

**【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 (2016~2018 121,604 千円)**

研究代表者 橋本 洋平 (東京農工大学)

## 1. 研究実施体制

- (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 (国立研究開発法人国立環境研究所)
- (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 (国立研究開発法人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)

## 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、既往の土壤汚染対策法の「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。土壤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. 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、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、土壤汚染対策法の「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>

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」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)。

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するものであり、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す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。

#### 4. 委員の指摘及び提言概要

自然・人為由来汚染土壌の判定法として、環境政策上重要なヒ素について詳細な研究が実施され、新しい判定スキームの提案に繋がる優れた成果が得られている。しかし、ヒ素以外の重金属等について同様の手法が使えるのか否かを明らかにするという課題は残った。また、今回提示されたフローチャートは自然由来の初期判定基準をクリアしている場合において、真に自然由来かどうかを判定するためのフローであるが、初期判定基準を超過していても自然由来である場合を判定するためのフローについても開発が期待される。

5. 評点

総合評点：A