

16. 三浦半島域における表層土壌中の微細土粒子成分の化学的性質に関する評価

酒井 裕美^{1*}・山口 晴幸^{2**}

¹防衛大学校理工学研究科前期課程（〒239-8686神奈川県横須賀市走水1-10-20）

²防衛大学校建設環境工学科（〒239-8686神奈川県横須賀市走水1-10-20）

*E-mail: em50056@nda.ac.jp

** E-mail: yamaguch@nda.ac.jp

車両・工場・焼却施設等からの排気ガスや煤煙には、窒素酸化物・硫黄酸化物を始め、種々の重金属類等の有害物質が含まれ、これらの汚染物質は乾性・湿性降下物質となって地上に沈着し、水・土の汚染要因となる可能性が高い。また身近な生活環境の中には多種類の重金属類等の有害物質が添加された顔料や塗料が幅広く使用されている。これらの有害物質等が表層土壌に沈着・吸着し、それに含まれる微細土粒子成分の大気への巻上げ・飛散現象などは、大気汚染物質である浮遊粒子状物質と同様に、人が直接摂取する可能性の高いことから、健康被害への影響が懸念される。

そこで本研究では、神奈川県三浦半島域での身近な生活圏における園地・砂場・グラウンドを主体に、その表層土壌を構成する微細土粒子成分に着目して化学的評価を試みた。基本的な物理・化学試験に加えて、元素レベルでの各種の化学成分評価試験を実施している。特に、微細土粒子成分の含有元素・酸化物成分組成の把握、重金属類や吸着イオン成分の溶出性に関する考察を試みた。

さらに、2011年3月に発生した大震災での福島第一原発事故による放射性物質の三浦半島域での拡散状況を調査すると共に、環境への影響を考察する目的で、大気中への巻上げ・飛散の可能性が懸念される園地・グラウンドを中心とした表層土壌中の微細土粒子成分について、放射線量の計測評価を試みた。

Key Words : *fine soil particle, chemical composition, heavy metal, radioactive substance*

1. はじめに

近年、子供に対する環境リスクが増大しているのではないかと懸念があり、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。1997年に米国マイアミで開催された8カ国環境大臣会合では、子供の健康と環境に関する宣言がなされている¹⁾。イタリア・シラクサで開催された2009年の同会合では、子供の健康と環境に関する大規模な疫学調査を各国が協力して取り組むことが合意され、健康被害への環境中の有害物質の影響に関して世界的に警告が発せられている。我が国でもまた、子供の健康と環境に関する全国調査²⁾が開始されており、人々を取り巻く生活環境の変化にともない、有害物質が人の健康被害に与える影響の可能性が増大しつつある。

重金属類などの多種類の有害物質は、工業・農業、産業・鉱業、運輸・交通分野など多くの社会・生産活動の

場で広く使用され、また排出・放出されているため、我々の身近な生活環境の場において、様々な曝露経路が存在しているものと考えられる。

工場・廃棄物焼却施設等からの煤煙や自動車の排気ガス等には、窒素酸化物(NOx)・硫黄酸化物(SOx)を始め、種々の重金属類等の有害物質が含まれている。これらの有害物質は乾性・湿性降下物質となって地上に沈着し、水・土の汚染要因となる可能性が高い。

当研究室^{3,4)}では、車道側片に残積している路面上土砂を対象として、重金属類の含有・溶出性に関して土壌汚染学的視点からの評価を試みている。その成果では、Mn, Zn, Cu, Ni, Alなどの有害元素を高濃度で含有している車両排気煤煙の沈着・混入によって、路面上土砂は環境汚染を誘発する危険土砂となる可能性の極めて高いことを明らかにしている。

なお煤煙の中でも殊に、粒径10 μ m以下の浮遊粒子状

物質(PM10)は、大気中に長期間滞留し、人の健康に有害な影響を与える大気汚染物質として規定されている。最近では、ディーゼル排気微粒子の大部分が粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子であり、気道・肺胞の奥まで入り込み循環疾患や肺がんの原因となることから、微小粒子状物質(PM2.5)にも新たに環境基準値が設定され(2009年9月)、厳しい法規制の網が掛けられている。

さらに、煤煙・車両排気ガス等の大気汚染物質だけでなく、重金属類等の有害元素はまた、日常の生活環境の中で、多用な用途で使用されており、様々な供給源が想定される。例えば、無機顔料は塗料の原料として、またプラスチックやゴム製品などの着色に用いられ、建物・標識・表示板等への塗布や身の回りの生活必需品への添加剤などとして不可欠な物質となっている。車道上の追い越し禁止ライン等に使用されているトラフィックペイントには、クロム酸鉛(黄鉛)が用いられてされており、路面の剥離磨耗による粉塵や路面上土砂から検出されるCrやPbの主な供給源とも指摘されている⁵⁾。また殺虫剤や除草剤などの農薬にも水質や生態系などの自然環境に好ましくない重金属類等の有害物質が含まれている。

そのため身近な生活圏に立地する園地・砂場・グラウンド等の土壌には、主に大気中から供給源の特定が難しい(非特定供給源)多種類の有害物質の混入・沈着する可能性が高い。特に、表層土壌における微細土粒子の大気への巻上げ・飛散現象は、吸着した有害物質を拡散・移動させる役割を果たし、大気汚染物質である浮遊粒子状物質などと同様に、直接、健康被害への影響が懸念される。しかし生活環境と密接した表層土壌中の微細土粒子成分に着目した研究は少なく、元素レベルからの化学成分組成の特性評価や有害物質の含有・溶出特性などに関する科学的知見についてはほとんど解明に至っていないのが現状である。

2. 本研究の目的

本研究では、神奈川県三浦半島域における身近な生活圏に立地する園地・砂場・グラウンドを主体に、その表層土壌を構成している、特に、微細土粒子成分に着目して、基本的な物理・化学試験に加え、元素レベルでの各種の化学成分評価試験を実施している。対象とした微細土粒子成分としては、風圧による巻上げ・飛散や降水による流出・流動等、移動・拡散の容易な粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粘土・シルトに分類される土粒子成分としている。

微細土粒子成分の化学的・物理的・生物学的特性の解明に重点を置き、化学成分組成の特徴や傾向に関して土地用途別に区分して考察を加え、有害物質の含有・溶出性の程度や可能性に関して評価することを目的としている。ここでは特に、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、④ NO_3^- 、 NH_4^+ 等の吸着イオン成分の溶出性、について議論し、非特定供給源の有害物質を吸着した微細土粒子成分の移動・拡散・流出等の動態過程で誘発される直接摂取による人への健康被害の可能性も含め、水質・土壌汚染などの環境負荷への懸念性を科学的に評価するのに役立てることを目的としている。

さらに、2011年3月に発生した大震災での福島第一原発事故による放射性物質の三浦半島域での拡散状況を調査すると共に、環境への影響を考察する目的で、大気中への巻上げ・飛散の可能性が懸念される園地・グラウンドを中心とした表層土壌中の微細土粒子成分についての放射線量の計測を試み、放射性物質の吸着性に及ぼす微細土粒子成分の効果について検討している。

3. 調査・サンプリング

調査対象地域である神奈川県三浦半島域は首都圏近郊に立地し、東京湾と相模湾の海に囲まれた地域である(図-1)。東京・横浜の大都市を結ぶ幹線道、国道16号線が走る東京湾岸沿いは、商業・工業等の経済圏を形成し、しかも大都市近郊のベッドタウンとしての役割も大きく、住宅地が広がり、宅地開発の盛んな生活圏でもある。半島中央部には海拔100~200m程度の小高い峰々や森林・丘陵地形が連なる。山地の麓や山間部には「谷戸」と呼ばれる比較的平坦な谷合が広がり住宅地・畑地・緑林地などの生活圏となっている。特に半島南部には広大な畑地が広がっている。三浦半島域は、横須賀市・鎌倉市・逗子市・三浦市・葉山町の5行政区から構成される。図-2に示す土地利用状況⁶⁾では、宅地・住宅地が47%とほぼ半数を占め、森林が25%、農用地が7%、工業用地は1%と、多様な土地利用となっている。

サンプリングでは、三浦半島域の中でも、身近な生活活動の場として使途され、地域住民の遊技場ともなっている園地・砂場・グラウンドを対象に、使途別にその表層土壌を採取した。図-1中に示すように、採取地点は宅地・住宅地が発達している

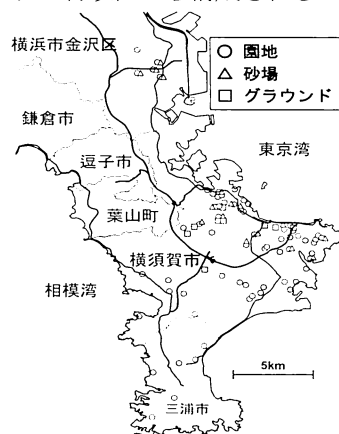


図-1 表層土壌採取地点

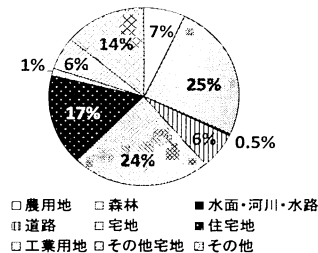


図-2 三浦半島域の土地利用状況

海岸沿いの生活圏を主体とした。ここでは、児童の遊び場である園地を中心に46サンプル、砂場で14サンプル、グラウンドで9サンプル採取している。サンプリングに際しては、対象地のほぼ中央部において、表層部の小石・礫、落葉・枝葉等の明らかに異物と判断されるものは取り除き、地表面から深さ1cm程度までの表層土壌をプラスチックヘラで掻き集めるように採取し、密封保管した。

