

博士論文

大気から沈着した重金属等による
土壌汚染可能性の評価手法

A Method for Evaluating the Possibility of Surface Soil
Contamination with Atmospheric Heavy Metal Deposition

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

グエンティールンビン

NGUYEN THI LAN BINH

2018/03

目次

要旨	1
第一章	4
1. はじめに	5
2. 重金属等による土壌汚染の実態	6
2.1 年度別での全超過事例件数	6
2.2 重金属等（第二種）内での物質別の超過事例件数	7
2.3 土壌汚染調査の状況と課題	8
2.4 土壌汚染対策法に基づく環境基準	9
2.4.1 土壌環境基準	9
2.4.2 土壌溶出量基準値	11
2.4.3 土壌含有量基準値	11
3. 土壌汚染原因の収集・解析	12
3.1 土壌汚染原因の収集	12
3.2 土壌汚染原因の抽出・整理	14
4. 土壌汚染の未然防止必要性	15
5. 土壌汚染未然防止ための課題としてのまとめ	16
6. 本研究の目的・構成	19
第1章の参考文献	20
第2章	22
1. はじめに	23
2. 研究方法	25
2.1 土壌サンプリング方法	25
2.1.1 土壌サンプリング日程	25
2.1.2 土壌サンプリング方法	25
2.2 使用装置	28
2.3 実験方法	28
2.3.1 土壌含水率、pHの測定方法	28
2.3.2 土壌中の鉛の含有量・溶出量の測定方法	29
2.4 ADMERを用いた鉛の大気からの沈着量の推算方法	30
3. 結果・考察	33
3.1 特定事業所における大気からの鉛の沈着による土壌汚染の可能性の測定・解析	33
3.1.1 事業所Aの結果・考察	33
3.1.2 事業所Bの結果・考察	37
3.1.3 鉛の推算沈着量と土壌中実測結果との関係への影響要因の検討	40

3.1.4	事業所 A 及び B における土壌中含有量と溶出量との関係の解析	44
3.2	道路近傍の鉛・六価クロムの沈着による土壌汚染の調査・測定結果	48
3.2.1	土壌中の鉛、六価クロムの含有量の測定結果	48
3.2.2	路面標示塗料磨耗粉じんからの鉛・六価クロムの沈着による土壌汚染の可能性の検討	50
4.	本章のまとめ	52
	第 2 章の参考文献	53
第 3 章		56
1.	はじめに	57
2.	研究方法	58
2.1	沈着後の鉛の土壌中挙動予測式の考え方・提案	58
2.2	鉛の高塩濃度土壌中での吸着平衡の測定方法	62
2.2.1	使用試薬	62
2.2.2	土壌試料と選定根拠	62
2.2.3	有害物質の高塩濃度土壌中での吸着平衡の実験方法	63
2.3	多成分系イオン交換等温式を用いた解析方法	64
2.4	沈着後の鉛の土壌中浸透挙動予測式のパラメータの設定	65
3.	結果・考察	67
3.1	鉛の吸着等温線のパラメータのフィッティング結果	67
3.2	鉛の表層土壌への留まりやすさへの土壌環境条件の影響の解析	71
3.3	土壌への留まりやすさの計算結果と実測の結果の関係の考察	76
3.4	大気から土壌への沈着速度による土壌固相濃度の違いの考察	79
4.	本章まとめ	80
	第 3 章の参考文献	81
第 4 章		84
1.	はじめに	85
2.	沈着による土壌汚染が生じない鉛の大気排出量の検討方法	87
2.1	ADMER による鉛の沈着量が最大となるメッシュの把握	87
2.2	最大沈着メッシュでの鉛の大気排出量毎の年間沈着量の推算・図示	88
2.3	土壌含有量基準値を超過する年間沈着量の算出	89
2.4	「含有量基準超過年間沈着量」に影響する要因の検討と変動幅の確認	90
2.5	設定期間での「沈着による土壌汚染」が生じない大気排出量の検討	91
3.	重金属等の沈着による土壌汚染可能性の評価手法	92
3.1	評価対象サイトでの沈着による汚染可能性のスクリーニング手法の検討	93
3.1.1	物質が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の補正の検討	94
3.1.2	事業所が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の補正の検討	97

3.2	土壤汚染の調査の流れ	101
3.3	物質の沈着による土壤汚染の可能性についての判定	102
3.4	土壤汚染の対策	102
4.	事業所が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の検討結果	103
5.	物質が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の検討結果	105
6.	重金属等の大気へのPRTR届出排出量などのデータ	109
7.	本章のまとめ	111
	第4章の参考文献	112
	第5章	113
1.	本論文の総括	114
2.	今後の課題と展望、提言	116
	謝辞	117

要旨

環境省の土壌汚染調査結果によれば、人間活動による土壌汚染の原因として、「①事業所による汚染原因物質の漏えい」、「②廃棄物の処理・不法投棄」、「③排ガス、排気中の汚染原因物質の降下、沈着等」、「④原因不明」などが挙げられるが、土壌汚染の65%は原因不明である。さらに、基準不適合事例の71%が重金属等による汚染であり、鉛が最も件数が多い。一般に土壌を汚染する鉛等の重金属は、水に溶けにくく、土壌に吸着されやすいため、表層土壌に留まり深部まで拡散しないことが多い。そのため、鉛は表層土壌汚染をする可能性が高いと考えられる。そして、土壌汚染は水や大気と異なり、人が直接摂取することは少ないため、被害が見えにくく気が付かないうちに深刻化することも多い。また、一度汚染された土壌は自然には浄化されにくい。汚染を放置して、広がると、対策にはより大きな費用や労力を費やすことになるため、汚染原因を詳細的に解析し、土壌汚染未然防止ための対策が重要である。したがって、原因不明となり得る汚染原因に注目することが重要であり、上記の①や②の土壌汚染原因では、多くが過去に生じたものと考えられ、現在は同様の汚染の再発を防ぐため、治体や事業者などが様々な対策を実施する管理も厳しく、事業者も十分注意を払うようになっているため、新たな土壌汚染は毎年減っていると考えられる。また、③大気に排出された物質の沈着のようは気づきにくい経路で、現在ほとんど配慮されておらず、土壌汚染した可能性が考えられる。また、日本では、一般廃棄物焼却施設周辺の土壌から、高濃度のダイオキシン類が検出される事例が判明した。この汚染経路として、大気からの沈着が想定された。同様に、重金属等についても、排出源から大気に排出されて沈着することによる土壌汚染が生じる可能性も考えられるが、現在はあまり重視されていない。

そのため、以上のことより、原因不明の土壌汚染の中で未対策のため現在も汚染が進行している可能性がある汚染原因の1つとして、③の大気に排出された有害物質の沈着が考えられる。また、土壌には様々な種類があり、共存物質も多く存在するため、同じ重金属類であっても、土壌汚染も様々な形態で存在する。土壌中の環境条件（土壌の種類、土壌 pH、共存物質等）の違いによっても、重金属等の土壌中での存在形態および移動の挙動が異なると報告されているが、大気からの沈着した重金属等について以上の土壌環境を考慮し、土壌中での重金属等の汚染挙動を明らかにした研究が乏しいという課題もある。

本研究では、排出源近傍の重金属等による土壌汚染の状況の調査して、土壌への年間沈着量を推算する。そして、その2つの調査実測と推算結果との比較・解析をして、大気に排出された重金属等の沈着による土壌汚染の可能性を評価・解析することとした。また、沈着後、土壌の様々な環境条件等による重金属等の土壌浸透深さを推定して、土壌表層への留まりやすさを評価することとした。そして、以上の結果より、大気への排出量の多い事業所における、土壌汚染物質の種類毎に大気排出量基準を提案・検討して、

重金属の沈着による土壌汚染の可能性を評価するための考え方を整理して、評価手法を提案することとした。

本研究では、以下に示すように5章で構成されている。

第1章において、研究の必要性に関わる背景や研究目的、本論文の校正についてまとめた。これまで日本環境省が「土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査」行ってきたが、土壌汚染原因の不明なものが多いため、本章では、土壌汚染事例を収集し、詳細的な汚染原因を抽出すること共に、今後土壌汚染未然防止のため、現在の土壌汚染原因中で“原因不明”となりやすいものを解析した。最後は本研究の目的と構成を記した。

第2章では、現在、大気に排出された重金属等の沈着による土壌汚染の可能性の評価はまだ足りていない。一方、大気からの沈着による土壌汚染を予測計算するための専用ソフトウェアはない。ただし、曝露・リスク評価大気拡散 ADMER モデルでは、大気濃度の予測のために、大気からの沈着量の分布を推算できるが、このモデルを用いて、土壌汚染の可能性を評価するという研究はない。そのため、ADMER モデルを用いて、大気に排出された重金属等の沈着による土壌汚染の可能性の評価を行った。まず、大気に本章での対象物とした鉛を排出する事業所周辺の鉛土壌汚染の状況を実測し、また ADMER モデルを用いて、大気に排出された鉛の土壌への年間沈着量分布を推算した。そして、鉛汚染状況と沈着量の推算結果とを比較して、分布が一致するかを確認し、大気からの沈着による土壌汚染の可能性を評価した。ADMER モデルでの推算年間沈着量が多い地点では、実測の鉛含有量が高く、排出源から離れるほど、沈着量も土壌中含有量も小さくなる傾向が見られた。推算年間沈着量と土壌中含有量の実測値の分布は良く一致し、事業所からも離れており漏洩等による土壌汚染原因の可能性が低い地点でも基準を超過しており、大気に排出された鉛の沈着が含有量基準超過の原因となることが示唆された。また、ADMER モデルを用いて、土壌への沈着量を推算する際のパラメータでは、結果に大きく影響すると考えられる要因として、鉛粒子の粒径や年間の気象変動による土壌への沈着量の違いを解析することや、土壌中の実測の結果に影響すると考えられる要因としての土壌種類、土壌 pH による違いを解析した。

第3章では、沈着後の重金属等の土壌への吸着性は、土壌種類（黒ぼく土、関東ローム、砂質土）や土壌 pH によって異なり、土壌中の鉛の含有量と溶出量との関係が変化することが報告されている。さらに、沿岸部の土壌のように、高塩濃度の土壌でも重金属等による土壌汚染事例があつて、塩濃度も吸着に影響を及ぼすことが想定される。そのため、第2章で確認した大気からの沈着後の鉛を例として、土壌の様々な環境条件等（土壌種類、土壌 pH、土壌 EC）により、鉛が、何年間で、どのくらいの深さに到達するか計算して、表層土壌への留まりやすさを評価した。本章では、土壌の種類や pH、EC が変化した時の鉛の表層土壌への留まりやすさを算出したが、鉛の表層土壌への留まりやすさは、土壌の種類や土壌 pH に比較すると EC 変化の影響は小さかった。特に、

本研究の計算条件では、 $\text{pH}=7\sim 9$ ではいずれの土壌でも、沈着した鉛は土壌への吸着性が高く表層に留まりやすい。50年経っても、表層土壌1cmのみに留まることが確認できた。また、 $\text{pH}=5$ においても、沈着が続いている間は、表層1cmの濃度が最も高く、その浸透も砂質土で7cmまでしか地下浸透しないことが分かった。

第4章では、2章と3章の結果より、事業所は鉛の大気への排出基準を遵守して操業しても、大気に排出された鉛粒子は土壌表層に沈着し、鉛は土壌への吸着性が高く、地下浸透しにくい性質であるため、長年の沈着により表層土壌に蓄積され、その汚染された表層土壌による事業所周辺での健康リスク（表層土壌の汚染による吸入や摂食による経口摂取）が高くなることが懸念される。そのため、第2章・3章での事業所Aの調査結果等を参考にして、「大気からの粒子の沈着による土壌汚染」が生じない鉛の大気排出量を検討・提案した。基準サイト（基準地域）とした事業所Aでは、鉛の沈着による土壌汚染を生じさせない大気排出量基準は250 kg/year以下であると求められた。同じ環境条件で同程度の鉛を排出する事業所では、現在の汚濃度レベルは小さくても、これ以上排出すると、数10年後には沈着による土壌汚染が生じる可能性がある。また、多様な事業所や物質の沈着による土壌汚染をスクリーニングするため、物質が異なる場合には、物質毎の毒性の違い（基準値等）や地下浸透深さの違いを考慮して補正し、事業所が異なる場合には、立地する地域の気象（平均風速）の違いや、事業所の煙突高さの違い、粒径の違いを考慮して補正することにより、大気排出量スクリーニング基準を設定することができた。

第5章では、得られた新たな知見を総括し、当該分野における今後の研究課題を展望した。有害物質を取扱う事業所が、土壌汚染未然防止ために、「大気からの重金属等の沈着を考慮した大気排出管理手法」を行い、各事業所では、周辺の土壌汚染状況を把握することで、大気排出を管理することは環境保護への取り組みだけでなく、事業所近傍に住んでいる人々を安心させることができ、都市の持続性を確保されると考えられた。

最後に、今後大気から沈着した重金属等による土壌汚染の未然防止のため、以下のよう
に提言する。

- ① 重金属等による土壌汚染原因の詳細的な解析
- ② 「大気からの重金属等の沈着を考慮した土壌汚染未然防止ための大気排出管理手法」の日本国内外での応用

第一章
緒論

1. はじめに

現在、日本では、過去の工業化に伴う土壤汚染事例が多く発見されている。日本の環境省が公表した「土壤汚染事例及び対応状況に関する調査結果」¹⁾によると、土壤汚染の原因には様々なものがあるが、原因が不明なものが 1105 件で、65%占めている。その中で、基準不適合事例の 71%が重金属等による汚染であり、鉛の件数が最も多い。そして、重金属等による土壤・地下水汚染が顕在化しており、飛散による吸入や飲料水の経口摂取による人体への悪影響が懸念されている。土壤汚染対策法の第二条第一項によると、「土壤に含まれることにより人の健康に関わる被害を生じる恐れのある物質」を特定有害物質として、土壤汚染対策法尾施行令で規定している。具体的には、第一種特定有害物質としてトリクロロエチレン等の 11 物質の揮発性有機化合物類 (VOCs)、第二種特定有害物質として鉛およびその化合物等の 10 種類の重金属等の無機物質類、PCB 等の 5 種類の農薬類が規定されている。一方、重金属等が使用されている事業所は全国で 44 万ヶ所もあり、工場跡地も 5 万ヶ所存在する²⁾。このような場所では、土壤汚染が生じている可能性があるため、土壤汚染調査を行う必要があり、汚染地の調査および対策にあたっては、迅速・効率的・経済的に行うことが大きな課題となる。このようなことから、重金属等による土壤汚染の現状について正しく把握することは重要である。一度土壤汚染が広がると、莫大な対策費用や労力を費やすことになり、未然防止が重要な対策になっていることから、本研究においては、土壤汚染の未然防止のための詳細な汚染原因を調査・解析する。特に、“原因不明”となりやすい物質や汚染原因に注目することは有用であると考えられる。

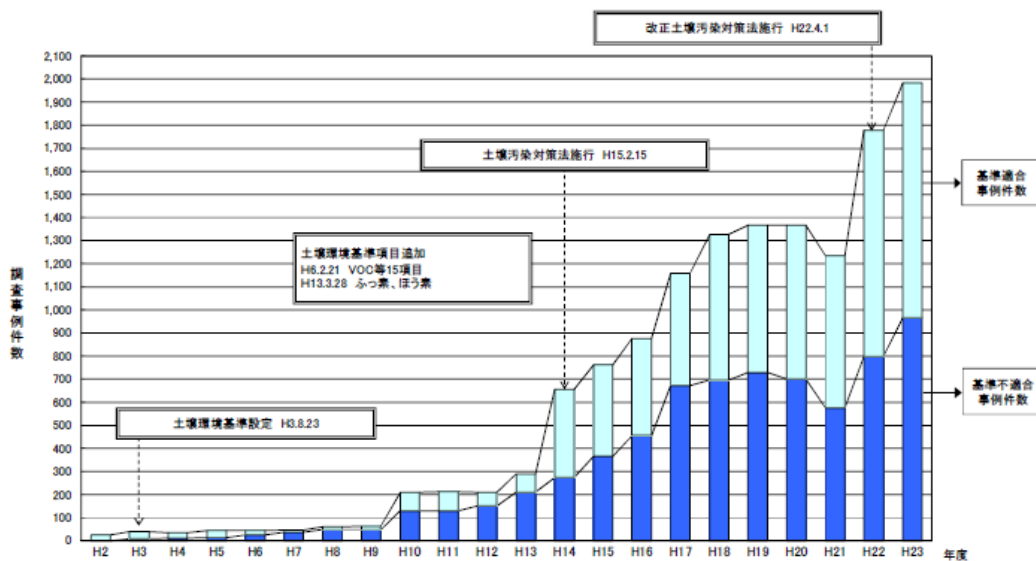
日本では、平成 10 年 4 月に一般廃棄物焼却施設周辺の土壤から、高濃度のダイオキシン類が検出される事例が判明した³⁾。この汚染経路として、大気からの沈着が想定された⁴⁾。同様に、重金属についても、排出源から大気に排出されて沈着することによる土壤汚染が生じる可能性も考えられるが、現在はあまり重視されていない。そのため、原因不明の中でほとんど考慮されておらず、現在も汚染が進行している可能性がある汚染原因の 1 つとして、大気に排出された有害物質の沈着が考えられる。また、土壤には様々な種類があり、共存物質も多く存在するため、同じ重金属類であっても、土壤汚染も様々な形態で存在する⁵⁾⁶⁾。土壤中の環境条件 (塩濃度、土壤の種類、土壤 pH、共存物質等) の違いによっても、重金属等の土壤中での存在形態および移動の挙動が異なると報告されているが、沈着後の重金属等について以上の土壤環境を考慮し、土壤中での重金属等の汚染挙動を明らかにした研究が乏しいという課題もある。

以上の事より、土壤汚染の未然防止のためには、“原因不明”となりやすく、現在も未対策の汚染経路である「大気からの沈着による土壤汚染」について、その実態を明らかにすると共に管理の手法を構築することは有用である。そのため、本論文では、沈着による土壤汚染の実態を明らかにすると共に、その管理手法について検討する。本章では、研究の必要性に関わる背景や研究目的、本論文の校正についてまとめる。

2. 重金属等による土壤汚染の実態

2.1 年度別での全超過事例件数

環境省が公示している、土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例に関する調査結果¹⁾により、年度別での全超過事例と重金属等（第二種）の超過事例件数を図 1-1 に示した。



年度 件数	S49 以前	S50	S51	S52	S53	S54	S55	S56	S57	S58	S59	S60	S61	S62	S63	H1	H2
調査事例	2	7	6	2	10	5	3	10	2	18	10	18	12	14	27	22	26

年度 件数	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21
調査事例	40	35	44	44	47	60	64	209	213	210	289	656	762	877	1,159	1,326	1,367	1,366	1,253
うち法対象	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	90	164	185	265	244	240	299
不適合事例	8	11	13	25	37	50	48	130	130	151	210	274	366	456	673	696	728	700	575
うち法対象	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	21	43	48	77	81	71	94

年度 件数	H22	H23	計
調査事例	1,778	1,961	13,954
うち法対象	519	685	2,691
不適合事例	798	943	7,022
うち法対象	275	468	1,178

注 1) 集計の対象は、昭和 50 年度以降に都道府県、政令市が把握した土壤汚染調査の事例であるが、都道府県・政令市が昭和 50 年度以降に把握した、昭和 49 年度以前に行われた調査件数についても計上している。

注 2) 各年度の集計基準は以下の通り。

「調査事例」は、法に基づく事例は土壤汚染状況調査の結果報告が都道府県知事（政令市長）にあった年度で整理し、法に基づかない事例は調査結果が判明した年度で整理している。

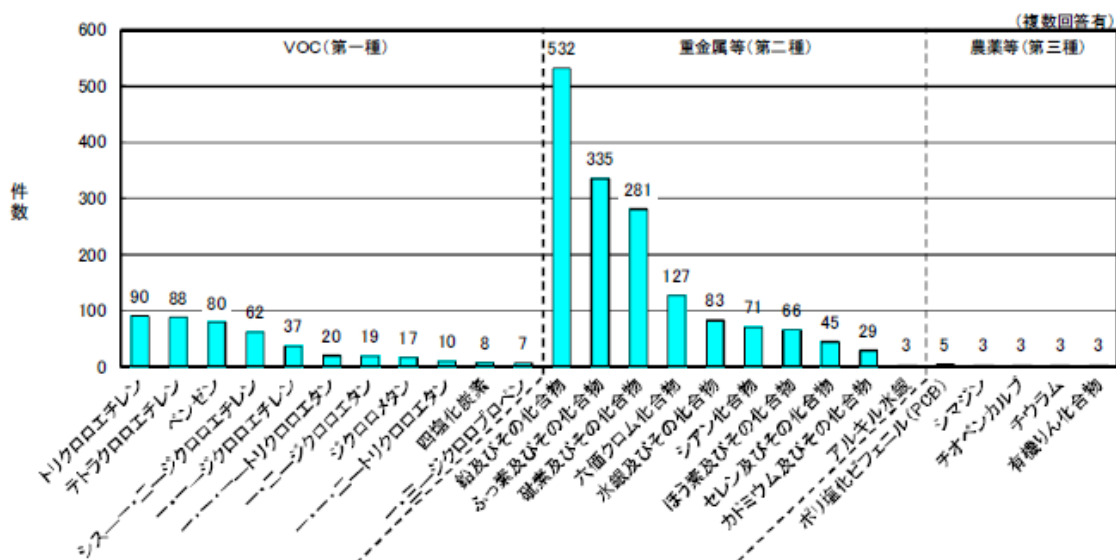
注 3) 法に基づく調査事例は、旧法施行規則附則第 2 条（経過措置）の適用件数を含む。

出典：環境省 「土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例」

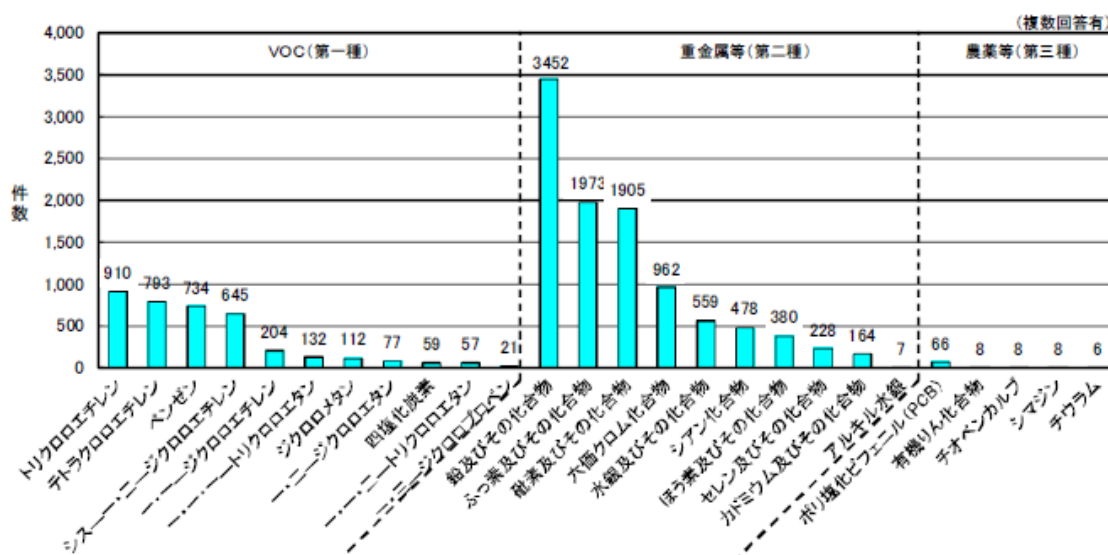
図 1-1 年度別での全超過事例件数

2.2 重金属等（第二種）内での物質別の超過事例件数

環境省が公示している土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例に関する調査結果¹⁾により、重金属等（第二種）内での物質別の超過事例件数を図 1-2 に、平成 3 年からの累計を図 1-3 に示した。



出典：環境省 「土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例」
 図 1-2 特定有害物質別の基準不適合事例数（平成 23 年度）



出典：環境省 「土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例」
 図 1-3 特定有害物質別の基準不適合事例数（累計）

環境省の土壌汚染の調査結果によると、重金属等（第二種）による基準不適合事例数が最も多くなっている。そして、鉛及びその化合物の基準不適合事例が最も多くなっており、次は「フッ素及びその化合物」、「砒素及びその化合物」、「六価クロム化合物」の順に基準不適合が多かった。また、特定有害物質別の件数は表 1-1 の通りである。

表 1-1 特定有害物質別の基準不適合事例数

(件数：複数回答有)

土壌汚染事例	VOC (第一種)										特定有害物質															
	四塩化炭素	一・一・二ジクロロエタン	一・一・二ジクロロエチレン	シス-一・二ジクロロエチレン	一・三ジクロロプロパン	ジクロロメタン	テトラクロロエチレン	一・一・一トリクロロエタン	一・一・二トリクロロエタン	トリクロロエチレン	ペンゼン	カドミウム及びその化合物	六価クロム化合物	シアン化合物	水銀及びその化合物	アルキル水銀	ヒレン及びその化合物	鉛及びその化合物	砒素及びその化合物	フッ素及びその化合物	ほう素及びその化合物	シマジン	チオベンカルブ	チウラム	ポリ塩化ビフェニル(PCB)	有機りん化合物
H23	8	19	31	62	7	17	88	20	10	95	80	29	128	71	83	3	48	532	291	338	71	3	3	3	5	3
累計	(58)	(77)	(204)	(848)	(21)	(112)	(782)	(132)	(57)	(910)	(754)	(144)	(983)	(478)	(569)	(7)	(229)	(3,452)	(1,905)	(1,974)	(385)	(8)	(8)	(8)	(84)	(8)

注1) 1件の事例で複数の物質について不適合であるものがある。
 注2) ()内の数字は、土壌環境基準設定以降、平成23年度末までの累計件数である。

出典：環境省 「土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例」

2.3 土壌汚染調査の状況と課題

土壌汚染の有無の判定、あるいは汚染の発生源を究明し、適切な対策を施すために必要な情報の取得に当たり、土壌汚染の調査には、説得性のある調査結果が求められる。そのため、事業所の敷地内を対象とした土壌汚染調査においては、資料調査、表層土壌の調査による概況調査、ボーリングによる詳細調査が行われる。

資料調査では、対象となる事業所等の現在および過去の土地利用歴、化学物質の保管・使用・廃棄の履歴と現状、漏洩事故歴等を調査し、土壌汚染の発生に関するリスク評価を行う。これは、概況調査や詳細調査のサンプリング地点、深度および測定項目の設定に用いられる。

概況調査は、土壌汚染の有無の評価、土壌汚染の平面的な広がり の把握を目的とし、表層土壌資料の採取および測定が基本であり、これによって汚染源を推定し、詳細調査計画に役立てる。

詳細調査では、概況調査で得た結果を基にボーリング等の深部調査を行い、土壌汚染の有無の確認、浄化対策の必要性の評価、対策範囲の設定を行う。

以上3つの調査結果より、土壌汚染の汚染源と汚染発生機構、地中における汚染物質の移動機構を明らかにする。しかし、実際の調査においては、対象とする土地の土壌の種類や物性、汚染しているおそれのある重金属等の種類や物性を無視した画一的な調査が行われていることが多く、多大な時間と費用が費やされている。また、ボーリングによる直接的な汚染調査から汚染地全体の状況把握をする必要があるが、そのミュレージ

ョンにおいても、土壌や重金属等の種類や物性が考慮されておらず、土壌汚染状況が正しく把握されない場合もある。そのため、各種土壌中における、重金属等の未だ明らかにされていない吸着平衡などの挙動を整理する必要がある。

2.4 土壌汚染対策法に基づく環境基準

2.4.1 土壌環境基準

重金属等による土壌汚染の判定のための基準値は、土壌汚染対策法施行規則（環境省令 29 号）で定められている。これは環境基本法（1993）に基づくもので、前身の公害対策基本法（1967）に基づいて、人の健康保護と生活環境保全のために維持することが望ましい基準（環境基準）として定められ、分析方法は土壌溶出量調査に係る測定法を定める件（環境省告示第 18 号）および土壌含有量調査に係る測定法を定める件（環境省告示第 19 号）で規定されている。重金属等についての土壌環境基準を表 1-2 に示した。

