

## 都市生活圏における表層土壌中の微細土粒子成分の環境化学的特性に関する調査研究

防衛大学校 学生会員 ○酒井 裕美  
防衛大学校 正会員 山口 晴幸

## 1. はじめに

人類は、古くから様々な重金属類等を活用することで生活を快適にしてきた。また重金属類等は人の体内において様々な機能を有する必須元素であり、その欠乏症として多くの障害が存在するほど我々にとって必要不可欠な物質である。一方、過剰摂取による有害性も多数報告され、環境中における重金属類等の有害物質が問題視されている。車両排気ガスや焼却煤煙などには重金属類等の有害物質が含まれており、我々の身近な生活環境中にも様々な曝露経路が存在する。非特定供給源の有害物質が吸着・沈着する懸念性の高い都市生活圏における表層土壌中の微細土粒子成分に着目した土壌汚染学的評価は、安心・安全を保障する身近な生活圏の環境保全をモニタリングする視点から極めて重要である。また近年、環境中の有害物質に対する子供の脆弱性について国内外で大きな関心が払われている<sup>1)</sup>。我が国でも子供の健康と環境に関する全国調査が開始され<sup>2)</sup>、人々を取り巻く生活環境の変化に伴い、有害物質が人の健康に与える被害の可能性が増大しつつあると警鐘が鳴らされている。

## 2. 本研究の目的

都市生活圏を対象に有害物質等を吸着していると推察される表層土壌中の微細土粒子成分(粒径 75 $\mu\text{m}$  以下)の飛散・流出等の動態過程で誘発される人の健康被害等に対する懸念性も含め、土壌・水質汚染などの環境負荷の可能性について様々な角度から科学的な考察を試みている。これまでに、園地表層土壌を用い、低風速下でも粒径 75 $\mu\text{m}$  以下の分画試料は飛散・拡散性の高い微細土粒子成分であることを、実験的に検証している<sup>3)</sup>。また 3 種類の粒径区分試料の比較検証より、①微細土粒子成分は、化学成分の吸着性の指標でもある電気伝導率の値が高く、化学成分の溶出性に富むこと、②重金属類等の含有・溶出性には粒径効果が認められることなどを明らかにしている<sup>3)</sup>。

本研究ではさらに、大気中から降下する非特定供給

源の有害物質は、地表面部に吸着・沈着している可能性の高いことを確認する意味から、3 種類の異なる深さで試料を採取し、含有する微細土粒子成分の化学成分特性について比較検証を試みた。加えて、降雨等による酸性雨の流入の影響や、風等で巻き上げられた土粒子を直接摂取した場合の体内での胃酸による溶出性を考慮し、溶出溶媒液の pH の相違(pH が 2, 4, 6)が表層微細土粒子成分からの重金属類等の溶出特性におよぼす影響を評価することを目的とした。

## 3. 調査・サンプリング

居住地である神奈川県三浦半島を調査域に設定し、都市生活圏に所在する児童の遊戯場である園地土壌を採取した。三浦半島域は首都近郊に立地し、商業・工業等の経済活動の活発な地域であると共にそのベッドタウンとして住宅地が広がり、道路交通網の発達した地域である。車両排気ガスや煤煙からの影響を考慮し、首都、工業地帯、経済・商業活動の中心地である横須賀市を結ぶ国道 16 号線沿いにある園地 10 ヶ所で地表面から 3 段階の深さ方向に表層土壌、上層土壌(0~2.5cm)、下層土壌(2.5~5cm)をサンプリングした。また溶媒液の酸性度合(pH)による溶出性への影響を考察する実験では、三浦半島域の園地表層土壌を 10 ヶ所で選定した。サンプリング時の留意事項を以下にまとめる。