4. 分析・実験

我々の身近な生活圏に立地する園地・砂場・グラウンドで採取した表層土壌中の微細土粒子成分に着目して、その化学成分組成の特徴や有害元素成分の含有・溶出性、化学的特性への土地用途別の影響等を把握するために、図-3に示すフローに沿って、分析・実験を試みた。

まず自然含水比(w_n)の測定後風乾処理し、粒度組成、強熱減量(Li)、水素イオン指数(pH)、電気伝導率(EC)の4項目について測定し、表層土壌の基本的な土質・化学物性の評価を試みた。但し、試料量の関係から強熱減量試験では、粒径2mm以下の土粒子成分を用いている。粒径75 μ m以下の粘土・シルトの微細土粒子成分については、さらに各種の定量化学分析試験を実施し、元素レベルからの成分評価を試みている。その概要を下記に示す。

(1) 溶出試験： 微細土粒子成分からの重金属類等の有害元素成分や吸着イオン成分の溶出性を評価する溶出検液を作製するための試験である。乾燥質量で約10gとなる風乾した微細土粒子成分にイオン交換水(pHが約5.9)を100ml添加し、固液比1：10の懸濁液を作製した。これを6時間連続振とう(振とう回数約200回/分)後、遠心分離機(約3000回転/分)に20分かけ、上澄み液を孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターで吸引ろ過し、抽出したる液を溶出検液とした。

(2) 蛍光 X 線分析： 微細土粒子成分の主要含有化学成分組成を把握するための分析である。分析には蛍光 X 線分析装置(LAB CENTER XRF-I500 型・島津製)を用い、ファンダメンタルパラメーター法(FP 法)によって定量分

析を実施した。本装置の機能上、元素番号6の炭素より大きい元素番号の元素含有量の測定が可能である。FP法では、検出元素成分の総質量を100%として、各元素成分の含有量は質量百分率(%)で定量評価される。

(3) 原子吸光分光分析： 溶出検液を用い、微細土粒子成分からの重金属類等の溶出性を定量評価するための分析である。ファーンズ型原子吸光分光光度計(AA-6650 型・島津製)を用い、分析対象とした元素成分は水質・土壌汚染に関する環境基準に規定されているものを主体に、人の健康に好ましくない11種類(Ni, Cu, Mn, Cr, As, Al, Pb, Zn, Cd, Sr, Cs)の有害元素を選定した。

(4) イオンクロマトグラフィー： 原子吸光分光分析の場合と同様に、溶出検液を用い、微細土粒子成分からの主要陰・陽イオン成分を定量評価するための分析である。イオンクロマトグラフ(LC-VP 型・島津製)を用い、陰イオン5成分(Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)と陽イオン5成分(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)の定量分析を試みた。

(5) 放射線量計測： 表層土壌の空間放射線量の計測では、 γ 線用の携帯型線量計(PA-1000, 堀場製)を用いた。風乾処理後、粒径75 μ m以下の微細土粒子成分に加え、2mm以下の土粒子成分について計測を実施し、放射線量の吸着効果に与える微細土粒子成分の影響についての若干の分析を試みている。

なお各化学成分の溶出量は、原子吸光分光分析では「 μ g/l」(ppb)、イオンクロマトグラフィーでは「mg/l」(ppm)の単位で検出されることから、ここでは溶出量の単位は、単位乾燥質量(1kg)当たりの微細土粒子成分からの溶出量(μ g, mg)に換算して、それぞれ「 μ g/kg」と「mg/kg」の単位で表示する。

5. 基本的土質・化学物性

5.1 自然含水比・粒度組成

表層土壌の水分量は、当然、降水の有無や気温などの影響によって直接左右されることから、微細土粒子の巻上げ・飛散の可能性を考慮して、雨天日は避け、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ている。図-4に示す各サンプルの自然含水比(w_n)は、概ね、通常の用途状況下にある表層土壌の水分量の目安ともなる。用途別での w_n 値には、ほとんど相違はみられず、むしろサンプル間での差異が大きい。いずれのサ

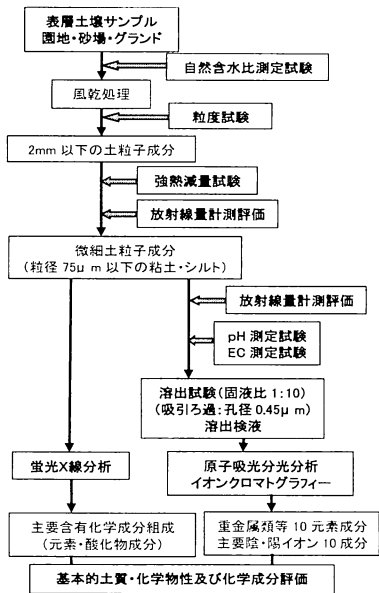


図-3 分析・実験のフローチャート

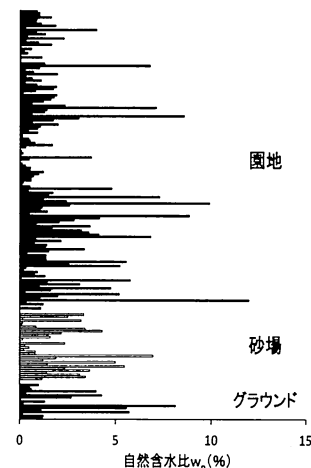


図-4 微細土粒子成分の自然含水比

ンプルも視覚的には乾燥状態にあり、その w_n 値はほとんど10%範囲にあることがわかる。平均値で表すと、それぞれ園地が1.7%、砂場が2.1%、グラウンドが2.2%となっている。なお表層土壌の w_n 値が5%以内と低い場合には、サンプリング時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、微細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、当然、表層土壌の乾燥状態が一つの大きな要因となっている。

図-5には表層土壌の粒度分布を土地用途別に示している。目視観察ではあるが、各用途地の表層部を形成している土壌は、人工的に搬入され整地された形跡の土砂が大半である。各用途地でのサンプル間のばらつきは多少みられるが、いずれの表層土壌の場合でも、粒径範囲は2mm以下となっている。土地用途別に粒度分布の平均値を求め、併記したのが図-6である。三者間での平均粒度分布はほとんど類似しており、均等係数は5.2~9.3と、かなり均一な土粒子構成となっていることがわかる。平均値で表示した図-7に示す粒度組成をみると、いずれの表層土壌の場合も、粒径 $75\mu\text{m}$ 以上の砂分（中粒分・粗粒分）は90%以上を占め、砂質土に分類される。ここで微細土粒子成分と称する粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粘土・シルト分の細粒分は10%以下で、当然と思われるが、砂場の土壌では3.5%と、他の表層土壌に比較しても含有率は少量となっている。

5.2 水素イオン指数・電気伝導率・強熱減量

粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の微細土粒子成分の水素イオン指数(pH)を図-8に示す。園地の場合には、pHが7以下の弱酸性を呈するものが数サンプル検出されるが、他のサンプルでは、用途地の違いによらず、pHが7~9範囲で、8前後の弱アルカリ性を示すものが大半となっている。pHの平均値は、それぞれ園地で8.0、砂場で8.4、グラウンドで8.1であった。

図-9に示す微細土粒子成分の電気伝導率(EC)をみると、

1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えるものが数サンプル検出され、3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えるものもある。概ね500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 範囲のサンプルが大半を占めており、土地用途別の平均値は、それぞれ園地で523 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、砂場で167 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、グラウンドで1015 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と、特に、園地とグラウンドのEC値は、土壌としてはかなり高い値といえる。EC値は吸着イオン成分の溶出性の目安となる指標であることから、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EC値の傾向から、着目している微細土粒子成分は、表層土壌中の含有率でせいぜい10%範囲内と少量ではあるが(図-7参照)、微細土粒子成分自体は、本来の砂質土としての表層土壌の化学物性とは大きく異なることが想定される。

