

# 略 歴 井 上 千 弘

現職 東北大学大学院環境科学研究科 教授

## 主要経歴

- ・ 昭和 59 年東北大学工学研究科資源工学専攻修士課程修了  
「黄銅鉱のバイオリッチング」
- ・ 同年同和鉱業株式会社入社  
花岡鉱山（選鉱）  
本社(企画、研究開発)  
中央研究所、秋田県立大派遣「遺伝子操作」  
資源開発部（国際協力、リサイクル）」
- ・ 平成 6 年東北大学より博士(農学) 授与  
「鉄酸化細菌の水銀耐性遺伝子」
- ・ 平成 7 年東北大学工学研究科地球工学専攻勤務  
鉄酸化細菌、土壌・地下水汚染修復（主として化学的プロセス）
- ・ 平成 15 年東北大学環境科学研究科勤務  
鉄酸化細菌、硫酸還元菌、  
土壌・地下水汚染修復（化学的プロセスと生物学的プロセス）

## 研究テーマ

地球環境問題を解決するためのアプローチとして、  
物質移動論、反応工学、微生物工学の 3 つを主要ベースに、

- ・ 土壌・地下水汚染修復技術に関する研究
- ・ 地下水・汚染物質流動のモデル化とシミュレーションによる汚染分布の現状及び拡散の把握
- ・ 環境問題への微生物利用
- ・ 微生物を用いた精算プロセスの改善 等々

様々な角度から、地球環境の保全と修復、地下資源の有効利用に必要な要素技術を研究

## 論文等

毎年、

- ・ 環境資源工学会
- ・ 資源素材学会
- ・ 日本水環境学会
- ・ 日本生物工学会
- ・ 日本地熱学会

その他の研究発表会に、研究成果を論文として多数発表

以上

# 表層土壌における 土壌汚染物質の動態

東北大学大学院環境科学研究科

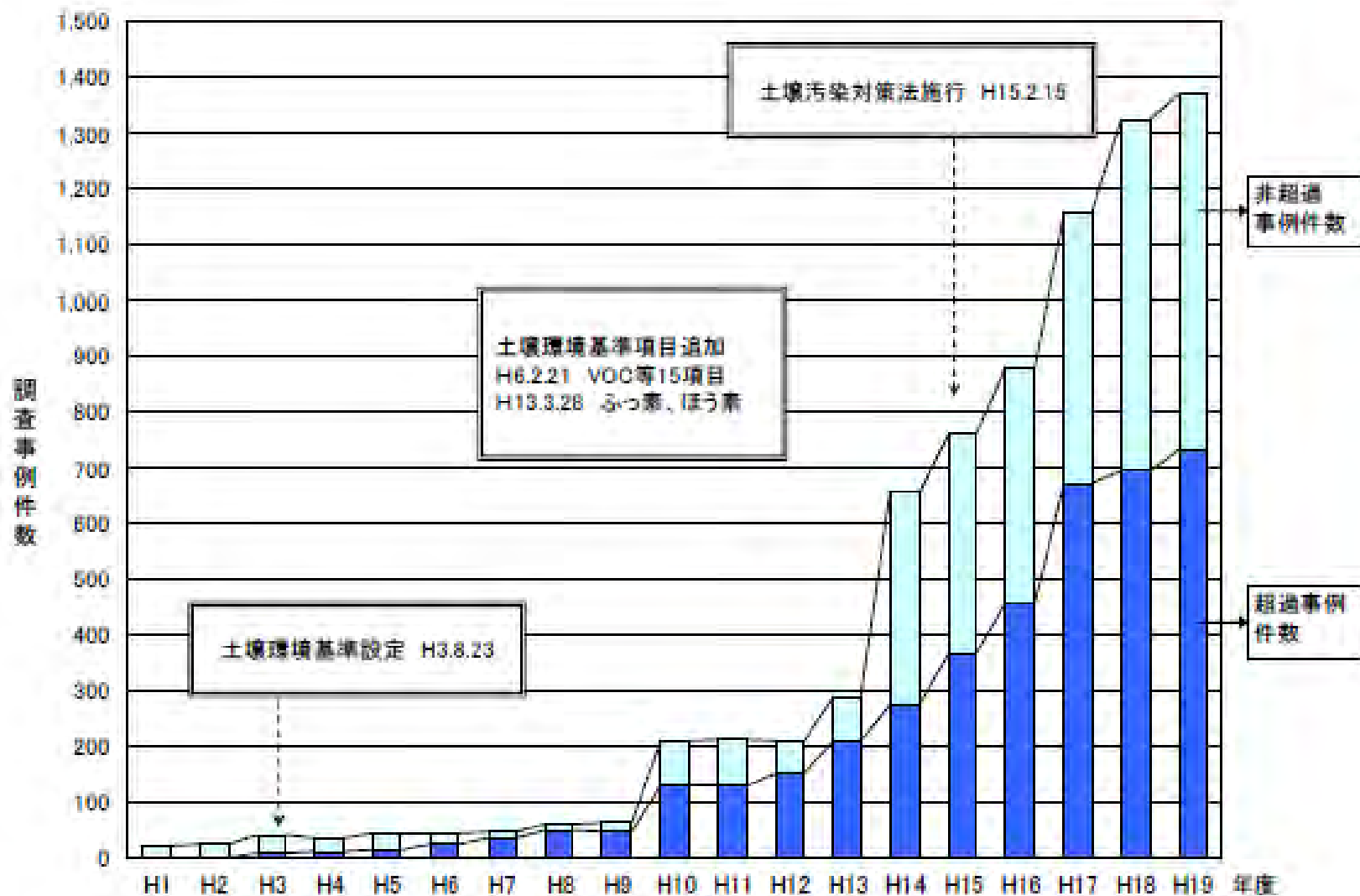
教授 井上 千弘

# 本日の講演内容

- わが国における土壌汚染の現状と土壌汚染対策法
- 土壌汚染修復技術の概要
- 表層土壌における汚染物質の動態
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめ

# 本日の講演内容

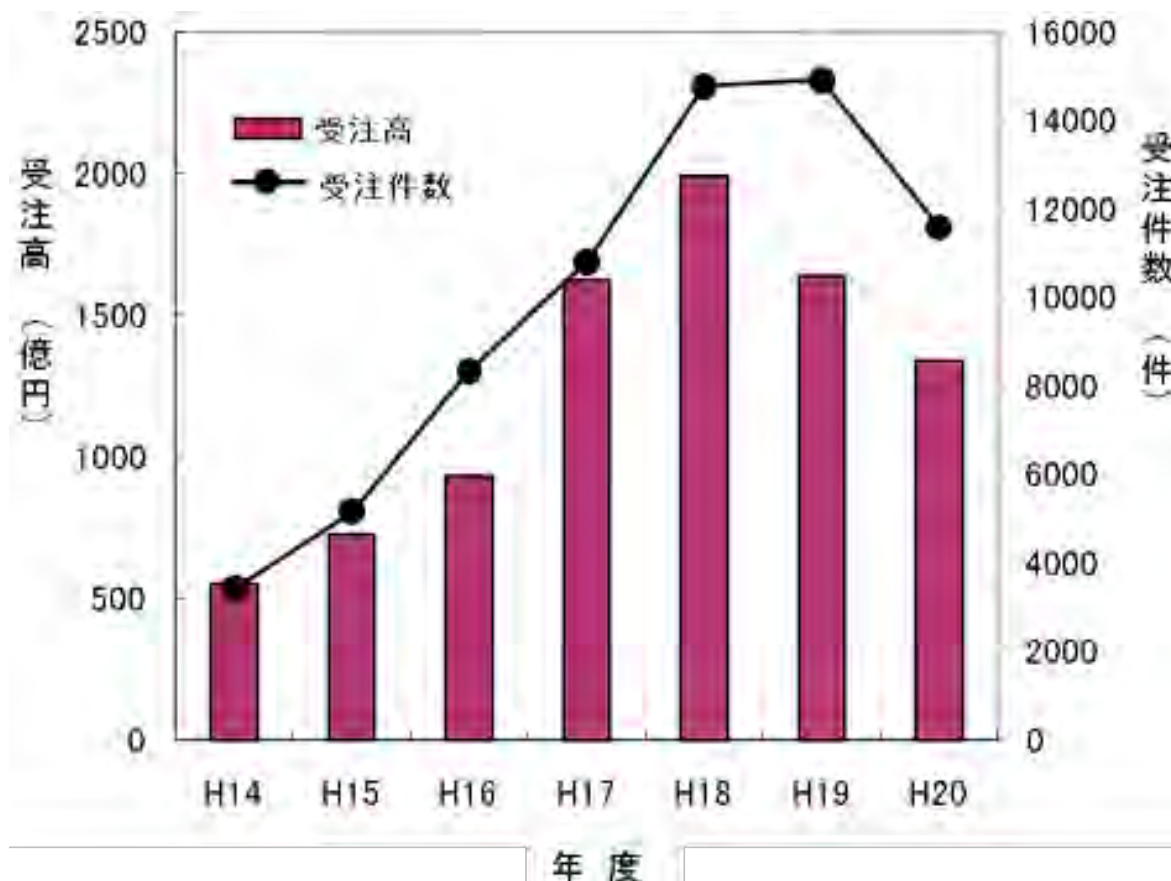
- わが国における土壌汚染の現状と土壌汚染対策法
- 土壌汚染修復技術の概要
- 表層土壌における汚染物質の動態
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめ



## 年度別の土壌汚染調査ならびに判明事例

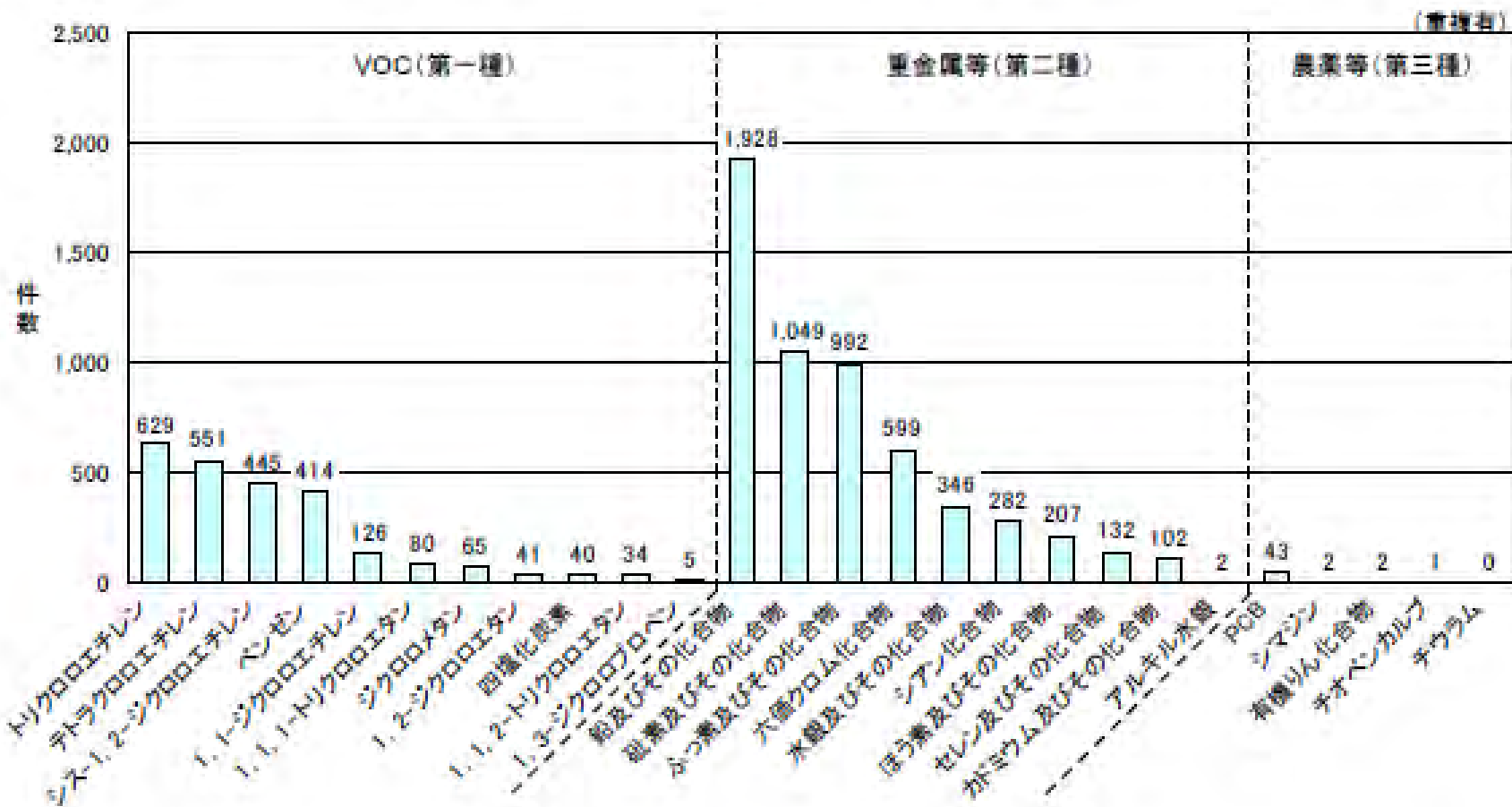
出典:環境省「平成19年度 土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果」

# わが国における土壌汚染修復ビジネスの規模



平成20年度における汚染土壌の調査・対策の受注件数  
(総数11,591件、金額1,345億円)

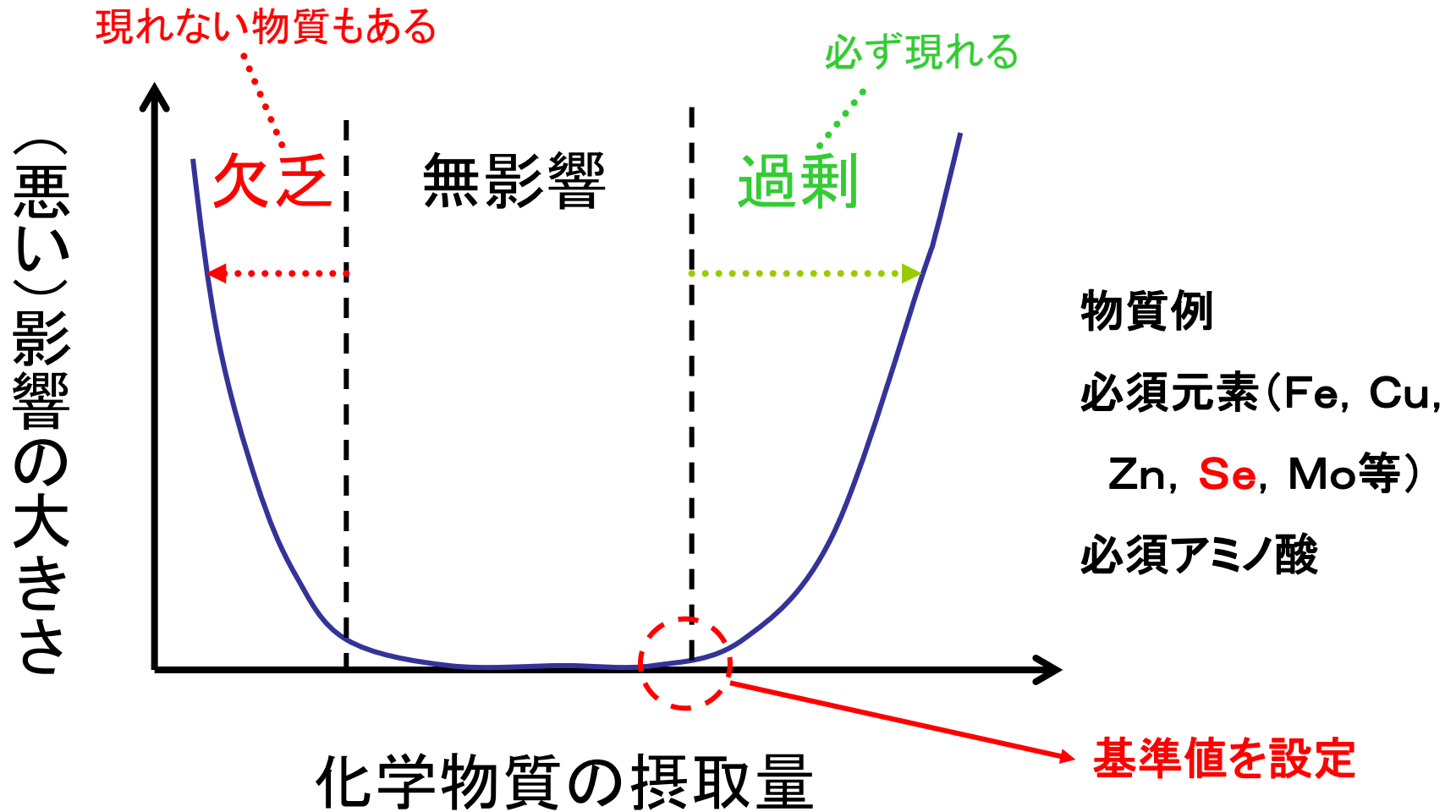
(社)土壌環境センターの調査資料(会員企業162社対象)より



## 土壤環境基準超過項目別の超過事例数(累計)

出典:環境省「平成19年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果」

# 人体への化学物質の影響





# 人体へのセレンの影響

- **アルカリ病、旋回病(セレンの毒性)**

1930年代にアメリカのサウスダコタで放牧中の家畜に奇病(急死、呼吸困難、異常動作、異常姿勢等)が発生。原因はセレンを多く含む牧草を家畜(羊や牛等)が食べたためであることが判明。動物実験(ラット)での最小致死量は、亜セレン酸ナトリウムで3.3mg Se/kg 体重

- **克山病(セレン欠乏症)**

1935年中国黒竜江省の克山地域で発生、これまでに数千人がこの病気で死亡。流行性の心筋障害で小児や妊娠期の女性に多くみられ、うっ血性心不全により突然死に至る。克山病発現地域の住民に亜セレン酸ナトリウムを経口投与(0.5~1mg/week)することにより、この疾患の発生率・死亡率が激減した。セレンは生体酵素、グルタチオンペルオキシダーゼの構成成分であることが判明

# 土壤汚染対策法

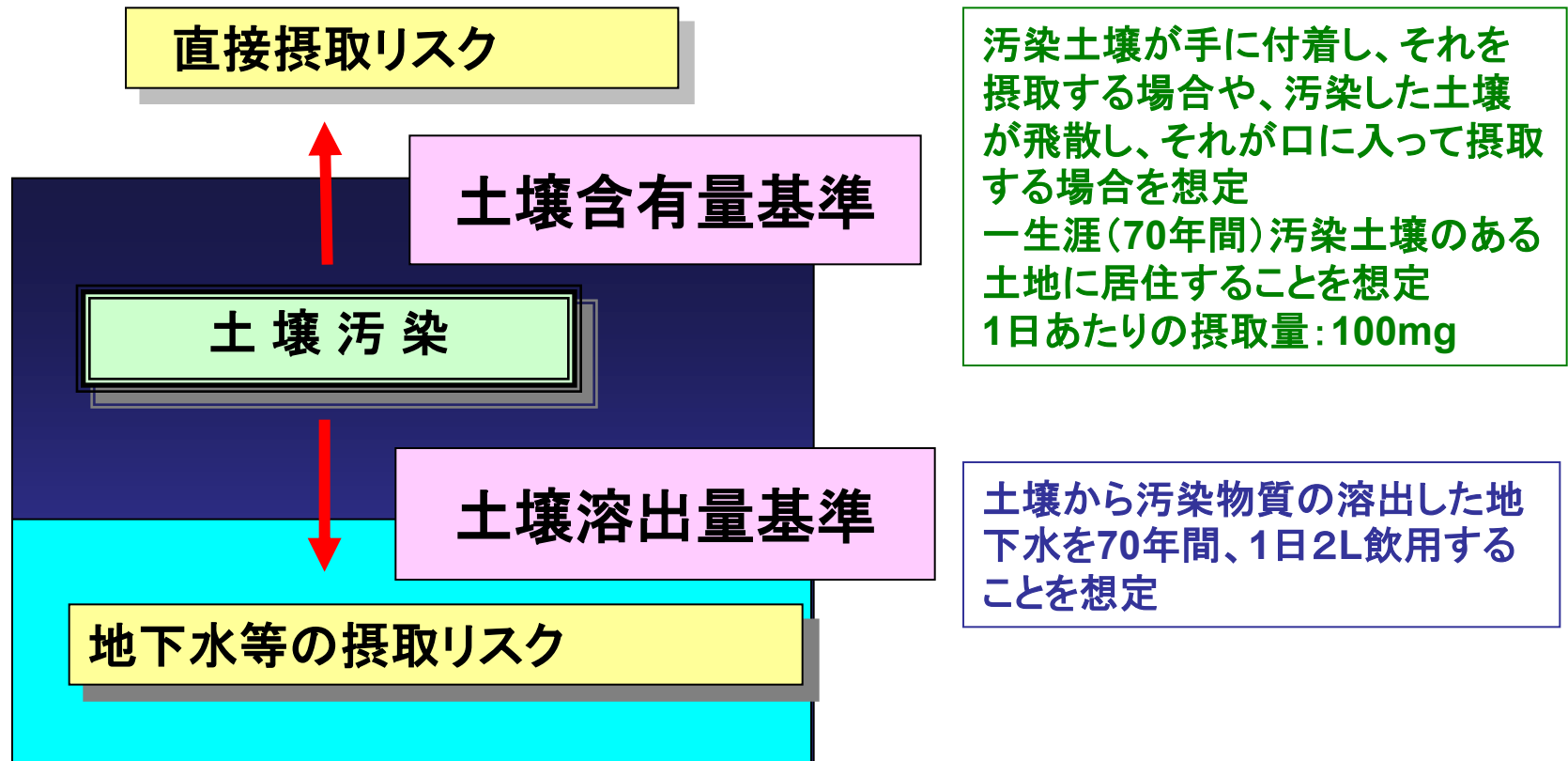
- 土壤環境基準の設定

**溶出量基準** (25項目: 揮発性有機化合物、重金属等、農薬 等)、地下水の水質汚濁に係る環境基準と同等の値 — **汚染物質の地下水への溶出**を想定

**含有量基準** (9項目: 重金属等) **汚染物質の直接摂取** — 胃酸による溶解を想定

# 指定基準(土壤汚染対策法)

これを超えると土壤汚染があると評価される基準



# 特定有害物質の分類

種類	物質	特性	健康リスク
<b>第一種</b> 特定有害物質	揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"><li>・揮発性</li><li>・移動性高い</li></ul>	地下水等の摂取
<b>第二種</b> 特定有害物質	重金属等	<ul style="list-style-type: none"><li>・蓄積性</li><li>・移動性低い</li></ul>	直接摂取 地下水等の摂取
<b>第三種</b> 特定有害物質	農薬・PCB	<ul style="list-style-type: none"><li>・分解性</li><li>・移動性低い</li></ul>	地下水等の摂取