表 1-2 土壤汚染対策法の第二種特定有害物質の基準値

第二種特定有害物質 (重金属等)	土壤環境基準	環境省告示第18号 (溶出量基準)	環境省告示第19号 (含有量基準)
カドミウム及びその化合物	検液 1 Lにつき0.01mg以下であり、かつ、農用地においては、米 1 kgにつき0.4mg以下であること	0.01mg/L 以下	150mg/kg 以下
六価クロム化合物	検液 1 Lにつき0.05mg以下であること	0.05mg/L 以下	250mg/kg 以下
シアン化合物	検液中に検出されないこと	検出されない事	50mg/kg 以下 (遊離シアン)
水銀及びその化合物	検液 1 Lにつき0.0005mg以下であること	0.0005mg/L 以下	15mg/kg 以下
セレン及びその化合物	検液 1 Lにつき0.01mg以下であること	0.01mg/L 以下	150mg/kg 以下
鉛及びその化合物	検液 1 Lにつき0.01mg以下であること	0.01mg/L 以下	150mg/kg 以下
砒素及びその化合物	検液 1 Lにつき0.01mg以下であり、かつ農用地（田に限る）においては、土壤 1 kgにつき15mg未満であること	0.01mg/L 以下	150mg/kg 以下
ふっ素及びその化合物	検液 1 Lにつき0.8mg以下であること	0.8mg/L 以下	4,000mg/kg 以下
ほう素及びその化合物	検液 1 Lにつき 1 mg以下であること	1mg/L 以下	4,000mg/kg 以下

2.4.2 土壌溶出量基準値

土壌溶出量基準⁷⁾は、土壌含有量基準と共に土壌汚染対策法（2002）に基づく指定区域の指定に係る基準であり、この基準を超える特定有害物質が一つでも検出されると、指定区域として指定および公示されている。また、土壌表面に沈着していた有害物質が土壌から溶出すると、土壌中を移動する間隙水を伝って帯水層まで浸透し、飲用水になり得る地下水を汚染する危険性がある。溶出量基準値は、土壌中の有害物質の水への溶け出し、地下に浸透し、そして、70年間1日2Lの地下水の飲用による健康リスクを考慮しており、定められている。また、その基準値の設定方法は次の式(1-1)ようになっている。

$$\text{基準値 mg/L} = \text{TDI mg/kg/day} \div 2 \text{ l/day} \times 50 \text{ kg} \times \text{寄与率} \quad (1-1)$$

ここで、TDI mg/kg/day は耐容1日摂取量であり、最大無毒性量（NOAEL）を求め、これを不確実係数（100～1000）で除すことにより求められる。

土壌溶出量基準値は、土壌に10倍量の純水を加えて十分に振り混ぜた場合に溶出してくる有害物質の量を種類ごとに定めた基準で、土壌環境基準と同じ数値である。分析方法は土壌溶出量調査に係る測定法を定める件（環境省告示第18号）で規定されている。溶出量基準値を表1-2に示した。

2.4.3 土壌含有量基準値

土壌溶出量基準とともに土壌汚染対策法（2002）に基づく指定区域の指定に係る土壌含有量基準⁸⁾であり、この含有量基準を超える特定有害物質がひとつでもあると、指定区域として指定され、公示されている。

土壌含有量基準値は、一生涯（70年）有害物質による汚染土壌の直接摂取（手から口、皮膚からの摂取）による健康リスクを考慮しており、定められている。また、1日当たりの汚染土壌摂取量は、子ども（6歳以下）200 mg、大人100 mgである。この他、諸外国での摂取量（ダイオキシン類の基準値策定時と同様）や、日本において人の排泄物等を分析した結果も考慮している。

分析方法は、土壌含有量調査に係る測定法を定める件（環境省告示第19号）で規定されている。含有量基準を表1-2に示した。

3. 土壌汚染原因の収集・解析

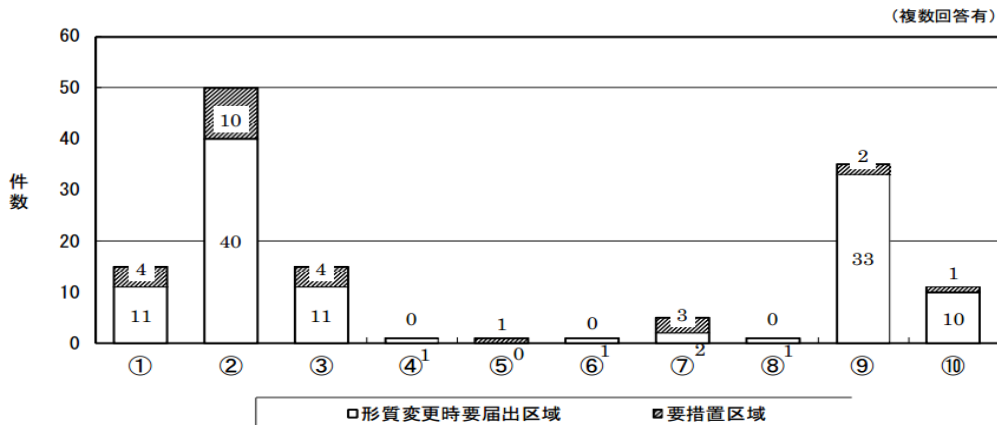
3.1 土壌汚染原因の収集

環境省の土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果より、要措置区域等の汚染原因行為は、図 1-4 の通りであり、汚染原因物質の不適切な取り扱いによる漏洩、「自然由来」、「施設の破損等による汚染原因物質の漏洩事故」及び「汚染原因物質を含む排水の地下浸透」の順に多かった。特に、重金属等による土壌汚染の原因は様々であるが、汚染原因の大部分は原因不明であり、汚染原因が特定できない場合、浄化法の検討が非常に困難となる。そこで、本章では“不明”となりやすい土壌汚染原因を検討するため、土壌汚染事例を収集し、それらの土壌汚染原因を詳細に調査することとした。

(件数：複数回答有)

	要措置区域 件数		形質変更時 要届出区域 件数		指定区域		VOC (第一種) 不適合		重金属等 (第二種) 不適合		農業等 (第三種) 不適合		複合汚染		調査の 省略
	H23	H23	H23	累計	H23	累計	H23	累計	H23	累計	H23	累計	H23	累計	
①施設の破損等による汚染原因物質の漏洩事故	4	11	15	81	1	14	9	63	0	0	5	12	0	0	
②汚染原因物質の不適切な取扱いによる漏洩	10	40	50	187	10	49	31	136	0	0	7	17	2	0	
③汚染原因物質を含む排水の地下浸透	4	11	15	97	2	11	8	80	0	0	5	11	0	0	
④廃棄物処理法施行前の廃棄物の処理	0	1	1	19	0	3	1	14	0	0	0	2	0	0	
⑤廃棄物処理法施行後の廃棄物の処理であって、原因行為が行われた当時の廃棄物処理法の規制に適合していたもの	1	0	1	4	0	0	1	3	0	0	0	1	0	0	
⑥廃棄物処理法施行後の廃棄物の不法投棄（不適正な取扱いを含む）	0	1	1	5	0	1	1	3	0	0	0	1	0	0	
⑦残土の処理	3	2	5	10	0	0	5	11	0	0	0	1	0	0	
⑧排ガス、排気中の汚染原因物質の降下、沈着等	0	1	1	8	0	0	1	7	0	0	0	2	0	0	
⑨自然由来	2	33	35	55	0	0	33	47	0	0	0	0	2	0	
⑩その他	1	10	11	24	0	0	9	22	0	0	1	2	1	0	
⑪不明	57	273	330	718	21	98	255	584	0	0	51	90	3	0	
合計（延べ数）	82	383	465	1208	34	176	354	970	0	0	69	139	8	0	
回答事例数	80	370	450	1057	34	158	344	854	0	0	66	116	6	0	

注1) 累計は、法施行日（平成15年2月15日）以降、平成23年度末までの件数である。
 注2) 形質変更時要届出区域の累計には平成21年度以前の指定区域を含む。



注) ①～⑩は下記の回答番号を示す。
 ① 施設の破損等による汚染原因物質の漏洩事故
 ② 汚染原因物質の不適切な取扱いによる漏洩
 ③ 汚染原因物質を含む排水の地下浸透
 ④ 廃棄物処理法施行前の廃棄物の処理
 ⑤ 廃棄物処理法施行後の廃棄物の処理であって、原因行為が行われた当時の廃棄物処理法の規制に適合していたもの
 ⑥ 廃棄物処理法施行後の廃棄物の不法投棄（不適正な取扱いを含む）
 ⑦ 残土の処理
 ⑧ 排ガス、排気中の汚染原因物質の降下、沈着等
 ⑨ 自然由来
 ⑩ その他

出典：環境省「土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例」

図 1-4 要措置区域等の汚染原因行為

次に、収集した土壌汚染事例から汚染原因等を抽出および整理し、土壌汚染原因リストを作成する。さらに、他の新しい文献を参考にした上で、中分類の土壌汚染原因をまとめ、整理する。土壌汚染事例の収集には、以下のような文献を参考し、土壌汚染の原因を抽出し、整理した。

- ① 環境省の平成 19 年度、平成 18 年度、平成 17 年度の過去 3 ケ年度に土壌汚染対策法による土壌汚染状況調査の実施によって把握された把握事例（法対象事例）や、平成 22 年 9 月 24 日から検討が開始された中央環境審議会水環境部会地下水汚染未然防止小委員会において収集・整理された地下水汚染事例。
- ② 経済産業省関東経済産業局の平成 23 年度の関東経済産業局管内における土壌汚染対策に関する中小企業等産業公害防止対策調査。
- ③ 経済産業省関東経済産業局の平成 23 年度の地下水汚染未然防止のための自主的取組事例集。
- ④ 経済産業省関東経済産業局の平成 22 年度の企業の土壌汚染対策関連の事例集。
- ⑤ 環境省 水・大気環境局 土壌環境課の平成 23 年度の土壌汚染の未然防止等マニュアル。
- ⑥ 国土交通省土地・水資源局の平成 21 年度の土地の有効利用のための土壌汚染情報等に関する検討会中間とりまとめ。
- ⑦ 土地政策課土地企画調整室
- ⑧ 太田 岳洋、自然由来の重金属汚染問題と事例、地盤工学会誌、58-3 (626)、P79-86、2010
- ⑨ 島田允堯、自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素、応用地質技術年報 No.29 2009
- ⑩ 和田 卓也、廃棄物に起因する土壌・地下水汚染の調査、論文 土と基礎 52-9 (560)、2004
- ⑪ 下村雅則ら、地盤中における揮発性有機化合物の浸透およびガス拡散現象、土木学会論文集、No.631、III-48 P25-32、1999
- ⑫ 定本裕明ら、土壌中金属の形態分別法の検討、日本土壌肥料学雑誌、第 65 巻第 6 号、P645-653、1994
- ⑬ HUANG et al, 濃用地における土壌汚染対策の実施に関する事例調査、日本建築学会近畿支部、研究報告集、P249-252、2009
- ⑭ 新家淳治, 片山貴幸*, 巽 正志, 秋永克三、土壌中重金属の自然または人為由来の判別に関する基礎的検討、三重保環研年報 第 14 号 (通巻第 57 号)、61-66 頁 (2012)

3.2 土壤汚染原因の抽出・整理

土壤汚染原因不明を解析するため、上記のような収集した土壤汚染事例より汚染原因を抽出し、環境省の土壤汚染原因の調査報告も参考し、整理することとした。

- ① 施設の破損等による有害物質または有害物質の不適切な取扱いの漏洩
- ② 土壤に汚染される有害物質を含む排水の地下浸透
- ③ 廃棄物の処理に由来と廃棄物の不法投棄：過去に廃棄物が埋め立てられた土地において、土壤汚染が発見されている。
- ④ 残土の処理
 - 汚染土壤が途中でロンダリングされる。

建設汚泥の処理ルートへ回る：汚染土に含まれる有害物を除去できない建設汚泥の中間処理施設（脱水・固化程度の処理を行う施設）へ搬入され、汚染が浄化されないままの状態での再利用や埋立処分へ回る。
 - 残土置き場や残土処分場で発生する。

「汚染土が汚染のない残土として取り扱われるケース」及び「汚染土が途中でロンダリングされるケース」の結果として、受入側の残土置き場や残土処分場で、汚染土の混入が発生する。
 - 土地造成の際に発生する：開発行為に伴う盛土や遊休農地の嵩上げなど、土地造成の際に他所より汚染土が持ち込まれる。
- ⑤ 排ガス、排気中の有害物質の沈着等
 - 道路近傍の土壤汚染：道路近傍の土地では、交通機関からの排気ガスに含まれている有害物質などによる汚染が指摘されており、土壤汚染は身の回りで日常的に広く発生していると考えられる。
 - 工業団地沿道の土壤汚染
- ⑥ 自然原因の土壤汚染
- ⑦ 土壤汚染の原因不明

4. 土壌汚染の未然防止必要性

近年、多種多様な化学物質の使用や環境中への排出により、それらの適正な管理が国際的にも求められるようになってきている。化管法では354物質（改正後は462物質）について、非出量の把握や自主管理が求められているが、現在は土壌汚染の可能性について十分に認識されていないため、土地の所有者の知らないうちに土壌汚染が生じている場合が懸念される。土壌中に化学物質が排出された場合、物質によっては長期的に残留するだけでなく、仮に排出を止めても時間の経過と共に汚染が拡大する可能性がある。汚染が拡大するほど浄化が非常に困難になるため、土壌汚染および汚染サイトの放置は事業者の保有する土地の資産価値の低下にも繋がる大きな問題である。そのため、多様な化学物質のリスク、すなわち毒性と曝露量について容易に入手できる情報を基に、化学物質の使用前や土壌汚染が引き起こされる前、あるいは汚染が深刻化する前、物質管理が求められる前などに、予めその物質が土壌汚染を引き起こす可能性について把握することが重要であると考えられる。つまり、土壌汚染を引き起こす可能性のある化学物質については、汚染の未然防止に努めるだけでなく、万が一事故などによる流出によって土壌汚染が生じた場合には、迅速かつ適切な浄化対策を講じる必要があると言える⁹⁾¹⁰⁾。

土壌汚染対策法では、指定区域の指定基準を検討する際に、食品および水の経口摂取による汚染物質の曝露量を考慮しているが、近年、土壌中から揮散した揮発性の化学物質の吸入曝露や、大気中に飛散した有害金属類による農作物等の汚染など、多様な曝露シナリオが社会的にも強く懸念されるようになり、それらを考慮したリスク評価の必要性が高まっている。

水の経口曝露や大気の吸入曝露と異なり、人が汚染土壌に直接曝露される例は稀であるため、土壌汚染による健康被害は世間から認識されにくく、深刻化する場合も多い。例えば、土壌中に漏洩した1 mlのテトラクロロエチレンを、地下水環境基準の0.01 mg/lまで薄めるには、160 m³の地下水が必要である。

人の健康や環境に有害な化学物質が不適切な管理下で大量に使用された結果、土壌が汚染されるのはきわめて当然のことであり、汚染を放置すれば、物質によっては土壌に深く浸透し、拡散して、数千万円～数億円規模の莫大な浄化費用を要することもある⁹⁾¹⁰⁾。

5. 土壌汚染未然防止のための課題としてのまとめ

先述の 3.土壌汚染調査結果より、土壌汚染の原因には様々なものがあるが、原因が不明なものが半分以上であった。その中で、基準不適合事例の 71%が重金属等による汚染であり、鉛が最も件数が多い。土壌未然防止のため、詳細な汚染原因を調査・解析し、特に“原因不明”となりやすい汚染原因に注目する必要があると考えられる。現在の調査より、様々な参考文献から土壌汚染原因を抽出し、原因の大分類や中分類や小分類などに整理して、土壌汚染原因リストの作成することが重要である。

まとめられた土壌汚染原因行為は以下の通りであり、また、その土壌汚染原因の割合を図 1-5 に示した。

- ① 土壌汚染原因の有害物質の漏洩
- ② 残土の不適切な処理
- ③ 埋設
- ④ 農薬の使用
- ⑤ 廃棄物不適切な取扱い
- ⑥ 大気に排出された物質の沈着
- ⑦ 排水の地下浸透
- ⑧ 自然由来
- ⑨ 原因不明

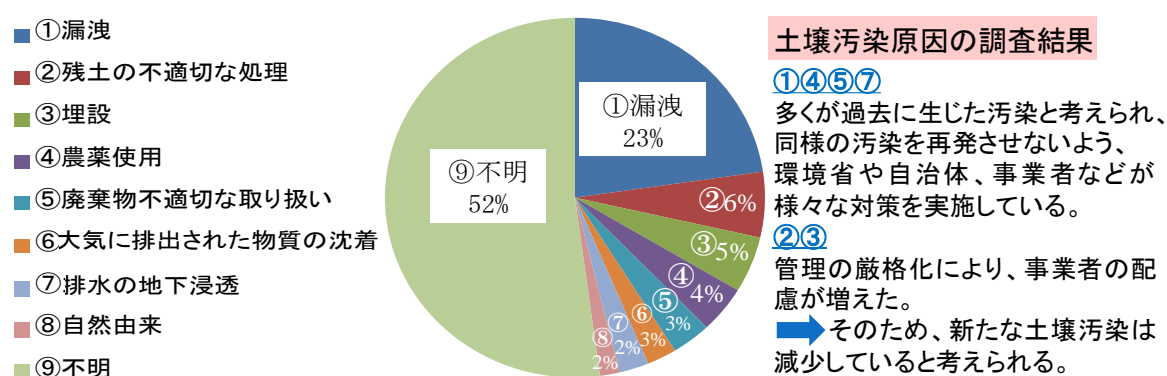


図 1-5 土壌汚染原因の割合

上記の土壌汚染原因の中で、「⑧自然由来」による土壌汚染原因は人為的なものではなく、「①漏洩」、「⑦排水の地下浸透」、「②残土の不適切な処理」による土壌汚染は、多くが過去に生じたものと考えられ、現在は同様の汚染を再発させないよう環境省や自治体や事業者などが様々な対策を実施している。そのため、新たな土壌汚染は毎

年減少していると考えられる。一方、「⑤廃棄物不適切な取扱い」、「③埋設」による土壤汚染についても、管理の厳格化により事業者の配慮が増えた。また、土壤汚染事例の中では重金属等の汚染物質が最も多い。特に、鉛やヒ素、フッ素による土壤汚染が多いが、「⑥大気に排出された物質の沈着」による土壤汚染事例が、今後増加する可能性があると考えられる。以上のことから、土壤汚染未然防止のために注目すべき原因として、「⑥大気に排出された物質の沈着」が重要であると考えられる。

日本では一般廃棄物焼却施設周辺の土壤から高濃度のダイオキシン類が検出される事例が判明し、この汚染経路として、大気からの沈着が想定された³⁾⁴⁾。また、工場等の固定排出源から排出される水銀蒸気の排出量、大気中での拡散、移行および土壤への沈着についてこれまでに報告されてきた¹¹⁻¹³⁾。大気中から地上への沈着は、地上の状態、風向変化等により複雑に影響を受け、実験も困難であるため、データも乏しく解明されていない点が多い。

また、海外ではロシアや東欧諸国およびアジア諸国において、大気汚染及び水質汚濁が進行し、住民の深刻な健康被害の状況が明らかになってきた。これらの国では、深刻な経済状況故に環境への影響は軽視されてきた結果、発電所や精錬所、工場などから大量の硫黄酸化物、窒素酸化物、重金属などの有害物質が、十分な排煙処理もされずに大気中へ排出されている。これらの有害物質は大気の長距離輸送を経て、広範囲にわたり沈着し、土壤や水質、動植物等に様々な悪影響を及ぼすと報告してきた¹⁴⁾。

また、中国で4000万人以上の人口を持つ Pearl River Delta (PRD) は、世界で最も密な都市化地域であり、1970年代後半の経済改革以降、世界の主要な生産拠点になっている。そして、この30年間の急速な工業化と都市化は、水質汚染や大気汚染や土壤汚染など PRD 周辺の環境に悪影響を与えている¹⁵⁾。工業化や都市化が進む一方で、それに伴う重金属による土壤汚染は深刻な問題となっている。その中でも製錬所、廃棄物焼却炉、産業廃水由来の重金属による土壤汚染事例が多く見られる。重金属による土壤汚染は作物の収量や農産物の品質を低下させ、生態系にも悪影響を与える¹⁵⁾¹⁶⁾。

人為的に大気に排出された重金属は数キロ先まで拡散し、湿性沈着または乾性沈着により土壤に沈着し¹⁷⁾、一部の重金属には土壤表面に溜まるだけでなく、数年間で表層土壤から数百 cm 下まで浸透する可能性がある。

さらに、道路近傍の大気に排出された重金属によって土壤が汚染されることがあり、特に、数十年前に Cd, Cu, Ni, Pb, Zn による土壤汚染件数が多かった¹⁸⁻²⁰⁾。交通量が多ければ多いほど、道路近傍の土壤中の重金属濃度が高くなることが分かった²¹⁾²²⁾。近年、都市地域周辺や道路近傍の土壤中には、Pb, Zn の他にクロムの含有量が

多いことが報告されており、表 1-5 に示した通り、地域毎に含有量が異なる²³⁾²⁴⁾。

同様に、重金属についても、排出源から大気に排出されて沈着することによる土壌汚染が生じる可能性も考えられるが、現在はあまり重視されていない。

表 1-5 道路近傍の土壌中の重金属の濃度 ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Area		Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	As	Hg
Urban (highest score area)	Mean	5713	48.1	175.0	77.4	240.3	0.2	38.4	0.1
	Range	nd-3333	nd-100	58-325	8-258	58-658	nd-1.4	nd-267	nd-1.1
	SD	330.9	29.6	61.2	43.6	141.7	0.05	21.7	0.1
	Contamination ratio	9.6	2.7	2.7	3.0	1.9	2.0	4.7	10.0
Industrial	Mean	180.2	43.2	114.8	44.0	144.0	0.2	23.4	0.1
	Range	nd-483	8-83	33-433	8-83	50-333	nd-1.0	nd-125	nd-0.4
	SD	98.5	18.9	65.8	22.1	41.3	0.1	24.1	0.03
	Contamination ratio	3.0	2.4	1.8	1.7	1.4	2.0	2.9	10.0
Peripheral	Mean	105.2	28.1	79.1	31.0	167.7	0.1	12.6	0.02
	Range	nd-250	16-50	58-133	8-83	100-358	nd-0.3	nd-54.0	nd-0.2
	SD	85.5	12.6	33.6	22.6	83.2	0.1	6.7	0.1
	Contamination ratio	1.8	1.6	1.2	1.2	0.9	1.0	1.5	2.0
Control	Mean	59.4	17.7	65.6	26.0	133.3	0.1	8.2	0.01
	Range	nd-141	nd-25	41-108	8-42	100-325	nd-0.3	nd-24.0	nd-0.03
	SD	45.3	8.3	22.9	10.4	72.3	0.1	4.3	0.01

出典 : Achilleas Christoforidis, 151 (2009)

6. 本研究の目的・構成

本研究の目的は、土壤汚染の未然防止のために、“原因不明”となりやすく、現在も未対策の汚染経路である「大気からの沈着による土壤汚染」について、その実態を明らかにすると共に管理の手法を検討・提案する。具体的には以下の通りである。

- ① 大気への PRTR 排出がある届出事業所及びその届出排出量より、大気への重金属等の排出量の多い排出源近傍において、重金属等の大気からの沈着による土壤汚染の実態を調査する。また、ADMER モデルを用いて、大気から土壤への年間沈着量等を推算し、実測値とモデルによる推算結果とを比較・解析し、沈着による土壤汚染の可能性を評価する。(2章)
- ② ①で大気からの沈着による土壤汚染可能性を確認できたサイトでは、土壤の様々な環境条件等より、大気から沈着した汚染物質が、数十年間で土壤表層からどのくらいの深さまでに留まるかを解析し、土壤への留まりやすさを評価する。また、適切な土壤汚染の調査方法についても検討する。(3章)
- ③ 以上の結果より、重金属等の沈着による土壤汚染の可能性の評価方法を整理し、大気中への排出量の多い事業所における、土壤汚染物質の種類毎に大気排出量基準を検討、提案することとした。(4章)

本研究の構成を図 1-6 に示す。

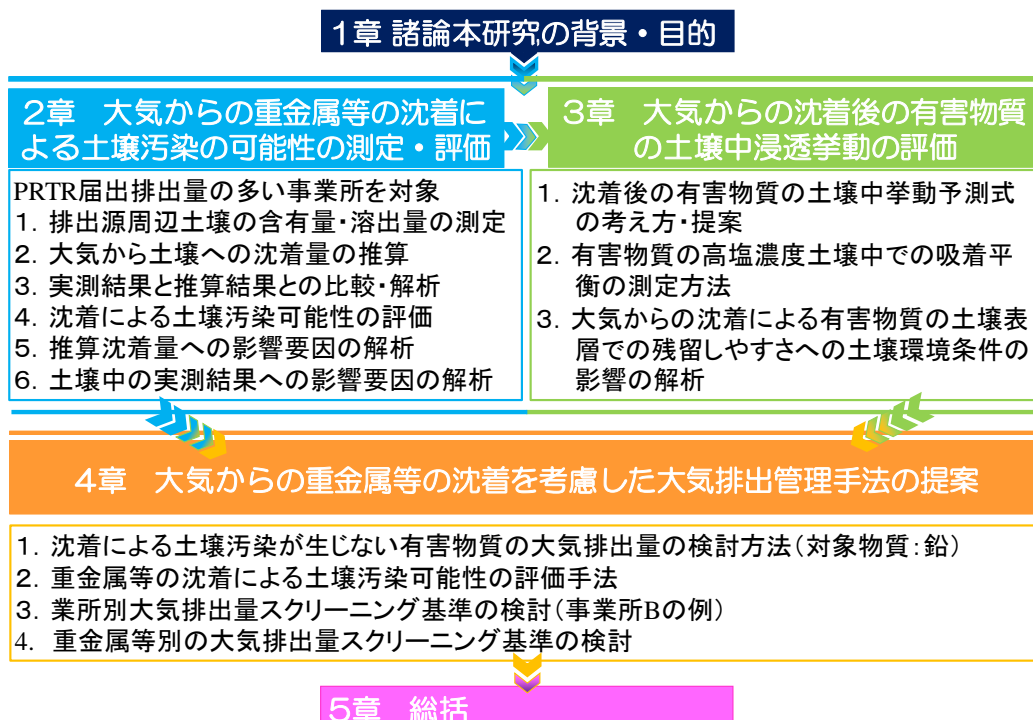


図 1-6 本研究の構成

第1章の参考文献

- 1) 環境省 平成23年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果
- 2) 市街地土壤汚染対策の課題と当面の対応(中間報告)、土壤環境保全対策懇談会、1995
- 3) 森田 昌敏、ダイオキシンの化学と毒性、紙パ技協誌 第45巻 第8号、pp37-51、1991年8月
- 4) 環境省 平成11年7月 土壤中のダイオキシン類に関する検討会
<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/kento/dojo-fr1-1.pdf>
- 5) 久保寺 良光、鉛や砒素等の高塩濃度土壤中での吸着平衡及び土壤中挙動の解析、修士論文、2014
- 6) 大橋優子、重金属類土壤汚染の物質移動影響要因の解析と効率的な汚染調査への応用、博士論文、平成22年
- 7) 環境省、土壤溶出量調査に係る測定方法を定める件、2003
- 8) 環境省、土壤含有量調査に係る測定方法を定める件、2003
- 9) 経済産業省、MSDS、2011
- 10) 小林剛、土壤汚染の現状と今後の課題、環境工学会研究論文集、Vol40 No3、P161-167、2001
- 11) 村林 真行、尾形慎一郎、松野武雄、電気化学、45、(3)、1594(1977)
- 12) M. Murabayashi, S. Ogata, T. Matsuno, Bull. Inst. Environ. Sci.&Technol., Yokohama National University, 3, (1), 53 (1977)
- 13) 村林 真行、勝俣恵美子、尾形慎一郎、松野武雄、横浜国立大学環境科学研究センター紀要、4、(1)、33(1978)
- 14) 玉上 直人、深海 達矢、清水 達雄、檜 治国、太田 幸雄、永淵 修、藤井理行、冬季シベリア地域における重金属枕着量の評価、衛生工学シンポジウム論文集、9: 133-137、2001
- 15) Yuanan Hu, Xueping liu, Jinmei Bai, Kaimin Shih, Eddy Y.Zeng, Hefa Cheng, Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization, Environmental Science and Pollution Research (Environ Sci Pollut Res) 2013, 20, 6150-6159
- 16) A. K. Krishna, P. K. Govil, Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India, Environ Monit Assess (2007) 124:263-275
- 17) A. Soriano, S. Pallarés, F. Pardo, A.B. Vicente, T. Sanfeliu, J. Bech, Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area, Journal of

