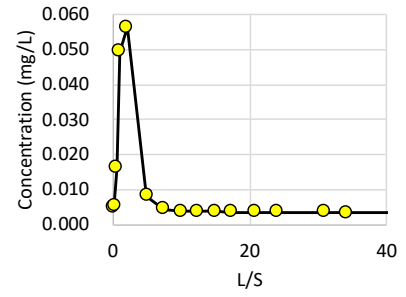
初期(液固比=0.1)の濃度が最も高く、その後、急激に濃度が低下する破過曲線(以下、低下型)を描いており、かつ最大濃度と安定した濃度状態での濃度差が大きい。そのため、2成分溶出モデルのうち易溶出成分の割合が大きいもしくは、分配係数が小さい固液間分配モデルでの溶出が示唆される。



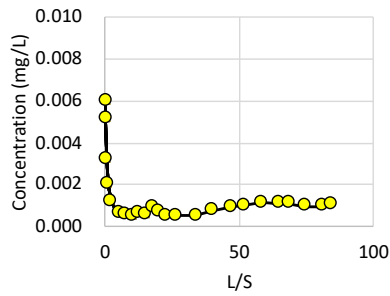
(NSC1) : 海成堆積物-粘性土



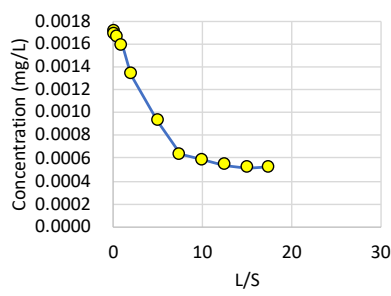
(NSC2) : 海成堆積物-粘性土



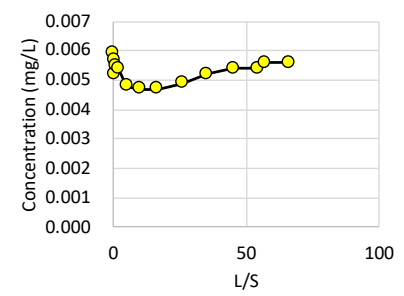
(NSS1) : 海成堆積物-砂質土



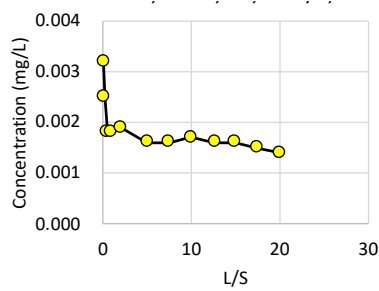
(NSS3) : 海成堆積物-砂質土



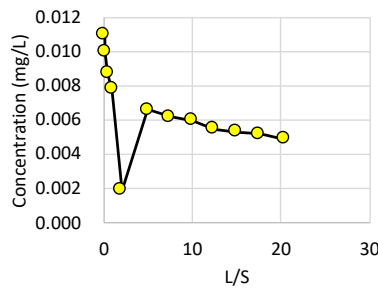
(NSS4) : 海成堆積物-砂質土



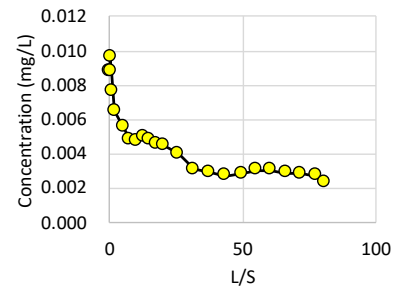
(NTS1) : 陸成堆積物-自然由来



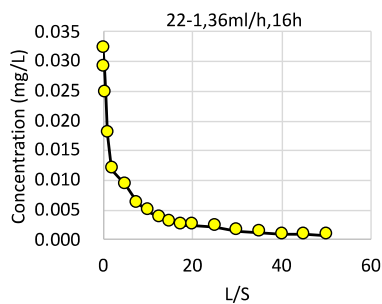
(NTS2) : 陸成堆積物-自然由来



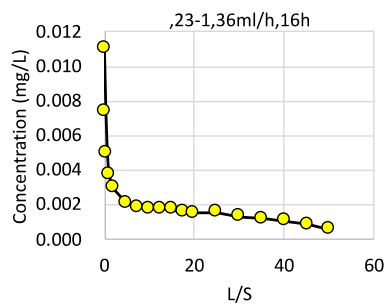
(NTS3) : 陸成堆積物-自然由来



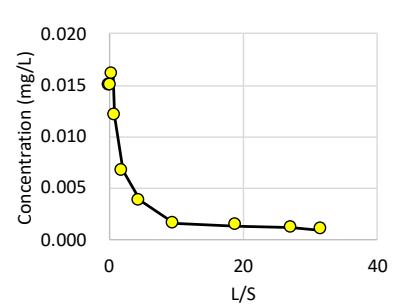
(NTS4) : 陸成堆積物-自然由来



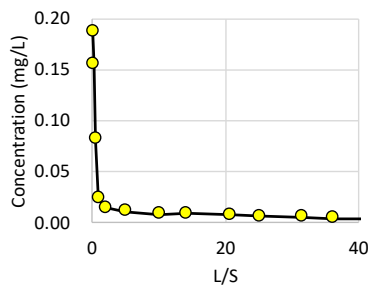
(ICS1-As) : 模擬汚染土: 真砂土



(ICS2-As) 模擬汚染土



豊浦標準砂(ACS1) : 人為由来土



(ACS2) : 人為由来土

図(3)-8 カラム試験結果 (ヒ素)

4. 1. 2. フッ素

フッ素のカラム試験の結果を図(3)-9に示す。フッ素の溶出特性は、【海成堆積物・陸成堆積物・人為汚染土】と【模擬汚染土】で異なることが確認された。

【海成堆積物・陸成堆積物・人為汚染土】

海成堆積物の粘性土(NSC1、NSC2)、砂質土(NSS1、NSS3)、陸成堆積物(NTS1、NTS4、NTS5)、人為汚染土(ACS1)ではL/S2～20の間にピークが生じるピーク型破過曲線を描いた。溶出メカニズムとしては、易溶出成分と難溶出成分、に分けた2成分溶出モデルによる影響が卓越している可能性が示唆されたが、L/Sが2より大きい値でピークを迎えている(NSC1)、(NTS1)、(ACS1)は、より複雑な溶出メカニズムが寄与している可能性が示唆された。

【模擬汚染土 (ICS1-F、ICS2-F)】

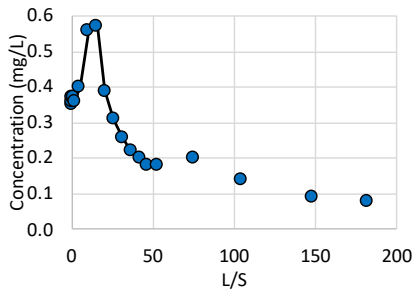
初期（液固比=0.1）の濃度が最も高く、その後、急激に濃度が低下する破過曲線（低下型）を描いており、かつ最大濃度と安定した濃度状態での濃度差が大きい。そのため、2成分溶出モデルのうち易溶出成分の割合が大きい、もしくは分配係数が小さい固液間分配モデルでの溶出が示唆される。

これらの類型化された結果から、フッ素に関しては、カラム試験の破過曲線の形状から自然由来と人為由来を把握できる可能性が示唆されたものの、フッ素の人為由来汚染に関するさらなる知見の収集が必要である。

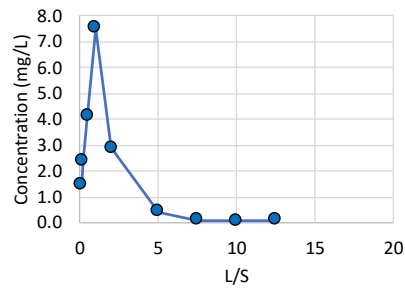
4. 1. 3. ホウ素

フッ素のカラム試験の結果を図(3)-10に示す。ホウ素は海成堆積物、陸成堆積物、模擬汚染土、人為汚染土で破過曲線は、初期（液固比=0.1）の濃度が最も高く、その後、濃度が低下する破過曲線であった。海成堆積物、陸成堆積物、模擬汚染土では、濃度低下の傾きが急であり、かつ最大濃度と安定した濃度状態での濃度差が大きいことから、そのため、2成分溶出モデルのうち易溶出成分の割合が大きいケース、もしくは分配係数が小さい固液間分配モデルでの溶出が示唆される。人為由来土(ACS2)については、それ以外の土壌と比較して濃度低下の傾きが緩やかであり、固液分配モデルの分配係数が中程度である可能性が示唆された。

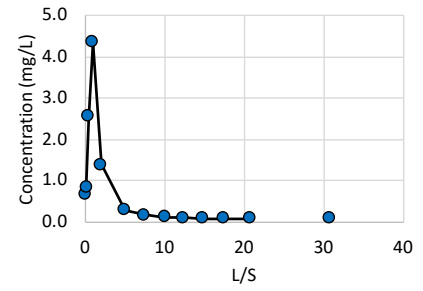
これらの類型化された結果から、ホウ素に関しては、カラム試験の破過曲線の形状から自然由来と人為由来の区別は難しいことが示唆された。



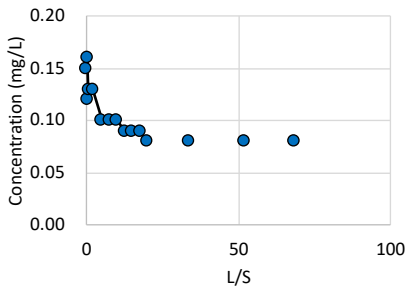
(NSC1) : 海成堆積物-粘性土



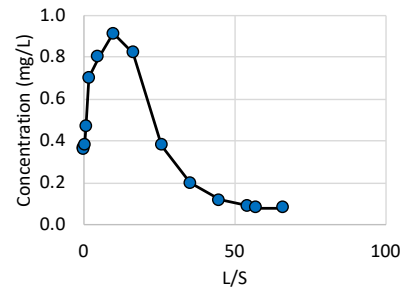
(NSC2) : 海成堆積物-粘性土



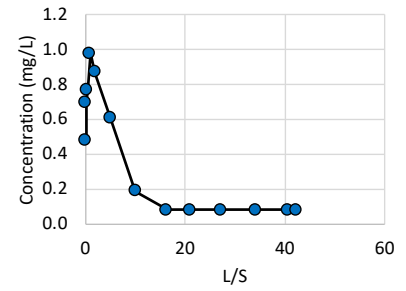
(NSS1) : 海成堆積物-砂質土



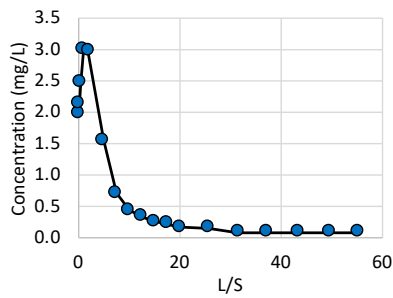
(NSS3) : 海成堆積物-砂質土



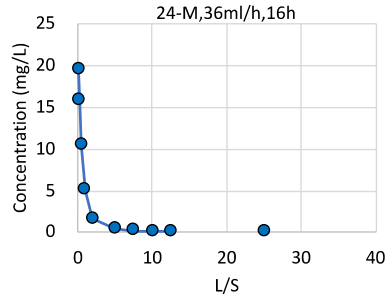
(NTS1) : 陸成堆積物-自然由来



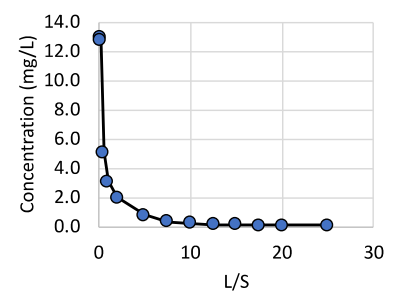
(NTS4) : 陸成堆積物-自然由来



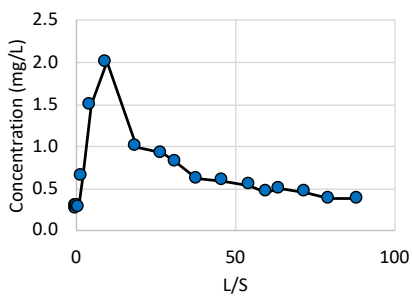
(NTS5)陸成堆積物-自然由来



(ICS1-F) 模擬汚染土：真砂土

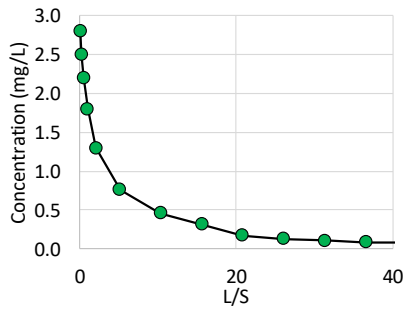


(ICS2-F) 模擬汚染土：豊浦標準砂

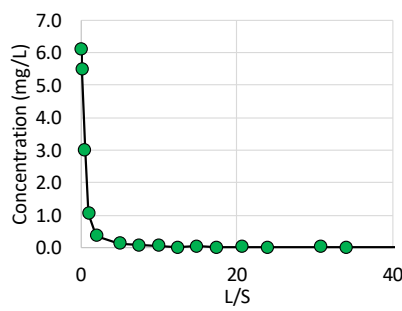


(ACS1)H27-1 : 人為由来土

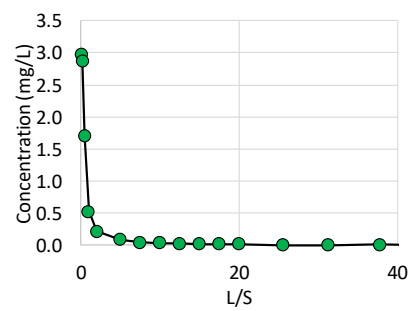
図(3)-9 カラム試験結果 (フッ素)



