

研究課題番号：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

代表者： 橋本 洋平（東京農工大学）

研究実施期間：平成28～30年度

累積予算額：121,604千円

研究体制

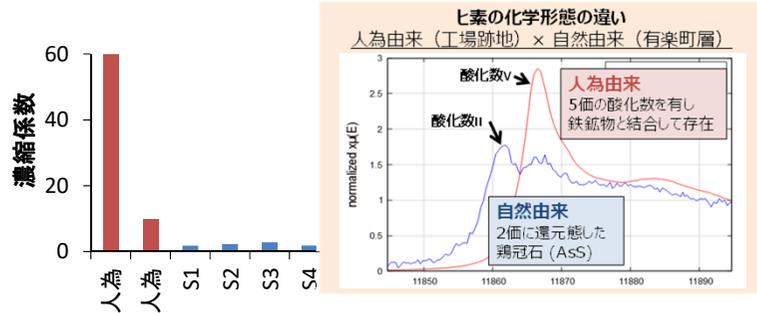
| サブテーマ | 分担者 | 研究機関 |
|---|-----------------|-----------|
| 1. 元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明 | 橋本 洋平 細見 正明 | 東京農工大学 |
| 2. 顕微観察・結晶構造分析を駆使した自然由来重金属の溶出挙動・形態変化の解明 | 肴倉 宏史 上島 雅人 | 国立環境研究所 |
| 3. 溶出特性化試験に基づく自然由来汚染土からの元素の溶出挙動の解明 | 保高 徹生 井本 由香利 | 産業技術総合研究所 |
| 4. 実現象再現試験による元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価 | 勝見 武 乾 徹 | 京都大学 |

研究開発目的

自然由来および人為由来の重金属含有土の元素の特性に基づいた実務的な汚染起源の判定法を開発する。

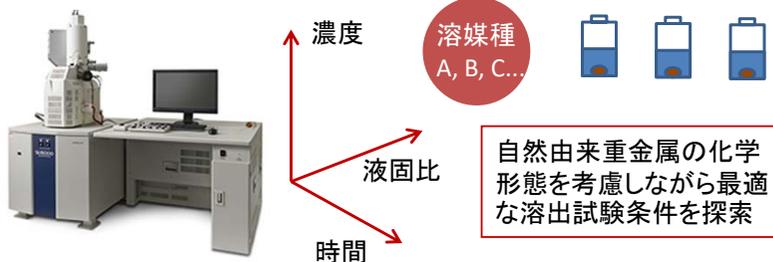
機器分析による汚染起源の特性化

元素の濃縮係数・化学形態に基づく汚染起源の解明（農工大）



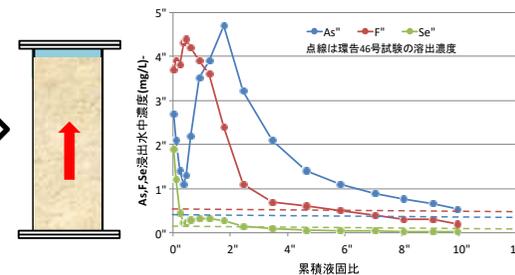
バックグラウンド値の設定・元素の化学形態に関する知見を集積

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（国環研）



溶出試験による汚染起源の特性化

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（産総研）



- 短期間の溶出挙動
- 迅速な判定方法の検討



短期・長期的な溶出挙動の違いを明確化

実現象再現試験による元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価（京都大）



実際の環境条件（長期降雨・不飽和水分状態）を再現

酸性化・長期溶出量が增大する可能性を試験

判定法
迅速化
簡易化
標準化

自然由来の重金属含有土の課題



区域外へ搬出した場合、土壤処理施設での処理が義務
→ 工期の遅延・措置に多額の社会的費用が発生

自然由来の重金属含有土壌は低濃度であり、バックグラウンドレベル

- H29年土対法改正：自然由来の重金属含有土の有効活用を推進
- 改正前は、自然由来判定は、自然由来特例区域の区域指定時に限定的に適用
 - “自然由来土壌の活用” (盛土など) が入ったことで、自然と人為汚染の区別が重要

- 自然・人為由来汚染の判定基準の整備が重要
- 行政ニーズ：科学的で効率的な手法の汚染起源判定法の開発

土壌の汚染起源の判定方法

これまでの方法

1. 判定試験(迅速判断法)

有害物質の種類・濃度・分布特性で判断（土対法ガイドライン）

■ 課題

- ・ 全量分析で求めた含有量に依拠
- ・ 地質に影響を受ける重金属濃度の地域偏在性、化学形態は考慮外

2. 特性化試験（詳細判断法）

元素の同位体比を指標（鉛のみ）

■ 課題

- ・ 鉛のみしか適用できない
- ・ 指定調査機関で実施できない

本研究における目的

1. 自然・人為由来土に関する科学的知見の集積：多種多様な自然・人為汚染土壌を対象に、元素濃度・化学形態・溶出挙動のデータベースを構築し、判断の根拠となる科学的な知見を集積。

2. 実務的な汚染起源の判定法を開発：

- ・ 判定試験：迅速・簡便・安価で、地質特性を考慮
- ・ 特性化試験：自然・人為由来土からの重金属類の溶出挙動の違いを示す

汚染起源を判定するためのフローチャートの提案（研究開始時の案）

- 地域性・地質特性を考慮した迅速・簡易・安価な判定法の開発
- 既存の土対法のガイドラインを活用しながら、汚染件数の最も多いヒ素に適用可能で、客観的で確実性の高い試験法を考案



元素の濃縮係数を用いた汚染起源の判定法 (サブテーマ1 農工大)

$$\text{濃縮係数(EF)} = \frac{(As / M)_{\text{sample}}}{(As / M)_{\text{background}}}$$

対象となる土壌のヒ素濃度を、
地殻 (バックグラウンド)のヒ素濃度で除した値
地殻(自然)と人為由来を分ける目安値

M元素: Ti, Al, Fe, Vなど人為汚染の影響を受けにくく、
一定の値で存在

| | |
|-------------|---------------|
| EF < 1 | 汚染が自然(地層)由来 |
| 1 < EF < 10 | 汚染が人為由来の疑いがある |
| EF > 10 | 汚染が人為由来 |

表-2 自然由来の汚染と判断する際の含有量 (全量分析) の上限値の目安 (mg/kg)

| 物質名 | 砒素 | 鉛 | ふっ素 | ほう素 | 水銀 | カドミウム | セレン | 六価クロム |
|--------|----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-------|
| 上限値の目安 | 39 | 140 | 700 | 100 | 1.4 | 1.4 | 2.0 | — |