図-10には、強熱減量試験の結果を示している。ここでの強熱減量値(Li)は、試料量の関係上、表層土壌中の粒径2mm以下の土粒子成分を用いて測定した値で

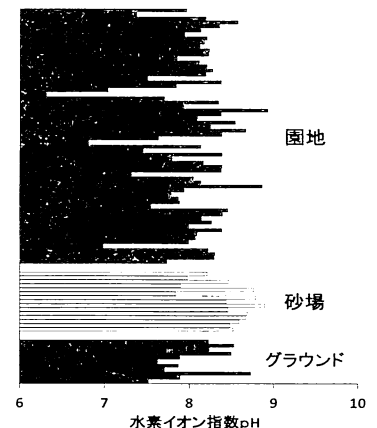


図-8 微細土粒子成分の水素イオン指数

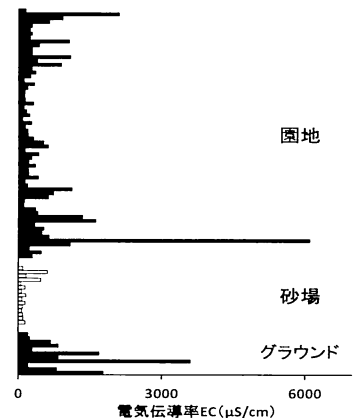


図-9 微細土粒子成分の電気伝導率

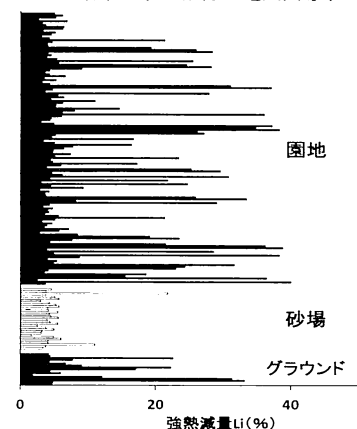


図-10 粒径2mm以下土粒子成分の強熱減量

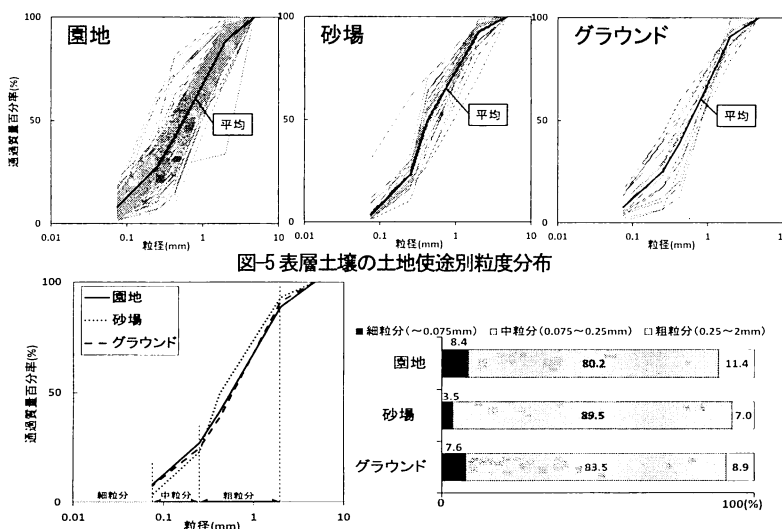


図-5 表層土壌の土地用途別粒度分布

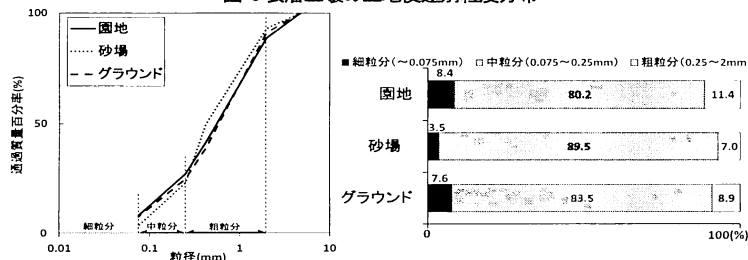


図-6 土地用途別の平均粒度分布

図-7 土地用途別の平均粒度組成

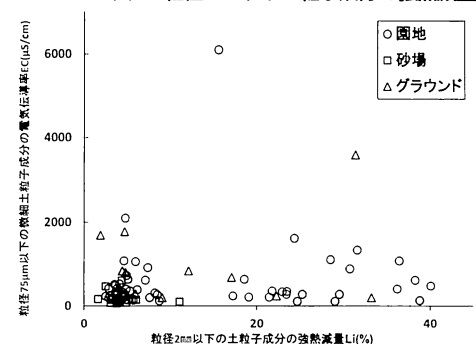


図-11 表層土壌の強熱減量と電気伝導率との関係

ある。土地使途別とサンプル間でかなりの相違は認められるが、やはり上述した電気伝導率(EC)の高い園地とグラウンドの表層土壌では、20～40%範囲のLi値を示すサンプルが多数検出され、砂質土に分類される土壌としては、かなり高い値といえる。土地使途別の平均値は、園地で11.7%、砂場で5.1%、グラウンドで11.6%である。Li値は、一般に土壌中の有機物や無機鉱物中の結晶水・層間水・炭酸塩類などの含有量の目安となる指標である。

そこで図-11に、Liを先の電気伝導率(EC)との関係で表示している。ほとんどのプロットはEC値が2000 μ S/cm 範囲内にあり、両者間には必ずしも比例的な傾向は認められない。このことから、園地・グラウンドなどの表層土壌でかなり高いLi値が検出される主因は、落葉・枝葉などの腐植分解による植物性有機物の混在に加え、特に高いLi値のサンプルでは、無機鉱物土粒子中の塩類(炭酸塩類・硫化物塩類・塩化物塩等)と拘束水(結晶水・層間水)の灼熱損失の効果に因っているものと推察される。なおここでのLi値は粒径2mm以下の土粒子成分での測定値であるが、Li値においても、粒径75 μ m以下の微細土粒子成分の値を用いた場合には、LiとECとの間には、比較的良好的な比例的な傾向が得られる可能性が高い。

以上、表-1に、土地使途別に基本的土質・化学物性値の平均値をまとめている。

表-1 土地使途別の基本的土質・化学物性の平均値

主な土質・化学物性項目	園地	砂場	グラウンド
サンプル数	46	14	9
自然含水比 w_n (%)	1.7	2.1	2.2
微細土粒子成分 含有率 (%)	8.4	3.5	7.6
*水素イオン指数 pH	8.0	8.4	8.1
*電気伝導率 EC (μ S/cm)	823	167	1015
**灼熱減量 Li (%)	11.7	5.1	11.6

注) *は粒径 75 μ m 以下微細土粒子成分での値

*:は粒径 2mm 以下の土粒子成分での値

6. 微細土粒子成分の含有化学成分組成

6.1 主要元素・酸化物成分組成

対象とする園地・砂場・グラウンドの各用途地での土壌は砂質土に分類されることから、表層土壌に含まれている微細土粒子成分(粒径 75 μ m 以下の粘土・シルト分)の含有率は、元来せいぜい10%以内と少量である。しかし巻き上げ・飛散現象等による移動・拡散が容易なことから、ここではまず、動態性の高い微細土粒子成分の含有化学成分組成の評価を試みる。

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。分析元素の含有量は質量百分率(%)で求められ、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段階で評価される。図-12には、用途地ごとに表層土壌中の微細土粒子成分に含まれる主要な元素成分の含有状況を比較している。同様に図-13には、酸化物成分の形態で表記している。なお図中の+印(数値)は、各元素・酸化物成分での含有率の平均値を示しており、表-3には、この平均値を用いて 0.1%未満の微量元素成分を加え、検出元素成分を多量、少量、微量に区分して整理している。図-12にみられるように、多量・少量の元素成分の中でも Si, Ca, Kはサンプル間で含有率にかなり幅のあることがわかる。特に、園地とグラウンドにおいてその傾向が強く認められる。園地とグラウンドの表層部は人工整地されていることから、多量・少量元素成分は搬入土砂の成分組成に依存しており、この結果からは、Si (SiO₂)を主成分とした硅砂系と Ca (CaO)を主成分とした石灰系に大別される可能性が推察される。しかし表-2に示すように、多量・少量の元素成分は、各用途地の土壌に共通する元素成分であることがわかる。用途地別で各元素成分の含有状況は多少異なるが、互いに類似しており、概ね下記の傾向が認められる。

多量成分: O>Si>Ca>Al>C>Fe>Mg>Na

少量成分: K>Ti>S・P・Cl

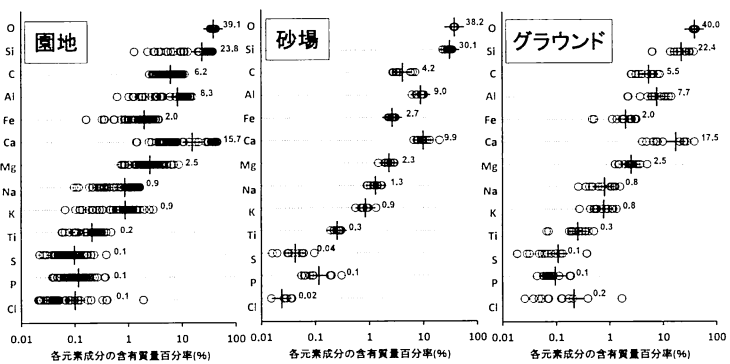


図-12 微細土粒子成分の主要含有元素成分組成

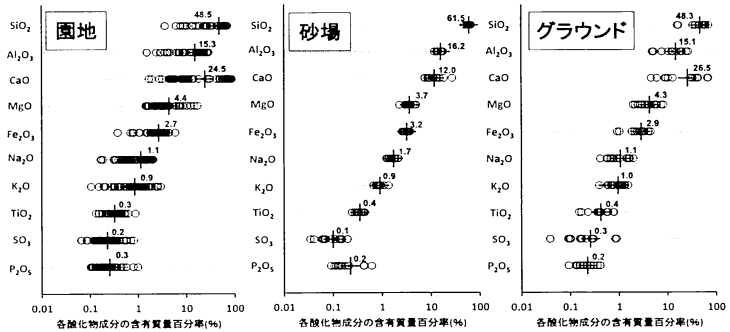


図-13 微細土粒子成分の主要含有酸化物成分組成

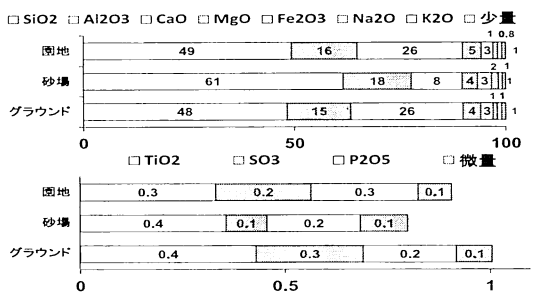


図-14 土地使途別の多量・微量元素成分の平均酸化物成分組成

なお土壌中では各元素成分は酸化物の形態で存在していることから、図-14 には、図-13 中の平均値を用い、多量・微量元素成分に関する酸化物成分組成を示している。酸化物成分で含有量を表示すると、各用途地でいずれも、SiO₂は約 50～60%台、Al₂O₃は 10%台、CaO は 10～20%台で、3 種類の酸化物成分で 90%以上を占めている。また MgO、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O はそれぞれ 1～5%範囲、TiO₂、SO₃、P₂O₅ 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。

