

## 自然由来鉛汚染土に対する吸着性能試験における留意点とその評価法

### Notes on an absorbability test for nature-originated lead contamination soil and introduction of an advection and diffusion model using the test results

共通事業本部 地質部 城野 忠幸



#### 概要(Abstract)

北海道における自然由来の重金属類による汚染として圧倒的に多いのが砒素汚染であり、それに次いで多いのが鉛汚染である。これらの指定有害物質は、土壤汚染対策法において第二種特定有害物質(重金属等)として一括されているが、「等」と表現されているとおり、クロム、カドミウム、水銀、鉛以外は、周期表上、非金属元素(フッ素、セレン)及び半金属元素(ホウ素及び砒素)として分類されている。

また、重金属の中でも自然界に存在する化学的形態は様々であり、土壤汚染対策やそのための各種試験を行う際には、これらの有害物質の化学的性質を十分に理解しておく必要がある。

ここで取り上げる鉛は、炭素族元素のひとつで、分子量 207.19、比重 11.34 と重金属等の中で最も重い元素である。鉛は比較的錆やすいが、酸化とともに表面に被膜が形成され、腐食が内部に進みにくい性質を有する。低融点で軟らかく加工しやすいことから、幅広い分野で利用されているが、生物体内での蓄積性が高いことから近年は利用が避けられている。

本文では、鉛の性質について、吸着性能試験(バッチ試験)を通して、その吸着性についての留意点を示し、試験結果を利用した 1 次元移流分散モデルによる地下水溶出リスクの評価法について紹介する。

#### 1 はじめに

土壤汚染対策法に規定されている第二種特定有害物質(重金属等)のうち、北海道においては、自然由来の有害物質として砒素及び鉛とその化合物による土壤汚染事例が飛び抜けて高い。全国的にも、自然起源の土壤汚染と判断された事例として、砒素と鉛で全体の 6 割以上を占める。

これらの汚染物質に対する措置として、従来は遮水工封じ込めや不溶化が主体であったが、ここ数年前から敷土吸着層工法に移行しつつある。

この吸着層工法は、非汚染土を吸着層として利用し、その吸着効果により汚染土から溶出した汚染物質を吸着するものである。

従来であれば、盛土材料として使用されるだけであった非汚染土が、汚染物質の吸着材としても使用できるため、対策費の軽減に大きく貢献できる対策として使用頻度が高まるのは自然である。

本文では、鉛の吸着性能試験における留意点をまとめ、その結果を使用して最も簡易な 1 次元移流拡散モデルによる地下水溶出リスクの評価法について紹介する。

#### 2 鉛汚染に対する吸着性能の評価

##### 2.1 鉛及びその化合物の性質

炭素族元素としての鉛は、自然鉛として存在することは稀であり、硫化物である方鉛鉱( $\text{PbS}$ )として分布し、黒鉛( $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CuFeS}_2$ 等)鉛床で亜鉛や銅と共存することが多い。また、方鉛鉱が酸化した硫酸鉛( $\text{PbSO}_4$ )、白鉛( $\text{PbCO}_3$ )、紅鉛( $\text{PbCrO}_4$ )としても産出される。

国内では、神岡鉛山、豊羽鉛山、花岡鉛山、小坂鉛山などで方鉛鉱が採掘されてきたが、2006年3月31日、札幌市南区定山溪にある豊羽鉛山の閉山をもって、全ての鉛山が閉山している。それに代わり、現在では豪州、米国、ペルー、ボリビアからの鉛精の輸入に依存している状況である。

無機化合物としては難溶性であるため、急性中毒を起こすことは稀であるが、脂溶性(例えばテトラエチル鉛: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$ )の有機化合物は、細胞膜を通過して直接細胞に取り込まれるため非常に危険である。

長期的には、自然状態の食物にもわずかに含まれるため常時摂取されており、一定量であれば尿と

して排泄されるが、それを上回る鉛化合物を長期間摂取すると、体内に蓄積されて伸筋麻痺、嘔吐、疲労、頭痛、感覚障害、痙攣など、様々な中毒症状を引き起こす。このほかにも、溶血性貧血、ヘム合成系障害、免疫系の抑制、腎臓への影響、遺伝毒性なども報告されている。

鉛は空気中で酸化されやすく、無機化合物としては、主に2価塩として存在し、一部で4価塩となっている。土壌中では、酸性土壌よりアルカリ土壌としての含有が高く、水環境中では海水より淡水(河川水、湖水)で濃度が高い傾向にある。

鉛は、水中で $Pb^{2+}$ 、 $[Pb(OH)]^+$ 、 $[Pb(OH)_4]^{2-}$ などとして存在し、還元状態では不溶性の硫化物( $PbSO_4$ )を作る。通常酸化状態ではやや酸性の状況下で水溶性となるが、硫酸鉛の溶解度は小さい。