※ 土壌汚染状況調査における土壌含有量の測定方法 (酸抽出法等) により表の上限値の目安を超えた場合には、人為的原因による可能性が高いと判断する。
酸抽出法の物質で、その測定値のすべてが表-2 の上限値の目安の範囲内にある場合は、当該測定値が最も高い試料について全量分析により含有量を求め、表の上限値の目安との比較をする。



目的：元素の濃縮係数を用いて、自然と人為由来汚染土のヒ素を判定する
計画・実施内容

- 自然・人為由来汚染土の全量分析・ヒ素等の濃縮係数を算出
- 産廃汚染現場の土壌を用いたブラインドテスト (濃縮係数の有効性を検討)

濃縮係数による判定法の課題

$$EF = \frac{(As/M)_{\text{sample}}}{(As/M)_{\text{reference material}}} = \frac{\text{(判定試料の元素濃度比)}}{\text{(基準試料の元素濃度比)}}$$

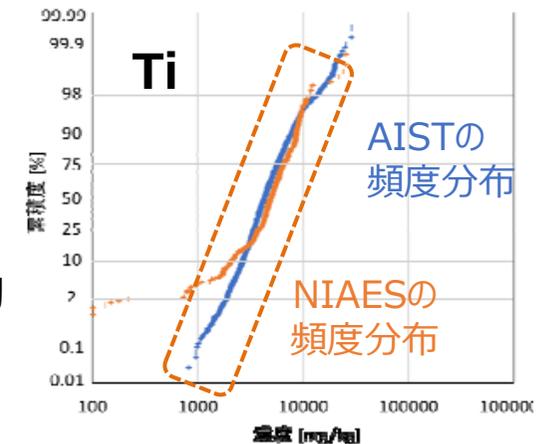
基準となる試料・元素の決定

学術的に統一した方法がなく、地域によって変動する可能性がある。
経験的・慣習的に決定

地質の元素濃度のデータベースを活用

- AIST海と陸の地球科学図（産総研）
河川堆積物 3024地点・53元素
- NIAESデータベース（農研機構）
土壌 約100地点・500試料

累積頻度分布関数：
CDF）による解析で
基準元素や閾値を客観的
に決定



AISTとNIAESデータCDFの形状の差が少ないTi、Feを基準元素として選定

| | |
|-------------|--------------|
| EF < 1 | 汚染が自然由来 |
| 1 < EF < 10 | 汚染が人為由来の疑いあり |
| EF > 10 | 汚染が人為由来 |

濃縮係数による自然・人為由来汚染の判定

 土対法の指標(>39ppm)
人為由来の可能性が高い

 人為由来汚染の疑いあり
EF値1~10

 人為由来
EF値>10

| # | 土壌 | 土壌汚染対策法 全量分析 (mg/kg) | | | 濃縮係数 (Fe) | | | 濃縮係数 (Ti) | | |
|-------|-------------|-------------------------|-------|-----|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| | | As | Pb | Cd | As | Pb | Cd | As | Pb | Cd |
| No.28 | H27-5 | 922 | 1369 | 5.4 | 10 | 7.7 | 6.1 | 16.1 | 12 | 9.4 |
| No.29 | H28-12 | 88 | 2616 | 0.8 | 1.6 | 24 | 1.5 | 3.1 | 47 | 3 |
| No.30 | H28-16 (J1) | 9 | 40 | 0.1 | 0.4 | 0.9 | 0.5 | 2.2 | 4.8 | 2.5 |
| No.31 | H28-17 (J2) | 9 | 18 | 0 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 |
| No.32 | H28-19 | 16 | 17 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 0.2 | 0.5 |
| No.33 | H28-20 | 13 | 33 | 0.5 | 0.4 | 0.6 | 1.7 | 0.5 | 0.7 | 2 |
| No.34 | H28-21 | 15 | 31 | 0.5 | 1 | 1 | 3 | 1.9 | 2 | 5.9 |
| No.35 | H28-22 | 87 | 10679 | 0.5 | 2.6 | 160 | 1.6 | 2.9 | 180 | 1.8 |
| No.36 | H10.5.12 | 32 | 91 | 0 | 0.8 | 1.1 | 0 | 0.9 | 1.2 | 0 |
| No.37 | K2-5-25 | 15 | 20 | 0 | 0.5 | 0.3 | 0 | 0.4 | 0.3 | 0 |
| No.38 | S2 | 225 | 50 | 0 | 5.6 | 0.6 | 0 | 5.1 | 0.6 | 0 |
| No.39 | J3 | 161 | 73 | 0 | 12 | 2.6 | 0 | 11 | 2.5 | 0 |
| No.40 | M-1 | 5 | 8 | 0 | 0.2 | 0.2 | 0 | 0.2 | 0.2 | 0 |
| No.41 | M-2 | 6 | 11 | 0 | 0.2 | 0.2 | 0 | 0.2 | 0.2 | 0 |
| No.42 | M-3 | 9 | 14 | 0 | 0.2 | 0.2 | 0 | 0.2 | 0.2 | 0 |
| No.43 | M-4 | 4 | 11 | 0 | 0.1 | 0.2 | 0 | 0.1 | 0.2 | 0 |
| No.44 | M-5 | 12 | 12 | 0 | 0.4 | 0.2 | 0 | 0.3 | 0.2 | 0 |
| No.45 | M-6 | 30 | 250 | 3.2 | 0.5 | 2 | 5.2 | 1.2 | 5.1 | 13 |
| No.46 | M-7 | 11 | 946 | 3.4 | 0.2 | 8.9 | 6.4 | 0.3 | 13 | 10 |

濃縮係数の指標は土対法による判定基準と一致

汚染起源が未知の試料に濃縮係数を適用したブラインドテスト

第三者が産廃処理場の敷地内外から、汚染・非汚染土壌を採取
→ 全量分析を実施 → 起源判定の土対法の目安値と濃縮係数を比較

| # | 採取地点 | 全量分析 (mg/kg) | Asの濃縮係数 (EF) と用いた基準元素 | | | |
|---|---------------|--------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | As | Al | Fe | Mn | Ti |
| ① | 敷地外 (非汚染) | 4.3 | 0.45 | 0.97 | 2.29 | 0.85 |
| ② | ↓ | 5.1 | 0.63 | 0.99 | 1.44 | 1.01 |
| ③ | ↓ | 5.3 | 0.83 | 0.83 | 1.02 | 0.65 |
| ④ | ↓ | 4.0 | 0.42 | 0.53 | 0.91 | 0.47 |
| ⑥ | 敷地内 (人為汚染) | 20.0 | 3.68 | 2.06 | 1.62 | 4.74 |
| ⑦ | ↓ | 12.6 | 1.60 | 0.88 | 2.17 | 3.09 |