SiO₂>CaO>Al₂O₃>MgO>Fe₂O₃>Na₂O>K₂O

用途地間では上述した SiO₂ と CaO に下記のような差異が認められる。

SiO₂：砂場(62%)>園地(50%)>グラウンド(48%)

CaO：グラウンド(27%)>園地(24%)>砂場(11%)

但し()は含有質量%の平均値

しかし他の Al₂O₃、MgO、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O の含有量はほとんど類似している。

6.2 重金属類等の有害元素成分

上節では表層土壌中の微細土粒子成分を構成する含有量 0.1%以上の多量・少量成分の元素・酸化物成分組成に関して、用途地間での特徴や相違等について論述した。ここではさらに、表-2 中に示した含有量が 0.1%未満の微量元素成分に含まれる重金属類等の有害元素成分の含有状況に着目する。

表-2 微細土粒子成分での検出元素成分

用途地	微細土粒子成分の含有元素成分組成		
	多量 (1%以上)	少量 (0.1～1%)	微量 (0.1%以下)
園地	O,Si,C,Al,Fe, Ca,Mg,K,Na	Ti,S,P,Cl	Mn,Br,Sr,Cr,Zn,I, F,Ni,Cu,Cd,Cs
砂場	O,Si,C,Al,Fe, Ca,Mg,K,Na	Ti,S,P,Cl	Mn,Br,Sr,Cr,Zn,Co, V,LF,Ni,Cu,Cd,Cs
グラウンド	O,Si,C,Al,Fe, Ca,Mg,K,Na	Ti,S,P,Cl	Mn,Sr,Cr,Zn,Co,I, Ni,Cu,Cd,Cs

微細土粒子成分中の微量元素成分の種類や検出数は、多量・微量元素成分の傾向とは異なり、用途地間でかなり異なっている。また同じ用途土地でもサンプル間で異なる場合もあることから、表 2 中には、各用途地のサン

プルで検出されたすべての微量元素を列挙している。微量元素成分は 10～15 元素程検出される場合が多く、用途地やサンプル(採取地点)間で異なる組成を示すのは、土壌の生成過程や周辺環境などの複雑な要因によっているものと考えられる。特に、Cr、Zn、Mn、Cu、Ni などの土壌汚染が懸念される重金属類等の有害元素成分は、すべて含有量 0.1%未満の微量元素成分の範疇にある。図-15 は、土壌汚染対策法の基準に規定されている元素成分を含め、次章で溶出性の評価を試みた主要な検出有害元素成分(Cd、Zn、Cr、Mn、Cu、Ni)の含有量を土地使途別に比較している。図中の+印は各元素成分の平均値を示す。ここでは、含有質量%を微細土粒子成分 1kg 当りに含有される質量(mg/kg)に換算して表示している。いずれの用途地の場合にも、サンプル間でのばらつきが認められる。元素成分間でプロット数が異なるのは、検出サンプル数の相違によっている。分析精度が 10mg/kg(含有質量%で 0.001%に相当)なので、それより少ない含有量の場合には非検出となるためである。Pb と As は微量であるが溶出性が検証されることから(後述する図-17)、含有量は分析精度の 10mg/kg 未満と推察される。土壌汚染対策法での土壌含有量の基準は、土壌 1kg につき Pb、Cd、As はいずれも 150mg、Cr は六価クロムとして 250mg として規定されている。大半のサンプルでは、これらの重金属類に関する土壌含有量の基準値を下回っているが、Cd の場合には、基準値を超えるサンプルが確認される。特に園地とグラウンドの表層土壌中の微細土粒子でその傾向の高いことがわかる。砂分の粗い土粒子を多量に含む表層土壌としては、基準値を下回るものと思われる。しかし Cd は粒径 75μm 以下の粘土・シルトの細粒分に含有される可能性が高いと考えられることから、微細土粒子成分に分類した場合には、含有量の基準値を超えるサンプルがかなり検出されたものと推察される。

なお米田ら⁷⁾は土壌汚染対策法で規定されている重金属類以外の Mn、Ni、Zn、Sb について、WHO の TDI(mg/kg-of body weight / day)⁸⁾を参考に、下記のように土壌中の含有量に換算して、リスク評価のための参考値を算定している。子供を対象とした場合、子供(体重30kg)

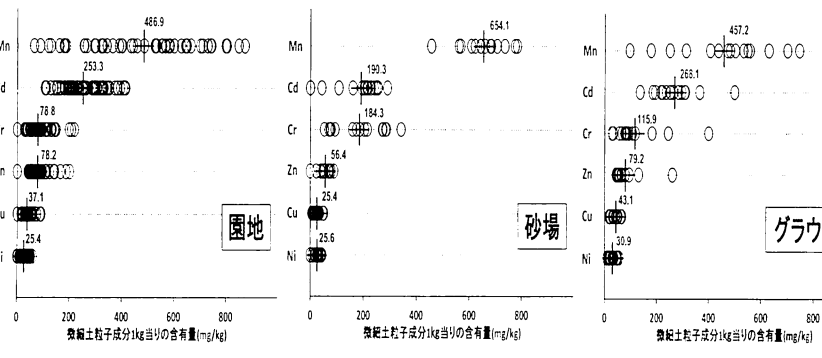


図-15 微細土粒子成分での検出有害元素成分の含有状況

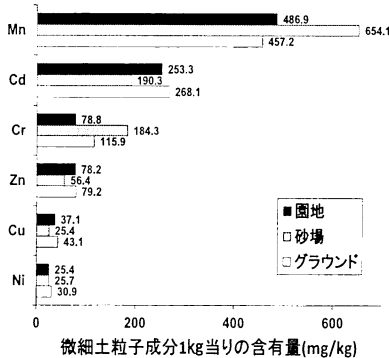


図-16 検出有害元素成分の平均含有量の比較

が1日200mgの土壌を経口摂取すると仮定し、リスク評価の参考値としての土壌含有量の基準値X(mg/kg)を次式のように表記している。

$$\begin{aligned} X(\text{mg/kg}) \times 200(\text{mg/day}) \times 10^6(\text{kg/mg}) \\ = \text{TDI}(\text{mg/kg-of body weight/day}) \times 30(\text{kg}) \\ X(\text{mg/kg}) \\ = 1.5 \times 10^5(\text{mg/kg} \cdot \text{day/mg}) \times \text{TDI}(\text{mg/kg-of body weight/day}) \end{aligned}$$

ここで、土壌含有量の基準値は土壌の直接摂取がTDIの10%になるように設定されていることから、

$$\begin{aligned} X(\text{mg/kg}) \\ = 1.5 \times 10^4(\text{mg/kg} \cdot \text{day/mg}) \times \text{TDI}(\text{mg/kg-of body weight/day}) \end{aligned}$$

となる。この手法を適用し、WHOでのTDIの規定値であるMnが0.06mg/kg、Niが5μg/kg、Znが1mg/kgの値を、それぞれ代入すると、リスク評価の参考値としての土壌含有量の基準値(X)が、Mnでは900mg/kg、Niでは75mg/kg、Znでは15000mg/kgと算定される。この基準値と比較すると、図-15での微細土粒子成分に関する分析結果は、いずれも基準値を下回っていることがわかる。

図-16には、大半のサンプルで検出された有害元素成分の含有量の平均値を土地用途ごとに比較している。本結果では、園地・砂場・グラウンドでの表層土壌中の微細土粒子成分(粒径75μm以下の粘土・シルト分)に含まれる各有害元素成分の含有量は、分析精度の10mg/kg未満で非検出であったPbとAsを加え、概ね下記のようにまとめられる。

- Pb, As : ~10mg/kg
- Zn, Cu, Ni : 30~100mg/kg
- Cd, Cr : 100~300mg/kg
- Mn : 400~700mg/kg

Cdの分析結果からも推察されるように、巻き上げ・飛散などによる表層土壌中の微細土粒子成分を対象とした汚染土壌粒子の拡散・移動の解明には、今後、重金属類等の含有量と土壌の粒径範囲との関係を究明することが重要となる。

