

物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討

～選定した無機化合物の調査・対策方法～

○鈴木義彦¹・藤崎幸市郎¹・中村太郎¹・谷本祐一¹・伊藤哲緒¹
物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討部会¹
¹土壌環境センター

1. はじめに

我が国で土壌地下水汚染の調査・対策に従事している者にとって、土壌汚染対策法（以下、法と記載）は重要な法律であり、特定有害物質として26物質が規定されている。これらの物質については、特定有害物質の種類ごとに調査手法や、選択可能な措置の手法が決められている。一方、これら特定有害物質以外の物質に関する調査・対策については決められた手法がなく、また参考になる多くの検討がなされた資料が存在しない。このため、自主的に特定有害物質以外の物質を調査・対策する場合、実施者は基本的な情報の収集から始め、その対応方針の決定までに多くの検討を要するのが現状である。

そこで筆者らは、法に規定する特定有害物質以外の物質で6種類の無機化合物（マンガン、アンチモン、モリブデン、ニッケル、銀、有機スズ）を対象に、当該物質の特性に応じた調査・分析、対策・処理に関する具体的な対応方法を提示することを目的として検討を行った。

本報文では、検討内容の全体像を示すため、この6種類の無機化合物のうち3種類の物質を抜粋して、その物質特性に応じた適用可能な調査・対策方法とその留意点を検討した結果について紹介する。

2. 対象とした無機化合物の選定

将来的に土壌及び地下水汚染に対する規制の可能性があり、かつ日本国内でよく使用されていて土壌地下水汚染を発生させている可能性が高いという観点から、検討対象とする無機化合物を選定した¹⁾。規制の見込みに関しては、法以外の基準（地下水環境基準、地下水環境基準要監視項目、水質環境基準、水質環境基準要監視項目、水道水関連項目等）を調査した。また、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）で排出量・移動量の届出が義務付けられている項目のうち、土壌への排出・移動量の多い項目を調査した。これらの調査結果より対象物質を選定した。

3. 無機化合物の調査・対策手法の検討

選定した無機化合物の各々の物質特性は、化学的及び物理的特性、価数及び溶解性、自然界における存在分布、環境中での存在形態等について調査した。特にそれぞれの無機化合物が土壌に浸透し、その後地下水まで到達する際に、存在形態の変化により、分布状態がどのように変化するかについて調査・考察し、それらの物性に応じて適切な土壌・地下水調査・対策方法を検討した。3種類の物質について、概要を示す。

3.1 各無機化合物が土壌に浸透した場合の存在形態

3.1.1 マンガン

漏洩する化合物の形態としては、電池等で使用量が最も多い二酸化マンガン (MnO_2) または試薬として使用量が比較的多い過マンガン酸

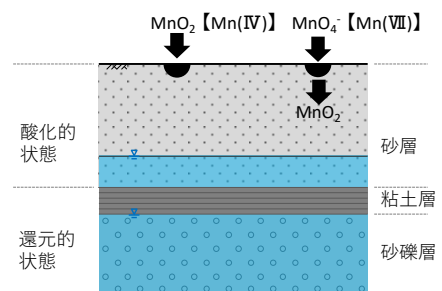


図1 MnO_2 と MnO_4^- が土壌中に漏洩した場合の挙動

A Study of investigation and remediation methods for soil and groundwater contamination according to material characteristics～Investigation and remediation methods for inorganic compounds～

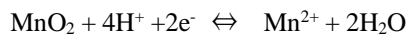
Yoshihiko Suzuki¹, Kouichiro Fujisaki¹, Taro Nakamura¹, Yuichi Tanimoto¹, Tetsuo Ito¹ and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contamination according to material characteristics¹

(¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町4-5 KSビル3F (一社)土壌環境センター

TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

カリウム (KMnO₄) とした。二酸化マンガンについては、廃マンガン電池を埋設したことにより二酸化マンガンが土壤中に存在すると仮定した。一方、過マンガン酸カリウムは、液体で土壤に漏洩したと仮定した。図1に二酸化マンガン及び過マンガン酸カリウムが浸透した場合の模式図を示す。過マンガン酸塩は土壤中の有機物等の被酸化物質が存在すると還元され、二酸化マンガンに変化するものと考えられる。図2に一般的な Eh-pH diagram²⁾から酸化的雰囲気におけるマンガンの状態を示す。土壤中の存在状態としては酸化還元電位が比較的高い場合において、塩の存在の有無にも影響されるが、二酸化マンガン (Mn(IV)) となり、溶解度は低くなるため、移動性は低下すると考えられる。移動性が低いと考えられる二酸化マンガが存在する状態から、土壤中の環境が外的要因により変化した場合にどのような挙動が起こるかを検討した。通常、土壤の不飽和帯は酸化的な状態であるとされる。その場合に土壤中のマンガンの存在形態は Mn(IV)が多いと考えられるが、Mn(II)と Mn(IV)については、次式のような平衡関係にある。



