

汚染土壌中における鉛の形態変化

Behavior of Lead in artificial contaminated soils

高橋ゆかり

小林剛¹劉予宇²

TAKAHASHI Yukari

KOBAYASHI Takeshi

LIU Yuyu

鉛の溶出試験を精度よく行うことができ、土壌汚染を精度よく評価できるようにするために、汚染期間による鉛の存在形態の変化を、モデル汚染土壌を用いて調べた。この結果、汚染当初は水に溶解しやすい鉛イオンであっても、汚染後比較的早い段階で大部分の鉛が炭酸塩態など水に溶出しにくい形態に変化することを認めた。汚染土壌を長期間保管した場合、土壌の種類によっては、保管中に土壌中の鉛の形態が変化するものもあった。このため、溶出試験を行う際には、土壌 pH を測定したり汚染後の期間や採取後の期間を記録するなど、できるだけ多くの情報を残しておく必要があると考えられた。

キーワード：土壌、溶出試験、逐次抽出、鉛、形態別分析

1. はじめに

わが国では、有害な無機汚染物質による土壌汚染について土壌環境基準が設定され、土壌汚染の調査や対策がすすめられてきた。土壌汚染を判定するためには、溶出試験 [1]や含有量試験 [2]が定められているが、鉛の溶出試験結果は試験の実施機関によって結果に差が見られることや、汚染土壌の保管期間が長くなるにしたがって溶出しにくくなる例があることが報告されている [3] [4]。このように測定機関や汚染後の期間による溶出試験結果の変動を避け、鉛による土壌汚染を精度よく評価するためには、鉛の土壌への吸着メカニズムを明らかにしたり、土壌中での存在形態を明らかにしていくことが重要である。

これまでの研究で、鉛の土壌への吸着は、浦野らが提案した吸着等温式で表せること [5] [6]や、有機物が多い土壌では、溶液の pH が 7 以上になると、イオン交換以外で土壌に吸着する鉛の割合が増えることなどが報告されている [7]。

このため、本研究では、時間とともに鉛の溶出量が減少してしまう原因を明らかにするために、

¹ 横浜国立大学大学院環境情報研究院

² 東北大学大学院環境科学研究科

鉛の選択的連続抽出を行って鉛の形態別分析を行い、時間とともに鉛の形態がどのように変化するのかを確認し、溶出試験において正確なデータを得るために必要な要件を考察することとした。

2. 実験・方法

2.1 供試金属カチオン・試薬

鉛 Pb のモデル汚染土壌調製には、関東化学社製の硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ の特級試薬をイオン交換水に溶かして実験に供した。pH の調整には、和光純薬工業(株)社製の硝酸 HNO_3 および水酸化ナトリウム NaOH をイオン交換水で適宜希釈して用いた。逐次抽出には、塩化マグネシウム六水和物 (99.9%)、酢酸ナトリウム三水和物 (特級)、酢酸 (特級)、塩酸 (有害金属測定用) (いずれも和光純薬工業社製) を用いた。

2.2 モデル汚染土壌および実汚染土壌

土壌の種類による鉛の溶出量の違いを明らかにするため、特性の異なる2種類の土壌である黒ぼく土と関東ロームを神奈川県横浜市でそれぞれ採取した。いずれも鉛によって汚染されていないものであり、2 mm メッシュのふるいを通したもので、礫や植物の根などを取り除いたものを供試土壌とした。用いた土壌の特性を表1に示した。

モデル汚染土壌は、2種類の供試土壌をそれぞれ含水率約10%以下にまで風乾し、硝酸鉛水溶液を約5~10 mmol/kg になるよう添加して調製した。すなわち、硝酸鉛を正確にはかり取り、イオン交換水を加えたもの全量を土壌に均一に加え、土壌全体がイオン交換水で浸るようにした。その後、風乾し、黒ぼく土は含水率 40%、関東ロームは 30%と採取時の含水率に近くなるようにした。このようにして調製したモデル汚染土壌は、乾燥しないように密閉して保管し、調製後 1 か月または10か月経ったものを試験に供した。