# 指定基準等（第一種特定有害物質）

分類	特定有害物質の種類	指定基準		地下水基準 (mg/L)
		土壌溶出量基準 (mg/L)	土壌含有量基準 (mg/kg)	
第一種特定有害物質	四 塩 化 炭 素	0.002 以下	—	0.002 以下
	1, 2-ジ ク ロ ロ エ タ ン	0.004 以下	—	0.004 以下
	1, 1-ジ ク ロ ロ エ チ レ ン	0.02 以下	—	0.02 以下
	シス-1, 2-ジ ク ロ ロ エ チ レ ン	0.04 以下	—	0.04 以下
	1, 3-ジ ク ロ ロ プ ロ ペ ン	0.002 以下	—	0.002 以下
	ジ ク ロ ロ メ タ ン	0.02 以下	—	0.02 以下
	テ ト ラ ク ロ ロ エ チ レ ン	0.01 以下	—	0.01 以下
	1, 1, 1-ト リ ク ロ ロ エ タ ン	1 以下	—	1 以下
	1, 1, 2-ト リ ク ロ ロ エ タ ン	0.006 以下	—	0.006 以下
	ト リ ク ロ ロ エ チ レ ン	0.03 以下	—	0.03 以下
	ベ ン ゼ ン	0.01 以下	—	0.01 以下

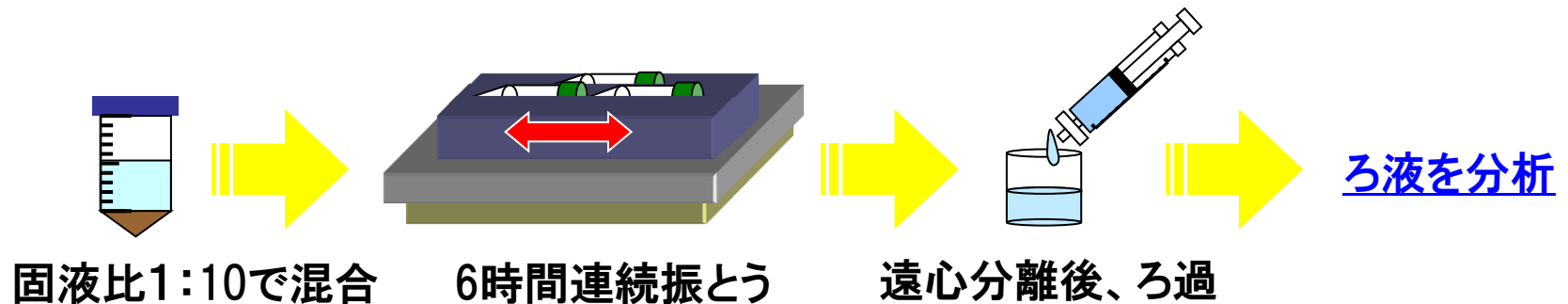
# 指定基準等（**第二種**及び**第三種**特定有害物質）

分類	特定有害物質の種類	指定基準		地下水基準 (mg/L)
		土壌溶出量基準 (mg/L)	土壌含有量基準 (mg/kg)	
第二種特定有害物質	カドミウム及びその化合物	0.01 以下	150 以下	0.01 以下
	六価クロム化合物	0.05 以下	250 以下	0.05 以下
	シアン化合物	検出されないこと	50 以下 (遊離シアンとして)	検出されないこと
	水銀及びその化合物	水銀が 0.0005 以下、 かつ、アルキル水銀が 検出されないこと	15 以下	水銀が 0.0005 以下、か つ、アルキル水銀が検出 されないこと
	セレン及びその化合物	0.01 以下	150 以下	0.01 以下
	鉛及びその化合物	0.01 以下	150 以下	0.01 以下
	砒素及びその化合物	0.01 以下	150 以下	0.01 以下
	ふっ素及びその化合物	0.8 以下	4,000 以下	0.8 以下
	ほう素及びその化合物	1 以下	4,000 以下	1 以下
第三種特定有害物質	シマジン	0.003 以下	—	0.003 以下
	チオベンカルブ	0.02 以下	—	0.02 以下
	チウラム	0.006 以下	—	0.006 以下
	ポリ塩化ビフェニル	検出されないこと	—	検出されないこと
	有機りん化合物	検出されないこと	—	検出されないこと

# どのようにして汚染を判定するか (**土壌溶出量の定め方**)

自然環境中で雨水や地下水等の接触により土壌から溶出する量を想定

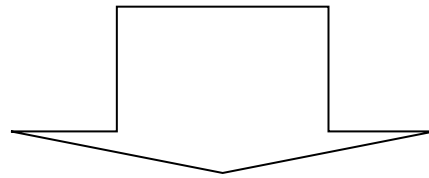
- 純水中で振とう攪拌(室温で6時間)
- 土壌／水＝1／10(重量体積比)
- 酸化性的な雰囲気での溶出



実際の土壌から溶出する量と異なる評価をしていることが多い(多くは安全側で見た評価)

# どのようにして汚染を判定するか (**土壌含有量基準の定め方**)

- 表層部の土壌試料を採取
- 1 mol/lの塩酸中で攪拌
- 溶液中の汚染物質の濃度を測定
- 溶出量を土壌単位重量当りの含有量に換算



汚染物質が胃の中で溶け出すリスクを判定

対象は重金属類のみ



# 本日の講演内容

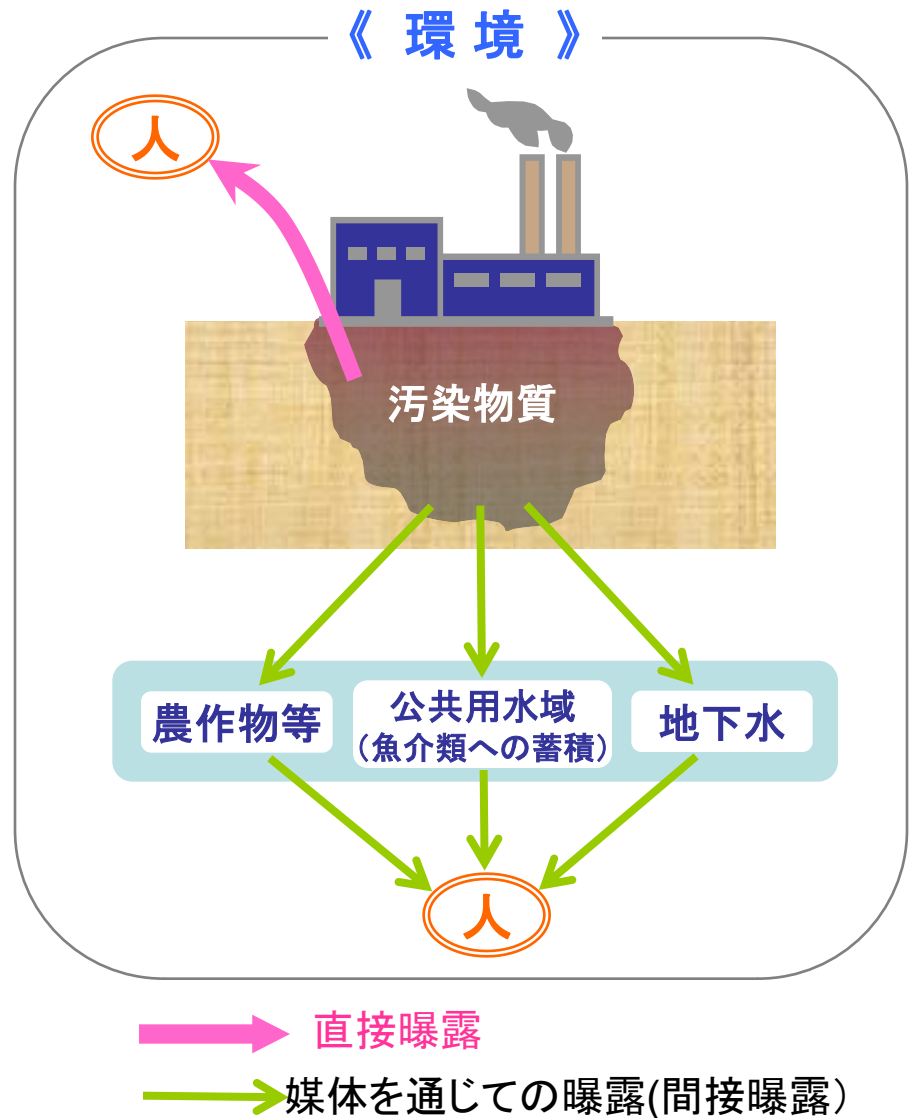
- わが国における土壌汚染の現状と土壌汚染対策法
- **土壌汚染修復技術の概要**
- 表層土壌における汚染物質の動態
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめ

# 化学物質のリスク ＝有害性×曝露量

化学物質の安全性(危険性)は一般にリスクの概念を使って表現される

**有害性**は化学物質が本来保有している性状で**変えようがない**

**曝露**は化学物質の製造・使用の制限や取り扱い方法の注意徹底、環境中への漏洩防止などの管理手段をとることで**コントロールできる**



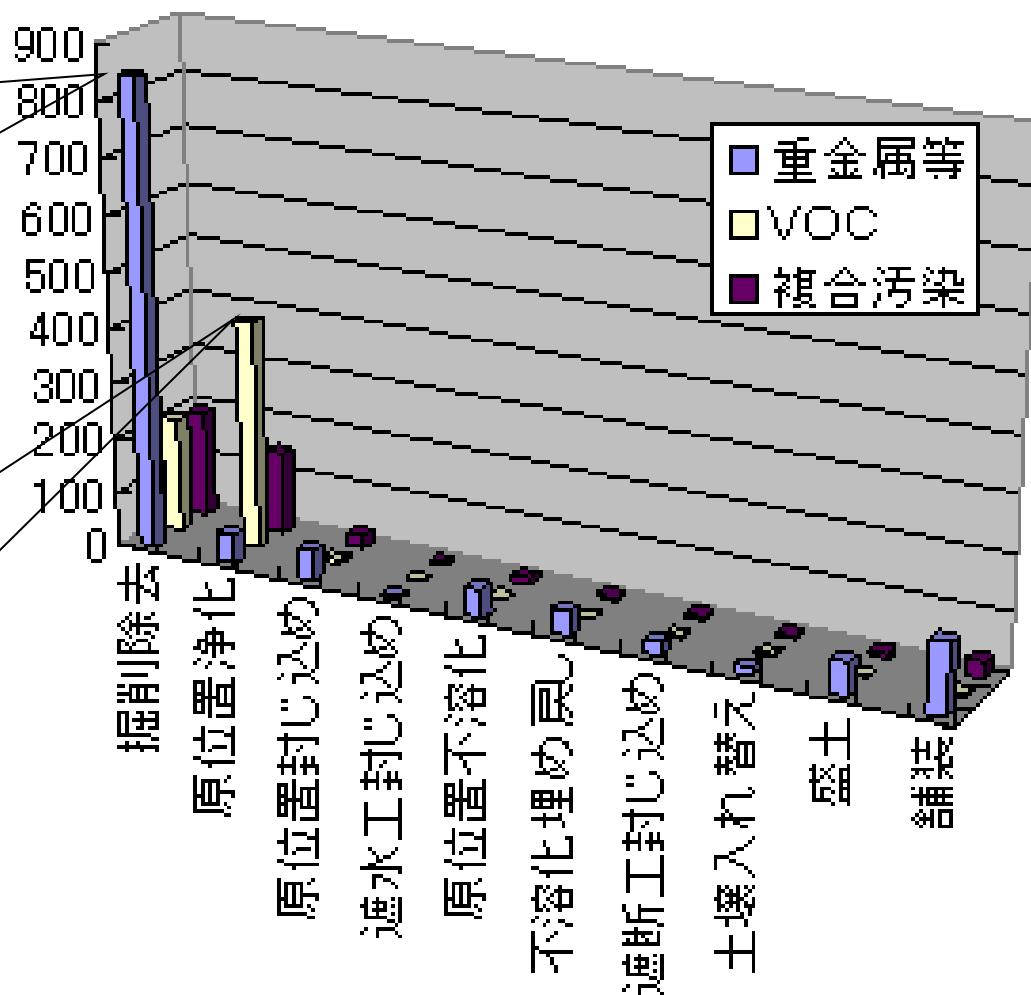
# 日本の現状

土壌汚染への対処は

- 実情としては濃度規制
- 曝露経路を遮断しても汚染が残れば不安  
曝露を管理する方法は社会が受け入れにくい  
基準値を超過した場合、すべて浄化の方向  
（汚染レベルは関係ない）  
特に土地取引の際、この傾向が強い  
背景として社会にリスクゼロの考え方

重金属類では掘削除去の採用がほとんど

VOCでは原位置浄化の採用が多い



わが国における土壤汚染対策の実施状況(平成16年度までの累計)

# 土壌・地下水汚染対策の分類

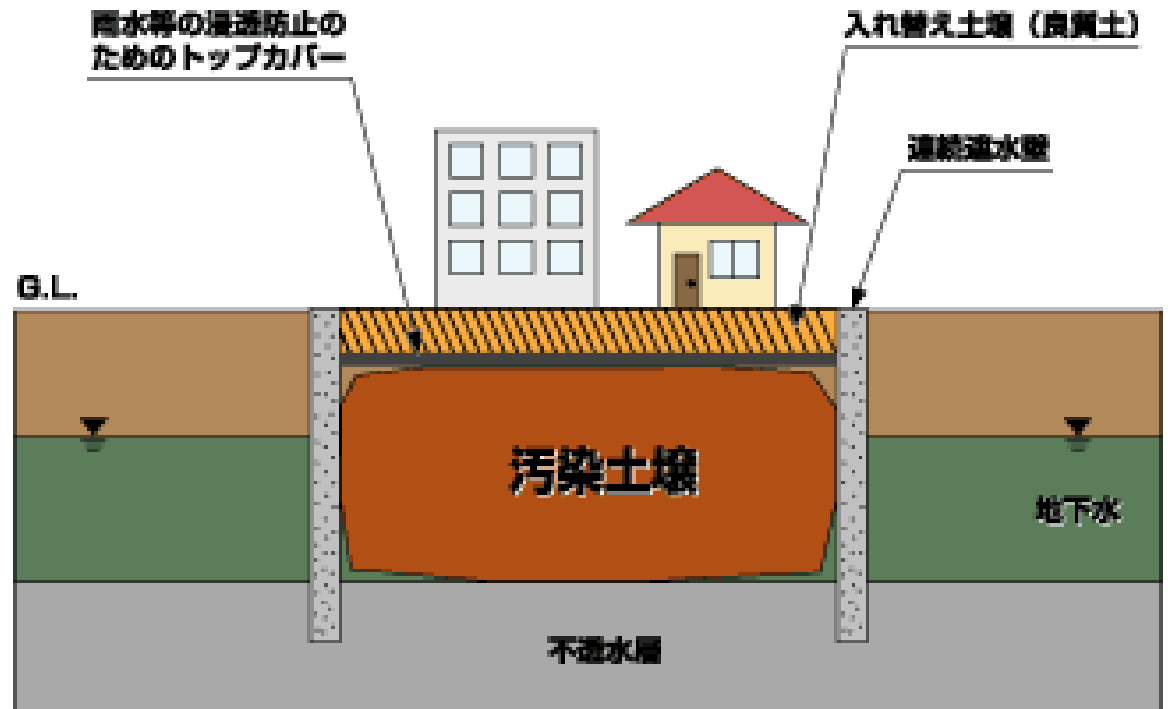
措置	分類		内容
封じ込め	原位置封じ込め		現場の土壌を移動させずに原位置で汚染土壌を封じ込める技術
	掘削除去後封じ込め		土壌を一度掘削してから、改めて汚染土壌を封じ込める技術
浄化	原位置浄化	原位置分解	汚染土壌・地下水に含まれる汚染物質を地下(原位置)で分解する技術
		原位置抽出	汚染地下水または土壌中の汚染物質を分離し地上に取り除く技術
	掘削除去		対象地から汚染土壌を掘削する技術

環境省：土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針運用基準より作成

# 原位置封じ込め

汚染箇所の周囲に地中壁を設け、上部にも覆いを設け汚染  
土壌を隔離

- ・重金属類汚染土壌と地下水の接触防止
- ・汚染地下水を汚染場所から出さない
- ・外部からの地下水の流入防止
- ・上部からの雨水侵入の防止
- ・直接摂取のリスクを低減



# 原位置浄化の技術例(分解)

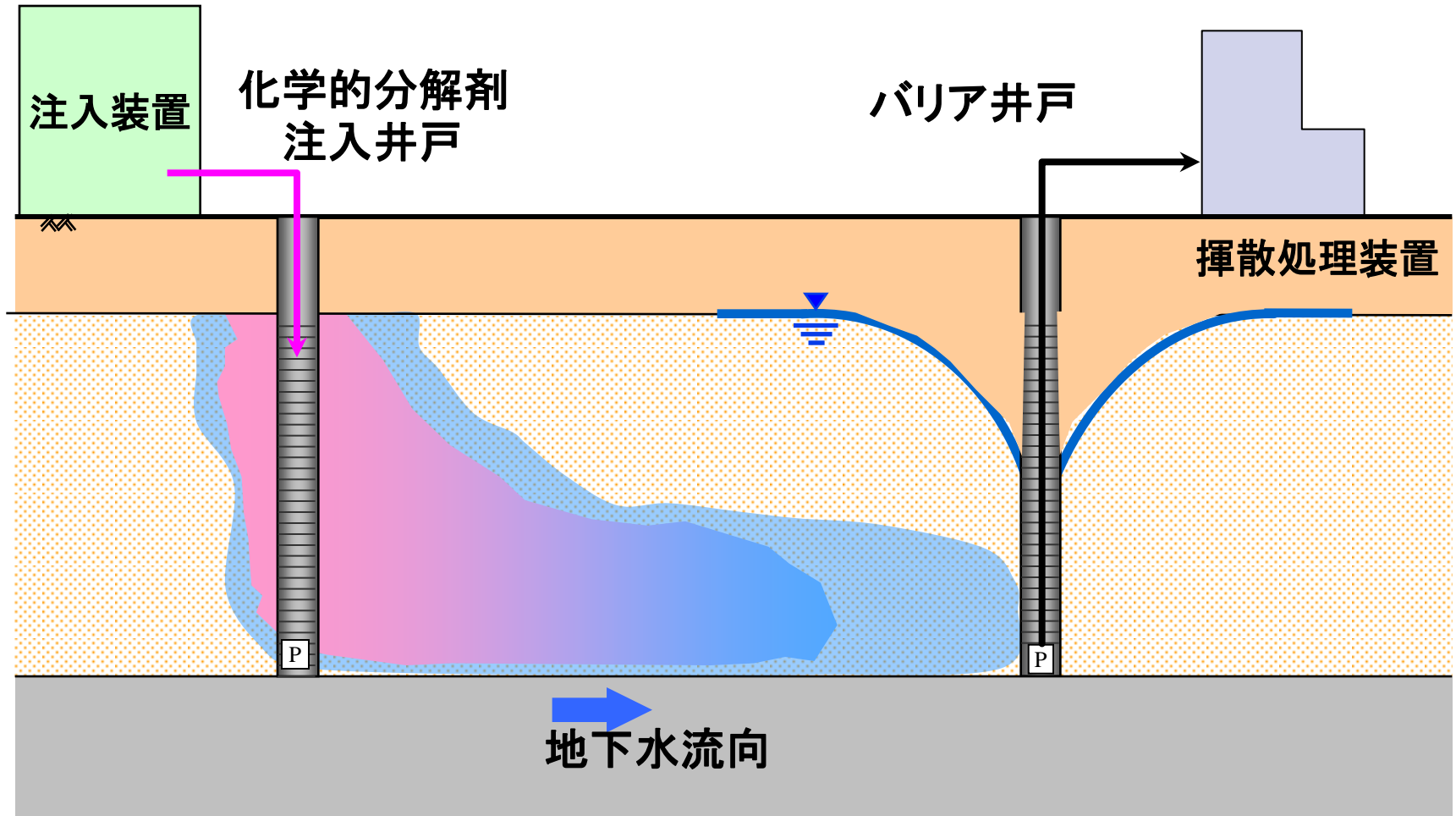
対策	技術例	対象物質		概要
		VOC	重金属	
分解	酸化分解	○		地下水に酸化剤を直接注入し、VOCを分解する
	鉄粉法	○		汚染された土壌や地下水に鉄粉を混合し、VOCを分解する
	バイオレメディエーション	○		微生物が持つ有害物質の分解能力を利用して浄化する
	透過性浄化壁	○		汚染地下水の下流域に反応物を含む透過性の壁(バリア)を設置し汚染物質を分解する