Geochemical Exploration 113 (2012) 36–4

- 18) Xiangdong Li , Chi-sun Poon, Pui Sum Liu, Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry* 16 (2001) 1361–1368
- 19) Xinwei Lua, Lijun Wang, Kai Lei, Jing Huang, Yuxiang Zhai, Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1058–1062
- 20) Yasir Faiz, M. Tufail, M. Tayyeb Javed, M.M. Chaudhry, Naila-Siddique, Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan, *Microchemical Journal* 92 (2009) 186–192
- 21) J. V. Lagerwerff , A. W. Specht, Contamination of Roadside Soil and Vegetation with Cadmium, Nickel, Lead, and Zinc, *Environmental Science & Technology*, Volume 4, Number 7, July 1970
- 22) Neil I. Ward, Robert R. Brooks, Edward Roberts, Colin R. Boswell, Heavy-Metal Pollution from Automotive Emissions and Its Effect on Roadside Soils and Pasture Species in New Zealand, *Environmental Science & Technology*, Volume 11, Number 9, September 1977
- 23) Achilleas Christoforidis, Nikolaos Stamatis, Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece, *Geoderma* 151 (2009) 257–263
- 24) Trang T.T. Duong, Byeong-Kyu Lee, Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 554–562

第 2 章

大気に排出された鉛等の沈着による土壤汚染の可能性の測定・評価

1. はじめに

沈着による汚染経路に関して、高濃度の重金属による土壤汚染サイトがその重金属を取り扱う事業所の周辺（排出源から 500m）に存在しているという調査報告¹⁾がある。また、大気に排出された重金属の沈着による土壤汚染が疑われる事例が見つまっている²⁻⁹⁾が、現状では沈着による土壤汚染はあまり重視されていない。A. K. Krishna ら¹⁰⁾は、自然由来か人為的な土壤汚染かを評価するため、工場周辺の土壤中の重金属濃度分布を把握した結果、工場周辺では土壤中の重金属濃度が高く、サンプリング地点近傍の工場が汚染の原因であると報告しているが、汚染経路が大気からの沈着か工場からの漏洩かに関しては言及されていない。また A. Soriano ら¹¹⁾は大気汚染が土壤組成に及ぼす影響を評価するため、季節毎に大気からの沈降粒子中の重金属濃度や、排出源近傍の土壤中の重金属濃度を測定した。しかし、この研究の大気からの沈降粒子の捕集場所と土壤のサンプリング場所は異なり、また、事業所の周辺 3 km 以内では調査されていない。このようなことから、大気中に排出された重金属の沈着による土壤汚染の可能性の評価はまだ不十分であると言える。さらに、大気からの沈着による土壤汚染を予測計算するための専用ソフトウェアも、現時点では存在しない。曝露・リスク評価大気拡散 ADMER モデル¹²⁾では、大気濃度の予測のために、大気からの沈着量の分布を推算できるが、このモデルを用いた土壤汚染の可能性の評価に関する研究はない。

一方、道路近傍においては、数十年前に Cd, Cu, Ni, Pb, Zn による土壤汚染件数が多く¹³⁻¹⁵⁾、交通量が多いほど道路近傍の土壤中の重金属濃度が高くなると分かった¹⁶⁾。特に、土壤中の鉛などが高濃度で測定される事例が見つまっているが、鉛は主に燃料由来とされており、燃料については含有量の低減が既に図られている¹⁷⁾。また、鉛と六価クロムは、顔料として黄色の路面標示用塗料に含まれ、摩耗により大気に飛散（排出）されることで、幹線道路周辺では、一般環境と比べて大気中六価クロム濃度は数十倍程度が高く、健康リスクが懸念される濃度となることもあるという結果も得られている¹⁸⁾。事業所から大気に排出された重金属と同様に、道路近傍においても大気から土壤へ沈着するという経路で、六価クロムや鉛による土壤汚染が生じている可能性が考えられる。

本章の目的では、大気からの沈着による土壌汚染の可能性を評価するため、図 2-1 のように大気に鉛を排出する事業所周辺の鉛土壌汚染の状況を実測し、また ADMER モデルを用いて、大気に排出された鉛の土壌への年間沈着量分布を推算する。そして、鉛汚染状況と沈着量の推算結果とを比較して、分布が一致するかを確認し、大気からの沈着による土壌汚染の可能性を評価することとした。また、ADMER モデルを用いて、土壌への沈着量を推算する際のパラメータでは、結果に大きく影響すると考えられる要因として、鉛粒子の粒径や年間の気象変動による土壌への沈着量の違いを解析することや、土壌中の実測の結果に影響すると考えられる要因としての土壌種類、土壌 pH による違いを解析することとした。また、本章では、道路の路面標示塗料からの鉛、六価クロムによる土壌汚染の状況を調査し、各物質の関係を解析することで、路面標示塗料の磨耗粉塵からの鉛、六価クロムの沈着による土壌汚染の可能性も検討することとした。

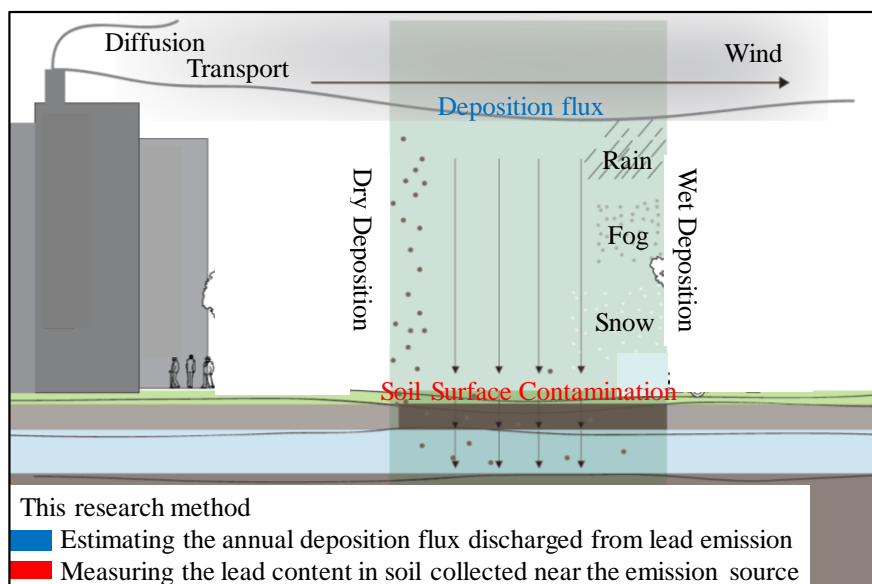


図 2-1 本研究方法のイメージ

2. 研究方法

2.1 土壌サンプリング方法

2.1.1 土壌サンプリング日程

土壌サンプリング日程は以下のようになっている。

- 事業所 A では、一回目は 2012 年 10 月 22 日に 20 地点のサンプリングで、二回目は 2014 年 06 月 05 日に 33 地点のサンプリングを行った。
- 事業所 B では、2016 年 06 月 21 日に 33 地点のサンプリングを行った。
- 道路近傍では、一回目は 2014 年 04 月 28 日に 5 地点のサンプリングで、二回目は 2015 年 10 月 22 日に 20 地点のサンプリングを行った。

2.1.2 土壌サンプリング方法

大気に排出された鉛の沈着によって表層土壌が汚染されることを確認するために、大気に鉛を排出する事業所周辺での表層土壌汚染の調査を行った。調査対象事業所は 2 つの事業所 A 及び事業所 B となっている。

事業所 A は、2001 年から 2014 年までの大気への PRTR 届出排出量データより、大気への鉛の排出量の多い事業所の内、約 500~5500 kg/year の範囲の金属製錬所であった。事業所 A は 50 年以上鉛の製錬を行っており、排出源周辺には住宅、学校、公園なども存在している。土壌試料は、図 2-2 に示した金属製錬事業所 A の周辺地点の表層土壌をサンプリングした。事業所 B は、事業所 A と同じ調査期間における鉛の排出量が、約 35~100 kg/year の範囲のバッテリー製造所であった。事業所 B は 20 年ほどバッテリー製造を行っており、周辺には住宅、学校、公園なども存在している。土壌試料は、図 2-3 に示したバッテリー製造所 B の周辺地点の表層土壌をサンプリングした。また、路面標示塗料の磨耗粉塵の沈着により、表層土壌が汚染されることを確認するため、黄色線がある道路近傍での表層土壌汚染の調査も行った。土壌試料は黄色線から 10 m 以内の表層土壌を採取し、サンプリング地点は表 2-1 の通りである。

土壌の採取方法は、図 2-4 の通りであり、以下の手順を行った。

- 各地点の表層土壌（深さ 0~2 cm のできるだけ表層部分）を採取した。
- 2 mm の篩でふるい、草や根などを除去したものを分析用の土壌試料とした。
- 土壌試料は、ポリエステル製の 50 ml 容器に入れて保管した。

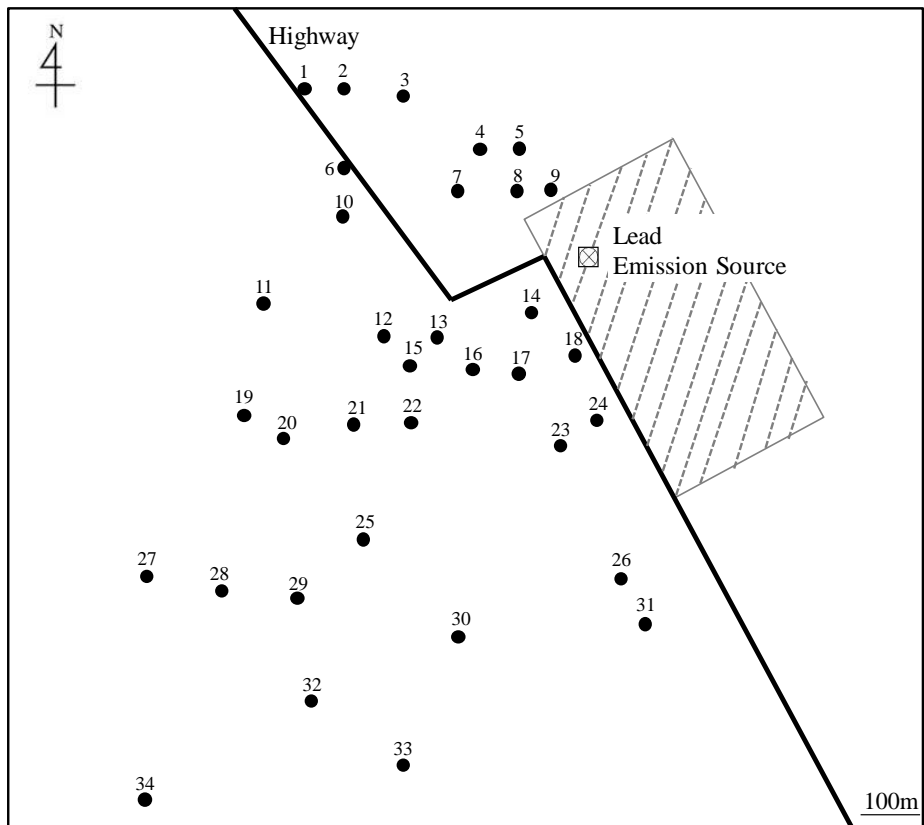


図 2-2 事業所 A 周辺におけるサンプリング地点

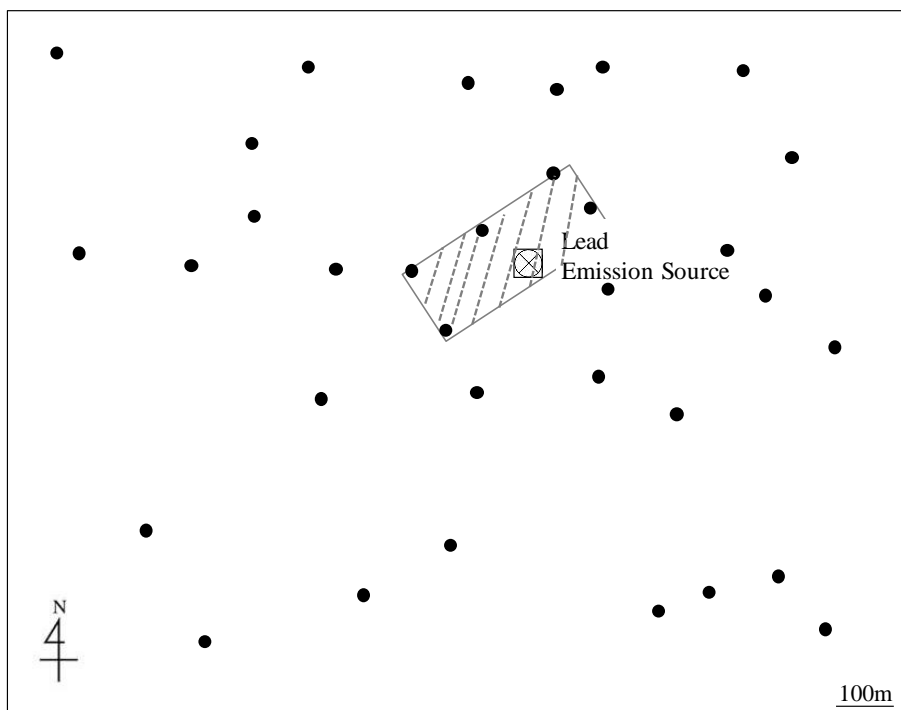


図 2-3 事業所 B 周辺におけるサンプリング地点

表 2.1 道路近傍におけるサンプリング情報

Sample No.	Traffic load	Sampling location	Description of the sampling location	Distance from yellow line (m)	Sampling time
soil samples dust samples					
S-1		extremely heavy	Sengensita intersection	Park, sand	4 7:52
S-2		extremely heavy	Sengensita intersection	Car parking, sand(surface)+andosol(0.5cm~3cm)	5 7:58
S-3		heavy	Sengensita intersection	Roadside soil, andosol	4 8:06
S-4		extremely heavy	Sengensita intersection	Car parking, andosol	10 8:20
S-5	D-9	heavy	Tsurumi dental	Roadside soil, andosol	1.5 8:29
S-6	D-10	extremely heavy	minamizawa	Roadside soil, andosol	1.5 8:35
S-7	D-11	extremely heavy	Okano	Roadside soil, andosol, in front of car parking	1 8:40
S-8		low	Ichino bridge	Roadside soil, sandy soil	1 8:50
S-9		heavy	The front of kitazawa police office	Roadside soil, andosol	1 9:00
S-10		medium	Yokohama kitasaiwai Post office	Roadside soil, andosol	1 9:07
S-11		medium	Kurio Yokohama Mansion		0.5 9:14
S-12		low	Florence Palace Yokohama	Roadside soil, andosol	1 9:46
S-13		low	Yokohama arts college	Roadside soil, andosol	0.5 9:57
S-14		low	Yunihaimu yokohama	Roadside soil, andosol	1.5 10:05
S-15	D-5	extremely heavy	Asaoka bridge	Roadside soil, andosol	1 10:18
S-16	D-6	heavy	Mifuki Mansion		1 10:21
S-17	D-13	medium	Asamadai Mansion	Park, andosol	7 10:57
S-18	D-14	medium	Miyagaya primary school	Park, andosol	0.5 11:07
S-19		heavy	Minamikaruizawa	Roadside soil, andosol	1 11:19
S-20		heavy	Karuizawa junior high school	Roadside soil, andosol	6 11:30

extremely heavy: 大道路、信号、交通が多い
 heavy: 大道路または小道路+信号、交通が少し多い
 medium: 小道路、交通が少し多い
 low: 小道路、交通が少ない



図 2-4 土壌の採取方法

2.2 使用装置

本章では以下の装置を使用した。

- pH メータ D-52 (堀場製作所 (株) 社製) を用いて、土壌 pH の測定を行った。
- 電子天秤 BX3200H (島津製作所 (株) 社製) を用いて、重量測定を行った。
- 万能シェーカー As-1N (アズワン (株) 社製) を用いて、振盪を行った。
- 遠心分離機 CN-2060 (アズワン (株) 社製) を用いて、遠心分離を行った。
- 誘導結合プラズマ質量分析装置 ICP-MS (Perkin Elmer 社製 ELAN DRC-e ICP) で定量分析を行った。

2.3 実験方法

2.3.1 土壌含水率、pH の測定方法

最初、蒸発皿の質量 W_a g を測定し、これに土壌試料 10 g-wet soil 程度を採取して蒸発皿と土壌試料を合わせた質量 W_b g を測定した。次に 105°C で 24 時間以上乾燥させて、シリカゲルの入ったデシケーター中で室温になるまで放置した後、質量 W_c g を測定した。含水率 a% は、湿潤土壌重量あたりの水分分量として (2-1) 式から求めた。土壌試料は 2 連で測定し、その平均値を土壌試料の含水率とした。

$$a = \frac{W_b - W_c}{W_b - W_a} \times 100 \quad (2-1)$$

湿潤土壌の含水率の調整は、土壌試料をバットに広げ、霧吹きを用いて均一に水を吹きかけるか、室温で放置し乾燥させるかして目的の含水率に調整した。また、風乾燥土壌は、湿潤土壌をバットに広げ、途中数回手で攪拌しながら室温で 1 週間程度放置して適当な含水率とした。

また、土壌試料の土壌 pH を測定するために、日本土壌肥料学会監修・ガラス電極法に従い土壌 pH を測定した¹⁹⁾。

2.3.2 土壌中の鉛の含有量・溶出量の測定方法

2.3.2.1 土壌中の鉛の含有量の測定方法

本研究では、鉛を大気に排出する事業所周辺の土壌の含有量を測定し、その汚染分布から鉛による土壌汚染の原因が大気からの沈着であるかを明らかにすることを目的としている。

土壌含有量試験は環境省告示第 19 号²⁰⁾に準拠して検液を作成し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS ; Perkin Elmer 社製 ELAN DRC-e) を用いて測定し、得られた結果より土壌含有量 (mg/kg-dry soil) を算出した。また、土壌溶出量実験方法を図 2-5 に示した。土壌試料と溶媒 (塩酸) の重量体積比が 3 : 100 となるようにポリピレン製容器に入れ、常温、常圧の条件下で 2 時間振盪した後、20 分静置して上澄み液を取り、10 分間遠心分離した。その後、上澄み液をろ過して検液とし、ICP-MS で定量した。

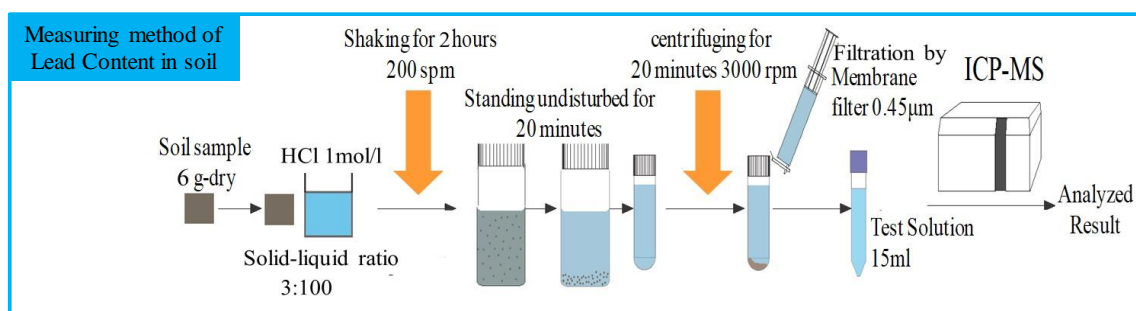


図 2-5 土壌中の鉛の含有量の測定方法

2.3.2.2 土壌中の鉛の溶出量の測定方法

土壌溶出量試験は環境省告示第 18 号²¹⁾に準拠して検液を作成し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS ; Perkin Elmer 社製 ELAN DRC-e) を用いて測定し、得られた結果より土壌溶出量 (mg/L) を算出した。また、土壌溶出量 (mg/L) の単位を mg/kg-dry soil に換算し、土壌溶出量を土壌含有量で除して土壌溶出割合 (%) も算出した。また、土壌溶出量実験方法を図 2-6 に示した。土壌試料と溶媒 (純水) の重量体積比が 1 : 10 となるようにポリピレン製容器に入れ、常温、常圧の条件下で 6 時間振盪した後、20 分静置して上澄み液を取り、20 分間遠心分離した。その後、上澄み液をろ過して検液とし、ICP-MS で定量した。

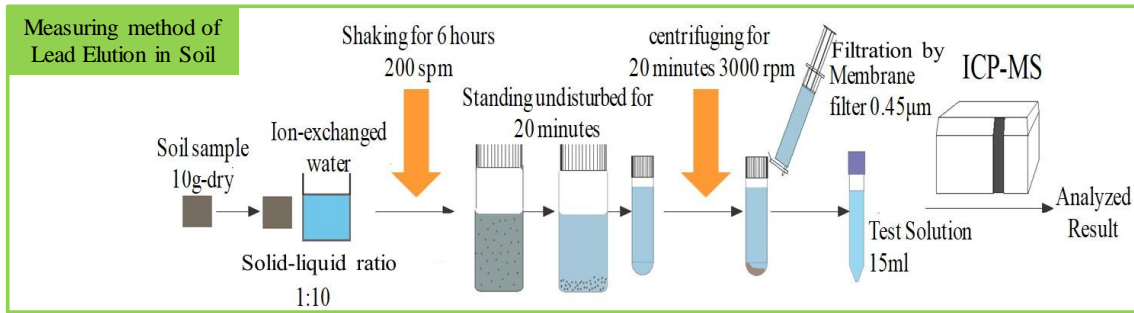


図 2-6 土壌中の鉛の溶出量の測定方法

2.4 ADMER を用いた鉛の大気からの沈着量の推算方法

鉛による土壌汚染の原因が大気からの沈着であることを明らかにするため、事業所周辺の土壌中の含有量の分布と、大気からの鉛の推算年間沈着量の分布とを比較することとした。沈着量の推算には、化学物質の大気中濃度だけでなく表層土壌への沈着量が 100 m×100 m のメッシュ毎に推算できる産業技術総合研究所の大気拡散モデル ADMER(産総研－曝露・リスク評価大気拡散モデル)を用いた。本推算には ADMER ver2.6.0 を使用した。ADMER Ver2.6.0 は、<http://admer.aist-riss.jp/download/> よりダウンロードした。ADMER モデルによる大気からの年間沈着量の推算過程は、図 2-7 に示した通り、計算準備、計算実行と計算結果確認・解析の順になっている。

また、推算にはサンプリング地域に近い気象測定局のデータと、鉛の排出事業所の位置及び PRTR 届出排出量のデータを用いた。以下は事業所 A における鉛の大気からの沈着量の推算に用いた情報の一例である。事業所 B についても、事業所 A と同様の手順で推算した。

➤ 気象データ情報

ADMER の気象データ (アメダスデータや大気安定度判定に必要な日射量、雲量) は、ソフトからダウンロードして作成した。

データ名 : Basic 2014
 作成日時 : 2016/07/07 19:42:20
 データ種別 : 基本データ
 元データ種別 : AMeDAS 及び日射量と雲量 (各気象官署) データ
 データ期間 開始 : 2014 年 1 月
 終了 : 2014 年 12 月
 ファイル名 : Basic1_2011.mtd

➤ 排出量データ情報

データ名 : 事業所 A の排出量

作成日時 : 2016/07/07 19:42:20
物質名 : Pb
データ種別 : 点源 (サブグリッド)
対象グリッド : 事業所 A (X : 28 - 29 , Y : 9 - 10)
グリッドサイズ : 100 [m]
点源情報 :
事業所 A (経度 緯度) 排出量 0.50 t/year 煙突の高さ 30 m

時間帯毎の割当て:

0 時 - 4 時	0
4 時 - 8 時	0
8 時 - 12 時	30
12 時 - 16 時	40
16 時 - 20 時	20
20 時 - 24 時	10

また、ADMER で鉛の沈着量を計算する際には、分解係数、バックグラウンド濃度、乾性沈着速度および洗浄比という計算パラメータが必要である。まず、鉛の分解係数は分解しないこととし、当該事業所の影響のみを計算するためにバックグラウンド濃度を 0 とした。次は鉛を含む大気中の粒子の乾性沈着速度について、調査対象となった事業所 A では、排出された鉛粒子の粒径（粒子の粒径による乾性沈着速度が求められる）を把握することができないため、日本においては、Sakata & Marumoto(2004)²²⁾が鉛の場合であれば、実測により 0.35~1.70 cm/sec の範囲の乾性沈着速度を報告している。そのため、本研究では、0.35 cm/sec から、2 倍~5 倍の範囲（0.35 ~1.75 cm/sec）乾性沈着速度を変えて、推算することとした。また、坂田らが論文中に示した「鉛粒子の粒径による乾性沈着速度」²³⁾の図 2-8 より、乾性沈着速度が 0.35 ~1.75 cm/sec の範囲では、鉛粒径が 6.1~9.5 μm となる。さらに、坂田&丸本(2004)²⁴⁾が洗浄比（洗浄比とは、「降水中濃度/大気中濃度」を基に、湿性沈着量における粒子状の寄与率を評価する）として 87~119 の値を報告しており、本研究では平均値の 104 を用いて、推算することとした。

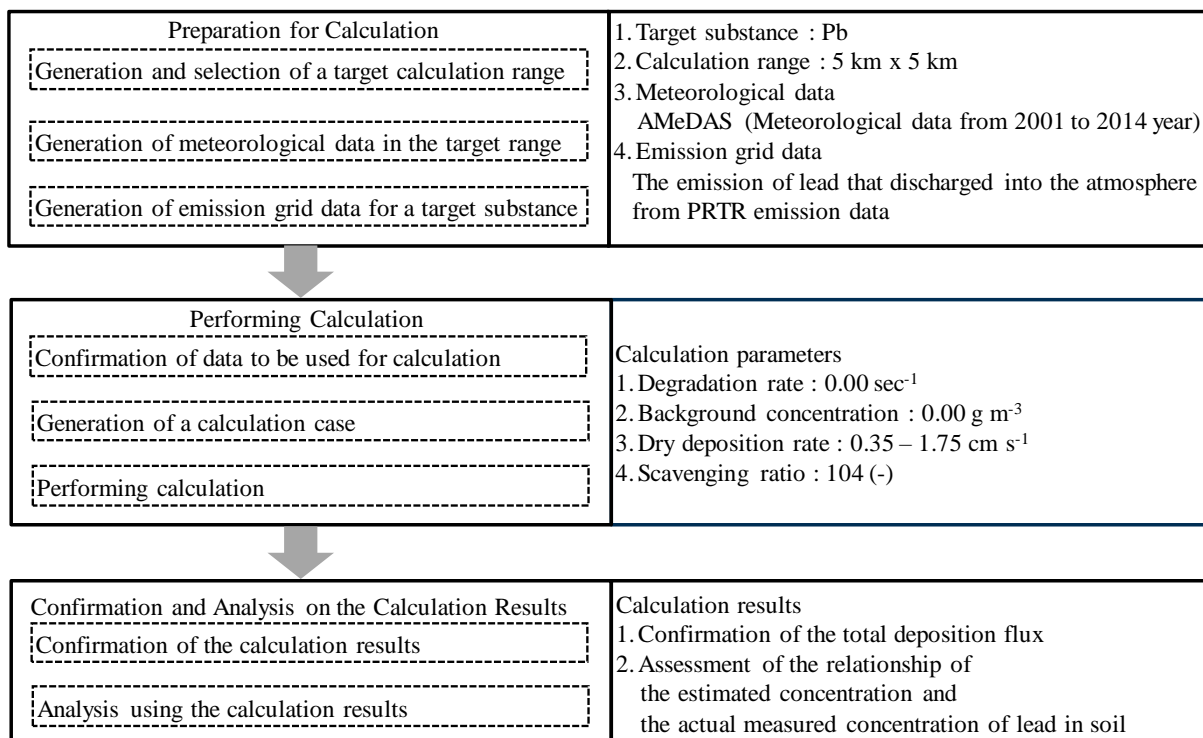


図 2-7 ADMER モデルを用いた沈着量の推算のながれ

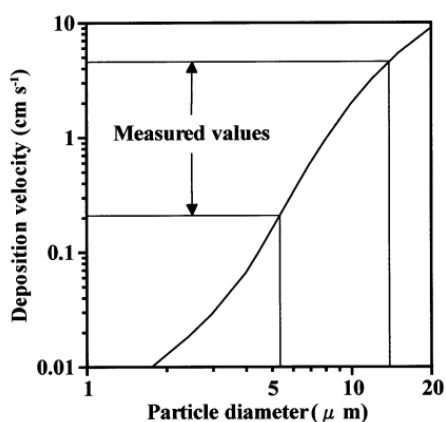


FIGURE 6. Calculated deposition velocities as a function of particle size, based on a model of Noll and Fang (29). The deposition velocities measured in this study are also given in the figure.

