

重金属による土壌汚染と その対策

東北大学大学院環境科学研究科

教授 井上 千弘

2010.1.28



TOHOKU
UNIVERSITY

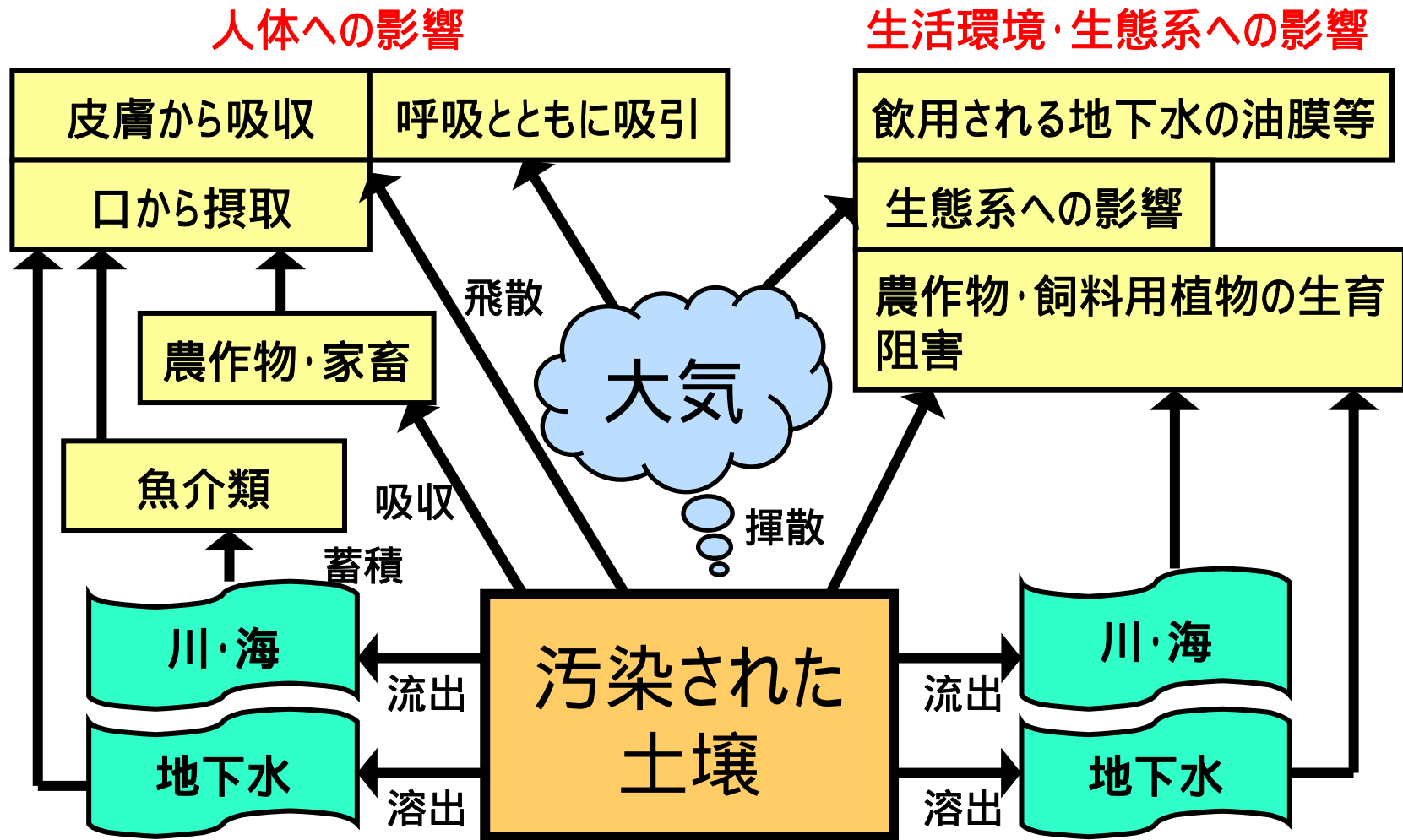
本日の講演内容

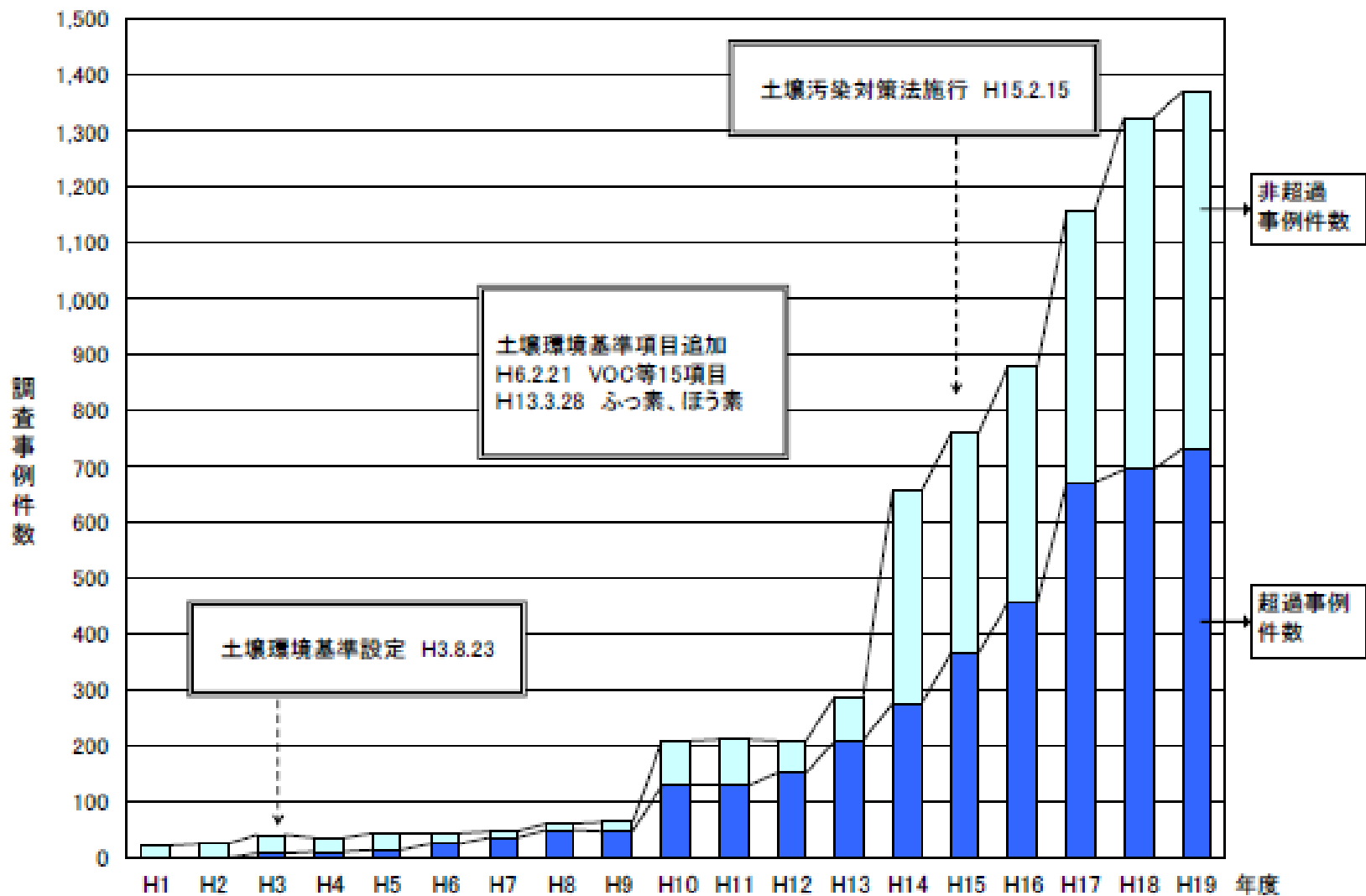
- わが国における土壌汚染の現状
- 重金属による土壌汚染の特徴とその修復
- 化学物質のリスクと土壌環境基準
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめと課題

土壌とその汚染

土壌は植物生産機能、水質・汚染物質浄化機能、貯水・透水機能などの環境保全機能を有し、人間にとって必要不可欠な自然要素の一つである。土壌は汚染物質の保持力が大きく、かつ大気圏、水圏に比べ汚染物質の移動速度は小さいので、いったん汚染されると長期間にわたり汚染状態が継続する。そのため、土壌に保持された汚染物質が地下水などを通じて人体や自然生態系に対して重大な影響を及ぼし続けることになる。

土壤汚染による影響

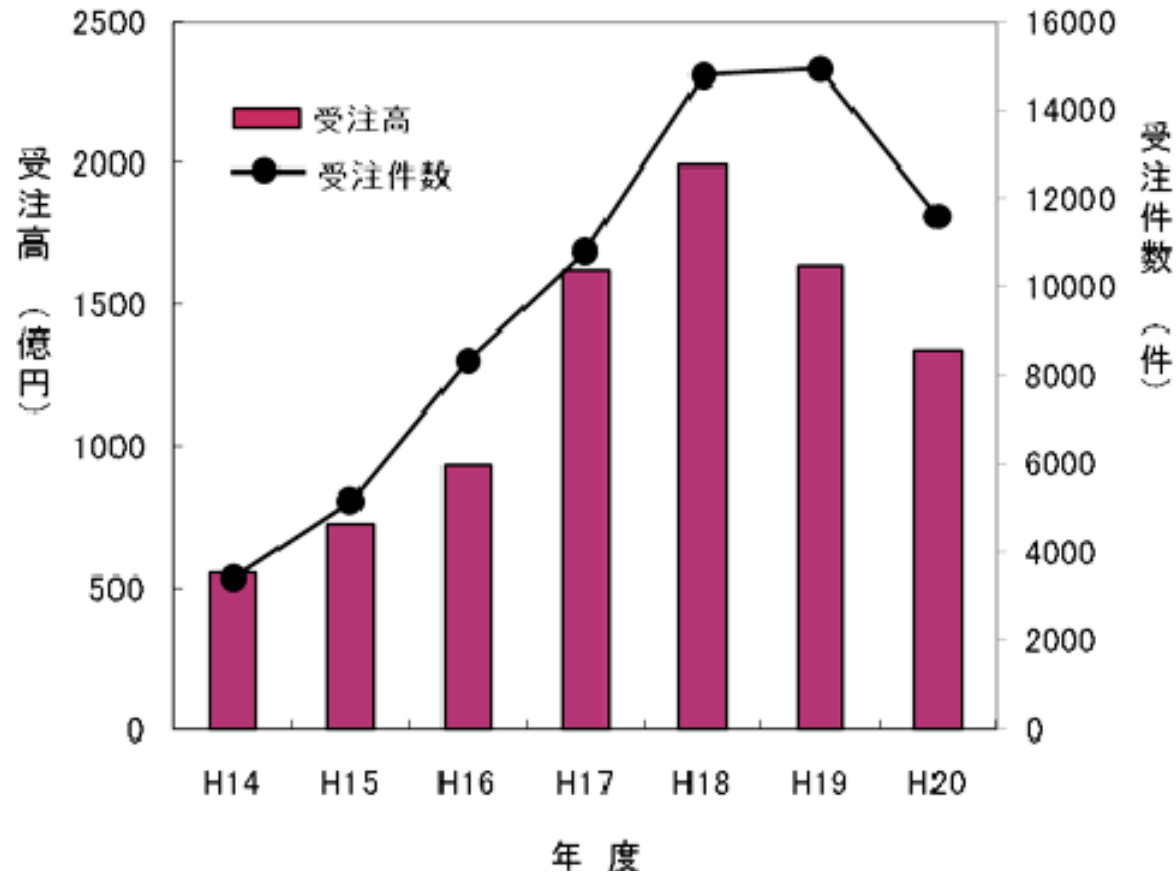




年度別の土壤汚染調査ならびに判明事例

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」

わが国における土壌汚染修復ビジネスの規模

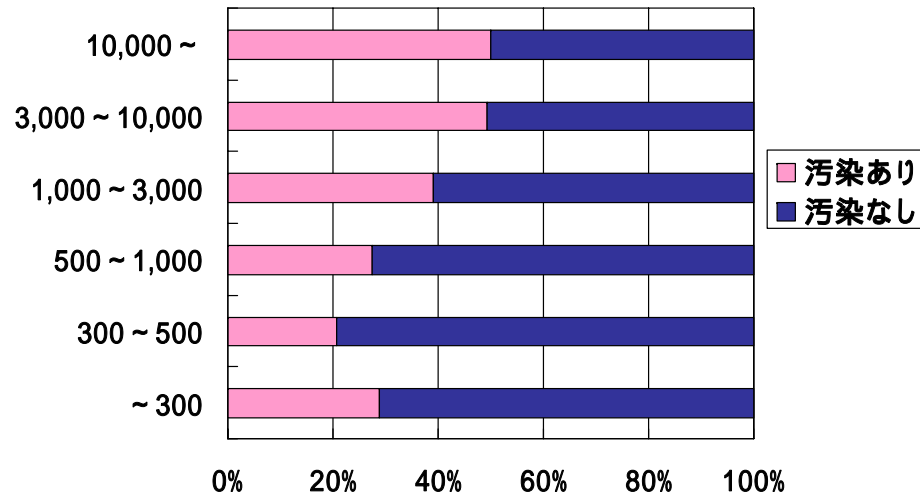


平成20年度における汚染土壌の調査・対策の受注件数
(総数11,591件、金額1,345億円)

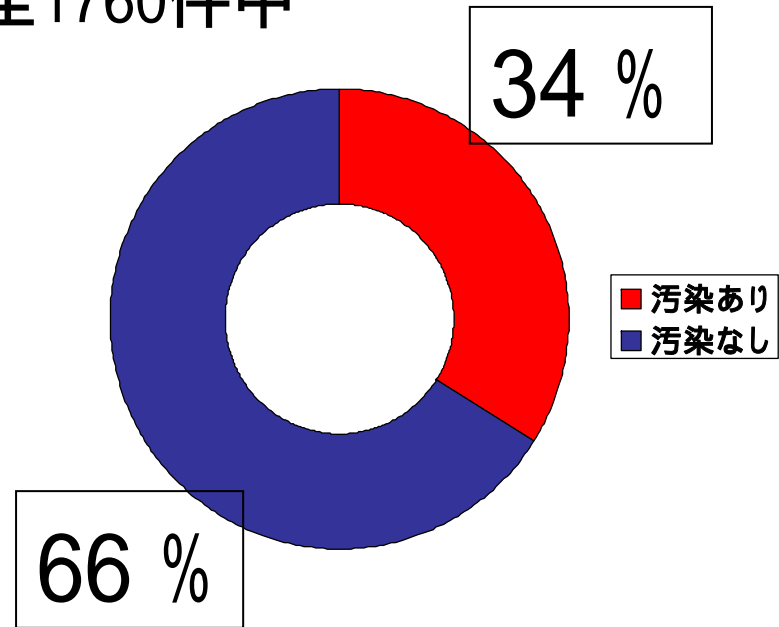
(社)土壌環境センターの調査資料(会員企業162社対象)より

東京都における土壌汚染の実態

敷地面積 (㎡)



