

砂場中に含有する重金属類およびアンチモンについての評価

中央大学	学生会員	○岩田	圭裕
中央大学	学生会員	酒井	智弘
中央大学	正会員	齋藤	邦夫
中央大学	正会員	石井	武司

1. はじめに

人々が憩い、幼児や児童が遊ぶ公園は、都市生活に欠かすことのできない施設の一つである。特に、公園内の砂場は、すべり台やブランコと並んで使用される頻度が高い遊戯施設である。砂場では、手、足と砂が直接接触するため、砂の衛生状態が問題となる。

砂場は大気に晒されており、空中に浮遊する物質が直接あるいは雨滴と共に降下する。また、雨水が地表に降下した物質を押し流し、これが砂場に流入することも考えられる。大気浮遊物質には人間の健康に害を与えるような重金属類も含まれていることが既往の研究で分かっており、砂場に悪影響を及ぼすことが危惧される。

そこで本研究では、砂場の健全性を提案するという事を最終目標にし、砂場に含まれる重金属類ならびにアンチモン (Sb) に着目し、それらの含有性状を調査した。

2. 砂場の外部からの影響

大気中には、様々な微粒子が浮遊している。これらは大気粉塵 (APM) と呼ばれ、粒径の大きなものはそのまま落下し、粒径の小さなものは他の物質と吸着し、降雨によって落下する。砂場の健全性を検討する上で、大気から与える影響として、浮遊物質の降下現象は要検討項目であり、APM について考察する必要がある。

古田ら (2005) は、過去 10 数年にわたって APM について観測し、地殻の成分と比べて最も濃縮している元素がアンチモン (Sb) であることを指摘している。また、Sb は焼却飛灰や車のブレーキパッドが発生の原因となっていると述べ、Sb は環境汚染の指標になることを主張している。本研究でも砂場中に含まれる Sb を環境汚染の指標とすべく最重要調査項目とした。さらに、古田らの研究では、[砒素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)]4 項目も地殻に比べ濃縮していることを指摘しており、これらは土壤汚染対策法に記載されている危険物であることから調査項目に加えた。

この他、古田らの研究項目としては取り上げられていないが、[シアン、六価クロム、総水銀 (Hg)、ふっ素 (F)、ホウ素 (B)、ポリ塩化ビフェニル (PCB)] についても、土壤汚染対策法に記載されている危険物であることから、砂場の健全性を提案する上でははずせない項目であると考え調査項目に加えた。

3. 試験内容

今回行った試験は、物理試験、化学試験、含有物測定試験である。含有物測定試験によって砂場に含有する汚染物質を明確にし、物理特性・化学特性と比較することで原因解明に努めた。

3.1 試料採取

本研究に用いた試料は、12 箇所の公園砂場より採取した。幼児、児童は砂場の表層部で遊ぶことが多く、また、畑などでは肥料等が 30cm 付近に蓄積しやすいということも言われており、採取深さはおよそ 30cm 付近とした。ハンドスコップで必要量 3 kg 程採取し、12 の採取箇所には、それぞれ A~L の記号を付した。

3.2 物理試験

砂場に含まれている物質に違いがあるとすれば、その原因には、大気からの降下物などの外部からの影響、もしくは砂場自体が持つ特性による違いが挙げられる。砂場自体が持つ特性とは外部からの混入物を保持できる力のことであり、各々の砂場でそれらがどれ程違うかということが検討項目である。このことより、砂場の基本的な地

キーワード アンチモン, 砂場, 重金属類, APM

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部都市環境工学科地盤環境研究室 TEL 03-3817-1812

盤材料的性質として土粒子密度、含水比ならびに粒度について JIS に規定する方法により物理試験を行った。細粒分の多さは土粒子の表面積の広さと関係があり、APM が降下してきた際に、より吸着しやすくなると考えられる。

3.3 化学試験

物理試験と同様、外部からの混入物を保持できる力としての砂場の化学的な特性を把握するため、各試料の塩基飽和度、塩基置換容量ならびに電気伝導度等の化学的諸性質について調べた。