重金属は分解できない(ただし形態変化により毒性軽減は可能)

油類はVOCとほぼ同様に考えてよい

シアン(土壌汚染対策法では重金属等に分類)は分解可能

# 原位置分解処理法（液体酸化剤の注入）

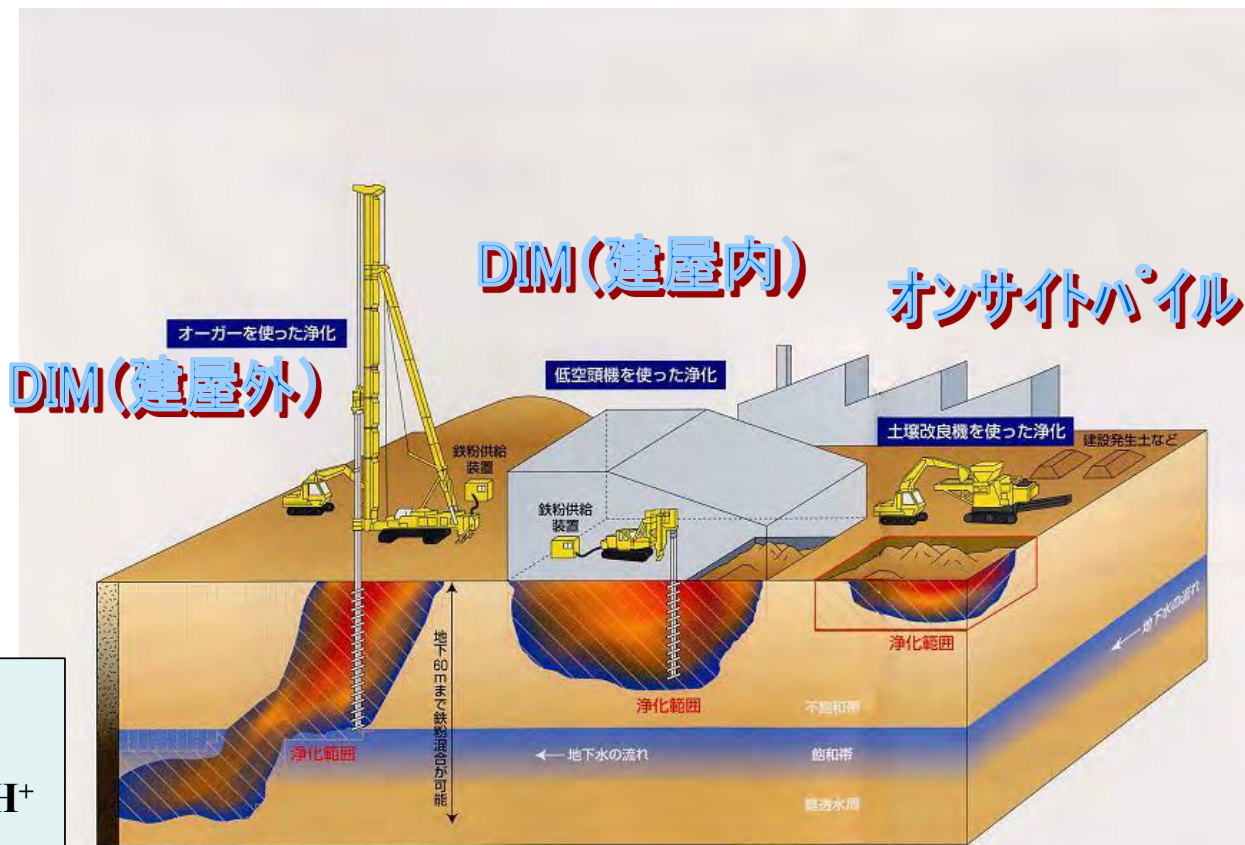
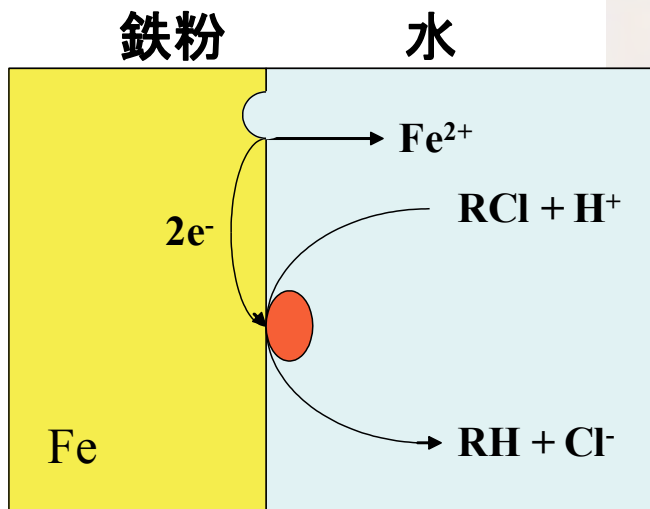




# 鉄粉法による汚染土壌の浄化

有機塩素化合物を鉄粉によって還元的に脱塩素しエチレンなどの無害な物質に変換

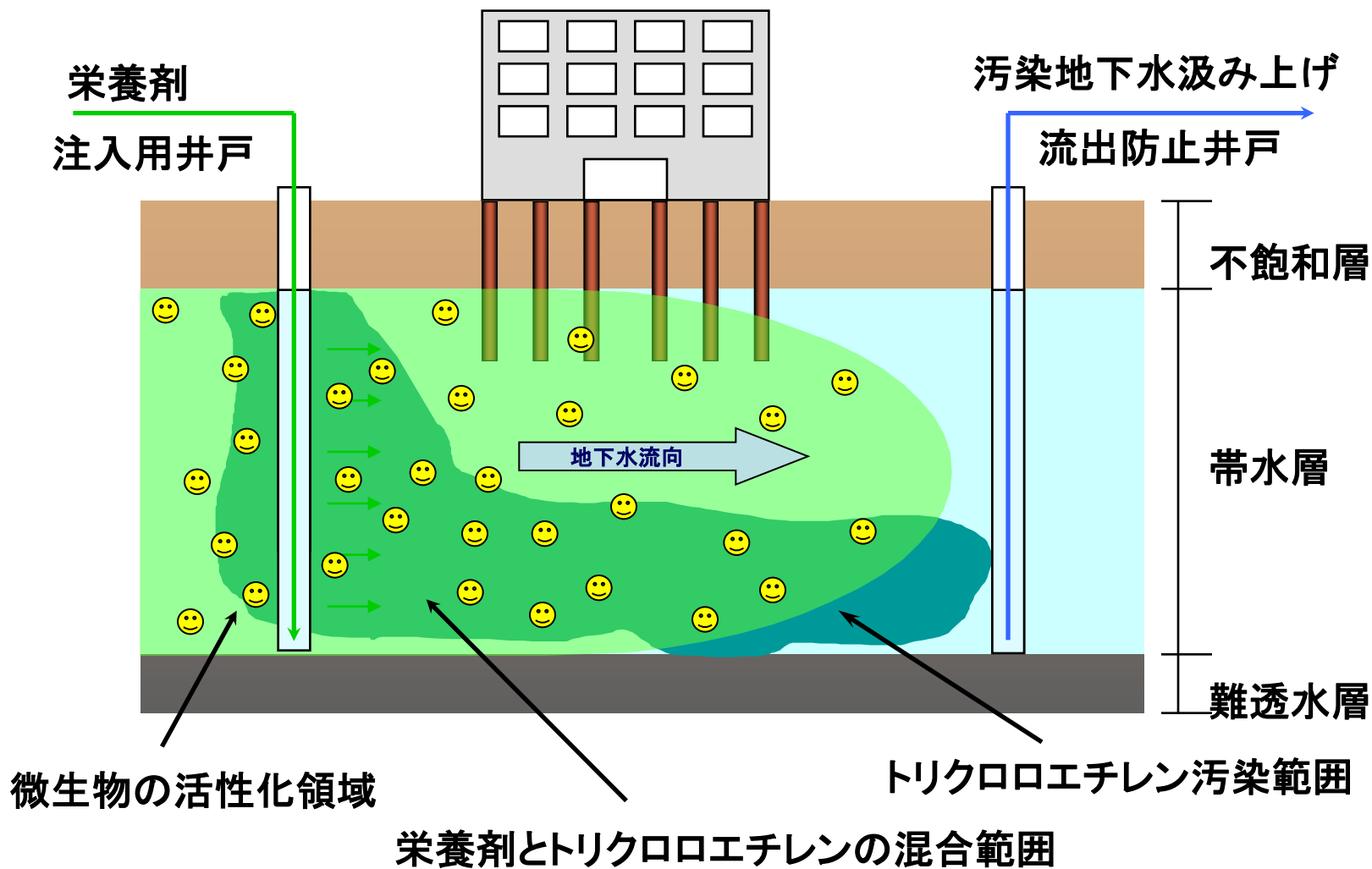
鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応機構の概略



汚染土壌への鉄粉の混合方法の概略

(同和鉱業のHPより)

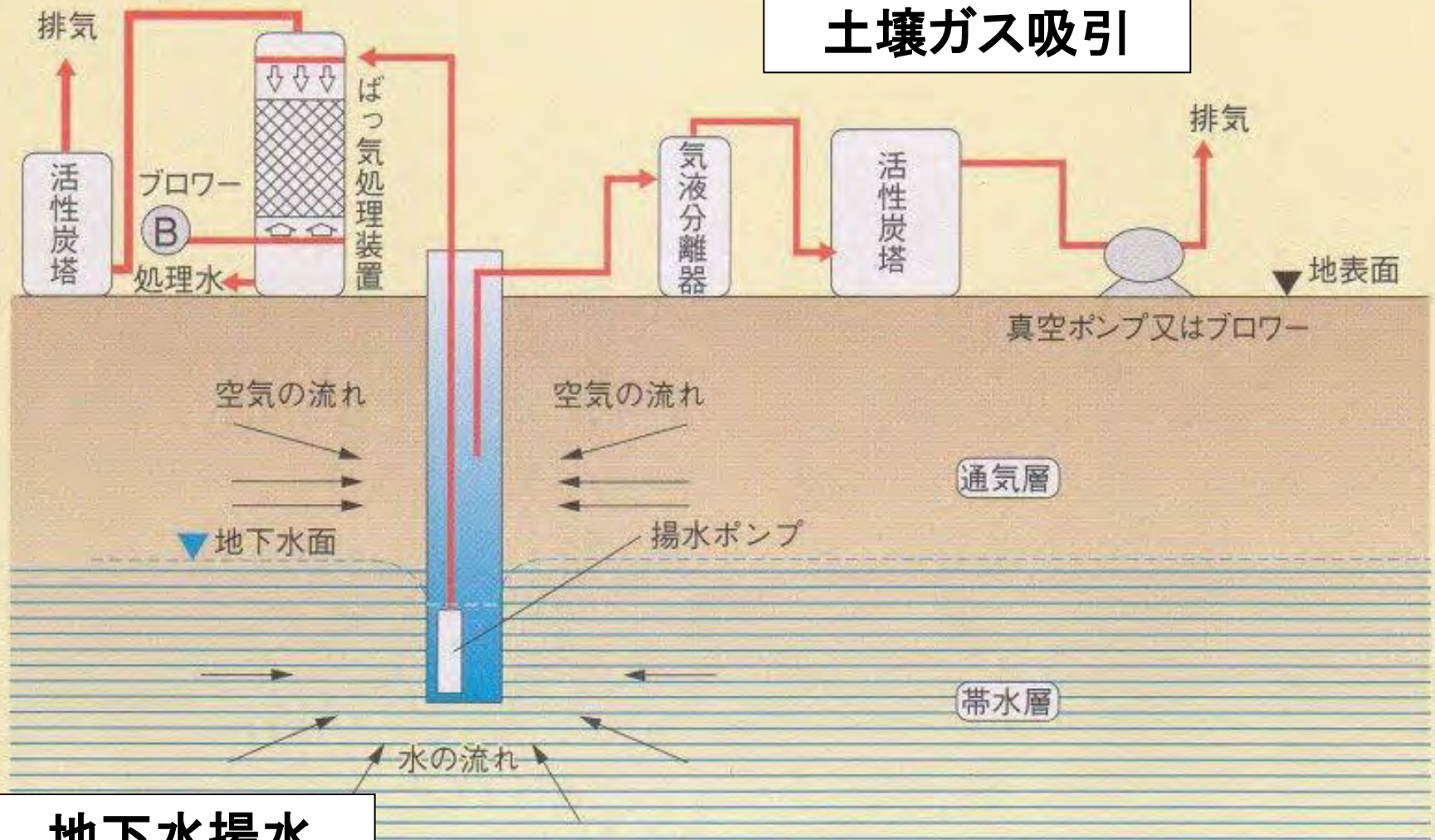
# TCE汚染土壌のバイオレメディエーション



# 原位置浄化の技術例(抽出)

対策	技術例	対象物質		概要
		VOC	重金属	
抽出 (除去)	土壌ガス吸引	○		不飽和帯に存在する汚染物質を真空ポンプで吸引して除去する
	地下水揚水	○	○	汚染地下水を揚水し、汚染物質を分離し、活性炭などに吸着させることで除去する
	エアースパー ジング	○		土壌中や地下水中に空気を注入してVOCの気化を促し、浄化を促進する
	動電学的処理		○	地中に装入した電極から電流を流し、電気泳動等で重金属類を除去する
	ソイルフラッシ ング	○	○	土粒子に吸着している汚染物質を水(と溶剤)で洗浄、除去する
	ファイトレメディ エーション	○	○	汚染物質を蓄積・分解する植物の能力を利用して浄化する

# 土壤ガス吸引



# 地下水揚水

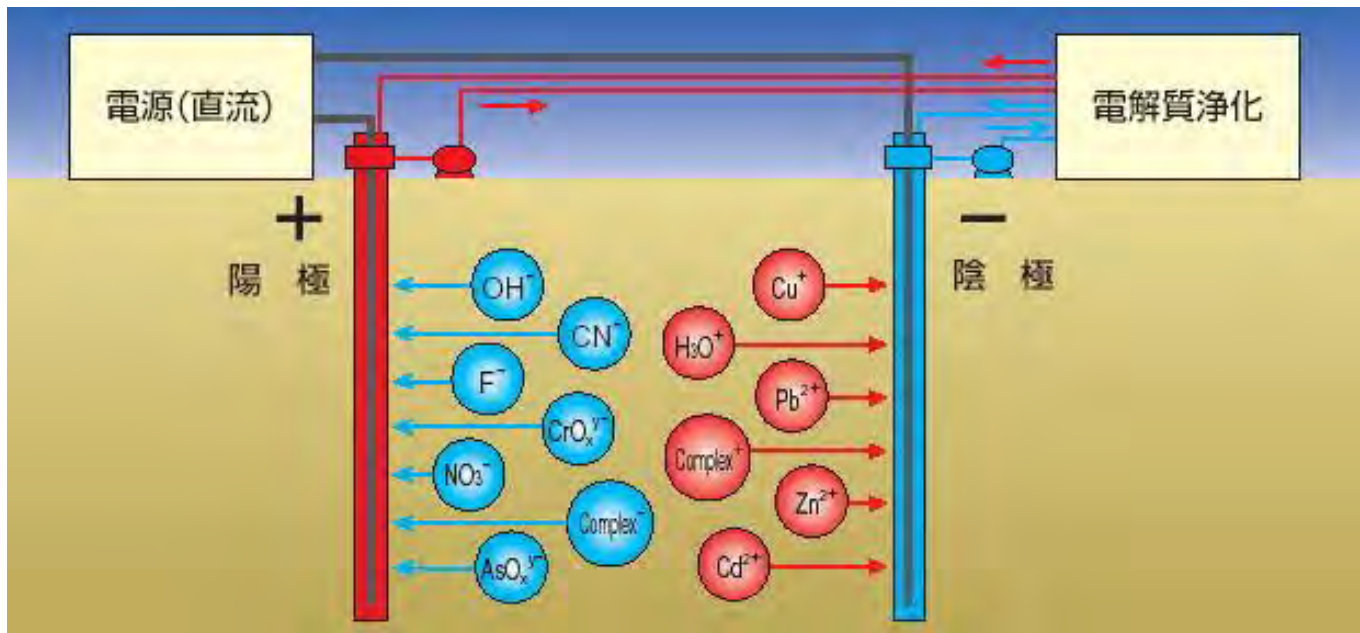
図5.4-6 二重吸引法

<出典:「事業者のための地下水汚染対策」環境庁(平成9年3月)>

# 動電学的処理

電気泳動現象は、イオンそのものが加電された電場に従って土壌間隙中を移動する現象なので、重金属類の土壌汚染の修復に有効

対象イオンの溶液中での存在のし易さ、土壌粒子の吸着性、地盤自体がもつpH緩衝能、イオン強度などが大きく影響する



電気化学的処理の概念図

# ファイトレメディエーション (Phytoremediation)

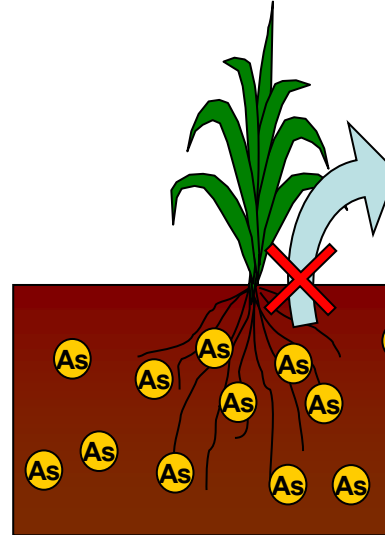
- ・植物の生理作用により汚染物質を除去  
(主に汚染物質の濃縮)
- ・対象物質は主として重金属類
- ・低濃度の汚染にのみ適用可能
- ・コストはあまりかからない
- ・処理には時間がかかる(数年～数十年)

# ヒ素高蓄積植物(モエジマシダ *Pteris vittata*)



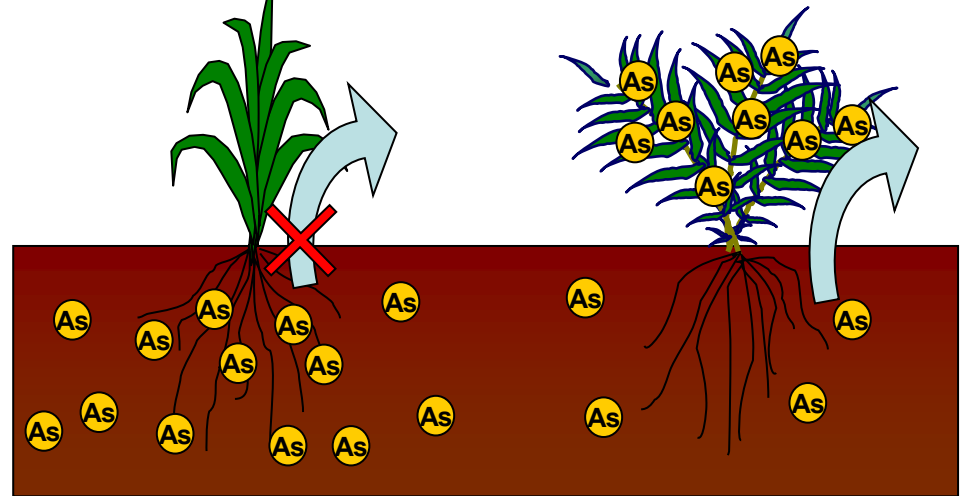
多くの植物は…

根で吸収を止める



モエジマシダ…

地上部(葉)でヒ素を蓄積



## 【特徴】

- ・多年草、世界的に広く分布
- ・30～50cm程度に成長
- ・ヒ素を地上部(葉)に高濃度で蓄積(10000 mg/kg 以上)

米国ではモエジマシダを利用した土壤浄化ビジネスが開始されている

わが国でも実汚染土壌への適用が開始(茅ヶ崎市)