全1760件中

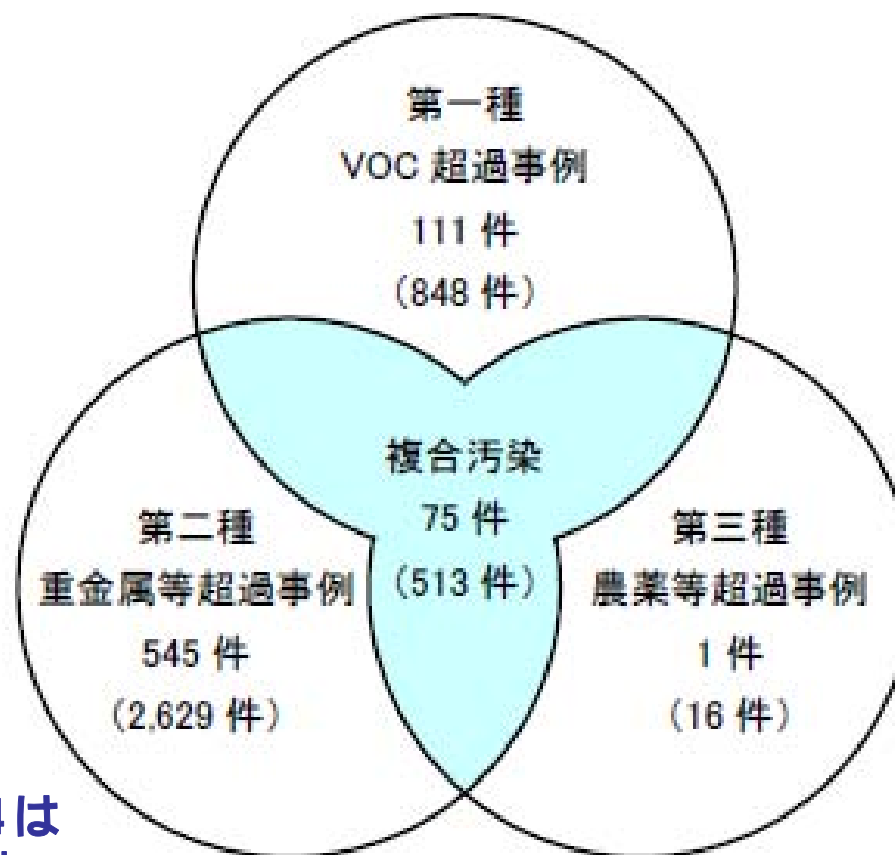


工場規模別の汚染割合

平成13年10月から平成17年9月までのデータより

工場廃止時の汚染状況

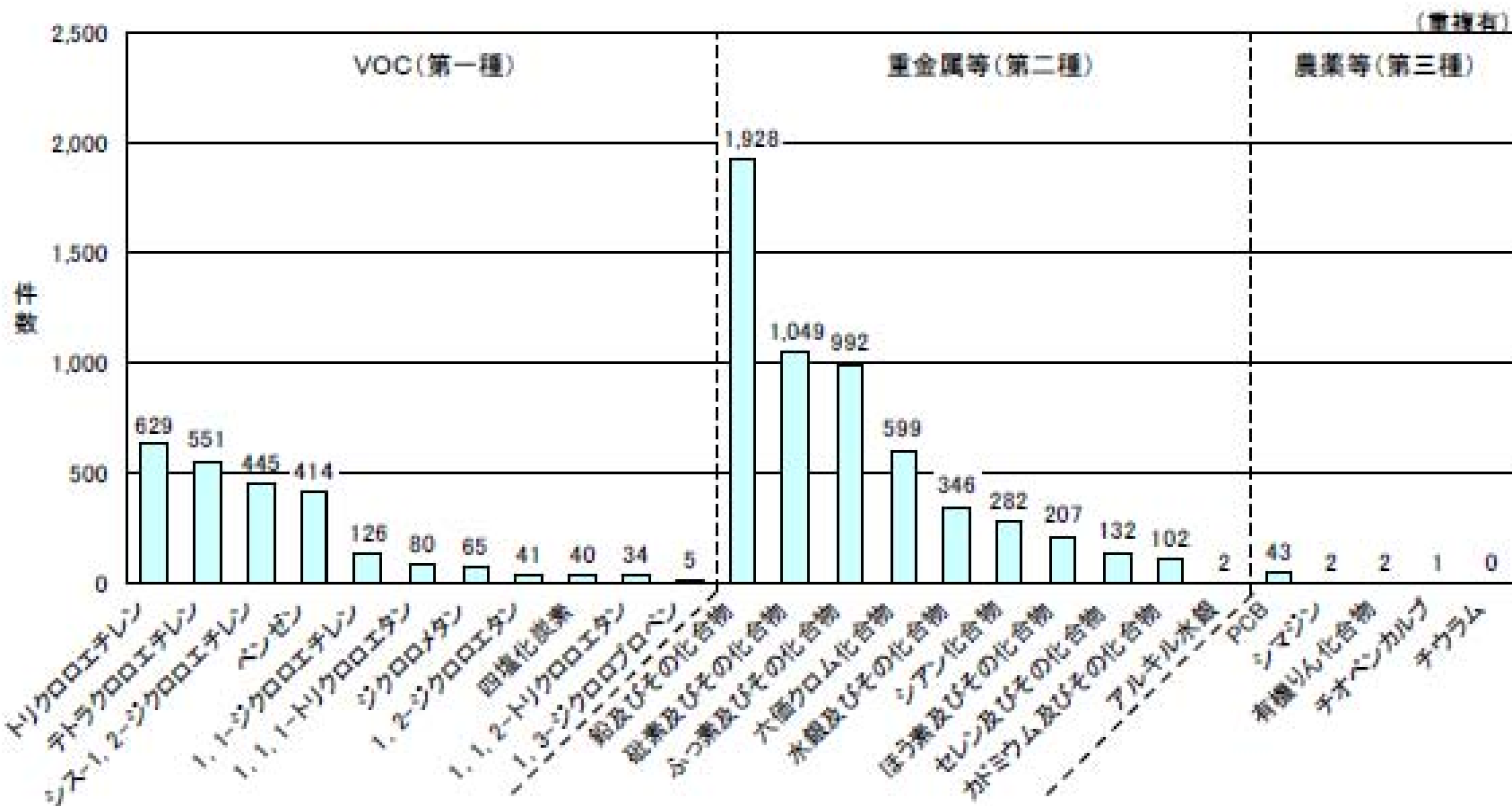
平成13年10月から平成20年3月までのデータより



汚染事例の3 / 4は
重金属による汚染

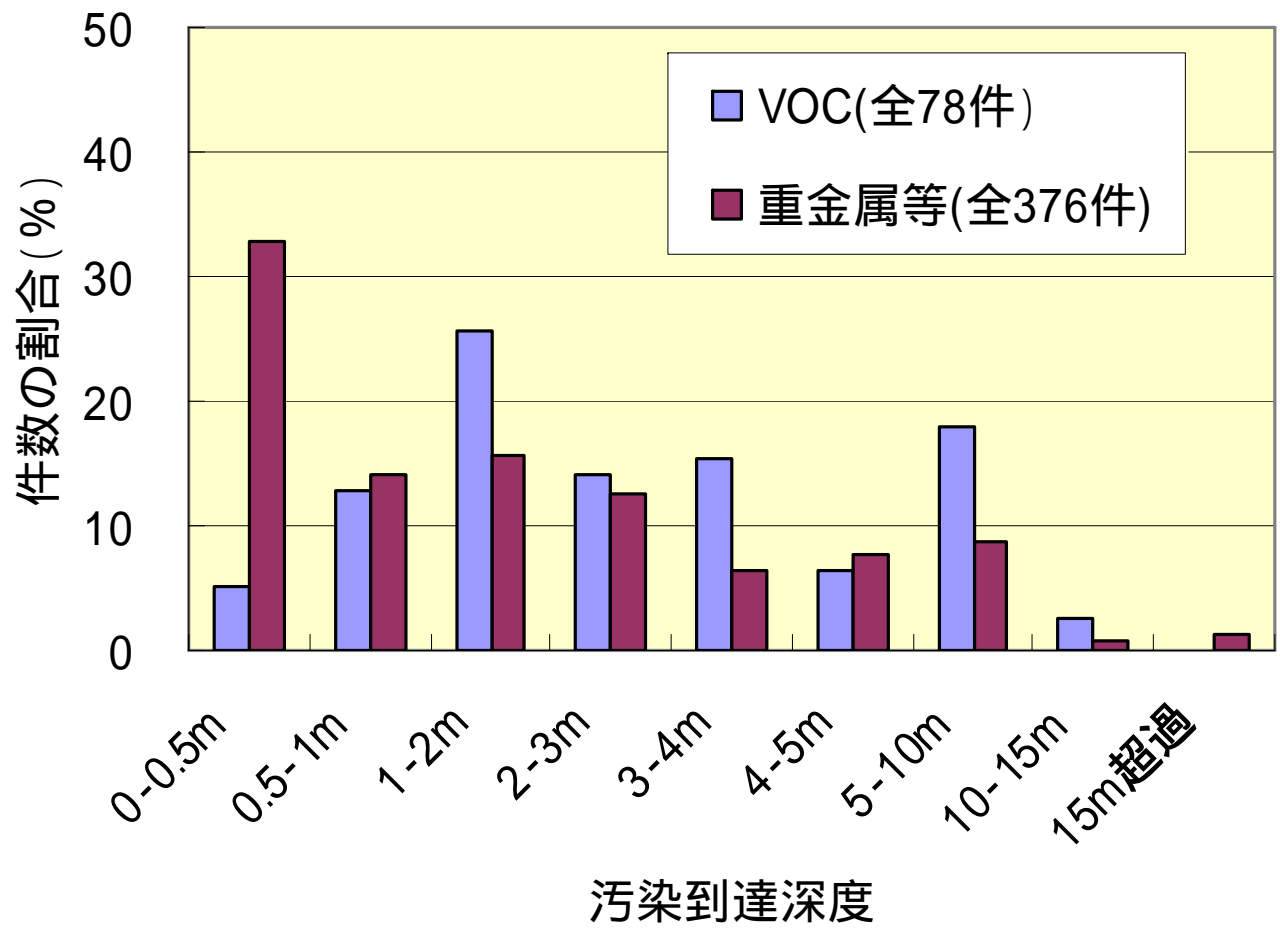
19年度の超過事例の内訳(()内は累計)

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」



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」



VOCと重金属等の汚染到達深度(19年度)

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」より作成

本日の講演内容

- わが国における土壌汚染の現状
- 重金属による土壌汚染の特徴とその修復
- 化学物質のリスクと土壌環境基準
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめと課題

主な汚染物質の種類とその土壤汚染の特徴

重金属類:

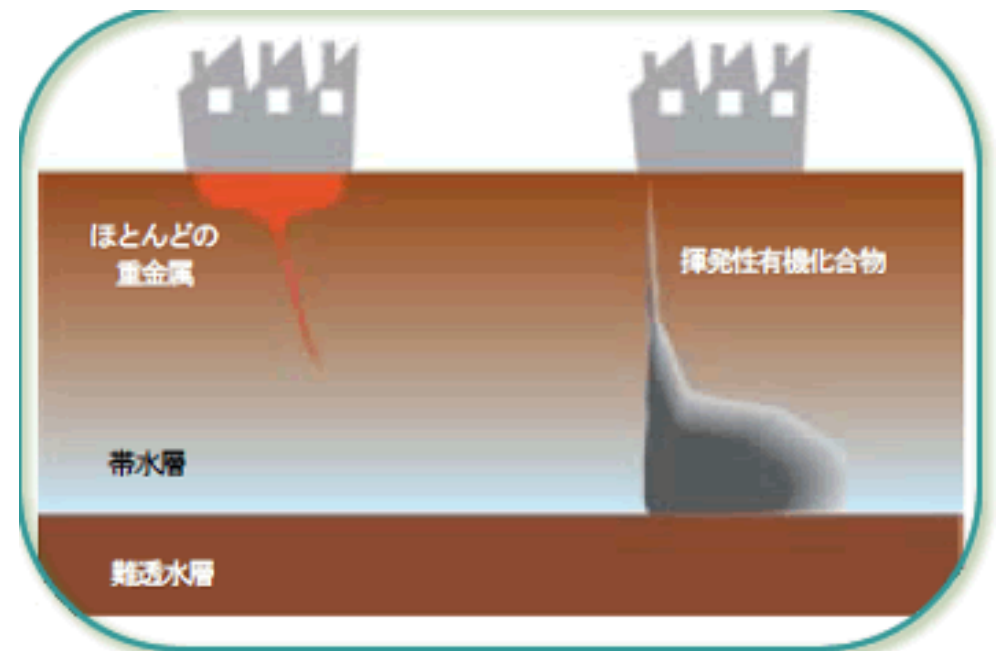
水に溶けにくく、土壤に吸着しやすいので地表近くの土壤中に存在することが多い

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

重金属汚染土壌の発生原因

(1) 大気を経由するもの

- 鉱石の製錬工程
- ごみ焼却(生活用品中の重金属類)
- 自動車排ガス(四エチル鉛、アンチロック剤)

(2) 排水・工程水に由来するもの

- 鉱山からの流出
- 事故による漏洩、整備不良の小規模な設備からの漏洩
- 排水の地下浸透

(3) 廃棄物等に由来するもの

- 重金属を含む廃棄物の大規模な不法投棄

(4) 自然に由来するもの

- 金属鉱床地帯周辺は一般に重金属濃度が高い
- 海の近くでは一般にフッ素やホウ素の濃度が高い

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: Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}

陰イオンとして振舞うもの: CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} ,
 AsO_4^{3-} , BO_3^{3-} , F^-

- 酸化還元状態の変化

六価クロム $\text{Cr}(\quad)$ $\text{Cr}(\quad)$

水銀 $\text{Hg}(\quad)$ $\text{Hg}(0)$

セレン $\text{Se}(\quad)$ $\text{Se}(\quad)$ $\text{Se}(0)$

ヒ素 $\text{As}(\quad)$ $\text{As}(\quad)$

重金属汚染土壌への対処

有機物と異なり分解は不可能

- ……分離しない限り土壌に重金属は残存
- ……高熱処理により安定化させることは可能
- ……化学的な処理により不溶化も可能

物理的処理や化学的処理により分離は可能

- ……土壌から重金属の回収可能
(ただしリサイクルは難しい)

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

重金属汚染土壌の処理

大部分は掘削除去

- セメント原料として利用

(熱処理による安定化)

- 最終処分場への搬入

(長期的な管理による流出防止)

- 浄化施設に搬入・処理

- 溶融固化法 (熱処理による安定化)

- 土壌洗浄法 (重金属類の分離・分別)