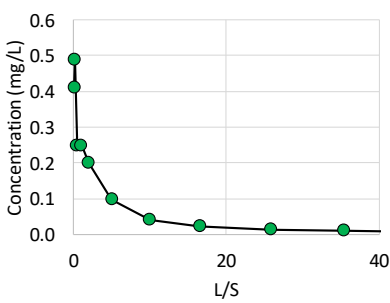
(NSC1) : 海成堆積物-粘性土



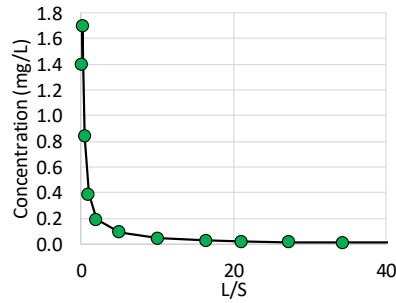
(NSS1) : 海成堆積物-砂質土



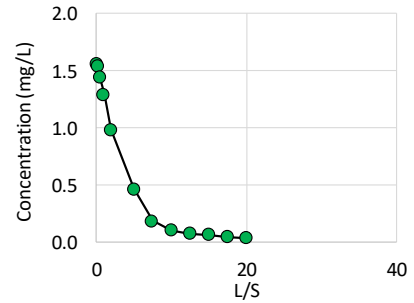
(NSS2) : 海成堆積物-砂質土



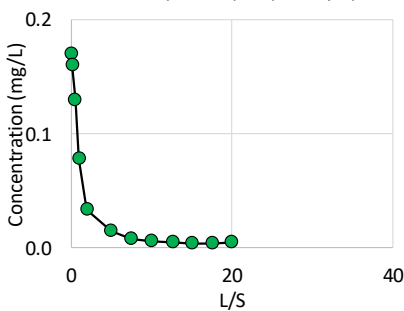
(NTS1) : 陸成堆積物-自然由来



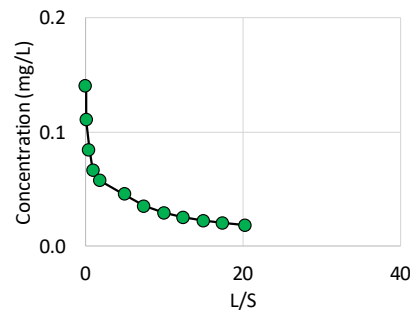
(NTS4) : 陸成堆積物-自然由来



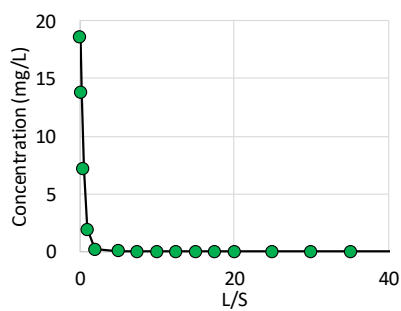
(NTS5) : 陸成堆積物-自然由来



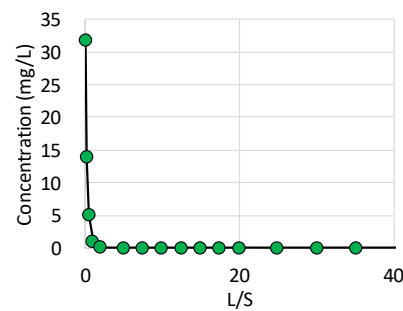
(NTS2) H28-3 : 陸成堆積物-自然由来



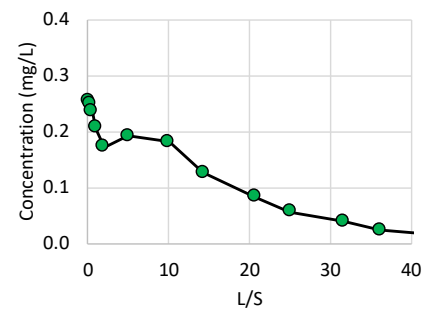
(NTS3) : 陸成堆積物-自然由来



(ICS1-B) 模擬汚染土：真砂土



(ICS2-B) 模擬汚染土：豊浦標準砂



(ACS2) : 人為由来土

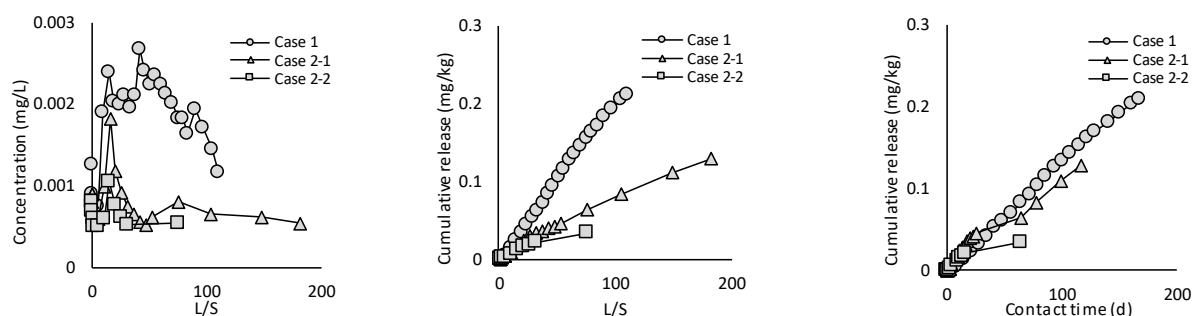
図(3)-10 カラム試験結果 (ホウ素)

4. 3. カラム試験期間短縮に向けた検討

4. 3. 1. 流速条件がカラム試験結果（破過曲線）に与える影響

4. 3. 1. 1. 砒素

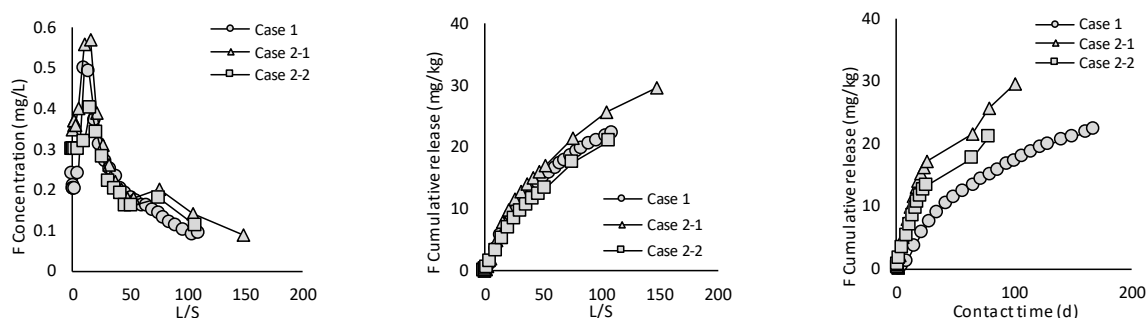
図(3)-11に砒素の溶出濃度と積算溶出量の結果を示す。左から2つの図の横軸はL/Sである。Case 1の溶出濃度は通水初期に一度低下して(L/S 5)上昇した(L/S 14)後、L/S 90程度まで同水準の濃度が続き、その後低下した。これに対してCase 2(高流速)では、通水初期ではCase 1と同様に一度低下して上昇したが、その後すぐに低下し、L/S50以降は低濃度の溶出が継続した。Case 1は、高流速条件であるCase 2と比較して全体的に溶出濃度が高く、特にL/S 14以降の差が顕著であった。積算溶出量は、L/Sに対してCase 1、2共に直線的に増加し、Case 1がCase 2より高い値を示した。これに対して、積算溶出量を接触時間(初期飽和時間+通水時間)に対してプロットした場合は、Case 1と2に違いは見られなかった(図(3)-11右)。



図(3)-11 カラム試験結果（ヒ素）

4. 3. 1. 2. フッ素

次に、ふっ素の溶出濃度と積算溶出量の結果を、図(3)-12に示す。L/Sに対する溶出濃度の変化は、Case 1、2共に、通水開始後上昇してL/S 15付近で最大値となり、その後徐々に低下するという同じ挙動を示した。これに対応して、L/Sに対する積算溶出量は、徐々に増加する傾向を示し、また、Case 1とCase 2(高流速)に違いは見られなかった。横軸を接触時間にした場合の積算溶出量のグラフは、Case 1よりもCase 2(高流速)で高い値を示し、砒素の結果とは大きく異なる傾向が示された (図(3)-7右)。

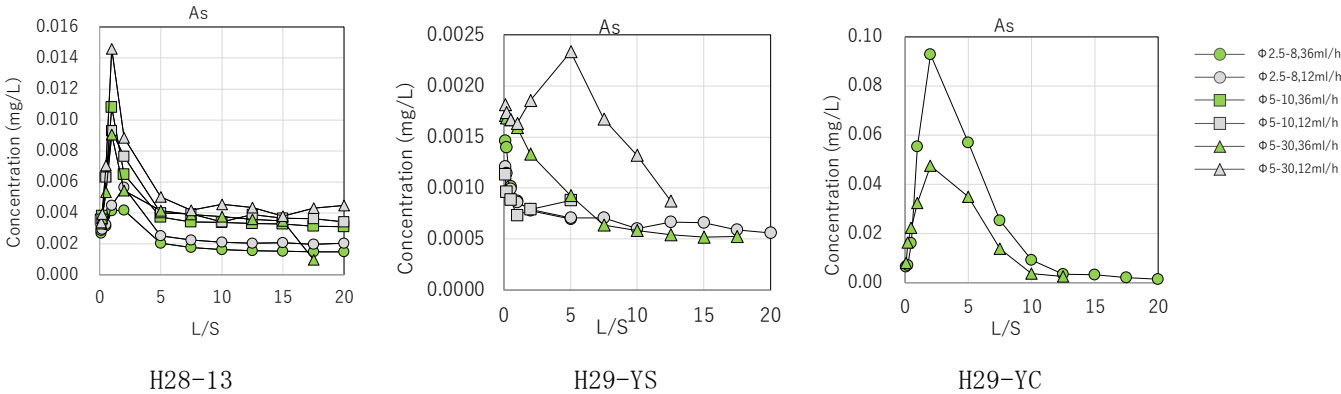


図(3)-12 カラム試験結果（フッ素）

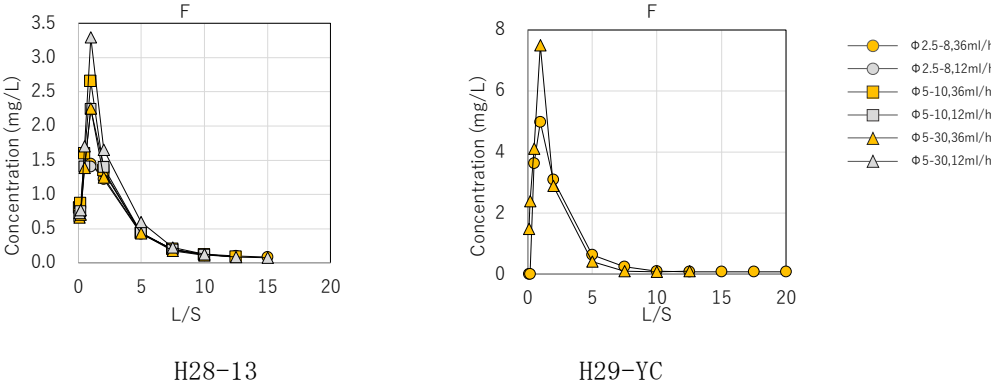
本研究の結果から、カラム試験の流速を変更した場合、標準法と比較してカラム試験破過曲線の形状が同じになるケースと異なるケースがあることが確認された。これは、重金属等の土壤中存在形態等によって異なる溶出機構や溶出現象の平衡・非平衡の状態等に依存すると考えられ、カラム試験結果を用いて汚染の由来や溶出機構を判定する際は、この点に留意する必要がある。

4. 3. 2. カラム試験期間短縮に向けた流速／カラムサイズ変更試験

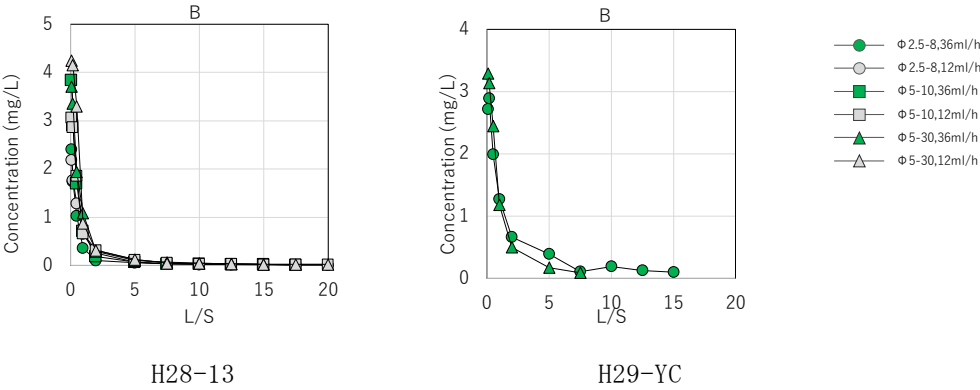
流速変更試験のヒ素の結果を図(3)-13に、フッ素の結果を図(3)-14、ホウ素の結果を図(3)-15に示す。破過曲線の形状は、H29-YSヒ素を除いて、カラムサイズ、流速によらず、それぞれの特徴を表していた。具体的には、H28-13、H29-YCのヒ素、フッ素はピーク型を示しており、ピークが確認されたL/Sも概ね一致をしていた。また、H28-13、H29-YCのホウ素は低下型を示しており、こちらも傾きも含めて概ね一致をしていた。一方、H29-YSのヒ素については破過曲線の形状自体は、直径5cm、高さ30cm、流速12 ml/hの試験条件以外は低下型を示したが、直径5cm、高さ30cm、流速12 ml/hの試験条件のみ、L/S 2付近で濃度が一旦上昇する結果となった。この理由は現段階では不明であるが、ヒ素濃度が定量下限値付近であることも影響している可能性がある。