①土粒子成分の飛散を考慮し、降雨から 2 日以上経過していることを条件とした晴天日に採取した。

②採取地点は、植物で覆われた土壌は避け、土壌が表面に露呈している敷地部分のほぼ中央部とした。

③表層部の小石・礫、落葉・枝葉等の明らかな異物と判断されるものを取り除き、締め固められていない地表付近の表層土壌をプラスチック製スコップで軽く掃き集め、ポリエチレン製の袋に約 500g 程度採取した。

## 4. 分析・実験

本研究では、採取深さや溶媒液 pH が表層微細土粒子成分の基本的物性・化学成分特性におよぼす影響を評価するため、主に、①基本的土質・化学物性、②主要

含有元素・酸化物成分組成, ③重金属類等の有害元素成分の含有・溶出性に着目した. 図-1 に示す実験フローに沿って, 各種の分析・実験を試みた. まず自然含水比( $w_n$ )の測定後, 風乾処理・粒径  $75\mu\text{m}$  以下の微細土

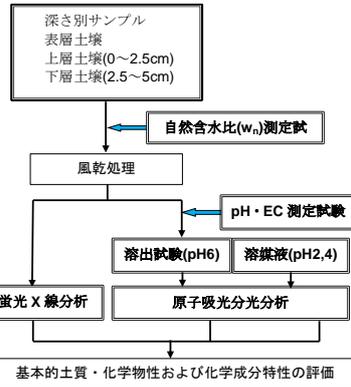


図-1 実験のフローチャート

粒子成分の分級を行い, 水素イオン指数(pH), 電気伝導率(EC)を測定した. 次に蛍光 X 線分析による含有元素・酸化物成分の分析, 原子吸光分析による有害元素成分の分析を行い, 元素レベルからの成分評価を試みた. 原子吸光分析で用いる溶出検液は, 乾燥質量で約 10g の風乾微細土粒子成分に固液比 1:10 となるようイオン交換水(pH が 6.0) を添加して作製した. ここで溶媒液の酸性度合(pH)による影響を評価するための試験では, さらに塩酸を添加して pH を 2 と 4 に調整した溶媒液を用いて溶出試験を行った.

5. 基本的土質・化学物性

(1)自然含水比

表層土壌の水分量は, 降水の有無や気温などに直接左右されることから, 地表面が乾燥状態にある晴天日にサンプリングを実施した. 図-2 に示す各サンプルの自然含水比( $w_n$ )は, 概ね通常の状況下での表層土壌の水分量の目安となる. 平均値が表層土壌は 1.9%, 上層土壌は 4.6%, 下層土壌は 10.3%で表層に近いほど乾燥状態にある. また  $w_n$  の低い試料採取時では, 特に, 砂埃が舞い上がる状況に遭遇する機会が多かったことから, 土粒子成分の巻上げ・飛散効果には風速や土粒子構成に加え, 表層土壌の乾燥状態が一つの大きな要因となっている.

(2)水素イオン指数(pH)・電気伝導率(EC)