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



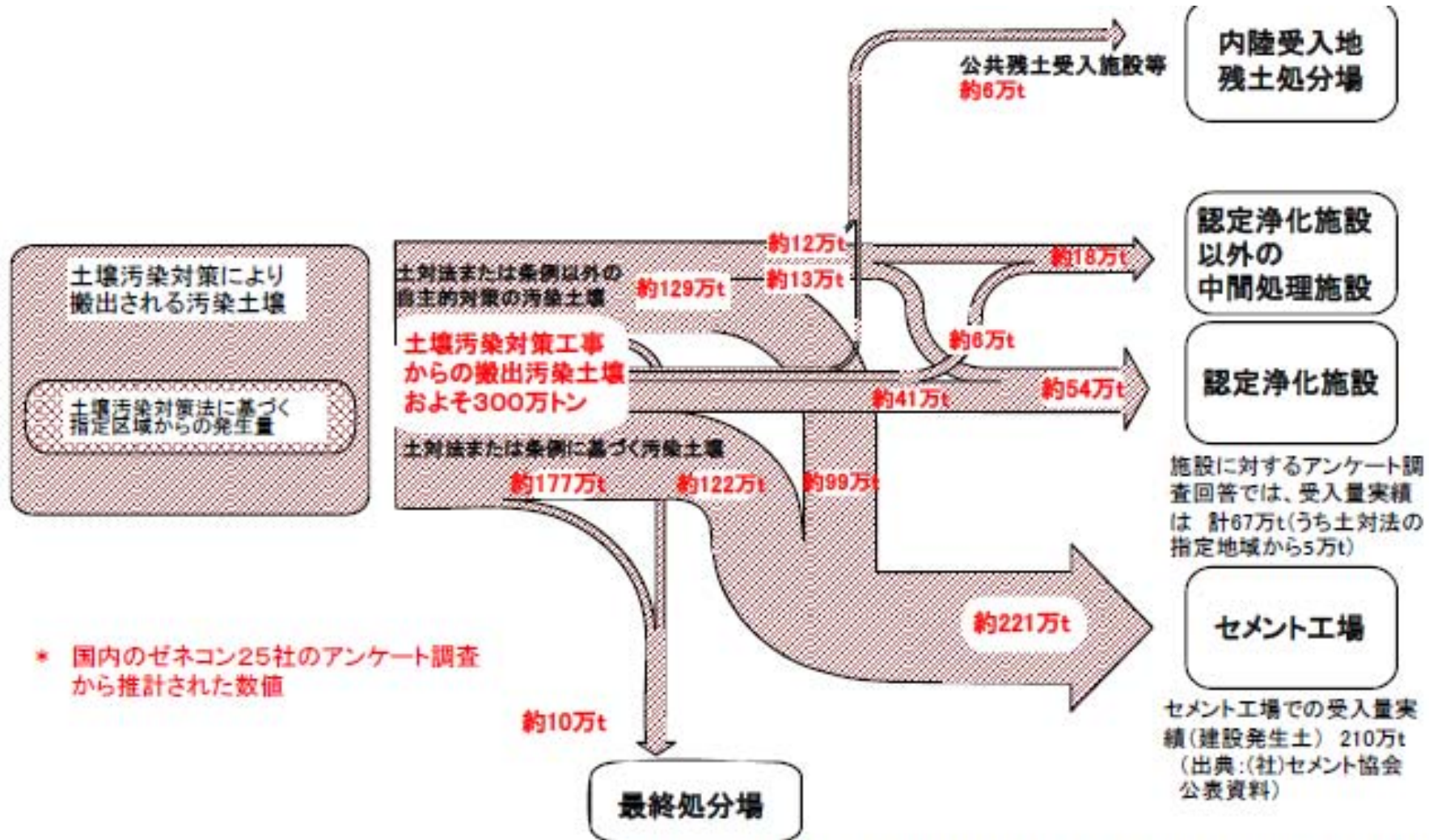
産業廃棄物最終処分場



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

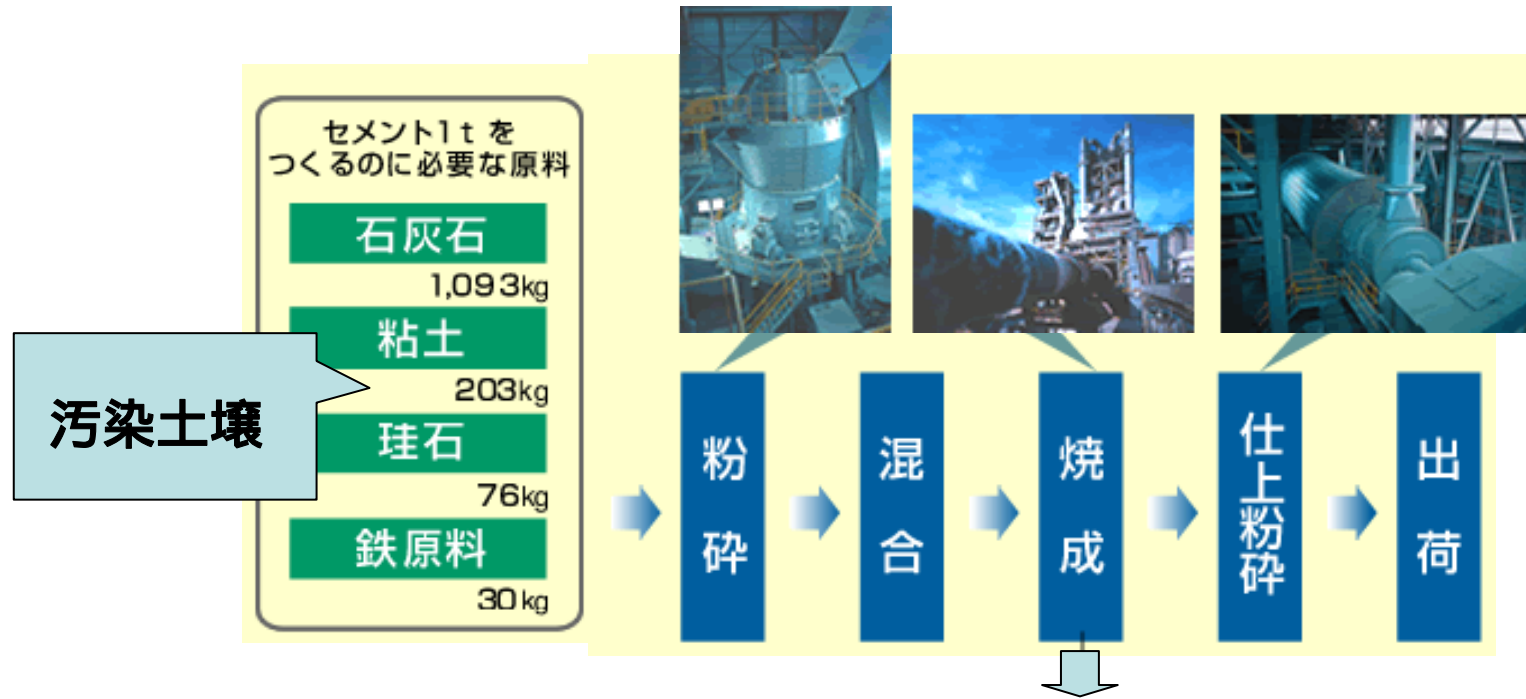
反面、処理に多額の費用がかかる



(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

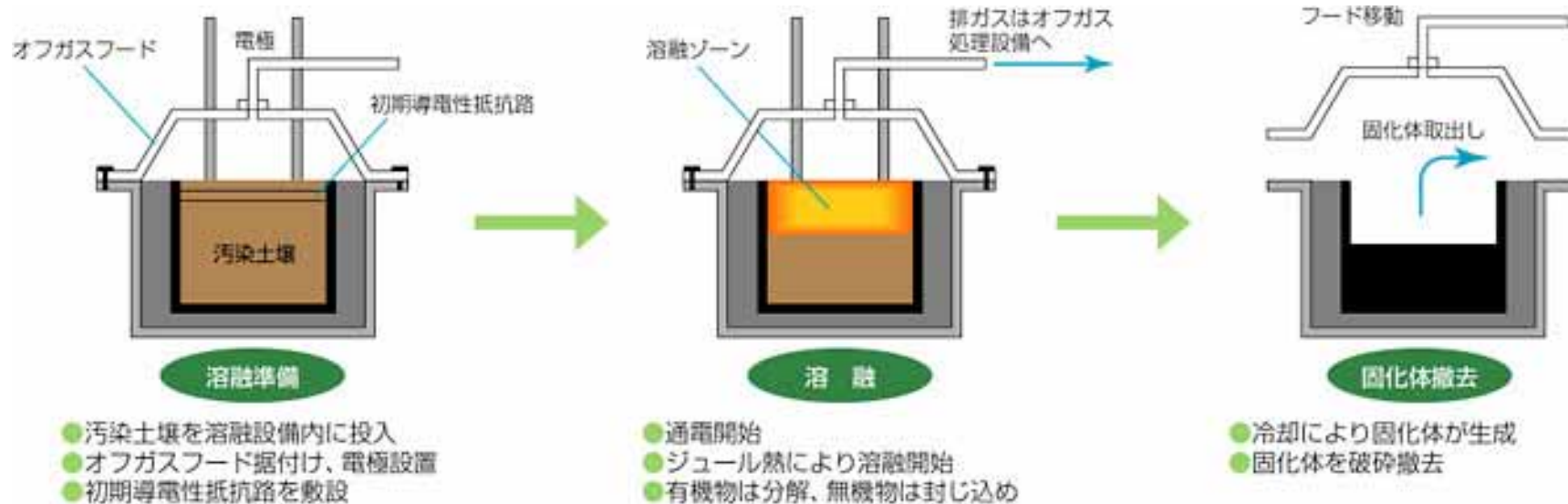
エコセメント

熔融固化法

重金属類汚染土壌を1600 程度以上の高温で熔融ガラス化し、重金属類をその中に封じ込めてしまう方法

電極を通じて土壌に電流を流し、ジュール熱により熔融させる

コスト面から重金属類の単独汚染に使用されることは少ない



熔融固化法(ジオメルト工法)の概要 (株)ハザマのHPより

土壌洗浄法

- ・対象は混入金属粒子・粘土粒子付着金属等
- ・洗浄よりも分級効果が大きい。その他種々分離方法の組み合わせ
- ・土質により成績は大きく左右される
- ・含有量低下には限界がある(無汚染の状態にはならない場合が多い)
- ・産物である清浄土壌と汚染濃縮土壌について、それぞれ適正な取り扱いが必要
- ・大量の水を使用し、その処理が必要

重金属汚染土壌の原位置処理

封じ込め……土壌に重金属は残存

- 原位置封じ込め
- 不溶化処理

分離……土壌から重金属の分離・回収可能
(ただしリサイクルは難しい)