出典 : Masahiro Sakata (2004) p.2196

図 2-8 鉛粒子の粒径による乾性沈着速度

3. 結果・考察

3.1 特定事業所における大気からの鉛の沈着による土壤汚染の可能性の測定・解析

3.1.1 事業所 A の結果・考察

3.1.1.1 土壤汚染調査の測定結果・考察

図 2-9 に土壤中の鉛含有量の測定結果を示した。34 地点のサンプルの内、鉛の含有量基準（150 mg/kg）を超過したサンプルは 20 地点、基準値未満で基準値の半分以上が 8 地点、基準値の半分未満で基準値の 20%以上が 5 地点、基準値の 20%未満は 1 地点であった。今回の調査では、鉛の含有量基準値を超過した地点が多く、59%占めていた。その中、最も土壤中の鉛含有量の高い地点は 996 mg/kg であり、基準値の 7 倍程度になっていることが分かった。

また、図 2-10 に土壤中の鉛溶出量の測定結果を示した。34 地点のサンプルの内、鉛の溶出量基準（0.01 mg/l）を超過したサンプルは 13 地点、基準値未満で基準値の半分以上が 9 地点、基準値の半分未満で基準値の 20%以上が 10 地点、基準値の 20%未満は 2 地点であった。今回の調査では、鉛の溶出量基準値を超過した地点が多く、38%占めていた。その中で、最も土壤中の鉛溶出量の高い地点は 0.05 mg/l であり、基準値の 5 倍程度になっていることが分かった。

以上の土壤中の測定結果が高い原因を調査、対策することが必要であると考えられる。本サイトでは、鉛による土壤汚染は懸念される状況にあり、事業所から数 100 m 離れた地点においても汚染が見られることから、大気からの鉛の沈着がその原因であるか検討することとした。

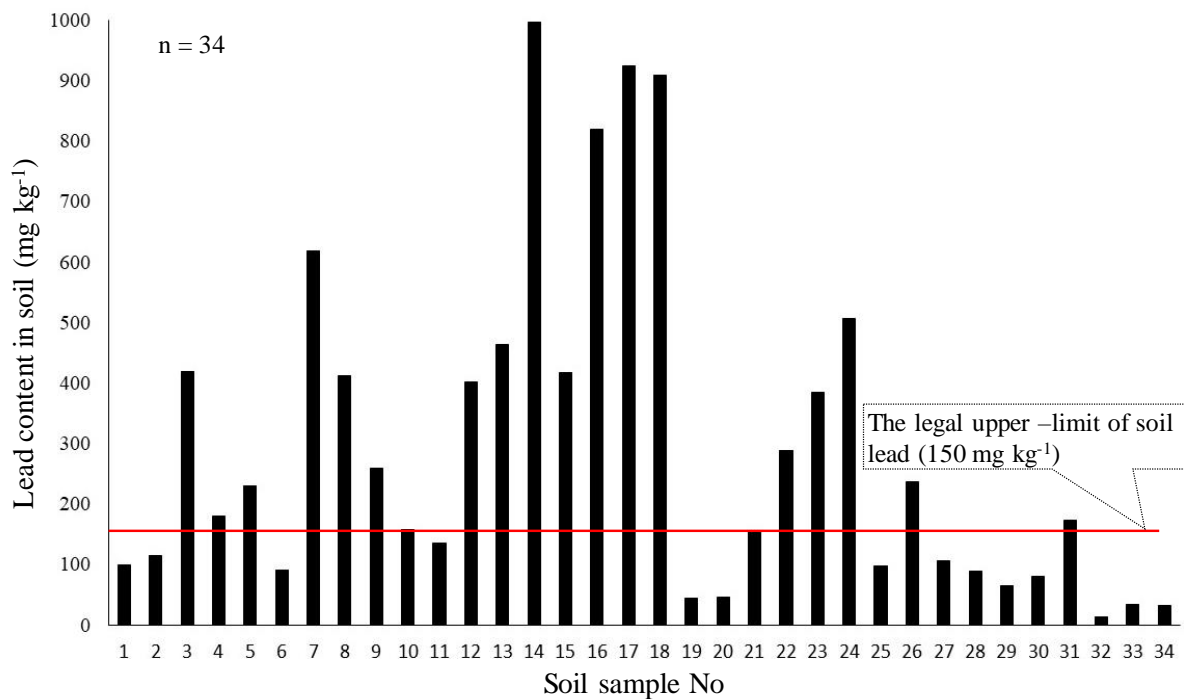


図 2-9 土壌中の鉛の含有量の測定結果

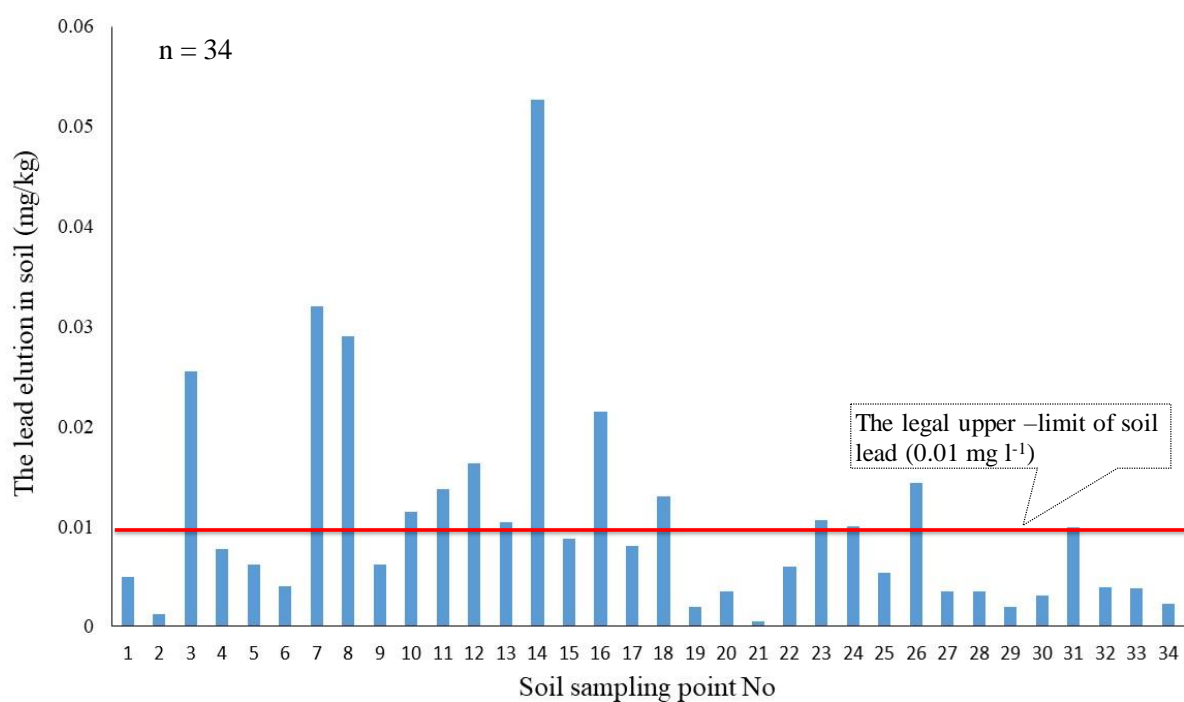


図 2-10 土壌中の鉛の溶出量の測定結果

3.1.1.2 ADMER を用いた鉛の推算沈着量と土壌中の実測の分布結果・考察

2.4 で記述した乾性沈着速度は 0.35~1.75 cm/sec の範囲となり、PRTR 排出量データのある 14 年間のデータを用いて、鉛の年間推算沈着量の濃度分布を推算した。なお、ここでは平均値の 1.05 cm/sec で推算した結果を例とした。そして、図 2-11 には、14 年間で排出量が最も多い年のデータを用いた鉛の年間推算沈着量の濃度分布上に土壌中の含有量測定結果を重ねて示した。また、図 2-12 には、14 年間分の鉛の推算沈着量の濃度分布上に土壌中の含有量測定結果を重ねて示した。

図 2-10 では、凡例の色毎に異なる推算年間沈着量を示している。例えば、最も濃い色は沈着量の濃度分布が最も多く、400 mg/m²/year 以上の範囲を示し、色が薄いほど沈着量が少ないことを示す。また、測定した含有量の結果については、基準との倍率の違いを記号で示した。そして、ADMER の推算年間沈着量が多い地点では、鉛の含有量が高く、排出源から遠ざかるほど、沈着量や土壌中含有量が小さくなる傾向が見られた。さらに、図 2-12 より、その推算年間沈着量と土壌中含有量の分布は良く一致し、事業所から 400~500 m 離れており、漏洩等による直接の土壌汚染原因の可能性も低い地点においても基準超過が見られ、大気に排出された鉛の沈着が含有量基準超過の原因となることが示唆された。

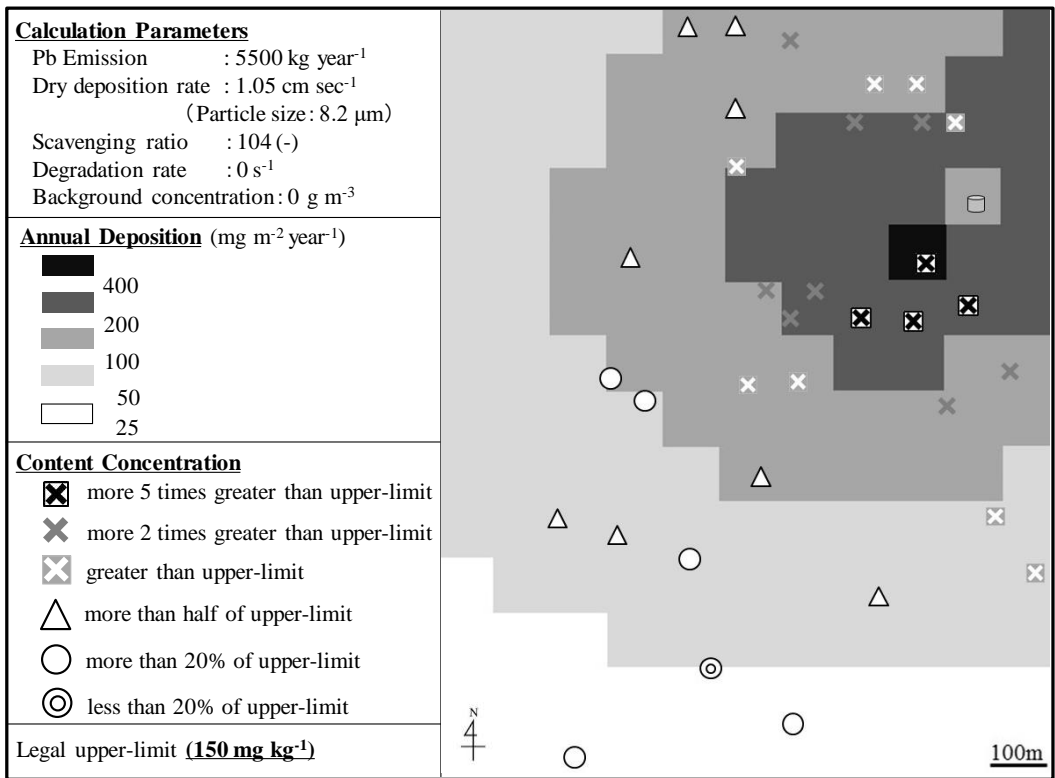


図 2-11 ADMER を用いた鉛の年間推算沈着量と土壤中実測値

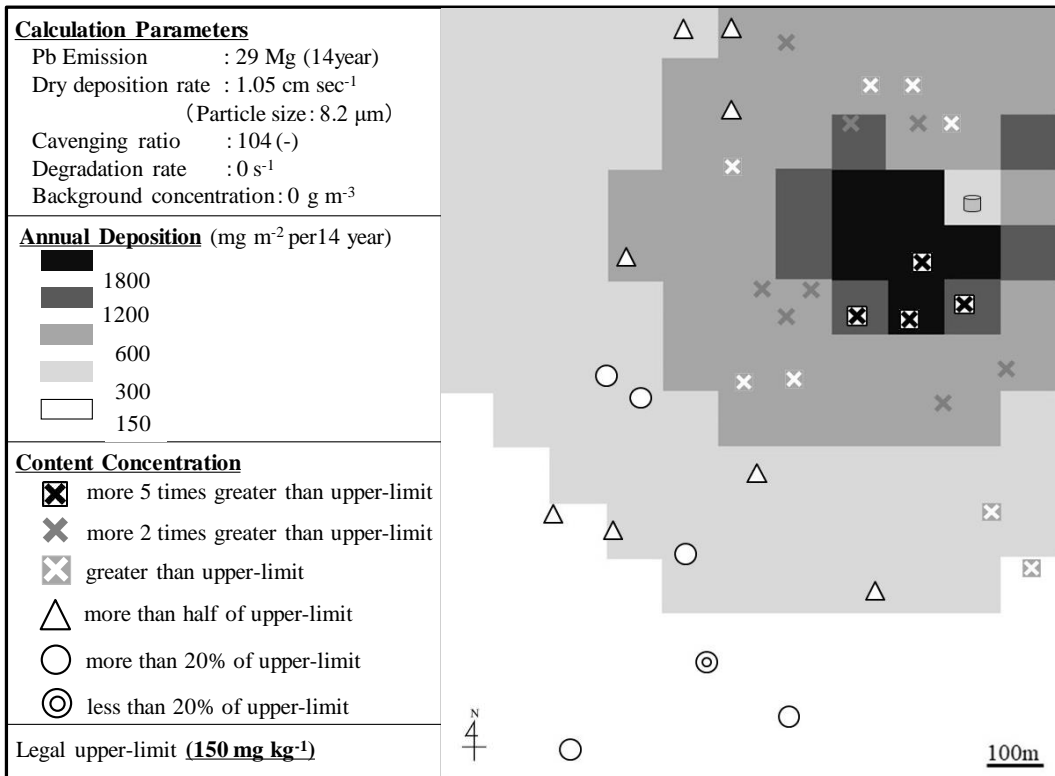


図 2-12 ADMER を用いた 14 年間の鉛の推算した総沈着量と土壤中実測値

3.1.2 事業所 B の結果・考察

3.1.2.1 土壌汚染調査の測定結果・考察

図 2-13 に土壌中の鉛含有量の測定結果を示した。33 地点のサンプルの内、鉛の含有量基準 (150 mg/kg) を超過したサンプルは 14 地点、基準値未満で基準値の半分以上が 6 地点、基準値の半分未満で基準値の 20%以上が 10 地点、基準値の 20%未満は 3 地点であった。今回の調査では、鉛の含有量基準値を超過した地点が多く、42%を占めていた。その中、最も土壌中の鉛含有量の高い地点は 500 mg/kg であり、基準値の 3.5 倍程度になっていることが分かった。

また、図 2-14 に土壌中の鉛溶出量の測定結果を示した。33 地点のサンプルの内、鉛の溶出量基準 (0.01 mg/l) を超過したサンプルは 32 地点、後の地点は基準値の 20%以上であった。今回の調査では、鉛の溶出量基準値を超過した地点が多く、97%を占めていた。その中、最も土壌中の鉛溶出量の高い地点は 0.41 mg/l であり、基準値の 40 倍程度になっていることが分かった。

以上の土壌中の測定結果が高い原因を調査、対策することが必要であると考えられる。本サイトでは、鉛による土壌汚染は懸念される状況にあり、事業所に近い地点では土壌中の濃度が高くなったことから、大気からの鉛の沈着がその原因であるか否かについて検討することとした。

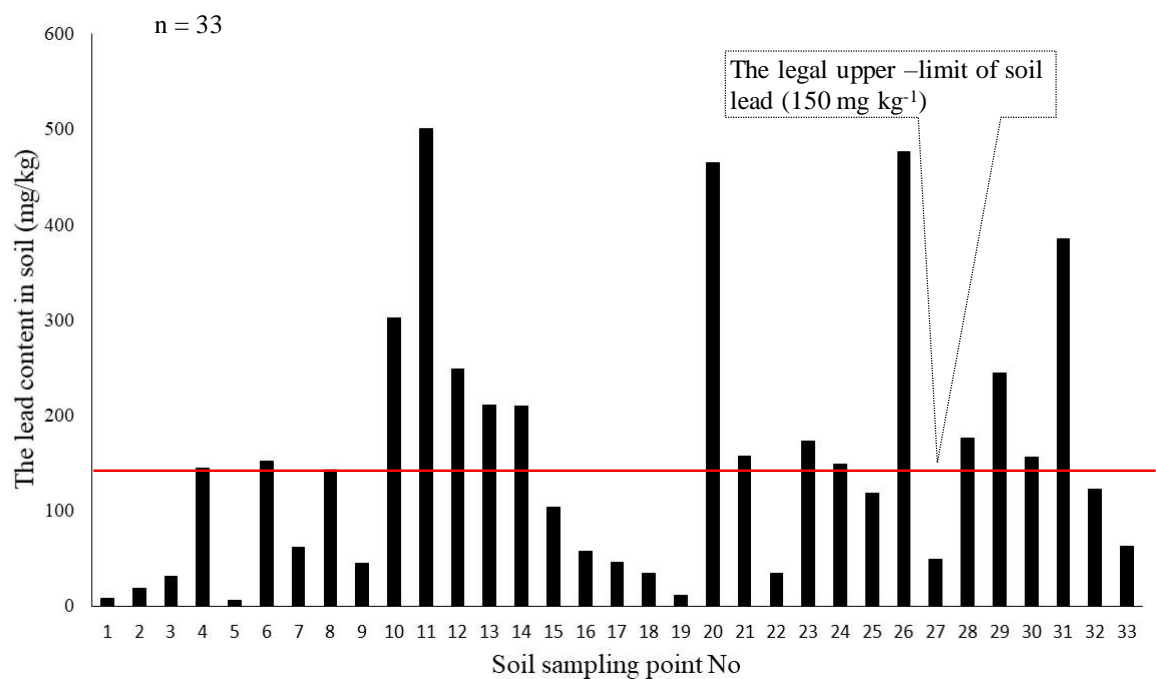


図 2-13 土壌中の鉛の含有量の測定結果

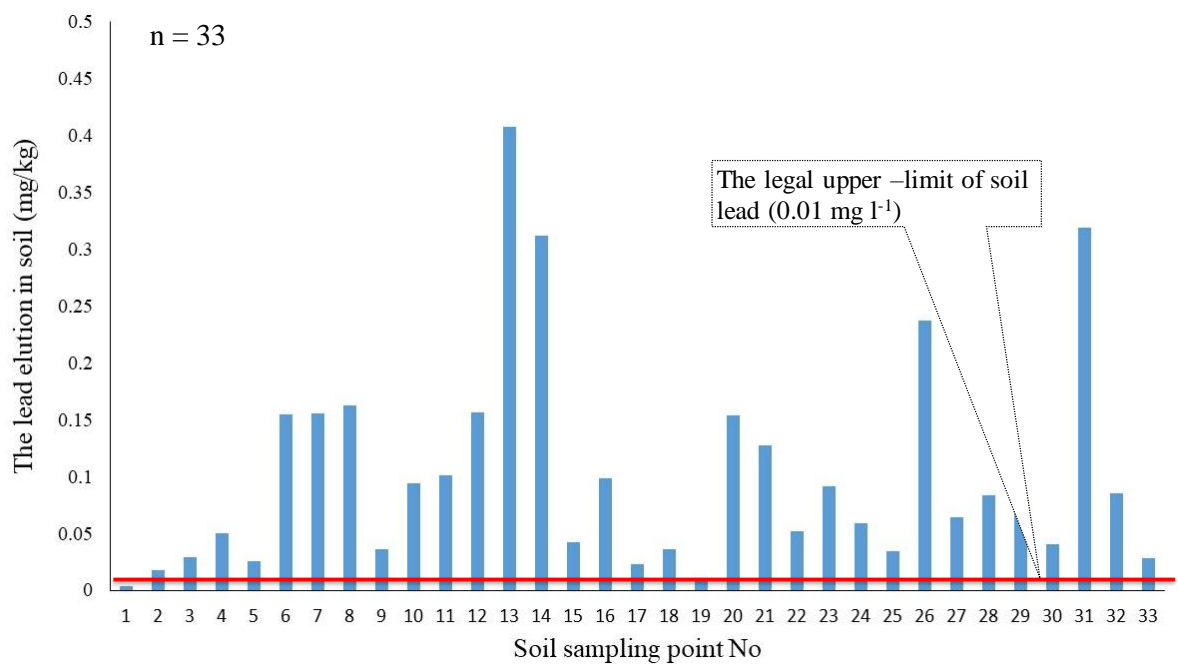


図 2-14 土壌中の鉛の溶出量の測定結果

3.1.2.2 ADMER を用いた鉛の推算沈着量と土壌中の実測の分布結果・考察

図 2-15 に、事業所の鉛の 14 年間の推算沈着量と土壌中含有量の分布を示した。この図より、排出源周辺には土壌中の鉛含有量が多い地点が多く、事業所 B においても、表層土壌汚染の原因が沈着であることが示唆された。また、事業所 B から離れた基準超過地点の汚染原因として、事業所 B 以外にも PRTR 届出対象ではない小規模事業所などが考えられた。

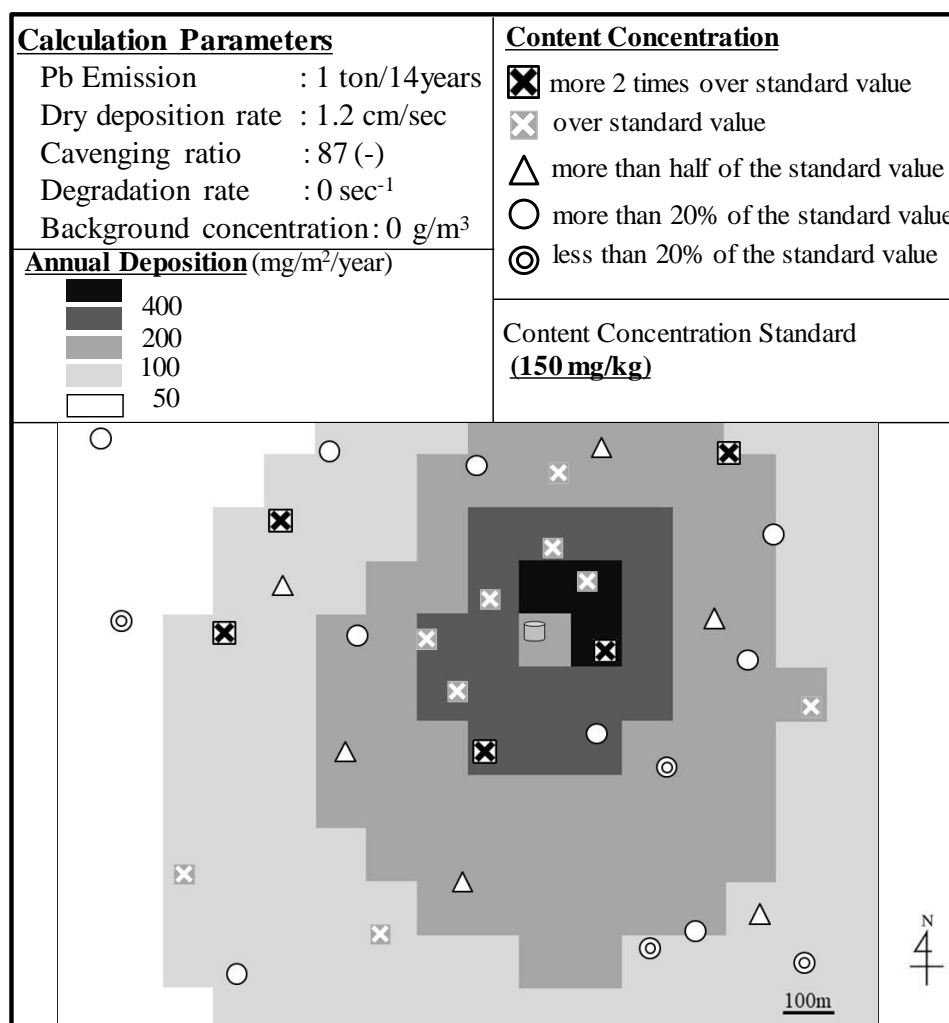


図 2-15 ADMER を用いた 14 年間の鉛の推算した総沈着量と土壌中実測値

3.1.3 鉛の推算沈着量と土壌中実測結果との関係への影響要因の検討

ADMER による 14 年間の鉛の総沈着量と実測値との関係を図 2-16 に示した。図より、この製錬所周辺の土壌では、推算沈着量が多いほど土壌含有量も高く、大気からの沈着による土壌汚染の可能性が確認できた。しかし、相関関係のバラつきが大きく、この原因として、土壌中の鉛の実測結果に大きく影響する土壌の種類や土壌 pH（吸着性の高い土壌では汚染がより表層に留まりやすいため）を考えられた。また、ADMER モデルの予測計算結果の不確実性として、鉛の粒径や年間の気象変動による影響も考えられた。本研究では、前者の土壌中の鉛の実測結果について以下の 3.1.3.1 で、後者の ADMER での推算結果について以下の 3.1.3.2 で検討することとした。

また、図 2-16 を年間の鉛沈着量が多いプロットと少ないプロットで分けて見ると、大気からの推算沈着量と土壌中の含有量との関係には、二つの傾向が見られた。傾向 1 の地点は傾向 2 の地点より排出源に近く沈着量が多い(図 2-11 で示すのであれば、沈着量が $200 \text{ mg/m}^2/\text{year}$ 以上)。そして、傾向 1 では傾向 2 より傾きが大きくなることが分かった。この原因として、鉛粒子の粒径の違いによる影響が考えられた。粒径の大きい粒子ほど沈降速度が大きく、より排出源の近傍に沈着するが、ADMER による推算で用いた粒径の値は 1 つだけである。つまり、より粒径の大きいものはより近傍に沈着し、より粒径の小さな粒子は遠くに沈着したため、このように推算結果と実際の汚染分布に違いが生じたと考えられた。