2.3 逐次抽出法

土壌中における鉛の形態変化について調べるために、汚染後 1 か月と 10 か月の黒ぼく土および関東ロームのモデル汚染土壌について、水溶解態鉛、イオン交換態鉛、炭酸塩態鉛)、pH5 酢酸緩衝液不溶態鉛をそれぞれ測定し、モデル汚染土壌からの形態別の鉛の溶出量を測定した。なお、分画方法については、Tessier らの方法 [8]を参考にし、以下のように行った。なお、いずれも 1 回の試験で土壌の試料量は3~5 g-dry soil 以上になるようにし、各土壌試料について2回ずつ測定した。

(1) 土壌を一定量はかり取り、乾燥重量 1 g あたり 15mL のイオン交換水を加えて2時間振とう溶出させ、3000rpm で10分間遠心分離した後、孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルター (25mm ϕ) でろ過し、濾

土壌の種類	単位	黒ぼく土	関東ローム
pH	-	4.6	6.4
有機炭素	%, dry	9.8	1.2
50%粒径 D_{50}	μ m	16	11
比表面積	m^2/g -dry	280	380
カチオン交換容量	meq/g-dry	300	200
真密度	g/cm^3	2.59	2.9

液を試料とし分画Ⅰとした。

(2) (1)の残渣に土壤乾燥重量 1 g あたり 1mol/L 塩化マグネシウム $MgCl_2$ (pH7.0) 8mL を加えて 1 時間振とう溶出させ、同様に遠心分離とろ過により液相を分取し分画Ⅱとした。(分画Ⅰと分画Ⅱの合計がイオン交換により吸着・脱着している分の全量)

(3) (2)の残渣に、土壤乾燥重量 1 g あたり 1 mol/L 酢酸ナトリウム (酢酸で pH5.0 に調整した緩衝液) 8mL を加えて 5 時間振とう溶出させ、同様に遠心分離とろ過により液相を分取し、分画Ⅲとした。(おもに炭酸塩態鉛)

(4) 鉛の添加量から分画ⅠからⅢまでに溶出した鉛の量の合計を差し引いたものを分画Ⅳとした。(pH5 酢酸緩衝液不溶態鉛)

2.4 鉛の測定

得られた検液中の鉛を誘導結合プラズマ質量分析装置 ICP-MS (Perkin Elmer社製 ELAN DRC-e ICP)を用いて測定し、定量した。

3. 結果と考察

3.1 供試土壌の特性

供試土壌の特性を、表 1 に示した。黒ぼく土は、有機炭素が 9.8%と、関東ロームの 1.2%に対して、8 倍ほど有機炭素が多かった。また、鉛がイオン交換によって土壤に吸着しうる量に関連するカチオン交換容量は、黒ぼく土で 300meq/g-dry、関東ロームで 200meq/g-dry であった。また、土壤 pH は、黒ぼく土で 4.6、関東ロームで 6.4 であった。

3.2 鉛の形態の汚染後の期間による違い

鉛モデル汚染土壌の汚染量、逐次抽出試験によって得られた各分画の量および添加量に対する割合を表 2 に示した。いずれも、2 回ずつ試験した時の平均値で表した。さらに、図 1 に汚染後 1 か月と 10 か月の黒ぼく土および関東ローム中の鉛の存在形態の割合をそれぞれ示した。

水によって溶出する分画Ⅰは、固液比や溶出時間が溶出試験と少し異なったが、イオン交換によって土壤に吸着している成分の一部が溶出すると考えられる。塩化マグネシウムによって溶出する分画

表2 鉛モデル汚染土壌の汚染量、逐次抽出試験によって得られた各分画の量および添加量に対する割合

土壌の種類		汚染後の期間	汚染量	分画Ⅰ (水可溶態)	分画Ⅱ (イオン交換態)	分画Ⅲ (炭酸塩態など)	分画Ⅳ (pH5酢酸緩衝液不溶態鉛)
黒ぼく土①	溶出量	1か月	3200	19	26	800	2400
	(mg/kg-dry土壌)	10か月	3100	9.8	560	610	1900
	溶出率	1か月	100%	0.59%	0.81%	25%	75%
		10か月	100%	0.32%	18%	20%	61%
関東ローム①	溶出量	1か月	2200	0.32	130	880	1200
	(mg/kg-dry土壌)	10か月	1300	0.64	110	510	720
	溶出率	1か月	100%	0.015%	5.9%	40%	55%
		10か月	100%	0.049%	8.5%	39%	55%