- ソイルフラッシング
- ファイトレメディエーション

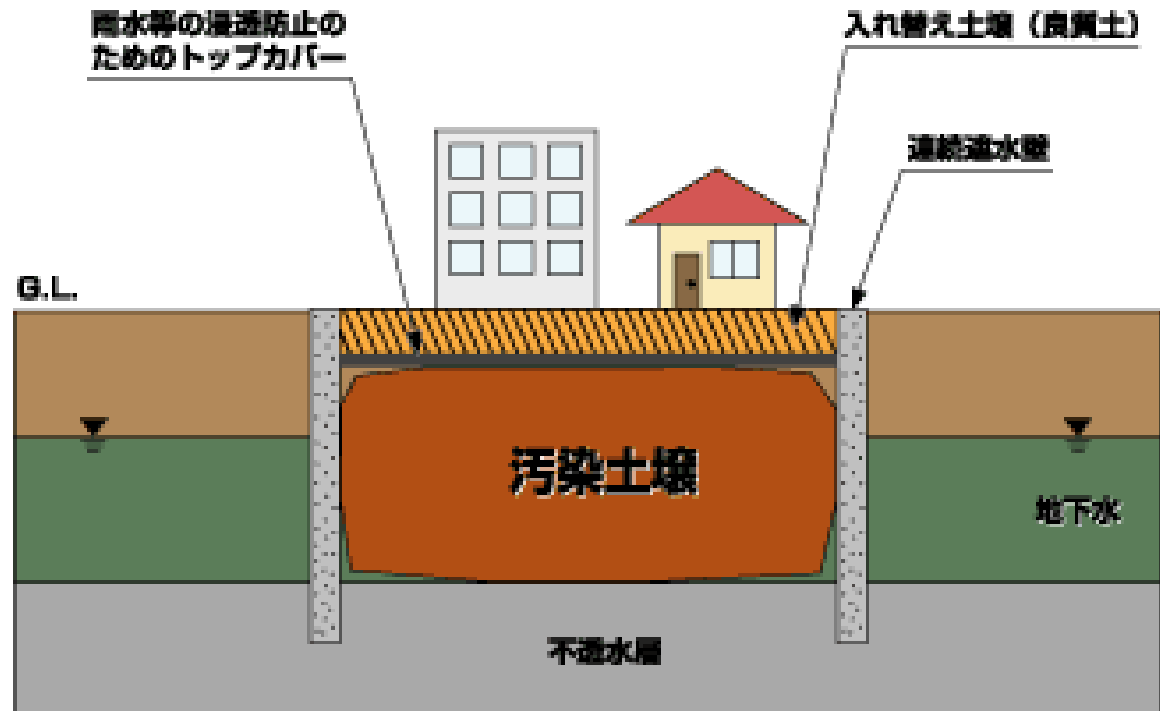
掘削除去法と対比すると

処理コストは安いものの、処理の確実性に問題がある

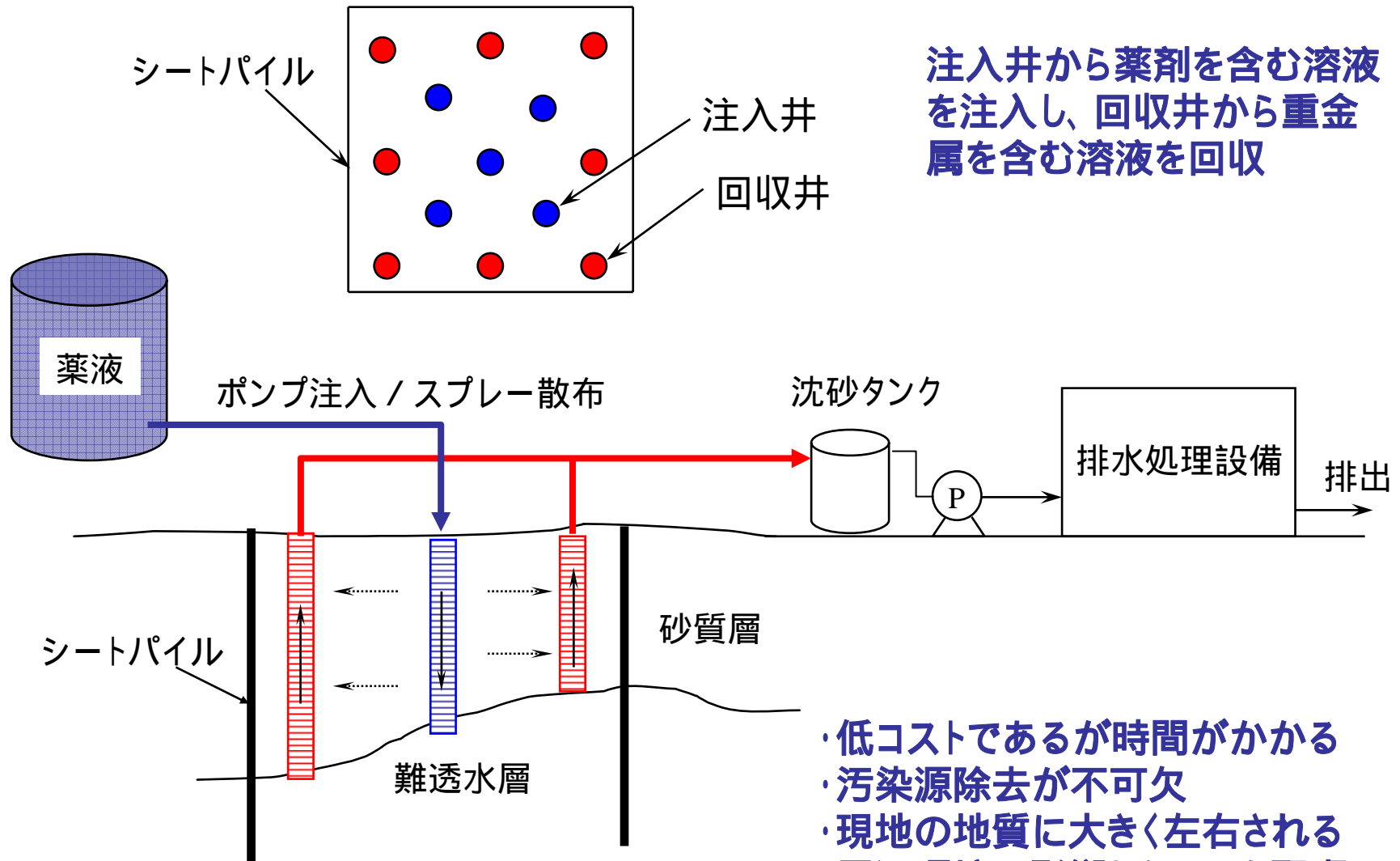
原位置封じ込め

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



ソイルフラッシング



注入井から薬剤を含む溶液を注入し、回収井から重金属を含む溶液を回収

- ・低コストであるが時間がかかる
- ・汚染源除去が不可欠
- ・現地の地質に大きく左右される
- ・周辺環境に影響しないよう配慮

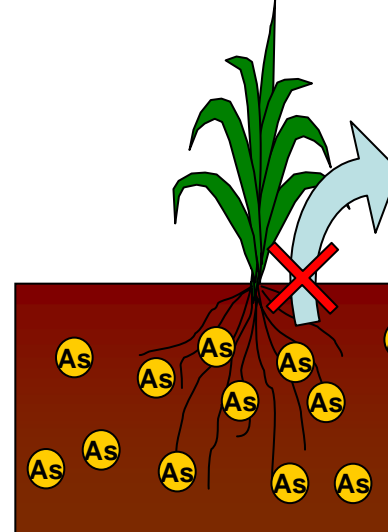
ファイトレメディエーション (Phytoremediation)

- ・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*)

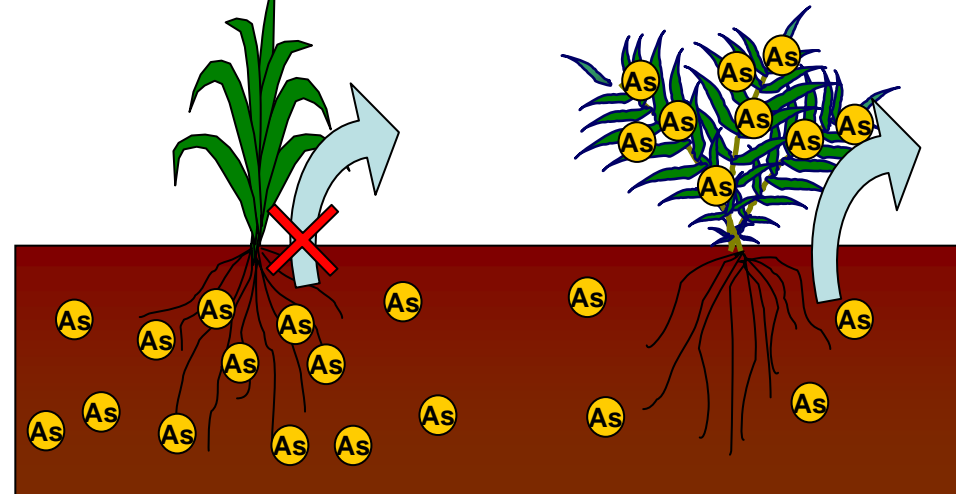


多くの植物は…
根で吸収を止める



モエジマシダ…

地上部(葉)でヒ素を蓄積



【特徴】

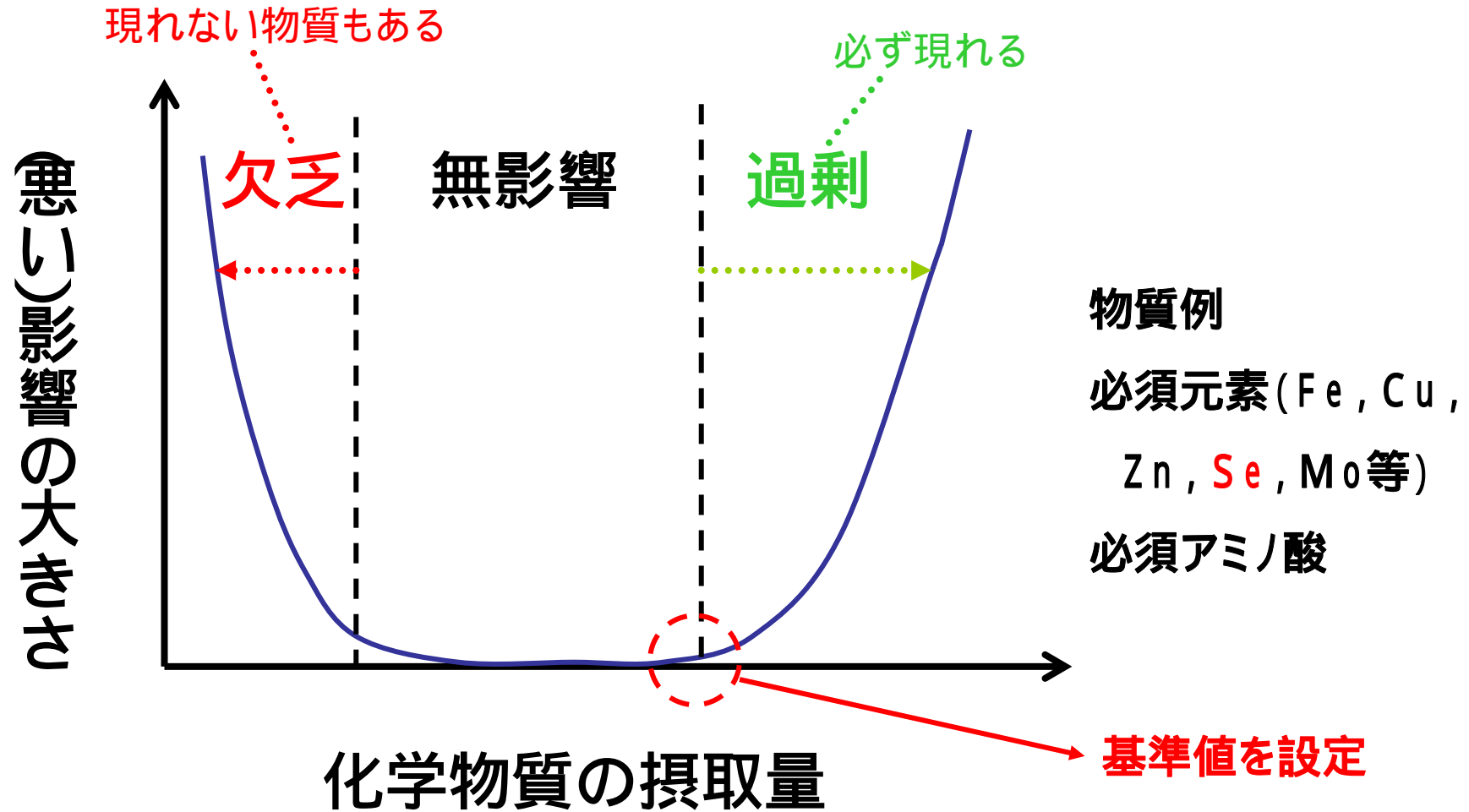
- ・多年草、世界的に広く分布
- ・30～50cm程度に成長
- ・ヒ素を地上部(葉)に高濃度で蓄積(10000 mg/kg 以上)

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壤への適用が開始(茅ヶ崎市)

本日の講演内容

- わが国における土壤汚染の現状
- 重金属による土壤汚染の特徴とその修復
- 化学物質のリスクと土壤環境基準
- 自然由来の重金属含有土壤・岩石の問題
- まとめと課題

人体への化学物質の影響

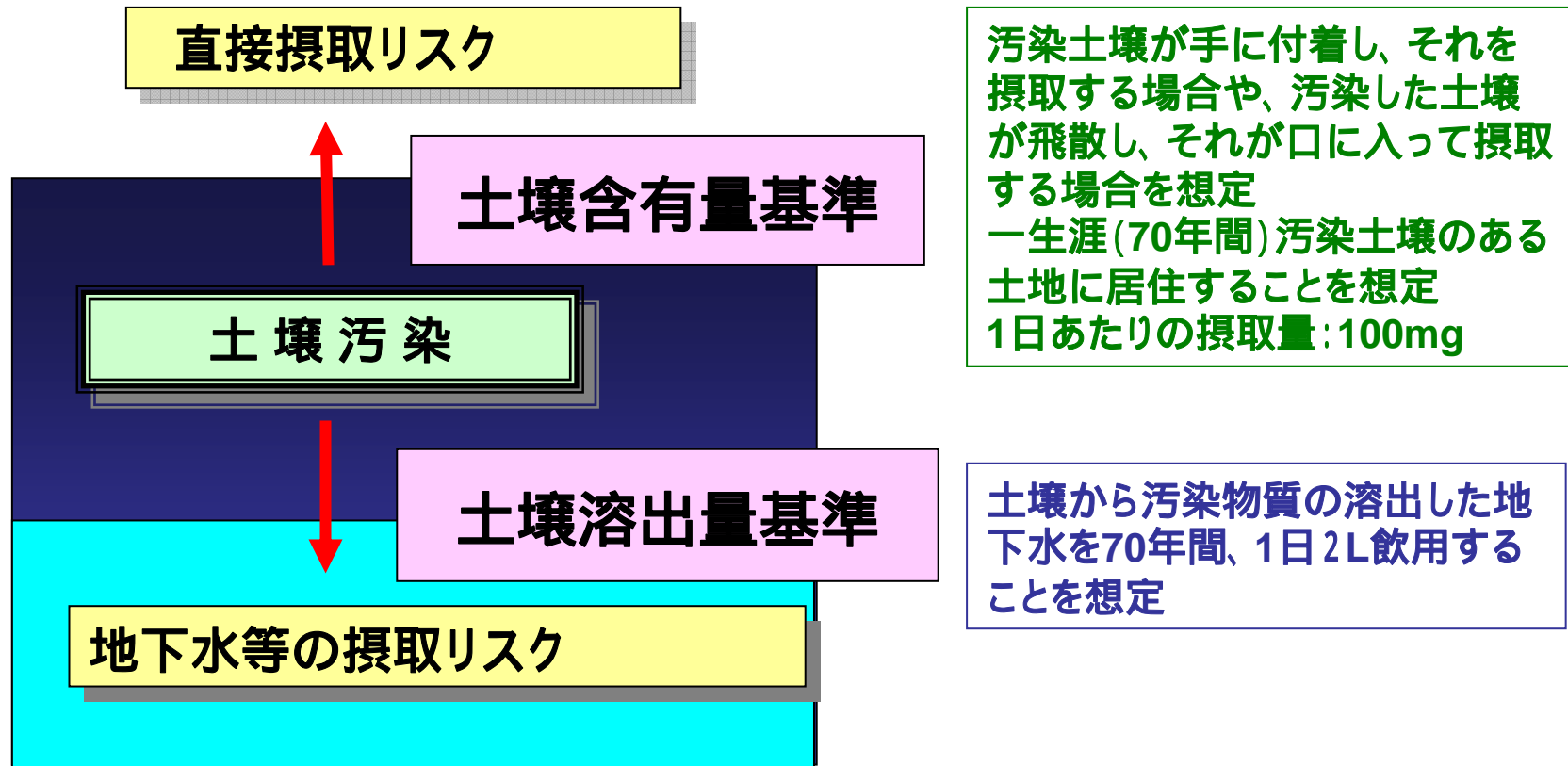


人体へのセレンの影響

- **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

指定基準(土壌汚染対策法)