通常、土粒子は負の電荷を帯びており、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} などの塩基を留めておくことができる。塩基置換容量とは土壌がどれだけの塩基を保持していられるかの容量であり、塩基飽和度は塩基置換容量のうち、塩基が何%を占めているかを表す値である。これらの値が高いということは、イオン化した金属が土粒子へ吸着している可能性がある。また、電気伝導率は電気の通しやすさを表すもので、すなわちそれは塩類の多さを表す。ダイオキシン類などの有害物質は塩類や有機化学物質と共に排出されるため、電気伝導率を計測するということが有害物質混入の指標と見なすことが出来る。

表-1 物理試験・化学試験結果

公園名			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
物理特性	粒度特性	D ₅₀ (mm)	0.65	0.28	0.40	0.36	0.45	0.40	0.41	0.32	0.47	0.47	0.37	0.48
		D _{max} (mm)	4.75	3.5	3.0	4.75	4.75	4.4	4.2	3.1	4.75	4.75	4.75	2.6
		U _c	5.31	2.21	1.96	2.80	2.62	2.67	2.78	2.33	3.06	3.41	3.13	4.15
		U' _c	0.58	0.83	0.93	1.24	1.06	1.04	1.07	1.19	1.03	1.04	0.82	1.75
		F _c (%)	1.17	0.03	0.32	0.76	0.32	0.50	0.59	0.82	0.76	0.73	0.79	0.36
	土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)		2.539	2.564	2.638	2.735	2.740	2.762	2.753	2.709	2.727	2.735	2.740	2.755
	含水比 w(%)		7.0	8.9	8.9	9.1	9.2	9.0	9.1	11.7	10.6	9.2	11.5	9.1
化学特性	塩基飽和度 (%)		112	121	363	387	1000	535	712	309	362	266	569	528
	塩基置換容量 CEC(meq/100g)		4.1	5.5	4.6	5.6	5.5	6.3	3.8	2.3	6.4	5.7	7.7	4.2
	水素イオン濃度 pH		8.8	8.4	8.7	8.0	8.2	7.4	8.5	8.5	8.0	8.1	7.7	7.9
	電気伝導率 EC(mS/m)		2.6	1.1	2.5	2.4	3.6	3.6	3.8	2.3	3.2	2.5	5.3	2.1

3.4 溶出量試験および含有量試験

2. で述べたような 11 項目およびその化合物に対し、土壌汚染対策法および土壌養分分析法等に準じ、溶出量試験と含有量試験を行った。溶出量とは土壌が水と混合した際に水に溶出してくる値のことであり、含有量とは土壌を酸溶液の中で溶出させ、測定した値のことである。このように、溶出量と含有量には違いがあり、物質によっては測定される値も違ってくるため、溶出量と含有量それぞれについて試験を行った。

表-2 含有物測定試験結果

公園名			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	定量下限	基準値
溶出量試験	Cd及びその化合物	(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	0.01以下
	シアン化合物	(mg/l)	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	0.1	検出されないこと
	Pb及びその化合物	(mg/l)	—	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—	0.001	0.001	0.002	—	0.001	0.01以下
	六価クロム化合物	(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.05以下
	As及びその化合物	(mg/l)	0.002	0.008	0.010	0.008	0.005	0.006	0.002	0.004	0.005	0.005	0.009	0.006	0.001	0.01以下
	Hg及びその化合物	(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0005	0.0005以下
	Se及びその化合物	(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	0.01以下
	F及びその化合物	(mg/l)	0.16	0.12	—	0.08	0.09	0.11	0.10	0.13	—	—	0.68	—	0.08	0.8以下
	B及びその化合物	(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	1以下
	PCB	(mg/l)	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	0.0005	検出されないこと
含有量試験	アンチモン	(mg/l)	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0016	0.0011	0.0008	0.0002	0.0003	0.0003	0.047	0.0002	0.0001	0.02以下
	Cd及びその化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	150以下
	シアン化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	50以下
	Pb及びその化合物	(mg/kg)	—	8	37	—	22	29	14	—	5	—	11	—	5	150以下
	六価クロム化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	250以下
	As及びその化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	150以下
	Hg及びその化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	15以下
	Se及びその化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	150以下
	F及びその化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	70	70	—	70	—	90	50	50	4000以下
	B及びその化合物	(mg/kg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	4000以下
	アンチモン	(mg/kg)	—	—	—	—	4.7	6.9	1.3	—	—	—	5.5	—	0.1	なし