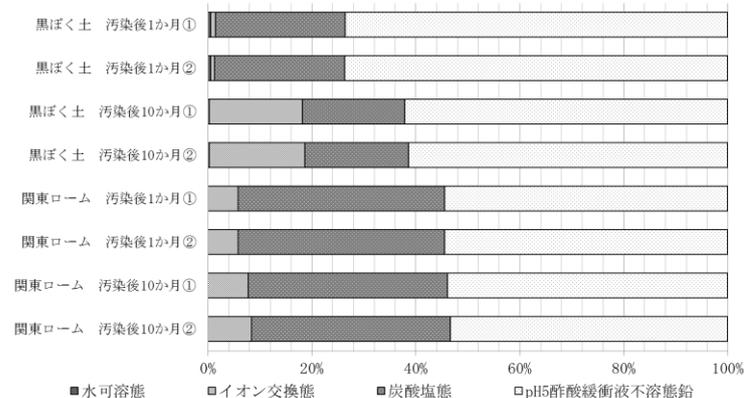


図1 土壌中における鉛の存在形態の割合

Ⅱは、イオン交換によって土壤に吸着している成分であり、硫酸鉛などが考えられる。分画Ⅰと分画Ⅱで得られたものの合計がイオン交換によって土壤に吸着している成分であると考えられる。分画Ⅲには、炭酸塩に含まれる鉛である炭酸鉛がおもに含まれていると考えられるものの、また、分画Ⅳは、酸化鉛や有機物と結合した鉛、硫化鉛などが存在すればこの分画に含まれると考えられる [9]。

汚染後1か月経過したものと10か月経過したものを比較すると、関東ロームよりも、黒ぼく土の方が形態変化の割合が大きいという結果が得られたが、本試験では土壤の種類が2種類に限られていたことから、詳細については今後検討していく必要があると考えられた。

3.3 溶出試験結果への影響

モデル汚染土壤の調製時は、鉛イオンの形態の鉛を添加したが、表2からわかるように、汚染後1か月が経過すると、鉛の水可溶態は黒ぼく土で0.59%、関東ロームで0.015%、イオン交換態鉛は黒ぼく土で0.81%、関東ロームで5.9%と、添加した鉛の90%以上が水に溶解しにくい形態に変化していることがわかった。小林らは、汚染後7日と30日の土壤について、含有量と溶出濃度を調べた結果、汚染後30日の土壤は、汚染後7日のそれと比較して、鉛が溶出しにくいことを報告している [4]。本研究の結果より、溶出試験において、長期間保管した鉛汚染土壤の溶出量が低下する原因の一つとして、保管中に鉛の形態がイオン交換態以外の形態すなわち炭酸塩態やpH5酢酸緩衝液に不溶な形態に変化していることが考えられた。また、本研究の結果より、さらに保管期間を長くし、10か月とした場合には、黒ぼく土ではさらに水可溶態の割合が減少したが、関東ロームではそのような傾向は見られなかったことから、土壤の種類によっては、汚染期間が長期になると溶出しにくい形態に変化することが考えられた。

3.4 土壤による鉛の形態の違い

汚染後1か月と10か月が経過した黒ぼく土と関東ロームの水可溶態の割合を比較すると、黒ぼく土の方が大きかった。これまで、土壤溶液中の鉛が平衡状態にあるとき、鉛の土壤への吸着量は、溶液のpHによって変化すること [6]や、溶出試験の条件で土壤に水を添加して振とうした場合、溶液のpHは土壤pHとほぼ一致することが報告されている [10]。これらのことより、黒ぼく土の水溶出割合が関東ロームのそれと比較して大きかったことは、実験の際にpH5.8~6.2のイオン交換水を添加しても、土壤pHの影響により振とう中に溶出液のpHが変化したことも一因であると考えられ、これまで報告されてきたことと一致する結果であったといえる。