これを超えると土壌汚染があると評価される基準

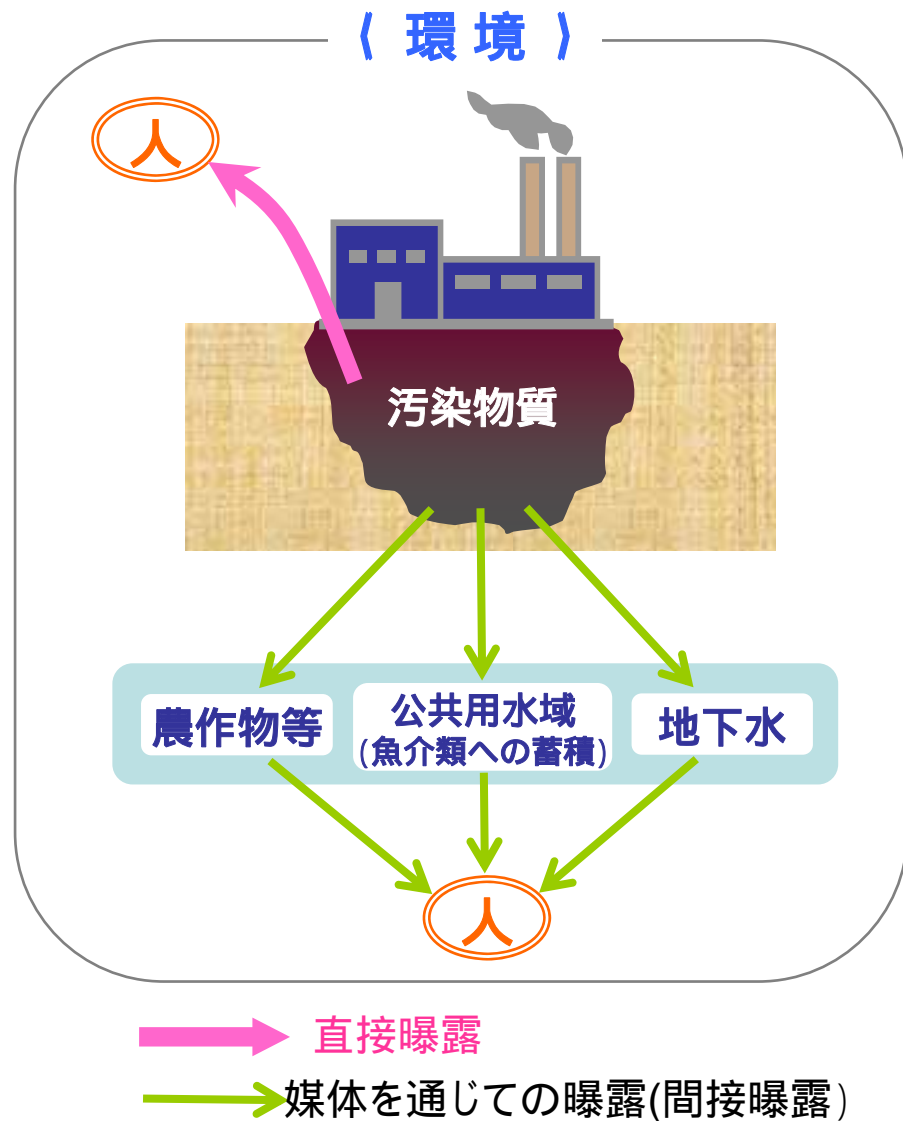


化学物質のリスク = 有害性 × 曝露量

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

土壤汚染対策法

- 土壤環境基準の設定

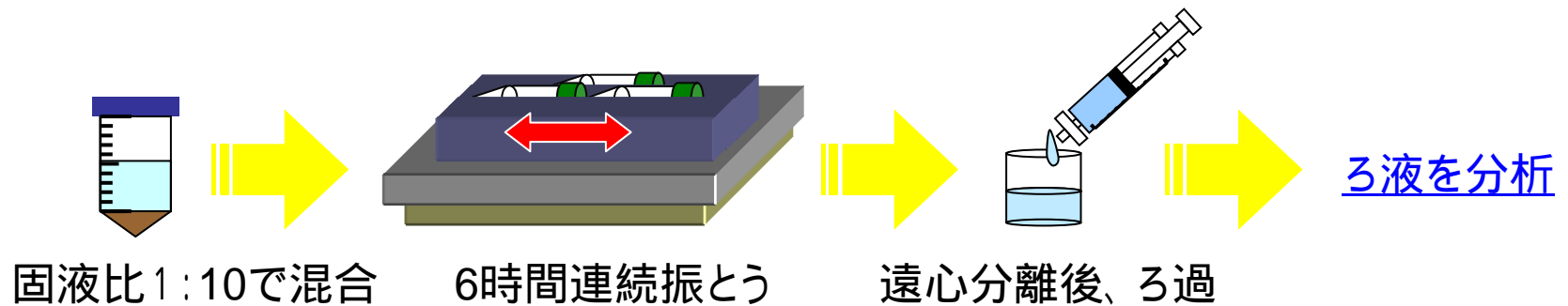
溶出量基準 (25項目: 揮発性有機化合物、重金属等、農薬 等)、地下水の水質汚濁に係る環境基準と同等の値 - **汚染物質の地下水への溶出**を想定

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

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)

土壤汚染対策法で定められた重金属等の 土壤溶出量基準と土壤含有量基準

| 物質 | 溶出量基準 | 含有量基準 |
|--------|-----------------|----------------------|
| カドミウム | 検液1Lにつき0.01mg | 乾土1kgにつき150mg |
| 鉛 | 検液1Lにつき0.01mg | 乾土1kgにつき150mg |
| 六価クロム | 検液1Lにつき0.05mg | 乾土1kgにつき250mg |
| 砒素 | 検液1Lにつき0.01mg | 乾土1kgにつき150mg |
| 総水銀 | 検液1Lにつき0.0005mg | 乾土1kgにつき15mg |
| アルキル水銀 | 検液中に検出されないこと | - |
| セレン | 検液1Lにつき0.01mg | 乾土1kgにつき150mg |
| ふっ素 | 検液1Lにつき0.8mg | 乾土1kgにつき4000mg |
| ほう素 | 検液1Lにつき1mg | 乾土1kgにつき4000mg |
| 全シアン | 検液中に検出されないこと | 乾土1kgにつき遊離シアンとして50mg |

本日の講演内容

- わが国における土壌汚染の現状
- 重金属による土壌汚染の特徴とその修復
- 化学物質のリスクと土壌環境基準
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめと課題

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



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(100 μg/L)

自然的な汚染

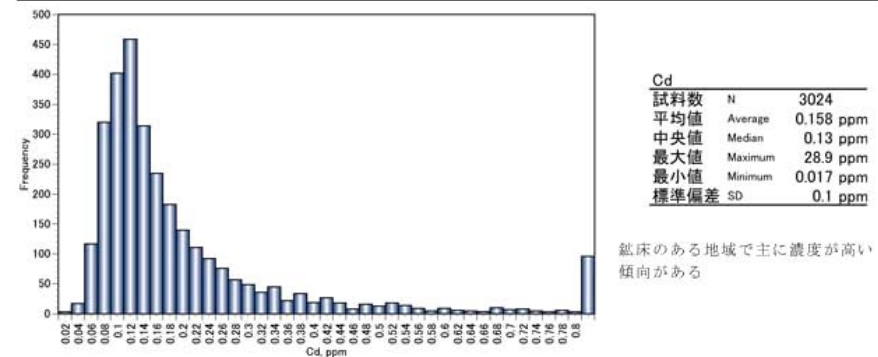
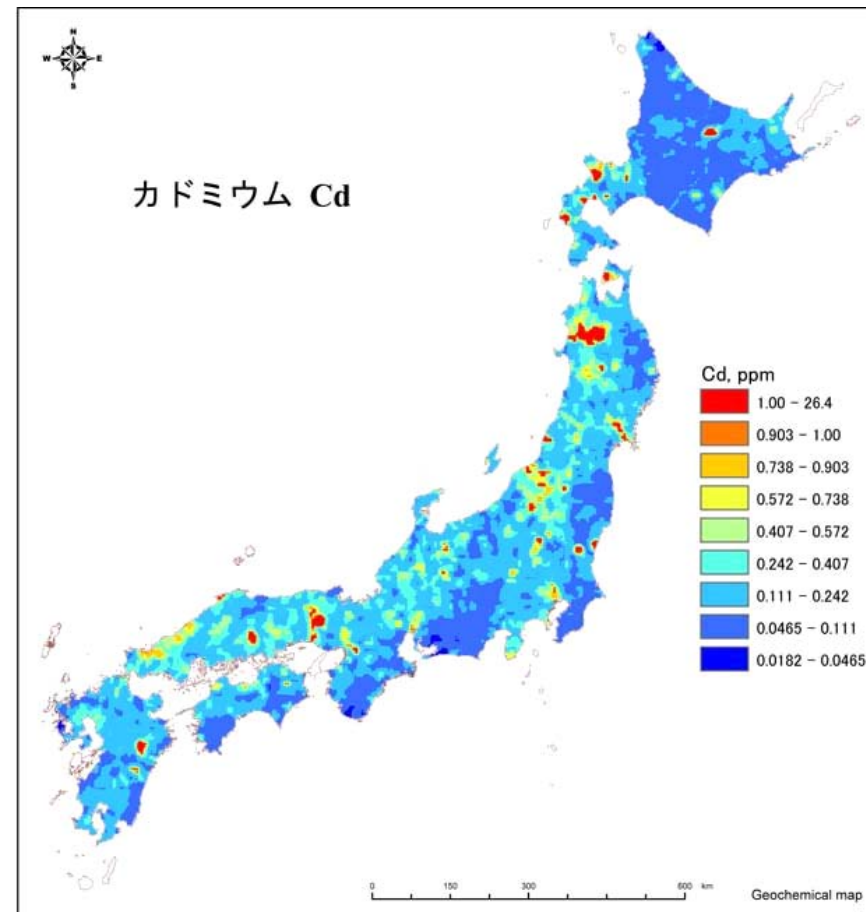
土壌中の重金属類の分布にはばらつきがある

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)

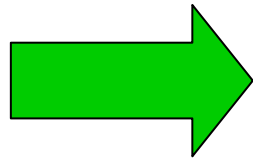
その土地のバックグラウンド値を把握し、人為的な汚染と区別する必要がある



産業技術総合研究所地質調査総合センターのHPから引用

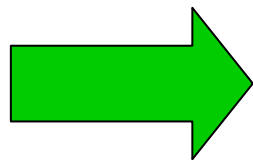
自然由来重金属含有岩石・土壌への対策

現行の土壌溶出量試験方法の検討が必要



試料の前処理方法の検討
地下の状態を模擬した試験方法

土壌溶出量基準の規制値は他の規制レベルと比較すると低すぎないか



過剰な対策を取っている可能性あり
溶出したものがすべて地下水に流入するわけではない

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

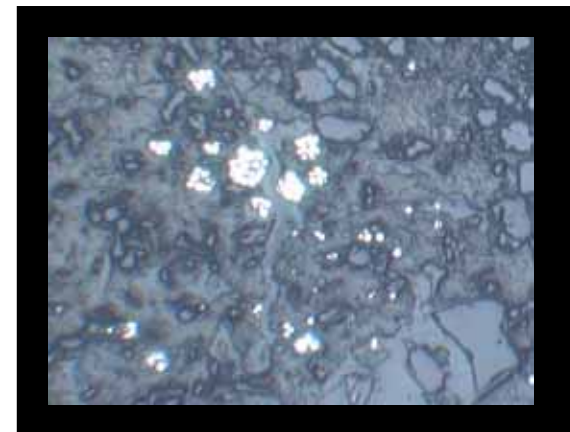
仙台市街を含む北上川河谷から阿武隈山地東縁にわたって広く分布

(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

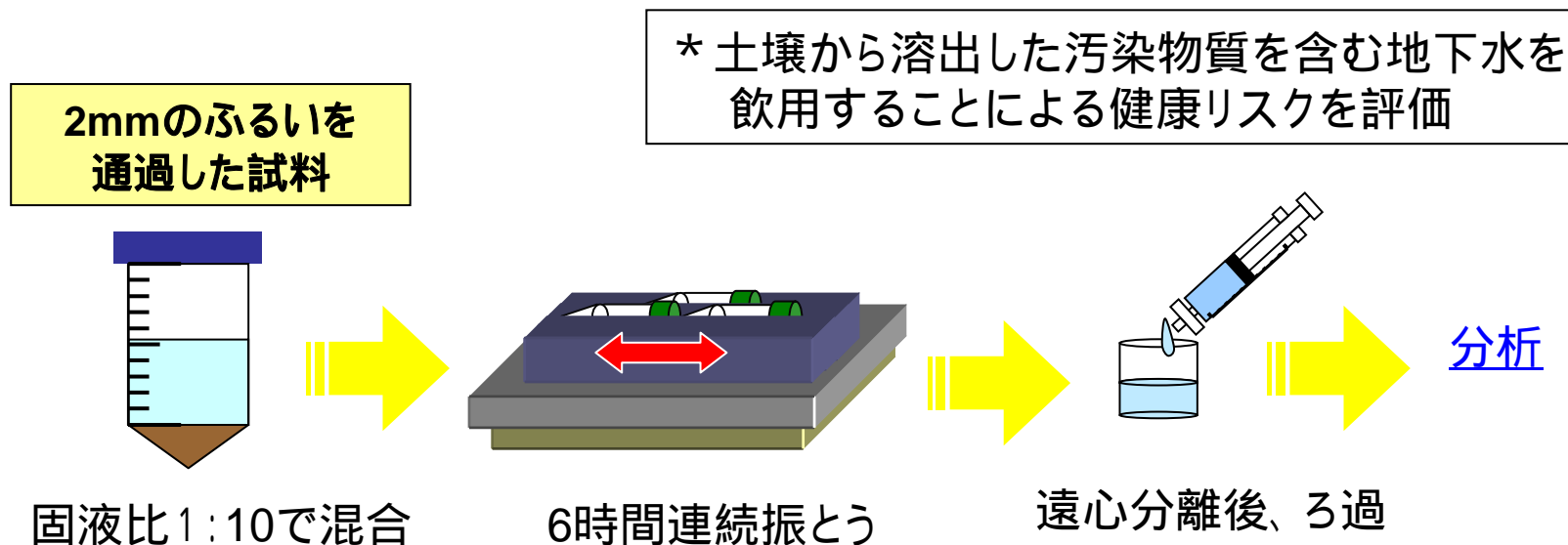
微細な黄鉄鉱 (フロンボイド黄鉄鉱) を含有、カドミウム・ヒ素などの溶出

竜の口層



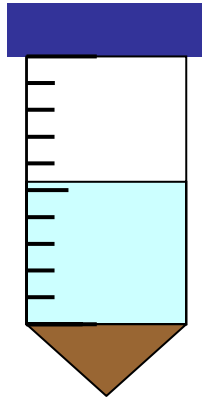
フロンボイド黄鉄鉱の顕微鏡写真

土壤溶出量試験 (環境省告示第18号試験)



問題点

- * 岩石試料の場合、粉碎を行う必要がある
- * 6時間の振とう時間内での溶出値 (風化などの影響を予測できない)
- * 気相の影響を考慮していない (酸素存在下の溶出である)
- * ろ過の方法により分析値が変わる場合がある