図(3)-13 流速／カラムサイズ変更試験結果（ヒ素）



図(3)-14 流速／カラムサイズ変更試験結果（フッ素）



図(3)-15 流速／カラムサイズ変更試験結果（ホウ素）

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、土壤中の汚染物質を溶出挙動の把握手法の一つであるカラム試験を用いた溶出特性化試験を自然および人為由来汚染土に適用し、元素溶出特性の分類および溶出特性化・判定試験の開発を目的とした。

具体的には、(1) 汚染物質の由来や存在形態とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理を行うとともに、(2) 研究担当者がアップグレードリーダーを務めるISO/TS 21268-3で標準化されたカラム試験を20種類以上の自然・人為由来汚染土等に適用し、重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討を実施した。さらに、(3) 通常24日～72日の日数が必要なカラム試験期間の短縮を目的として、カラムサイズ、流速等を変更した試験を実施し、破過曲線の形状に与える流速・カラムサイズの影響を検討した。本研究で得られた科学的知見・意義を下記に示す。

(1) 汚染物質の由来や存在形態とカラム試験における溶出挙動に関する理論的背景の整理により、カラム試験の結果として得られる破過曲線の形状には汚染物質の由来や存在形態に起因する溶出メカニズムの違いが現れること数値実験により示し、実際のカラム試験結果を用いてこれを検証した。これらの知見は、従前のカラム試験で得られる情報（汚染土からの汚染物質最大溶出量や溶出時期、総溶出量等）に加えて、汚染物質の由来や存在形態の判定を行える可能性を示せたことは、カラム試験の活用観点からも科学的に大きな意義がある。

(2) カラム試験による重金属類の溶出挙動の把握と分類の検討においては、20種類以上の土壌（自然由来の海成堆積物、陸成堆積物、人為由来汚染土、模擬汚染土等）にカラム試験を適用することで、ヒ素（図(3)-8）、フッ素（図(3)-9）、ホウ素（図(3)-10）を中心とした様々な成分の破過曲線を得て溶出特性の分類を実施した。カラム試験は標準化がされた方法がなかったこと、また試験自体に時間がかかることから、既往研究では日本の土壌に対して、一律の試験法により多種多様な汚染土のデータが取得されることはなかった。

(2)の成果の1つ目の科学的意義は、標準化された試験方法で20種類以上土壌を対象に、様々な物質の破過曲線を取得したことである。これらのデータは汚染土中の重金属類の長期的な挙動予測における基礎的な知見となるだけでなく、将来的なデータベース構築に向けて重要な基盤情報となる。

2つ目の科学的意義は、カラム試験による重金属類の溶出挙動の把握と分類に関する知見の収集である。例えば、ヒ素に関しては、海成堆積物中の自然由来のヒ素の破過曲線の形状は、人為由来土や模擬汚染土、陸成堆積物の破過曲線と異なるピーク型を示すこと、固液間分配モデル、2成分溶出モデルでは説明できない可能性があることが確認された（海成堆積物中の自然由来のヒ素溶出メカニズムは、サブテーマ1やサブテーマ2で明らかにされたフランボイダルパイライトによる影響と示唆される。）。これらの結果は、海成堆積物中の自然由来のヒ素の判定にカラム試験が有効であることを示すものである。また、フッ素については自然由来土ではピーク型を示すことが示されるなど、従前にはない多くの知見が得られた。

(3) カラム試験期間短縮に向けた検討の結果、破過曲線の形状を把握する視点では、ISO TS21268-3の規格に対し、カラム直径を1/2、カラム高を1/3にしても、破過曲線の形状を十分に判断できる可能性が示唆された。このカラムサイズ・36 ml/hの流速では、L/S10までのデータ取得を約1日でき、従来の24日～72日の試験期間と比較して大幅に短縮できる可能性が示唆された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない（環境省の自然由来等基準不適合土壌の現場管理・活用の推進に関するワーキング等では、本研究成果等をベースに議論はなされたが正式な資料としては、研究途中の成果であったことも含め使用されていない）。

<行政が活用することが見込まれる成果>

自然由来汚染土の利活用を推進する上では、自然由来汚染土中の重金属類の地下水へのリスク評価が重要となる。このリスク評価においては、不飽和・飽和帯での物質移動評価だけでなく、自然由来汚染土からの重金属類の溶出特性（短期的に溶出するのか、長期的に溶出するのか等）が重要となる。

平成29年5月の土壌汚染対策法の改正においては、自然由来等土壌を利用した構造物施設において自然由来等による基準不適合の土壌の利用が一定の要件を満たす場合は可能となっている。自然由来等構造物利用施設の遮水構造の必要性を判断するクラス分類における個別サイト評価モデルでは、自然由来土等からの重金属類の溶出特性は、100年間、土壌溶出量と同等の濃度の重金属等が一律濃度で溶出し続けるという保守的な評価を実施している（環境省の自然由来等基準不適合土壌の現場管理・活用の推進に関するワーキング等では、本研究成果等をベースに議論はなされたが正式な資料としては、研究途中の成果であったことも含め使用されていない。）。

今後、自然由来等構造物利用施設の遮水構造の必要性を判断するクラス分類における個別サイト評価モデルの改訂検討時には、本研究で蓄積された自然由来等土壌からの重金属等の溶出特性データを背景として、さらにカラム試験方法が国際（ISO 21268-3）/国内標準化されることで、カラム試験を用いた現実的なリスク評価方法の検討が可能と考えられる。

また、同時期の土壌汚染対策法の改正において、自然由来等土壌の区域間移動等の制度が認められたことにより、基準不適合土壌が自然由来であるかどうかの判断は、今後その重要性を増すと考えられる。本研究で提示されたカラム試験で得られる破過曲線は、自然および人為由来の汚染判定における基礎的な科学的知見となると考えられる。

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）>

- 1) 井本由香利・保高徹生. 2017. 異なるカラム試験条件を利用した土壌からの無機物質等溶出機構の判別. 第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 425-430.
- 2) 井本由香利・保高徹生・張銘・染矢雅之・東野和雄. 2018. 自然由来鉛含有土壌からの元素溶出挙動の比較：カラム試験とバッチ試験. Kansai Geo-Symposium2018 論文集 258-261.

<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) 井本由香利・保高徹生・黒澤暁彦. 2017. カラム破過曲線に基づく土壌からの無機物質溶出機構の推定. 第52回地盤工学研究発表会（名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭）
- 2) 井本由香利・保高徹生. 2017. 異なるカラム試験条件を利用した土壌からの無機物質等溶出機構の判別. 第12回環境地盤工学シンポジウム（長崎大学、9/25-26/2017、口頭）

- 3) 井本由香利・保高徹生・張銘・染矢雅之・東野和雄. 2018. バッチ型試験に基づく自然由来鉛含有土壌からの元素溶出挙動における制御要因の検討. 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 (福島文化センター、10/30-11/1/2018、ポスター)
- 4) 井本由香利・保高徹生・張銘・染矢雅之・東野和雄. 2018. 自然由来鉛含有土壌からの元素溶出挙動の比較: カラム試験とバッチ試験. Kansai Geo-Symposium2018 (関西大学、11/2/2018、ポスター).
- 5) 保高徹生・張紅・井本由香利・勝見武. 2018. 地下水汚染リスクに基づく自然由来重金属等によるリスク評価法の構築. 第 52 回地盤工学研究発表会 (名古屋国際会議場、7/12-15/2017、口頭)

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 保高徹生、土壌汚染のリスクと管理、平成 29 年度 土壌汚染対策セミナー「土壌汚染に関するリスクコミュニケーション」 (主催: 日本環境協会、環境省、2017 年 12 月 1 日)
 - 2) 保高徹生、自然由来重金属等含有土の活用に向けた試験・評価法について、(公社) 土木学会 平成 29 年度 地盤工学セミナー 「建設工事における発生土の利用と自然由来の重金属等の問題」 (主催: 土木学会、2018 年 1 月 5 日、聴講者約 100 名) にて講演
 - 3) 保高徹生、地盤環境分野におけるレギュラトリーサイエンスと持続可能性に向けた取り組み、第 31 回環境工学連合講演会 (主催: 日本学術会議 土木工学・建築学委員会学際連携分科会、2018 年 5 月 22 日、聴講者約 150 名)
 - 4) 保高徹生、自然由来重金属等含有土の活用に向けた試験・評価法について、(公社) 土木学会 平成 30 年度 地盤工学セミナー 「『続』建設工事における発生土の利用と自然由来の重金属等の問題」 (主催: 土木学会、2019 年 1 月 9 日、聴講者約 80 名) にて講演
 - 5) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会 (主催: 環境省 2019 年 2 月 5 日、大阪、聴講者約 100 名) にて講演。
 - 6) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会 (主催: 環境省 2019 年 2 月 12 日、広島、聴講者約 40 名)
 - 7) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会 (主催: 環境省 2019 年 2 月 13 日、福岡、聴講者約 60 名)
 - 8) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会 (主催: 環境省 2019 年 2 月 18 日、東京、聴講者約 150 名)
 - 9) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会 (主催: 環境省 2019 年 2 月 21 日、名古屋、聴講者約 50 名)
 - 10) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会 (主催: 環境省 2019 年 2 月 26 日、仙台、聴講者約 50 名)
- 5)～10)については、直接本研究の内容ではないが、本研究の成果を踏まえた自然由来等土壌の溶出特性を踏まえたリスク管理について自治体向けに講演を実施し、質疑を個別に受けた。

(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) 中村 謙吾ら、上向流カラム通水試験の標準化に向けた重金属等の溶出挙動評価、地盤工学ジャーナル、2014、9(4)、pp.697-706.
- 2) Cappuyns et al., The application of pH stat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazard. Material*, 158, pp.185-195, 2008.
- 3) Wehrer et al., Effective rates of heavy metal release from alkaline wastes—Quantified by column outflow experiments and inverse simulations. *Journal of contaminant hydrology*, 101, pp.53-66, 2008.
- 4) Grathwohl et al., Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data. *Waste Management*, 29, pp.2681-2688, 2009.
- 5) 岸本他、土木学会第 55 回年次学術講演会、2000.
- 6) ISO/TS 21268-3, Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -- Part 3: Up-flow percolation test, 2017
- 7) Naka et al., Column percolation test for contaminated soils: Key factors for standardization, *Journal of Hazardous Materials*, 320, pp.326-340, 2016.
- 8) 井本由香利・保高徹生・黒澤暁彦、カラム破過曲線に基づく土壌からの無機物質溶出機構の推定、第 52 回地盤工学研究発表会、2017.
- 9) 金子栄廣、溶出試験方法の現状と展望、廃棄物学会誌、3、3、182-191、1992.

Ⅱ－４ 実現象再現試験による自然・人為由来汚染土の元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価

京都大学 大学院地球環境学堂 社会基盤親和技術論分野 勝見 武

京都大学 大学院地球環境学堂 社会基盤親和技術論分野 乾 徹（平成28年度～平成30年5月）

平成28～30年度累計予算額：19,981千円

（うち平成28年度：5,981千円、平成29年度：7,000千円、平成30年度：7,000千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

〔要旨〕

自然由来のヒ素を含有する海成砂質堆積物と山岳トンネル工事での掘削物ずりを破碎した礫質土相当の破碎岩石試料の2種類の自然由来汚染土を対象に、その長期的なヒ素の溶出挙動を実現象再現試験として位置づけられる散水型カラム浸透試験によって評価した。さらには、一般的な溶出特性化試験として位置づけられる上向流カラム通水試験も併せて実施し、相互の試験結果を比較することによって上向流カラム通水試験の溶出特性化試験としての適用性を検証した。海成砂質堆積物については、比表面積が比較的大きく溶出性も高いことから、供試体寸法や溶媒の保持時間などが試験結果に及ぼす影響は小さく、両試験においてほぼ同様のヒ素の溶出挙動が確認された。さらには、自然由来ヒ素に特徴的な鉄やアルミニウムの酸化物、水和生成物に吸着したヒ素の溶出が支配的であることが確認された。一方、破碎岩石試料においては、溶出性が低いことから溶媒の保持時間によってpH等の化学特性が大きく異なり、保持時間の増加に伴うpHの上昇がヒ素濃度の支配的要因であることが明らかになった。このことから、保持時間が比較的小さい上向流カラム通水試験での溶出量は過小評価となる可能性が示された。これらの知見は、自然由来の重金属を含有する土壌からの有害物質の溶出挙動および溶出濃度の推定手法の確立に寄与するものであり、自然由来等土壌による地下水汚染リスク評価結果の信頼性の向上、および大量の建設発生土の残土としての処分から環境負荷の少ない適正利用への転換といった環境政策にも貢献する。