深さ別サンプルの pH を図-3 に示す. 下層土壌では

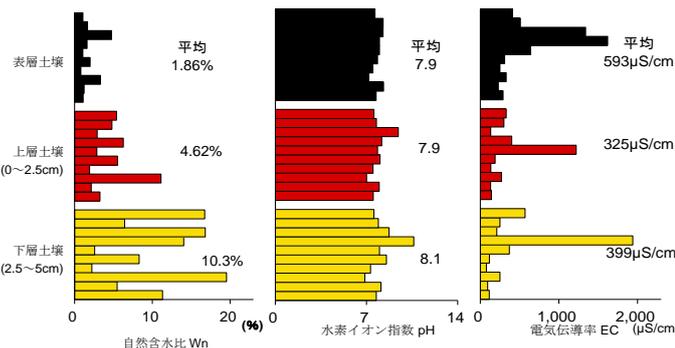


図-2 深さ別試料の  $w_n$  図-3 深さ別試料の pH 図-4 深さ別試料の EC

サンプル間のばらつきが大きく, pH が 7 以下の弱酸性を呈するサンプルも検出されたが, 平均値は, 表層・上層土壌で 7.9, 下層土壌で 8.1 であり, 全体として pH が 7~10 範囲で, 8 前後の弱アルカリ性土壌であることがわかる. 図-4 に示す深さ別サンプルの EC では, 各深さのサンプルで  $1000\mu\text{S/cm}$  を超えるものが数サンプル検出された. それぞれの平均値は, 表層土壌で  $593\mu\text{S/cm}$ , 上層土壌で  $325\mu\text{S/cm}$ , 下層土壌で  $399\mu\text{S/cm}$  であり, 特に表層土壌の EC 値は, 土壌としてはかなり高い値を示している. EC 値は吸着イオン成分の溶出性の指標となることから, EC 値の高いサンプルほど, 化学成分量の溶出性に富むことが示唆される. このような傾向から, 表層土壌には多量の化学物質が沈着・吸着していることが推察される.

6. 含有化学成分組成

(1) 主要元素・酸化物成分組成

含有元素・酸化物成分の定量分析は, 各土壌からの有害物質等の溶出性を評価する際, 溶出量は含有量に依存すると推察できることから溶出性評価の重要な基礎情報となる. 蛍光 X 線分析では, 試料中の元素成分と含有量の概算値がわかる. 元素の含有量は質量百分率(%)で求められ, 便宜上, 分析精度が%レベルで多量(1%以上), 少量(0.1~1%), 微量(0.1%未満)の3段階で評価する. 検出元素成分を表-1 に示す. 多量・少量成分である 0.1%以上の主要元素・酸化物成分の含有状況を深さ別に平均値と比較している(図-5). 土壌中では酸化物の形態で存在していることから, 酸化物成分での評価を試みる. 各深さでの主要成分の傾向は類似しており, いずれも  $\text{SiO}_2$  は約 50%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は約 15%,  $\text{CaO}$  は 20~25%で, 3 種類の酸化物成分が 80~90%を占めている. また  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  はそれぞれ 1~5%範囲,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  は 0.1~0.5%範囲の含有量となっている. 含有量 1%以上の酸化物成分に関しては, 概ね下記の含有量の傾向が認められる.



(2) 重金属類等の有害元素成分

含有率 0.1%以上の主要元素・酸化物成分組成では, 深さ別による特性について論述した. ここではさらに, 表-1 中の含有率 0.1%未満の微量成分に着目する. 微量成分では深さ別サンプル間での種類や検出数は, 多岐に亘ることから, 表中には, 検出されたすべての元

素を列挙している。表層土壌では上層・下層土壌と比較して多種類の元素成分が検出される傾向にあり、様々な化学物質が沈着・吸着していることが窺われる。さらに 0.1%未満の微量ではあるが、Mn・Cr・Zn 等の人および環境・生態系にとって有害とされる元素成分の検出が確認される。そこで土壤環境基準等で規定されている元素を主体に、6 種類の有害元素成分(Pb,Ni, Mn,Zn,Cu,Al)の含有量を図-6 に深さ別に示す。Zn の含有量は表層土壌で、Cu・Mn の含有量は下層土壌で高くなる傾向が認められる。Ni・Al は特に明瞭な差異は見られず、深さ方向に対して比較的類似した分布状況にあることがわかる。なおここでは、含有質量%を土粒子成分 1kg 当りに含有される質量(mg/kg)に換算して表示している。農用地での Cu の環境基準値(Cu: 125mg/kg)および WHO の TDI 値から算出したリスク評価のための土壤含有の参考基準値<sup>4)5)</sup>(Mn:900mg/kg,