なお、実測結果が高い地点 3、地点 23、地点 26 については、他の場所から汚染土壌が搬入されたことで、土壌中の鉛含有量が高くなったと考えられた。

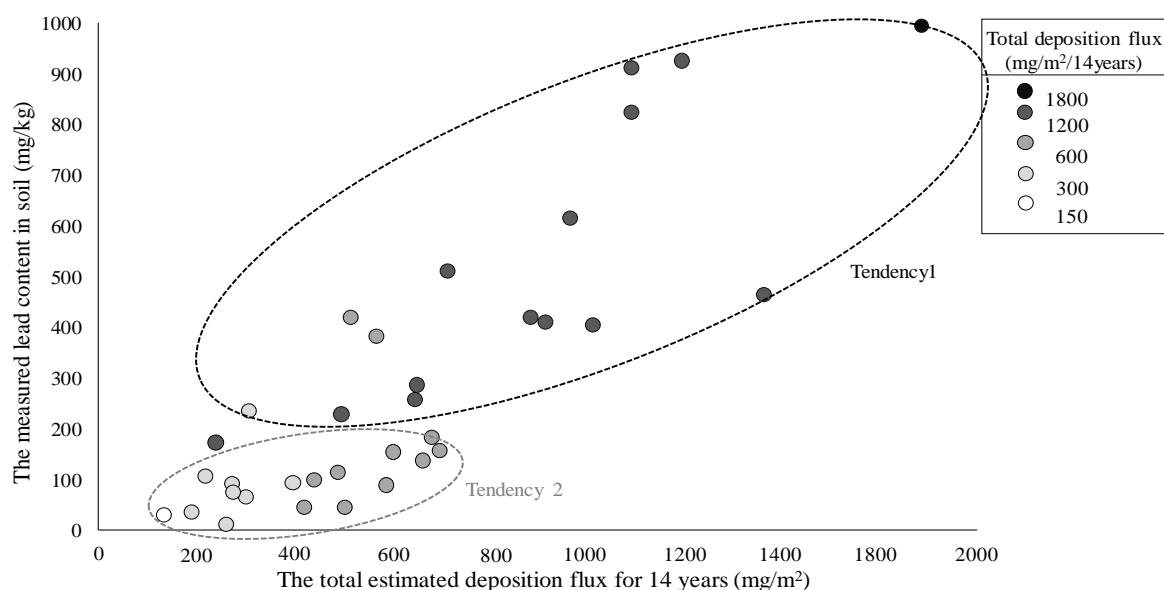
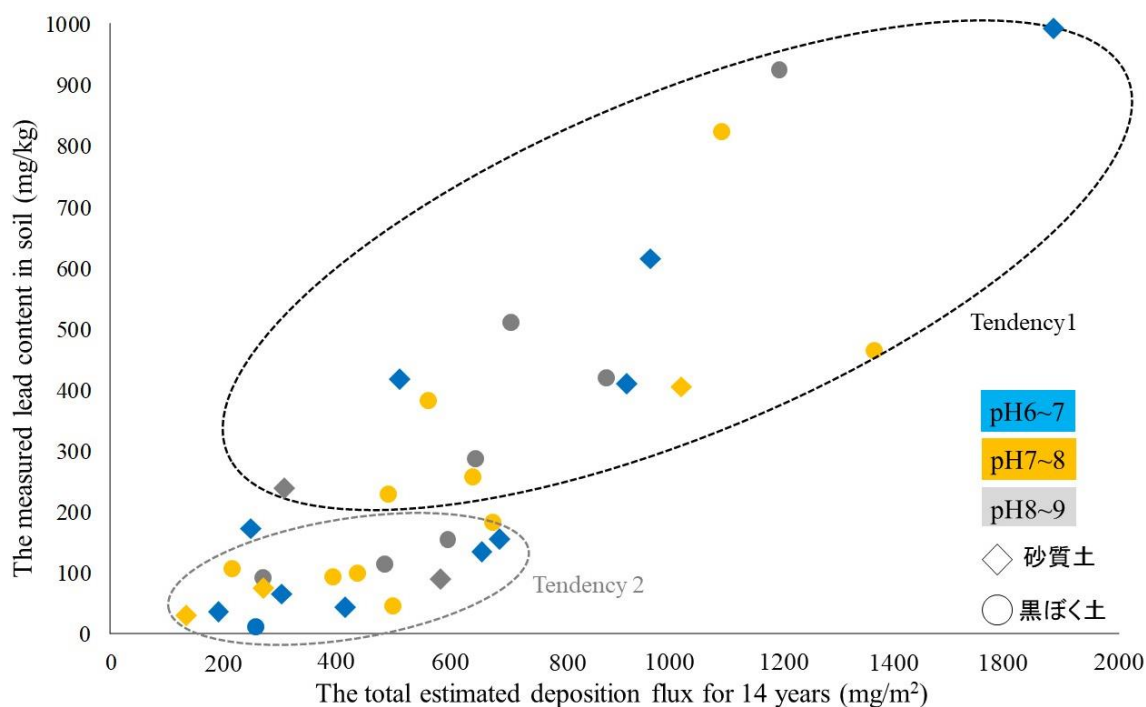


図 2-16 鉛の推算沈着量と土壌中鉛含有量の実測結果との関係

3.1.3.1 推算結果と実測結果との関係への土壌中での測定結果の影響要因

ここでは、土壌 pH、土壌種類による鉛の推算沈着量と土壌中含有量との関係を解析し、関係を図 2-17 に示した。図に示した結果からは、土壌 pH や土壌種類の違いによる傾向の違いは見られず、2つの傾向の違いに影響しないと考えられた。



粒径によって沈着量のピークとなる距離が異なる可能性があるが、本研究における推算ではピークとなる距離、すなわち最高濃度地点に大きな差は見られなかった。

図 2-19 に、鉛の粒径毎の土壤汚染分布を示した。この図より、同じ排出量でも沈着した鉛の粒径が大きいほど、沈着量が多いメッシュ数が増加し、汚染分布が遠くまで広がることが分った。例えば、沈着量が最も多いこと示す黒色の汚染分布では、鉛粒子の粒径が 6.1 μm であれば、黒色の汚染分布は 250 m 先まで広がっており、鉛の粒径がそれぞれの 7.6 μm 、8.2 μm 、9.0 μm 、9.5 μm の粒子は、660 m、845 m、1050 m、1150 m まで広がることが分かった。

なお、粒径が 6.1 μm の沈着鉛の最大沈着量は、154 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ であり、粒径が 7.6 μm 、8.2 μm 、9.0 μm 、9.5 μm の場合の最大沈着量は、それぞれ 307 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ 、459 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ 、612 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ 、763 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ であった。したがって、6.1 μm から 9.5 μm までの 2 倍未満（1.6 倍）程度の鉛の粒径の変化であっても、最大沈着量が 154 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ から 763 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{year}$ に増加し、約 5 倍になった。

また、粒径が大きいほど再飛散・表面流出しにくく、土壤中の濃度が高くなっており、ADMER による 14 年間の鉛の総沈着量と実測値との相関関係のバラつきが大きく影響することもあるが考えられた。

以上のことから、大気へ排出された鉛の沈着による表層土壤汚染未然防止のため、鉛粒子の粒径によって、土壤への沈着量や汚染分布を把握する必要があると考えられる。

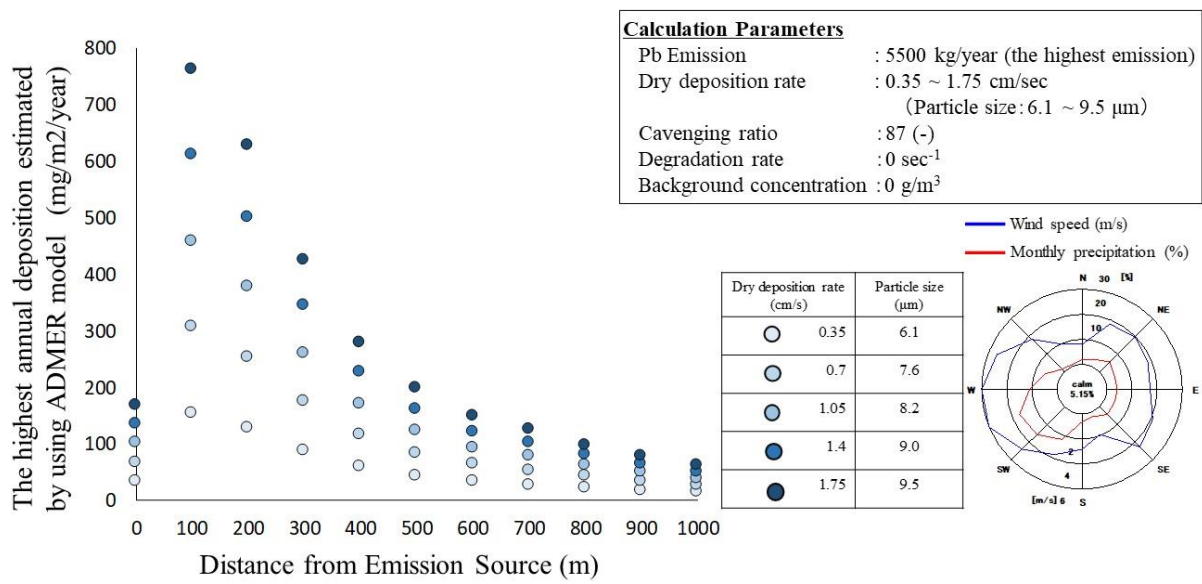


図 2-18 鉛を含有する排出粒子の粒径による違い (1)

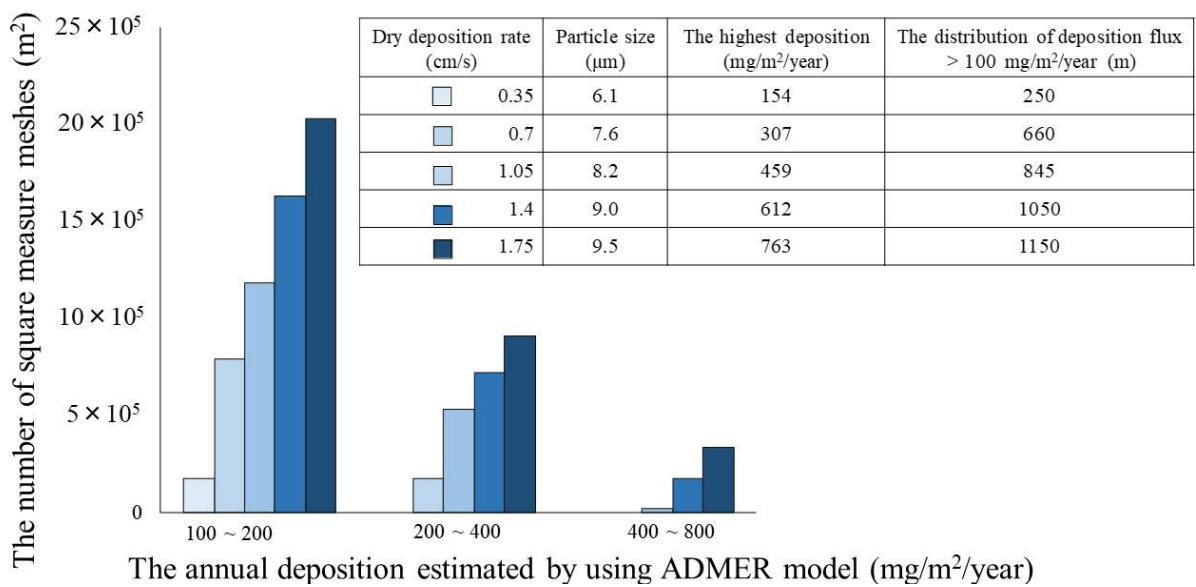


図 2-19 鉛を含有する排出粒子の粒径による違い (2)

3.1.4 事業所 A 及び B における土壌中含有量と溶出量との関係の解析

ここでは、事業所 A 及び B での土壌中含有量と溶出量との関係の違いを考察し、その関係を図 2-20 に示した。オレンジプロットは、それぞれ事業所 A、ブループロットは事業所 B の結果を示している。図より、事業所によって、土壌中含有量と溶出量との関係には違いが見られ、排出された鉛が沈着する土壌の種類や pH、土壌中の鉛の化学形態が、土壌中の含有量と溶出量の関係に影響することが考えられた。

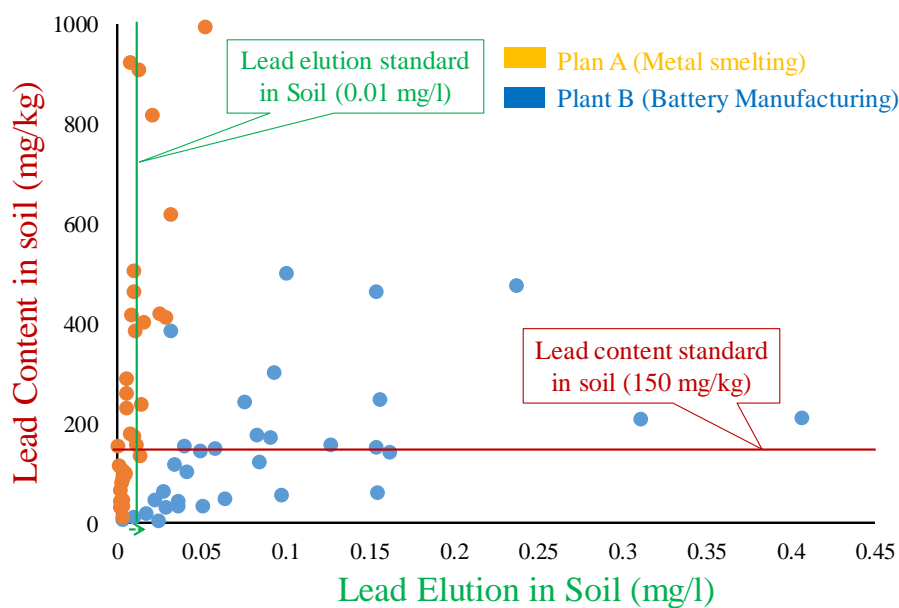


図 2-20 事業所 A 及び B での土壌中含有量と溶出量との関係

3.1.4.1 土壌種類による土壌中の含有量・溶出量の関係の違い

3.1.4の結果より、排出された土壌種類、土壌 pH、鉛の化学形態が土壌中の含有量と溶出量の関係に影響することが考えられた。ここでは土壌種類による土壌中の含有量・溶出量の関係の違いの解析について説明する。左の図 2-21 は事業所 A の土壌中の含有量・溶出量の結果であり、右の図 2-21 は事業所 B の土壌中の含有量・溶出量の結果である。

図 2-21 より、A 事業所では、土壌種類による土壌中の含有量と溶出量との関係の違いが見られたが、B 事業所では、土壌種類によるその関係に明確な違いは見られなかったことから、土壌種類以外の要因も考えられた。

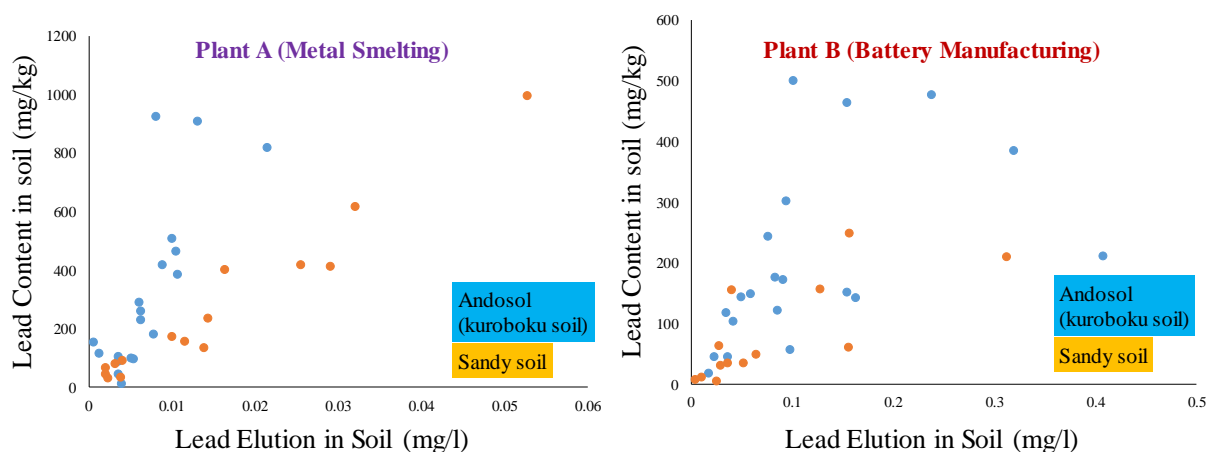


図 2-21 土壌種類による土壌中の含有量・溶出量の関係

3.1.4.2 土壌 pH による土壌中の含有量・溶出量の関係の違い

次に、土壌 pH による土壌中の含有量・溶出量の関係の違いについて解析した。左の図 2-22 は、事業所 A の土壌中の含有量・溶出量の結果であり、右の図 2-22 は事業所 B の土壌中の含有量・溶出量の結果である。図 2-22 より、A 事業所周辺の土壌は pH6~9、B 事業所周辺の土壌は pH4~8 であり、比較的 pH が低い地点が多い。したがって、pH が低下するほど鉛の土壌中含有量は小さく、溶出量が大きくなる傾向が見られた。この原因として、pH が低い土壌中では H^+ が多く、 Pb^{2+} と H^+ との競争吸着により、鉛の溶出量が高くなったことが考えられる。また、地域や土質の違いによる排出粒子中の酸性成分の影響による土壌 pH の違いがあると考えられた。そのため、大気からの沈着による土壌汚染可能性を評価するため、pH や共存イオンを把握することが重要だと考えられる。

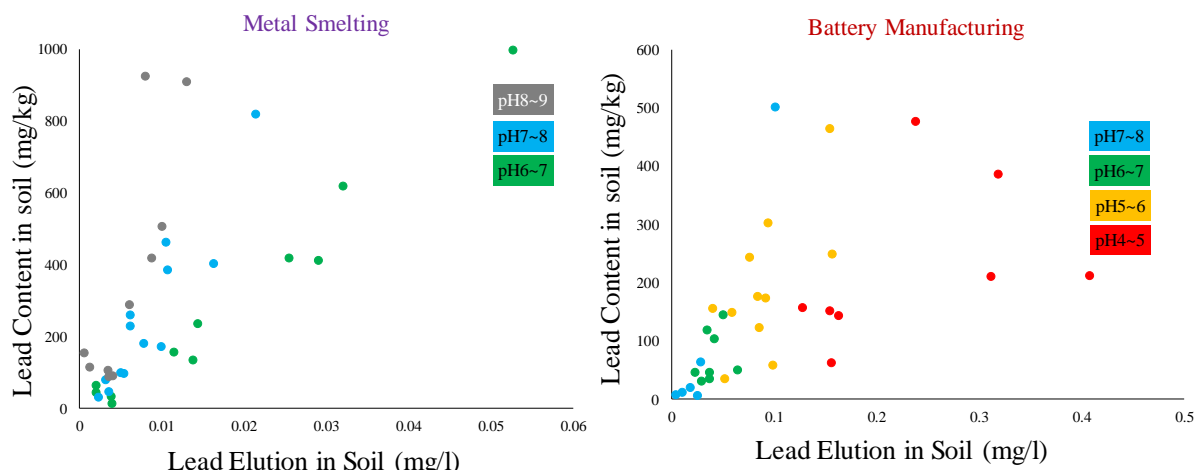


図 2-22 土壌 pH による土壌中の含有量・溶出量の関係

3.1.4.3 排出された鉛粒子の粒径による土壤中の含有量・溶出量の関係の違い

3.1.4.1 の土壤種類、3.1.4.2 の土壤 pH による違い以外、排出された事業所による鉛の形態が異なることため、土壤中の含有量と溶出量の関係に影響することが考えられた。本研究において、土壤中の鉛の含有量と溶出量の測定に使用した溶媒は、塩酸（1N）および純水である。土壤中の鉛含有量が多いサンプルには、塩酸に可溶形態の鉛が多く、土壤中の鉛の溶出量が多いサンプルには水に可溶性形態の鉛が多く存在する。US EPA による報告²⁵⁾では、製錬所周辺の大気に排出される鉛化合物は主に鉛-硫黄化合物（ PbSO_4 、 PbO-PbSO_4 、 PbS ）であった。鉛化合物が大気を移動する間の形態変化は明確ではないが、鉛は主に大気中で PbSO_4 と PbCO_3 の形態で存在すると報告されている。特に、今回の測定したサンプルは、精錬所の周辺の表層土壤であり、図 2-23 より、溶解度の小さな PbSO_4 や PbCO_3 等の形態が多いため、直接土壤に沈着し、含有量基準の超過倍率が、溶出量基準の超過倍率より大きくなった可能性が示唆された。一方、バッテリー事業所周辺の大気に排出される主な鉛化合物は Pb 、 PbO_2 、 PbSO_4 であった。バッテリー製造に使用される電解液は硫酸（ H_2SO_4 ）であり、以下の反応式（2-2）、（2-3）より二酸化鉛を硫酸電解液中で還元すると、二酸化鉛と電解液中の水素イオンおよび硫酸イオンが反応し、硫酸鉛と水が生成する。塩酸では、鉛の表面に難溶性の皮膜（塩化鉛 PbCl_2 ）が生成して不溶化するために、溶出量基準の超過倍率が、含有量基準の超過倍率より大きくなった可能性が示唆された。また、排出粒子中の酸性成分の影響でバッテリー事業所周辺の土壤 pH が低くなっていたために、土壤中の鉛の溶出量が高くなったとも考えられる。

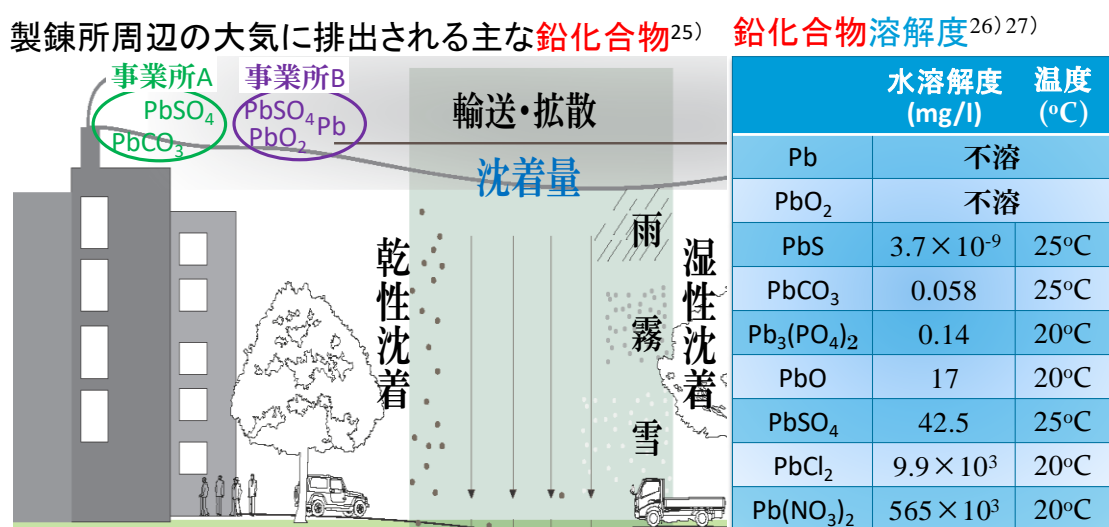
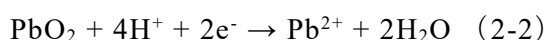


図 2-23 製錬所周辺の大気に排出される主な鉛化合物及び鉛化合物溶解度

3.2 道路近傍の鉛・六価クロムの沈着による土壤汚染の調査・測定結果

3.2.1 土壤中の鉛、六価クロムの含有量の測定結果

図 2-24 に土壤中の鉛含有量の測定結果を示した。20 地点のサンプルの内、鉛の含有量基準（150 mg/kg）を超過したサンプルは 2 地点、基準値未満で基準値の半分以上が 7 地点、基準値の半分未満で基準値の 20%以上が 5 地点、他は基準値の 20%未満であった。今回の調査では、鉛の含有量基準値を超過しなかった地点でも基準値に近い値の地点がいくつかあった。土壤中の鉛含有量の結果が高い原因について調査、対策しなければ、数年後に基準値を超過する可能性も考えられる。一方、土壤中の六価クロム含有量の結果は、図 2-25 に示した通り、鉛含有量に比較して非常に低い値となり、六価クロム含有量の基準値（250 mg/kg）以内であった。

以上の結果から、鉛による土壤汚染は懸念される状況にあることが確認でき、路面標示塗料の磨耗粉塵の沈着がその原因であるかについて検討することとした。

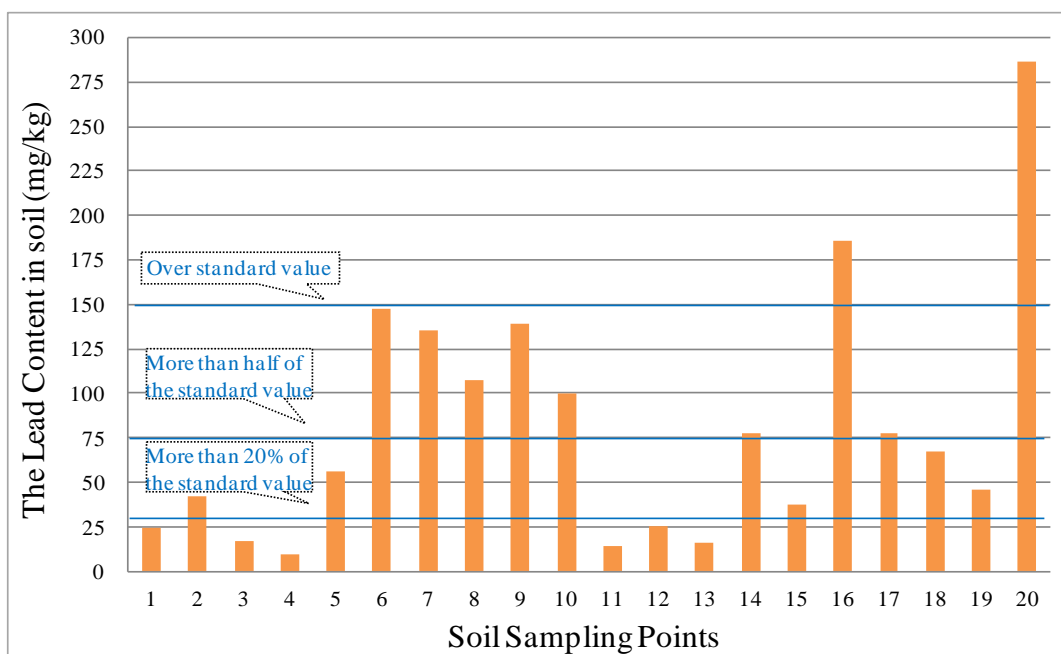


図 2-24 土壌中の鉛の含有量の測定結果

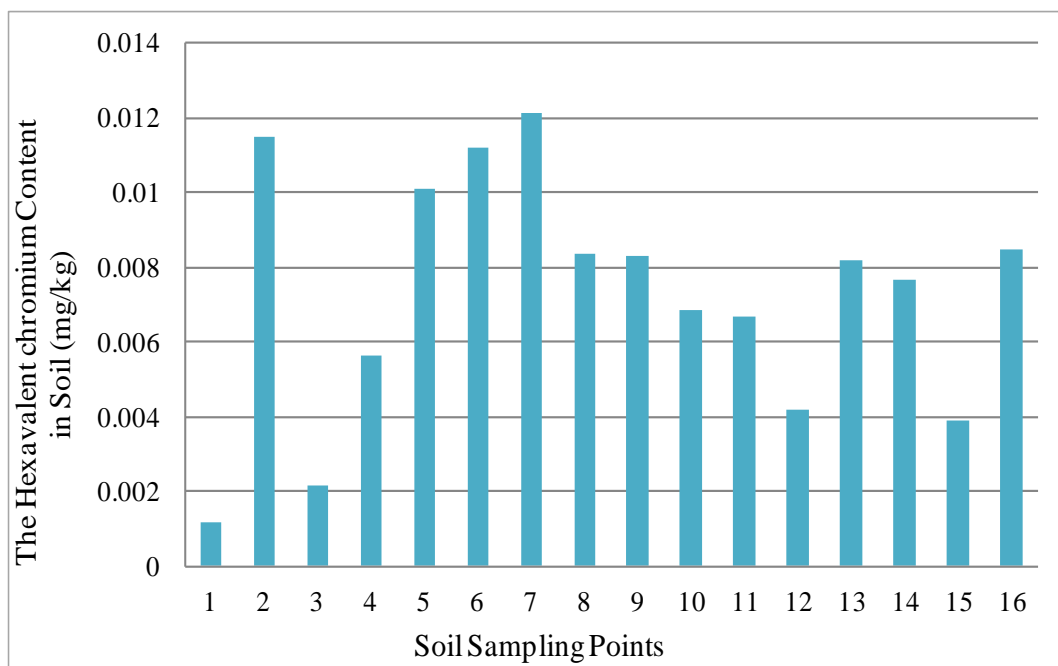


図 2-25 土壌中の六価クロムの含有量の測定結果

3.2.2 路面標示塗料磨耗粉じんからの鉛・六価クロムの沈着による土壤汚染の可能性の検討

鉛と六価クロムは、黄色の路面標示用塗料に顔料（黄鉛（ PbCrO_4 ）に PbO や PbSO_4 を含むものが用いられる）として含まれる。そこで、路面標示塗料の磨耗粉塵から発生した鉛の沈着による土壤汚染の可能性を検討するため、まず土壤中の鉛と六価クロムとの含有量の相関関係を確認した。