7. 微細土粒子成分の溶出特性

7.1 重金属類等の溶出性の評価

前章では微細土粒子成分に多量・少量に含有される元素・酸化物成分組成と含有質量%が0.1%未満の微量成分に含有される代表的な重金属類

等の有害元素成分について考察した。ここではさらに、微細土粒子成分に含有されている重金属類等の溶出性について、考察を深める。

4章に記した微細土粒子成分の溶出試験で抽出した溶出検液を用い、原子吸光分光分析法によって土壌汚染対策法に規定されている重金属類等を主体に、11元素成分(Ni, Cu, Mn, Cr, As, Al, Pb, Zn, Cd, Sr, Cs)について定量分析を実施している。図-17は、園地・砂場・グラウンドの各サンプルにおける11元素成分の溶出量をそれぞれ示している。溶出量は微細土粒子成分1kg当りからの溶出量(μg/kg)として表示している。土地用途の違いによらず、いずれの元素成分の場合も、サンプル間で溶出量にかなり差異が認められ、他のサンプルと比較して突出して高い溶出量を呈するものが、複数サンプル検出される。しかし用途地間での各元素成分の溶出性には特異な傾向はみられず、ほぼ類似した傾向が窺われる。土壌汚染対策法による土壌溶出量の基準では、Crは六価クロ

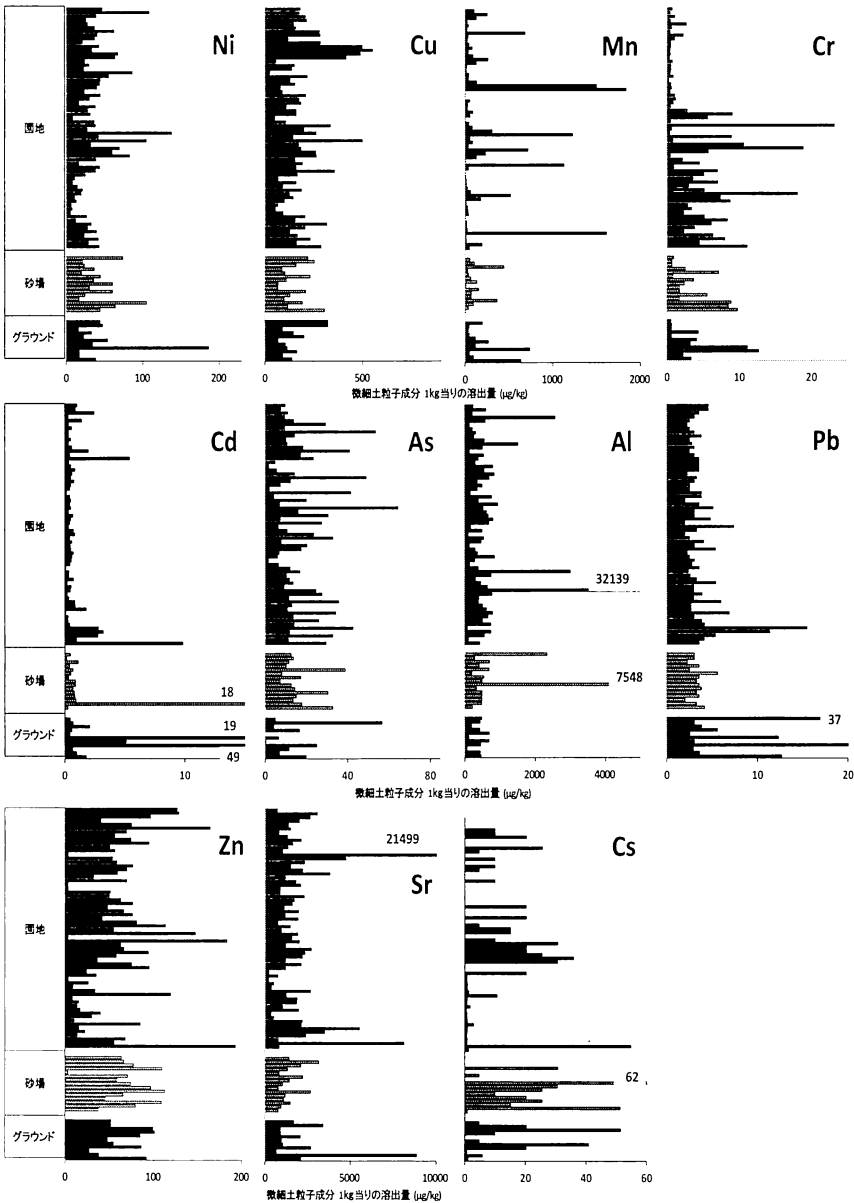


図-17 微細土粒子成分からの重金属類等の有害元素成分の溶出状況

ムとして500 $\mu\text{g/kg}$ (0.05mg/l), As, Pb, Cdはそれぞれ100 $\mu\text{g/kg}$ (0.01mg/l)と規定されている。各用途地でのいずれのサンプルにおいても、これらの基準値を超えるものは検出されず、いずれの重金属類の場合においても、基準値よりかなり低い値であることがわかる。

次に、11元素成分間の溶出性の傾向をみるために、土地用途別に各元素成分の平均値を求め、比較したのが図-18である。いずれの用途地の微細土粒子成分の場合にも、各元素成分の溶出量には、概ね下記のような大小関係が認められる。

$\text{Sr} > \text{Al} > \text{Cu} \cdot \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cs} \cdot \text{As} > \text{Pb} \cdot \text{Cr} > \text{Cd}$

また溶出量の比較的高い元素成分では、土地用途別で多少差異が認められ、概ね下記のようにになっている。

Sr：グラウンド(2300)＞園地(2118)＞砂場(1500)

Al：園地(1054)＝砂場(1048)＞グラウンド(408)

Cu：園地(243.7)＞グラウンド(160.0)＝砂場(156.8)

Mn：グラウンド(214.2)＝園地(202.3)＞砂場(113.3)

Zn：砂場(71.2)＞グラウンド(66.6)＞園地(59.9)

Ni：グラウンド(46.3)＞砂場(44.0)＞園地(37.8)

但し()の平均値の単位は「 $\mu\text{g/kg}$ 」

なおSrは、一般に、貝殻・サンゴ遺体等の海起源のものからの溶出性が高いことから、表層土壌中に含まれる石灰岩系の微細土粒子などによるものと推察される。

さらに、園地・砂場・グラウンドでの三者の分析結果に基づき、図-19には、微細土粒子成分からの各元素成分の溶出量を図-15で示した含有量との関係でプロットしている。溶出量が同じでも含有量の少ない元素成分ほど溶出性の高い元素成分と判断されることから、このような視点で、図-19に示す各元素成分の溶出性について考察する。各元素成分に関するプロットにはかなりばらつきは認められるが、各元素成分間の含有量と溶出量との関係には概ね下記の傾向が認められる。

① 7種類の元素成分の溶出性は、含有量が $10^6\mu\text{g/kg}$ オーダーのAlと、含有量が $10^2 \sim 10^4\mu\text{g/kg}$ オーダーの他の6元素成分に大別される。後者の中で、Cu, Zn, Ni, Mnの溶出性が高く、上方にプロットされる傾向が高い。

② Alの溶出量は $10^2 \sim 10^3\mu\text{g/kg}$ と高いが、含有量も高いことから、含有量との関係でみるとCu, Zn, Ni, Mnよりもむしろ溶出性は低い。