Ni:75mg/kg, Zn:15000mg/kg)と比較すると、Cu で 1 サンプル、Mn で 4 サンプル、Ni で 1 サンプル、上層・下層土壌で基準値等を超えるものが検出されたが、Zn ではいずれのサンプルも参考基準値を下回る値であった。表層土壌では元素含有量の基準値を超えるサンプルはなかった。Pb に関しては、含有は検出されなかったが溶出が確認される(後述図-7)ことから、検出限界の 10mg/kg(含有質量%で 0.001%に相当)以下の含有量であると推察され、土壤汚染対策法での基準値を大幅に下回っていることがわかる。有害元素の含有率は、採取地点や元素別に見ても明瞭な傾向はなく含有率に対する深さ方向の特異性は確認されなかった。

7. 重金属類等の溶出性の評価

(1)深さ別サンプルの有害元素溶出量

微量成分に含まれる 6 種類の重金属類等の有害元素成分に関する深さ方向の相違について考察し、明確な傾向が確認されなかったことを示したが、イオン等の溶出成分に関係する EC の傾向は表層土壌への化学物質の混入および吸着の可能性を指摘している。そこで原子吸光分析による重金属類等の溶出量の分析から、深さ別試料に対する化学物質の溶出性について考察を深める。溶出試験により抽出した検液を用い、前項と同様の 6 元素成分(Pb,Ni,Mn,Zn,Cu,Al)について原子吸光分析を実施した。図-7 に、深さ別の 6 元素成分の溶出量を示す。溶出量は各土粒子成分 1kg 当りからの溶出量(μg/kg)として表示している。各元素成分の溶出性は、全体的にはサンプル間でのばらつきが大きく明瞭な相違はみられないが、Cu では表層土壌の方が下層土壌より溶出量が高くなる傾向が確認され、外部

表-1 深さ別試料の含有元素成分

	多量成分 (1%以上)	少量成分 (0.1~1%)	微量成分 (0~0.1%)
表層試料土	O,Si,Ca,Al,C,Fe,Mg,Na	K,Ti,S	P,Mn,Cl,Sr,Cr,Zn,V,I,Cu,Ni
上層試料土 (0~2.5cm)	O,Si,Ca,Al,C,Fe,Mg,Na	K,Ti,S	P,Mn,Cl,Sr,Cr,Zn,V,Cu,Ni
下層試料土 (2.5~5cm)	O,Si,Ca,Al,C,Fe,Mg,Na	K,Ti,S	P,Mn,Cl,Sr,Cr,Zn,I,Cu,Ni