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

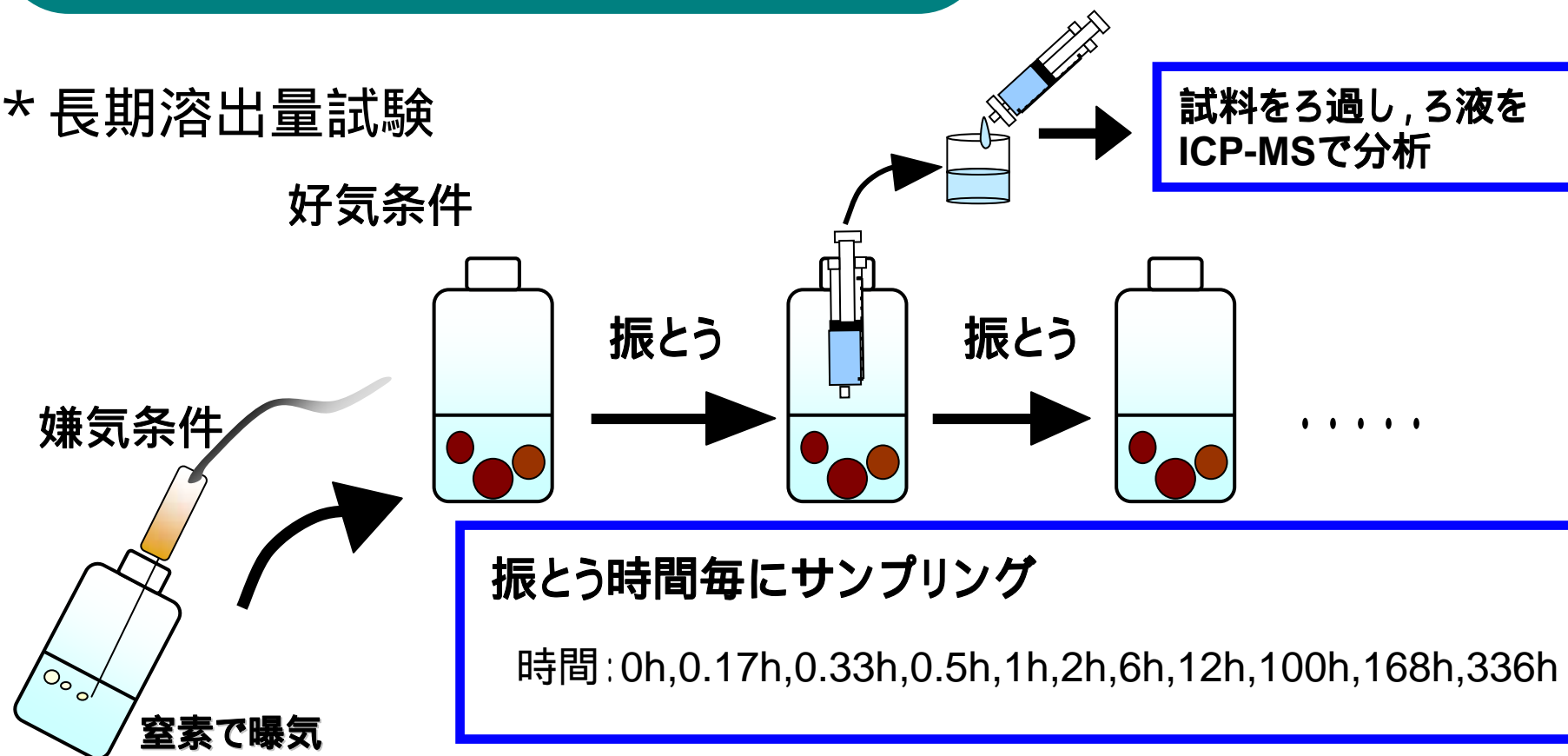
土壤環境における重金属類の溶出

* 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

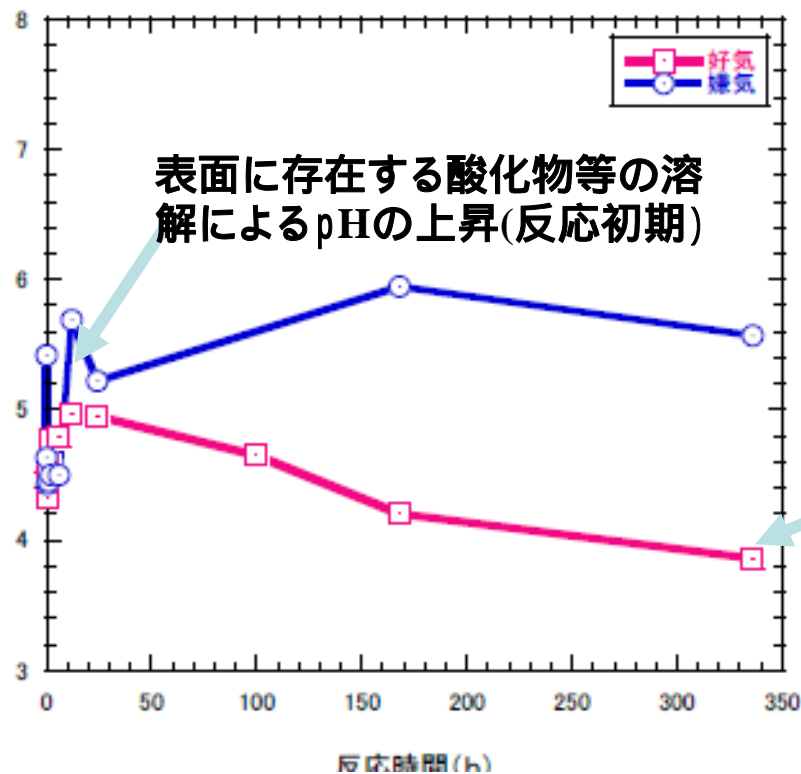
* 地下水と土壌粒子は常時接触、緩やかな反応も考慮する必要あり

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

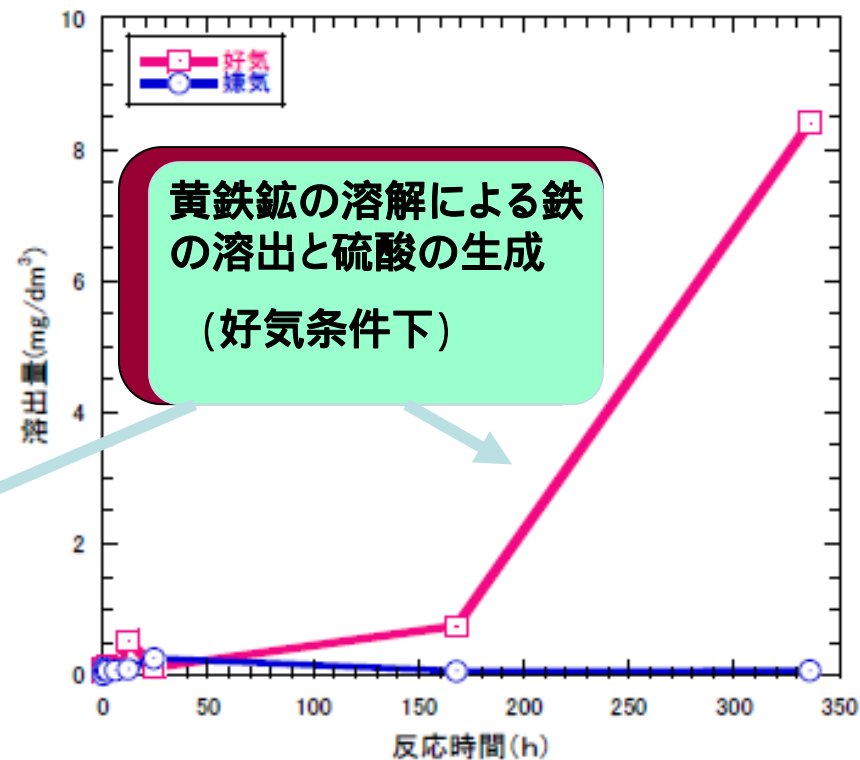
* 長期溶出量試験



pH変化

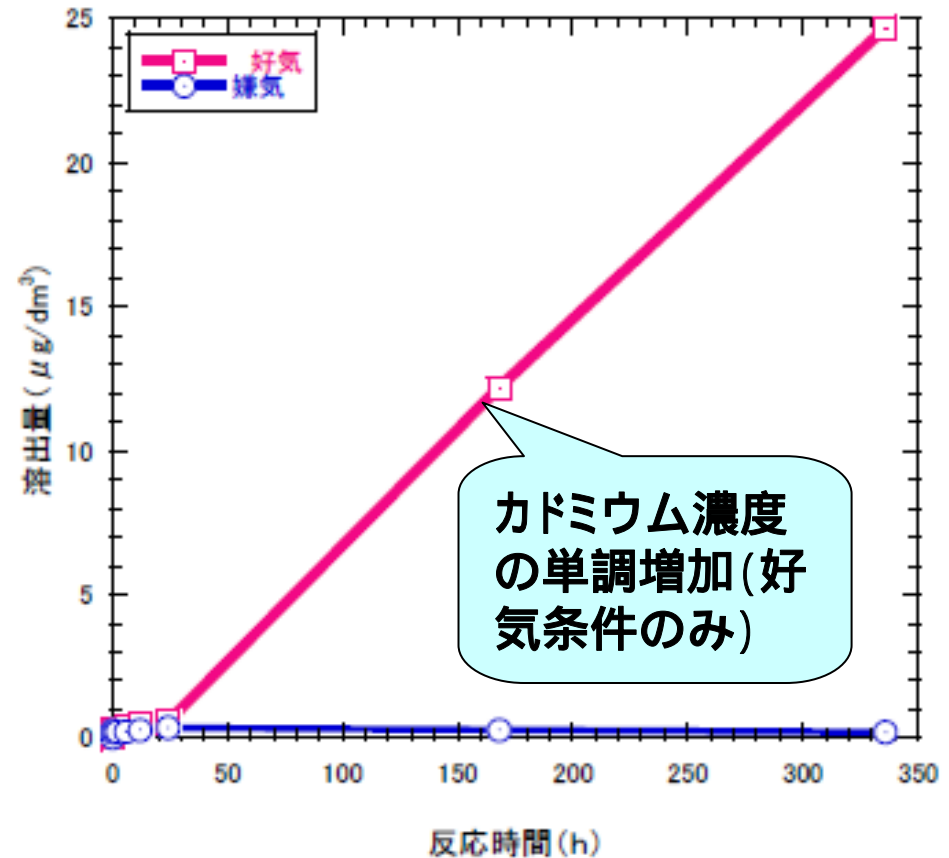
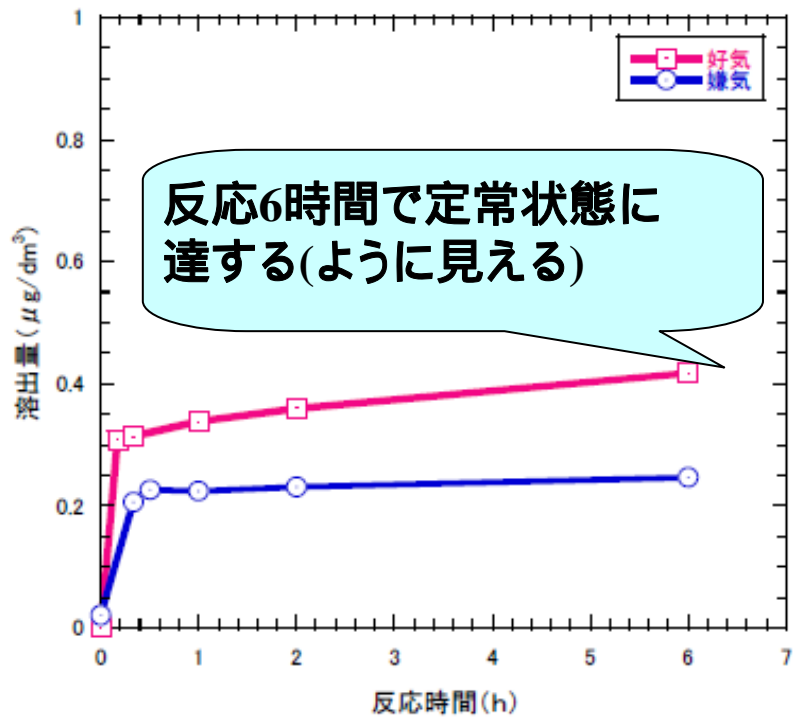


鉄の溶出量



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)

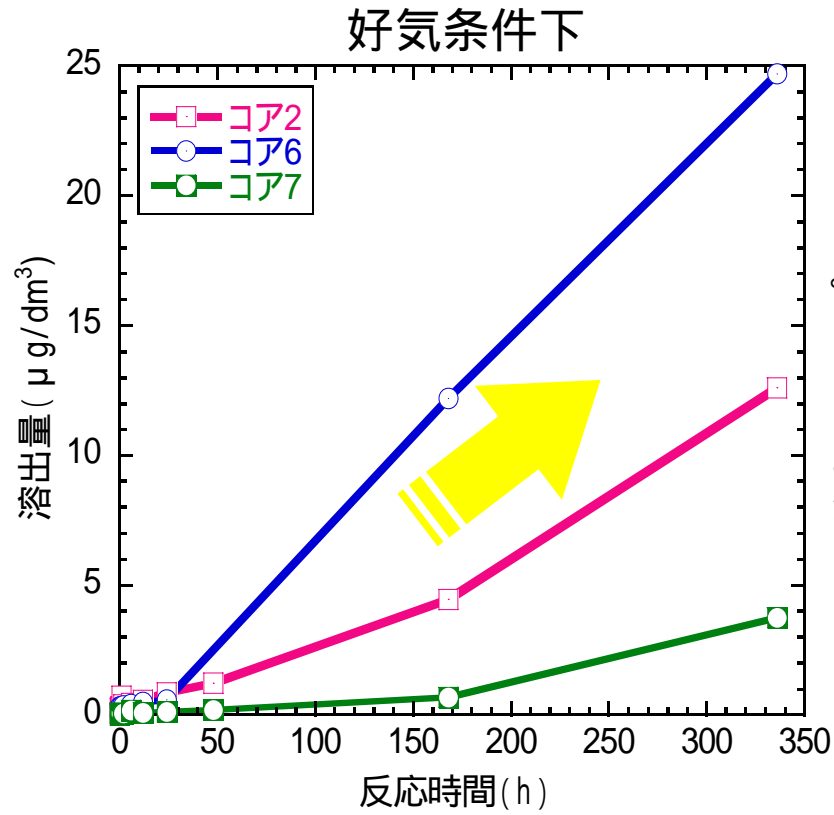
好気条件では黄鉄鉱の酸化溶解に伴い硫酸と鉄が溶解、嫌気条件では、ほとんど黄鉄鉱の溶解は起こらない



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)

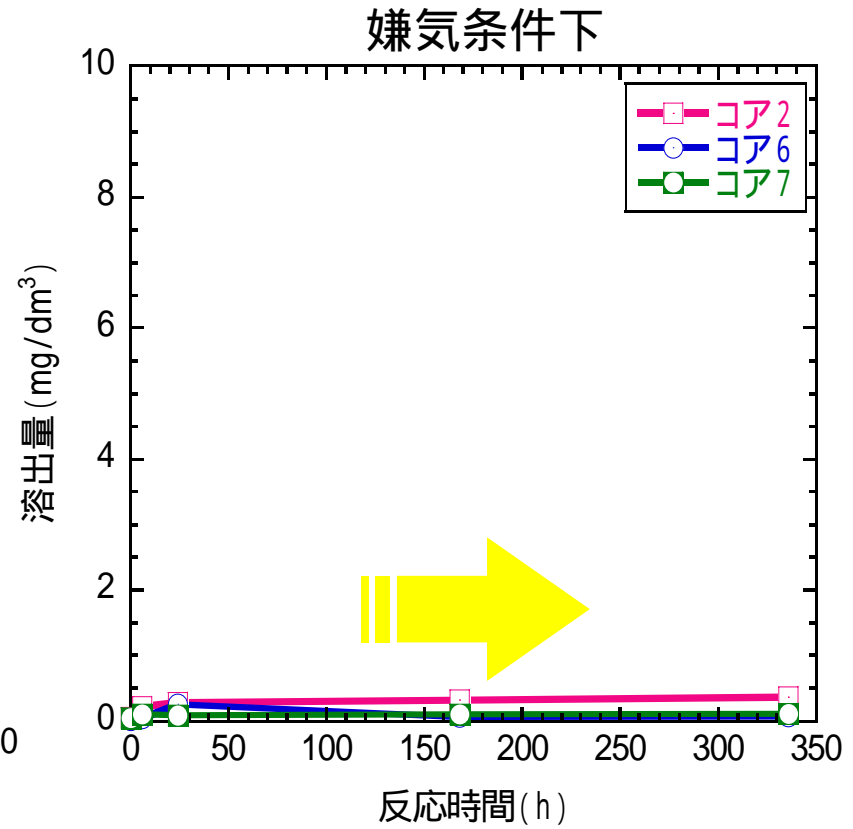
長期間溶出試験を行った場合、好気条件下ではカドミウム濃度が単調増加、嫌気条件下ではカドミウムの溶出は起こらない