# 掘削除去法

汚染土壌を掘削後、専用の施設に輸送し、適正な処置をする

汚染土壌の掘削



トラック輸送



専用施設での適正処置

産業廃棄物最終処分場

汚染土壌焼却処理施設

セメント工場など



産業廃棄物最終処分場



汚染土壌焼却処理施設

汚染物質の迅速・確実な除去－依頼者のニーズ(リスクゼロ)にマッチ

反面、処理に多額の費用がかかる（土壌1m<sup>3</sup>あたり5万円程度）

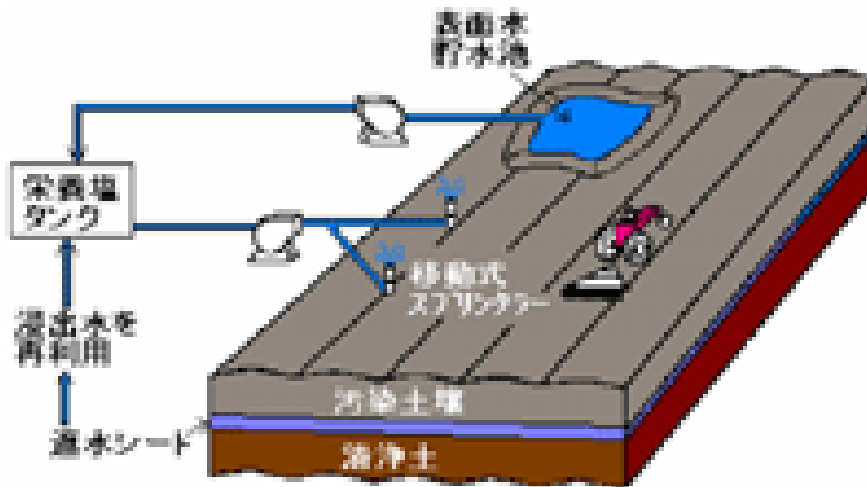
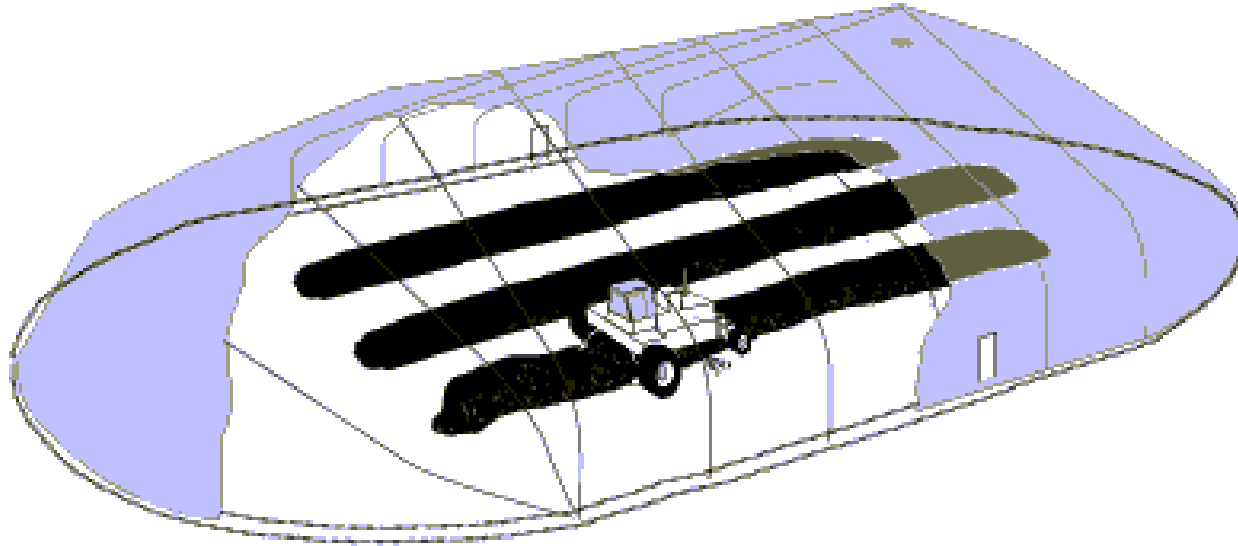


# 掘削除去後の対策

対策	技術例	対象物質		概要
		VOC	重金属	
封じ込め	産業廃棄物最終処分場への搬入	○	○	搬入基準を満たさない場合、不溶化などの前処理が必要
分解	化学分解	○		酸化剤や還元剤を直接混合し、VOCを分解する
	バイオレメディエーション	○		微生物が持つ有害物質の分解能力を利用して浄化する
	熱分解・安定化	○	○	焼却により有機物を分解、重金属類は溶出しない安定な化合物に変化 セメント工場での処理を含む
分離	土壌洗浄	○	○	比重差などにより汚染物質を分離
	熱脱着	○		低温加熱により揮発性有機物を分離

# 固相バイオレメディエーション

ーランドファーミング法ー



汚染土壌を処理施設の上を広げる

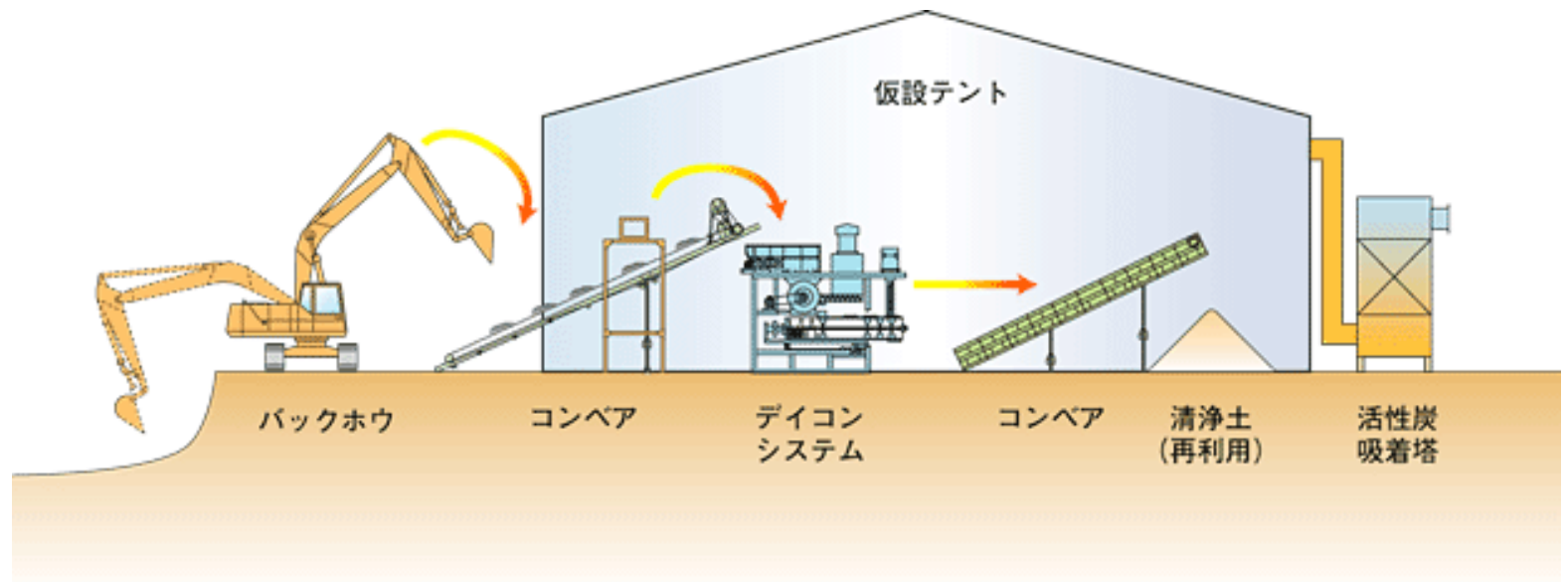
(揮発性物質が拡散しないよう、テント等で覆う)

定期的は無機栄養塩と水を添加

耕耘機などの農業用機械を用い、定期的に機械攪拌

# 生石灰混合法

- 生石灰 (CaO) を汚染土壌と混合
- 水和反応により発生する熱を利用  
$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{反応熱}$$
- 土壌温度を上昇させ、VOC類を揮発させて土壌から分離
- 処理土壌は埋め戻しに使用
- オンサイト処理が可能
- 原位置混合も実施されている



汚染土掘削



仮設テント処理場



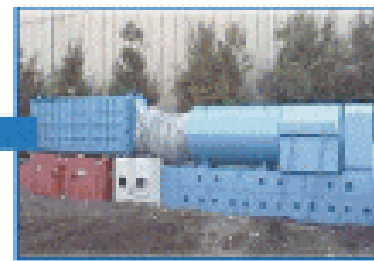
ホットソイル混合



処理土



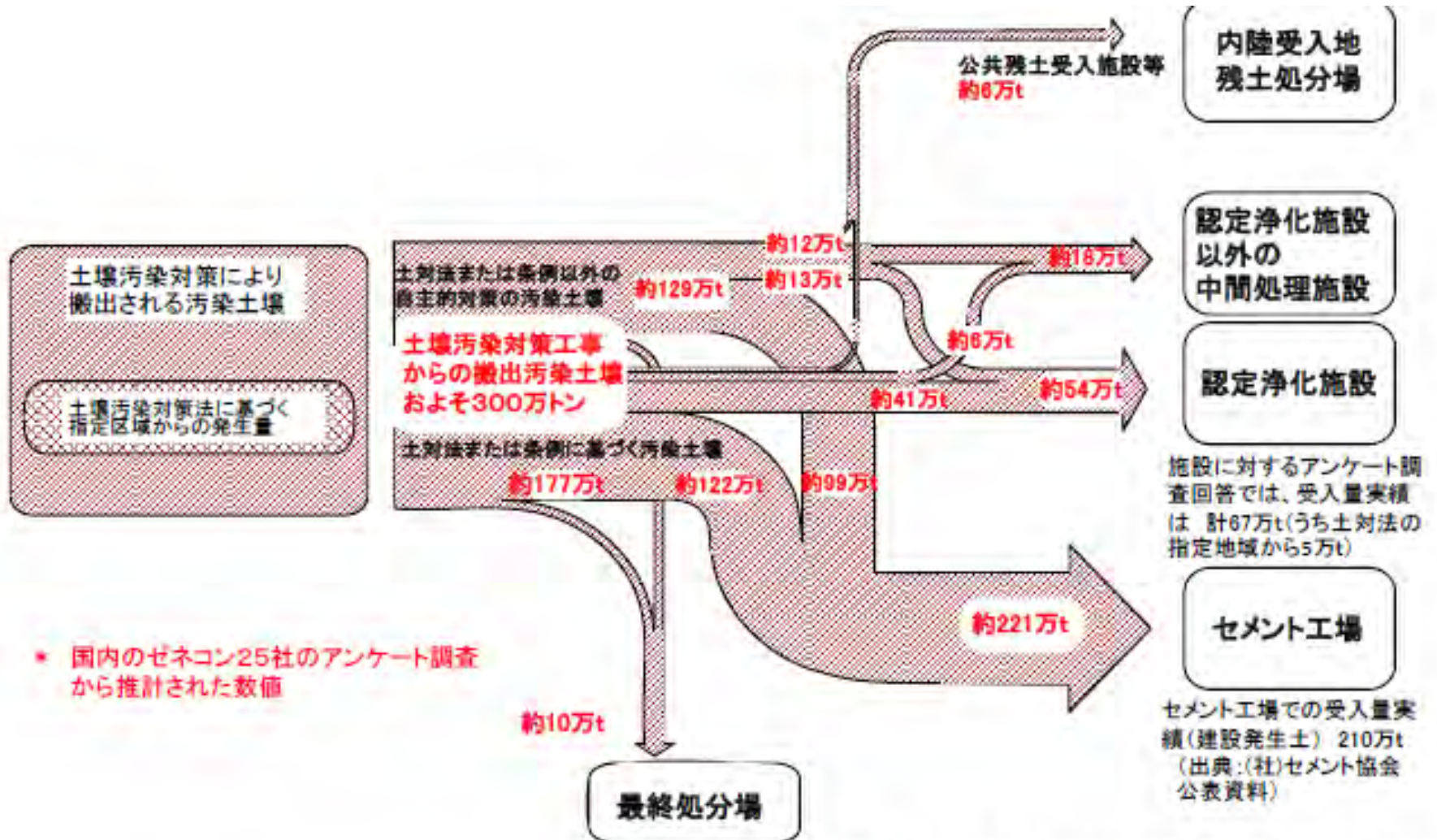
埋め戻し



活性炭処理 (排ガス回収)



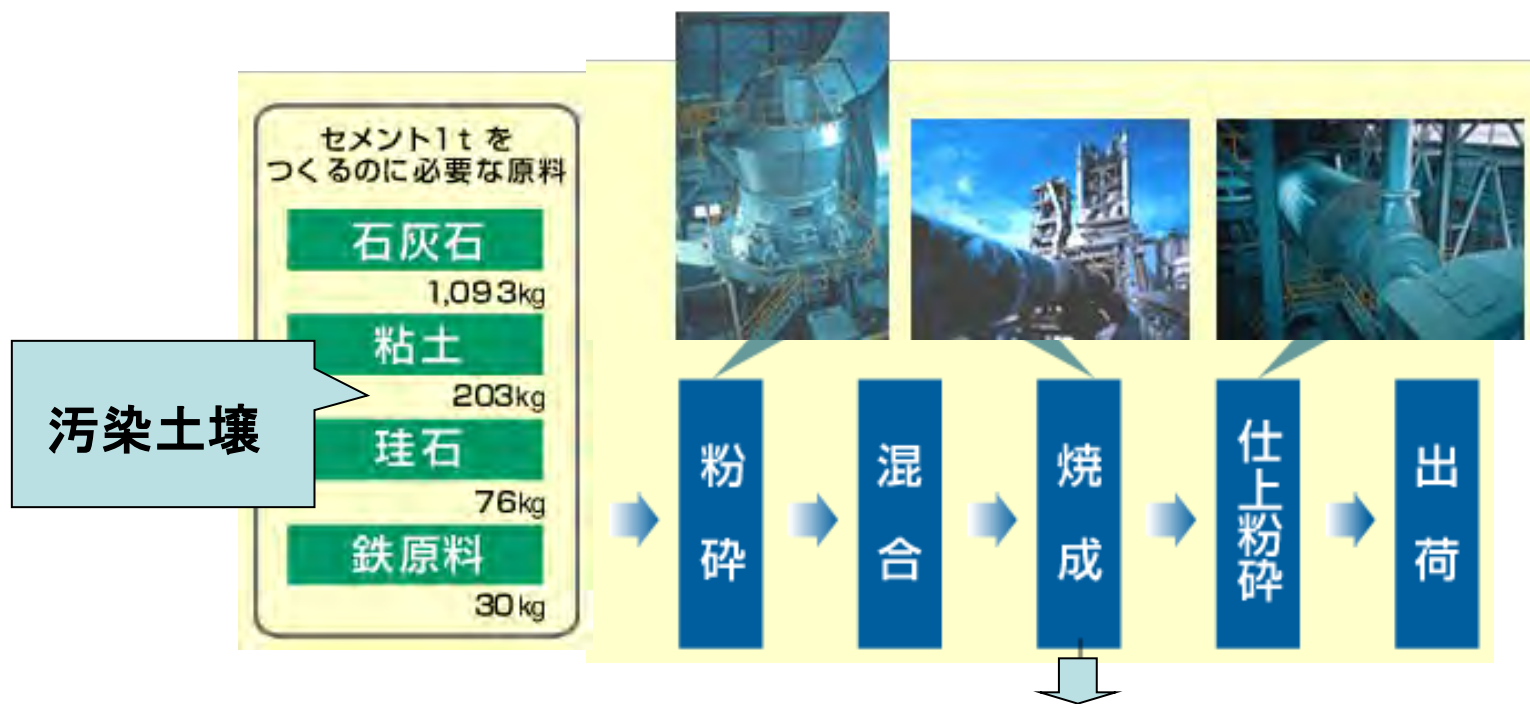
集塵処理



(出典)「平成18年度汚染土不適正処理に関する実態調査」(財)産業廃棄物処理事業振興財団

## 我が国で発生する汚染土壌の行方(2006年度)

# セメント工場における汚染土壌の処理(資源化)



1400°Cでの反応

重金属類: 安定な鉱物として固定化

VOCs: 熱による分解

セメント工場では

汚染土壌の他、各種の焼却灰などもセメント原料として受け入れ

☆エコセメント

# 本日の講演内容

- わが国における土壌汚染の現状と土壌汚染対策法
- 土壌汚染修復技術の概要
- **表層土壌における汚染物質の動態**
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめ

# 主な汚染物質の種類とその土壤汚染の特徴

## 重金属類:

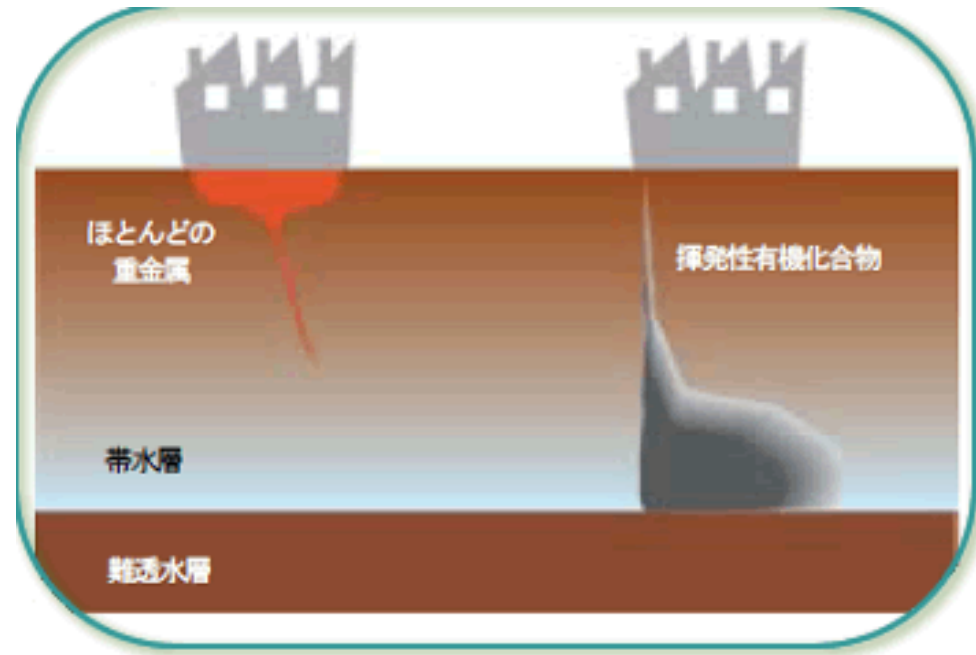
水に溶けにくく、土壤に吸着しやすいので地表近くの土壤中に存在することが多い

土壤中では形態変化は生じることがあるが、重金属そのものは分解しない

## 揮発性有機化合物(VOC):

土壤中では分解されにくく、比重が水よりも重いので地下に深く浸透して、土壤や地下水中に残留する

ただし油類は水より比重が軽いので、帯水層の上部に存在し、また比較的土壤中では分解が起こりやすい



重金属とVOCによる土壤汚染の特徴



# 有機塩素化合物・油類の種類と特徴

有機塩素化合物—トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン等

比重が水より大きい

帯水層の下部まで汚染物質が浸透

不透水層の直上に停滞 — DNAPLs溜りを形成

化学的に安定なものが多い

生分解性が低く、土壌内に残留しやすい

石油系炭化水素—ベンゼン、トルエン、キシレン、直鎖炭化水素等

比重が水より小さい

地下水面上にLNAPLsを形成し、地下水流れによって移動する

生分解性は高いものが多い ⇨ バイオレメディエーションの適用

**表 代表的な有機塩素化合物の主要な物性値**

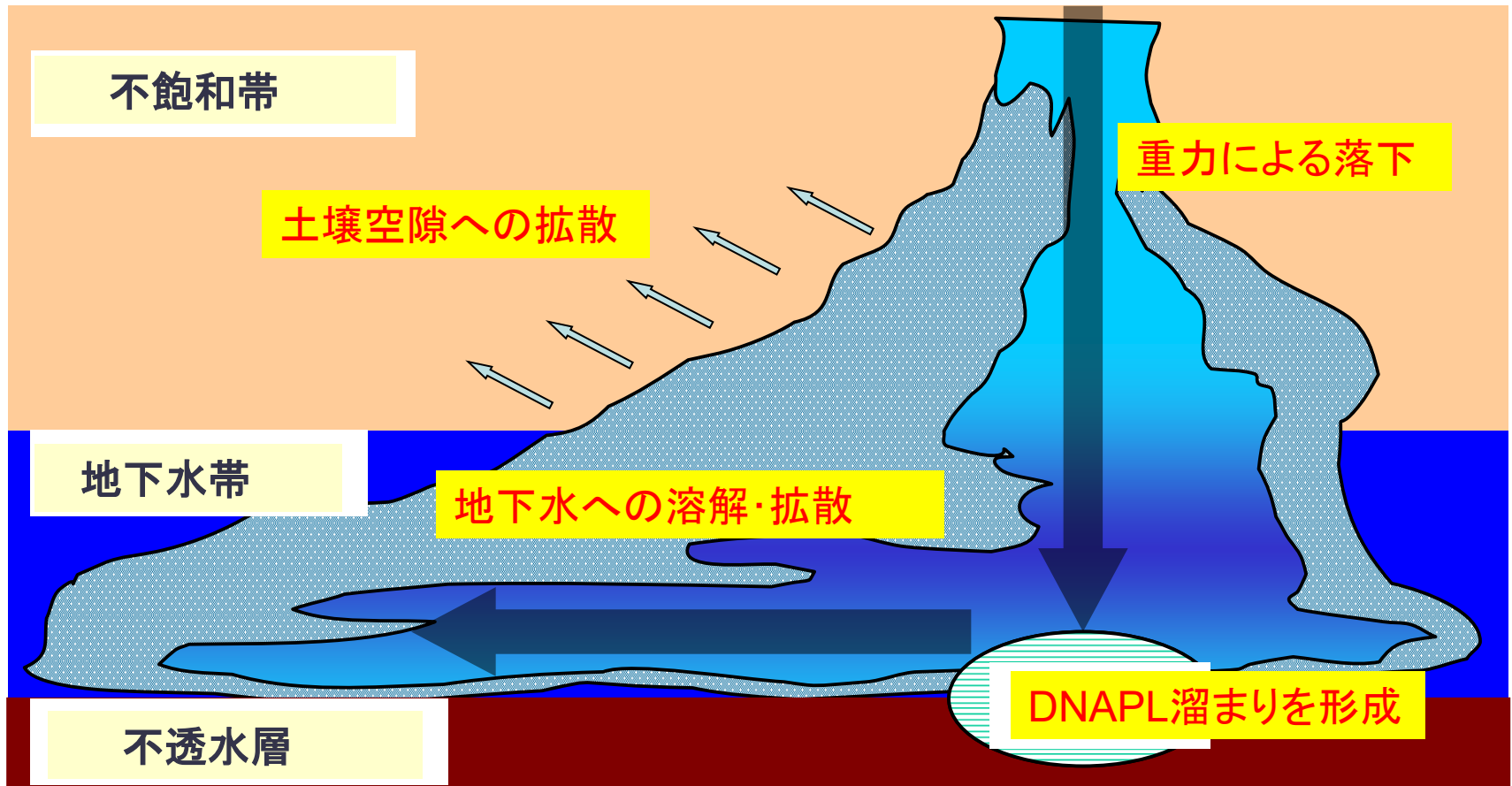
物質名	テトラクロエチレン	トリクロエチレン	シス1,2-ジクロエチレン	塩化ビニル
略称	PCE	TCE	<i>cis</i> -1,2-DCE	VC
分子式	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	$\text{CHCl}=\text{CH}_2$
分子量	165.83	131.39	96.94	62.50
比重(20°C)	1.62	1.46	1.29	0.98
水への溶解度 <sup>a</sup>	206mg/l	1,280mg/l	6,410mg/l	8,800mg/l