土対法の目安値による判定

- 敷地内はヒ素の人為汚染土であるが、人為由来の可能性を示す目安値 “39mg/kg” を下回った
- 自然由来と誤判定

濃縮係数を用いた判定

- 複数の基準元素について、人為汚染の可能性のある “1” を超過

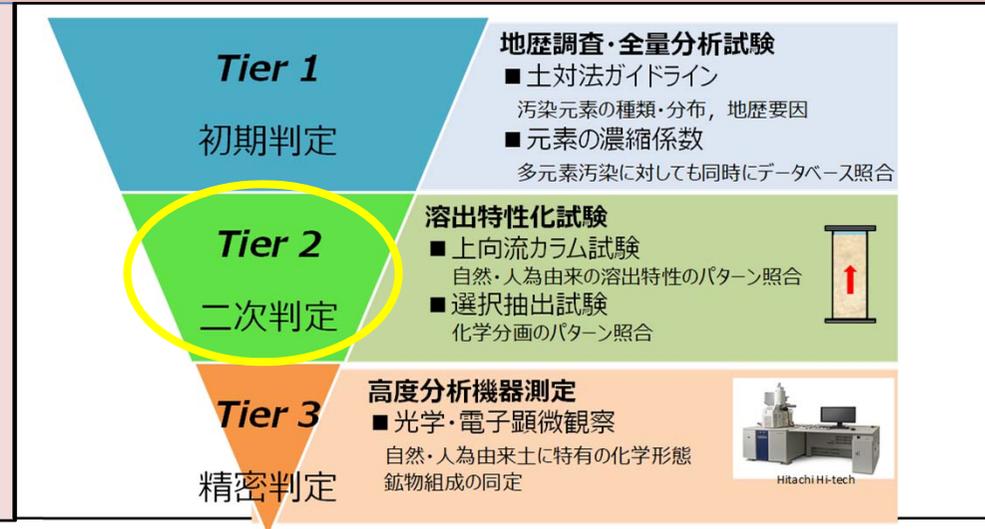
土対法の目安値を参考にしながら、元素の濃縮係数を新たに導入することによって、汚染起源の判定精度が向上する

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 (サブテーマ3 産総研)

Tier 2: 上向流カラム溶出試験による汚染起源の判定

カラム溶出試験

自然・人為由来の汚染元素の溶出の違いは、破過曲線の形状を比較して判定できるか検証



目的：対象元素の溶出の破過曲線を用いて、自然・人為由来汚染土のヒ素を判定する

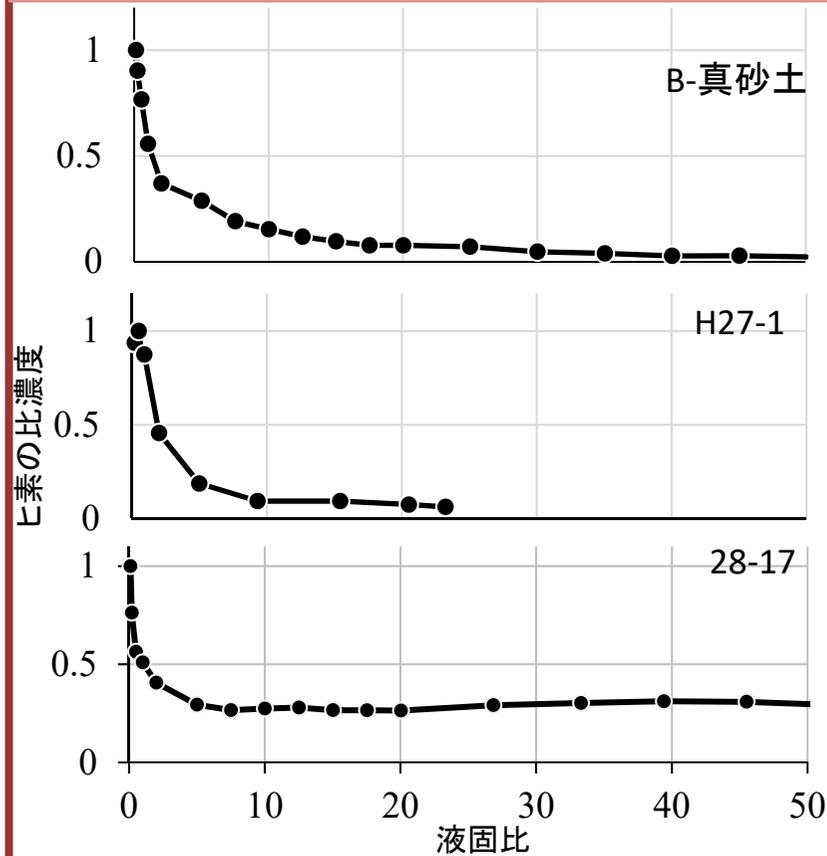
カラム試験 Tier 2 自然由来・人為由来汚染土壌，模擬汚染土壌を対象として、国際標準化された上向流カラム通水試験を実施