還元的状態になった場合、平衡が右に移動し、土壤溶液中の Mn(II)が増加することが考えられる³⁾。不飽和帯が還元的状態になった場合の模式図を図3に、還元的状態になった場合の一般的な Eh-pH diagram²⁾に存在状態を図4に示す。還元的状態になる場合としては、硫黄化合物 (硫化ナトリウム等) 等の浸透により、土壤中で硫黄が酸化され、硫酸イオンになり酸素濃度低下により、不飽和帯が還元的状態になる。その結果、酸素濃度に関する平衡関係が崩れ、二酸化マンガン (Mn(IV)) はマンガニオン (Mn(II)) になり⁴⁾、可溶化する場合がある。

不飽和帯のマンガニオンが土壤から溶出する別のケースとしては、塩濃度 (カルシウム塩やマグネシウム塩等) が不飽和帯で高くなった場合が考えられる。その模式図を図5に示す。塩濃度が高くなった場合、土壤からマンガニオンの溶出が促進されるとの報告⁴⁾があり、陽イオンと土壤粒子に吸着しているマンガンのイオン交換反応によりマンガが溶出することが示唆された。さらに、不飽和帯土壤 (茶畑) で硫酸等が肥料で与えられた場合、好氣的条件下ではアンモニアが生成する。アンモニアは土壤中で水素イオンを放出し、土壤が酸性化する。その場合にマンガンの溶出が促進される報告もあった⁵⁾。

マンガについては、上記のように不飽和帯の酸化還元状態の変化、塩濃度の存在状態、土壤の酸性化等により、その形態が変化し、土壤中での移動性が変わることが示唆された。

3.1.2 アンチモン⁶⁾

漏洩する化合物の形態としては、使用量が一番多い三酸化二アンチモン (Sb₂O₃) とした。三酸化二アンチモンが漏洩した場合、速やかに土壤に吸着し、表層環境の固相中で Sb(III)から Sb(V)に酸化され、Sb(OH)₆⁻として大部分が占めるという報告があった⁷⁾。その模式図を図6に、酸化的状態になった場合の Eh-pH diagram⁸⁾に存在状態を図7に示す。この現象は一般的に起こり得る反応であると考えられる。Sb(OH)₆⁻の形態の場合、溶解度は低くかつ土壤吸着性が高いため、降雨等による汚染拡散はされにくいと考えられる。オランダの文献⁹⁾においても、アンチモンの移動性は低いと推定されている。

これが、還元的状態となった場合には Sb(V)から Sb(III)に還元され、主に Sb(OH)₃で存在すると推定される図8にその模式図を示す。この反応式が下記 (1) の通りに報告¹⁰⁾されている。

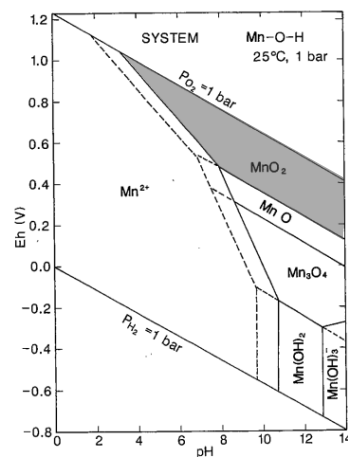
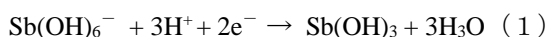


図2 酸化的状態におけるマンガンの存在形態²⁾に一部付記

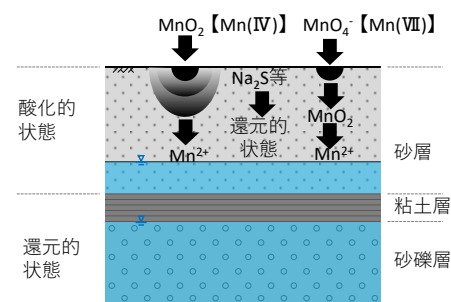


図3 還元的状態におけるマンガンの挙動

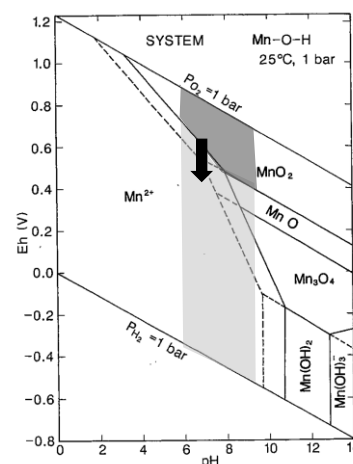
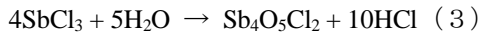
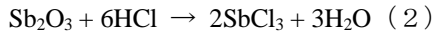