4. 試験結果と考察

表-1は、12箇所の砂場試料に対する物理試験および化学試験結果である。物理試験結果より、最大粒径 $D_{\max} < 5$ 、均等係数 $U_c \approx 3$ 、細粒分含有量 $0.03 \leq F_c < 1.2$ 、含水比は $7 \leq w < 12\%$ であり、細粒分は少なく、粒径の揃ったいわゆる分級された砂と判断される。細粒分に関してはいくつか大小の差は見られたが、他の結果では目立った差は無く、砂場自体が持つ物理的な特徴としてはどの公園も似たような数値であった。

一方化学的特性として塩基置換容量 $CEC \approx 5 \text{ meq/100g}$ であり、すべて 10 meq/100g を下回った。対して塩基飽和度は全て 100% 以上で、最大 1000% の結果が得られた。通常の土は $12 \sim 20 \text{ meq/100g}$ の値をとり、比較すると小さな値となっており、砂場の土粒子は、塩基を保持できる力は小さく、塩基が溢れていることがわかる。また、イオン化した金属類が存在している可能性も考えられる。

続いて、 $\text{pH} = 7.4 \sim 8.8$ 、電気伝導率 $EC \approx 2.5 \text{ mS/m}$ となった。大量のダイオキシンなどが発見される場合、電気伝導率は 100 ms/m を越えることもあるが、それと比較しても本試験の結果はきわめて小さな値であり、電気伝導率からは有害物質混入の可能性は低いと考えられる。

含有物測定試験の結果を表-2に示す。表内の『-』は測定値が定量下限以下であることを表す。Sb 以外の基準値は土壤汚染対策法基準に、Sb 溶出量は要監視項目指針値に準ずる。Sb 含有量に関しては参考になる基準値がないため、『なし』とした。結果は、As 溶出量で基準値に近い値が測定されたが、Sb 以外の項目は基準値を満たすこととなった。塩基飽和度が大きな値をとったため、イオン化した金属類が存在することもあると考えられるが、重金属類は危険な値となるまでには至らなかった。反面、いくつか高い値が測定された Sb について、含有量・溶出量の結果をグラフにし、図-1に示す。