データベース化 重金属類について、自然・人為汚染土壌の溶出特性の体系化・溶出挙動評価を実施 → 濃縮係数 (ST1) と併せて汚染起源を判定

溶出機構の解明 化学形態 (ST 1) ・顕微鏡観察 (ST2) との関連付け

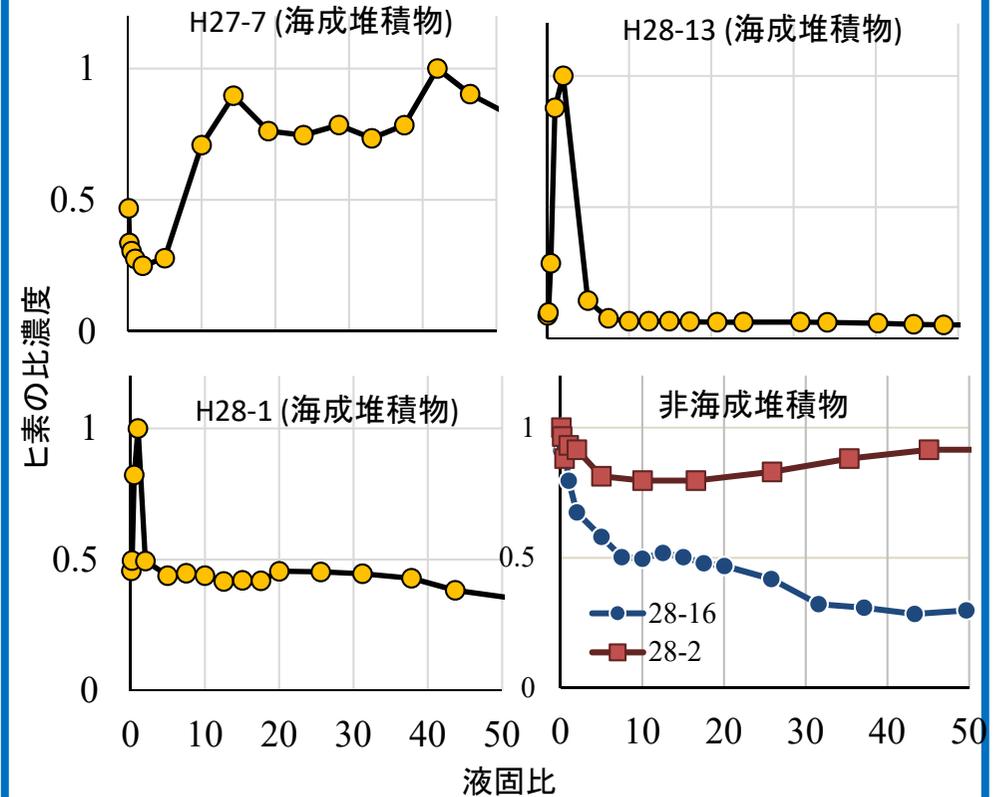
人為・自然由来土のヒ素の溶出挙動（カラム試験まとめ）

人為由来汚染土



- 短期間に溶出が進む
- 初期の溶出量が大きい
- 通水を継続すると、ヒ素の溶出がゼロに漸近、あるいは短期間に一定

自然由来汚染土



- 初期濃度が小さい
- 概ね2パターンの溶出挙動
 - 1) 長期に溶出が継続
 - 2) 通水直後に溶出が急増

実現象再現試験による自然由来汚染土の 元素の存在形態・溶出挙動の長期安定性評価 (サブテーマ4 京都大)

現行の溶出試験が現場で起きている溶出挙動を再現しているのか？

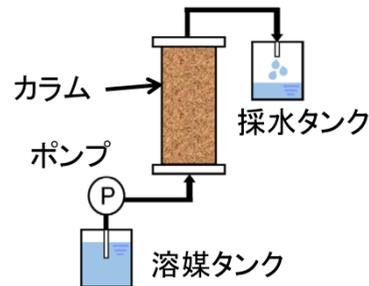
バッチ (公定) 試験



短時間で実施可能
膨大なデータがある

粒度や間隙構造の評
価が難しい。

上向流カラム通水試験



浸透状態での連続的な溶出挙
動が評価できる。

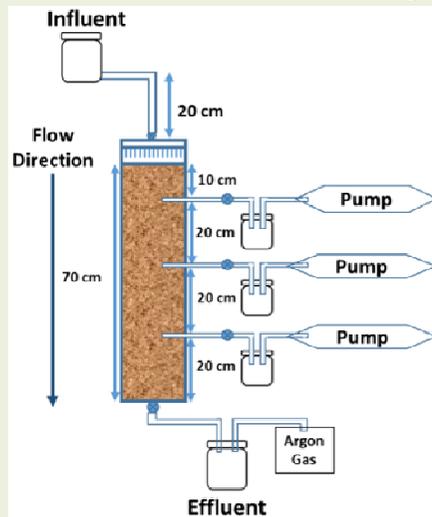
実現象との対応が依然として十
分に確認されていない。

■ 地表面付近での降雨浸透に伴う溶出挙動、物質移動特性と現行試験方法との関連性を検証。



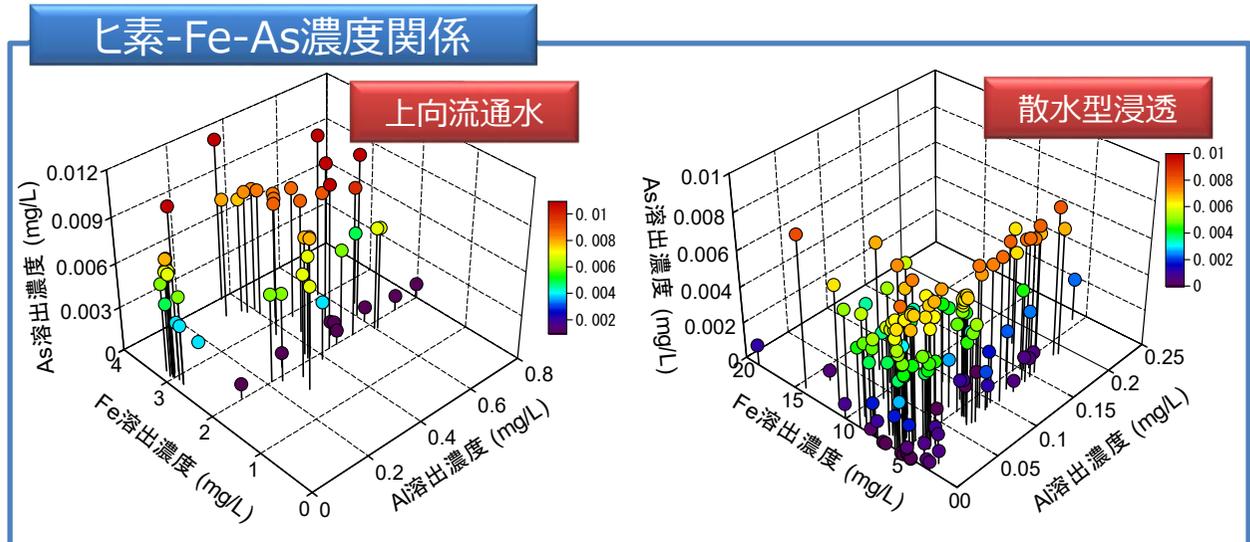
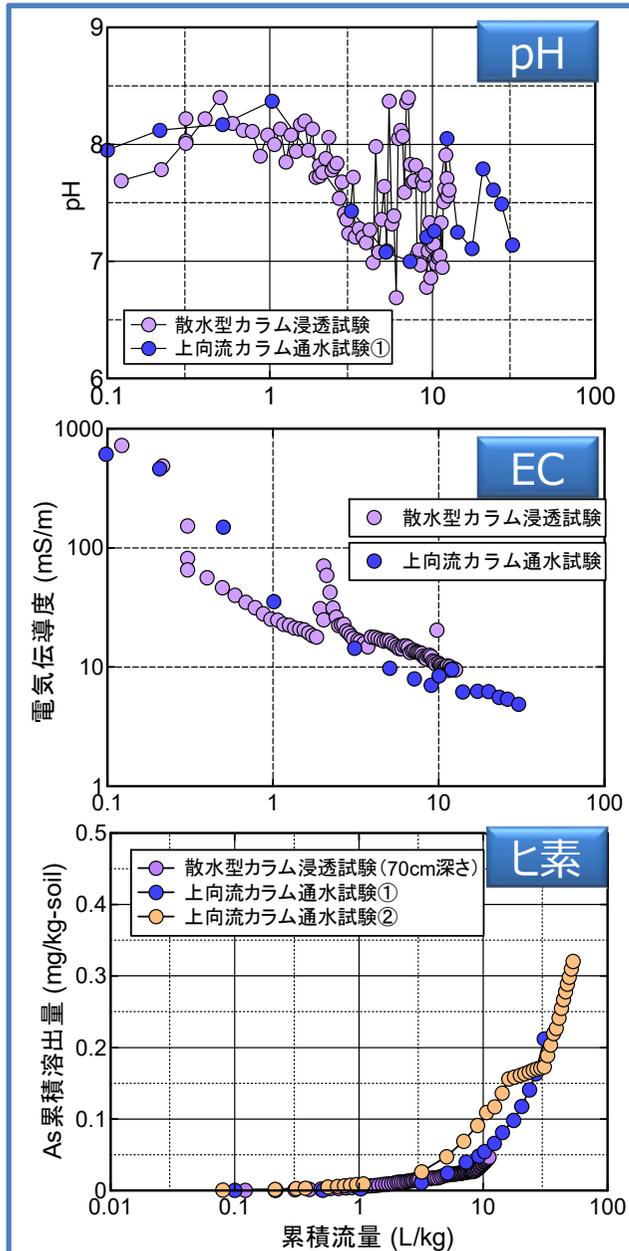
■ 現場条件下における有害元素の溶出挙動・存在形態の経時変化を評価し、サブテーマ1,3の成果に根拠データ提供。