図4 還元的状態におけるマンガンの挙動²⁾に一部付記

また、移動性が高くなる条件としては、三酸化二アンチモンが塩酸や水酸化ナトリウム等と共存する場合である。レアカースであるが、三酸化二アンチモンが塩酸と共存した場合に想定される反応式を示した文献¹⁰⁾によると、濃塩酸に溶解した場合、三塩化アンチモンが生成され（下記式（2））、三塩化アンチモンは加水分解を受け塩基性塩を生じる（下記式（3））と報告されている。



三酸化二アンチモンが水酸化ナトリウムと共存した場合に想定される反応式を示した文献¹⁰⁾で、水酸化ナトリウムに溶解した場合、亜アンチモン酸のナトリウム塩が生成され、加水分解を受けてメタ亜アンチモン酸を生じると報告されている。これらことから、三酸化二アンチモンを含む土壤に、塩酸や水酸化ナトリウム等が漏洩した場合には可溶化し、三酸化二アンチモンが単独で漏洩した場合と比較して拡散しやすい条件になることが考えられる。実際に、三酸化アンチモン製造工場において、製造炉から発生する粉塵処理に水酸化ナトリウムを使用し、当該排水が地下に漏洩し、地下水汚染が生じた事例もある¹¹⁾。

アンチモンについても、上記のように不飽和帯の酸化還元状態の変化、酸とアルカリに溶解した場合等により、その形態が変化し、土壤中での移動性が変わることが示唆された。

3.1.3 モリブデン

漏洩する化合物の形態としては、使用量が最も多くかつ水に溶けやすい性質を持つモリブデン酸ナトリウム (Na_2MoO_4) とした。農薬工場で、商品として保管されていたモリブデン酸ナトリウムが土壤に漏洩したと仮定した。モリブデン酸ナトリウムは水に可溶であり、水に溶けた場合、複数の酸化状態をとることが知られているが、Mo(VI)が最も安定である¹²⁾。6価Mo(VI)は、pH4~10では1価の陰イオンである HMoO_4^- 、pH10~14では2価の陰イオンであるモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) として存在することが報告されている¹²⁾。不飽和帯のpHが4~10とpHが10~14の場合におけるMo(VI)の挙動の模式図を図9に示す。また、モリブデンは概ねpH4~7の酸性から中性では土壤に吸着するが、pH8~12のアルカリ側ではほとんど吸着しない¹²⁾。したがって、モリブデンの土壤中での移動性は、土壤中の有機物含有量等も影響を受けると考えられるが、酸性条件下と比較するとアルカリ条件下で高いことが考えられる。Mo(VI)が飽和帯（帯水層）へ移動した場合、仮に第一帯水層が酸化的雰囲気であり、第二帯水層が還元的雰囲気であった場合で、かつ当該帯水層を遮る難透水層（粘性土層）に亀裂が入り、第二帯水層までMo(VI)が拡散した場合の模式図を図10に、還元的状態になった場合の一般的なEh-pH diagram¹³⁾に存在状態を図11に示す。Mo(VI)は不溶性である酸化物 Mo_3O_8 やMo(IV)の硫化モリブデン (MoS_2) に還元されると考えられるため、地下水中での移動性は低いと考えられる。