a: 25°Cにおける値

水に対する溶解度は小さい

# 有機塩素化合物の物性と土壤汚染の特徴

貯蔵タンクや配管の破損、  
作業中のトラブル、不法投  
棄など



有機塩素化合物による土壤汚染の模式図

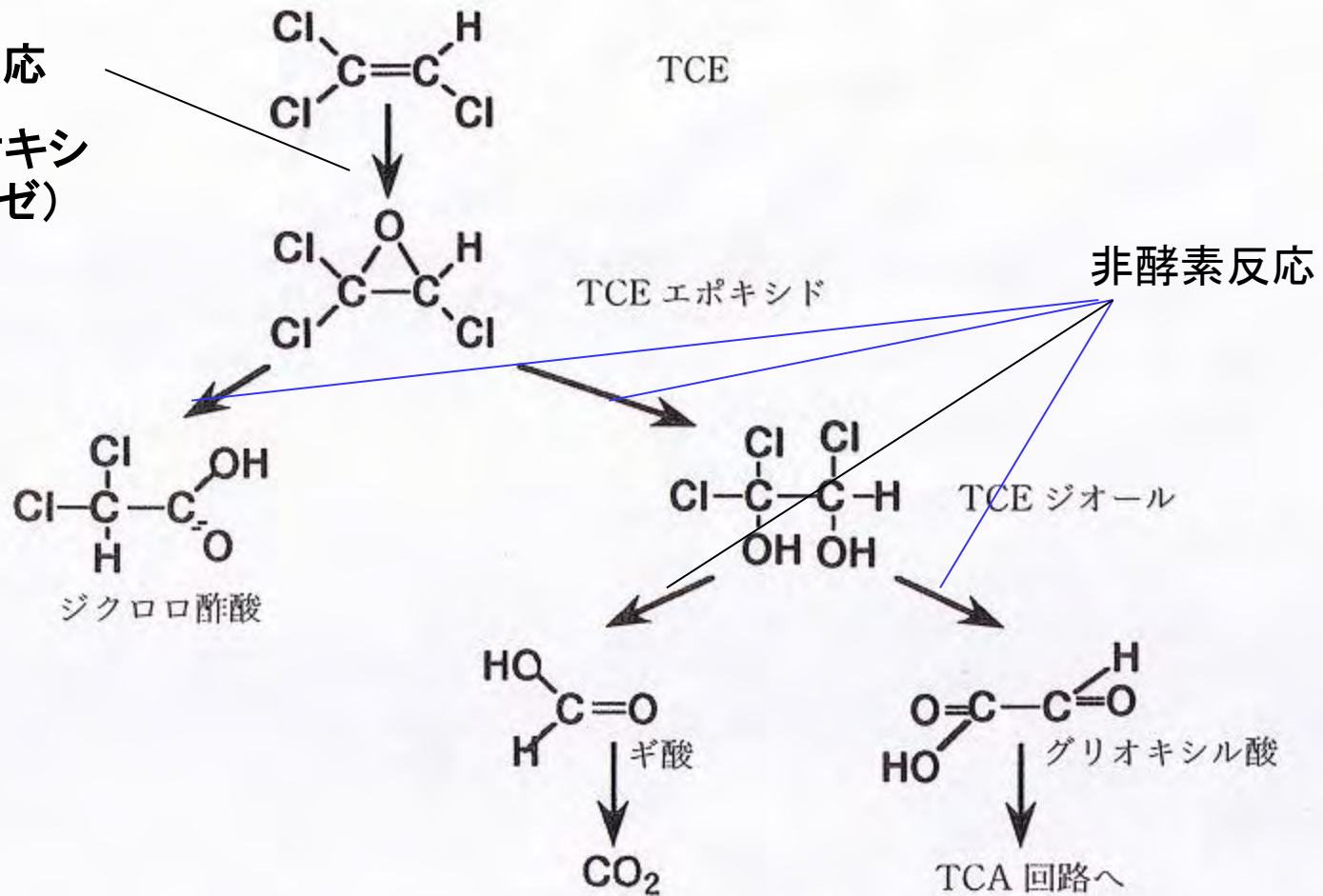
# 好気性微生物による有機塩素化合物(TCE)の分解

トルエン酸化細菌	—トルエン分解酵素—	
メタン酸化細菌	—メタン酸化酵素—	を利用
アンモニア酸化細菌	—アンモニア酸化酵素—	

## 共代謝(Co-metabolism)による分解

誘導物質(トルエン、メタン、アンモニア)の添加が必要  
TCEの分解によりエネルギーを得ることはできない  
完全酸化とはならない(ジクロロ酢酸等の生成)  
高濃度の汚染には適さない

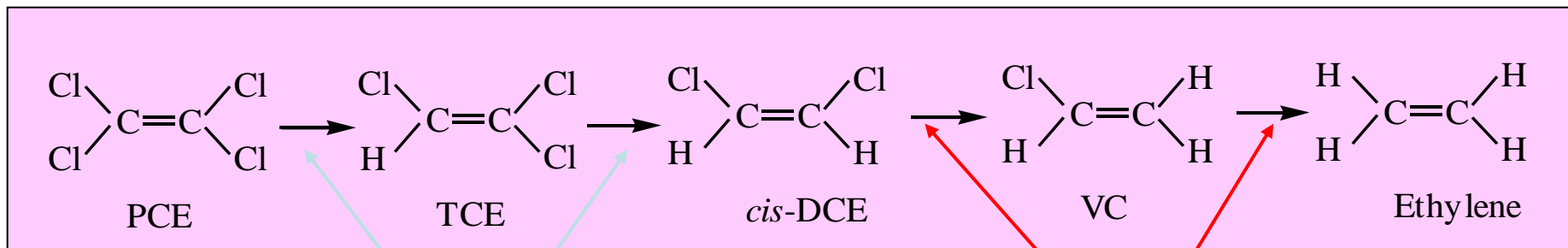
酵素反応  
(モノオキシ  
ゲナーゼ)



好気性微生物による TCE の分解経路

# 嫌気性微生物による有機塩素化合物の脱塩素

土壌中での逐次的な脱塩素反応の進行 — 多くの場合 *cis*-DCE の蓄積

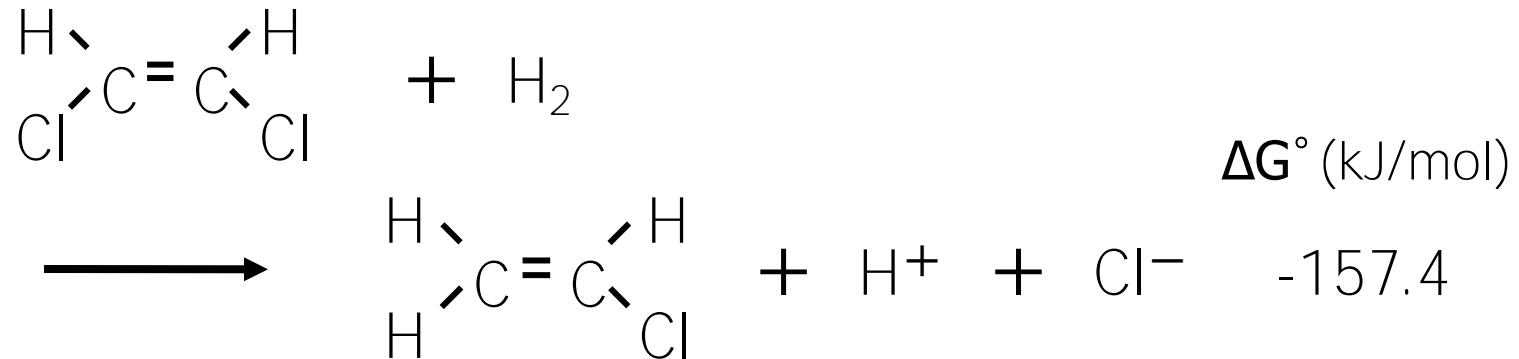


多くの嫌気性微生物が関与  
硫酸還元菌、メタン生成細菌 等

*Dehalococcoides* 属細菌  
のみが関与

有機ハロゲン類はもともと天然にはほとんど存在しない物質であり、微生物が新たに代謝系を獲得した可能性がある

# 脱ハロゲン呼吸



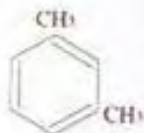
- 塩素化エチレン類を電子受容体、水素を最終的な電子供与体とする反応
- エネルギーの発生があることから脱ハロゲン呼吸 (Dehalorespiration) と呼ばれる



ベンゼン



トルエン



m-キシレン

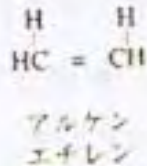
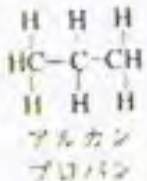


エチルベンゼン



ナフタレン

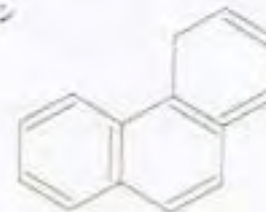
### 単環芳香族炭化水素



### 直鎖炭化水素



アントラセン



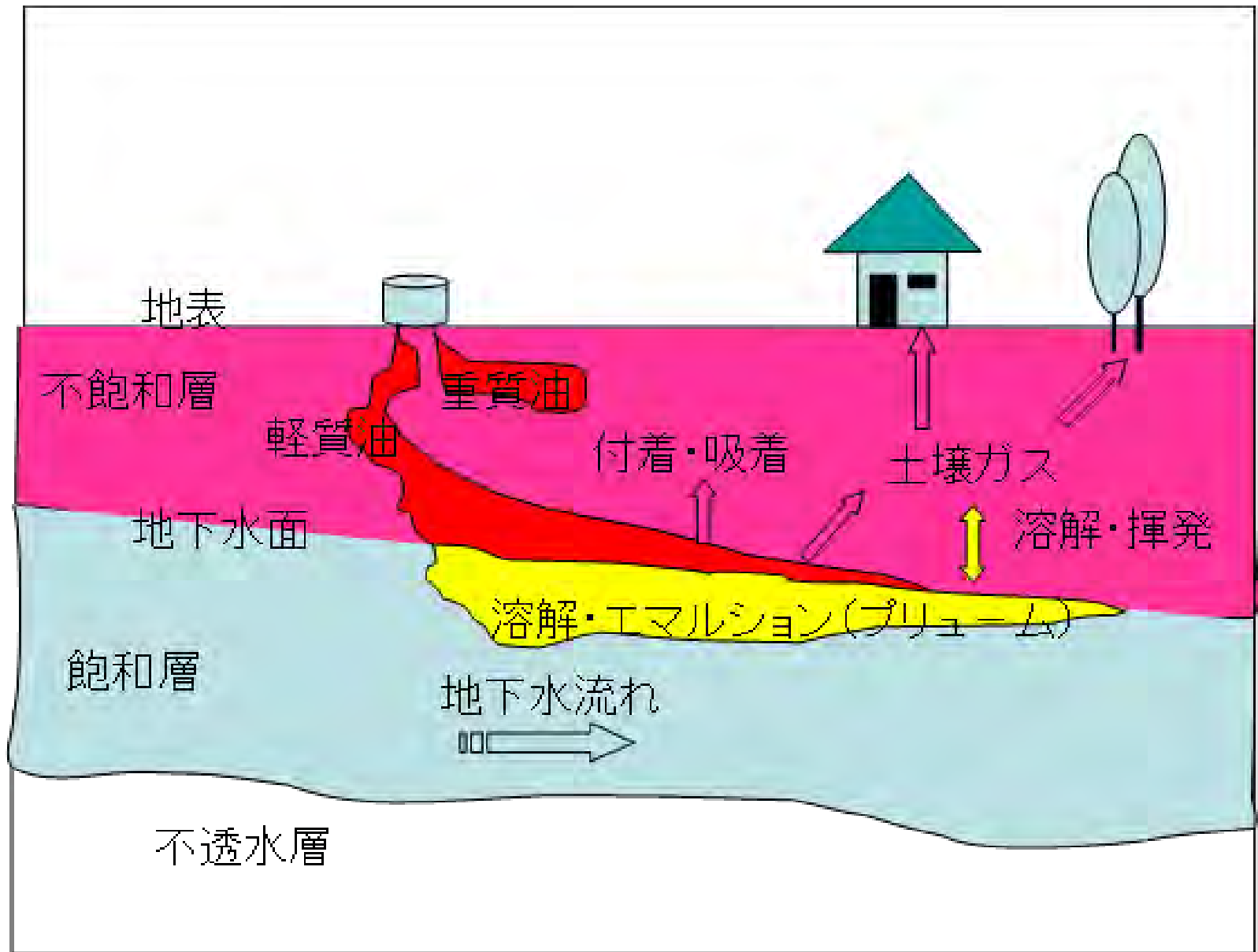
フエナントレン

### 多環芳香族炭化水素

物質名	ヘキサン	デカン	ベンゼン	トルエン	ナフタレン
分子式	$C_6H_{14}$	$C_{10}H_{22}$	$C_6H_6$	$C_7H_8$	$C_{10}H_8$
比重(20°C)	0.66	0.70	0.88	0.87	1.16
蒸気圧	1.7kPa	170Pa	10kPa	3.8kPa	6Pa
水への溶解度 <sup>a</sup>	130mg/l	低い	1,800mg/l	670mg/l	31mg/l

## 代表的な石油系炭化水素化合物とその物性





石油系炭化水素類による土壤汚染の概略

# 第二種特定有害物質(重金属等)の特徴

- 水溶液中での振舞い

陽イオンとして振舞うもの:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

陰イオンとして振舞うもの:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$

- 酸化還元状態の変化

六価クロム  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$

水銀  $\text{Hg(II)} \rightarrow \text{Hg(0)}$

セレン  $\text{Se(VI)} \rightarrow \text{Se(IV)} \rightarrow \text{Se(0)}$

ヒ素  $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$

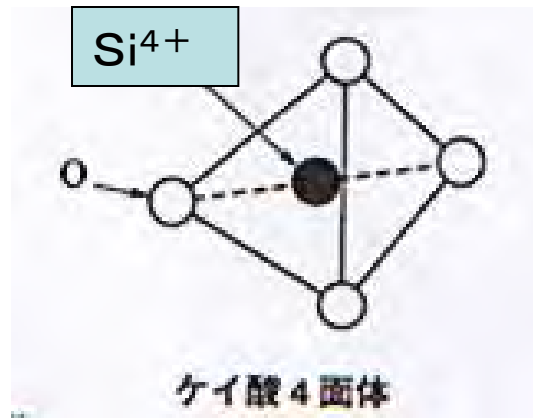
# 粘土鉱物の荷電(陰電荷)

- 永久荷電

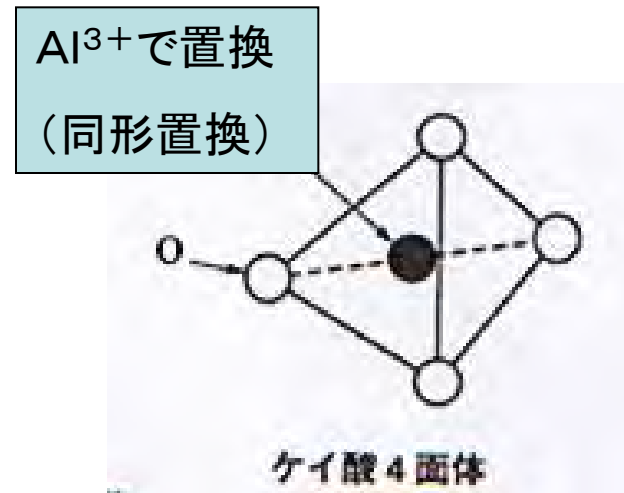
構成陽イオン( $\text{Al}^{3+}$ ないし $\text{Si}^{4+}$ )の同形置換による陰荷電  
主に2:1型鉱物で生じる

結晶内に生成した陰電荷を中和するために層間に陽イオン  
が取り込まれる

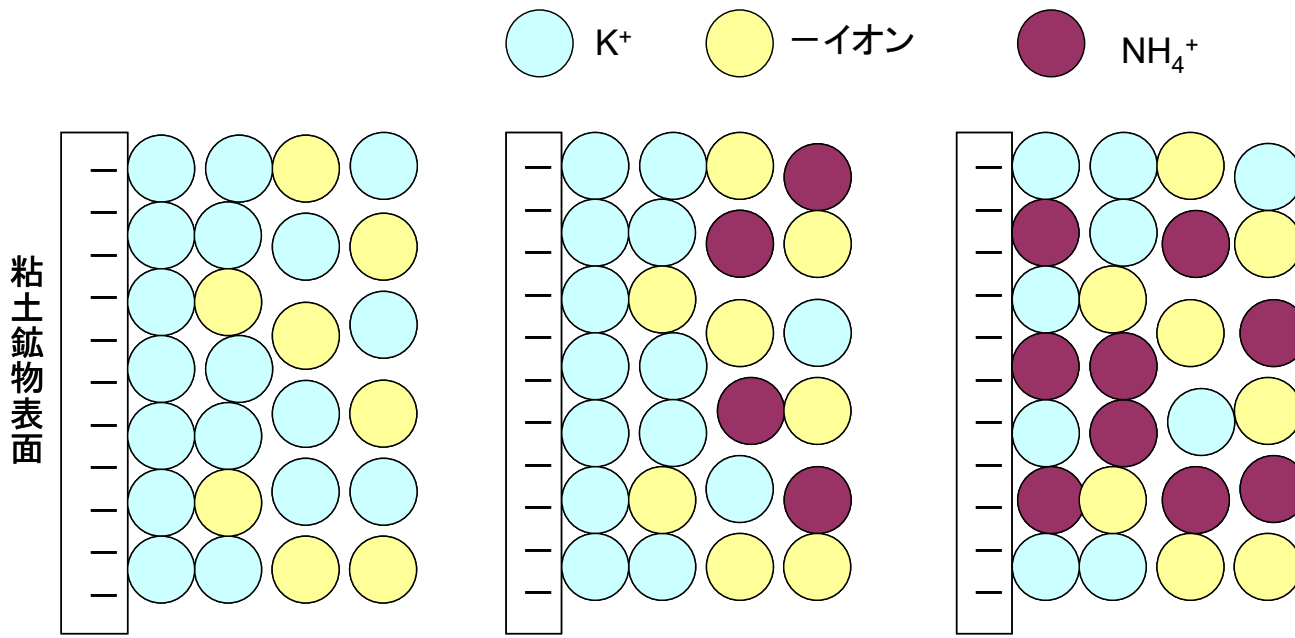
pH依存性はない



電荷はゼロ



負に帯電



$K^+$ が吸着されている  $\Rightarrow$  外液に $NH_4^+$ が加えられる  $\Rightarrow$   $K^+$ が $NH_4^+$ に置き換えられる.