〔キーワード〕

実現象再現試験、散水型カラム浸透試験、上向流カラム通水試験、海成堆積物、ヒ素

1. はじめに

トンネル等の大規模地下空間掘削工事からは、数百～数千万 m^3 規模の大量の掘削土砂・岩石が発生する。大規模掘削工事の実施にあたっては、大量の掘削物の有効利用先を確保した上で、短期間に搬出し、利用先へ円滑に輸送することが重要となる。しかし、我が国には地質由来のヒ素や鉛といった有害物質が含有されている地層、例えば山岳部の熱水変質作用を受けた地質、海成泥岩などの海成堆積層などが広範囲に分布している¹⁾。事前調査で土壌汚染対策法指定基準等を超過する可能性のある地層を掘削する場合、掘削物を一旦仮置きし、一定の頻度毎に溶出試験等を行い、環境安全性の基準を満たすか否かを判定することになる。これに伴い、仮置場の確保、仮置場への輸送、溶出試験の実施・結果の判定といった工程が追加的に必要となるが、近年は環境安全性を含めた品質やトレーサビリティを担保した上で、資材として港湾埋立材料や盛土材料として有効利用する取り組みが報告されている²⁾。このような現状を受けて2016年12月に示された「今後の土壌汚染対策の在り方について（第一次答申案）」では、自然由来の重金属等を含む基準不適合土壌は特定有害物質の濃度が低く、特定の地層内に分布していると考えられることを踏まえ、地質的に同質である範囲の担保や長期にわたる管理が可能であれば、盛土構造物等としての有効利用を可能とする方向性が示され、2017年5月の土壌汚染対策法の改正に反映されている³⁾。この法改正は、我が国の環境規制において緩和の方向に舵を切った稀な事例であるといえる。

自然由来重金属等を含有する地盤材料の構造物としての有効活用にあたっては、地下水汚染リスク

の管理の観点から構造物からの有害物質の長期的な溶出挙動を事前に評価することが求められる。公定法である環告46号試験は一定の条件下でのバッチ試験による判定試験であり、この結果に基づいて利用条件下での重金属等の溶出濃度やその時間的変化を推定することは困難である。一方、カラム浸透試験はカラム内に試料を充填し、通水を行う手法で実施され、バッチ試験と異なり通水量－溶出濃度のプロファイルの取得が可能である。よって、対象化学物質の溶出速度や最大濃度、累積溶出量などの情報が得られることから、カラム浸透試験を用いた溶出試験方法の基準化に向け、上向流カラム通水試験法が提案されている⁴⁾。ただし、上向流カラム通水試験も一定条件下での試験であり、供試体寸法、試料状態（乾燥等）、通水溶媒とその流量等といった要因がカラム浸透試験の結果に及ぼす影響については留意が必要である⁵⁾。特に、試験体の寸法、水理特性、および環境条件によって、pHや酸化還元電位が異なり、結果として有害物質の動態や溶出挙動に大きな影響を及ぼす。例えば、物質間の電子の授受として説明される酸化還元反応に着目すると、地質由来で掘削土に含まれることの多いヒ素については、酸化的な環境は硫化鉱物に含まれているヒ素の溶出量が増加する一方で、水酸化鉄鉱物に内圈表面錯体を形成して吸着されているヒ素は、還元的な環境に移行すると水酸化鉄が還元分解されて、吸着されていたヒ素が溶出する。これらのことから、自然汚染土の元素の溶出挙動や長期安定性を検証するにあたっては、対象材料中の有害物質の存在形態や化学組成に着目し、降雨浸透量、温度など環境条件と関連するpHや酸化還元電位が有害物質の溶出挙動に及ぼす機構を、溶出特性化試験において再現されていることが本質的に重要となる。しかしながら、実現象再現試験のような実際の溶出挙動と比較しつつ、上向流カラム通水試験等の一般的な溶出特性化試験の適用性を評価した事例はほとんどみられない。

2. 研究開発目的

このような現状を受け、本サブテーマでは、比較的低い濃度で地質由来のヒ素を含む海成砂質堆積物を対象に、利用条件下におけるヒ素等の溶出挙動や移動性を明らかにすることを目的として、長期間に渡り表層付近における降雨浸透による溶出挙動を大型の供試体を用いて評価する散水型カラム浸透試験を実施した。実際の利用条件を再現する上で考慮した項目としては、

- 1) 通常の室内試験より大きな供試体寸法を設定することにより、溶出挙動の物理的・化学的な観点からのスケール効果を評価する。
 - 2) 降雨浸透を模擬して、間欠的に溶媒を浸透させることにより、不飽和浸透条件下での溶出挙動を再現する。
- の2点である。

一方で、散水型カラム浸透試験は、試験規模や要する時間等を考慮すると常時実施できる試験ではなく、実際の自然由来汚染土の判定や溶出特性化においては、小型供試体を対象とした飽和浸透条件下での試験となる上向流カラムカラム通水試験やバッチ試験といった一般的な溶出特性化試験や判定試験が適用される。よって、これらの試験の結果と実現象再現試験として位置づけられる散水型カラム浸透試験結果を比較検証することは、通常のカラム浸透試験によって得られる溶出挙動の妥当性の判断や結果の解釈方法を提示する上で有用であるといえる。このことから、上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験におけるヒ素の溶出濃度やその支配的要因の整合性について比較検討した結果を報告する。さらには、海成砂質堆積物に加えて、山岳トンネル工事現場から採取された掘削ずり由来の礫質土に相当する粒度を有する岩石破碎試料を対象に同様の検証を行った結果と比較することにより、土質特性の相違が実現象再現試験の結果、および上向流カラム通水試験結果との整合性に及ぼす影響を検証した。

なお、本サブテーマの検討内容の当該研究課題における位置づけは以下のとおり整理することができる。

- 1) サブテーマ3においては、上向流カラム通水試験を中心とした溶出特性化試験で得られた溶出挙動を類型化することによって、人為由来汚染土と自然由来汚染土の判定を試みている。しかしながら、上向流カラム通水試験自体が自然由来汚染土の溶出挙動を再現しているかについては十分な

根拠が不足しており、本サブテーマの成果はその根拠を与えるものである。

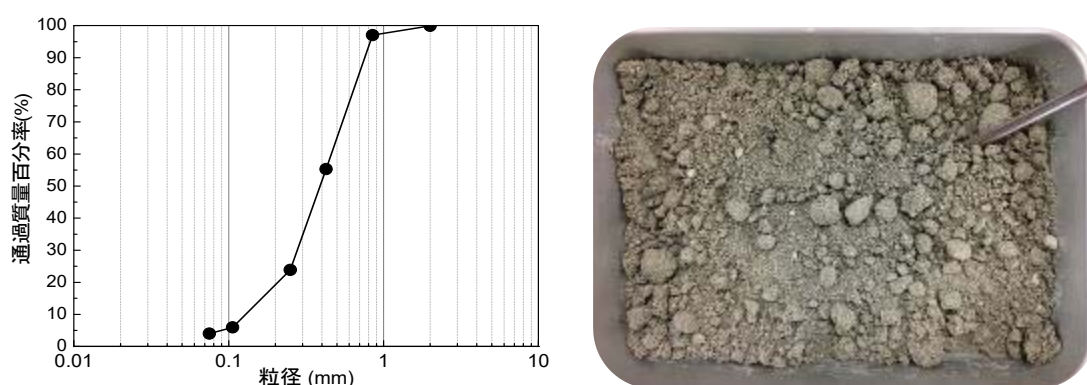
- 2) サブテーマ1、2においては、化学組成や化学形態の観点から自然由来汚染土と人為由来汚染土の判定を試みているが、自然由来汚染土に特徴的な重金属等の存在形態および溶出挙動を本サブテーマで得られた成果によって検証することが可能であり、自然由来汚染土の長期的な溶出挙動に関する学術的根拠を提供する。

3. 研究開発方法

(1) 海成堆積物を対象とした試験

1) 対象試料

ある沿岸域で深度約10 mの地点から採取したヒ素を含有する海成堆積物の2 mmふるい通過分を試料として実験を実施した。地表面から十分に深い深度から採取していること、および土地利用状況を考慮すると、含有されているヒ素は人為的原因によるものではなく、地質由来であると考えられる。試料の外観と粒径加積曲線を図(4)-1に示す。



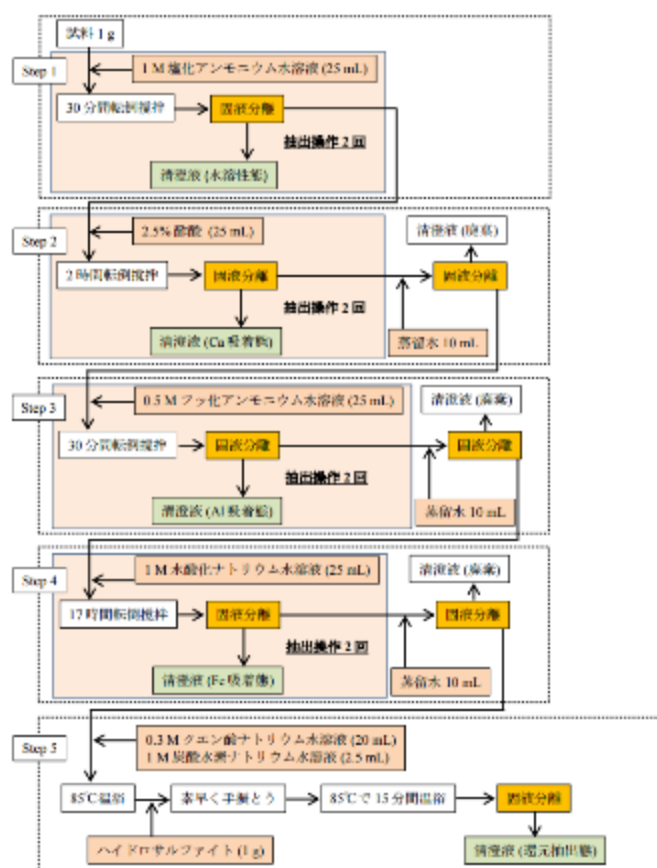
図(4)-1 試料の粒径加積曲線（左）と風乾状態の外観（右）

粒径加積曲線から判断されるJGS 0051に基づく土質区分は砂 [S]である。表(4)-1に試料の基本物性を示す。表(4)-1中の締固め試験の結果はJIS A 1210のA-a法による。また、ヒ素の全含有量はJIS K0470「土砂中の全ヒ素および全鉛の定量－エネルギー分散方式蛍光X線分析法」、ヒ素の溶出濃度、pH、電気伝導度は平成3年8月23日環境庁告示第46号の付表に記載の方法で作成した検液の値である。さらに、試料中のヒ素を対象に連続抽出試験を実施し、ヒ素の存在形態の把握を行った。各形態のヒ素の抽出には無機ヒ素と類似の化学形態を有する無機リン酸を対象とした逐次抽出法を適用し⁶⁾、以下に示す水溶性態、カルシウム (Ca) 吸着態、アルミニウム (Al) 吸着態、鉄 (Fe) 吸着態、還元抽出態、残留態の存在比率を測定した。各形態の分画方法の詳細は図(4)-2に示す。

- 水溶性・置換型ヒ素（以下、水溶性態）：一般環境中の水に対して容易に溶出しうる形態。
- カルシウム吸着型ヒ素 (Ca吸着態)：カルシウムの水和生成物等に吸着・結合していると考えられ、pHが低下することで溶出しうる形態。
- アルミニウム吸着型ヒ素 (Al吸着態)：アルミニウムの酸化物、水和生成物に吸着・結合していると考えられる形態。
- 鉄吸着型ヒ素 (Fe吸着態)：鉄酸化物、水和生成物に吸着・結合していると考えられる形態で、塩基性環境下においてヒ素が吸着している物質の固体表面が負の電荷を帯びることで溶出するリスクのある形態。
- 還元抽出態：還元環境から酸化環境への変化により溶出リスクがある抽出態。
- 残留態：安定した形態で上記の抽出操作により溶出しない形態

表(4)-1 海成堆積物試料の基本物性

土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	2.640
最大乾燥密度 ρ_{dmax} (g/cm ³)	1.75
pH	8.71
電気伝導率 (mS/m)	42.2
土質区分	
粒度分布	
砂 分	96.0%
シルト分	4.0%
主要化学成分	
SiO ₂ (wt%)	57.3
Al ₂ O ₃ (wt%)	24.4
Fe ₂ O ₃ (wt%)	9.8
K ₂ O (wt%)	4.4
CaO (wt%)	1.9
ヒ素全含有量 (mg/kg)	50
ヒ素溶出濃度 (mg/L)	0.003

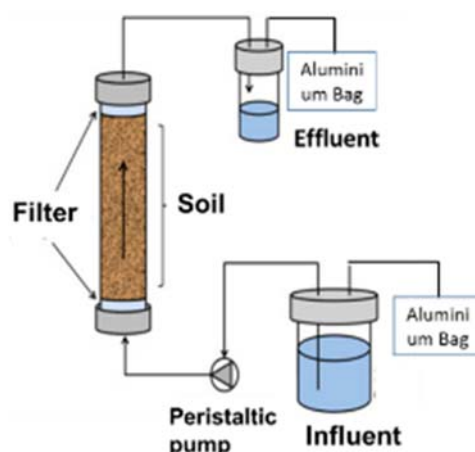


図(4)-2 無機リン酸分画法に基づくヒ素の連続抽出試験方法

2) 上向流カラム通水試験

本試験はISO/TS 21268-3「Soil Quality-Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials Part3: Up-flow percolation test」⁷⁾に準じて実施した。ただし、当該基準では累積通水量液固比で10に達した時点で試験を終了しているが、その後も試験を継続した。直径5 cm、高さ30 cmの亚克力製カラムを使用し、自然含水比状態の試料を15層に分け、各層につき125 gのランマーを落下高さ20 cmから3回ずつ突固めることによりカラム内に充填した。試験装置の概念図を図(4)-3、試験条件を表(4)-2にそれぞれ示す。カラムの

下端と上端には有孔アクリル板と濾紙を設置し試料充填の後、供試体を飽和させるため送液ポンプを用いて純水を供試体内に通水した。純水がカラム上端まで達した後に一度ポンプを停止し供試体を2日間静置した。その後、通水速度を12 mL/hで通水を開始し採水タンクにて浸出液の採水を行った。採水は所定の分画ごとに行い、各種化学分析に供した。本実験では、外部からの空気の流入を極力防ぐ目的で、給水タンクに窒素ガス（純度99%）を封入したガスパックを、採水ボトルには真空のガスパックを併設している。採水した溶液は0.45 μm メンブランフィルタで濾過し、これを検液とした。再現性を確認するために同じ試料について $N = 2$ で試験を実施しているが、試験開始時期は異なる。