中性～弱アルカリ性では、加水分解して水酸化物となって難溶性となり沈殿するか、粘土鉱物に吸着される性質を持つ。また、炭酸塩、硫化物、クロム酸塩、硫酸塩、リン酸塩についても難溶性を示す。

## 2.2 吸着性能試験

吸着性能試験は、使用する吸着材の性能そのものを調べるための特別な試験ではなく、多くの場合、公定法を含めた溶出試験(溶出量試験)を準用するものである。

溶出試験には、公定法である溶出試験(環境庁告示第46号)のほか、「建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版)(案)」<sup>1)</sup>に記載されているだけでも、実大盛土試験、土研式雨水暴露試験、寒地土研式雨水暴露試験、タンクリーチング試験、大粒径溶出試験、促進酸化試験、繰返し溶出試験、脱気水を用いた溶出試験などがある。

これらの試験は、従来からその有意性が指摘されてきた公定法に比べると、より現実に近い条件下で行われたため、より現実に近いであろう溶出量が求められる反面、大粒径溶出試験を除けば、より多くの時間と労力が要求されるため、実務レベルでの実行性には課題も多い。

吸着性能試験は、溶出試験の方法論を用いて、非汚染土の吸着性能を調べるもので、溶出試験では「汚染土壌から溶出される有害物質質量」を計量するのに対し、吸着性能試験では「有害物質の非汚染土壌への吸着量」を計量するものである。

本文で紹介するのは、公定法の方法論を用いた

バッチ試験と呼ばれるものであり、大粒径溶出試験と同様、他の試験法に比べ特別な装置や時系列的な計量を必要としないため、最も安価な計量法と行うことができる。

## 2.3 バッチ試験

バッチ試験は「建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル[暫定版]」<sup>2)</sup>にその試験方法と吸着能の評価方法がだまかに記載されている。

試験方法は、図1及び以下に示すとおりである。

- ① 重金属を初低濃度に調整した溶液 300mL(本文では「リットル」を"L"に統一)をフラスコに入れ、その溶液中に試料土(非汚染土)30gを投入し、振とう機で4時間攪拌(振とう回数:200回/分、振とう幅4～5cm、常温・常圧)する。
- ② 攪拌終了後、遠心分離(3,000rpm、20分)し、0.45μmのメンブレンフィルタで溶液をろ過する。
- ③ ろ液の濃度をICP発光分析装置等で測定し、その結果から試料土への吸着量を算出する。
- ④ 重金属の初期濃度は、事前調査による汚染土壌の溶出量測定結果の前後3水準以上で実施する。

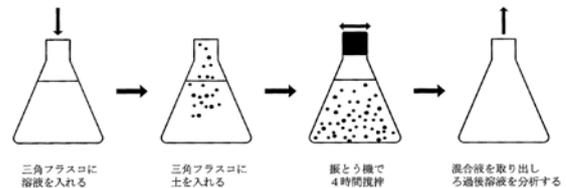


図1 バッチ試験の流れ

試料土に対する重金属等の吸着能の評価方法は以下に示すとおりである。

- ① 初期液相濃度の重金属によりバッチ試験を行い、平衡液相濃度を測定し、次式により試料土への吸着量(mg/kg・dry)を求める。

$$\text{吸着量} = \frac{(\text{初期液相濃度} - \text{平衡液相濃度}) \times \text{溶液量}}{\text{試料土量} \times \text{試料土乾燥質量比}}$$

ここで、各液相濃度：mg/L

溶液量：L

試料土量：kg

- ② 液相濃度 $C$ と吸着量 $Q$ をフロイントリッヒ型の吸着等温式(次式)に近似させ、定数 $k$ 及び $n$ を求める。

$$Q = kC^n$$

ここで、 $C$ ：平衡液相濃度 (mg/L)

$k, n$ ：定数

- ③ 吸着等温式から得られた定数を用いて、下式による分配係数 $K_d$ (L/kg)を算出する。

$$K_d = \frac{Q}{C} = \frac{kC^n}{C} = kC^{n-1}$$

- ④ 分配係数より遅延係数  $R$  を算出する。遅延係数は、線形吸着を仮定した場合、次式により表される。

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} \cdot K_d$$

ここで、 $\rho_d$  : 乾燥密度  
 $\theta$  : 間隙率  
 $K_d$  : 分配係数

## 2.4 リスク評価法

サイト概念モデル(Conceptual Site Model、以下「CSM」)に基づく地下水汚染リスク評価手法として、我が国では 1Dtransu ((独) 土木研究所)、Dtransu-2D/3D・EL(岡山大学ほか)や GERAS ((独) 産業技術総合研究所)が、海外では MODFLOW (USGS)、MODPATH (USGS)、MT3DMS (UAL)などがよく知られている。