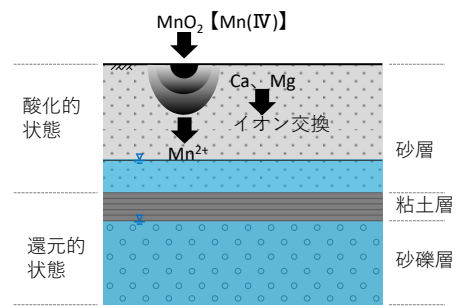


図5 不飽和帯の塩濃度が高くなった場合のマンガン の挙動

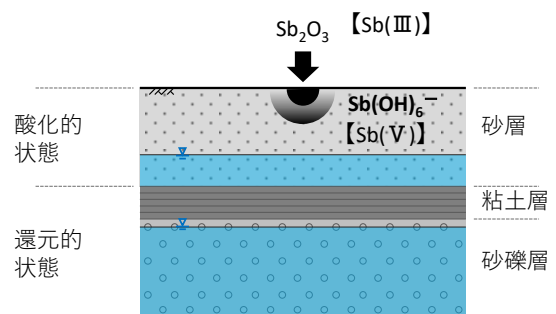


図6 土壤中に Sb_2O_3 が漏洩した場合の挙動

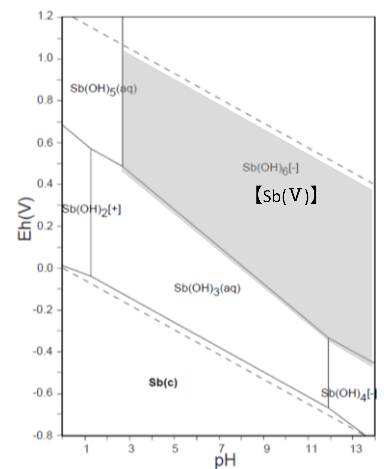


図7 酸化的状態におけるアンチモン の存在形態⁸⁾に一部付記

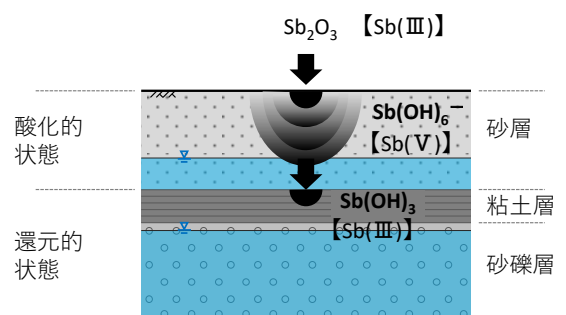


図8 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ が漏洩した場合の挙動

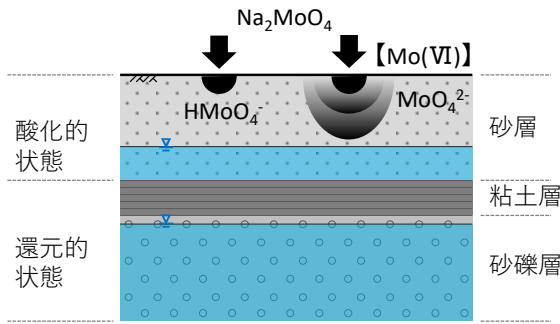


図9 Na₂MoO₄が漏洩した場合の挙動

モリブデンについても、上記のように地層の酸化還元状態の変化、酸とアルカリに溶解した場合等により、その形態が変化し、可溶性の形態に変わることが起こることが示唆された。

3.2 無機化合物を対象とした土壌調査・対策方法

3.2.1 調査方法

上記3つの無機化合物を対象に土壌調査する手法として、法で定められている土壌溶出量調査及び土壌含有量調査並びに全含有量調査を適用した場合の評価等を下記に示す。

3.2.1.1 土壌溶出量調査（平成15年環境省告示18号）

土壌溶出量調査では、土壌の粒度分布にも依存するが、水に溶けやすい形態の物質が検出されやすい特徴を持つ。通常、マンガンは水に不溶な二酸化マンガン（Mn(IV)）として存在していること及びアンチモンは土壌への吸着が強い $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ として存在しているため、本調査方法では溶出されにくいことが想定される。一方で、モリブデンは pH4~10 では水に可溶であるである HMoO_4^- として存在していることから、本調査方法で溶出液に含まれる当該物質の量が多くなると想定される。

これらのことから土壌溶出量調査で、土壌中の分布状態をマンガンとアンチモンについては捉えることは難しく、モリブデンについては捉えられる可能性があると考えられる。

3.2.1.2 土壌含有量調査（平成15年環境省告示19号）

土壌含有量調査では、塩酸酸性溶媒に溶けやすい形態の物質が検出されやすくなる特徴を持つ。マンガンは、上述のように Mn(IV) として存在しているが、酸性下では Mn(II) となると予想されることから、本調査方法で土壌中のマンガンは当該溶出液に含まれる量が多くなりと考えられる。アンチモンは上述のように $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ として存在しており、土壌吸着性が高いことから塩酸酸性条件下でも、土壌中のアンチモンは当該溶出液に含まれにくいことが想定される。モリブデンは、酸性条件下では二酸化モリブデンイオン (MoO_2^+) として存在していることが想定され²⁾、水に不溶なため、当該溶出液に含まれにくいことが想定される。