図(4)-3 上向流カラム通水試験装置

表(4)-2 上向流カラム通水試験の条件

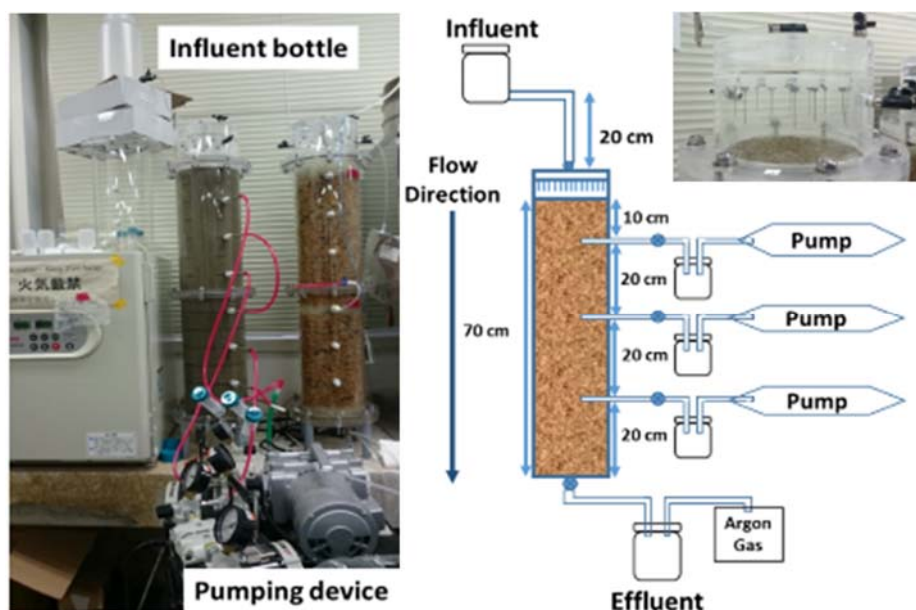
項目	単位	値
最大粒径	mm	2.0
試料状態	-	自然含水比
初期含水比	%	23.3
供試体直径	cm	5
供試体高さ	cm	30
乾燥密度	Mg/m ³	1.32
間隙比	-	1.0
通水溶媒	-	蒸留水
通水量	mL/h	12

3) 散水型カラム浸透試験

実現場での降雨浸透に近い条件下での溶出挙動を把握する目的で、散水型カラム浸透試験を実施した。直径15 cm、高さ70 cmのアクリル製カラムを使用し、締固め度が85%となるようにカラム内に試料を充填した。表(4)-3に実験条件、図(4)-4に試験の実施状況と装置図を示す。試料充填後、図(4)-4に示す13本のニードルを設置した降雨浸透装置を介して20 cmの水頭差で一日あたり液固比 $L/S = 0.05$ に相当する920 mL（降雨ベースで52 mm/day）の純水を浸透させた。供試体には10 cm、30 cm、50 cm深さにポーラスカップを先端に取り付けた採水管を貫入させ、サクシオンポンプを用いて採水を行い、カラム底部（70 cm）からの排水も2日毎（液固比ベースの流量で $L/S=0.1$ 毎）採水を行った。その後、各浸出液の採水量、pH、EC、Eh測定及び各種イオンの化学分析を行った。実験中は、平均的に4000 mLの水がカラム内に浸透しており、平均的な保持時間は、4.5日程度であると推測される。

表(4)-3 散水型カラム浸透試験の条件

項目	単位	値
最大粒径	mm	2.0
初期飽和度	%	60
供試体直径	cm	15
供試体高さ	cm	70
乾燥質量	g	18385
乾燥密度	Mg/m ³	1.49
間隙比	-	0.78
通水溶媒		純水
通水量	mL/day	919



図(4)-4 散水型カラム浸透試験装置と降雨浸透装置

(2) 岩石破碎試料を対象とした試験

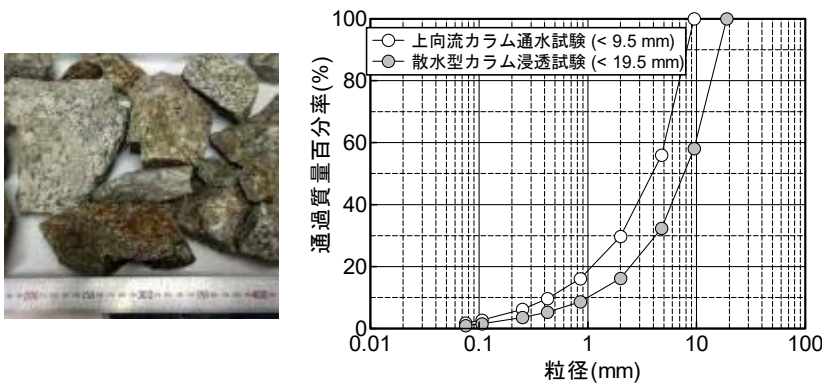
1) 対象試料

試料として山岳トンネルの掘削現場から採取して、外気に触れないように湿潤密閉状態で保管したヒ素を含む石英閃緑岩を礫相当の粒径に破碎した試料を用いた。JIS K 0470に従って蛍光X線分析によって定量したヒ素全含有量は15 mg/kgであり、自然的原因で岩石に含まれるヒ素の標準的な含有量であった。粒径2 mm以下に破碎した試料を対象に平成3年8月23日環境庁告示第46号付表に記載の試験方法に準じて実施したバッチ試験による溶出濃度は0.01 mg/Lであった。掘削後に採取した状態では粒径75 mmを超えるものが多く、上向流カラム通水試験、および散水型カラム浸透試験に供試するに際しては大粒径のものはハンマーで粗破碎し、前者は最大粒径9.5 mm、後者は最大粒径19.5 mmとした。試料の基本特性を表(4)-4、破碎前の試料の外観と破碎後の粒径加積曲線を図(4)-5にそれぞれ示す。

表(4)-4 試料の基本物性

ヒ素含有量 (mg/kg)	15
ヒ素溶出濃度 (mg/L)	0.01*
化学組成 (質量%)	SiO ₂ : 42.0 Fe ₂ O ₃ : 24.4 Al ₂ O ₃ : 12.2 CaO: 14.8 K ₂ O: 2.8 TiO ₃ : 2.7 Others: 1.1
粒子密度 (Mg/m ³)	2.750
含水比 (%)	1.0 (自然含水比)

*環境庁告示第46号付表に記載の試験方法による



図(4)-5 試料の外観 (左) と粒径加積曲線 (右)

2) 上向流カラム通水試験および散水型カラム浸透試験

岩石破碎試料を対象とした上向流カラム通水試験および散水型カラム浸透試験は基本的には海成堆積物試料を対象とした試験と同様の方法で実施した。しかしながら、試料の充填密度や高さ、浸透流量等は海成堆積物試料とは異なる条件で試験を実施したことから、礫試料を対象とした両試験の実験条件を表(4)-5に整理する。

表(4)-5 岩石破碎試料を対象とした試験の条件

項目	単位	上向流カラム通水試験	散水型カラム浸透試験
試料の最大粒径	mm	9.5	19.5
乾燥密度	Mg/m ³	1.59	1.61
試料高さ	mm	300	900
試料直径	mm	50	150
流量	-	15 cm/day (ダルシー流速)	600 mL/day
水の推定保持時間	hour	20	78

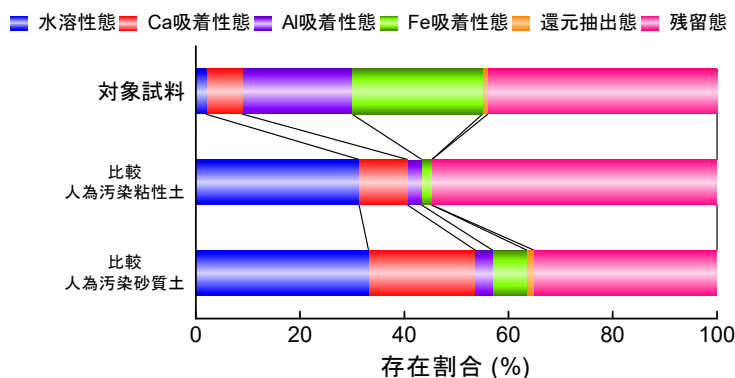
4. 結果及び考察

(1) 海成堆積物試料

1) ヒ素の存在形態

図(4)-6に無機リン酸分画法に基づく海成堆積物を対象とした各形態のヒ素の抽出量を示す。なお、

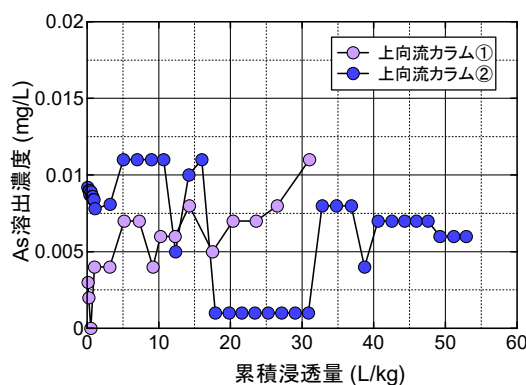
比較として著者らが実施した人為由来汚染のヒ素汚染土を対象とした抽出試験結果⁸⁾を示す。一般的に溶出の可能性が低い残留態を除くと、Al吸着態、Fe吸着態が優勢な存在形態であることがわかる。また、人為汚染土においては、これらは劣勢な存在形態である一方で、置換型ヒ素、カルシウム吸着型ヒ素といった易溶出性のものの比率が高くなっている。よって、Al吸着態、Fe吸着態といった形態のヒ素が本研究で使用した海成堆積物試料の特徴的な自然由来ヒ素の存在形態であるといえる。



図(4)-6 海成堆積物中のヒ素の存在形態と人為汚染土⁸⁾との比較

2) ヒ素の溶出挙動

図(4)-7に上向流カラム通水試験における液固比で表記した累積浸透量とヒ素溶出濃度の関係を示す。溶出濃度の範囲は概ね0.01 mg/L以下で両者に大きな相違はないが、流量に伴う溶出濃度の変化の傾向は異なる。カラム①は初期に低い濃度で溶出し、その後上昇しているが、カラム②は比較的早い段階で溶出濃度が高くなった後、変動する挙動を示した。ヒ素は陰イオンとして検液中に存在するため、鉄やアルミニウムの酸化物及び水酸化物と脱着を繰り返すことが多い。今回の実験でもカラム②の液固比17~31では低い濃度での溶出が継続しており、鉄などと共沈している可能性、ならびに試料は密閉状態で保管をしていたものの、試験開始時期によって溶出挙動に影響が生じた可能性が要因として考えられる。

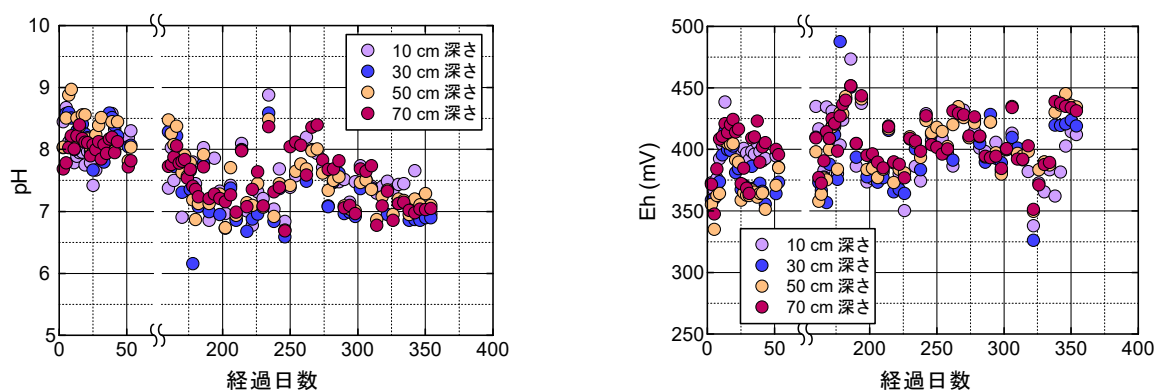


図(4)-7 上向流カラム通水試験におけるAs溶出濃度の推移

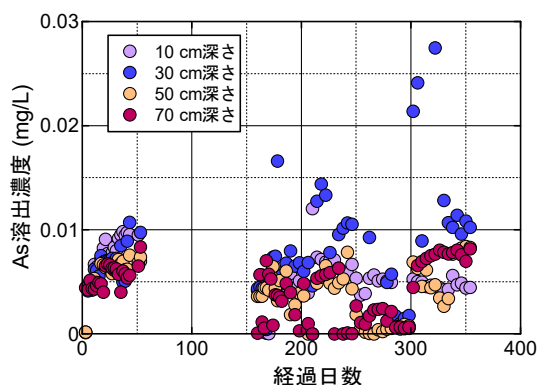
図(4)-8に散水型カラム浸透試験における深度毎のpHとEhの経時変化を示す。プロットがない区間は散水を一時停止していた期間に相当する。pHについては、6.5~9.0の範囲を推移しているが、徐々に低下している傾向が見られる。一方で、深度のpHの分布については30 cm深さにおいてやや低い傾向がみられるものの明確な傾向は確認できない。一方、Ehについては、350~400 mV程度で推移しており、試験期間中を通して概ね一定の値を示している。この理由としては、採水のために空気吸引をしていることからEhの測定値に影響が生じたこと、および継続的な降雨浸透を模擬した状態では、供試体内部の酸化還元状態に大きな変化が生じなかったことの2点が考えられる。