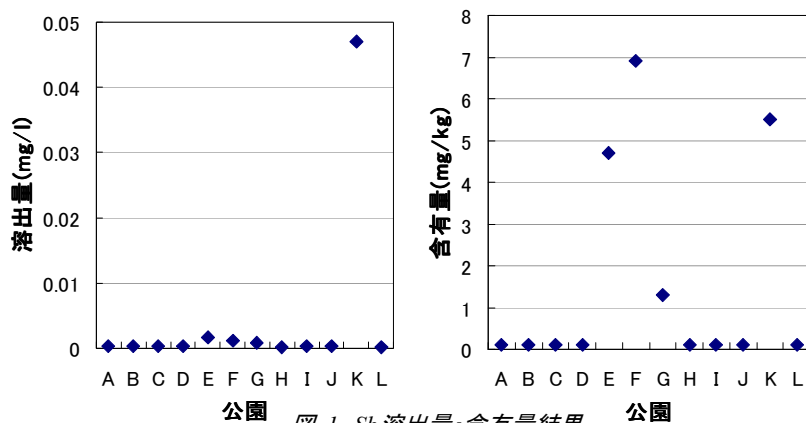


図-1 Sb溶出量・含有量結果

まずは、Sb 溶出量に着目した。注目すべきは K 公園の数値である。1ヶ所だけ抜き出した数値であり、水質汚濁に関する要監視項目の指針値 0.02 mg/l を大きく越える 0.047 mg/l という数値を示した。この結果に対し、表-1の物理特性、化学特性の試験結果を比較したところ、K 公園に目立った特徴は見られなかった。つまり Sb 溶出量は、砂場の物理特性、化学特性には左右されずに存在したと考えられる。すなわちそれは、砂場の特性以外の外部からの影響に要因があると推測できる。また、含有量でも K 公園は高い値を示したが、溶出量ほど抜き出てなく、4公園で Sb の存在が確認された。一般的に細かな粒子ほど水に溶けやすいので、K 公園が含有量に比べ溶出量で高い値を示したことは、含まれている Sb の粒径と関係があるものと考えている。

次に Sb 含有量に着目した。図-2、図-3は Sb が測定された4公園の Sb 含有量と物理特性、化学特性との関係をとったものである。まず、物理特性との比較では、細粒分含有率、土粒子密度、含水比、いずれの間にも大きな相関は見取れなかった。すなわち、Sb 含有量は各砂場の物理的な特性によっては左右されないということである。

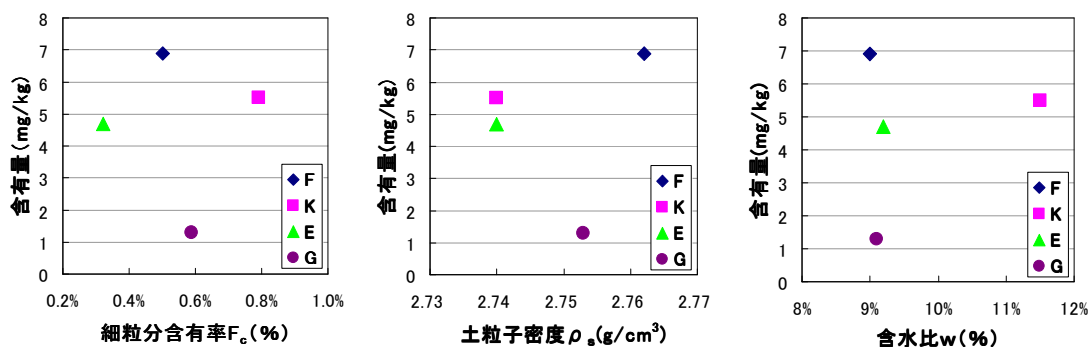


図-2 Sb含有量—物理特性

比較では、細粒分含有率、土粒子密度、含水比、いずれの間にも大きな相関は見取れなかった。すなわち、Sb 含有量は各砂場の物理的な特性によっては左右されないということである。

続いて化学特性では、pH との間に負の相関が見られた。しかし、これは Sb の含有量との相関を取ったグラフであり、含有量が増えても水に溶出する量が増えるとは限らない。そのため、水を介して計測する pH との関係性は低いと思われる。また、他の 3 つの化学特性との間にも目立った相関は見取れず、化学特性でも物理特性と同様に、Sb 含有量は各砂場の化学的な特徴によっては左右されないということがわかった。

以上の結果から、Sb 溶出量・含有量とともに、砂場の物理特性、化学特性に左右されないといえる。すなわち、Sb 溶出量・含有量にははっきりとした数値が表れていることから、これらの原因は外部からの影響であるといえる。このことを考慮し、高い溶出量を示した K 公園と他の 11 公園の周辺状況を比較した際の大きな特異点として、高速道路付近に位置していることが挙げられる。また、K 公園の他に高い含有量を示した F 公園、E 公園は、今回調査を行った地域内の主要道路付近に位置している。

Sb の使用用途として最も多いのは三酸化二アンチモンであり、その使用量のうち 80% がものを燃えにくくする難燃助剤である。また、金属アンチモンは鉛 Pb などの硬度の低い金属と合金することで硬度を増加させたり、耐磨耗性を向上させることができ、この特性から、合金として蓄電池や軸受けに使用されている。大気中に放出される Sb の多くは燃焼過程からのものであり、粒径は小さい。粒径が小さいということは高い溶出量を示した K 公園の考察と一致する。自動車燃料からの排出も示唆されており、本試験で高速道路付近の公園砂場で高い Sb 溶出量が測定されたこと、主要道路付近で Sb 含有量が測定されたことと大きく関係していると推測できる。