このうち、1Dtransu は MS-Excel のマクロとして無料でダウンロードが可能であり、土壤汚染対策法によるレベル 1 (CSM 標準モデル)のリスク評価手法として広く利用されている。

本文でも、その経済性と利便性から 1Dtransu (ver.1.4)を用いることとし、氾濫原堆積物(砂礫)とトンネルズリ(泥岩)について、①吸着層を考慮しない場合、不飽和層の厚さを 0.5m 刻み、②吸着層を考慮する場合、吸着層の厚さを 0.05m 刻みで変化させたときの濃度変化を逐次計算することとした。リスク評価に用いた CSM は図 2 のとおりである。

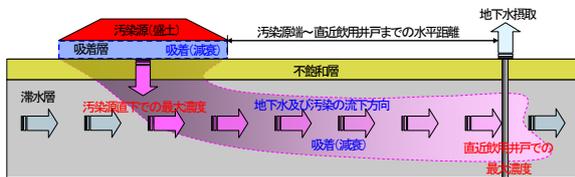


図 2 リスク評価に用いた CSM

## 3 砂礫・泥岩についての試験・評価事例

### 3.1 バッチ試験結果

実際のバッチ試験は、氾濫原堆積物(砂礫)とトンネルズリ(泥岩)のそれぞれについて、上記のマニュアル[暫定版]どおりに、対象とする鉛汚染土の最大溶出量(0.044mg/L)を中央値とし、0.01、0.02、0.05、

0.10、0.20mg/L の 5 水準で 2 タイプの土質(砂礫及び泥岩)計 10 検体について行った。

しかし、平衡液相濃度は、全ての検体で定量下限値未満となり、精度保証のない検出値としてのみしか得ることができなかった。

このため、標準液濃度を 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 と 1 回目の 10 倍にして行ったところ、1 検体のみ定量下限値以上を示した。

次に試料土重量を既定の 30g~3g へと変更し、かつ標準液濃度も 40、50、60、80、100mg/L と設定し直し、試験を実施した。この結果、平衡液相濃度は全て定量下限値以上を示し、これにより図 3 及び図 4 に示すような各 6 水準での相関図を求めることができた。

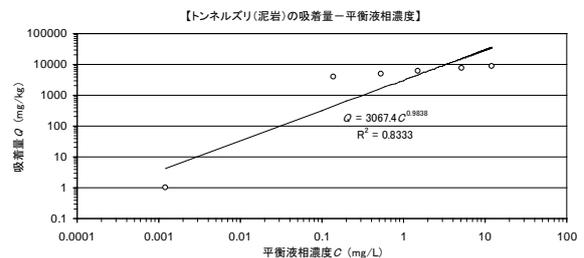
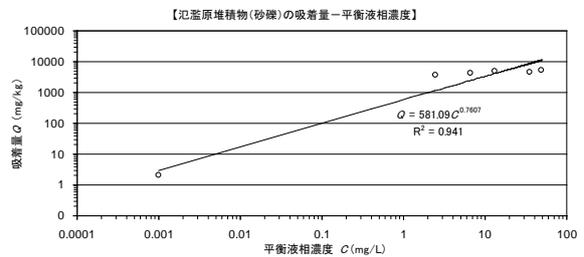


図 3 Q-C 相関図(上:砂礫、下:泥岩)

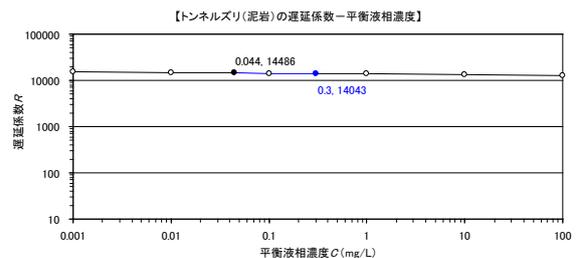
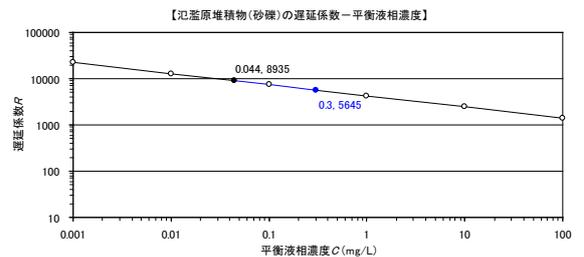


図 4 R-C 相関図(上:砂礫、下:泥岩)

実際には、この後、データの空白域を埋めるため、0.01~0.1mg/Lでもバッチ試験を試みたが、いずれも定量下限値未満を示し、両対数上の吸着量—平衡液相濃度の関係が線形でない可能性を示唆する結果となった。