これらのことから土壌含有量調査で、土壌中の分布状態をアンチモンとモリブデンについては捉えることは難しく、マンガンについては捉えられる可能性があると考えられる。

3.2.1.3 土壌全含有量調査

無機化合物はその形態により溶出特性が異なることから、溶出試験ではその存在を確認できない場合がある。また、不溶な化合物形態であったものが周辺環境の変化により、可溶性化合物形態に変化することも想定される。このため、土壌中の含有状況を把握するためには全含有量分析を行う必要があると考えられる。これらの物質については、底質調査方法の湿式分解法にて、前処理を行い、表1に示す方法により測定する。なお、存在形態を把握するためには、逐次抽出による土壌中の各画分中の含有状態も参考となり得ることに留意が必要である。

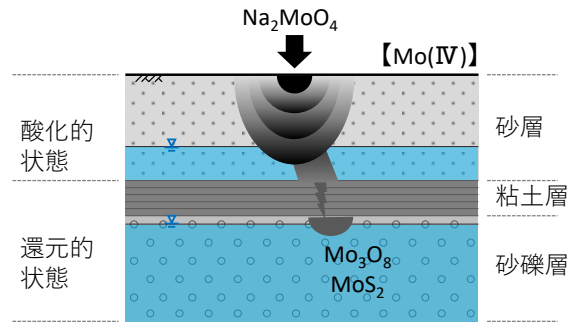


図10 MoO₄²⁻が還元的环境下に達した場合の挙動

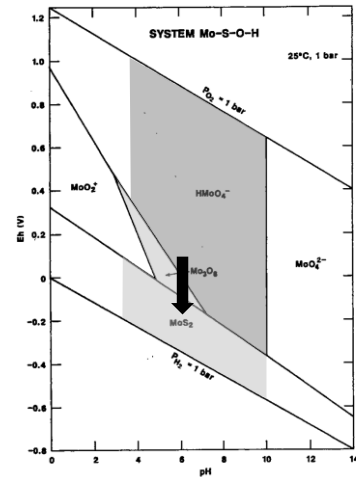


図11 還元的环境下におけるモリブデンの挙動¹³⁾の一部付記

さらに、上記 3.2.1.1、3.2.1.2 にも共通することであるが、得られた結果については、当該土壌にバックグラウンドとして含有されている場合も考えられることから、人為的な汚染なのかどうかを判断するためにはバックグラウンド測定を行いその結果との比較も必要となることにも留意が必要である。

表 1 本検討対象物質の底質調査法における測定可能な分析方法

分析方法	マンガン	アンチモン	モリブデン
フレイム原子吸光法	○	—	—
電気加熱原子吸光法	○	—	○
ICP 発光分光分析法	○	—	○
ICP 質量分析法	○	—	○
水素化物発生原子吸光法	—	○	—
水素化物発生 ICP 発光分光分析法	—	○	—
水素化物発生 ICP 質量分析法	—	○	—

○：対象物質の分析に底質調査法で記載のある方法 —：対象物質の分析に底質調査法で記載のない方法

3.2.2 対策方法

無機化合物を含む土壌については、法の措置の手法で原位置封じ込め、遮断工封じ込め、遮水工封じ込め、掘削除去、舗装、盛土については、適用可能である。ここでは物質特性を考慮する必要がある対策について記載する。

3.2.2.1 土壌

表面被覆対策（舗装、盛土）についてはいずれの無機化合物についても適用可能であり、直接摂取リスクの観点から有効である。ただし、飲用摂取リスクの観点からは、環境条件（pH や酸化還元電位）の変化に伴う存在形態の変化や溶出特性を考慮した適用性の検討や継続的なモニタリングが必要と考えられる。

マンガンについては、上記 3.1.1 に示したように、特に硫化物や塩類の浸透により土壌からの溶出が促進される場合があり、アンチモンについては、塩酸や水酸化ナトリウムの漏洩により、土壌からの溶出の促進されるため、表面被覆対策後も土壌環境の変化についてモニタリングをする必要がある。また、不溶化処理についても有効であると考えられる。特に酸化マグネシウム系薬剤によりアンチモン、モリブデンが不溶化できるという報告¹⁴⁾もある。