図 2-26 に土壤中の鉛と六価クロムとの含有量の相関関係を示した。これより、土壤中の鉛と六価クロムとの相関はやや低く、ばらつきも大きいことが分かる。六価クロムの含有量は低い値であったが、六価クロムは三価クロムに形態変化しやすいことや、土壌から十分に抽出できていない可能性も考えられたため、土壤中の鉛と全クロムの含有量の相関関係も調べた。図 2-27 より、土壤中の鉛含有量と全クロム含有量の相関が見られ、発生源が同じである可能性が示唆される。また、グラフの傾きは 4.3、切片が 5.6 となった。黄色の路面標示用塗料に含まれている顔料の主成分（ PbCrO_4 ）では、鉛と六価クロムの重量比が 3.98 : 1.00 （207:52.0）である（ただし、塗料中には PbO や PbSO_4 も含まれるとの知見もある）。グラフの傾きより鉛含有量の増分は全クロム含有量の増分のほぼ 4.3 倍となり、これは黄鉛の重量比からも理解できる（黄鉛が原因であれば重量比は 3.98 倍以上になる）。そのため、調査地点とした道路近傍での土壤中の鉛は、黄色の路面標示塗料の磨耗粉塵から鉛や全クロムが発生し、土壌に沈着したことが原因である可能性が示唆された。また、小さな値ではあるが相関線の切片 5.6 mg/kg については、自然由来や燃料由来など黄鉛とは別の汚染原因である可能性が考えられる。

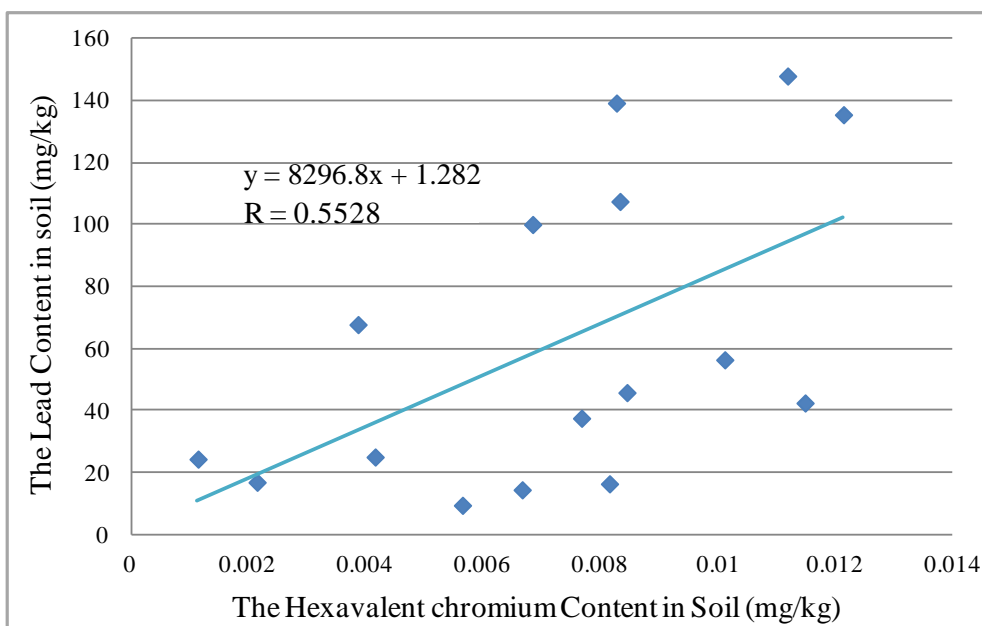


図 2-26 土壌中の六価クロムと鉛の含有量の結果の関係

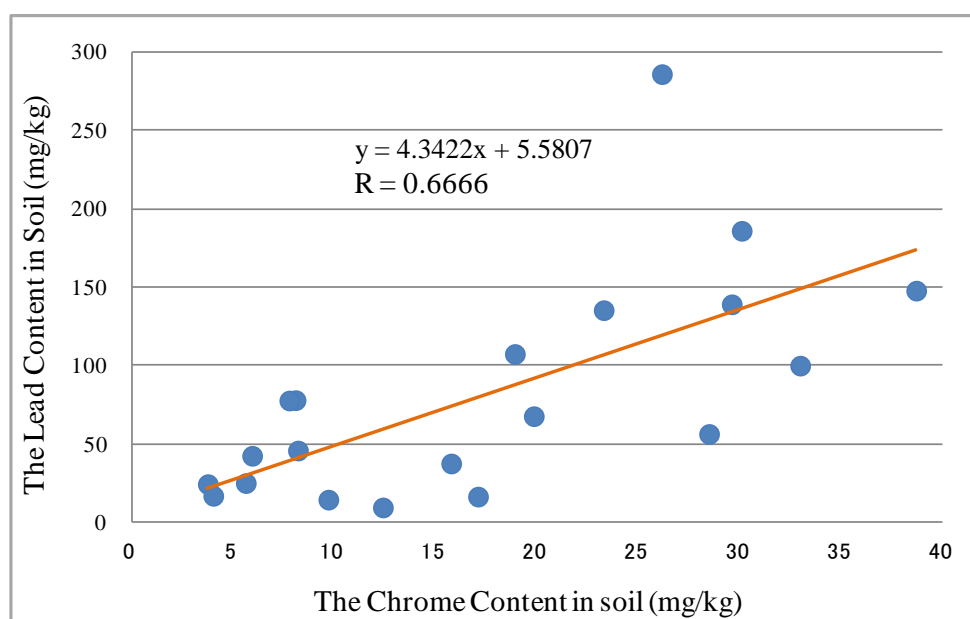


図 2-27 土壌中の全クロムと鉛の含有量の結果の関係

4. 本章のまとめ

本章では、事業所 A および事業所 B における土壤汚染の調査結果を基に、鉛を大気に排出する事業所の周辺での土壤汚染分布を把握した。ADMER モデルでの推算年間沈着量が多い地点では、実測の鉛含有量が高く、排出源から離れるほど、沈着量も土壤中含有量も小さくなる傾向が見られた。推算年間沈着量と土壤中含有量の実測値の分布は良く一致し、事業所からも離れており漏洩等による土壤汚染原因の可能性が低い地点でも基準を超過しており、大気に排出された鉛の沈着が含有量基準超過の原因となることが示唆された。推算結果と実測結果との関係の傾きについては、排出源に近い地点（排出源から 680 m の範囲以内）の方が、排出源が遠い地点より傾きが大きくなることが分かった。これは、ADMER で計算する際は粒径を 1 つの値に固定して計算するが、実際の粒径は様々で、粒径の大きな粒子は沈降速度も大きく、より排出源の近くに沈着するためである。同じ排出量でも、粒子の粒径が大きいほど土壤への沈着量が多くなり、土壤の汚染分布が遠くまで広がることが分かった。そのため、大気へ排出された鉛の沈着による表層土壤汚染の未然防止のため、鉛粒子の粒径によって、土壤への沈着量や汚染分布を把握し、排出管理手法を検討することが必要であると考えられた。土壤汚染はストック型の汚染であり、1 年間で基準値を超過するのではなく、長期に渡って沈着して基準を超過するため、このような気象データの違いによる変動幅も考慮して安全側に管理することが必要である。今回検討した事業所 A では、気象の変動による沈着量の変化がそれほど大きくないことが確認されたが、他の事業所でも同様の確認は必要と考えられる。したがって、第 4 章では、排出粒子の粒径による沈着量の違いも検討して、大気排出量基準を検討することとした。

また、土壤に沈着した鉛の土壤中含有量と溶出量の関係は、土壤 pH や土壤種類に影響されることが分かった。そのため、大気からの鉛による土壤汚染の未然防止のため、土壤表層への残留性の評価が重要と考えられた。そこで、第 3 章では、土壤 pH や土壤種類による土壤浸透深さを推定して、沈着後の有害物質の土壤浸透挙動の評価を検討することとした。

第 2 章の参考文献

- 1) Omar A. Al-Khashman, Reyad A. Shawabkeh, Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan, *Environmental Pollution*, 2006, 140, pp387-394
- 2) Pierre M. Godin, Max H. Feinberg, Christian J. Ducauze, Modelling of Soil Contamination by Airborne Lead and Cadmium Around Several Emission Sources, *Environmental Pollution (Series B)* 10 (1985) 97-114
- 3) Eiliv Steinnes, Wenche Solberg, Heidi M. Petersen, Christopher D. Wren; Heavy metal pollution by long range atmospheric transport in natural soils of Southern Norway; *Water, Air, and Soil Pollution* 1989, 45, 207-218, DOI:10.1007/BF00283452
- 4) Gan-Lin Zhang, Feng-Gen Yang, Yu-Guo Zhao, Wen-Jun Zhao, Jin-Ling Yang, Zi-Tong Gong, Historical change of heavy metals in urban soils of Nanjing, China during the past 20 centuries, *Environment International* 2005, 31, 913-919, DOI: 10.1016/j.envint.2005.05.035
- 5) Tong-Bin Chen, Yuan-Ming Zheng, Mei Lei, Ze-Chun Huang, Hong-Tao Wu, Huang Chen, Ke-Ke Fan, Ke Yu, Xiao Wu, Qin-Zheng Tian, Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, *Chemosphere* 2005, 60, 542–551, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.072
- 6) Hefa Cheng, Yuanan Hu, Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review, *Environmental Pollution* 2010, 158, 1134–1146, DOI: 10.1016/j.envpol.2009.12.028
- 7) Gonzalo M.A. Bermudez, Raquel Jasan, Rita Plá, María L. Pignata, Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition, *Journal of Hazardous Materials* 2012, 213-214, 447-456, DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.02.023
- 8) Yuanan Hu, Xueping liu, Jinmei Bai, Kaimin Shih, Eddy Y.Zeng, Hefa Cheng, Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization, *Environ Sci Pollut Res Int* 2013, 20(9), 6150-6159, DOI:10.1007/s11356-013-1668-z
- 9) Colin W. Gray, Ronald G. McLaren, Ants H.C. Roberts, Atmospheric accessions of heavy metals to some New Zealand pastoral soils, *The Science of the Total Environment* 2003, 305, 105–115, DOI:10.1016/S0048-9697(02)00404-7
- 10) A. K. Krishna, P. K. Govil, Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India, *Environ Monit Assess* (2007) 124:263–275
- 11) A. Soriano, S. Pallarés, F. Pardo, A.B. Vicente, T. Sanfeliu, J. Bech, Deposition of heavy

- metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area, *Journal of Geochemical Exploration* 2012, 113, 36-44, DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.03.006
- 12) H. Higashino, K. Inoue, K. Mita, H. Shinozaki, H. Yoshikado, Atmospheric Dispersion Model for Exposure and Risk assessment (ADMER) development and verification of nationwide version, *Environ. Manage* 2004, 40(12), 1242–1250 (in Japanese), the ADMER English Edition can be downloaded at the web site: <https://en-admer.aist-riss.jp/> (accessed 02 October 2017)
 - 13) Xiangdong Li, Chi-sun Poon, Pui Sum Liu, Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry* 16 (2001) 1361–1368
 - 14) Xinwei Lua, Lijun Wang, Kai Lei, Jing Huang, Yuxiang Zhaia, Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1058–1062
 - 15) Yasir Faiz, M. Tufail, M. Tayyeb Javed, M.M. Chaudhry, Naila-Siddique, Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan, *Microchemical Journal* 92 (2009) 186–192
 - 16) J. V. Lagerwerff, A. W. Specht, Contamination of Roadside Soil and Vegetation with Cadmium, Nickel, Lead, and Zinc, *Environmental Science & Technology*, Volume 4, Number 7, July 1970
 - 17) Neil I. Ward, Robert R. Brooks, Edward Roberts, Colin R. Boswell, Heavy-Metal Pollution from Automotive Emissions and Its Effect on Roadside Soils and Pasture Species in New Zealand, *Environmental Science & Technology*, Volume 11, Number 9, September 1977
 - 18) 環境科学会要旨(2013)：姫旭ら，大気への六価クロム排出が推定される発生源関連試料中の六価クロムと金属濃度との関係の解析、p28
 - 19) 亀和田國彦(1997)：pH（ガラス電極法）、土壤環境分析法編集委員会、土壤環境分析法、博友社、pp.195–197
 - 20) 環境省(2003)：土壤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
 - 21) 環境省(2003)：土壤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
 - 22) Masahiro Sakata, Kohji Marumoto, Dry Deposition Fluxes and Deposition Velocities of Trace Metals in the Tokyo Metropolitan Area Measured with a Water Surface Sampler, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (7), 2190–2197, DOI: 10.1021/es030467k
 - 23) Noll K. E, Fang K. Y. P, Development of a dry deposition model for atmospheric coarse particles, *Atmos. Environ.* 1989, 23, 585-594
 - 24) 坂田昌弘、丸本浩治（2004）首都圏西部における微量金属の湿性沈着量の経年変

化と水銀の降水への取り込み、環境化学 14:555-565

- 25) U.S.EPA, Air Quality Criteria for Lead : Research Triangle Park, NC, Report EPA -600/8-83/028,1986
- 26) Krauskopf, K.B.(1979) : introduction to Geochemistry, p.552, McGraw-Hill
- 27) 産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター、詳細リスク評価書シリーズ、鉛、pp.18-19

第 3 章

大気から沈着後の鉛の表層土壌中への留まりやすさの評価

1. はじめに

重金属を取り扱う事業所の周辺では、排出源から 500 m 離れた地点でも土壤汚染が存在しているという調査報告¹⁾がある。また、大気に排出された重金属が沈着によって土壤を汚染していると疑われる事例も多数見つかっている²⁻⁹⁾。しかし、現在は大気からの沈着という土壤汚染経路はあまり重視されておらず、土壤汚染の可能性を考慮した大気への排出管理もなされていない。また、大気から土壤表層に沈着した後は、有害物質の種類によって、土壤への吸着性が異なるため表層土壤への留まりやすさが異なる。例えば、ヒ素は吸着性が低いため、沈着後は表層土壤に留まりにくく、地下浸透しやすくなる。一方で、鉛は土壤への吸着性が非常に高いため、土壤の表層部分に留まりやすいことも示されている¹⁰⁾¹¹⁾。

日本の土壤汚染対策法では、土壤中含有量基準が、有害物質が含まれる汚染土壤を直接摂取することによる健康リスクを想定して設定されている。表層土壤の汚染は、Hand to mouth 経路での経口曝露や、汚染土壤粒子が大気に再飛散することによる吸入曝露などによる健康リスクを生じる。しかし、日本の表層土壤調査¹²⁾での土壤中含有量の測定では、表層（地表から 5 cm）の土壤と、5~50 cm までの深さの土壤を採取し、これら 2 つの深度の土壤をそれぞれ等量を混合したものを試料として、土壤含有量を測定することとなっている。また、ドイツの土壤環境法制^{13) 14)}の「土壤保護・汚染サイト令 (BBodSchV)」によると、経口・皮膚・吸入による汚染摂取のある場所での、土壤サンプリング深度は 0 ~ 2 cm で定めている。更に、海外の研究報告¹⁵⁻¹⁸⁾では、表層土壤汚染の調査方法として、表層土壤 0~10 cm¹⁵⁾¹⁶⁾、または、0~20 cm¹⁷⁾¹⁸⁾のようにやや深めの土壤を採取し、土壤中「鉛」濃度を測定している。Elyem らの研究¹⁹⁾では、表層 0~5 cm のように比較的浅い表層土壤を採取して、「鉛」濃度を測定している例もある。このように、表層土壤中の鉛含有量を評価するための土壤採取深さは様々である。しかし、前述のとおり、大気からの沈着後は、土壤汚染物質の土壤への吸着性により、表層土壤への留まりやすさは異なるため、鉛のように土壤への吸着性が非常に高い場合には、現在定められた土壤採取方法では、表層土壤中の濃度を、深部の清浄な土壤で希釈して過小評価してしまっている懸念がある。

また、鉛等の土壤への吸着性は、土壤種類（黒ぼく土、関東ローム、砂質土）や土壤 pH によって異なり、土壤中の鉛の含有量と溶出量との関係が変化することが報告されている²⁰⁻²¹⁾。さらに、沿岸部の土壤のように、高塩濃度の土壤でも鉛による土壤汚染事例が報告されており²²⁾、塩濃度も吸着に影響を及ぼすことが想定される。

このように、汚染物質の土壤への吸着性を評価して、沈着による土壤汚染の評価をすることは、大気への排出管理手法を考えるためには有用である。

本研究の目的は、大気からの沈着した鉛を例として、土壌の様々な環境条件等（土壌種類、土壌 pH、土壌 EC）により、鉛が、何年間で、どのくらいの深さに到達するか計算して、表層土壌への留まりやすさを評価することとした。計算した地下浸透深さの結果から、表層土壌汚染調査での土壌採取深さを検討することとした。

2. 研究方法

2.1 沈着後の鉛の土壌中挙動予測式の考え方・提案

大気からの沈着後の鉛の土壌での挙動について次のような特徴を持つ土壌中挙動予測式を構築することとした。土壌中挙動としては、地表と地中とについて、それぞれ次のように考慮した。

① 地表での挙動

地表での挙動について、以下のように考えて、計算することとした。

- (ア) 大気から鉛を含有した粒子が土壌表層に沈着する。
- (イ) 降水により、表層土壌中の鉛の一部は表面流出する。土壌汚染サイトの状況（土質、降水量、土地の傾斜）によって表面流出量は大きく異なると考えられるが、文献²³⁾の平坦な土地で得られた値を用いて、1年間で表層の土壌中含有量の2%が表面流出すると仮定した。
- (ウ) 沈着した表層土壌中の鉛の一部は、風などによって大気に再飛散する。土質、降水量（含水率）、風速などが飛散速度に影響すると考えられるが、実測値が得られなかったため、ここでは1年間に表層土壌中含有量の1%が飛散すると仮定して計算することとした。

② 地中での挙動

地中での挙動について、以下のように考えて計算することとした。

- (ア) 沈着後の鉛の土壌固相への吸着について、土壌の種類や pH、EC の影響を考慮できる「多成分系吸着等温式」(Urano et al.,1981)²⁴⁾を用いる。
- (イ) 沈着後の鉛は、土壌間隙水中に比較的速やかに溶解し、降雨の浸透ともに地下浸透する。水の浸透速度は非常に遅いため、表層土壌中に沈着した鉛が、溶解度が十分に大きい化学形態であれば、本仮定は無理がないと思われた。
- (ウ) 間隙水中での拡散も考慮する。
- (エ) 土壌の種類や土壌の種類毎に不飽和帯土壌では一般的な含水率を設定して計算する。

以上のように、沈着後の鉛の挙動は地表と地中とに分けて、以下のような挙動予測式で沈着後の鉛の存在量変化を計算することとした。

① 表層土壌 1 段目での挙動予測式

表層土壌 1 段目での鉛の存在量変化は、前述の①(ア)～(ウ)の大気からの沈着、表面流出、再飛散の挙動と、②(ア)～(エ)のような土壌への吸着、浸透、拡散の挙動が起こるとした。土壌間隙水中の存在量変化は下の (3-1) 式、土壌固相中の存在量変化は下の (3-2) 式で表すことができる。記号の説明は表 3-1 に示した。

$$\begin{aligned} \varepsilon z_s A \frac{dC_{L1}}{dt} = & AW_d - \frac{0.02}{365} \varepsilon z_s A C_{L1} - \frac{0.01}{365} \varepsilon z_s A C_{L1} - u A C_{L1} \\ & - \frac{D_L}{z_s} A (C_{L1} - C_{L2}) - A z_s K_{La} \left(C_{L1} - \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lk1}^{n_k}}{K_k^1} \right) C_{S1}}{C_{Smax} - C_{S1}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \right) \end{aligned} \quad (3-1)$$

$$\rho_b z_s A \frac{dC_{S1}}{dt} = A z_s K_{La} \left(C_{L1} - \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lk1}^{n_k}}{K_k^1} \right) C_{S1}}{C_{Smax} - C_{S1}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \right) - \frac{0.02}{365} \rho_b z_s A C_{S1} - \frac{0.01}{365} \rho_b z_s A C_{S1} \quad (3-2)$$

表層土壌の 1 段目における鉛の存在量変化を表す(3-1)式、(3-2)式を差分化し、時間を Δt 時間毎に計算することとして、 j 時間区分における 1 段目の土壌間隙水中濃度、土壌固相中濃度は、それぞれの(3-3)式と (3-4)式で表すことができる。また、より下層の j 時間区分後の濃度は明らかではないため、一つ前の時間区分である $j-1$ 時間区分の濃度を用いて近似して計算した。

$$C_{L1,j} = \frac{W_d + \frac{D_L}{z_s} C_{L2,j-1} + z_s K_{La} \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lk1}^{n_k}}{K_k^1} \right) C_{S1,j-1}}{C_{Smax} - C_{S1,j-1}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} + \frac{\varepsilon z_s}{\Delta t} C_{L1,j-1}}{\frac{\varepsilon z_s}{\Delta t} + \frac{0.03}{365} \varepsilon z_s + u + \frac{D_L}{z_s} + z_s K_{La}} \quad (3-3)$$

$$C_{S1,j} = \frac{\frac{\rho_b z_s}{\Delta t} C_{S1,j-1} + z_s K_{La} \left(C_{L1,j} - \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lk0,j-1}}{K_k^1} \right) C_{S1,j-1}}{C_{Smax} - C_{S1,j-1}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \right)}{\left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{0.03}{365} \right) \rho_b z_s} \quad (3-4)$$

② 地中（2段目以降）での挙動予測式

地中（2段目以降）の*i*段目での鉛の存在量変化は、前述の②ア～エのような土壌への吸着、浸透、拡散の挙動のみが起こるとした。土壌間隙水中の存在量変化は下の(3-5)式、土壌固相中の存在量変化は(3-6)式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \varepsilon z_s A \frac{dC_{Li}}{dt} = u A C_{Li-1} - u A C_{Li} + \frac{D_L}{z_s} A (C_{Li-1} - C_{Li}) \\ - \frac{D_L}{z_s} A (C_{Li} - C_{Li+1}) - A z_s K_{La} \left(C_{Li} - \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lki}}{K_k^1} \right) C_{Si}}{C_{Smax} - C_{Si}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \right) \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$\rho_b z_s A \frac{dC_{Si}}{dt} = A z_s K_{La} \left(C_{Li} - \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lki}}{K_k^1} \right) C_{Si}}{C_{Smax} - C_{Si}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \right) \quad (3-6)$$

2段目以降の表層土壌の*i*段目の存在量変化を表す(3-5)式、(3-6)式を差分化し、時間をΔ*t*時間毎に計算することとして、*j*時間区分における*i*段目の土壌間隙水中濃度、土壌固相中濃度は、それぞれの(3-7)式と(3-8)式で表すことができる。また、より下層の*j*時間区分後の濃度は明らかではないため、*j-1*時間後の濃度を用いて近似して計算した。

$$C_{Li,j} = \frac{\frac{\varepsilon z_s}{\Delta t} C_{Li,j-1} + u C_{Li-1,j} + \frac{D_L}{z_s} (C_{Li-1,j} - C_{Li,j-1} + C_{Li+1,j-1}) + z_s K_{La} \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lki,j-1}}{K_k^1} \right) C_{Si,j-1}}{C_{Smax} - C_{Si,j-1}} \right\}^{\frac{1}{n_1}}}{\frac{\varepsilon z_s}{\Delta t} + u + \frac{D_L}{z_s} + z_s K_{La}} \quad (3-7)$$

$$C_{Si,j} = \frac{\frac{\rho_b z_s}{\Delta t} C_{Si,j-1} + z_s K_{La} \left(C_{Li,j} - \left\{ \frac{\sum_{k=2}^3 \left(\frac{C_{Lk1,j-1}^{n_k}}{K_k^1} \right) C_{Si,j-1}}{C_{Smax} - C_{Si,j-1}} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \right)}{\frac{\rho_b z_s}{\Delta t}} \quad (3-8)$$

これらの挙動予測式を用いて、大気から沈着後の鉛の土壌中挙動を予測計算することができた。また、各時間区分での鉛のマスバランスが保存されることを確認した。

表 3-1 記号表

記号	意味	単位
i	土壌の上からの層の段階	-
j	時間区分	-
Δt	1時間区分の時間	-
A	面積	m ²
C _L	土壌間隙水中濃度	meq/m ³
C _s	土壌固相中濃度	meq/t-dry
W _d	表層土壌への沈着速度	meq/m ² /d
u	水の空筒浸透速度	m/day
D _L	土壌不飽和帯でのみかけ拡散係数	m ² /day
K _{La}	総括物質移動容量係数	1/day
ϵ	土壌中での水体积割合	-
z _s	土壌表層の1段の厚さ	m
ρ_b	土壌の充填密度	t-dry/m ³
n _k , n ₁	イオン交換定数	-
K _k ¹	選択係数	(meq/m ³) ^{n_k - n₁}
C _{Smax}	最大イオン交換容量	meq/t-dry

2.2 鉛の高塩濃度土壌中での吸着平衡の測定方法

沈着後の鉛の土壌固相への吸着について、土壌の種類や pH、EC の影響を考慮できる「多成分系吸着等温式」を用いることとしたが、鉛について、多様な土壌環境条件での「多成分系吸着等温式」のパラメータを設定する必要がある。特徴の大きく異なる 3 種類の土壌に対して、pH および塩濃度を変えて吸着平衡実験を行い、吸着等温式のパラメータを求めることとした。実験は以下のように行った。

2.2.1 使用試薬

本研究では、対象物質は鉛イオンとし、関東化学（株）社製の硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 特級試薬をイオン交換水に溶かして実験に用いた。また、土壌 EC の影響による鉛の高塩濃度土壌中での吸着平衡の測定では、海水の塩濃度を再現するために八洲薬品（株）社製の人工海水をイオン交換水に溶かして用いた。主な組成は、Na、Mg、Ca、K、Sr であり、表 3-2 に示した。また、pH 調整のため和光純薬工業（株）社製の塩酸 HCl をイオン交換水で希釈して使用した。

表 3-2 人工海水成分

元素	濃度 (meq/l)
Na	480
Mg	109
Ca	20.9
K	10.2
Sr	0.32

2.2.2 土壌試料と選定根拠

土壌試料には、神奈川県横浜市および平塚市から採取した汚染されていない黒ボク土、関東ローム、砂質土を、2 mm メッシュのふるいにかけて通過した、礫や植物の根などを取り除いたものを用いた。一般的に黒ボク土及び関東ロームは、粒径は小さく比表面積が大きい、有機炭素含有率が大きく異なるため、比較することにより土壌有機物への吸着特性が考察できると考えられた。また、関東ロームと砂質土とでは、有機炭素含有率は共に小さいが、粒径や比表面積が大きく異なるため、これらを比較することにより無機鉱物への吸着特性を比較できると考えられた。土壌試料の

特性値を表 3-3 に示した。

表 3-3 土壌試料の特性値

代表土壌試料		黒ボク土	関東ローム	砂質土
採取地		横浜市	横浜市	平塚市
土性名		埴壤土	埴壤土	砂土
粒径組成	粗砂 [%] (0.2~2.0 mm)	14.2	3.3	91.6
	細砂 [%] (0.02~0.2 mm)	32.6	34.0	5.9
	シルト [%] (0.002~0.02 mm)	32.7	39.1	1.2
	粘土 [%] (~0.002 mm)	20.5	23.6	1.3
50% 粒径(D ₅₀) [μm]		16	11	510
比表面積 [m ² /g]		280	380	110
真密度 [g/cm ³]		2.59	2.9	2.83
有機炭素含有率 [%]		9.8	1.2	< 0.3
カチオン交換容量(CEC) [meq/kg]		300	200	73

注 1) 上記の物性値は以下の実験より得られた。

〈測定方法〉

粒径組成：JISA1204 土の粒度試験方法

比表面積：中野政詩他著「土壌物理環境測定法」3.3G

真密度：JISA1202 土粒子の密度試験

塩基交換容量：日本土壌肥料学会編「土壌環境分析法」：

Semimicro-Schollenberger 法

2.2.3 有害物質の高塩濃度土壌中での吸着平衡の実験方法

はじめに、0.2g-dry 以上の湿潤土壌を、50 mL 以上の容量のポリプロピレン製の容器に採取した。160 g/L の鉛水溶液原液と、イオン交換水もしくは所定の塩濃度となるようにイオン交換水に溶かした人工海水溶液を適宜イオン交換水で希釈した水溶液を用いて、所定の初期濃度となるよう調製した。また精度良く吸着平衡実験を行うために、固液比は 1 : 10~8000 になるようにして、吸着平衡時の水相濃度が初期水相濃度の 10~90% の範囲となるように設定した。また、塩酸 HCl を用いて、吸着平衡