カドミウムの溶出量変化



* 好気条件

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

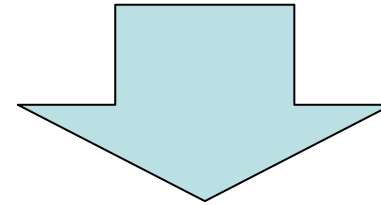


風化試験の様子

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%

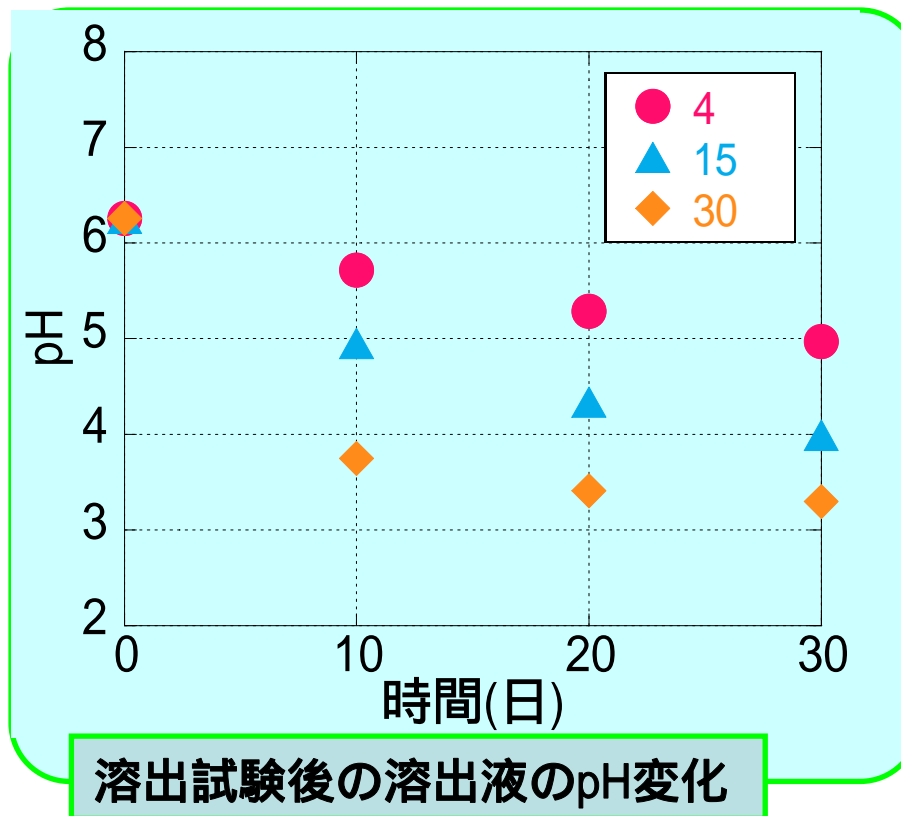
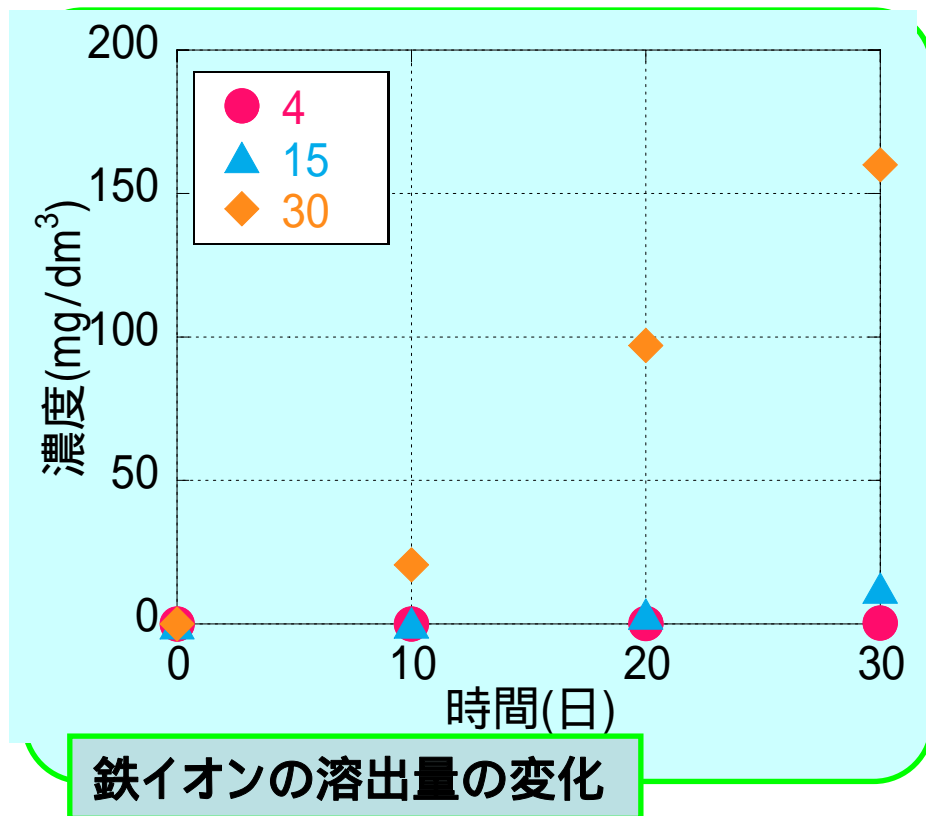
- ・ 4 ……低温で風化した場合
- ・ 15 ……平均的な気温で風化した場合
- ・ 30 ……高温で風化した場合



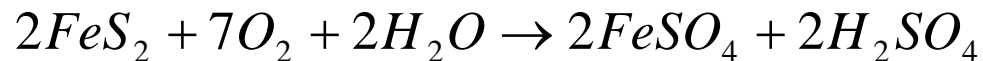
10,20,30日後に土壌溶出量の測定を行い、合わせて逐次抽出法によりAsとCdの存在形態を評価する