実現象再現試験：散水型カラム浸透試験



| 項目 | 単位 | 通水試験方法 | |
|-------------|-------------------|--------|------|
| 試験方法 | - | 上向流 | 散水型 |
| 最大粒径 | mm | 2.0 | 2.0 |
| 供試体内径 | cm | 5 | 15 |
| 供試体高さ | cm | 30 | 70 |
| 乾燥密度 | Mg/m ³ | 1.32 | 1.49 |
| 流量 | mL/day | 288 | 900 |
| 通水溶媒 | - | 蒸留水 | |
| 試料と溶媒の接触時間* | h | 24 | 約110 |

上向流カラム通水試験と散水型カラム浸透試験との比較 (海成砂質堆積物)



排出水の化学特性・ヒ素の溶出挙動

- 上向流カラム通水試験と散水型浸透試験において、液固比ベースの流量に対するpH, EC (主要な溶存イオン), ヒ素の溶出量は概ね調和的な挙動を示した。
- 流量の増加に伴い, pHやECは保持時間の長い散水型カラム浸透試験においてやや高い値で推移。
- Fe濃度が高い領域でAs溶出濃度が高くなる傾向にあり, 鉄吸着態のヒ素の溶出が両試験において溶出した可能性が指摘される。



- 上向流カラム試験は海成砂質堆積物のヒ素溶出挙動, および関係する化学特性を含めて実現象 (散水型カラム浸透試験) を再現している。

元素の化学形態に基づく溶出機構の解明

(サブテーマ1・2 農工大・国環研)

逐次抽出法 化学的性質が異なる溶媒を用いて、選択的に元素を抽出し、化学形態を推定

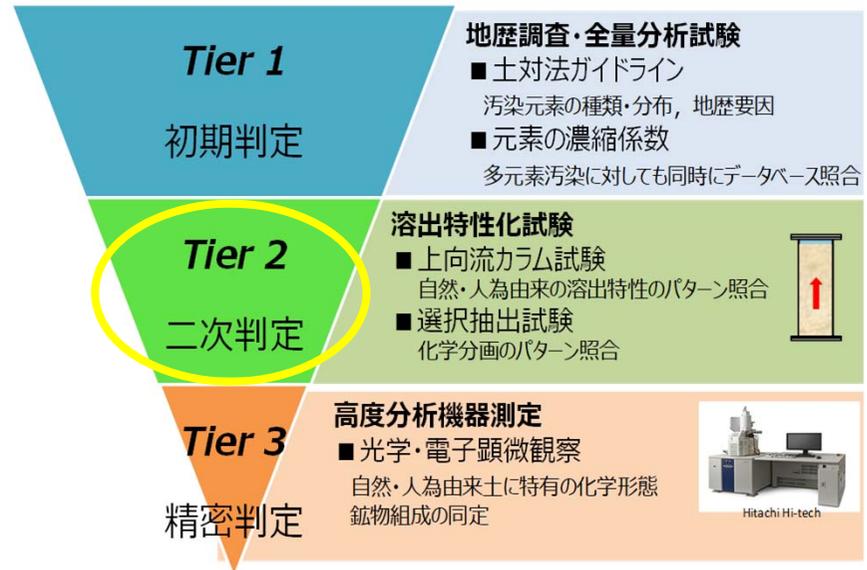


X線分光法 (SPring-8)

土壌の元素の化学形態を、詳細に明らかにする分析 (例: ヒ素の酸化数の同定)