3.2.2.2 地下水

いずれの無機化合物の場合も地下水に拡散し、敷地系外流出防止やその源と考えられる高濃度に当該無機化合物を含有する地下水が存在している場所において揚水した地下水の水処理について記載する。

マンガンについては、マンガン砂を触媒とした接触ろ過法による化学的手法のほか、マンガン酸化細菌を利用した生物的手法も検討されている¹⁵⁾。また近年では除鉄・除マンガンの除去方法の一つで膜処理についても検討がされている¹⁶⁾。アンチモンについては、高濃度の環境下でも増殖可能なアンチモン耐性細菌による吸着の研究¹⁵⁾、水酸化鉄焼成剤による吸着除去¹⁷⁾についても研究がされている。モリブデンについては、硫酸イオンが多量に共存する場合は除去効果が低下するが、不溶性のモリブデン酸カルシウムを生成させる凝集沈殿法について研究されている¹⁸⁾。

水処理については、これらの浄水や排水における処理実績や研究内容を参考にして現場地下水に対して適用可能性試験を実施し、処理方法を考える必要がある。

4. まとめ

本報文中では、無機化合物について、その物質の特性に応じて、調査・対策方法を現行の法の方法に照らし合わせ、提示した。漏洩し汚染が発生した後の調査・対策まで一連の対応方法をできる限り具体的に示し、対応時の留意点などについても記載した。

本報文中で選定した物質に対しての調査・対策を検討する場合においては、これら物性および環境条件を考慮することが重要となる。法の規制対象外で注目されていないと考えられる化学物質について、有効と考えられる調査・対策手法を示すことができたと思う。

参考文献

- 1) 大石雅也・藤崎幸市郎・山崎祐二・廣田勲・中村太郎・物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討部会（2019），物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討，第25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，pp.39-44
- 2) Douhla G Brooklins（1988），Eh-pH diagram for geochemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.94-96
- 3) 斉藤ら（2005），桂川右岸地下水の水質分布変化に関する研究,環境工学研究論文集, Vol.42, pp.81-90
- 4) 八槇ら（2013），下総台地の野菜畑における深さ 30 cm までの土壌水硝酸イオン濃度の実態,千葉県農林総合研究報, Vol.5, pp.41-46
- 5) 石橋融子（2017），水環境に影響を及ぼす土壌・底質中のマンガンの動態に関する研究（博士論文），九州大学学術リポジトリ
- 6) 財団法人化学物質評価研究機構（2008），CERI 有害性評価書 Ver.1.0 No.132 アンチモン及びその化合物，経済産業省
- 7) 颯田尚哉他（2006），3 価のアンチモンで汚染させた土壌の溶出特性と原子価の変化，環境工学研究論文集, Vol.43, pp.227-235
- 8) Douhla G Brooklins（1988），Eh-pH diagram for geochemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.30-31
- 9) J.Spijker et al（2013），Leaching of inorganic contaminants towards groundwater, National Institute for Public Health and the Environment
- 10) 高木誠司（1992），新訂 定性分析化学 中巻 第42版，南江堂
- 11) 滋賀県厚生部医務予防課（1983），重金属（アンチモン）による地域汚染～その現実的対応と記録～
- 12) 環境省環境リスク評価室（2012），化学物質の環境リスク評価，第10巻
- 13) Douhla G Brooklins（1988），Eh-pH diagram for geochemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.104-105
- 14) 森喜彦他（2019），酸化マグネシウムによる重金属の不溶化機構の解明に関する基礎的検討その3，第25回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集会講演集, Vol.25, pp. 557-561
- 15) 久田紀夫他（2008），高濃度マンガン含有地下水の浄化技術に関する研究，和歌山県農林水産総合技術センター研究報告第9号, Vol.9, pp. 21-28
- 16) 保坂一晃他（2014），高濃度鉄・マンガン含有地下水からの生活用水の高速製造システムの開発，土木学会論文集 G（環境），Vol.70, No.7, III_pp.501-508
- 17) 松井栄樹他（2009），繊維工場排水中に含まれるアンチモンの検出と除去技術の開発，電気化学会技術・教育研究論文誌, Vol.16, No.2, pp.53-56
- 18) 稲山琢也他（2011），水酸化鉄を用いた廃水中アンチモンの吸着除去法に関する実験的検討，土木学会第66回年次学術講演会, Vol.66, VII-044, pp. 87-88
- 17) 庄司成敬他（2002），カルシウム添加の凝集沈殿処理法によるモリブデン含有排水の処理効果，神奈川県環境科学センター業務報告, Vol.25, pp. 47-52