5. まとめと今後の予定

このたびの調査では、12 の砂場中 4 ヶ所で Sb の存在が確認され、一部にかなり高い数値が測定された。しかし Sb と物理的・化学的特性との間に、際立った関係は認められなかった。すなわちこの結果は、公園砂場が土の物理的・化学的特性によって、外部からの混入物を留めおく力という点において差は見られないということであり、今回測定された、Sb 溶出量・含有量は砂場の外部からの影響に起因するということがいえる。アンチモン Sb と鉛 Pb はよく対応するとの見解もあり、こうした点も今後の参考にしたい。

また、Sb の外部からの影響を明らかにするため砂場の設置条件、近傍の道路交通量などを精査し、原因の究明を図りたい。さらに、車のブレーキパッドからの発生について、交差点に着目した Sb の検出調査も予定している。

参考文献 1) Naoki Furuta, Akihiro Iijima, Akiko Kambe, Kazuhiro Sakai and Keiichi Sato 「Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004」 J. Environ. Monit., 2005, 7, 1155-1161、2) 財団法人 化学物質評価研究機構、独立行政法人 製品評価技術基盤機構「化学物質の初期リスク評価書 No. 132 アンチモン及びその化合物」2008 年 11 月 Ver. 1.0 公表、3) 長森正尚「土壌汚染の簡易調査手法 ー汚染土壌を見つけるにはー」(2002) 埼玉県環境科学国際センター講演会講演要旨集, 12-15、4) 土壌汚染対策法基準（土壌環境基準）土壌汚染対策施行規則 平成 14 年 12 月 26 日環告第 29 号、5) 要監視項目指針値（アンチモン）水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）平成 16 年 3 月 31 日 環水企発 040331003・環水土発 040331005

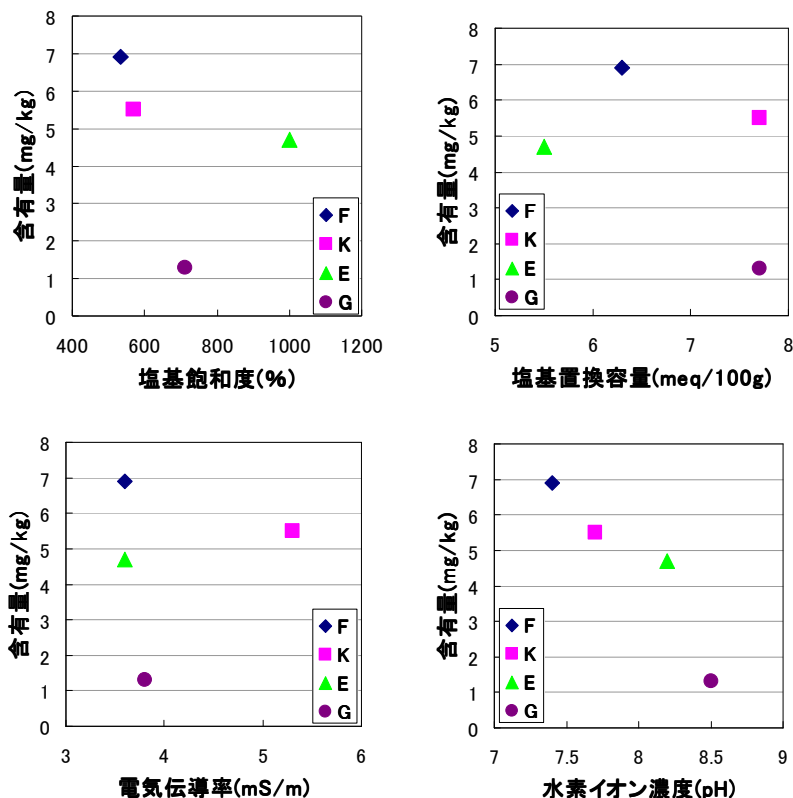


図-3 Sb 含有量—基本性状