電子顕微観察

自然・人為由来汚染土に特有なヒ素鉱物を特定



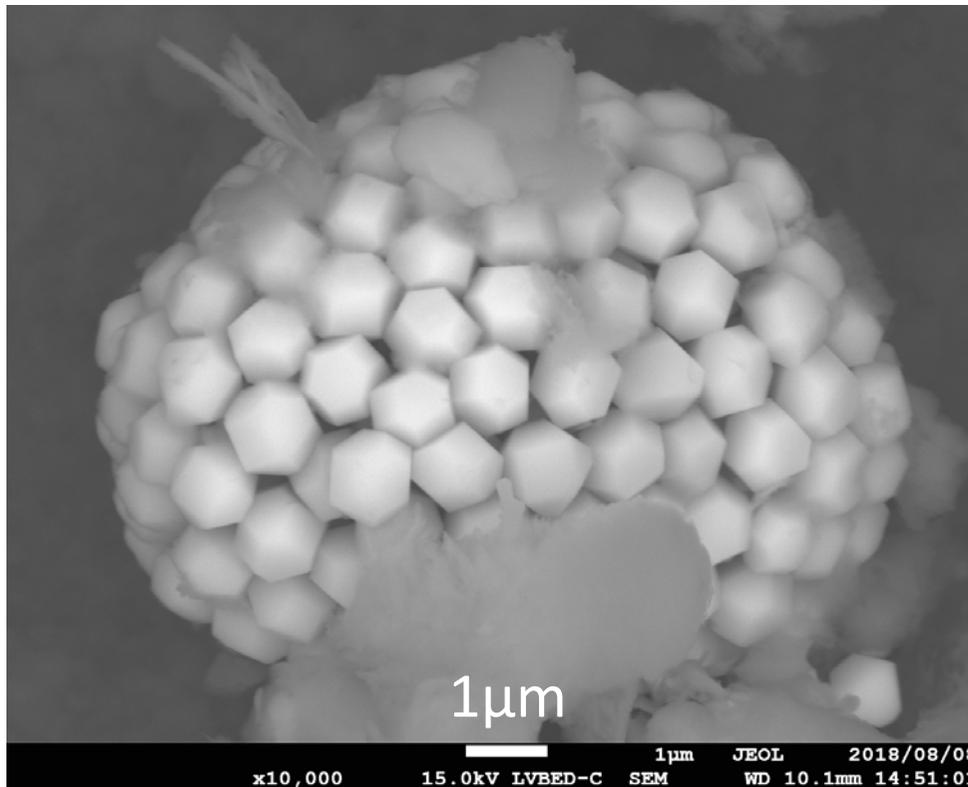
目的

自然と人為由来汚染土におけるヒ素の化学形態・鉱物の違いを明らかにする。

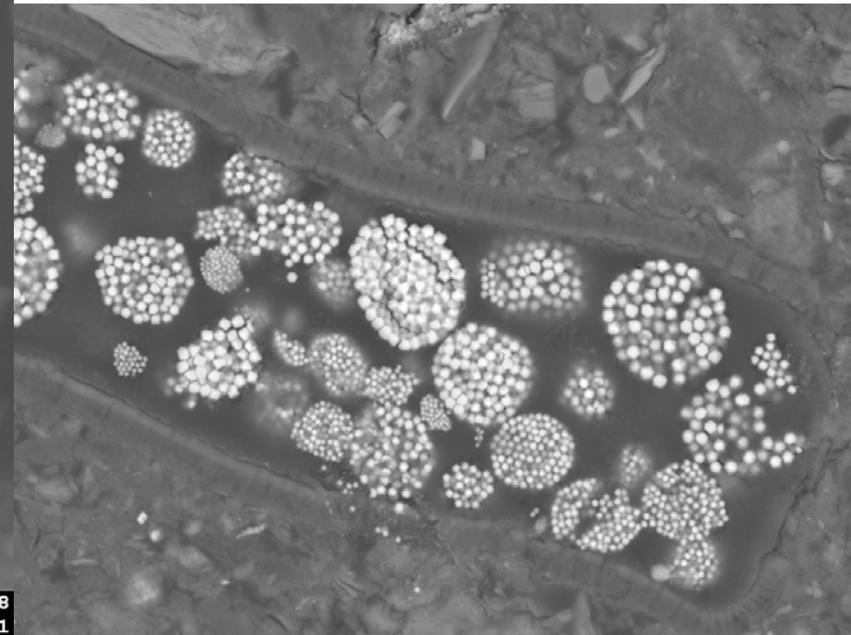
計画・実施内容

- 自然・人為由来汚染土の元素の化学形態分析、サブテーマ3のカラム試験と連携した溶出機構の解明

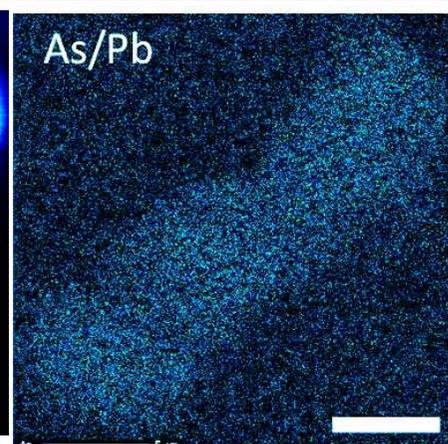
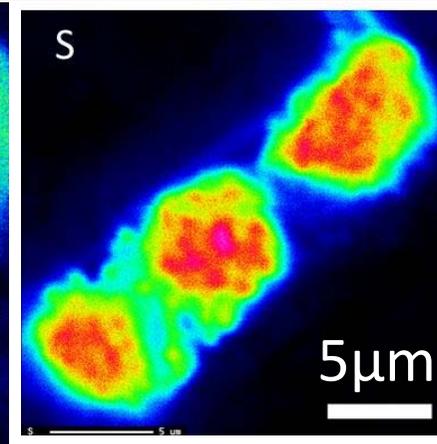
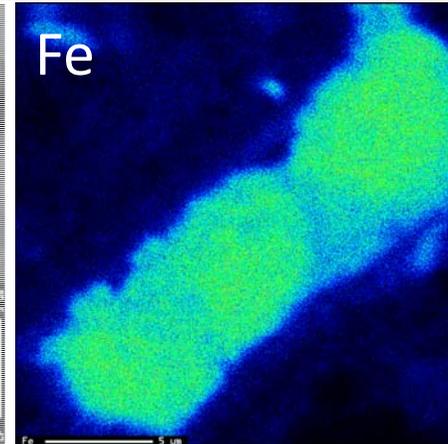
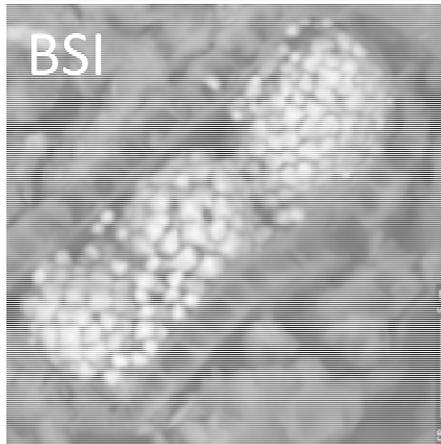
海成堆積物由来の土壌にはキイチゴ型のパイライトが存在



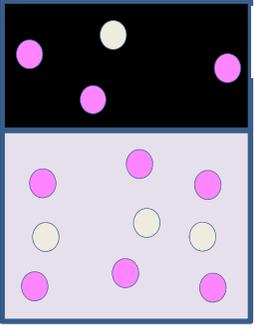
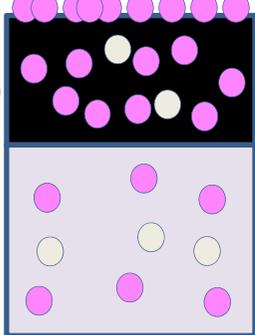
フランボイダルパイライト