このように、鉛に関するバッチ試験では、マニュアルを離れ、対象とする汚染濃度の100~1000倍程度の濃度設定をする必要があることが経験則として得ることができた。

### 3.2 リスク評価結果

#### ① 吸着層を考慮しない場合

吸着層を考慮しない場合、先ず汚染源として0.044mg/Lの鉛汚染を考え、地表(盛土底面)~地下水面までの距離(深さ)によって、滞水層上面及び直近飲料井戸でも汚染濃度がどのように減衰するかを調べた。

不飽和層でのバッチ試験は実施していないが、地質的には氾濫原堆積物(砂礫)ということで、バッチ試験に用いた氾濫原堆積物(砂礫)と等価なものとして取り扱った。

計算の結果、地表~地下水面までの距離が0.5m以上あれば滞水層上面でも鉛の溶出量基準(0.001mg/L未満)を満足することが分かった。

#### ② 吸着層を考慮した場合(吸着層単独)

吸着層を考慮した場合、先ず吸着材として、バッチ試験を行った氾濫原堆積物(砂礫)及びトンネルズリ(泥岩)をそれぞれ単独で用いた場合、層厚の変化で吸着性能がどのように変化するかを調べることにした。

計算の結果、砂礫及び泥岩のいずれを用いても、厚さ0.1mを確保すれば溶出量基準を満足することが分かった。また、吸着材としての性能は、層厚により指数関数的に変化し、泥岩の方が、例えば層厚0.05mでは3倍以上有利であることが確認された。

#### ③ 吸着層を考慮した場合(吸着層+不飽和層)

上述のとおり、砂礫及び泥岩を吸着材として使用した場合、それぞれ層厚0.05mでは吸着効果は認められるものの、溶出量基準は満足しない。このことから、この層厚での溶出量を汚染源(汚染土盛土)の初期濃度として、吸着層を考慮しない場合と同様の計算を行った。

計算の結果、吸着層を考慮しない場合と同様、地表~地下水面までの距離が0.5m以上あれば滞水層上面でも鉛の溶出量基準を満足することが確認された。

また、いずれの吸着材を用いた場合も、直近の飲料井戸(100mを仮定)において、地表~地下水面の距離に関わらず鉛汚染は発生しないことが明らかとなった。砂礫とトンネルズリとの溶出量—吸着層厚の関係(吸着材による吸着性能の違い)を図5に、吸着材なしの場合の鉛の溶出量—汚染源端部からの距離の関係(距離減衰)を図6にそれぞれ示す。

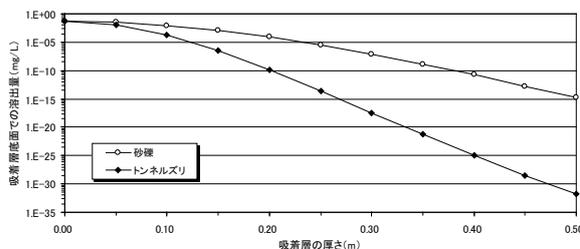


図5 吸着材による吸着性能の違い

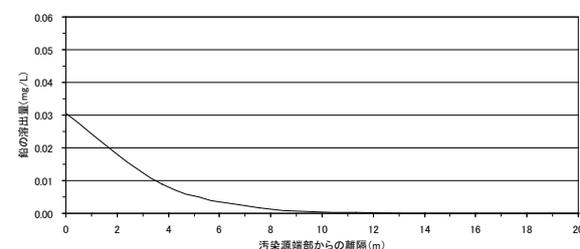


図6 吸着材なしの場合の鉛汚染の距離減衰

### 4 おわりに

今回、バッチ試験を行って分かったことは、土試料への鉛の吸着能は、例えば砒素や六価クロムに比べ格段の差があり、これを考慮に入れないと追加試験が必要となり、時間的・経済的ロスが増えることである。

砂礫と泥岩の吸着能の比較では、泥岩の方が数倍優れていることが明らかとなった。その理由は明確ではないものの、砂より、粘土・シルトの堆積物である泥岩の方が吸着性に優れていることは、直感的には理解できる。また、吸着材としての性能は、層厚により指数関数的に変化し、地下水汚染の拡散が一樣な減衰を示すことも確認することができた。

今後は、今回の結果を踏まえ、鉛に関する試験・分析が必要な際には、手戻りのない試験計画を立案するとともに、試験結果に化学的根拠づけを行えるよう努めていきたい。

#### 参考文献

- (独) 土木研究所: 建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版)(案), 土木研究所資料第4156号, pp.5-6, Appendix25-44, 平成22年.
- (独) 土木研究所: 建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル[暫定版], 鹿島出版会, pp.123-124, 2006年.