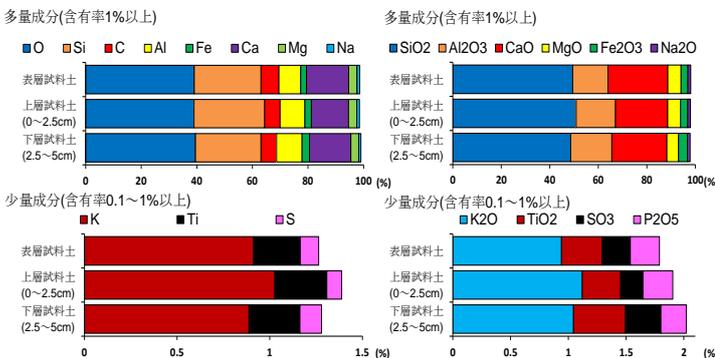


図-5 深さ別試料の多量・少量含有元素・酸化物成分

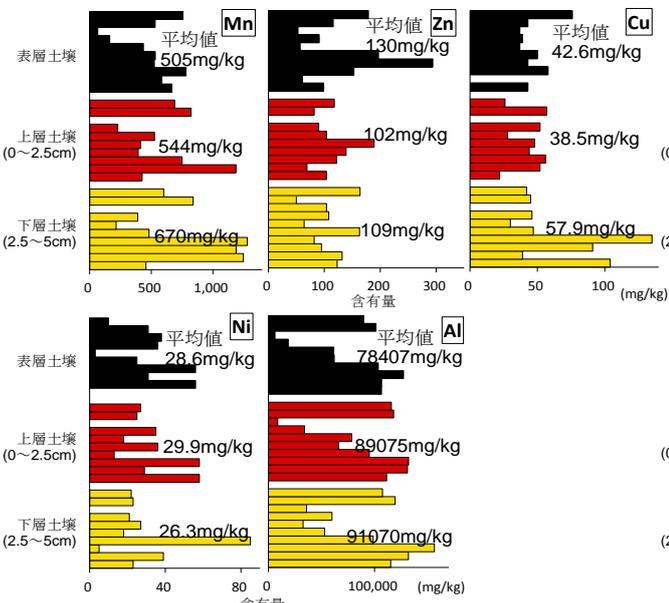


図-6 深さ別試料の重金属類等の含有量

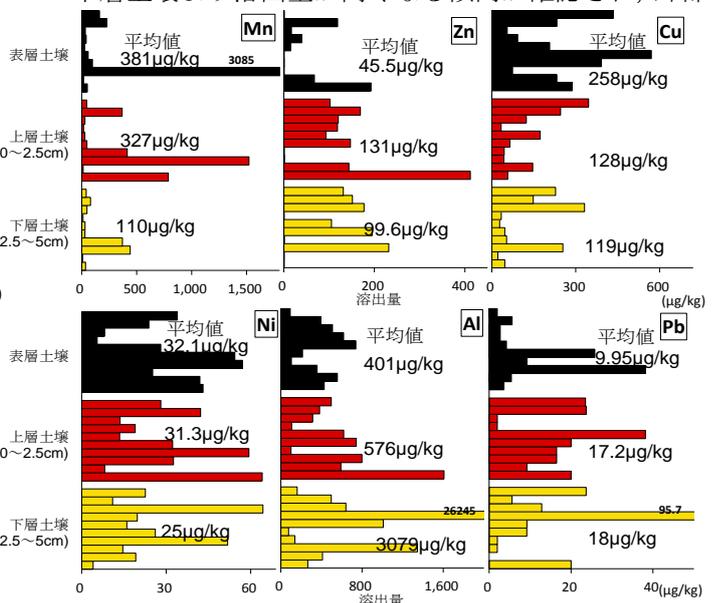


図-7 深さ別試料の重金属類等の溶出量

からの混入であると考えられる。平均値で比較すると、Mn・Ni についても表層土壌の方が下層土壌よりも溶出量が高く、逆に Al・Zn・Pb では、下層土壌の方が表層土壌よりも溶出量が高くなっており、深さ方向による元素溶出量の傾向は、前節での元素含有量の傾向とは異なる結果となった。これらの元素については、もちろん飛散による混入もあるが、もともと土壌に含まれていたものも多く、ここでは細部について言及することは難しい。土壌汚染対策法による土壌溶出量の基準では、Pb は 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.01 $\text{mg}/\text{l}$ )と規定されているが、いずれのサンプルでも基準値を超える値は検出されず、一部高い値を示すものはあるものの、大半は基準値の 1/3 以下の小値である。深さの相違において全体的に明瞭な傾向は見られず、採取地点別で比較すると、全体の 6 割以上が表層土壌からの溶出量の方が高値であった。このことから、有害とされる元素成分は極微量な濃度範囲であるが、生活圏の表層土壌に沈着・吸着している可能性が高い。

(2)溶媒液の酸性度合(pH)が元素溶出量におよぼす効果

土壌からの重金属類の溶出性は、一般に溶媒液の pH に影響されると言われている。そこで酸性雨(pH<5.6)の影響や、飛散土粒子の直接摂取による体内での胃酸による効果を鑑み、表層土壌からの重金属類等の溶出性におよぼす溶媒液の pH 効果を検証した。図-8 に溶媒液の pH を 2,4,6 とした溶出検液を用いて、原子吸光分析による 6 元素成分(Pb,Ni,Mn,Zn,Cu,Al)の結果を元素別に示す。各表層土壌試料や溶媒 pH 間でのばらつきが大きいのが、Pb・Ni・Mn では pH が小さい方が溶出量の大きくなる傾向を示した。他の元素につ