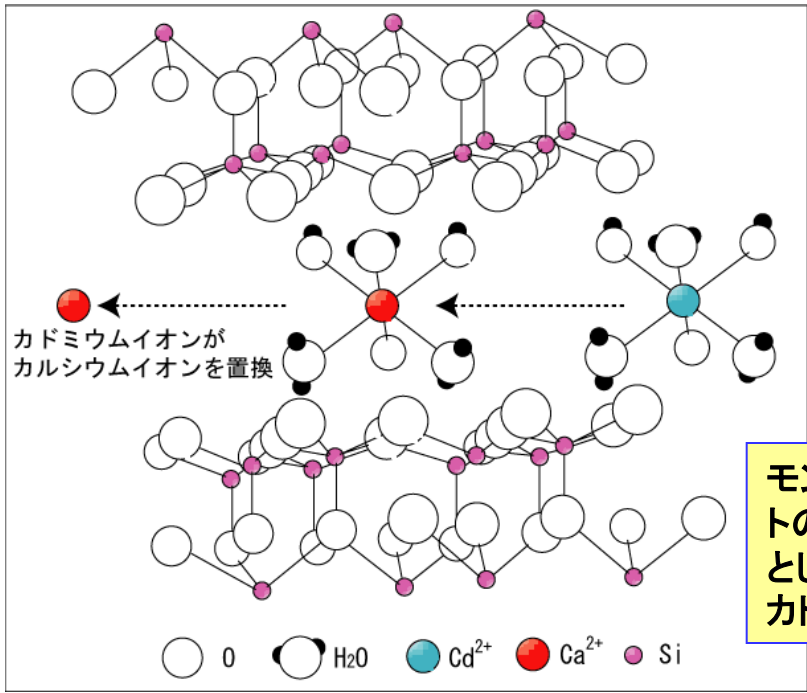
## 粘土鉱物における陽イオン交換の例

イオン交換の起こりやすさは以下の順序

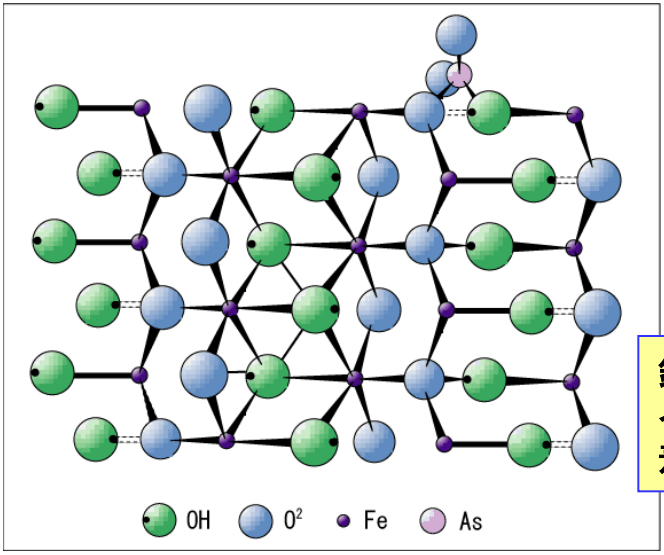
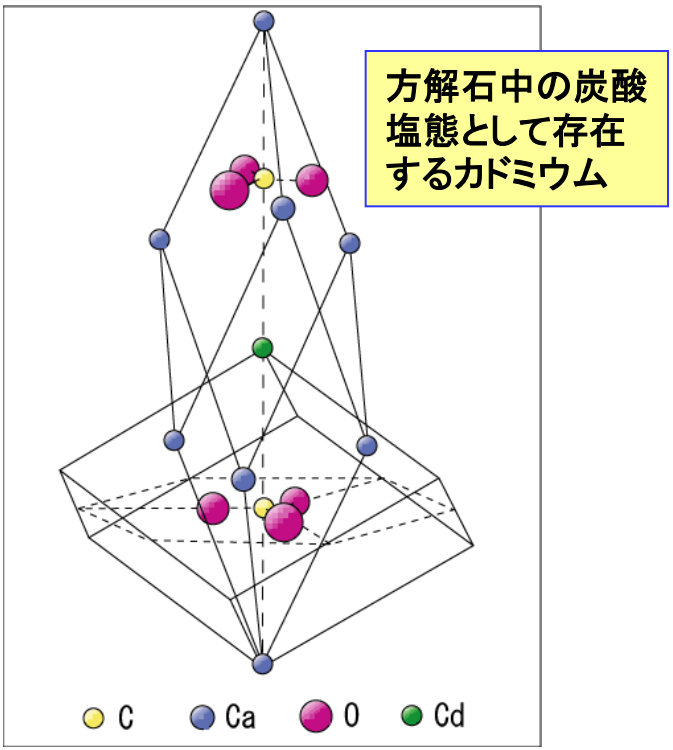


# 土壌中の腐植物質

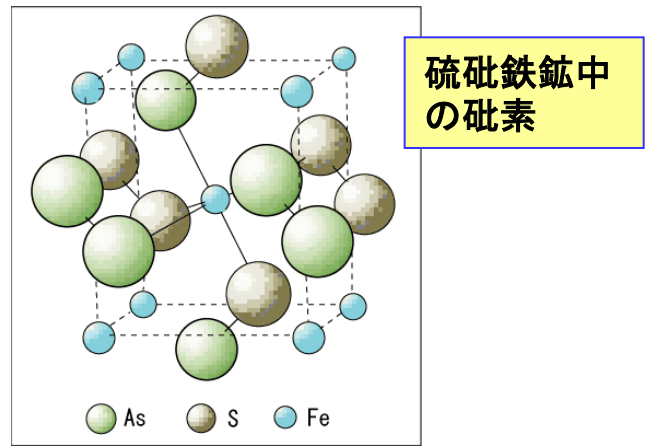
- 植物残渣や微生物遺体が土壌中で微生物による分解を受け、その分解物質から合成される
- 土壌中に通常5%程度存在(黒ボク土では8~40%)
- 腐植物質の分類
  - フルボ酸、腐植酸、ヒューミン
- 腐植酸の組成—きわめて幅の広い分子量分布
- 多くの**金属イオンと錯体を形成**する
- **陽イオン交換能力**を有する
- **粘土鉱物の表面や層間に吸着**する



モンモリロナイトの層間イオンとして存在するカドミウム



鉄酸化物(ゲータイト)の表面に付着した砒素



硫砒鉄鉱中の砒素

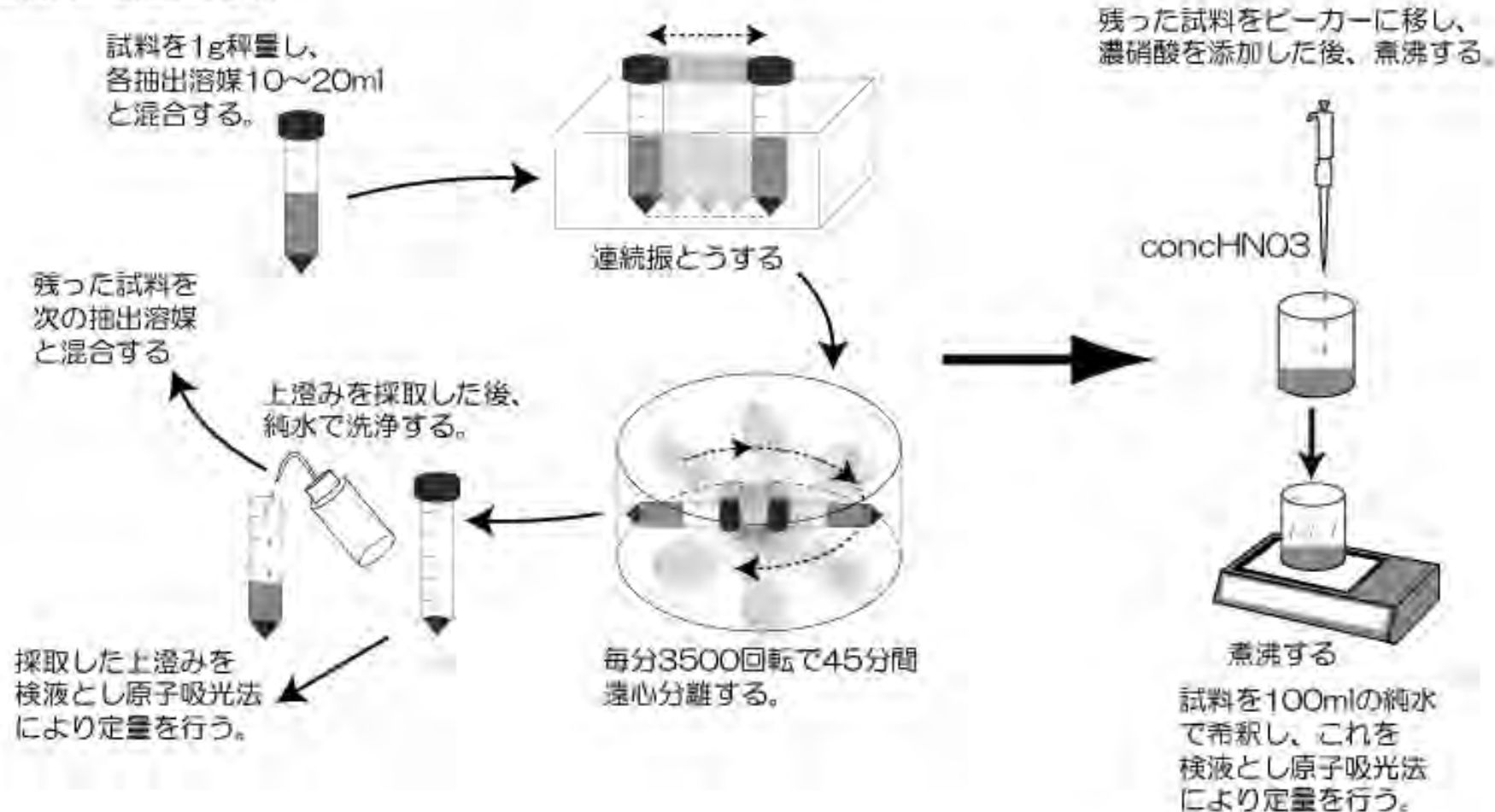
土壌中における重金属類の存在形態

# 分別抽出法概要

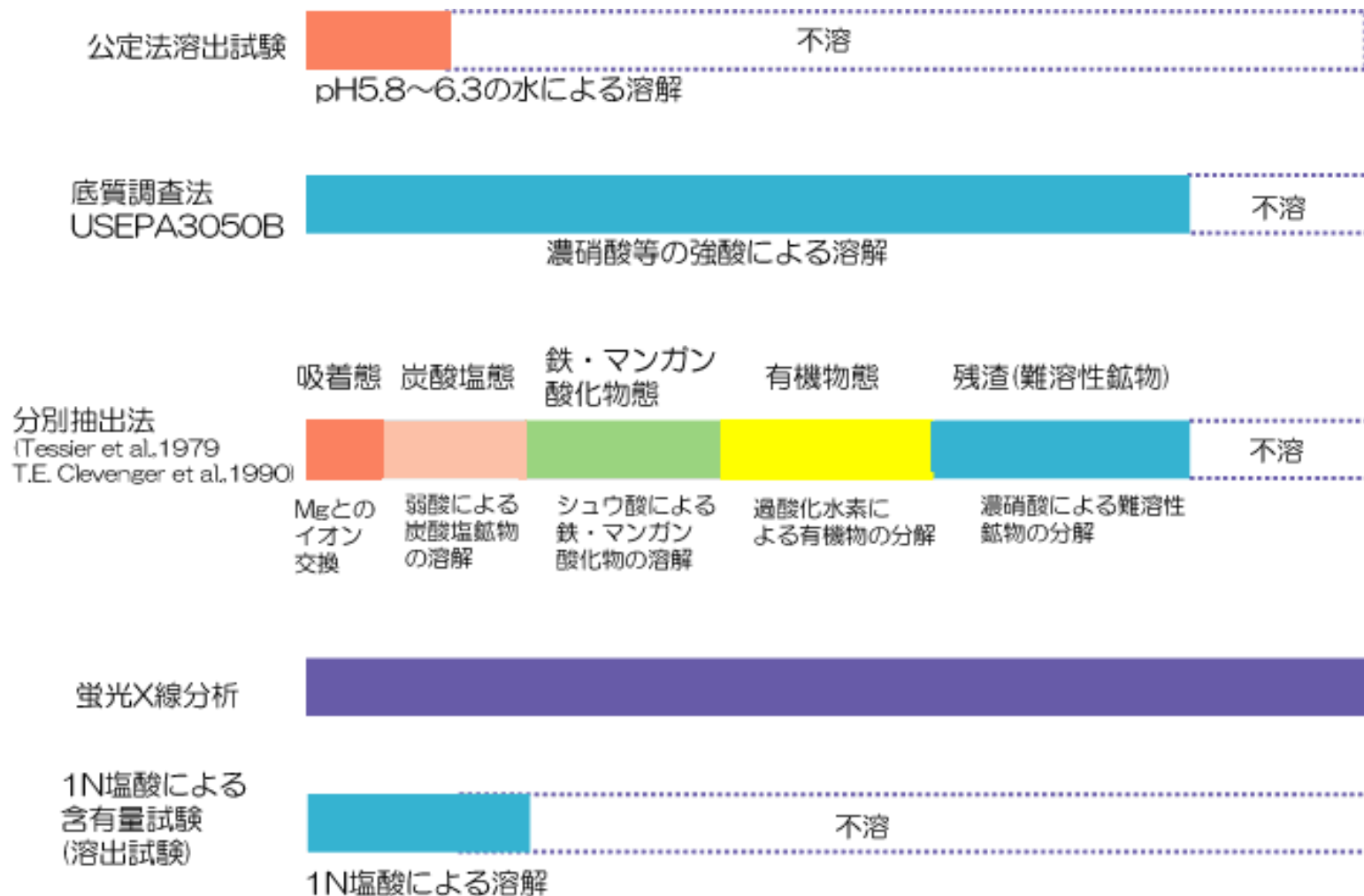
(Tessier et al., 1979 T.E. Clevenger, 1990)

1~4の順に各抽出溶媒を用いて連続的に目的元素を溶出させる。

形態	抽出溶媒
1.イオン交換態	塩化マグネシウム
2.炭酸塩態	酢酸/酢酸ナトリウム
3.鉄・マンガン酸化物態	シュウ酸アンモニウム/シュウ酸
4.有機物態	過酸化水素/硝酸



## 重金属の形態分析法(分別抽出法or逐次抽出法)



## 土壌試料の各種評価法の差異

(産総研HPより引用)



# 本日の講演内容

- わが国における土壌汚染の現状と土壌汚染対策法
- 土壌汚染修復技術の概要
- 表層土壌における汚染物質の動態
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめ

# 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題

## 自然由来の重金属含有土壌・岩石

土壌・岩石中の重金属類の分布にはばらつきが大きい

土壌汚染対策法に準拠した評価を行うと、基準値を上回ることが多い（ほとんどが土壌溶出量基準）

含有量と溶出量との間には明確な相関はない

含有量が少なくても溶出量基準を上回る場合も多い

仙台市地下鉄東西線工区の岩石から環境基準を超過するカドミウムが検出

日 朝刊 2022年11月13日（土）仙台版 10



仙台市地下鉄  
東西線工

### 基準超のカドミウム

#### 青葉山地区の処理に数億円超

仙台市は12日、地下鉄東西線の建設工事が進む青葉山地区（青葉区）の一角（一部）から、国の環境基準を超過する自然由来のカドミウムを検出したと発表。土壌に汚染の可能性があるため、市は汚染土壌を掘り出して処理する予定だ。

市が今年2月、東西線大宮駅の環境基準値（1）の調査（放射線測定器）で、青葉山地区の一部で「カドミウム」濃度が高いと判明した。市は「カドミウム」が「鉛」や「銅」と同じく、土壌中に蓄積しやすく、自然由来の汚染土壌に多く含まれる可能性があるとして、調査を実施した。

「カドミウム」濃度は、環境基準値（1）よりも約10倍高いと判明した。市は「カドミウム」濃度の高い土壌を掘り出し、処理する予定だ。

市は「カドミウム」濃度の高い土壌を掘り出し、処理する予定だ。掘り出した土壌は、市が指定した処理場で処理する予定だ。

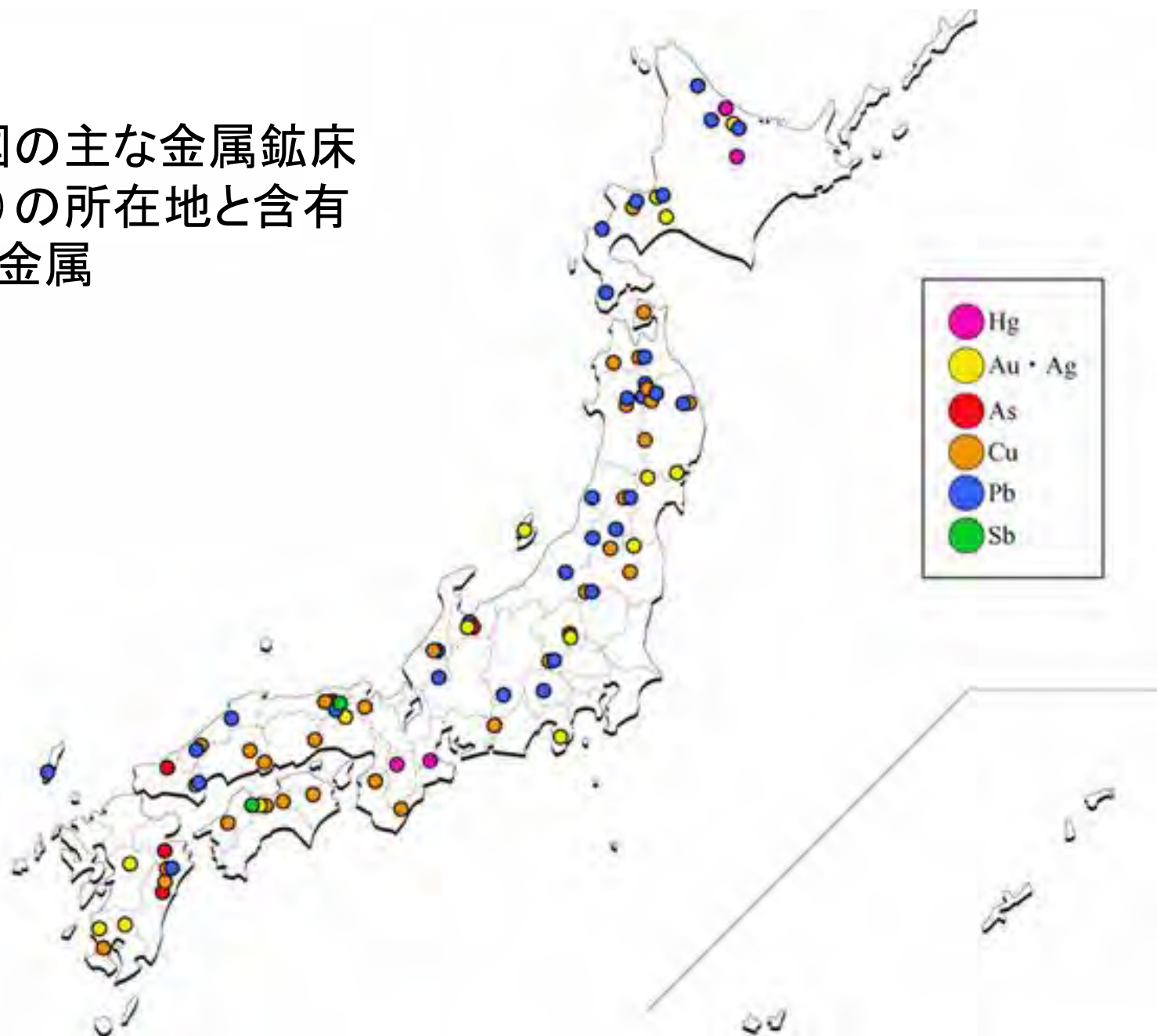
市は「カドミウム」濃度の高い土壌を掘り出し、処理する予定だ。掘り出した土壌は、市が指定した処理場で処理する予定だ。

青葉山地区の一角（一部）から、国の環境基準を超過する自然由来のカドミウムを検出したと発表。土壌に汚染の可能性があるため、市は汚染土壌を掘り出して処理する予定だ。

福島県汚職  
福島県汚職...  
福島県汚職...  
福島県汚職...