図(4)-9に散水型カラム浸透試験における深度毎のヒ素溶出濃度の経時変化を示す。ヒ素の溶出挙動はナトリウムやカルシウム等の初期に高濃度で溶出するイオンと明確に異なる傾向を示し、試験開

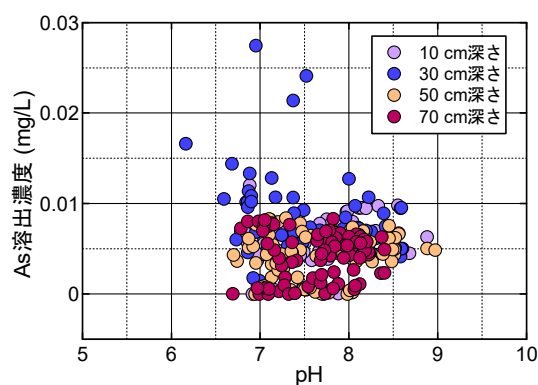
始直後の高い濃度での溶出は見られず、溶出濃度がほぼ一定である。深度方向の濃度の傾向をみると、溶出日数経過とともに採水位置ごとの濃度差が大きくなる傾向にある。濃度と深度には明確な関係性はみられないものの、10 cmおよび30 cm深さでの溶出濃度が相対的に高くなり、50 cmおよび70 cm深さにおいて濃度が低くなる傾向がある。供試体内の含水状況を目視で観察する限りでは深さ40 cm以深で水分含有量が高くなっており、飽和度の違いによって浅い部分での溶出濃度が高くなった可能性がある。また、50 cm以深では鉄やアルミニウムイオンと共沈して、溶出濃度が低下した可能性が指摘できる。図(4)-10にヒ素溶出濃度とpHの関係を採水深さ毎に示す。上述したように、30 cm深さでの溶出濃度が高くなっており、特に中性付近で高い値を示している。50 cm深さ、および70 cm深さではpHは中性から弱アルカリを示している一方で、ヒ素溶出濃度は0.01 mg/Lを超過することはなかった。このことから、pHのみがヒ素溶出の支配的要因ではなく、不飽和領域においてはヒ素濃度が高くなる傾向が確認された。



図(4)-8 散水型カラム浸透試験におけるpH（左）およびEh（右）の経時変化



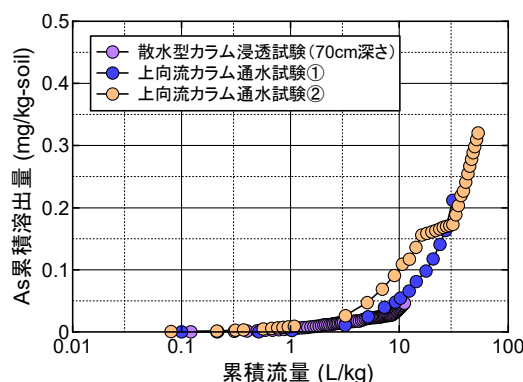
図(4)-9 散水型カラム浸透試験におけるAs溶出濃度



図(4)-10 As溶出濃度とpHの関係図

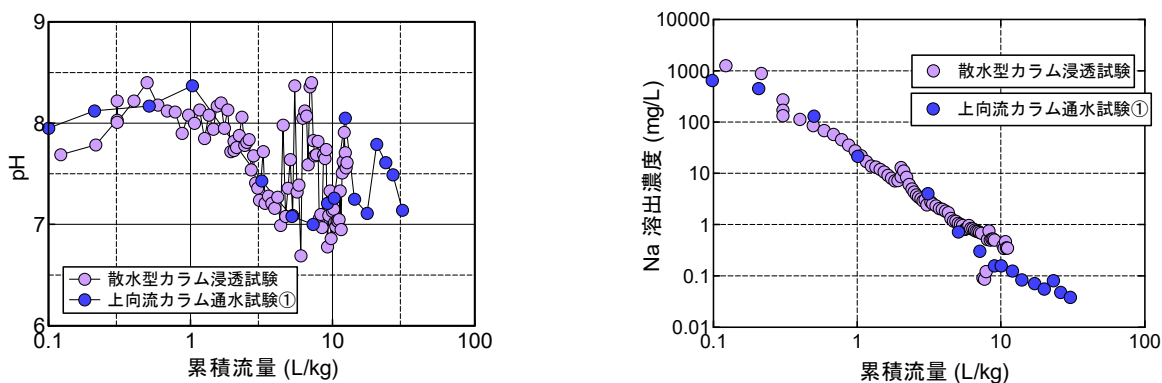
3) 上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験の比較

上向流カラム通水試験（N = 2で実施、①、②）および散水型カラム浸透試験の最下部（70 cm深さ）からの単位質量あたりの試料からのヒ素累積溶出量と累積流量の関係を図(4)-11に示す。いずれの試験においても多少の相違はあるものの、ほぼ同様の累積流量－累積溶出量の関係が確認される。これは、供試体のサイズや形状は両試験で異なるものの、液固比ベースの流量に対してはほぼ同様に溶出挙動を示しており、供試体のサイズや形状、および飽和度自体はヒ素の溶出挙動に大きな影響を及ぼしていないことを示唆している。



図(4)-11 各試験における累積流量－As累積溶出量の関係

同様に、両試験におけるpHおよび当該試料からの溶出濃度が高い元素であるナトリウムの溶出濃度と累積流量を比較したものを図(4)-12に示す。散水型カラム浸透試験については図(4)-11のヒ素と同様に、供試体底部（70 cm深さ）からの流出水を対象とした分析結果を示している。散水型カラム浸透試験においては、pHは7～8の間を周期的に変動している一方で徐々に低下傾向にある。一方、上向流カラム通水試験においてはpHが7～8の間を変動しながら推移している点は散水型カラム浸透試験と一致するものである。また、Ehについては結果を示していないが、両試験においてほぼ同様の値を推移している。一方、ナトリウム溶出濃度も両試験でほぼ一致する傾向を示している。累積流量を液固比で示していることから、当該グラフにおいて溶出濃度の推移が一致することは、単位質量あたりの試料からのナトリウム溶出量がほぼ一致することを示している。しかしながら、累積流量が $L/S = 5$ を超えた以降は、散水型カラム浸透試験の方がやや高い溶出濃度を示した。同じ傾向は電気伝導度の測定結果においても確認されており、供試体寸法が大きいことによって通水溶媒の供試体内の保持時間が長くなったことにより、溶出濃度がやや高くなったと考えられる。



図(4)-12 上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験におけるpH（左）、Na溶出濃度（右）の比較

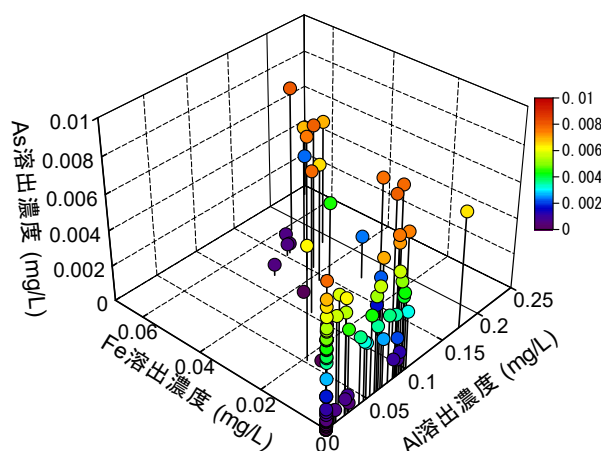
これらの結果より、上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験で得られた間隙水の化学特性は類似性があると判断できる。ただし、ヒ素の溶出挙動に着目すると、不飽和帯である30 cm深さにおいては溶出濃度が高くなる傾向があるが、上向流カラム通水試験ではこの傾向は再現できず、比較的両者がよく整合した要因としては散水型カラム浸透試験において飽和帯が形成されていることが一因であるといえる。よって、散水量を低下させる等によって飽和度が低下した場合の両試験の溶出挙動の整合性についても今後は検証する予定である。

4) As・Al・Fe溶出濃度の関係

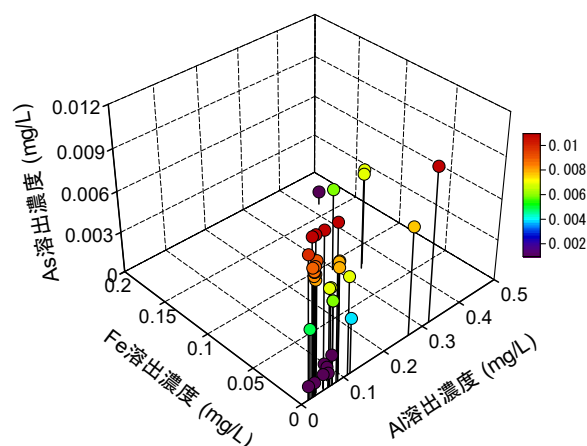
散水型カラム浸透試験におけるヒ素、アルミニウム、および鉄溶出濃度の関係を図(4)-13に示す。なお、データを取得できている160日経過後以降の、飽和度が高いと判断される50 cm深さ、70 cm深さでの測定結果をプロットしている。ヒ素溶出は鉄やアルミニウムイオンの挙動に影響を受け、図(4)-6に

示すように本試料においても鉄・アルミニウム吸着態のヒ素が相当量存在する。図(4)-13から、一部を除いては鉄、アルミニウム双方の溶出濃度に相関が高いこと、ならびにヒ素の溶出濃度が高い場合には鉄、アルミニウム双方の溶出濃度が高くなっていることがわかる。一方でアルミニウムと鉄の溶出濃度双方が低い場合、特に鉄溶出濃度が低い場合において、ヒ素溶出濃度が低くなる傾向が確認される。このことは前述したように散水型カラム浸透試験における飽和度が高い領域においては、アルミニウムや鉄イオンとヒ素との共沈が生じている可能性を支持する結果であると考えられる。

一方で、上向流カラム通水試験におけるヒ素、アルミニウム、および鉄溶出濃度の関係を図(4)-14に示す。散水型カラム浸透試験と比較して、ヒ素、アルミニウム、および鉄溶出濃度の間に明確な相関がみられず、ヒ素濃度が低い場合には、アルミニウム、および鉄溶出濃度も低い傾向が確認されるのみである。一方で、アルミニウム、および鉄溶出濃度自体は散水型カラム浸透試験と同程度の濃度範囲で推移していることから、間隙水の化学組成自体は両試験でほぼ同様であることは確認された。これは、海成堆積物は比表面積が比較的大きく、易溶出性の元素が比較的多く含まれていることを反映していると推察される。



図(4)-13 散水型カラム浸透試験におけるAs-Al-Fe溶出濃度の関係 (50 cmおよび70 cm深さ)



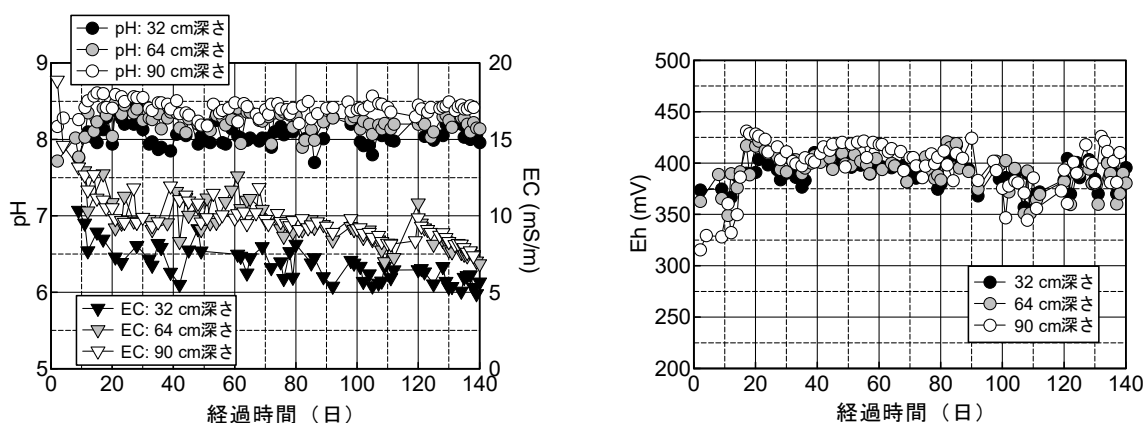
図(4)-14 上向流カラム通水試験におけるAs-Al-Fe溶出濃度の関係

(2) 岩石破碎試料の溶出挙動

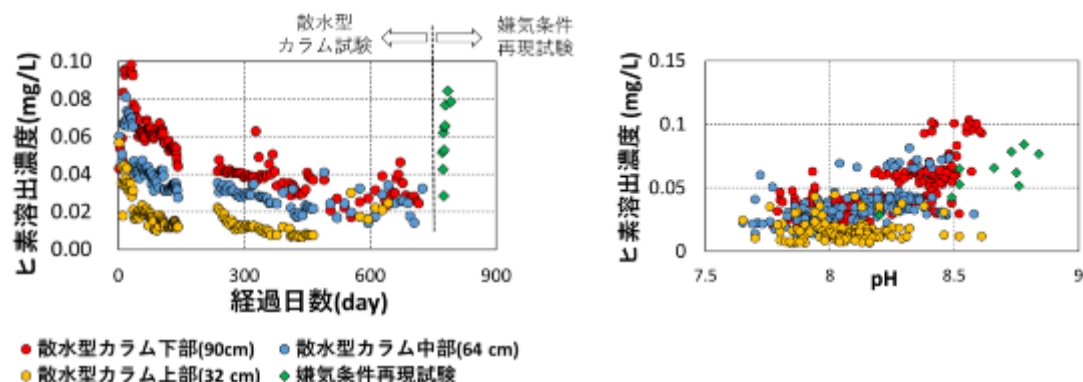
図(4)-15に深度毎の間隙水、排水中のpH、ECの時間変化(実験開始から140日経過後まで)を示す。pHはいずれの採水位置でも7.5~8.5の間を変動しながら推移しているが、本岩石試料はアルカリ性であることから、深度方向にpHが高くなる傾向が確認できる。しかしながら、バッチ試験のように2 mm以下の粒径に破碎していないことから、pHの値自体はバッチ試験と比較して低い値となっている。ECは試験初期に最も高い値を示し、20日経過時点まで急激に減少したのちに、漸減する傾向を示している。この傾向から、岩石試料表面の溶出しやすい成分が溶脱した後、岩石試料内部から拡散的に溶出が進行する一般的な溶出挙動が生じていることがわかる。深度による影響をみると、上部(32 cm深さ)から中部