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？

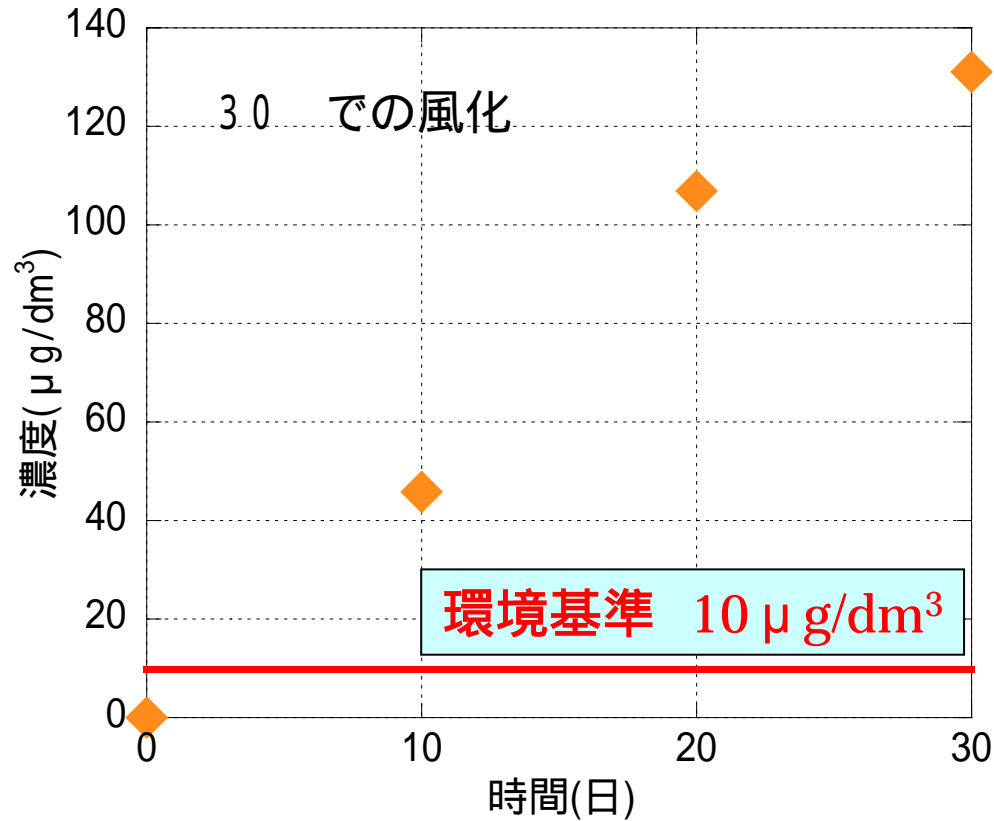
試料Bにおける風化の影響



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

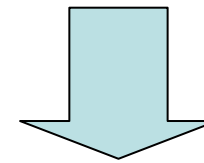


風化におけるカドミウムの溶出量の変化

← 含有されるカドミウムが
ほぼ全量溶出

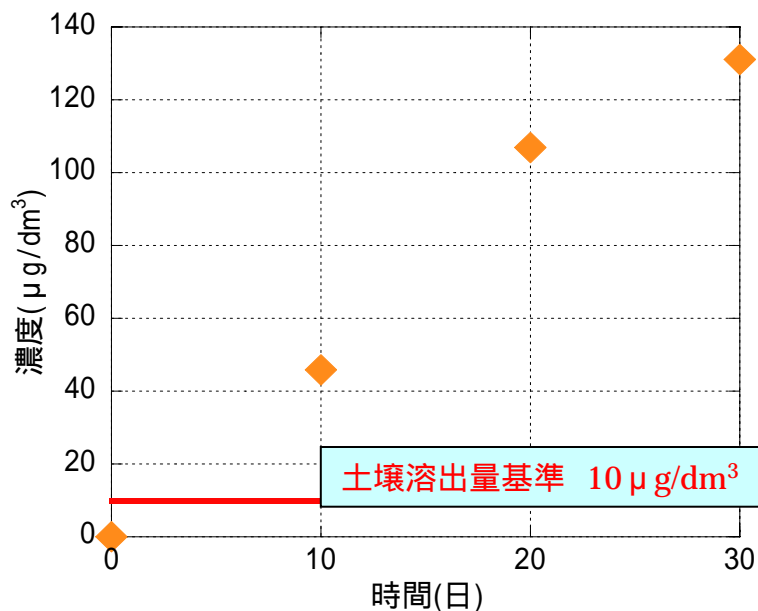
・時間が経過するにつれて、溶出量試験におけるカドミウムの溶出量増加

・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

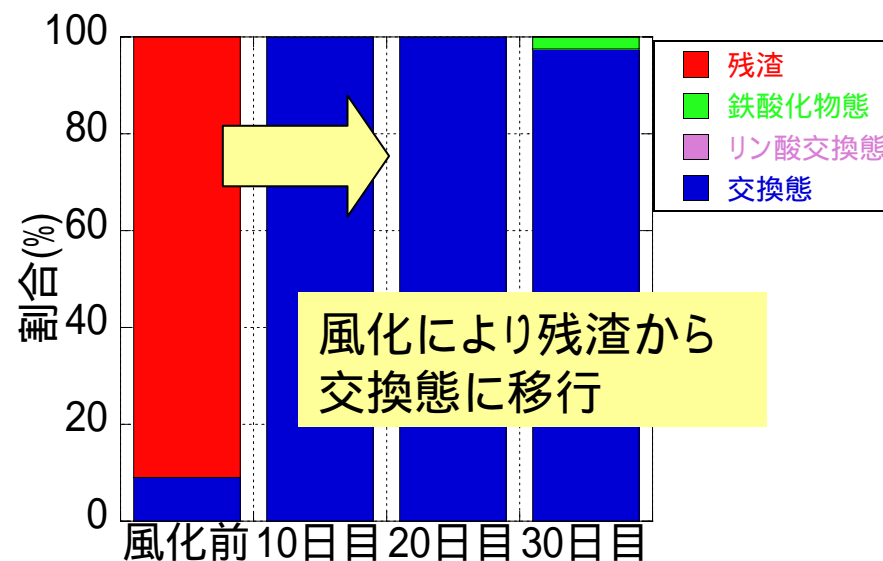


試料の風化により溶出量に変化
試料採取直後の評価だけでは不十分

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



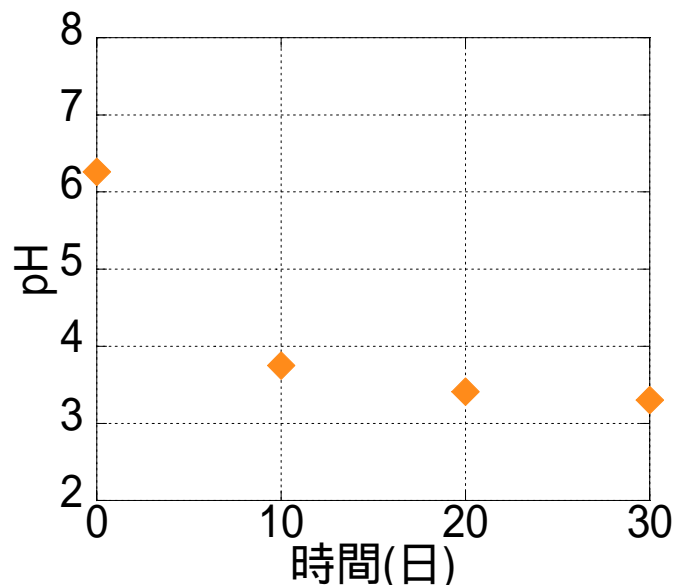
風化時間とカドミウム溶出量の関係



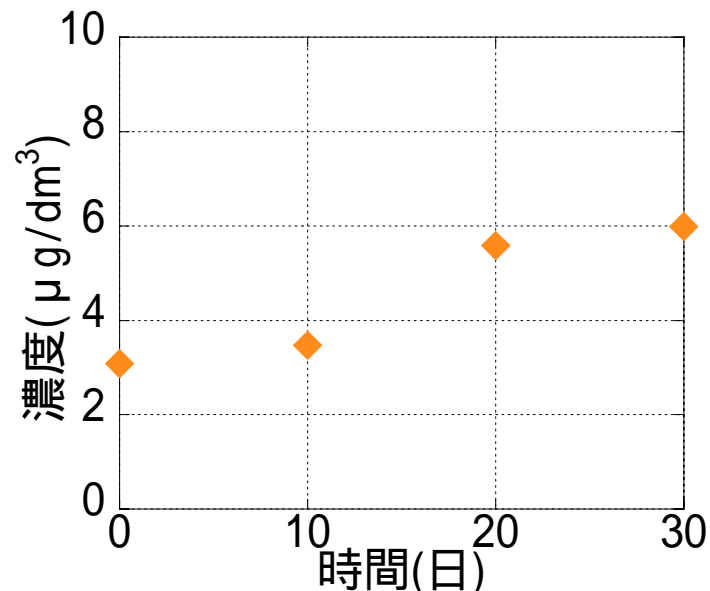
カドミウムの存在形態の変化

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

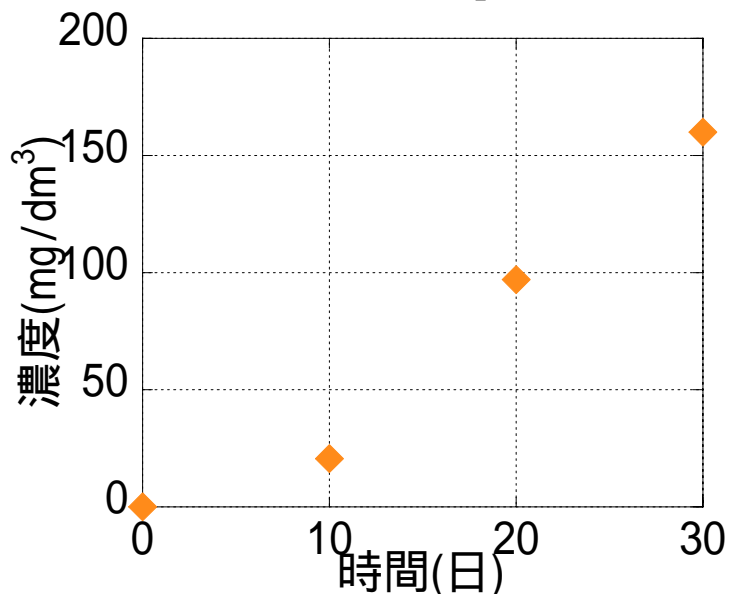
試料Bの風化によるヒ素の溶出量の変化



風化による溶出試験後のpHの変化

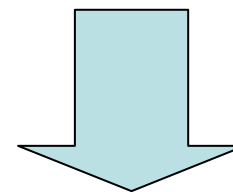


風化によるヒ素の溶出量の変化



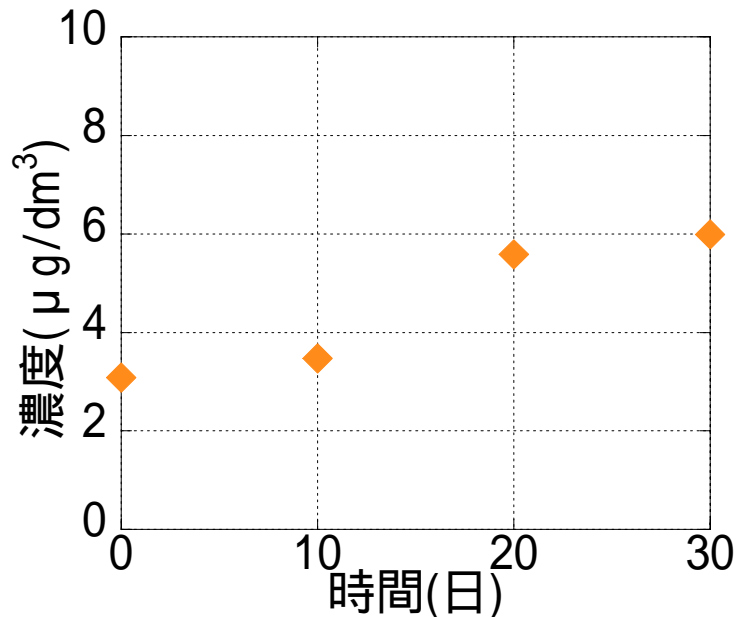
風化による鉄の溶出量の変化

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。

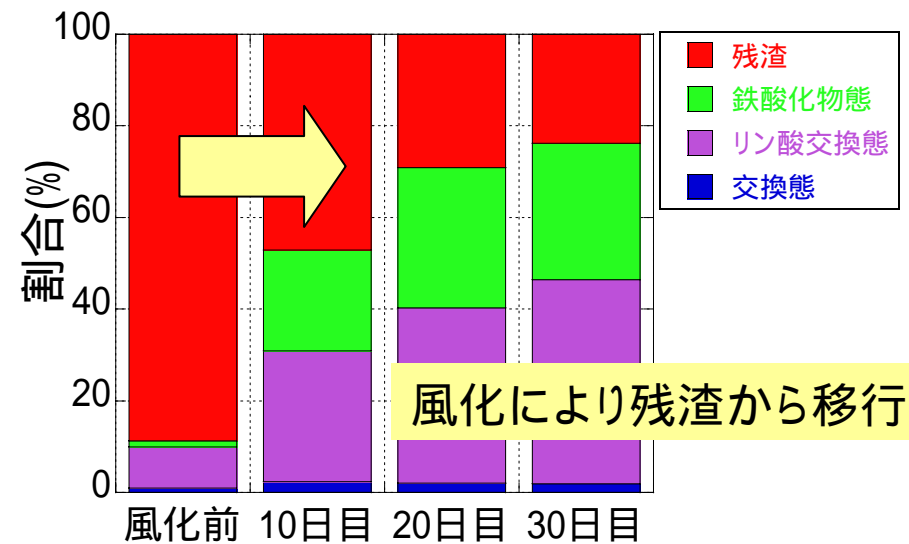


しかしヒ素の濃度に大きな変化は見られない。

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)



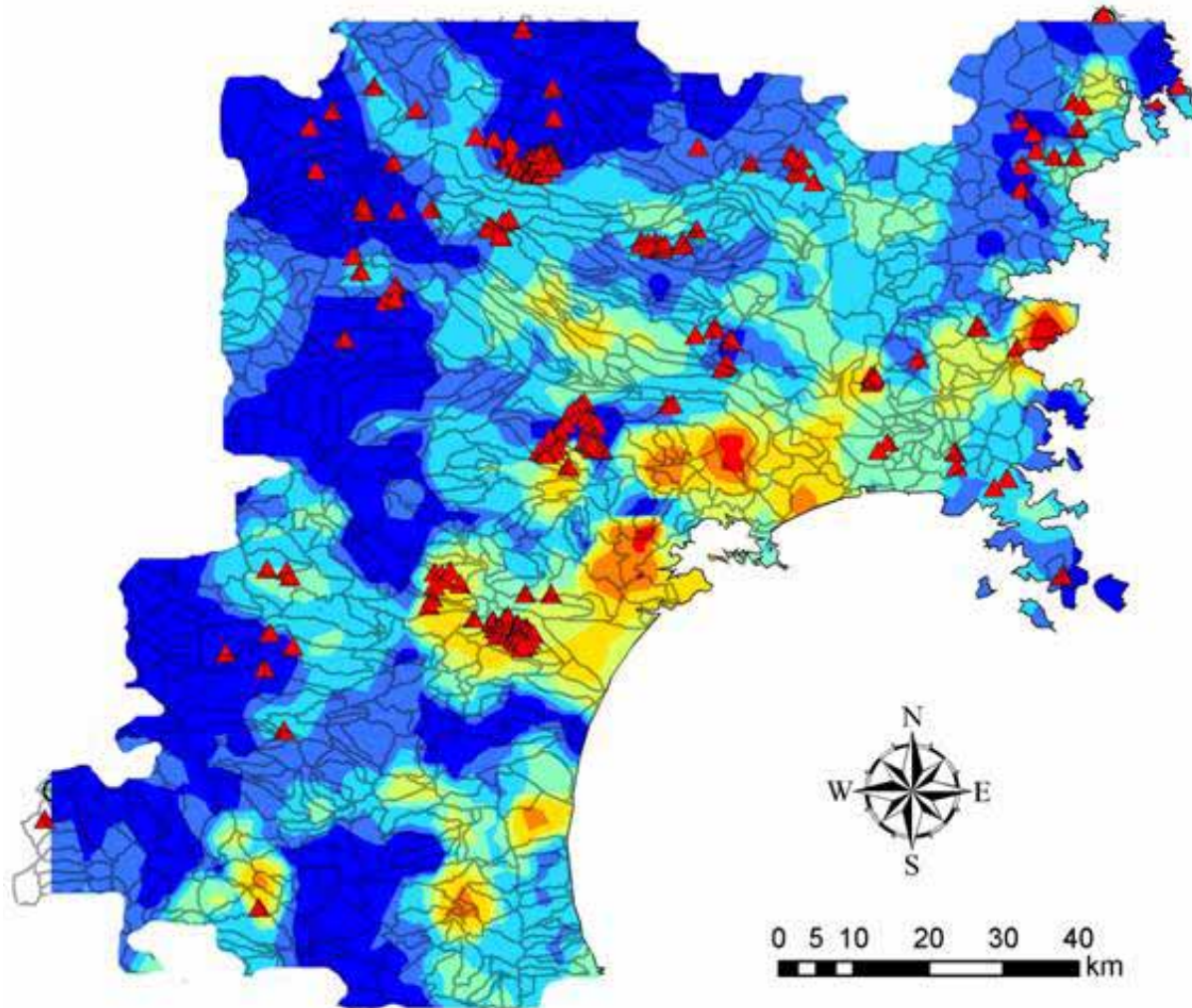
風化時間とヒ素溶出量との関係



ヒ素の存在形態の変化

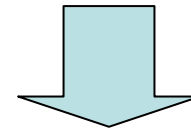
溶出量試験での溶出量は見かけ上ほとんど変化はないが、岩石試料採取直後と風化後ではヒ素の存在形態に大きな変化が見られる(リン酸交換態と鉄酸化物態の大幅な増加)

宮城県内表層土壤中のヒ素の分布 (土壤溶出量の値)



表層土壤には土壤環境基準を上回るヒ素が存在する
(大部分が自然的要因)

地下水中のヒ素濃度は
環境基準以下である



土壤や岩石との相互作用により、**重金属類**の
地下水への移行は抑制
されている

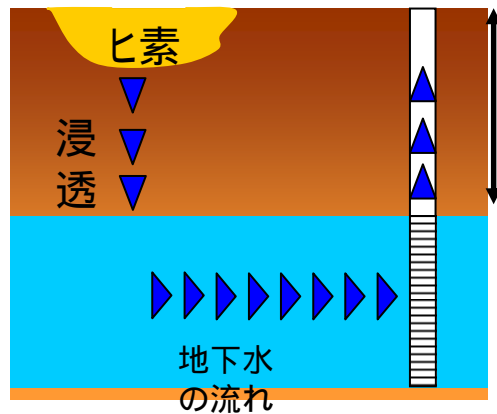
産総研、原らのデータ

▲ : 鉱床・炭鉱位置

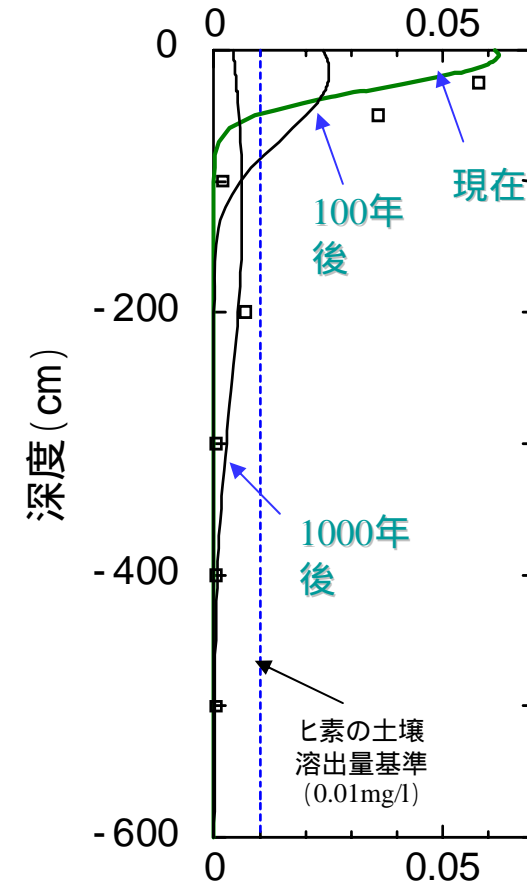
地下水へのヒ素の流出予測(シミュレーション)

汚染土壌: 表層50cmまで存在

地下4m以下に存在する地下水への影響は?



- 土壌からの溶出
- 土壌の特性(透水性等)
- ヒ素との相互作用(吸着等)
- 降雨と雨水の移動(浸透)
- その他要因



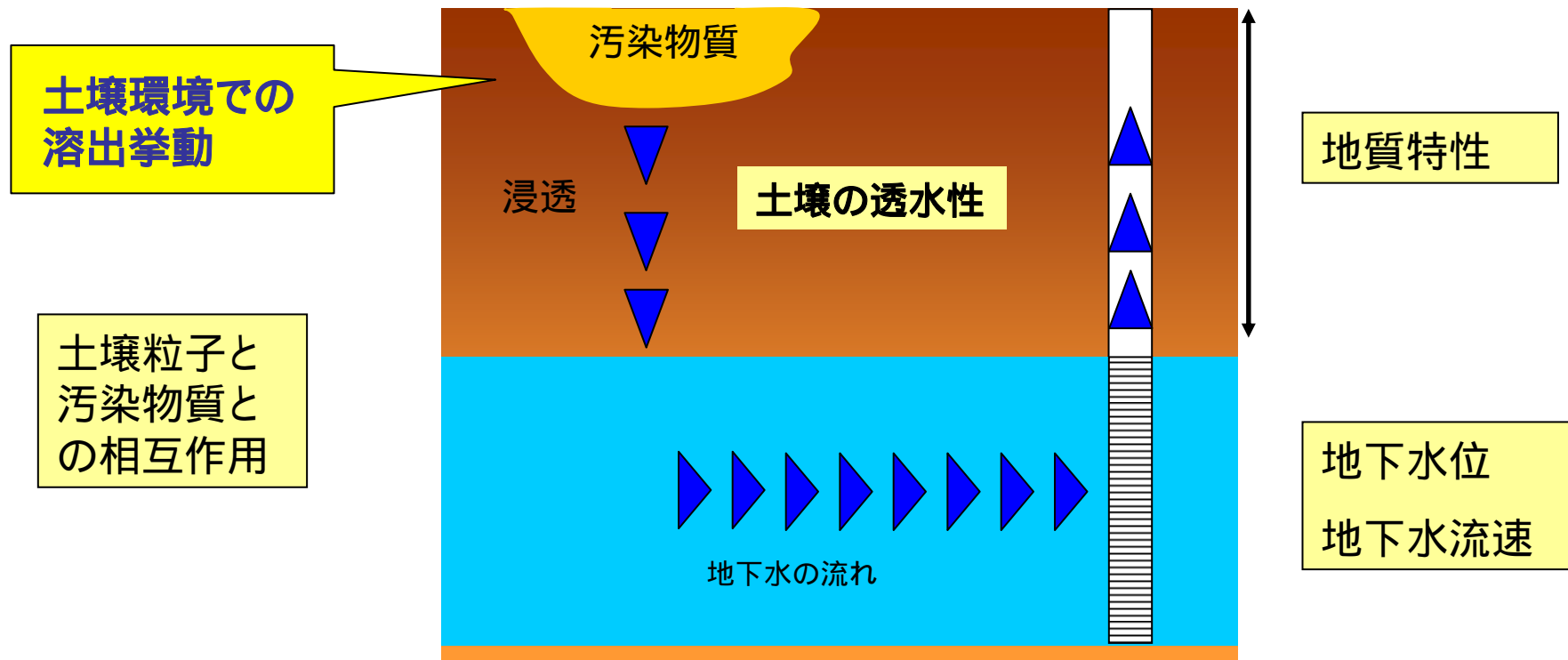
国際環境ソリューション、保高のデータを引用

表層土壌の汚染 が直ちに地下水汚染につながるわけではない

土壌環境での汚染物質の挙動把握

重金属類のバック
グラウンド値

降雨等の環境条件



サイト毎に汚染物質の挙動を検討する必要

本日の講演内容

- わが国における土壌汚染の現状
- 重金属による土壌汚染の特徴とその修復
- 化学物質のリスクと土壌環境基準
- 自然由来の重金属含有土壌・岩石の問題
- まとめと課題

まとめと課題

- わが国では重金属による土壤汚染の事例が多い
- 重金属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
- 重金属類のバックグラウンド値にはばらつきがある
人為的汚染が無くても土壤環境基準を超過
(自然的原因の汚染事例)
- 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
- リスクコミュニケーションを進めるには何が必要か？