カドミウム含有量は1mg/kg程度であるが、溶出量が基準を10倍超過(100µg/L)

わが国の主な金属鉱床  
(鉱山)の所在地と含有  
される金属



# 自然的な汚染

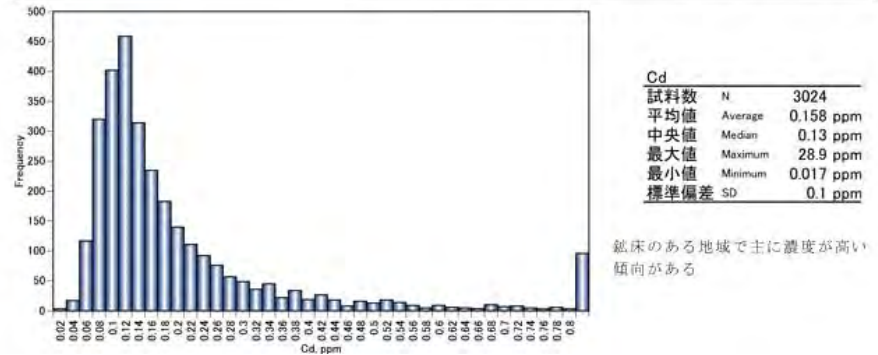
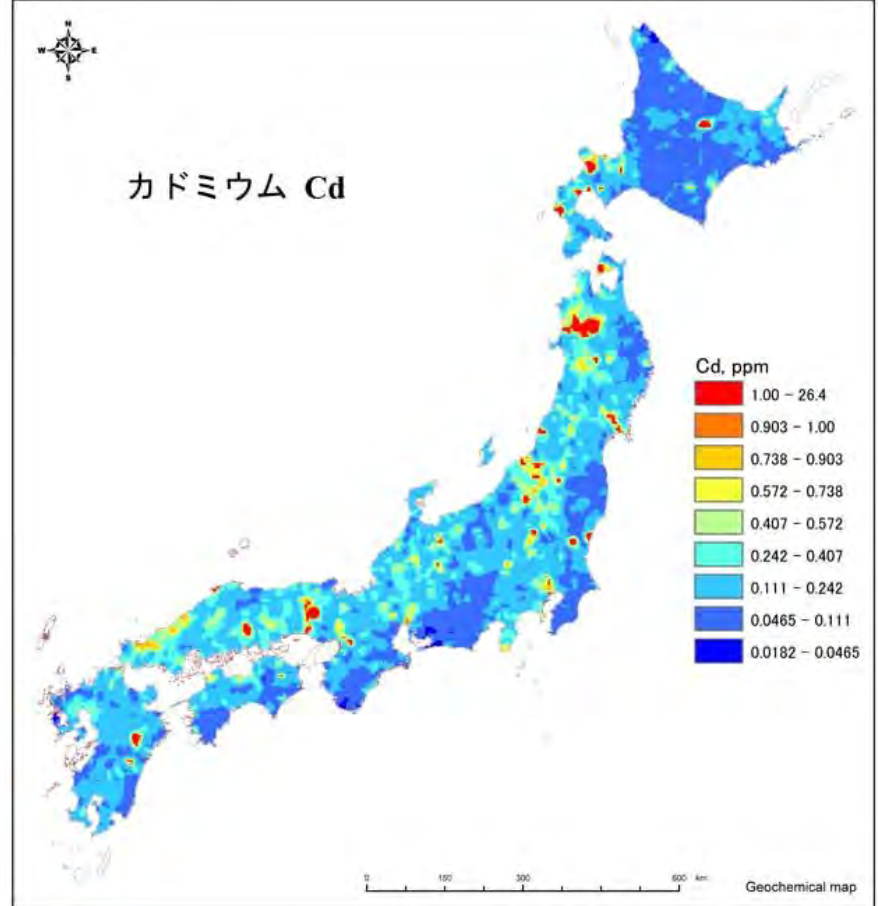
土壤中の重金属類の分布にはばらつきがある

数百～数千倍の濃度の開き

一般的に鉱山周辺やその下流域では重金属濃度が高い

人間がなんら手を加えなくても環境基準値を上回ることがある(自然由来の汚染)

その土地のバックグラウンド値を把握し、人為的な汚染と区別する必要がある



# 竜の口層(浅海成堆積層)岩石の特徴

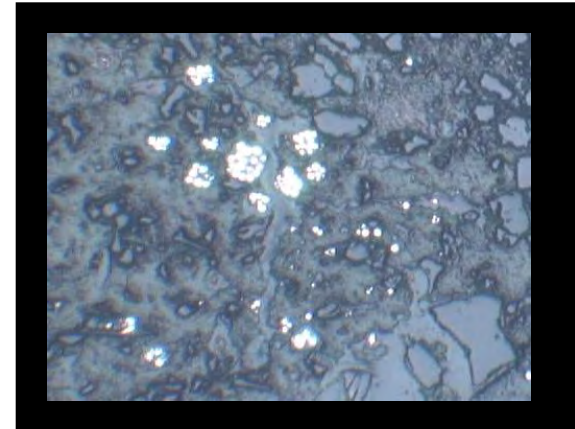
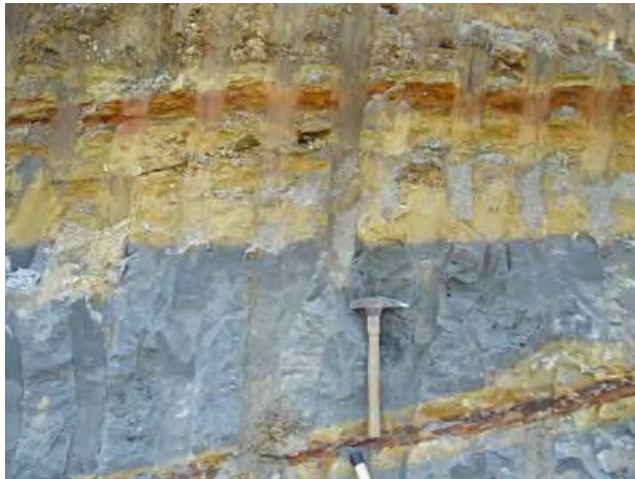
## 竜の口層

新第三紀(鮮新世～中新世末期)から完新世にかけて形成  
仙台市街を含む北上川河谷から阿武隈山地東縁にわたって広く分布  
(類似の地層は国内各地に存在:上総層、高槻層など)

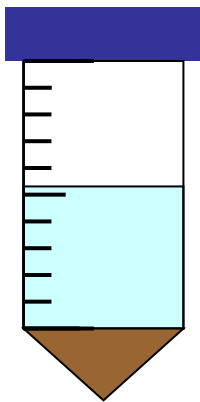
シルト岩を主とし、凝灰岩や軽石を含む堆積層

微細な黄鉄鉱(フランクoid黄鉄鉱)を含有、カドミウム・ヒ素などの溶出

竜の口層



フランクoid黄鉄鉱の顕微鏡写真



土壤溶出量試験(固液比1:10)  
で溶出する重金属類は、通常全  
含有量のごく一部

ある重金属の含有量1mg/kgの  
試料に対し土壤溶出量試験を  
行った際、仮にその重金属がす  
べて溶出したら、溶出量は  
0.1mg/Lとなる

クラーク数

ヒ素:2(mg/kg) カドミウム:0.15(mg/kg)

土壤の中央値(Bowen)

ヒ素:6(mg/kg) カドミウム:0.35(mg/kg)

土壤溶出量基準

ヒ素、カドミウムとも0.01mg/L

土壤含有量基準(1M塩酸での溶出)

ヒ素、カドミウムとも150mg/kg

**土壤溶出量試験における重金属類の溶出**

## 土壤環境における重金属類の溶出

\* 地下水中の溶存酸素の有無により溶出挙動に変化が生じる可能性

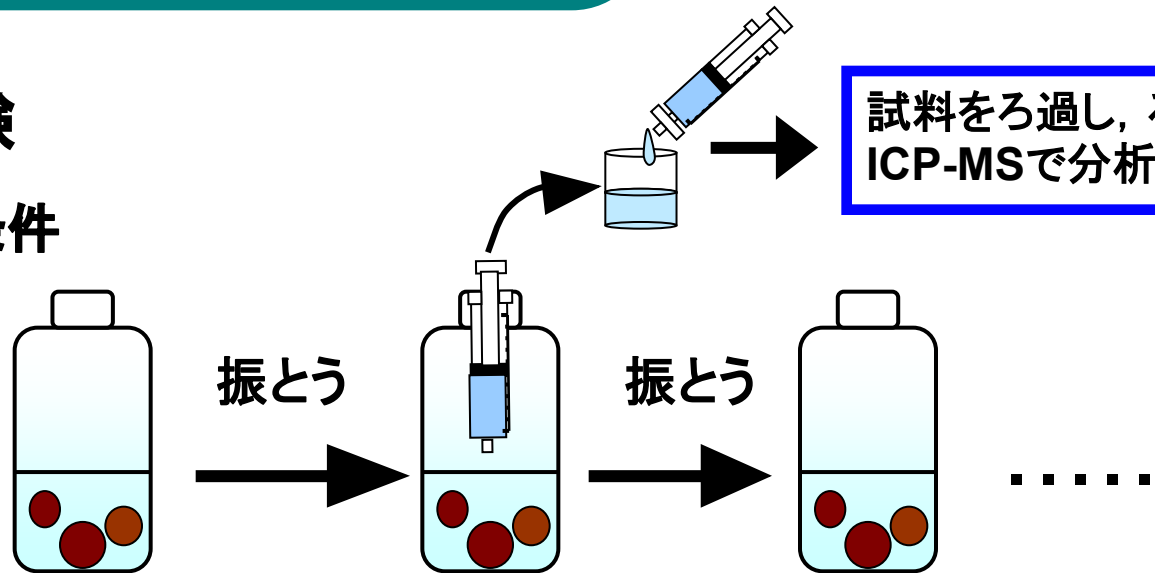
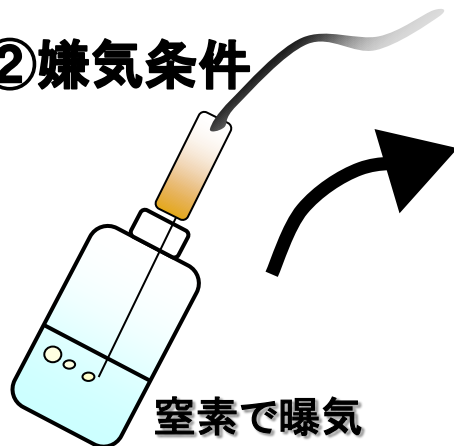
\* 地下水と土壤粒子は常時接触、緩やかな反応も考慮する必要あり

好気および嫌気条件下での長期的な溶出量試験による挙動把握が必要

## \* 長期溶出量試験

### ① 好気条件

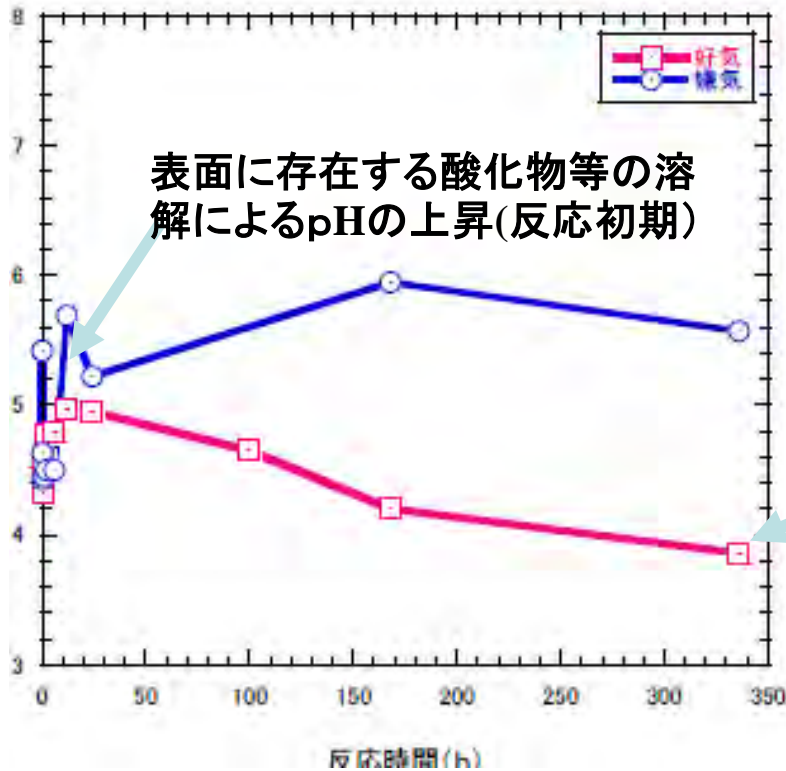
### ② 嫌気条件



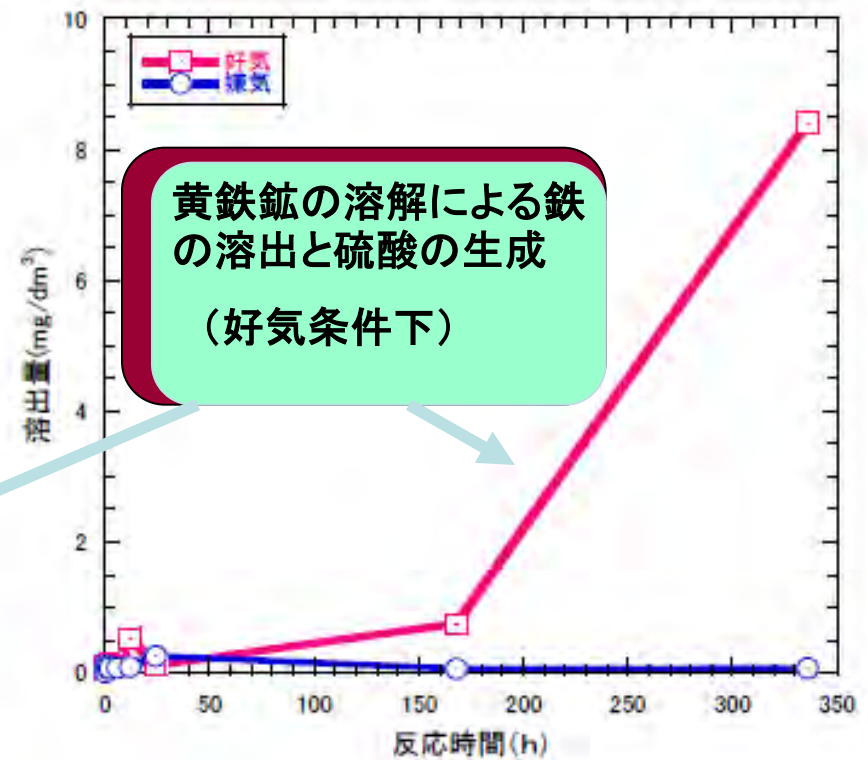
振とう時間毎にサンプリング

時間: 0h, 0.17h, 0.33h, 0.5h, 1h, 2h, 6h, 12h, 100h, 168h, 336h

## pH変化



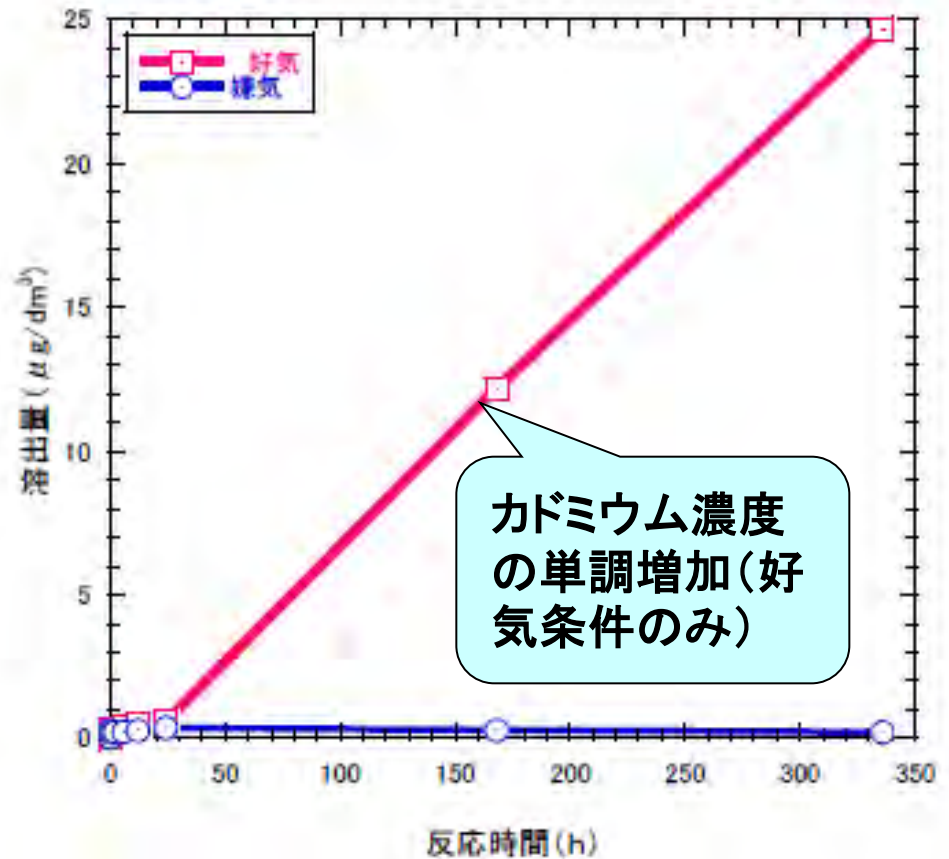
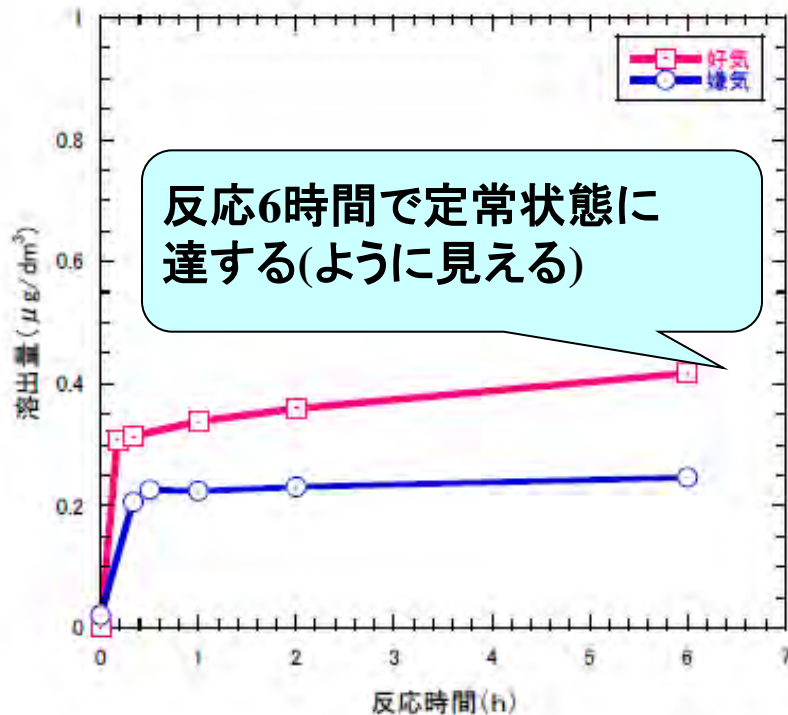
## 鉄の溶出量



## 長期間の溶出試験におけるpH変化と鉄の溶出挙動(コア6)

好気条件では黄鉄鉱の酸化溶解に伴い硫酸と鉄が溶解、嫌気条件では、ほとんど黄鉄鉱の溶解は起こらない



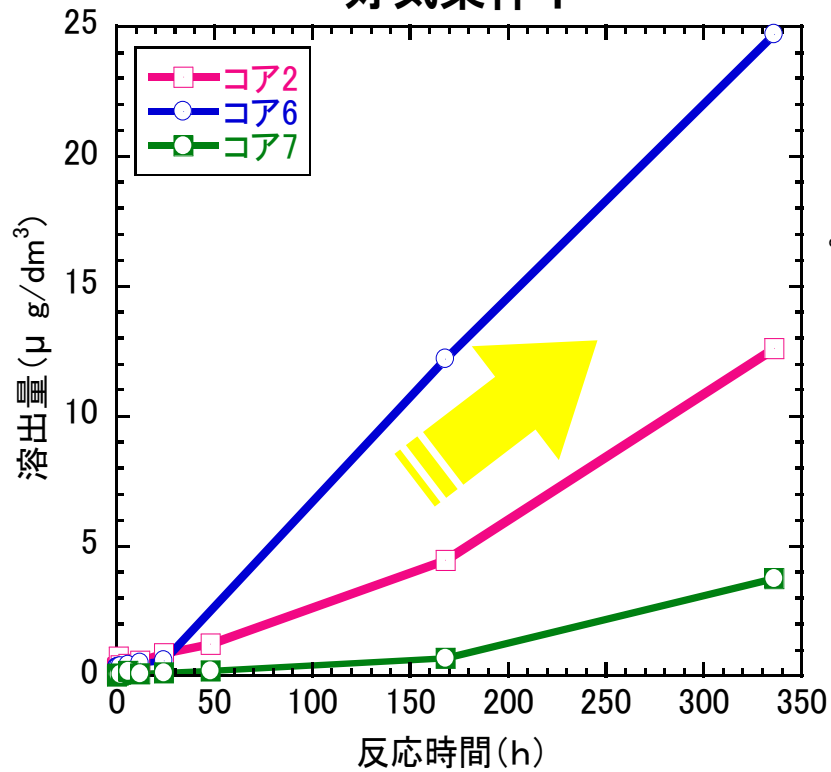


## 長期間の溶出試験におけるカドミウムの溶出挙動(コア6)

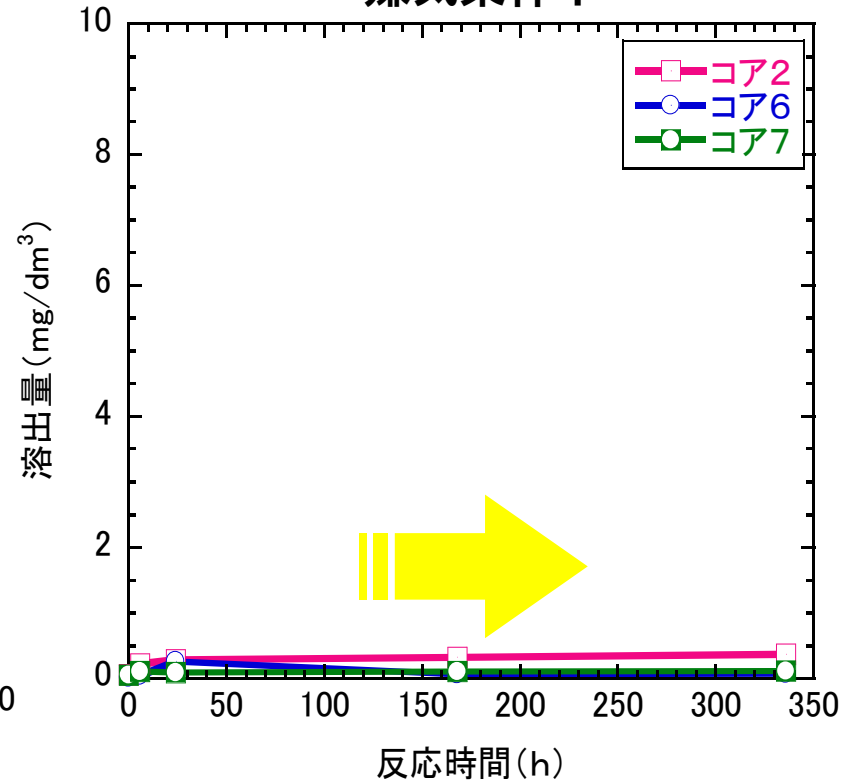
長期間溶出試験を行った場合、好気条件下ではカドミウム濃度が単調増加、嫌気条件下ではカドミウムの溶出は起こらない