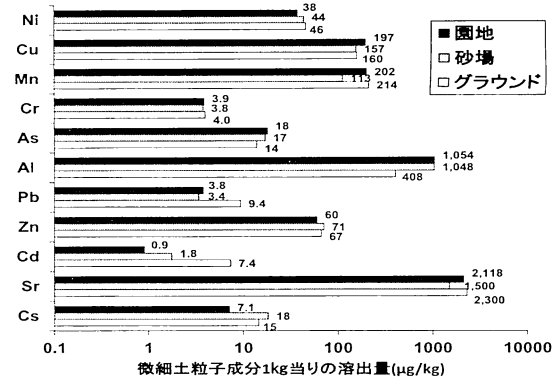


図-18 有害元素成分の平均溶出量の比較

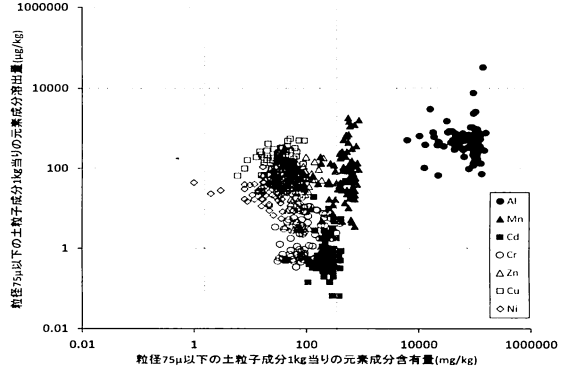


図-19 主要有害元素成分の溶出量と含有量の関係

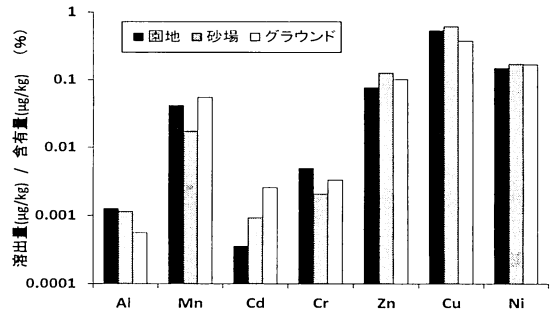


図-20 主要有害元素成分の溶出性の比較

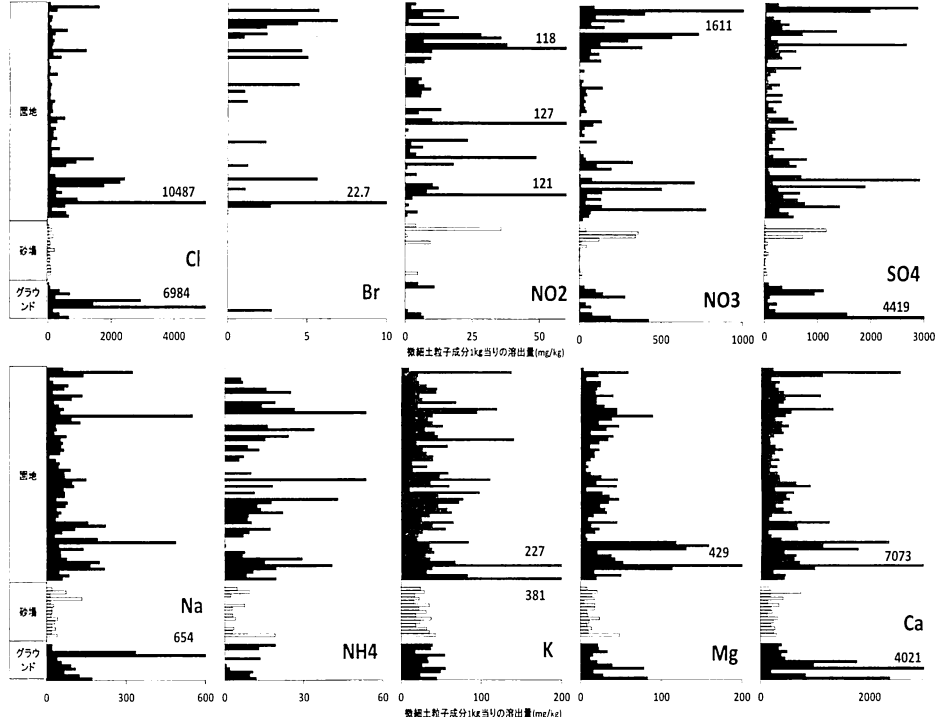


図-21 微細土粒子成分からの主要イオン成分の溶出状況

③ 含有量を考慮しても、CrとCdの溶出性は他の元素成分に比較してかなり低い。

そこで図-18と図-16(Alは図-12)に示した溶出量と含有量の平均値を用い、両者の比を求めて各元素成分の溶出性を比較したのが図-20である。表層土壌中の微細土粒子成分からの主要な有害元素成分の溶出性には、概ね下記の傾向のあることがわかる。

$\text{Cu} > \text{Ni} \cdot \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Al}$

このように、含有量を考慮して、元素成分の溶出性を評価すると、図-18で示した元素成分間での溶出性とは多少異なる結果となる。

7.2 主要イオン成分の溶出性の評価

土地用途別の微細土粒子成分からの溶出イオン成分については、イオンクロマトグラフィー法による陽イオンを5成分(Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})と陰イオンを5成分(Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-})の分析結果を示したのが図-21である。図-12で論述したように、微細土粒子成分に含まれるNa, K, Mg, Ca, Clなどの元素成分は、含有質量%が0.1%以上の多量・少量成分であることから、図-17で示した重金属類等の微量元素成分の溶出量に比較して、オーダー的にも異なる(溶出量の単位が「mg/kg」)、高い溶出量を呈することがわかる。いずれの陽・陰イオン成分においても、用途地の相違によらず、サンプル間でのばらつきが大きく、突出して高い溶出量が検出されるサンプルも確認される。これらのイオン成分の溶出性には用途地間での明瞭な相違や特徴は認められない。そこで、イオン成分間の溶出性の傾向を把握するために、図-22には土地用途別に溶出量の平均値を求め、各イオン成分を比較している。表層土壌中の微細土粒子成分からの各陽イオンと陰イオン成分の溶出量には、概ね下記の傾向が認められる。

陽イオン成分： $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$

陰イオン成分： $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^-$

10種類のイオン成分の中では、陽イオンでは Ca^{2+} 、陰イオンでは Cl^- と SO_4^{2-} の溶出量が、他のイオン成分に比較して極めて高いことがわかる。なお Br^- は全サンプルの25%程度で検出されたが、分析イオン成分の中で溶出量は最も微量となっている。溶出量の低いイオン成分では、溶出量に用途地間で明瞭な差異は認められないが、比較的溶出量の高いイオン成分の場合には、下記に示すように、土地用途別の相違が窺われる。

<陽イオン成分>

Ca^{2+} ：グラウンド(1112)>園地(647.1)>砂場(271.2)

Na^+ ：グラウンド(154.8)>園地(95.3)>砂場(36.3)

K^+ ：園地(55.8)>グラウンド(37.9)>砂場(27.2)

Mg^{2+} ：園地(39.7)>グラウンド(33.5)>砂場(15.4)

NH_4^+ ：園地(11.2)>グラウンド(7.4)>砂場(4.0)

<陰イオン成分>

Cl^- ：グラウンド(1272)>園地(529.3)>砂場(90.2)

SO_4^{2-} ：グラウンド(836.4)>園地(500.3)>砂場(157.3)

NO_3^- ：園地(836.4)>グラウンド(500.3)>砂場(157.3)

NO_2^- ：園地(12.2)>砂場(3.7)>グラウンド(2.7)

但し()の平均値の単位は「mg/kg」

ここでは、各イオン成分に関する特定の供給源について詳述することは難しいが、図-12に示したように、Ca, Na, K, Mgは含有量が0.1%以上の多量・少量成分であることから、それらのイオン成分は、本来の構成土粒子鉱物に含まれているこれらの元素成分が、主要な供給源と考えられる。また調査地点は海に囲まれた沿岸域に立地していることが多いことから(図-1参照)、 Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} のイオン成分は表層土壌中への海塩飛沫の沈着や降水からの供給源も当然想定される。さらに経済・生活圏の都市域では NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- の窒素態イオンや SO_4^{2-} は車両排気ガス・降水の乾性・湿性降下物に起因している可能性も非常に高い。特に、園地・砂場・グラウンドの表層土壌を対象とした場合には、 NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- の3窒素態イオンの供給には、植物性有機物の腐植作用や微生物の分解作用が関与していることも推察される。

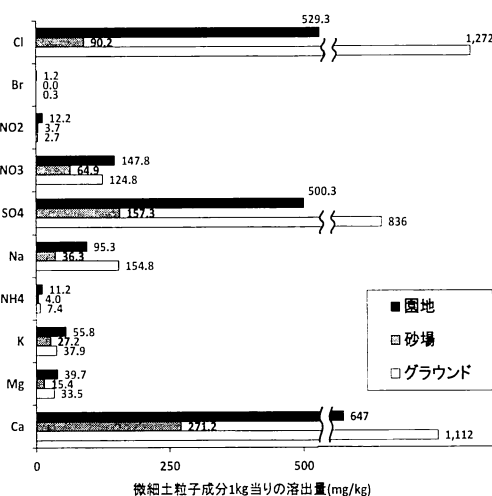


図-22 主要イオン成分の平均溶出量

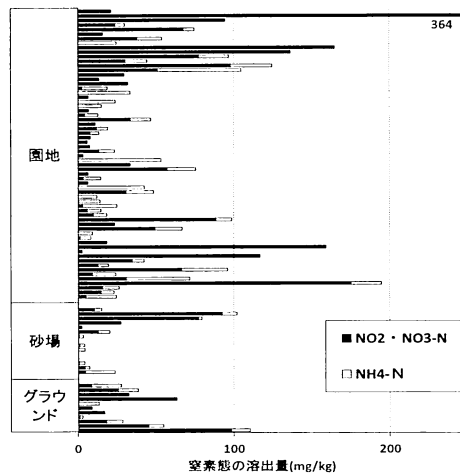


図-23 亜硝酸・硝酸性・アンモニア性窒素の溶出量

この窒素態イオンは地下水等の水質基準にも規定されており、河川・海等の水系の富栄養化汚染の指標ともなっている。そこで、図-23には、園地・砂場・グラウンドでの微細土粒子成分からの溶出性をみるために、亜硝酸・硝酸性窒素($\text{NO}_2^- \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{N}$)、アンモニア性窒素($\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$)とその含量である全窒素(T-N)の溶出量を求め、示し