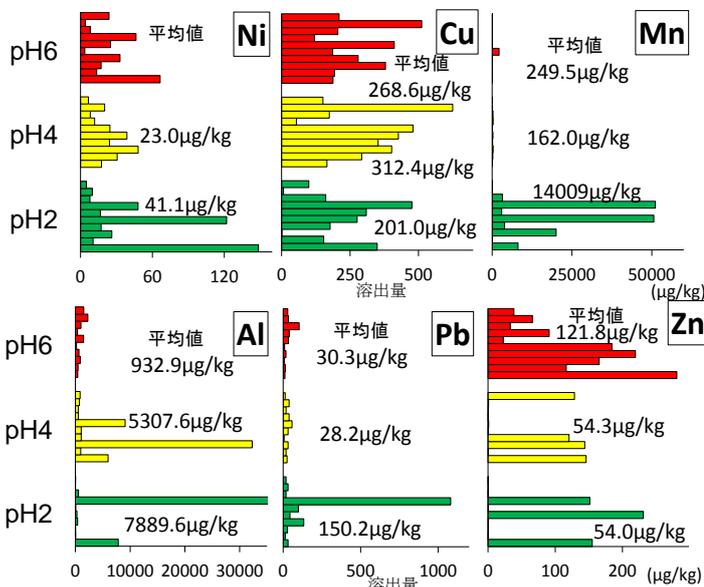


図-8 溶媒液の酸性度合(pH)別の重金属類等の溶出量

いては、平均値で比較すると、Zn で pH6>pH4>pH2, Cu で pH4>pH6>pH2, Al で pH2>pH4>pH6 となっていた。突出して高い値を示すサンプルがみられ、元素の溶出性は溶媒液の pH のみに依存する傾向は認められず、構成する他の元素成分による影響を受けるものと推察されるが、詳述することは難しい。酸性度が増すほど(pH が小)溶出性が高くなる Pb・Ni・Mn では、特に、飛散・流出による人の健康被害や環境・生態系への負荷が懸念される。

8. まとめ

神奈川県三浦半島域での身近な生活圏における園地土壌の深さ別サンプルについて各種の分析から表層微細土粒子成分の化学的特徴に関する評価を試みた。表層土壌は乾燥状態にあることが多く、飛散性の高い状態にあることがわかった。また、以下に示す点から表層土壌には様々な物質が外部から飛来し、沈着・吸着している可能性が高いことが示された。①EC 値が一般的な土壌と比較して非常に高い。②含有元素成分分析により、主要成分には深さ方向での差異は見られないが、微量成分では表層土壌で多様性に富む元素成分の検出が確認された。③溶出性評価では、Mn・Ni の表層土壌からの溶出量は上層・下層土壌からの溶出量よりも高くなる傾向が認められた。さらに、元素成分の溶出特性におよぼす溶媒液の pH による影響評価では、Pb・Ni・Mn では特に、pH が小さくなるにつれて溶出性が高くなり、飛散・流出による人の健康被害や環境・生態系への負荷が懸念される。

参考文献

- 1) 環境省：報道発表資料，8カ国環境大臣会合の結果について，1997.
- 2) 環境省：環境省 HP，子どもの健康と環境に関する調査(エコチル調査)，2012 調べ，  
(<http://www.env.go.jp/chemi/ceh/index.html>)
- 3) 酒井裕美，山口晴幸：巻上げ・飛散が懸念される微細土粒子の化学成分組成に関する考察，第 57 回地盤工学シンポジウム，Vol.57，2012
- 4) WHO：12 Chemical fact sheets，pp.296-459，  
([http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/en/gdwq3\\_12.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/gdwq3_12.pdf))，2004.
- 5) 米田稔ら：子供を対象にした公園土壌直接摂取のリスク評価における粒径の影響，環境工学研究論文集，Vol.42，pp.29-38，2005.