# カドミウムの溶出量変化

好気条件下



嫌気条件下



**\* 好気条件**

カドミウムの溶出量が増加

**\* 嫌気条件**

カドミウムの溶出横ばい

# 風化試験の実施方法

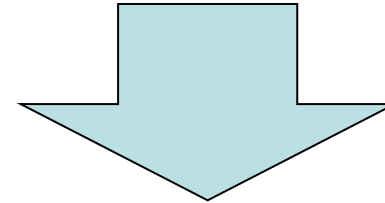


風化試験の様子

タッパー内のシャーレに2mm以下に解砕した岩石試料を入れ、一定期間放置する

温度は以下の3条件、湿度はほぼ100%

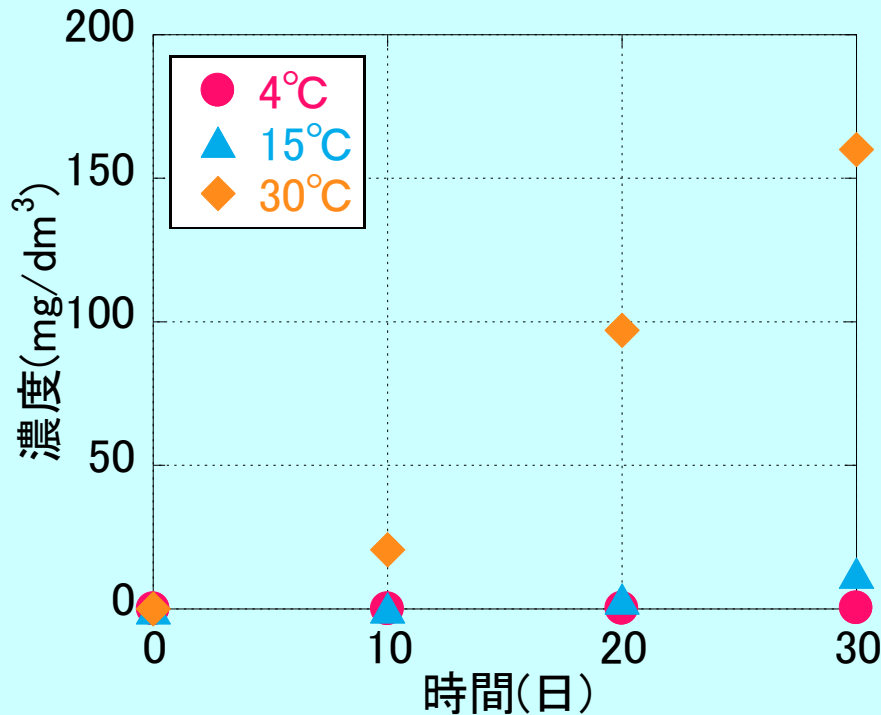
- ・ 4°C・・・低温で風化した場合
- ・ 15°C・・・平均的な気温で風化した場合
- ・ 30°C・・・高温で風化した場合



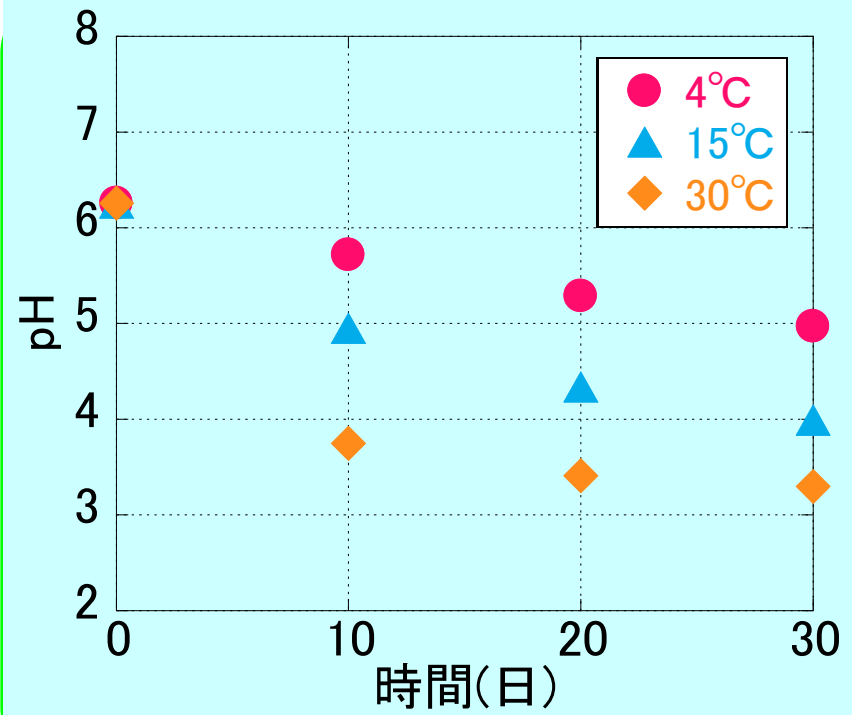
10,20,30日後に土壌溶出量の測定を行い、合わせて逐次抽出法によりAsとCdの存在形態を評価する

掘削後の岩石を地表に放置した場合、どのように溶出挙動が変化していくのか？

# 試料Bにおける風化の影響

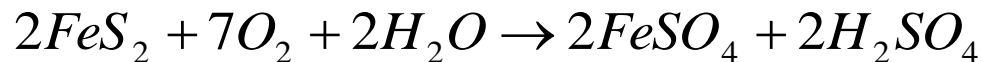


鉄イオンの溶出量の変化

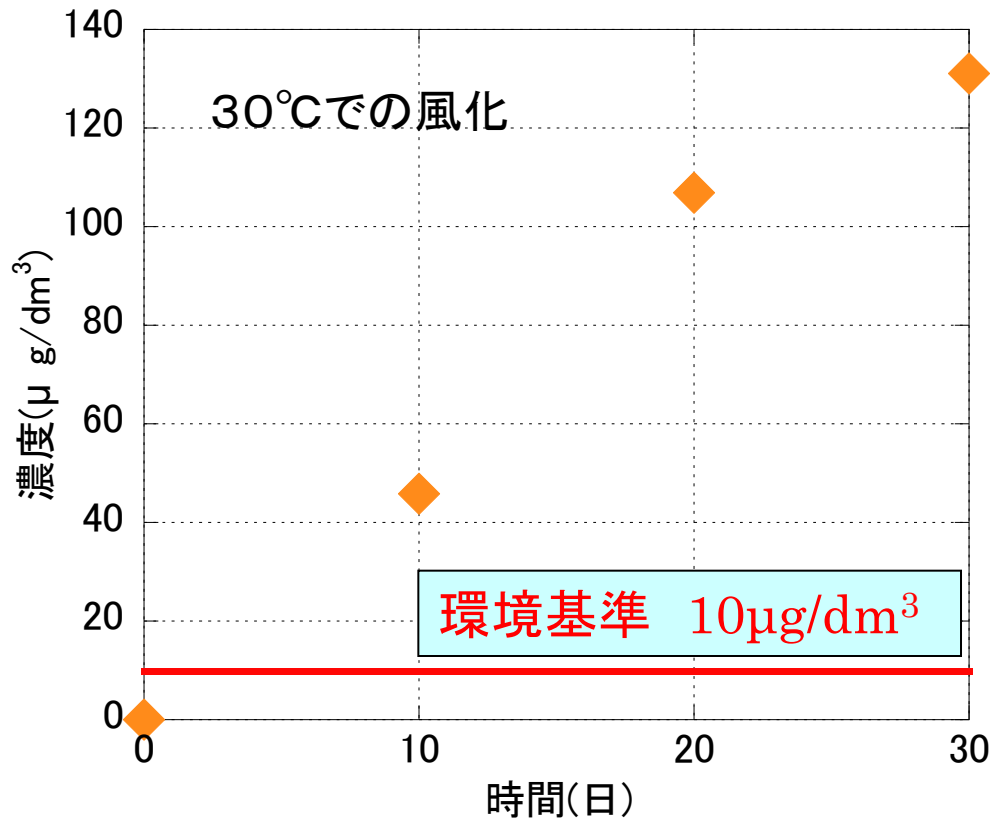


溶出試験後の溶出液のpH変化

黄鉄鉱が風化して酸化分解することにより、鉄の溶出が進行するとともに、硫酸イオンの生成によりpHが低下したと考えられる。

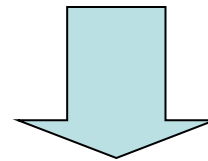


# 試料Bのカドミウム溶出に対する風化の影響



← 含有されるカドミウムが  
ほぼ全量溶出

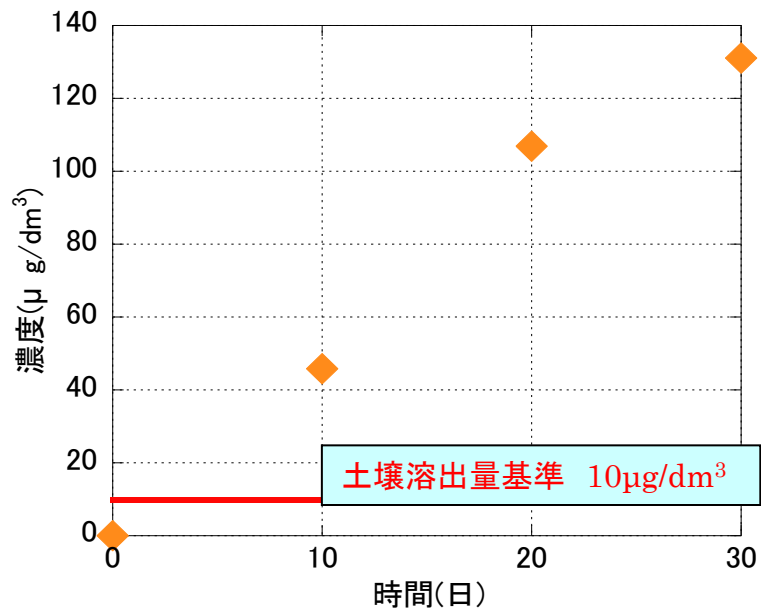
- ・時間が経過するにつれて、溶出量試験におけるカドミウムの溶出量増加
- ・風化前は未検出 → 風化が進行すると環境基準を大幅に超過



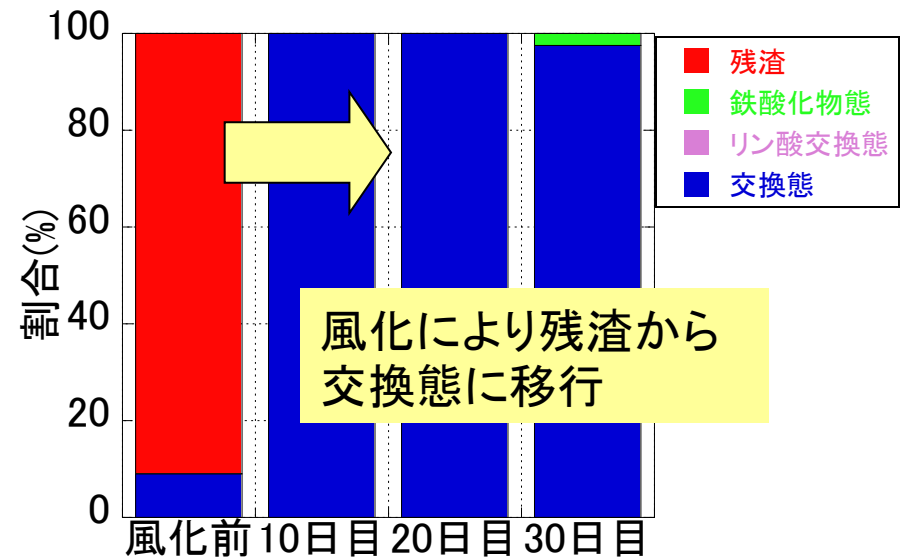
試料の風化により溶出量に変化  
試料採取直後の評価だけでは不十分

風化におけるカドミウムの溶出量の変化

# 試料Bにおける風化時間とカドミウム溶出量 および存在形態変化との関係



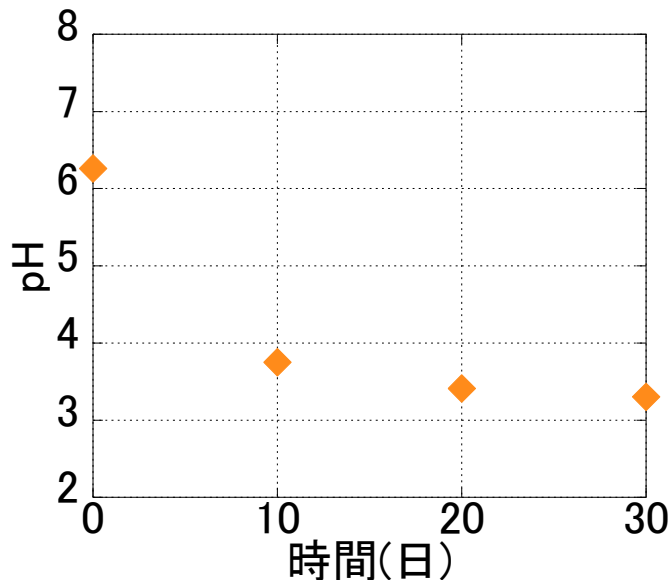
風化時間とカドミウム溶出量の関係



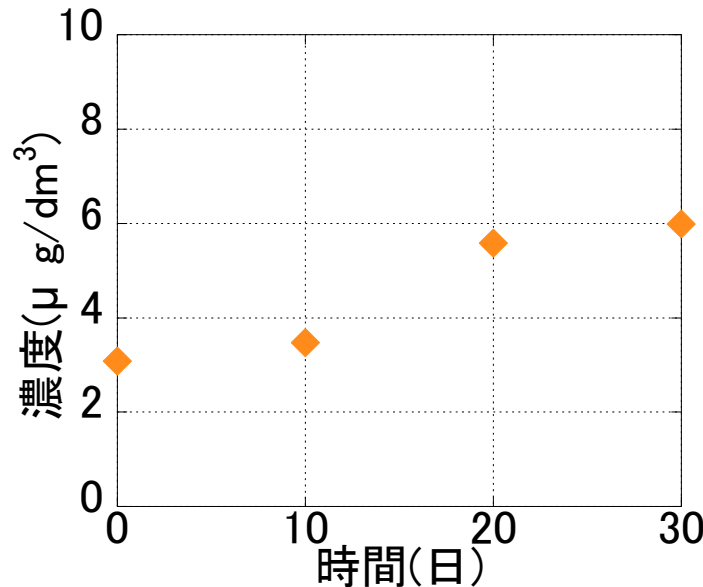
カドミウムの存在形態の変化

岩石試料採取直後に溶出量試験を行った場合にはカドミウムの溶出は生じないが、しばらく試料を室内環境に放置しておくると基準を大幅に超えるカドミウムの溶出が起こる

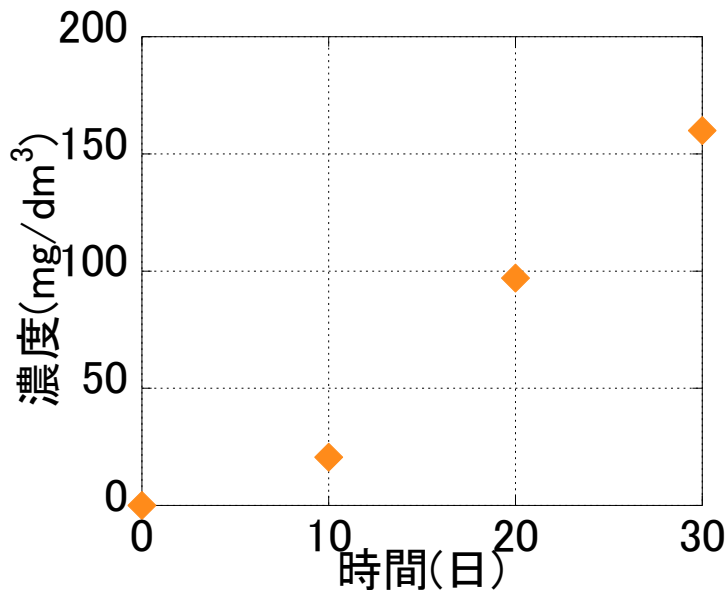
# 試料Bの風化によるヒ素の溶出量の変化



風化による溶出試験後のpHの変化

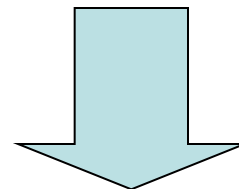


風化によるヒ素の溶出量の変化



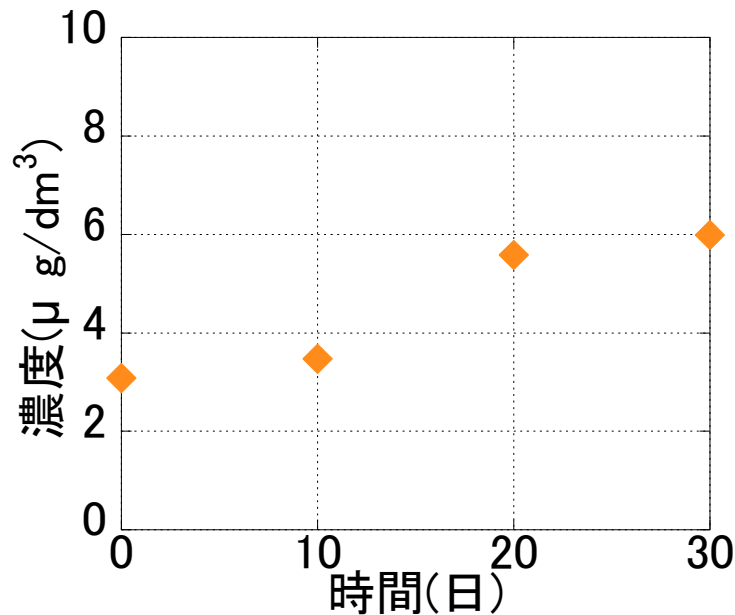
風化による鉄の溶出量の変化

pHの低下や鉄イオン濃度の増加により黄鉄鉱などの溶解は進んでいると考えられる。

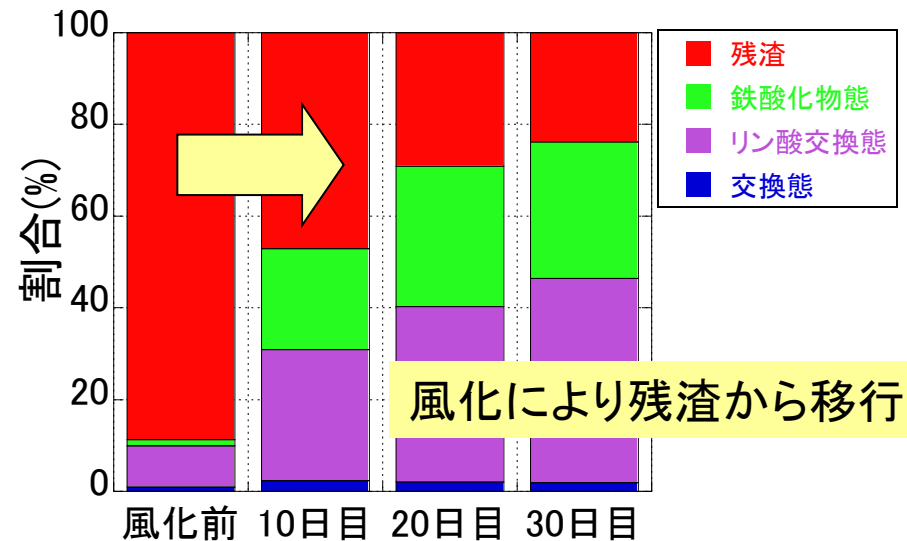


しかしヒ素の濃度に大きな変化は見られない。

# 風化時間とヒ素溶出量および存在形態変化との関係(試料B)



風化時間とヒ素溶出量との関係



ヒ素の存在形態の変化

溶出量試験での溶出量は見かけ上ほとんど変化はないが、岩石試料採取直後と風化後ではヒ素の存在形態に大きな変化が見られる(リン酸交換態と鉄酸化物態の大幅な増加)



# まとめ

- 近年土壤汚染の事例が増加、法律も整備された
- 汚染土壤を浄化することは技術的には可能  
現状は掘削除去されるものが大半  
リスクゼロとするには膨大な(社会的)コスト
- 土壤汚染物質は表層土壤内で、移流、拡散、吸着、化学反応、生物反応などさまざま要因の影響を受け、汚染の状況は刻々と変化する
- 重金属含有岩石・土壤に対する評価方法は要検討  
風化等による変化、地下環境での溶出挙動等  
また対処方法も検討が必要