(64 cm深さ)にかけては明らかな上昇がみられるが、中部と下部(90 cm深さ)ではほぼ同程度の値を示した。このことは、浸透水中の総イオン濃度が浸透中に上昇することによって岩石からの拡散的な溶出が抑制され、64 cm以深では主要なイオンの溶出は平衡状態に近くなっていると推測できる。Ehは試験開始から10日目以降は400 mV程度を推移した。深さによるEhの顕著な変化は確認されなかったものの、90 cm深さにおいてやや高い傾向が見られた。これは、試料底部の排水部から空気が侵入した影響によると考えられる。

図(4)-16にヒ素溶出濃度の経時変化、およびpHとの関係を示す。ただし、図中の緑色プロットは降雨浸透を模擬した状態ではなく、脱気によって溶存酸素濃度を低下させた溶媒を滞留させた際の底部排水中のヒ素濃度を示している。実験開始後10日までは深さによらず一定の値を示したが、10日後付近から、浸透深さにほぼ比例してヒ素濃度は高くなっている。これは、64 cm以深では上昇がみられなかったECとは異なる傾向である。実験開始直後は、ECの経時変化から明らかなように、他のイオンが高濃度で溶出していることから共沈等によって溶出が抑制されたと考えられるが、鉄やアルミニウム酸化物・水酸化物に吸着したヒ素がpHの上昇に伴い溶出したと考えられる。低い溶存酸素濃度の溶媒を滞留させた際にEh自体は大きく変化しないものの、時間経過に伴うpHの上昇に伴いヒ素溶出濃度が上昇している点からも、この推察は妥当であると考えられる。



図(4)-15 散水型カラム浸透試験における間隙水の水質変化(左:pHおよびEC、右:Eh)



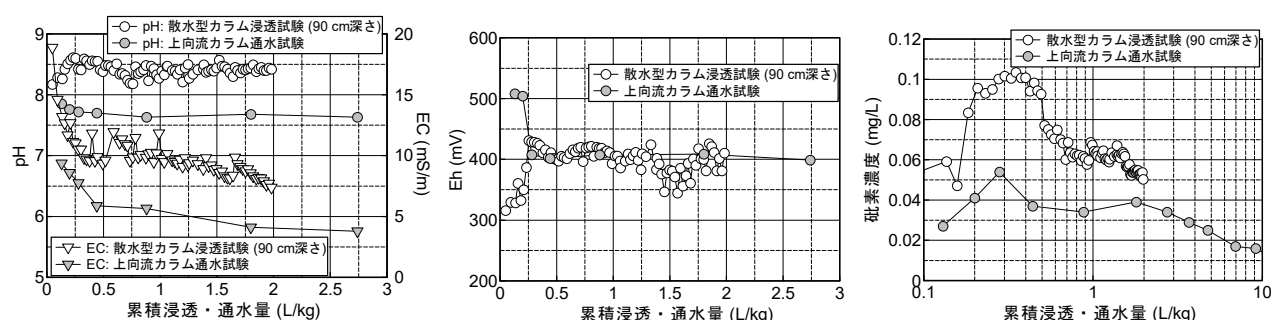
図(4)-16 散水型カラム浸透試験におけるヒ素濃度の経時変化(左)とpHとの関係(右)

図(4)-17に、散水型カラム浸透試験と上向流カラム通水試験で得られたpH、EC、Eh、ヒ素濃度と液固比で示した累積浸透・通水量の関係を示す。なお、散水型カラム浸透試験については、底部の排水に対する結果を用いており、累積排水量をカラム内の試料の乾燥質量で除したものを横軸に取っている。

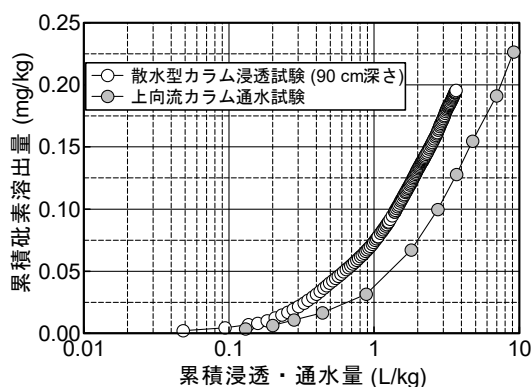
pH、ECともに散水型カラム浸透試験の結果の方が高い値を示し、特にpHは0.7程度高い状態が続いている。また、ECは試験初期から減少傾向を示し、累積液固比0.5程度から減少が緩やかになるという傾向は両試験間で類似しているが、その値は散水型カラム試験の方が2倍程度高い状態が続いている。浸透長自体は散水型カラム浸透試験の方が3倍大きい、上向流カラム通水試験においては最大粒径が小

さく比表面積の大きい試料を用いていることから、ECは単純に浸透長には比例しない結果となった。Ehは試験初期には異なる挙動を示すが、累積液固比0.25以降はほぼ同一の挙動、値で推移している。

これらのことから、間隙水のpHは浸透・通水した水が供試体内に保持される時間と供試体高さの双方に依存すると考えられる。表(4)-5に示すように水の保持時間は散水型カラム浸透試験の方が約4倍程度長い、供試体高さが3倍であることを考慮しても平均的な浸透流速は散水型カラム浸透試験が小さいといえる。一方で、上向流カラム通水試験に用いた試料は比表面積が大きい、今回の試験結果においては試験結果への顕著な影響が確認されなかった。また、供試体寸法や浸透状況によるEhへの影響も本研究においては確認されなかった。ヒ素溶出濃度の傾向をみると、累積浸透・通水量が液固比で0.3～0.5に達した時点で最大濃度を示す傾向は両試験において整合するものであった。一方、濃度自体は前述したpHの影響によると考えられる大きな差異がみられ、間隙水のpHが高い値となった散水型カラム浸透試験において60～100%程度高い濃度が確認された。その結果、図(4)-18に示すように単位質量の試料からのヒ素累積溶出量は散水型カラム通水試験の方が2倍程度高い値で推移している。



図(4)-17 上向流カラム通水試験結果との比較 (左: pHおよびEC、中: Eh、右: ヒ素濃度)



図(4)-18 各試験における累積流量—As累積溶出量の関係

(3) 溶出特性化試験の適用性の考察

本研究で実施した散水型カラム浸透試験、および上向流カラム通水試験の試験条件を比較すると、溶媒の浸透状況、試料の粒径、供試体寸法が異なり、試験結果に様々な影響を与えていると予想される。また、海成堆積物と岩石破碎試料においては、ヒ素溶出濃度やその支配的要因であるpH、鉄やアルミニウムの動態には異なる傾向が確認されたことから、実際の溶出挙動の評価には散水型カラム浸透試験のような実現象再現試験の実施が望ましい。しかしながら、実際には少量の試料を用いて短期間で実施可能な要素試験として位置づけられる上向流カラム通水試験を用いて、環境影響評価を行うことが一般的であると考えられ、上向流カラム通水試験の結果と実現象再現試験の結果の関連性を整理するとともに、土質特性による関連性の相違を類型化することは意義があるといえる。本サブテーマにおいては、砂質土相当の粒度を有する海成堆積物と礫質土相当の粒度を有する岩石破碎試料の2種類の試料についてのみ検証を行っているが、これらの2種類の試料についての散水型カラム浸透試験、上向流カラム通水試験の溶出挙動を表(4)-6に整理する。

表(4)-6 海成堆積物試料と岩石破碎試料の両試験における溶出挙動と支配的要因の比較

試料	海成堆積物	岩石破碎試料
pH、主要な溶存イオンの溶出挙動	初期の高濃度流出を含めて上向流カラム通水試験で散水型カラム浸透試験の状況を再現可能	接触時間の影響により散水型カラム浸透試験でのpH、溶出濃度上昇。特に接触時間とpHの相関が顕著である。
Asの溶出量	上向流カラム試験と散水型カラム浸透試験で概ね一致	主要イオンと同様に散水型カラム浸透試験でpHの上昇に準じて高い濃度を検出
還元環境の移行	降雨浸透条件下では大きなEhの低下は生じない。 ただし、Fe、Alイオン濃度との連動が確認されており、Fe吸着態、Al吸着態のヒ素の溶出傾向を確認。	低DO水の滞留による還元性環境への移行は確認されない。 pHの上昇による溶出濃度の増加

海成堆積物試料においては、上向流カラム通水試験で得られたヒ素濃度やpH、Eh、その他の化学物質濃度は散水型カラム浸透試験を概ね整合するものであった。これは、海成堆積物の溶出性が高く、散水型カラム浸透試験においても間隙水の化学組成が深さ方向に大きく変動しておらず、供試体寸法や水の接触時間の影響が顕著にならなかったためであると考えられる。このことから上向流カラム通水試験による溶出挙動の評価結果は概ね妥当であると判断できる。しかしながら、溶出の機構そのものについては両試験において一致が確認されなかった。散水型カラム浸透試験においては、不飽和領域においては間隙水中のヒ素濃度が比較的高くなる一方、底部の飽和領域においてはヒ素濃度が低下する挙動が確認された。飽和領域においては、Fe濃度やAl濃度とヒ素濃度の相関が確認されたことから、FeやAl水酸化物と共沈した可能性も指摘されており、溶出機構の観点からの再現性については更なる検証が必要である。

一方、破碎岩石試料においては、液固比ベースで同じ通水量の時点では双方とも散水型カラム浸透試験の方が高い結果となった。溶出濃度は見かけ上は供試体高さに比例するものではあるが、主要な溶存イオンの濃度はECの測定結果から推測されるように比例的に上昇しておらず、pHの変化がヒ素の溶出を促進したと考えられる。このことから、比表面積が小さく溶出性が小さい礫質材料においては、溶媒と試料の接触時間が異なるという点で、上向流カラム通水試験の適用性に問題があると判断できる。よって、支配的要因であるpHの再現性を高める観点から、低液固比のシリアルバッチ試験によって平衡時のpHやヒ素溶出濃度を推定することが、溶出挙動の推定にあたっては合理的であるといえる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本サブテーマにおいては、海成砂質堆積物試料、および山間部で採取された掘削ずりを破碎した礫質土相当試料の2種類の試料を対象に上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験を実施し、その溶出特性を相互に比較検証した。

海成堆積物試料については、比表面積が比較的大きく溶出性が高いことから、接触時間の異なる上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験においてもpHや酸化還元電位再現性は比較的高く、液固比ベースの累積流量に対する単位質量試料からのヒ素溶出量も概ね一致する傾向はみられた。また、FeやAl濃度とAs濃度の相関が散水型カラム試験においては確認され、Fe吸着態、Al吸着態といった自然由来汚染土特有の存在形態のヒ素が溶出していることが確認された。一方、礫質土相当試料については、海成堆積物試料と比較して比表面積が小さく溶出性も低いことから、供試体寸法が大きく浸透水と試料の接触時間が長い散水型カラム浸透試験においてpHやEC、ヒ素溶出濃度が深度方向に比例的

に上昇する傾向が確認された。また、溶存酸素濃度が低い水を滞留させても酸化還元電位が大きく低下する傾向はみられず、接触時間がヒ素溶出濃度の支配的要因であることが明らかになった。

以上の知見から、海成堆積物試料については上向流カラム通水試験での溶出挙動や濃度が実際の溶出挙動を溶出濃度やその機構の観点から概ね再現しており、上向流カラム通水試験による評価結果は実際の溶出挙動を示唆するものであるといえる。一方、礫質土相当試料については、接触時間が溶出濃度の支配的要因であることが明らかになり、シリアルバッチ試験等の接触時間を十分に確保した試験によって溶出濃度を評価する可能性が示された。

自然由来汚染土は人為由来汚染土と比較して有害物質の存在形態が異なることが報告されており、現場条件下における溶出挙動についても未解明な部分が多い。汚染土の溶出挙動の評価手法においては様々な手法が用いられており、その目的に応じてバッチ溶出試験、カラム浸透試験、タンクリーチング試験といった室内における要素試験からライシメータ試験や屋外曝露試験といった屋外での大規模な試験（以下、実現現象再現試験）まで様々な試験が用いられる。実現現象再現試験においては、水や空気との接触条件が実現現象と近いことから、特にpHや酸化還元反応、間隙水中の共存物質といった化学条件が溶出挙動に及ぼす影響をより適切に評価するという利点があるが、試験の実施に時間と費用を要するため頻繁に実施することは現実的ではない。よって、室内で実施可能な試験と実現現象再現試験結果を比較し、相互の関連性を明らかにすることは、室内試験結果の適用性やその妥当性を明らかにする観点で重要であるが、従来の研究においてはこのような比較はほとんど実施されてこなかった。海成堆積物試料、岩石由来の粗粒試料といった異なる性状の自然由来汚染土を対象として、室内で比較的簡便に実施可能な上向流カラム通水試験結果と実現現象再現試験として位置づけられる散水型カラム浸透試験の結果の比較結果は、上向流カラム通水試験による評価の妥当性を裏付ける重要な知見であるといえる。また、自然由来汚染土中のヒ素の特徴的な存在形態に起因する溶出挙動が溶出試験において再現されていることも確認されており、溶出特性化試験を用いて自然由来汚染土の判定を行うことの根拠を提示している。本サブテーマの科学的意義はこれら2点に集約されるといえる。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