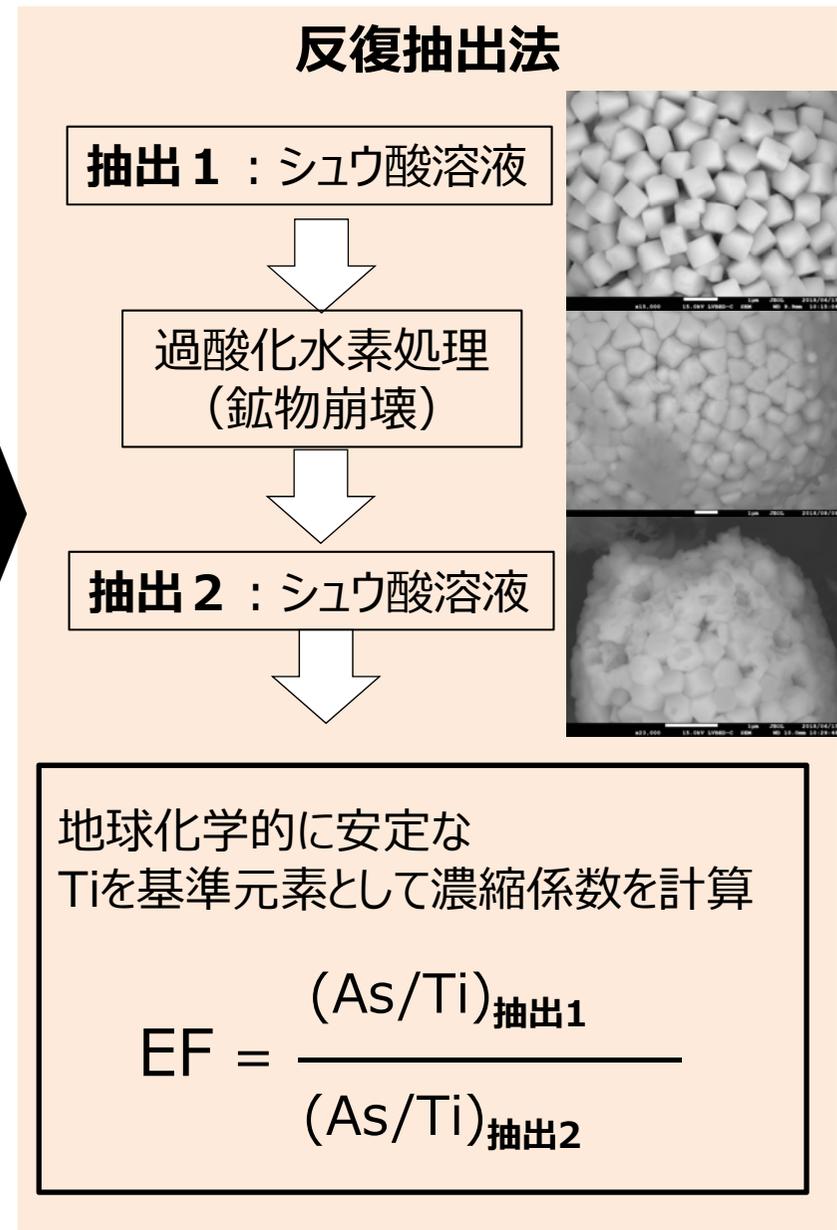


フランボイダルパイライトにヒ素が濃集している可能性 (SEM-EDXでは判断不可)