実験中も適宜 pH が設定した pH±0.1 となるように調整した。次に、振とう器（アズワン(株)製 AS-1N）を用い、25°Cの恒温室内において 100 spm で 24 時間以上振とうした。振とう中に pH 調整を数回行い、設定した pH における吸着平衡状態となるようにした。

振とう後は、3000 rpm で 10 分間遠心分離した。その後、上澄み液を孔径 0.45 μm のポリプロピレン製メンブレンフィルター(ADVANTEC 社製、直径 25 mm)を用いてろ過し、固液分離した。ろ液中の鉛濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 ICP-MS (PerkinElmer 社製 ELAN DRC-e ICP)を用いて定量した。平衡吸着量は、測定対象物質の初期濃度とろ液の平衡濃度との差から、(3-9)式を用いて算出した。

$$Q_1 = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{W \cdot (1 - \alpha)} \quad (3-9)$$

ここで、 Q_1 meq/t-dry soil : イオン 1 の平衡吸着量、 C_0 meq/m³ : 初期のイオン 1 の液相濃度、 C_1 meq/m³ : 吸着平衡時のイオン 1 の液相濃度、 V m³ : 溶液量、 W t-wet soil : 湿潤土壌重量、 α [-] : 含水率である。

2.3 多成分系イオン交換等温式を用いた解析方法

鉛イオンの土壌への吸着平衡関係は、pH の影響、塩濃度の影響が考えられ、それぞれ H⁺イオンとの競争吸着、Na⁺等のイオンとの競争吸着が生じている。

ここでは、(3-10)式に示した多成分系イオン交換式を用いて解析することとした。吸着等温線のパラメータ n_1 、 n_k 、 K_k^1 は、実験結果にフィッティングさせて求めることができる。

$$Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left(\frac{C_k^{n_k}}{K_k^1} \right) \frac{1}{C_1^{n_1}}} \quad (3-10)$$

ここで、 C_1 meq/m³ と C_k meq/m³ は、溶解している目的イオン 1 と共存するイオン k との平衡濃度である。 Q_1 meq/t-dry soil は、イオン 1 の平衡イオン交換量（平衡吸着量）である。 n_1 [-] と n_k [-] はイオンの等温線の傾きを表すカチオン交換定数であり、 K_k^1 (meq/m³) ^{$n_k - n_1$} は、イオン 1 とイオン k の選択係数である。 Q_{\max} meq/t-dry soil は、土壌や粘土鉱物の最大イオン交換容量である。

H⁺は Pb²⁺の土壌へのイオン交換において競争関係にある。また、実験に用いた人工海水中では、全カチオン濃度の 84 %を Na⁺が占めている。そのため、多成分系イオン交換式を Pb²⁺,H⁺,Na⁺の 3 成分系イオン交換式として解析することとした。この場合、(2-10) 式は、(3-11) 式で表せる。

$$Q_{Pb} = \frac{Q_{\max}}{1 + \left(\frac{C_H^{n_H}}{K_H^{Pb}} + \frac{C_{Na}^{n_{Na}}}{K_{Na}^{Pb}} \right) \cdot \frac{1}{C_{Pb}^{n_{Pb}}} } \quad (3-11)$$

ここで、 Q_{Pb} meq/t-dry は Pb²⁺の平衡吸着量、 C_{Pb} mg/m³ は Pb²⁺の平衡濃度である。 Q_{\max} meq/t-dry は陽イオン交換容量であり、各土壌の特性値として実測して求めた。 C_H meq/ m³ は H⁺の平衡濃度、 C_{Na} meq/ m³ は Na⁺の平衡濃度であり、それぞれ pH や塩濃度の測定値から換算して求めた。また、 $n_{Pb}[-]$ は Pb²⁺の吸着定数、 $n_H[-]$ は H⁺の吸着定数、 $n_{Na}[-]$ は Na⁺の吸着定数であり、 K_H^{Pb} (meq/m³)^{n_H-n_{Pb}} は Pb²⁺と H⁺の選択係数、 K_{Na}^{Pb} (meq/m³)^{n_{Na}-n_{Pb}} は Pb²⁺と Na⁺の選択係数であり、これらは実測値に計算線をフィッティングさせることにより求めた。なお、 $n_{Pb}[-]$ と $n_H[-]$ については、土壌の種類によらないパラメータであり、既報²⁵⁾の値を用いている。

導電率 EC と Na⁺濃度との関係を別に求めて、EC を測定することにより、Na⁺濃度を換算して求めた。

2.4 沈着後の鉛の土壌中浸透挙動予測式のパラメータの設定

2.1 で提案した「沈着後の鉛の土壌中挙動予測式」のパラメータを以下のように設定して、表層土壌への鉛の留まりやすさを計算した。

① 水の空筒浸透速度

松丸らの研究²⁶⁾でのライシメーター法の実験結果によると、年間の積算浸透水量 (mm/年)は黒ぼく土、砂質土ともに年間積算降水量(mm/年)に比例してほぼ直線的に増加することが分かっている。直線の傾きは土壌の種類によって異なり、黒ぼく土では積算降水量の 0.39 倍、砂質土では 0.60 倍が土壌中に浸透する。ここでは、日本全国の平均降水量²⁷⁾が 1706 mm/year として、水の平均の空筒浸透速度は黒ぼく土が 1.8×10^{-3} m/day、砂質土が 2.8×10^{-3} m/day となり、この値を計算に用いることとした。

また、関東ロームでは、金子らの研究²⁸⁾では降水量に対する浸透水の流出割合は

深さ 3.7 m では 11%であったと報告されているため、日本全国の平均降水量 1706 mm/year として、関東ロームの水浸透速度は 0.51×10^{-3} m/day と算出された。

② 土壌不飽和帯でのみかけ拡散係数

大橋の研究²⁹⁾では、水中での有害金属イオンの拡散係数は、Graham の(3-12)式に基づき、拡散係数が既知のイオン（ここでは塩化物イオン）の拡散係数から推算できることが報告されている。ここで、 M_{Cl} は塩化物イオンの式量 35.5 g/mol、 M_{Pb} は鉛イオンの式量 g/mol であり、同じ土壌であれば拡散係数が式量の 0.6 乗にほぼ比例する。これより、土壌種類毎の、鉛のみかけの拡散係数は表 3-4 のようにおよその値を算出できた。

$$D_{L-Pb} = D_{L-NaCl} \times \frac{M_{Cl}^{0.6}}{M_{Pb}^{0.6}} \quad (3-12)$$

表 3-4 土壌不飽和帯でのみかけ拡散係数

土壌種類	D_{L-NaCl} (m ² /day)	D_{L-Pb} (m ² /day)
黒ぼく土	4×10^{-6}	1.4×10^{-6}
関東ローム	6×10^{-6}	2.1×10^{-6}
砂質土	8×10^{-6}	2.8×10^{-6}

③ 総括物質移動容量係数

また、大橋の研究²⁹⁾では、鉛イオンの土壌への吸着速度を表す総括物質移動容量係数は、土壌の種類による違いがほとんどなく、土壌溶出物の影響もほとんど受けず、濃度による影響もほとんどないと報告されている。その結果から、鉛イオンの場合は、土壌種類によらず、総括物質移動容量係数は 1000/day として計算に用いることとした。

④ 土壌中での水体积割合・土壌の充填密度

関東ローム、黒ぼく土、砂質土での、水の体積割合や土壌の充填密度を実測して、その値を後述の表 3-5 にまとめた。なお、金子らの研究²⁸⁾では、関東ロームの土壌三相割合が示されており、水相の体積割合は $0.6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ 程度であることが報告されており、これも参考とした。

⑤ 表層土壌への沈着速度

PRTR の届出で年間 900 kg/year と国内では非常に多く大気中に鉛を排出している事業所周辺を想定して、ADMER モデルによる鉛の沈着速度の算出結果から、計算では $100 \text{ mg/m}^2 \text{/year}$ の沈着速度を用いて計算することとした。

以上から、沈着後の鉛の土壌中浸透挙動予測式のパラメータは表 3-5 のように設定できた。

表 3-5 土壌種類による土壌中浸透挙動予測式のパラメータ

記号	意味	単位	黒ぼく土	関東ローム	砂質土
i	土壌の上からの層の段階	-			
j	時間区分	-			
Δt	1 時間区分の時間	-			
A	面積	m ²			
C _L	土壌間隙水中濃度	meq/m ³			
C _S	土壌固相中濃度	meq/t-dry			
W _d	表層土壌への沈着速度	meq/m ² /d			
u	水の浸透速度	m/day	1.84E-03	0.51E-03	2.78E-03
D _L	土壌間隙水中拡散速度	m ² /day	1.4E-06	2.1E-06	2.8E-06
K _{La}	総括物質移動容量係数	1/day	1000	1000	1000
ϵ	土壌の間隙率	-	0.5	0.6	0.17
z _s	土壌表層の 1 段の厚さ	m	0.01	0.01	0.01
ρ_b	土壌の充填密度	t-dry/m ³	0.5	0.6	1.0

3. 結果・考察

3.1 鉛の吸着等温線のパラメータのフィッティング結果

黒ぼく土、関東ローム、砂質土での Pb²⁺の吸着平衡実験結果をそれぞれ図 3-1～図 3-3 に示した。これらの図より、いずれの土壌でも Pb²⁺の平衡吸着量は pH=9.0 > pH=7.0 > pH=5.0 の順で高かった。また、いずれの pH でも Pb²⁺の平衡吸着量は黒ぼく土 > 関東ローム > 砂質土順に高かった。この変化は、pH 影響は水素イオンとの競争吸着によるため、土壌の違いについてはカチオン交換容量 CEC の違いによるものであり、今回の実験で用いた土壌試料でも既往研究²⁵⁾と同様の結果であることを確認できた。

本研究では、更に Pb²⁺の土壌へのイオン交換において、高濃度の塩 (Na⁺) も影響することが想定されたため、多成分系イオン交換式を Pb²⁺, H⁺, Na⁺の 3 成分系イオン交換式として解析することとした。更に EC (Na⁺濃度) の変化が Pb²⁺の平衡吸着量に及ぼす影響について考察した。図 3-1～図 3-3 より、塩濃度が EC=4500 mS/m の高濃度の場合と EC=2～3 mS/m の低濃度の場合とを比べると、全ての pH (pH=5.0, 7.0, 9.0)

および土壌の種類（黒ぼく土, 関東ローム, 砂質土）で、 Pb^{2+} の平衡吸着量が $\text{EC}=4500 \text{ mS/m}$ の高濃度の場合の方が $\text{EC}=2\sim3 \text{ mS/m}$ の低濃度の場合に比べて低下することがわかった。これは、 Pb^{2+} がイオン交換によって土壌へ吸着する際に、海水と同程度の高濃度で Na^+ が共存する場合には Pb^{2+} のイオン交換を妨げる競争関係となっていることが確認された。すなわち、塩濃度が海水と同程度の濃度（ $\text{EC}=4500 \text{ mS/m}$ ）では、 Pb^{2+} の土壌への吸着性が減少し、土壌に留まりにくくなることが分かった。

また、いずれの土壌でも低濃度（ $\text{EC}=2\sim3$ ）から高濃度（ $\text{EC}=4500 \text{ mS/m}$ ）に変化させた場合の Pb^{2+} の平衡吸着量の減少割合は $\text{pH}=9.0 > \text{pH}=7.0 > \text{pH}=5.0$ と平衡吸着量が高い時ほど塩濃度の増加の影響を受けやすいことが分かった。同じ塩濃度の変化であっても、 $\text{pH}=9.0$ の方が $\text{pH}=5.0$ に比べ Pb^{2+} と競争関係にある H^+ 濃度が $1/10000$ 小さいため、相対的に Pb^{2+} と Na^+ の競争関係が強くなり、塩濃度の影響が大きく現れたと考えられる。つまり、 Pb^{2+} と競争関係にある H^+ の濃度が低い時の方が、高濃度の Na^+ の競争吸着への影響が大きく現れるということであった。

また、(3-11) 式の多成分系イオン交換等温式は、 pH の違いだけでなく、塩濃度が増加した場合についても、よくフィッティングできることが確認できた。また、そのフィッティング結果によって得られた吸着等温式のパラメータを表 3-6 に示した。

「沈着後の鉛の土壌中挙動予測式」では、これらの値を各土壌の代表値として用いることとした。

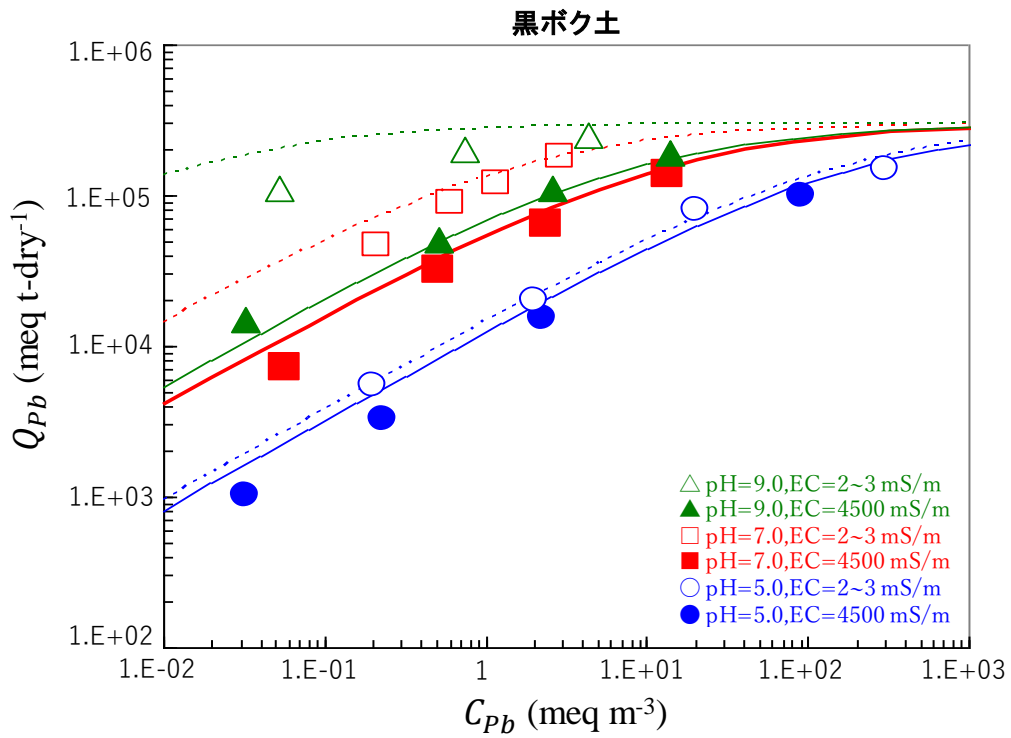


図 3-1 黒ぼく土における pH、EC を変化させた時の鉛の吸着等温線

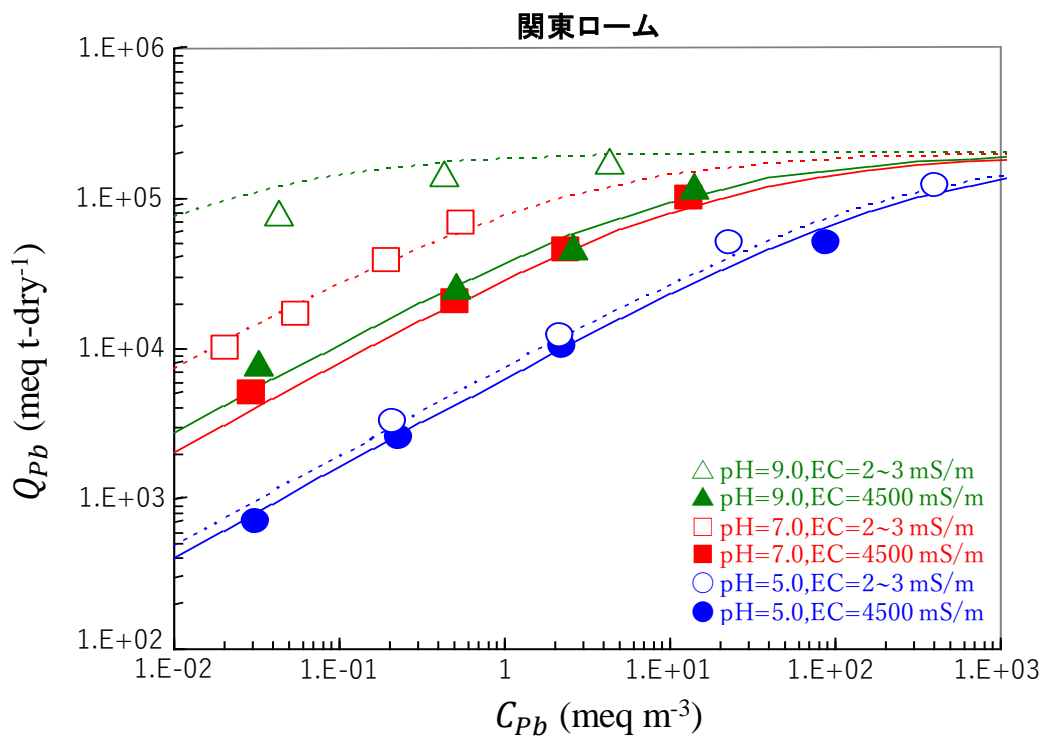


図 3-2 関東ロームにおける pH、EC を変化させた時の鉛の吸着等温線

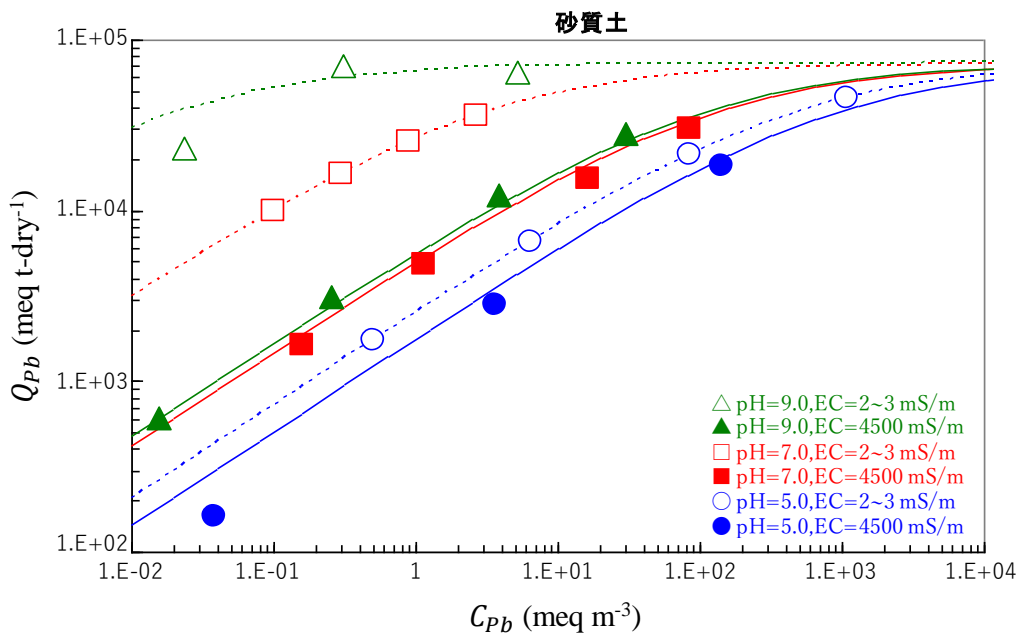


図 3-3 砂質土における pH、EC を変化させた時の鉛の吸着等温線

表 3-6 土壌種類による鉛の吸着等温線のパラメータ

パラメータ	単位	黒ぼく土	関東ローム	砂質土
Q_{\max}	[meq/t-dry]	300×10^3	200×10^3	73×10^3
n_{Pb}	[-]	0.60	0.60	0.60
n_H	[-]	0.60	0.60	0.60
n_{Na}	[-]	0.01	0.01	0.01
K_H^{Pb}	$(\text{meq}/\text{m}^3)^{n_H-n_{Pb}}$	0.20	0.15	0.10
K_{Na}^{Pb}	$(\text{meq}/\text{m}^3)^{n_{Na}-n_{Pb}}$	0.17	0.20	0.44

3.2 鉛の表層土壌への留まりやすさへの土壌環境条件の影響の解析

表層土壌への留まりやすさを評価するために、大気からの沈着した鉛が、土壌環境条件（土壌の種類、pH、EC）の違いにより、表層何cmの土壌中にどのくらいの濃度で留まるのか算出することとした。2.1で提案した土壌中挙動予測式を用いて、事業所から大気に排出された鉛の沈着速度を $100 \text{ mg/m}^2/\text{year}$ に固定して、土壌種類、土壌 pH、土壌 EC を変化させて、沈着後の鉛の地下浸透深さ毎の鉛濃度を算出した。結果を図 3-4 と図 3-5 に示した。

ここで計算した土壌固相濃度は、「乾燥土壌 1kg あたりの吸着量」であり、含有量基準値の評価を行う際には、採取した土壌を風乾して「風乾土壌 1kg あたりの土壌中含水量」の値で評価を行う。そのため、間隙水中の鉛の量や土質によって異なるが風乾土壌で残存する数%程度の水分量の影響で、「乾燥土壌 1kg あたりの吸着量」と含有量基準値の 150 mg/kg -風乾土壌とを比較することができない。ただし、鉛の場合は間隙水中の鉛濃度は極めて小さく無視できること、風乾土壌重量は乾燥土壌重量より数%程度の重量増加でしかないことから、土壌固相濃度 (mg/kg-drysoil) が $150 \text{ mg/kg-drysoil}$ を超えた場合には、土壌中含水量基準値 150 mg/kg -風乾土壌を超過していると考えることができる。

なお、現在の推定結果では含有量基準値以下と考えられる場合にも、今後大気からの沈着が続けば、土壌固相中の鉛濃度が多くなると考えられる。土壌固相濃度の経時変化の予測結果から、今後、土壌中含水量基準値を超過するか否か判断することは有用である。

図 3-4 に、低塩濃度時 ($\text{EC}=3$) の 50 年後の土壌固相中濃度の土壌 pH による違いを計算した結果を示した。

いずれの土壌でも、 $\text{pH}7\sim\text{pH}9$ では、50 年経過しても鉛は表層 1cm 程度に留まり、ほとんど地下浸透しないことが分かった。また、含有量基準値 150 mg/kg -風乾土壌も超過しており、いずれの土壌でも表層 1cm にほとんどの鉛は留まり、土壌による差が見られないことが分かった。

なお、土壌によって土壌固相中濃度の値が黒ぼく土では砂の約 2 倍の値となっているが、これは土壌への留まりやすさの違いによるものではなく、砂質土と比べて黒ぼく土では土壌の充填密度が小さいことによるものであることも確認できた。つまり、同量の鉛が大気から沈着しても、表層土壌 1cm 中の土壌重量が少ない黒ぼく土では、土壌固相濃度 (mg/kg-drysoil) も土壌中含水量 (mg/kg -風乾土壌) も砂質土より大きな値となり、含有量基準値を超過しやすいことが示唆された。

$\text{pH}5$ では、黒ぼく土では 3cm まで、関東ローム土では 4cm まで、砂質土では 7cm

まで鉛が表層の数%の濃度で浸透しており、その吸着性の高さ、黒ぼく土>関東ローム土>砂質土の順で、表層土壤に留まりやすいことが分かった。また、いずれの土壤でも表層1cmが最も高濃度となり、黒ボク土や関東ロームでは50年後には含有量基準値を超えていることが確認されたが、砂質土では含有量基準値を超えていなかった。また、砂質土では、1~3cmの深さで、大きく土壤固相濃度が変化していない。表層から沈着する鉛と、地下浸透する鉛とがバランスが取れて、経時変化により大きく濃度が変化しなくなっていることが示唆された。

また、図3-5に最も地下浸透し易いpH5の時の50年後の土壤固相濃度のECによる違いを計算した結果を示した。

図より、まず高塩濃度の場合(EC=4500)は、いずれの土壤でも低濃度(EC=2~3)より、地下浸透しやすくなっている傾向が見られた。しかし、土壤の種類、土壤pHの影響と比較すると、その影響は小さいことが確認された。図3-1~3-3の吸着等温線の変化から、pH=9およびpH=7では、塩濃度増加の影響はより大きいと考えられるが、各土壤のpH=5の時の平衡吸着量ほどに平衡吸着量は低下しないため、図3-5以上には地下浸透しないと考えられた。

また、図3-6にpH=9の時の50年後の土壤固相濃度のECによる違いを計算した結果を示した。図より、いずれの土壤でも高塩濃度時(EC=4500)では、2cmまで鉛の土壤固相濃度が低塩濃度時(EC=3)より浸透していることが見られた。そのため、海の近くの事業所において沈着による土壤汚染を調査する時は、表層土壤中の有害物質の濃度の測定に加えて1cm深さごとの土壤中の濃度を調査しながら、地下水汚染の可能性の有無を確認することが有用であると考えられる。

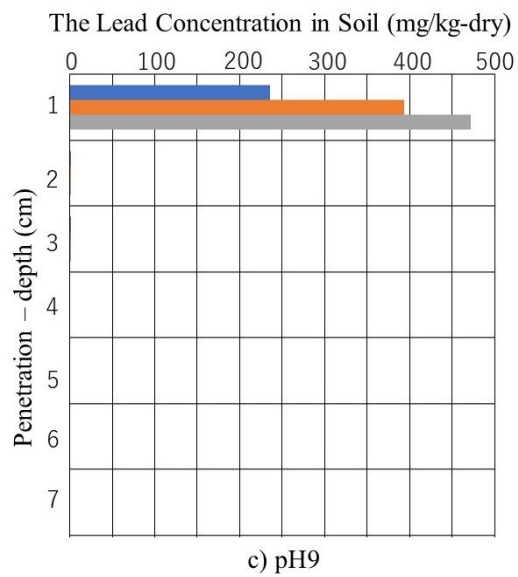
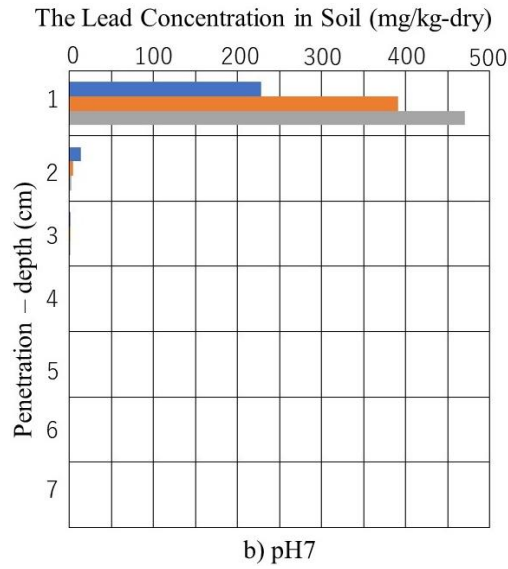
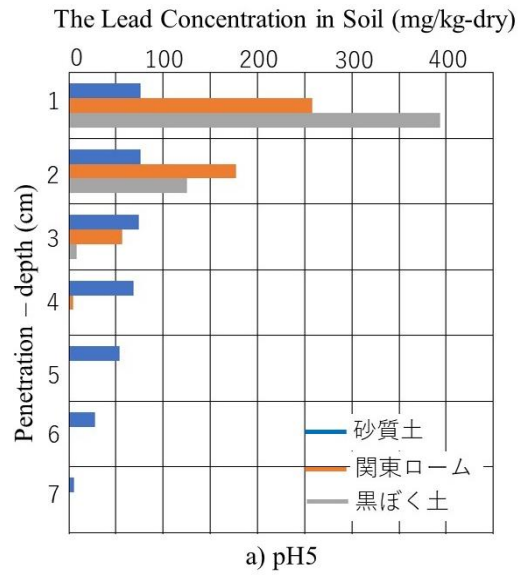