平成29年5月の土壌汚染対策法の改正においては、自然由来等土壌を利用した構造物施設において自然由来等による基準不適合の土壌の利用が一定の要件を満たす場合は可能となっている。この一定の要件のうち最も重要な事項として、構造物施設の建設により新たな地下水汚染を引き起こさないことが挙げられる。地下水汚染を引き起こさないことの判断は、不飽和層の層厚と対象となる有害物質の分配係数、溶出濃度、降雨浸透量等を考慮した評価ツール等によって、帯水層に地下水環境基準を超過する濃度で有害物質を含む浸透水が到達しないことを確認することが必要となる。詳細の評価方法については平成31年3月に示された汚染土壌の処理業に関するガイドライン（改訂第4版）に示されているが、このガイドライン検討において溶出濃度の決定方法に議論するにあたり、現時点では十分な根拠が得られないことから、平成3年8月23日環境庁告示第46号の付表に示される手法に基づく溶出濃度を適用される事例が多くなると予測される。一方で、実験室での特定の条件下での溶出濃度と実際の構造物中の保有水の有害物質濃度が調和的であるかについては疑問の残る部分が多い。本研究によって得られたカラム浸透試験での濃度が実環境下での濃度を示唆するという試験結果は、リスク評価の精度を向上させるという点で貢献しうるものであり、今後のガイドラインや評価ツールの改訂においても活用しうる成果であるといえる。

本サブテーマで得られた知見は、自然由来の重金属を含有する土壌からの有害物質の溶出挙動および溶出濃度の推定に貢献するものである。これらの成果は、自然由来等土壌による地下水汚染リスク

評価結果の信頼性の向上、および大量の建設発生土の残土としての処分から環境負荷の少ない適正利用への転換に貢献するものである。この観点から本サブテーマの成果は、「環境研究・環境技術開発の推進戦略（平成27年8月、中央環境審議会答申）」における重点課題のうち、「3Rを推進する技術・社会システムの構築」「廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術」「大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究」として環境政策に貢献するといえる。

国際的な枠組みへの貢献としては、自然由来等土壌の環境負荷の少ない利用の推進によるパリ協定への間接的な貢献、持続可能な開発目標（SDGs）の169のターゲットのうち、資源利用効率の向上とクリーン技術及び環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良（ターゲット9.4）、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利用の達成（ターゲット12.2）、廃棄物の発生防止、削減、再生利用及び再利用により、廃棄物の発生を大幅に削減（ターゲット12.5）等に直接的に貢献するものである。

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）>

- 1) Naka, A., Flores, G., Inui, T., Sakanakura, H., and Katsumi, T. (2019): Hydraulic performance and chemical compatibility of a powdered Na-bentonite geosynthetic clay liner permeated with mine drainage, *Soils and Foundations*, JGS, accepted for publication.
- 2) Inui, T., Hori, M., Takai, A. and Katsumi, T. (2018): Column percolation tests for evaluating the leaching behavior of marine sediment containing non-anthropogenic arsenic, *Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics*, L. Zhan et al. (eds.), Springer, 1, 469-477.
- 3) 乾徹・堀睦・勝見武・高井敦史（2018）：散水型カラム浸透試験による海成堆積物の長期溶出挙動の評価、第13回地盤改良シンポジウム論文集、305-308.
- 4) Katsumi, T., Inui, T., Yasutaka, T. and Takai, A. (2018): Towards sustainable soil management -Reuse of excavated soils with natural contamination, *Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics*, L. Zhan et al. (eds.), Springer, 1, 99-118.
- 5) 乾徹・Rasyid Pratama Indra・篠原智志・高井敦史・勝見 武（2017）：上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験による自然由来ヒ素を含む堆積物の溶出挙動の評価、第12回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、地盤工学会、419-424.
- 6) Inui, T., Shinohara, S., Takai, A. and Katsumi, T. (2017): Scaling effects on inorganic constituents leaching from excavated rocks with natural contamination, *Proceedings of the 2nd Symposium on Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics (CPEG2)*, Leeds, UK 2017, Paper ID 28.
- 7) 乾 徹・竹尾美幸・谷尻陽祐・高井敦史・勝見 武（2016）：カラム通水試験による粗粒土・岩石試料からの無機化学物質の溶出特性に及ぼす試料粒度の影響、*Kansai Geo-Symposium 2016—地下水地盤環境・防災・計測技術に関するシンポジウム—*論文集、地盤工学会関西支部・地下水地盤環境に関する研究協議会、pp.73-76.
- 8) Inui, T., Takeo, M., Takai, A., and Katsumi, T. (2016): Particle size effects of

contaminated gravel sand on the leaching of inorganic constituents in column percolation tests, The 6th Japan-Korea Geotechnical Workshop, Japanese Geotechnical Society Special Publication, Vol. 4, No. 7, pp.154-157 (doi: 10.3208/jgssp.v04.j14).

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) Katsumi, T., Inui, T., Yasutaka, T. and Takai, A. (2018): Towards sustainable soil management -Reuse of excavated soils with natural contamination, Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics, L. Zhan et al. (eds.), Springer, 1, 99-118.
- 2) Inui, T., Shinohara, S., Takai, A., and Katsumi, T. (2017): Column percolation tests for evaluating the leaching characteristics of excavated rocks with natural contamination, Geo-Environmental Engineering 2017 - 16th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, pp.113-118.
- 3) Hori, M., Yasutaka, T., Imoto, Y., Takai, A., Inui, T., and Katsumi, T. (2017): Arsenic leaching from marine sediments: effects of filter pore size and drying and wetting condition, Geo-Environmental Engineering 2017 - 16th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, pp.179-184.
- 4) 勝見武 (2017): 発生土の利用と自然由来物質－動向と課題－、地盤工学会誌、Vol. 65、 No. 11/12、 pp. 1-3、2017

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 乾徹・堀睦・勝見武・高井敦史 (2018): カラム浸透試験による自然由来ヒ素を含む海成堆積物の溶出挙動の評価、第53回地盤工学研究発表会（サンポートホール高松大ホール7/24-26、口頭）。
- 2) 橋本洋平・保高徹生・井本由香利・上島雅人・肴倉宏史・勝見武・乾徹・細見正明 (2018): 機器分析と溶出特性化試験を組合せた自然・人為由来汚染土の判定法の開発：ヒ素の化学形態の違い、第53回地盤工学研究発表会発表（サンポートホール高松大ホール7/24-26、口頭）
- 3) 乾徹・篠原智志・高井敦史・勝見武 (2017): 散水型カラム浸透試験による自然由来ヒ素を含む岩石の溶出挙動評価、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講演集、63-65.
- 4) 乾徹・Rasyid Pratama Indra・篠原智志・高井敦史・勝見 武 (2017): 上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験による砂質海成堆積物の溶出挙動の比較、第52回地盤工学研究発表会発表講演集、地盤工学会、1991-1992.
- 5) 堀睦・井本由香利・保高徹生・高井敦史・乾徹・勝見武 (2017): 試料の乾湿条件・フィルター孔径が海成堆積物の砒素溶出量に与える影響、第52回地盤工学研究発表会発表講演集、地盤工学会、1971-1972.

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 勝見武：発生土の利用と自然由来物質、セメント協会「セメント系固化材の利活用セミナー」（技術者向け講習会講師、聴講者約270名）、大阪、2019年2月20日
- 2) 勝見武：宅地における埋設廃棄物・汚染土壌への対応、地盤品質判定士協議会第4回地盤品質セミナー「宅地と地盤災害－地盤品質判定士に求められる専門的知見」（技術者向け講習会講師、聴講者約100名）、大阪、2019年1月24日

- 3) 勝見武：発生土の利用と自然由来物質－改正土対法の施行を控えて、おおさかATCグリーンエコプラザビジネス交流会 第173回水・土壌汚染研究部会 水・土壌汚染研究部会セミナー（第89回）（技術者向け講習会講師、聴講者約30名）、大阪、2019年1月15日
- 4) 勝見武：発生土の利用と自然由来物質、セメント協会「セメント系固化材の利活用セミナー」（技術者向け講習会講師、聴講者約300名）、仙台、2018年11月28日
- 5) 勝見武：発生土の利用と自然由来物質－「手離れのよい事業」をこえて－地盤技術フォーラム 2018 地盤改良技術展セミナー（技術者向け講習会講師、聴講者約100名）、東京、2018年9月28日
- 6) 勝見武：発生土の利用と自然由来物質、セメント協会「セメント系固化材の利活用セミナー」（技術者向け講習会講師、聴講者約120名）、鳥取、2018年9月12日
- 7) 勝見武：発生土の利用と自然由来物質－「手離れのよい事業」をこえて－、土木学会平成30年度地盤工学セミナー「『続』建設工事における発生土の利用と自然由来重金属等の問題」（技術者向け講習会講師、聴講者約70名）、東京、2018年1月9日
- 8) 乾徹：建設発生土の利用や地盤汚染対策への地盤改良技術の適用、建設資源リサイクル研究会（技術者向け勉強会講師、聴講者約80名）、大阪、2017年10月16日
- 9) 乾徹：「土」を活かすための戦略とその課題解決、KG-NET・関西圏地盤研究会 KG-R勉強会（技術者向け勉強会講師、聴講者約25名）、大阪、2017年9月4日
- 10) 乾徹：「土」を活かすための課題解決と戦略、石膏ボードリサイクル講習会「石膏ボードリサイクルの社会実装に向けて」（技術者向け講習会講師、聴講者約100名）、名古屋、2017年2月10日

（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

- 1) 堀 睦、Best Presentation Award in 16th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering、2017年5月

8. 引用文献

- 1) 奥村興平・桜井國幸・中村直器・森本幸男（2007）：自然起源の重金属等による環境への影響と対策、地学雑誌、Vol.116、No.6、pp.892-905.
- 2) 加藤健治（2016）：東京外かく環状道路（千葉県区間）における建設発生土の利活用－港湾事業との連携－、土木学会誌、Vol.101、No.7、pp.14-17.
- 3) 勝見 武（2017）：発生土の利用と自然由来物質、地盤工学会誌、Vol.65、Nos.11/12、pp.1-3.
- 4) Naka, A., Yasutaka, T., Sakanakura, H., Kalbe, U., Watanabe, Y., Inoba, S., Takeo, M., Inui, T., Katsumi, T., Fujikawa, T., Sato, K., Higashino, K., and Someya, M. (2016): Column percolation test for contaminated soils: Key factors for standardization, Journal of Hazardous Materials, Elsevier Vol.320, No.15, pp.326-340.
- 5) 肴倉宏史・保高徹生・井野場誠治・渡邊保貴・中村謙吾・藤川拓朗（2015）：環境影響評価のためのカラム通水試験の基準化に向けて、地盤工学会誌、Vol.63、No.1、pp.18-21.
- 6) 大山将・小山孝・徳永修三（2001）：ヒ素汚染土壌の特性と洗浄処理に関する基礎的検討、第4回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、地盤工学会、pp.245-248.
- 7) ISO (2007): Soil Quality-Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials Part3: Up-flow percolation test, TECHNICAL SPECIFICATION, ISO/TS21268-3.
- 8) 乾徹・武本怜真・勝見 武・鈴木裕織・高井敦史・國西健史・林慎太郎・板谷裕輝（2016）：不溶化処理による汚染土中の砒素の存在形態の変化と炭酸化が及ぼす影響、第12回地盤改良シンポジウム

論文集、日本材料学会、pp. 269-272.

III. 英文Abstract

Determination of Natural and Anthropogenic Sources for Contaminants in Soils Using Instrumental Analyses and Leaching Tests

Principal Investigator: Yohey HASHIMOTO

Institution: Tokyo University of Agriculture and Technology
2-24-26 Nakacho, Koganei, Tokyo, JAPAN
Tel: +81-42-388-7276 / Fax: +81-42-388-7276
E-mail: yhashim@cc.tuat.ac.jp

Cooperated by: National Institute for Environmental Studies, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, and Kyoto University

[Abstract]

Key Words: Soil contamination, Natural contamination, Anthropogenic contamination, Column leaching test

The objectives of this study were to reveal differences in the characteristics and elution mechanism of heavy metals from natural and anthropogenically contaminated soils using various instrumental analyses and elution characterization tests, and to construct a decision flowchart to determine the origin of soil contaminants. Based on the “Guidelines on surveys and measures” of the existing Soil Contamination Countermeasures Law, issued by Ministry of Environment, the final goal of this study was to construct a hierarchical flow chart composed of multiple judgment tests for the determination of the pollution origin in soils. The elution behavior of arsenic and other heavy metals contained in natural and anthropogenically contaminated soils was revealed using instrumental analyses and characterization tests including column and extraction methods. We obtained the following results: i) the differences in elution behavior of arsenic containing natural and anthropogenically contaminated soils was attributed to their difference in the chemical form of arsenic; ii) soils derived from marine sediments tended to have higher levels of arsenic that is retained mainly by framboidal pyrite; iii) according to the result of column leaching study, the shape of the breakthrough curve of naturally-occurring arsenic in marine sediments is notably different from that of anthropogenically contaminated soils; and iv) the results from the standard upflow column leaching test (SUCLT) were generally consistent with those from a large-scale column leaching test, indicating that the results from SUCLT reproduced the actual phenomenon occurring in the soil environment. Based on these results, a hierarchical decision flow chart for the determination of the source of soil contaminants (natural or anthropogenic) was constructed as an upgrading version of the current method proposed by the Soil Contamination Countermeasures Law.