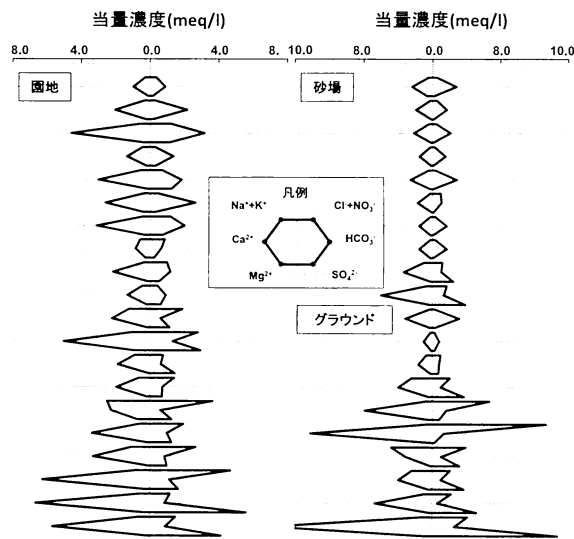


図-24 溶出水のヘキサダイアグラムの土地用途別比較

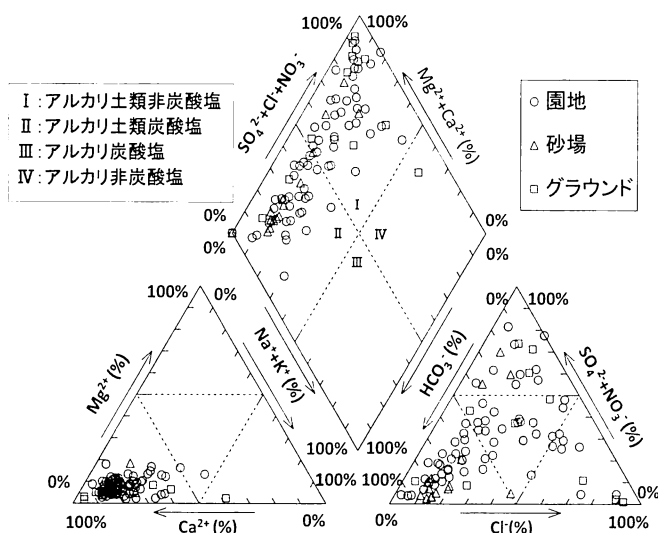


図-25 溶出水のトリリニアダイアグラム上の水質分類

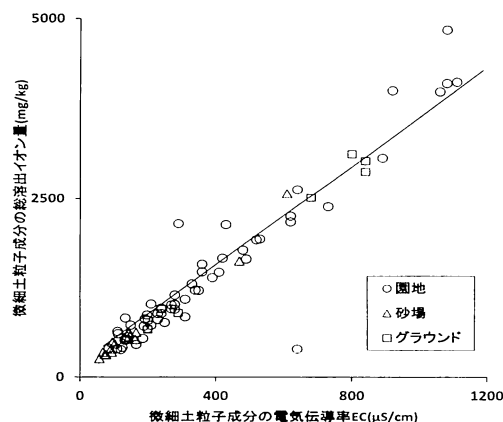


図-26 溶出イオン成分の総量と電気伝導率との関係

ている。サンプル間でのばらつきは大きい、園地の場合には、砂場・グラウンドの表層土壌中の微細土粒子成分に比較して、全窒素量(T-N)として100mg/kgを超えるかなり高い溶出量の検出されるサンプルが多い傾向にある。また園地では、全窒素量に占めるアンモニア性窒素量の割合が比較的高いサンプルも多く、砂場・グラウンドの土壌に比較して、微生物の分解作用や有機物の腐植作用の効果が高いものと推察される。

さらに土地用途別に、表層土壌中の微細土粒子成分からの溶出水の水質を、地下水等の水質表示・分類に用いられるヘキサダイアグラムとトリリニアダイアグラムを作成して表示したのが、それぞれ図-24と図-25である。図-24のヘキサダイアグラムでは、代表的なサンプルについて表示しているが、 Ca^{2+} と HCO_3^- の溶出量が高い菱形形状のものと、 Ca^{2+} に加え SO_4^{2-} あるいは Cl^- の溶出量が高い槍先形状の水質タイプに大別される。互いに形状が類似しているものは、図形の大きさが異なっても水質的には類似していることを表しており、図形の大きさは溶出量の多少に呼応している。そのため図-26に示すように、図形の大きさに相当する各溶出イオン量の総量と先の図-9での電気伝導率(EC)との間には、ほぼ線形的な相関性が存在している。図-25のトリリニアダイアグラム上に表示し、溶出水の水質を分類すると、大半は概ねアルカリ土類非炭酸塩(I型： $\text{Ca}-\text{SO}_4$, $\text{Mg}-\text{SO}_4$, $\text{Ca}-\text{Cl}$ タイプ)とアルカリ土類炭酸塩(II型： $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ タイプ)とに大別されることがわかる。しかし用途地間では、水質的には明瞭な相違は認められない。

7.3 主な化学成分の溶出量マップ

本章では、園地・砂場・グラウンドの表層土壌中の微細土粒子成分に着目して、重金属類や窒素態イオン等の有害成分を主体に、その溶出性に関する用途地間の特徴や相違等について論述した。ここでは、これらの分析結果を活用し、微細土粒子成分からの各化学成分の溶出濃度を4段階に区分して、採取地点上にプロットした主要化学成分の溶出量マップを作成した。図-27には、5種類の重金属類等の元素成分(Pb, Mn, Zn, As, Ni)と全窒素(T-N)に関する代表例を示している。マップ表示の利点は、各種の化学成分の溶出性に関する特徴や傾向を面的に広域的に、しかも直感的に捉えられることにある。特に、巻き上げ・飛散等による拡散・移動性の高い表層土壌中の微細土粒子成分に着目していることから、道路交通網の状況、生産地区・商業地区・生活居住地区等の都市基盤構造、緑林地・農耕地・山森地区等の地域的な地勢形態などとの関連から、供給源の特定・解明が難しい非特定供給源の有害化学成分の考察などに役立てられる。図-27での微細土粒子成分からの各化学成分では、いずれも分布状況にはかなりばらつきは認められるが、横須

賀市中心部一帯で、高い溶出量を示す傾向にあることがわかる。今後さらに用途地の調査を増やし、用途地周辺域の交通網・交通量や社会構造・地勢形態等の分布状況との関連について考察を深めると共に、表層土壌中からの溶出有害化学成分の土地使途別の定量的評価やその主要な供給源の解明を試みる事が重要である。

8. 表層土壌の放射線量の評価

ここでは、2011年3月に発生した大震災での福島第一原発事故による放射性物質の三浦半島域での拡散状況について述べると共に、大気中への巻上げ・飛散の可能性が懸念される表層土壌中の微細土粒子成分を主体に、放射線量の計測評価を試みている。

横須賀市の東京湾岸に立地する当校舎でも屋上排水口、車道側溝、雨樋下の土砂等で、かなり高い放射線量が検出された。そこで、校舎内の様々な地点から表層土壌を採取し、①土壌中の放射線量に及ぼす水分量の影響や乾燥効果、③土壌の化学物性(有機物量やpHなど)と放射性物質の吸着性、④土壌洗浄による放射性物質の溶出性などの土壌と放射線量との関連に関する基本的な解明に取り組んでいる⁹⁾¹⁰⁾。その一環として、放射性物質の吸着性に及ぼす粒径効果について、着目している。

これまでの園地・砂場・グラウンドに加え、畑地・駐車場などの表層土壌についても計測を実施している。各用途地の表層土壌において、粒径2mm以下の土粒子成分と75μm以下の微細土粒子成分の二つの異なる粒径範囲の試料土を準備した。放射線量の計測に際しては、前者では約200g、後者では約20gの質量を用い、試料土表面から1cm上方に、γ線用の携帯型簡易計測器を設置し、3回の計測を実施して平均値を求めた。

図-28では、粒径2mm以下と75μm以下の土粒

子成分での放射線量を比較している。2mm以下の土粒子成分の粒径範囲は、各用途地において、ほぼ原位置での試料土の粒度組成に相当している。対象とした両粒径範囲の土粒子成分の放射線量はいずれも低値ではあるが、図中に明示した計測時の室内空間放射線量が0.045μSv/hであることからすれば、両粒径範囲の土粒子成分は放射性物質の影響を多少なりとも被っているものと推察される。特に、粒径2mm以下の土粒子成分の場合には、放射線量の値は0.1μSv/hを超える試料土が複数検出される。しかもこのような試料土では、粒径75μm以下の微細土粒子成分との放射線量との差が大きくなる傾向にある。そこで、放射性物質の吸着性に及ぼす粒径効果をみたのが、図-29である。粒径2mm以下成分の放射線量から粒径75μm以下成分の放射線量分を差し引いた線量(ΔR)を求め、粒径2mm以下成分に占める75μm以下成分の含有率で表示している。かなりばらつきは認められるが、75μm以下の微細土粒子成分の含有率が高い試料土ほど、放射線量の差(ΔR)は小さくなる傾向にある。即ち微細土粒子成分の含有率が高い表層土壌ほど、放射線量の微細土粒子成分への吸着性が高まることから、放射性物質