炭酸塩態の割合は、汚染後1か月が経過した黒ぼく土で25%、関東ロームで40%であった。炭酸は酸性水溶液中ではほとんど解離しないのに対し、pHが上昇して中性に近づくと水溶液中で解離して炭酸水素イオンを生じることが知られている。本研究に用いた黒ぼく土の土壤pHは4.6、関東ロームのそれは6.4であったことから、黒ぼく土よりも関東ロームの方が、より多くの炭酸水素イオンが供給され、炭酸塩態に変化したものと考えられた。

一方、pH5酢酸緩衝液に不溶な形態の鉛の割合は、黒ぼく土の方が関東ロームより多かった。黒ぼく土は、関東ロームと比較して有機物の割合が多いことから、鉛の一部は有機物に吸着しているものと考えられた。

以上より、土壌中における鉛の汚染形態は、汚染されてから比較的短期間の中に炭酸塩態や pH5 酢酸緩衝液に不溶な形態に変化すると考えられた。また、長期間保管した場合には、土壌の種類によってはさらに形態が変化していく可能性も考えられた。このため、溶出試験の精度管理のためには、土壌 pH や汚染後の期間などの基礎的なデータを取得しておくことが望ましいと考えられた。

まとめ

本研究では2種類のモデル汚染土壌について形態別分析を行い、汚染後、長期間保管することによって鉛の形態がどのように変化するかを調べ、以下の結論を得た。

1) 汚染時には、鉛イオンの形態で土壌に添加された鉛は、汚染後、より溶出しにくい炭酸塩態や pH5 酢酸緩衝液で溶出しにくい形態に変化することを認めた。

2) 本研究では、汚染後1か月の土壌と10か月の土壌では、土壌の種類によっては、保管中に土壌中の鉛の形態が変化する可能性があると考えられた。長期保管後の溶出試験の結果が変動する原因の一つとして、鉛の形態変化であることが確認できた。このため、土壌を採取して溶出試験を行う場合、保管条件に注意する必要があることがわかった。また、同時に土壌 pH や汚染後の期間などの基礎的なデータを記録しておくことが溶出試験の精度管理のために大切であると考えられた。

引用文献

- [1] 環境省, 土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件『環境省告示第18号』, 2003.
- [2] 環境省, 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件『環境省告示第19号』, 2003.
- [3] 肴倉宏文, 藤川拓朗, 田坂行雄, 清田正人, 稲垣由紀子, 藤原照幸, 菅茜檬, “溶出試験法の現状と課題 (1) 鉛汚染土の一斉比較試験を通じた試料調製法の課題抽出,” 地盤工学会誌, 8, pp. 18-21, 2011.
- [4] 小林剛, 劉予宇, 高橋ゆかり, 佐藤全倫, 浦野真弥, 浦野紘平, “鉛等の土壌への吸着・脱離機構の解析,” 第17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(CD-ROM), 2011.
- [5] Urano, K., Chanyasak, V., Fujii, N., “Adsorption isotherm equation of single heavy metal ion in acidic solution on chelating resin,” Journal of Colloid and Interface Science, 82(1), 251-253, 1981.
- [6] Y. Liu, T. Kobayashi, T. Kameya, Y. Takahashi, Y. Ohashi, “Simulation of adsorption equilibrium of heavy metal cations on soils in circumneutral aqueous solutions: influences of solution pH and dissolved humus substances,” Advanced Material Research, 287-290, 2822-2825, 2011.
- [7] Y. Liu, T. Kobayashi, Y. Takahashi, T. Kameya, “A simple simulation of adsorption equilibrium of

- Pb(II) on Andosols in the presence of dissolved humic substances monitoring soil contamination,”
Journal of Environmental Science and Health, Part A, 48, 1694-1699, 2013.
- [8] A. Tessier, P. Campbell , M. Bisson, “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,” Analytical Chemistry, 51(7), pp. 844-851, 1979.
- [9] M. a. W. Yong, 地盤と地下水汚染の原理, 東海大学出版会, 1995.
- [10] 高橋ゆかり, 小林剛, 亀屋隆志 , 上田裕之, “汚染土壌の有害無機汚染物質溶出試験結果の変動要因となりうる土壌 pH 影響の解析,” 環境情報科学研究論文集, 第 26 巻, pp. 49-54, 2012.