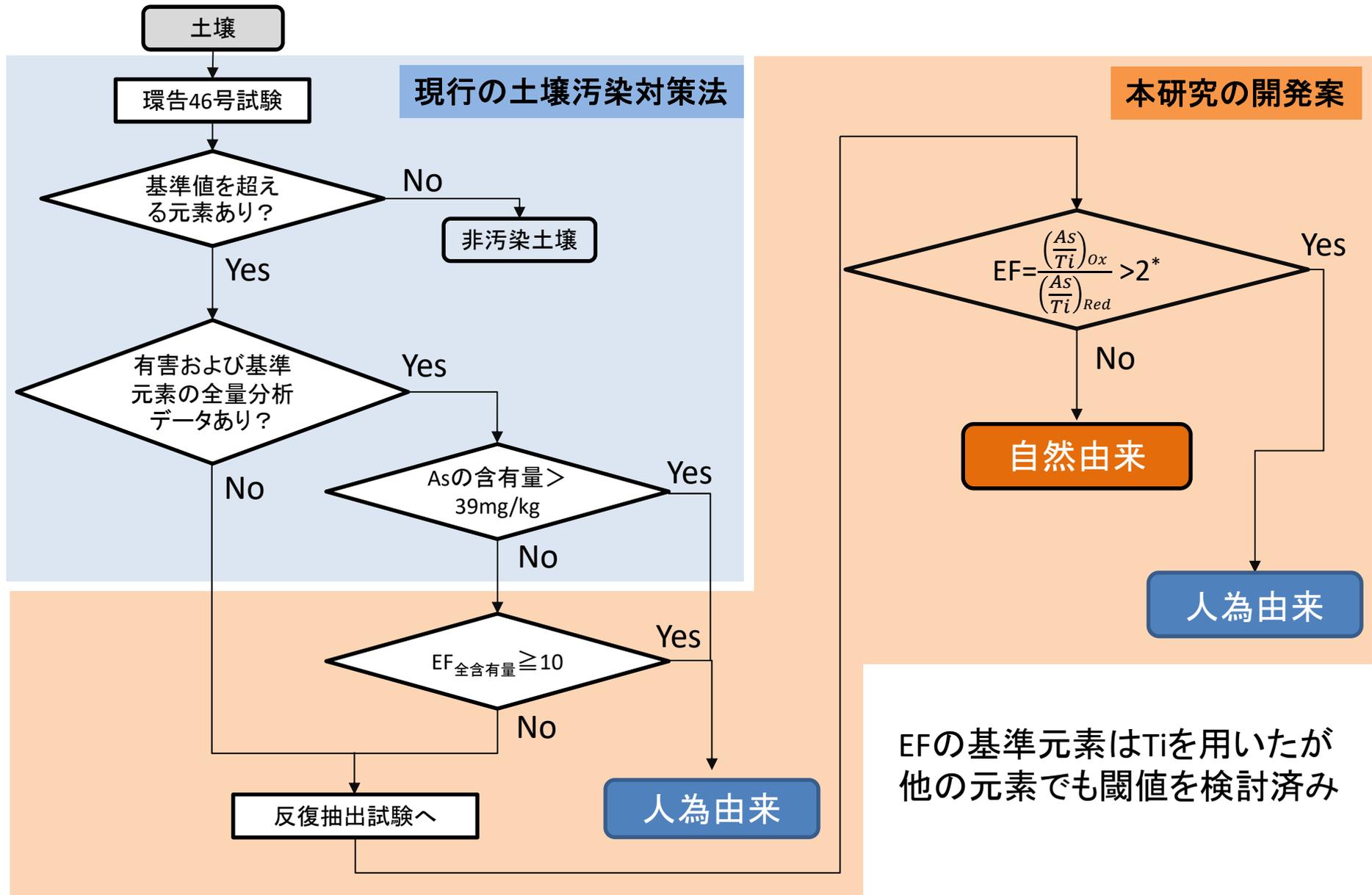


ヒ素の溶出の仕組みに基づいた汚染起源の判定法の開発

| | 自然由来汚染 | 人為由来汚染 |
|---------------------|---|---|
| カラム試験 | ピーク型 | 濃度低下型 初期濃度が高い |
| 顕微観察 化学形態 | 硫化ヒ素 硫砒鉄鉱 (FeAsS) | 酸化数5のヒ酸 As(V)が 鉱物表面に吸着 |
| 溶出機構 | ヒ素を含む鉱物が 崩壊→As放出 | 交換態ヒ素の溶出 (初期濃度高い) |
| 汚染の 存在形態 イメージ |  <p>吸着相 (酸で溶出)</p> <p>鉱物相 (鉱物が崩壊して溶出)</p> |  |



自然・人為由来のヒ素汚染土の判定フローチャート（案）



本研究により得られた主な成果

科学的観点

- 自然由来と人為由来の汚染土に含まれるヒ素は、化学形態が異なり、それぞれ硫化物態および酸化数5のヒ酸として存在し、溶出挙動を規定する主要因
- 自然由来の汚染土に含まれるヒ素の溶出は、フランボイダル型パイライトの崩壊が密接に関係している

技術的観点（科学的成果によって得られた技術）

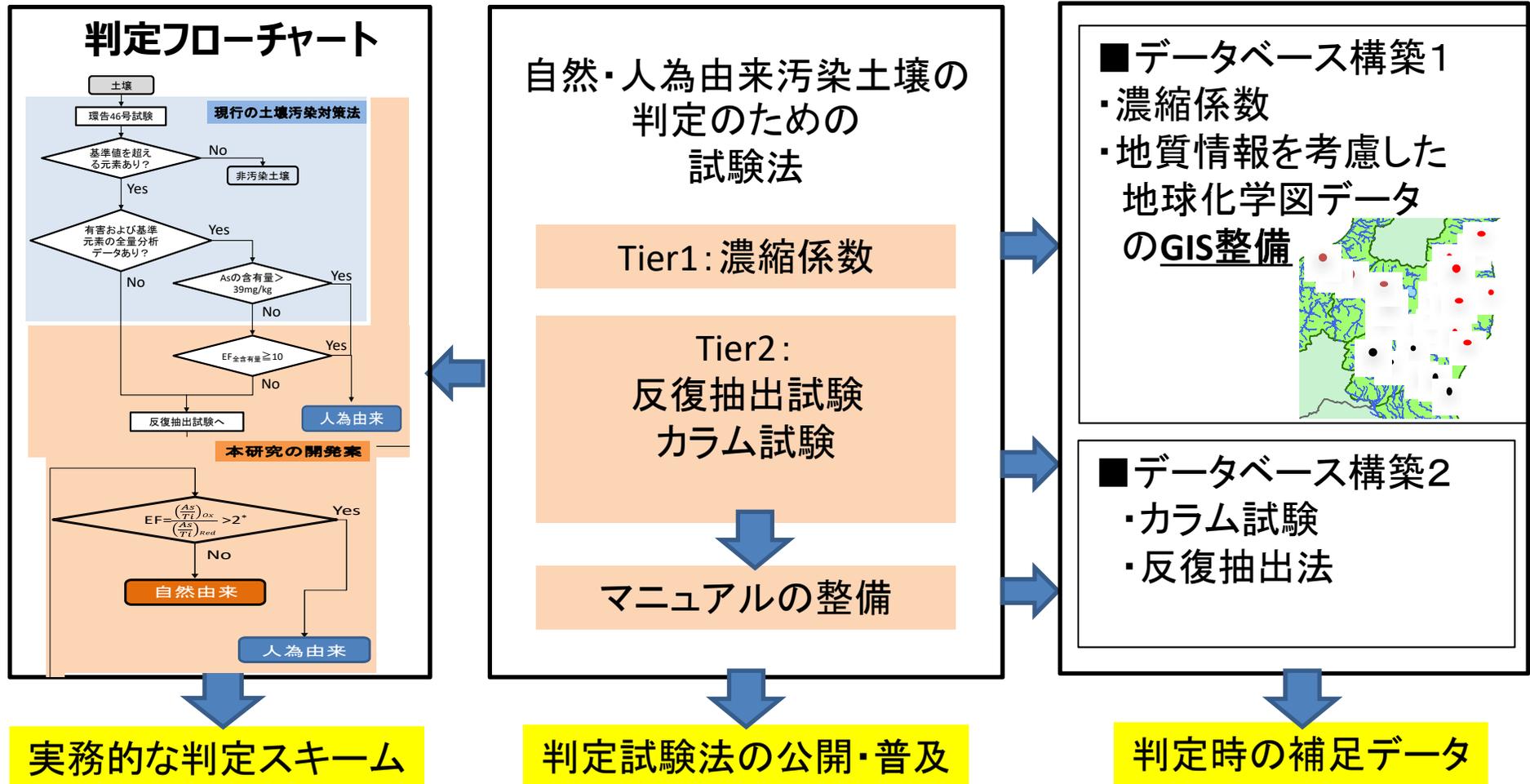
- ヒ素の汚染起源を判定するための階層フローチャートを考案した。
- 反復抽出法の費用は1検体あたり52円
→ 技術・費用面において指定調査機関で対応可能。マニュアルを公表
- カラム溶出試験は、実現象の溶出を再現しており、汚染起源によって特徴ありデータベース化を進めHPで公表

業績

- 査読付き論文：15報（国際誌9報）
- 学会発表（18件、地盤工学研究会、地下水・土壌汚染集会など）

本研究により得られた成果の主な活用（環境政策への貢献）

H29年土対法改正：自然由来重金属含有土の有効活用の推進
 → 従前と比較して、自然由来の判定の重要性が高まる。



改正土壤汚染対策法における、自然・人為由来汚染の判定に関するガイドラインの改定における基盤情報としての活用

「国民との科学・技術対話」の実施

サブテーマごとに合計15件実施
(最大300人、延べ1400人参加)

対話の例

- 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
- 自然由来重金属等含有土の活用に向けた試験・評価法
- 宅地における埋設廃棄物・汚染土壌への対応

開催機関

- 地盤環境社会実装委員会（地盤工学会）
- 技術者向け講習会（土木学会、地盤品質判定士協議会）
- 土壌汚染のリスクと管理（日本環境協会、環境省）