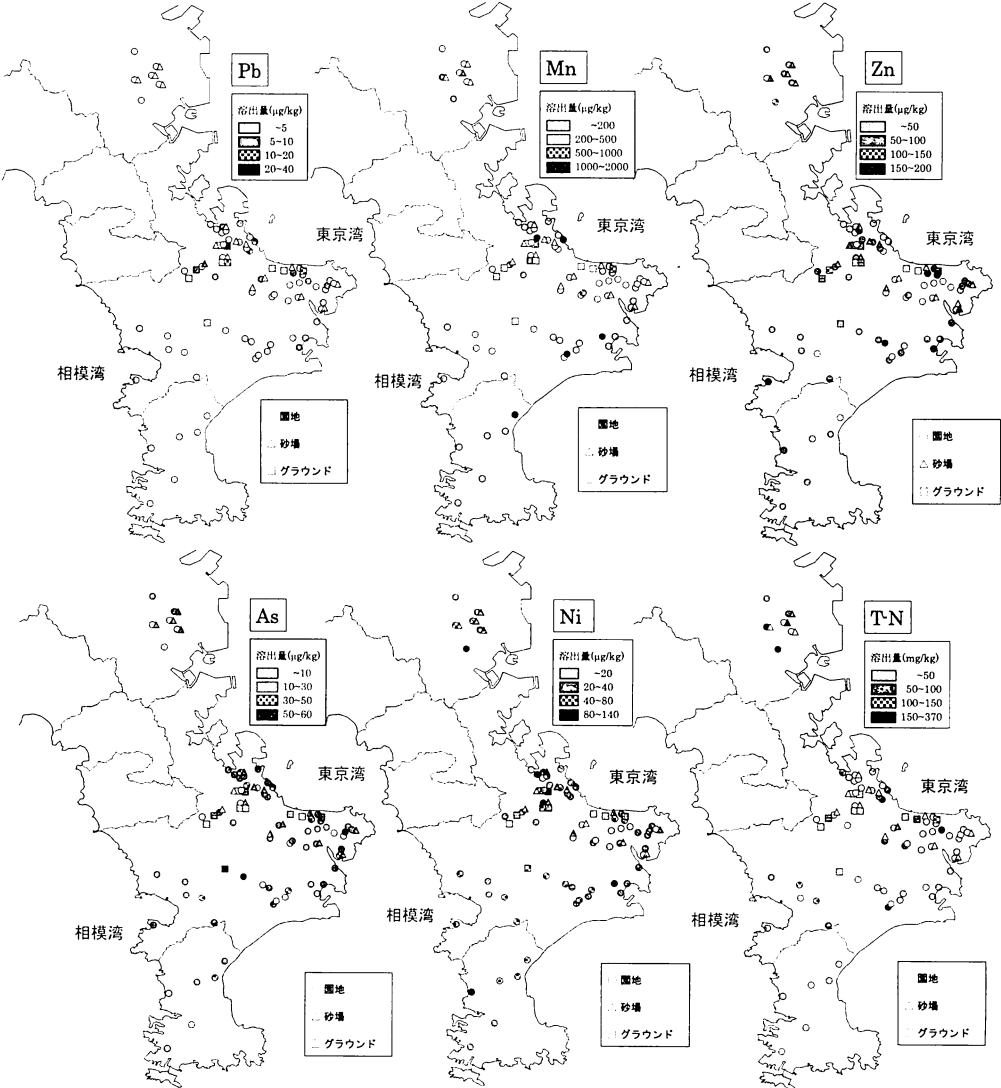


図-27 代表的な化学成分の溶出量マップ

は粒径の大きい土粒子よりも、むしろ粒径の小さい微細土粒子への吸着性の高いことが窺われる。

そこで、表層土壌からの巻上げ・飛散の可能性が高い粒径75 μm 以下の微細土粒子成分の放射線量の計測結果を、採取地点上にマップ表示したのが図-30である。放射線量の大きさを3段階に区分して、三浦半島域での地域的な拡散状況をみると、データの少ないが、半島内東側の東京湾岸に沿って、比較的高い放射線量の地点が集中する傾向にあることがわかる。現在、三浦半島全域で、建造物の雨樋下の表層土壌について放射線量の計測を実施している。やはり、相模湾岸沿いに比較して東京湾岸沿いで高放射線量(1 $\mu\text{Sv/h}$ 以上)の検出される場合が多く、図-30での分布傾向は、雨樋下土壌での放射線量の強度分布と概ね対応していた。福島第一原発との位置関係及び半島中央部が山地であることから、東京湾岸から山地部前面の東側に掛けて、高い値がみられたものと推察される。

このような調査結果から、福島原発事故地から約300km離れた神奈川県三浦半島域でも、放射性物質の深刻な実態が広範囲にしかも確実に及んでいることが、科学的に実証された。

9. 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・砂場・グラウンドを中心に、その表層土壌を構成する微細土粒子成分の化学成分的特徴について評価を試みた。いずれの用途地の表層土壌も粒径75 μm 以下の粘土・シルト分の含有率は10%以下で、粒度組成的には互いに類似した砂質土に分類されることから、土地使途別には含有元素・酸化物成分組成や各種化学成分の溶出性には、明瞭な相違は認められなかった。また対象とした微細土粒子成分においては、重金属類等の有害化学成分は、含有率0.1%未満の微量成分として含まれており、その含有・溶出性は土壌汚染対策法等での基準値よりかなり低値であった。しかし微細土粒子は大気への巻上げ・飛散等により直接摂取される可能性が高く、吸着した有害化学成分を拡散・移動させる役割を果たすことから、健康被害への影響が懸念される。今後、用途地の種類を増やし、表層土壌中の有害化学成分の吸着性に及ぼす粒径効果の解明を試みる。さらに、放射性物質による土壌汚染問題は必須の課題である。特に、毒性の半減性が極めて低い放射性物質の微細土粒子成分への吸着性や移動・拡散による土壌汚染の解明は重要な検討事項と考えている。

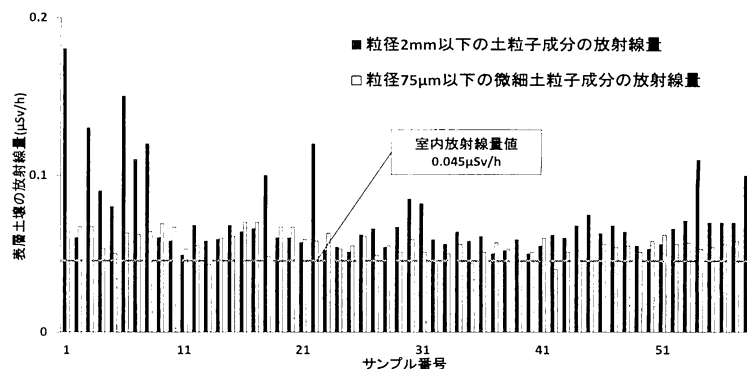


図-28 粒径範囲の異なる表層土粒子成分間での放射線量の比較

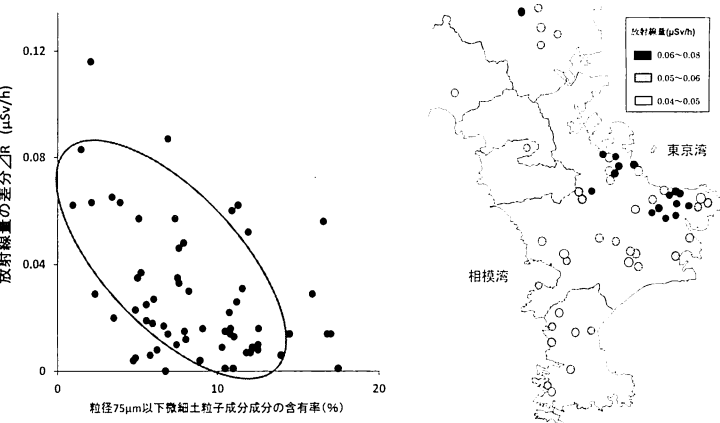


図-29 表層土壌の放射線量に及ぼす粒径効果 図-30 表層微細土粒子成分の放射線量分布

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)，
<<http://www.env.go.jp/chemi/ceh/index.html>>，2012調べ。
- 3)宮崎徳明：車道土から曝露される重金属類等の有害物質の実態評価に関する研究，平成23年度防大理工学研究科前期課程修士論文，全114頁，2010。
- 4)山口晴幸，宮崎徳明，伊藤洋輔，酒井裕美：車道路面上から誘発される有害物質の評価，地盤工学会，第9回環境地盤工学シンポジウム発表論文集，pp.13~20，2011。
- 5)平岡博：都市部道路堆積物の化学的特長・京都府における事例研究，地質学雑誌 第110巻 第11号，pp.611~670，2004。
- 6)神奈川県HP：神奈川の土地利用『神奈川県国土利用計画(第三次)土地利用図分面積(平成10~2平成22年)』2012。
- 7)米田稔，辻貴士，坂内修，森澤眞輔：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。
- 8)WHO：12 Chemical fact sheets，pp.296~459，<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/gdwq3_12.pdf>，2004。
- 9)灰田琢磨，伊藤洋輔，山口晴幸：神奈川県三浦半島域での放射性物質による土壌汚染に関する考察，土木学会関東支部，第39回土木学会関東支部技術研究発表会，VII-27，2012。
- 10)酒井裕美，山口晴幸：三浦半島域における放射性物質による土壌汚染の影響評価，土木学会，第67回年次学術講演発表会(投稿中)，2012