図 3-4 低塩濃度時 EC=3 の時の 50 年後の土壤固相濃度分布の土壤 pH による違い

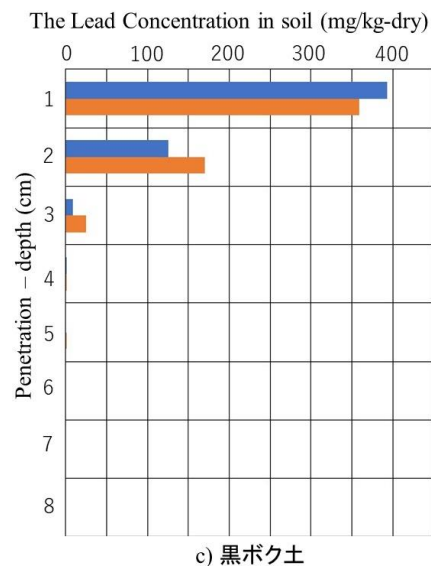
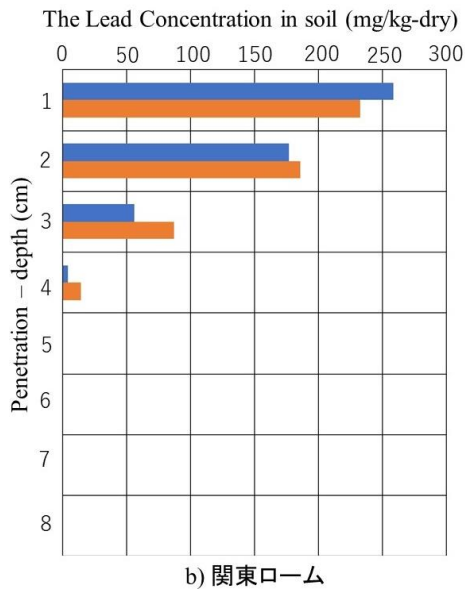
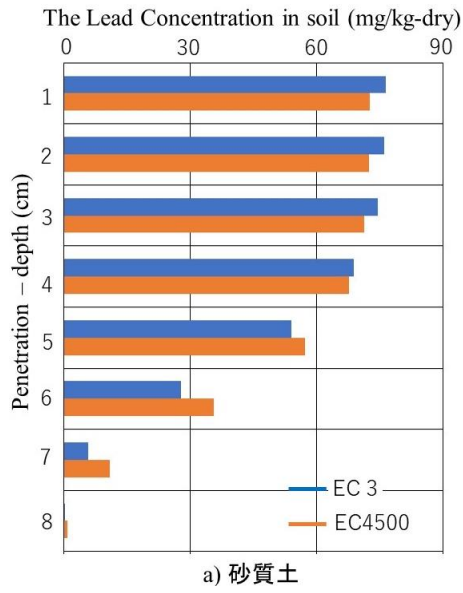


図 3-5 pH5 の時の 50 年後の土壤固相濃度分布の EC による違い

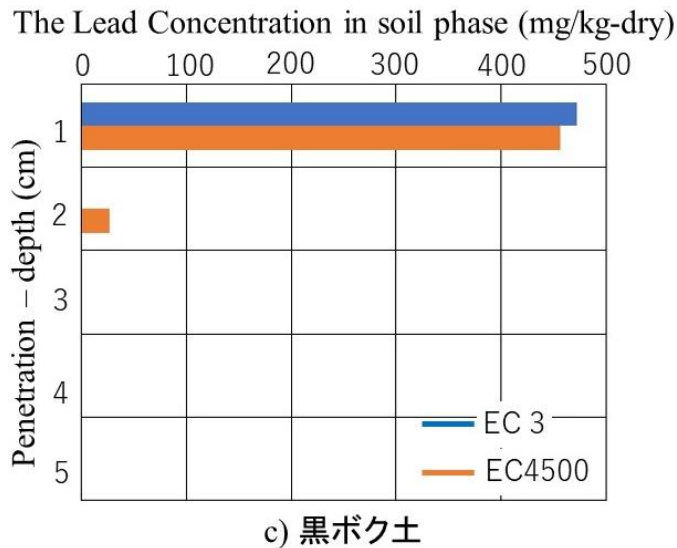
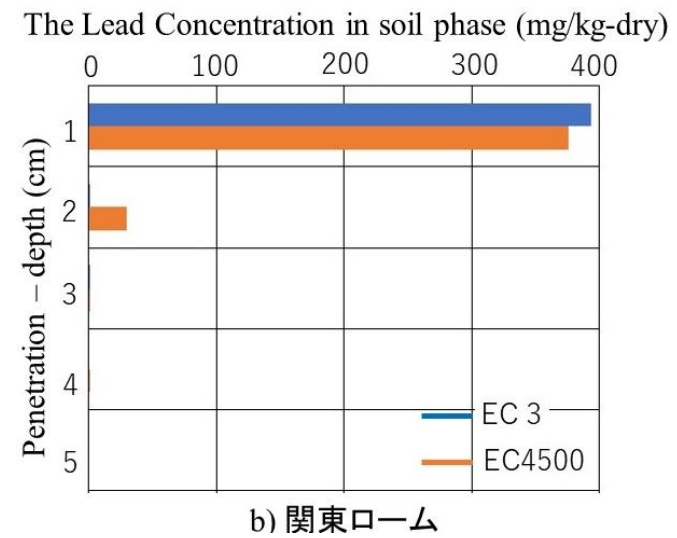
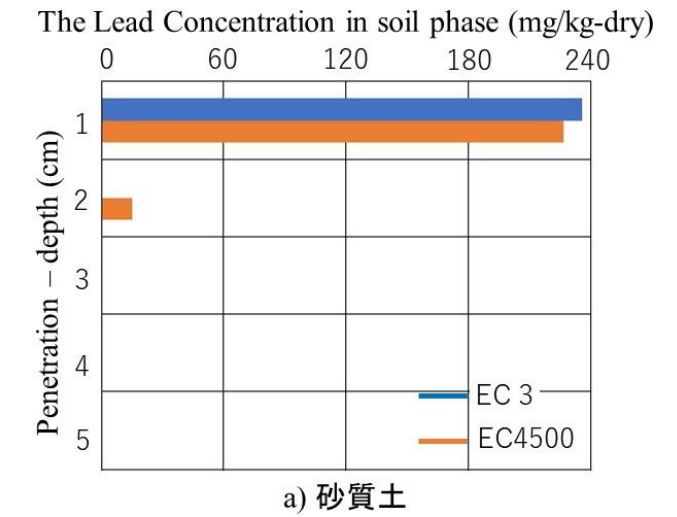


図 3-6 pH9 の時の 50 年後の土壤固相濃度分布の EC による違い

3.3 土壌への留まりやすさの計算結果と実測の結果の関係の考察

ここでは、2.1 で示した沈着後の鉛の土壌中挙動予測式を用いた計算結果と実測の調査結果との関係を比較して、土壌中挙動予測式の妥当性を確認することとした。

まず、各地点で採取した土壌について、表層土壌に対する各深さでの鉛の溶出量の変化率を図 3-7 に示した。図より、砂質土である地点 A は、黒ぼく土である地点 B、C より鉛が土壌に留まりにくく、地下浸透しやすくなる傾向が見られた。また、地点 C（最大 EC=10.5 mS/m、海岸からの距離=150 m）では鉛は表層土から深さ 3 cm 未満の表層に留まっていたが、地点 A（最大 EC=32.6 mS/m、海岸からの距離=100 m）では表層土から深さ 15~18 cm 以深まで浸透し、地点 B（最大 EC=15.3、海岸からの距離=120 m）では、12~15 cm まで浸透していた。海岸からの距離が近い地点ほど EC が大きく、地下浸透しており、鉛汚染のある土壌が津波によって浸水した場合は、塩濃度が上昇することにより鉛が土壌中に残留しにくく、地下浸透し易くなっている可能性が示唆された。また、各地点の EC は海水と比較すると 1/140 程度以下であった。これは、土壌を採取した時期が津波浸水から 1 年 7 ヶ月経過しており、その間に雨水により塩濃度が希釈されたためと考えられた。津波浸水直後は高濃度の塩分が土壌中に存在し、より土壌残留しにくく、地下浸透し易い状態であったと考えられる。

次は、各地点で計算した 50 年後の土壌における、表層土壌に対する各深さでの鉛の溶出量の変化率を図 3-8 に示した。図より、計算結果は実測結果とかなりずれていることが分かった。計算結果は実測結果に合わない原因については、以下のことが考えられた。

- ▶ 今回では計算した地点 A, B, C の最大イオン交換容量 (CEC meq/kg-dry) が未知であるため、表 3-6 「土壌種類による鉛の吸着等温線のパラメータ」より、砂質土、黒ぼく土はそれぞれの CEC =73, CEC= 300 を用いて計算した。しかし、文献値により、砂質土の CEC は 20~80 meq/kg-dry³⁰⁾³¹⁾であり、黒ぼく土が 100~300 meq/kg-dry³¹⁾³²⁾であると報告されている。そこで、土壌 CEC を変化させた時の鉛の土壌への留まりやすさを検討し、図 3-9 に示した。
- ▶ また、地点 A, B, C をサンプリングした場所にある排出源では、過去に有害物質を多量に排出しており、また排出粒子中には酸性成分が含有しているため、土壌が酸性になる可能性があると考えられる。そのため、計算に用いた土壌 pH より、過去の土壌 pH は低く、沈着した鉛が留まりにくく、地下浸透しやすくなると考えられた。さらに、土壌 pH を pH=5.0 に設定した時の鉛の土壌へのとどまりやすさについて図 3-9 に示した。

図 3-9 より、土壌 CEC、土壌 pH を変化させ計算すると、50 年後の土壌における表層土壌に対する各深さでの鉛の溶出量は大幅に変化することが示唆された。

- ▶ 他に、50 年間に大雨の日があり、その降水量より、土壌中の水浸透速度が高くなっているため、土壌中の鉛が留まりにくく、地下浸透しやすくなるも考えられた。そして、水浸透速度を変化させた時の土壌固相濃度の計算結果を図 3-10 に示した。また、実測結果は、環境省告示第 18 号による土壌中の溶出量の実験方法に準拠して測定した。本実験方法では、土壌試料 (g) と溶媒 (ml) とを重量体積比 10 %の割合で混合して試料液として土壌中の溶出量を測定することになっている。しかし、地下浸透深さの計算結果に用いた実際の水浸透速度が以上の重量体積比より小さくなるため、実測結果の方が高くなるということが考えられた。
- ▶ pH が中性付近になると溶出したフミン質と鉛が結合し土壌への平衡吸着量への影響があると報告されている³³⁾。そのため、これは、計算結果は実測結果に合わない原因の一つになると考えられる。

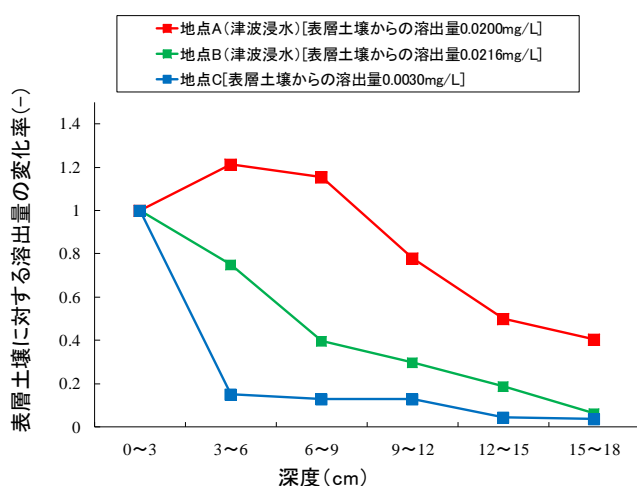


図 3-7 各地点で採取した土壌での表層土壌に対する各深さでの鉛の溶出量の変化率

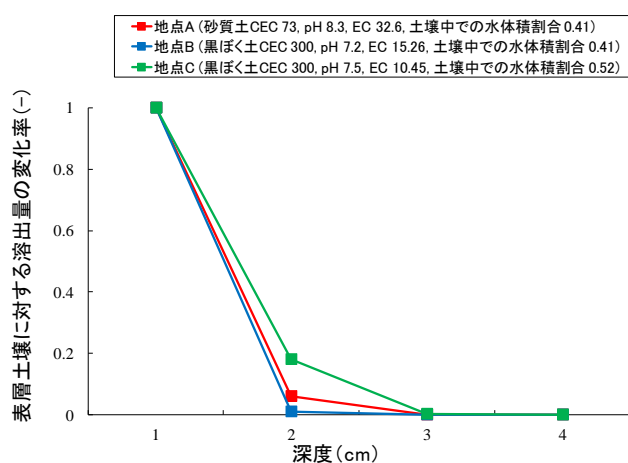


図 3-8 各地点で計算した 50 年後の土壌での表層土壌に対する各深さでの鉛の溶出量の変化率

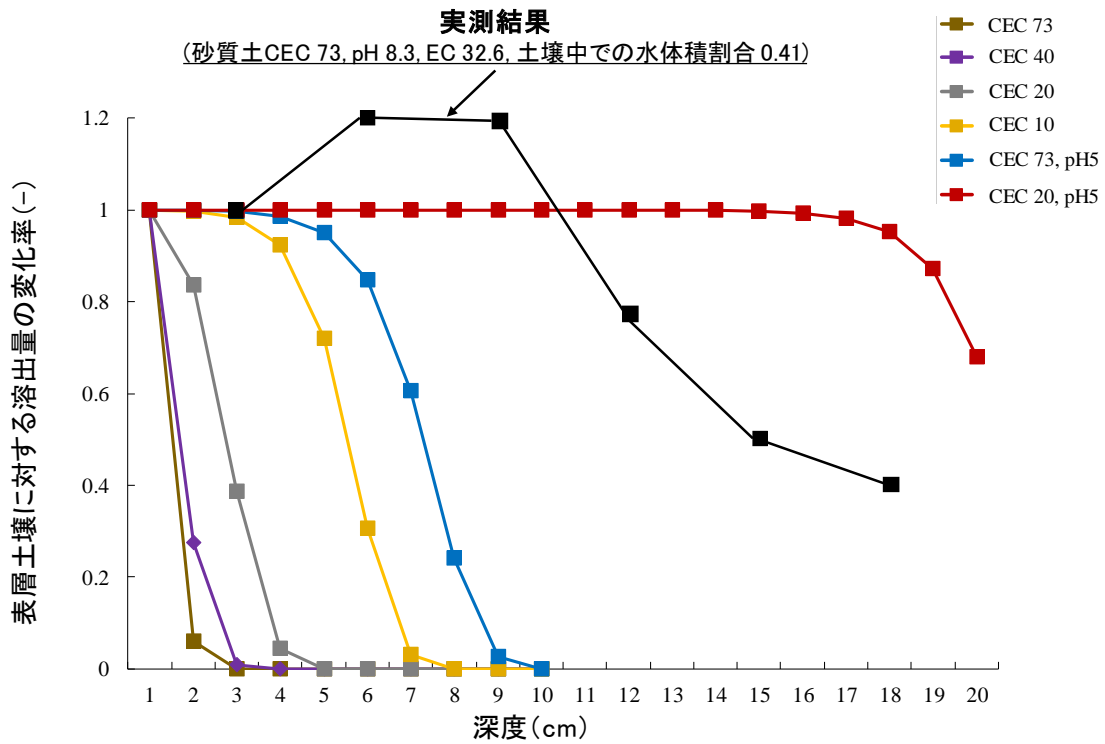


図 3-9 土壌 CEC, 土壌 pH による計算した 50 年後の土壌での表層土壌に対する各深さでの鉛の溶出量の変化率

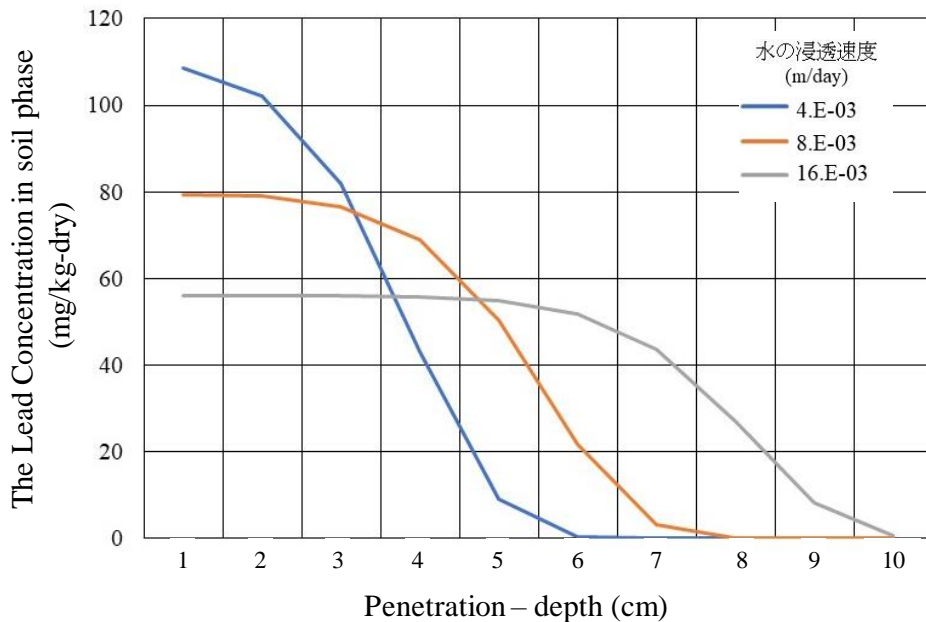


図 3-10 50 年後の水浸透速度による土壌固相濃度の計算結果

3.4 大気から土壌への沈着速度による土壌固相濃度の違いの考察

以上の 3.2 の結果より、黒ぼく土 CEC=300、土壌 pH=9、EC=3 という土壌環境条件で沈着後の鉛が最も土壌に留まりやすいことが分かった。そのため、ここでは、その条件を用いて、大気から土壌への沈着速度を変化させた時の鉛土壌固相濃度を計算することとした。図 3-11 に 50 年後の土壌固相濃度の沈着速度による違いを計算した結果を示した。図より、沈着速度が大きいほど鉛の土壌固相濃度が高くなっており、大気からの沈着による土壌汚染未然防止のため、大気からの沈着速度が 30 mg/m²/year 程度の以下を管理すればよいと考えられた。ただし、沈着後の有害物質の物性や排出源の情報（風向風速、煙突高さなど）は、大気からの土壌への沈着量の推定結果に影響を与えることが考えられた。そのため、第 4 章ではそれらの影響要因を検討することとした。

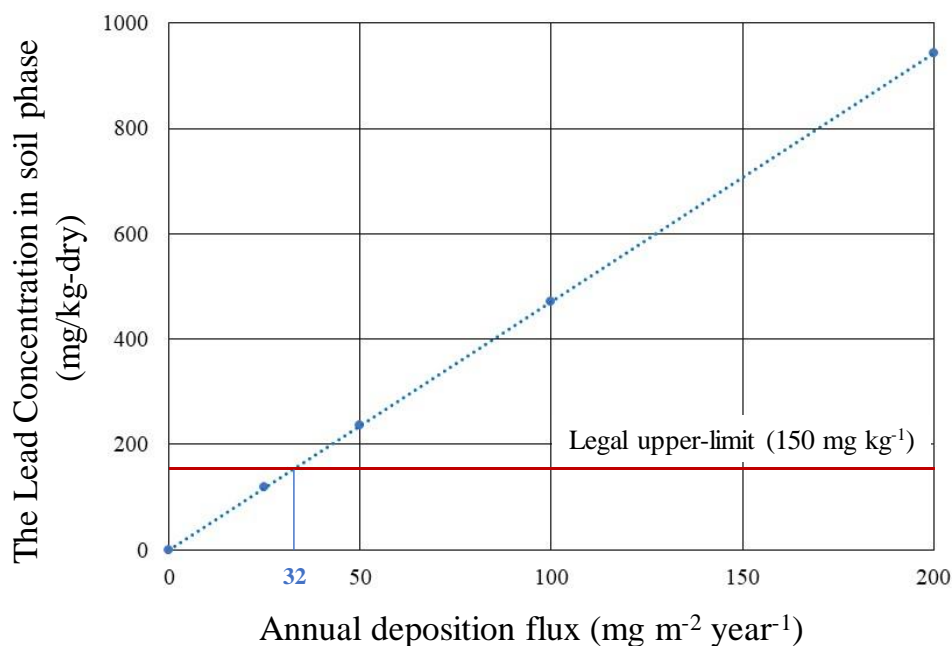


図 3-11 50 年後の沈着速度による土壌固相濃度の計算結果

4. 本章まとめ

以上の結果より、土壌の種類や pH、EC が変化した時の鉛の表層土壌への留まりやすさを算出したが、鉛の表層土壌への留まりやすさは、土壌の種類や土壌 pH に比較すると EC 変化の影響は小さかった。特に、今回の計算条件では、pH=7~9 ではいずれの土壌でも、沈着した鉛は土壌への吸着性が高く表層に留まりやすい。50 年経っても、表層土壌 1 cm のみに留まることが確認できた。また、pH=5 においても、沈着が続いている間は、表層 1cm の濃度が最も高く、その浸透も砂質土で 7cm までしか地下浸透しない。故に、表層土壌汚染の健康リスク評価を行う際には、深くまで土壌を採取すると、その濃度を清浄な土壌で希釈してしまっていることが懸念される。

土壌中の有害物の含有量を測定するための表層土壌調査では、表層土壌（地表から 5 cm）の土壌と、5~50 cm までの深さの土壌を採取し、これら 2 つの土壌の等量を混合して測定試料とする。しかし、以上の土壌中挙動予測式を用いて、地下浸透深さを推定した結果より、沈着後の鉛は、多くの場合に表層 1 cm 程度の極めて表層の土壌に留まっていることが分かった。公定法の土壌中含量では、表層 1 cm の土壌中含量と比べて、1/10 倍程度に薄まっている懸念があることも推察された。

また、現実には 1cm よりもより薄い表層に留まっていることも想定されるが、表層土壌は様々な地上活動により攪乱もされるため、ここでは 1cm 程度の表層土壌を採取することをお勧めしたい。

第 3 章の参考文献

- 1) Omar A. Al-Khashman, Reyad A. Shawabkeh, Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan, *Environmental Pollution*, 2006, 140, pp387-394
- 2) Pierre M. Godin, Max H. Feinberg, Christian J. Ducauze, Modelling of Soil Contamination by Airborne Lead and Cadmium Around Several Emission Sources, *Environmental Pollution (Series B)* 10 (1985) 97-114
- 3) Eiliv Steinnes, Wenche Solberg, Heidi M. Petersen, Christopher D. Wren; Heavy metal pollution by long range atmospheric transport in natural soils of Southern Norway; *Water, Air, and Soil Pollution* 1989, 45, 207-218, DOI:10.1007/BF00283452
- 4) Gan-Lin Zhang, Feng-Gen Yang, Yu-Guo Zhao, Wen-Jun Zhao, Jin-Ling Yang, Zi-Tong Gong, Historical change of heavy metals in urban soils of Nanjing, China during the past 20 centuries, *Environment International* 2005, 31, 913-919, DOI: 10.1016/j.envint.2005.05.035
- 5) Tong-Bin Chen, Yuan-Ming Zheng, Mei Lei, Ze-Chun Huang, Hong-Tao Wu, Huang Chen, Ke-Ke Fan, Ke Yu, Xiao Wu, Qin-Zheng Tian, Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, *Chemosphere* 2005, 60, 542–551, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.072
- 6) Hefa Cheng, Yuanan Hu, Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review, *Environmental Pollution* 2010, 158, 1134–1146, DOI: 10.1016/j.envpol.2009.12.028
- 7) Gonzalo M.A. Bermudez, Raquel Jasan, Rita Plá, María L. Pignata, Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition, *Journal of Hazardous Materials* 2012, 213-214, 447-456, DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.02.023
- 8) Yuanan Hu, Xueping liu, Jinmei Bai, Kaimin Shih, Eddy Y.Zeng, Hefa Cheng, Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization, *Environ Sci Pollut Res Int* 2013, 20(9), 6150-6159, DOI:10.1007/s11356-013-1668-z
- 9) Colin W. Gray, Ronald G. McLaren, Ants H.C. Roberts, Atmospheric accessions of heavy metals to some New Zealand pastoral soils, *The Science of the Total Environment* 2003, 305, 105–115, DOI:10.1016/S0048-9697(02)00404-7
- 10) 定本裕明ら、土壤中金属の形態分別法の検討、*日本土壤肥科学雑誌*、第 65 巻 第 6 号、P645-653、1994
- 11) MARK M. BENJAMIN, Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous

- Iron Oxyhydroxide, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 79, No. 1, January 1981
- 12) 環境省、土壤汚染状況調査の方法【法第3条第1項関係】
 - 13) Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554)–BBodSchV
 - 14) Zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 30 Gesetzes vom 24. Februar 2012, BGBl. I, S. 212
 - 15) Yuanan Hu et al, Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization, Environ Sci Pollut Res Int, 2013, 20(9), 6150-9
 - 16) Gonzalo M. A. et al, Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition, Journal of Hazardous Materials, 2012, 213–214, pp 447-456
 - 17) Mirela et al, Environmental metal contamination and health impact assessment in two industrial regions of Romania, Science of The Total Environment, 2017, 580, pp 984-995
 - 18) A. Soriano et al, Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area, Journal of Geochemical Exploration, 2012, 113, pp36-44
 - 19) Elyem Demircioglu et al, Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey, Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 328–335
 - 20) 尾崎 哲二、岡田 亮介、笠水上 光博、田中 信夫、石原 成己、自然土壌からの鉛、砒素およびセレンの溶出事例について、土木学会第57回年次学術講演会（平成14年9月）
 - 21) 亀屋 隆志、大橋 優子、小林 剛、汚染土壌中の鉛の含有量と溶出量の関係と pH 影響、環境工学研究論文集 46 巻（頁 299-305）2009/11
 - 22) 仙台市環境局：津波により浸水した地域において有害物質調査を行いました，記者発表資料，平成 23 年 4 月 28 日
http://www.city.sendai.jp/report/2011/_icsFiles/afieldfile/2011/05/06/110428taisekibu_tu_1.pdf
 - 23) Xiaoliang Wang et al, Wind erosion potential for fugitive dust sources in the Athabasca Oil Sands Region, Aeolian Research, Volume 18, September 2015, 121-134
 - 24) Urano, K., V. Chanyasak and N. Fujii (1981) Adsorption isotherm equation of single heavy metal ion in acidic solution on chelating resin. Journal of Colloid Interface Science, 82(1), 251~253.

- 25) Takeshi Kobayashi et al, The Adsorption Equilibrium of Pb and Cd on Several Soils in Various pH Solutions or in the Presence of Dissolved Humic Substances, Heavy Metal Contamination of Soils, 105-111
- 26) 松丸 恒夫、黒ボク土と砂質土における肥料窒素溶脱のライシメーター法による解析、日本土壤肥料学雑誌、第 68 巻、第 4 号、(1997)
- 27) 気象庁、年平均降水量
- 28) 金子 文宜ら、パンライシメーター法による関東ローム堆積露地畑における土壌水および硝酸態窒素の浸透実態、日本土壤肥料学雑誌、第 73 巻、第 5 号、(2002)
- 29) 大橋優子、重金属類土壌汚染の物質移動影響要因の解析と効率的な汚染調査への応用、博士論文、平成 22 年
- 30) 木村 真人、高井 康雄、海外における土壌肥料研究の成果タイ国塩性土壌の特性とその改良、日本土壤肥料科学雑誌、第 61 巻 第 5 号 (1990)
- 31) 関鋼、坂本一憲、吉田富男、各種畑土壌における微生物バイオマス窒素・炭素量と主要な土壌理化学性との関係、日本土壤肥料科学雑誌、第 67 巻 第 1 号(1996)
- 32) 三枝正彦、松山信彦、阿部篤郎、黒ボク土の荷電特性と土壌管理上の問題点、日本土壤肥料科学雑誌、第 63 巻 第 2 号 (1992)
- 33) Yuyu Liu, Takeshi Kobayashi, Yukari Takahashi, Takashi Kameya and Kohei Urano, A simple simulation of adsorption equilibrium of Pb(II) on Andosols in the presence of dissolved humic substances for monitoring soil contamination, Journal of Environmental Science and Health, Part A (2013) 48, 1694-1699

第 4 章

大気からの重金属等の沈着を考慮した土壤汚染未然防止ための 大気排出管理手法の提案

1. はじめに

本研究室の過去の研究において、¹⁾「多様な化学物質の沈着による土壤汚染」の可能性についての考察が報告されている。図 4-1 は大気への排出基準と土壤汚染対策法指定基準の値の比から、「大気に排出された粒子の沈着による土壤汚染の起こりやすさ」の相対的な評価を試みた結果である。図 4-1 は、縦軸の数値が大きいほど大気に多く排出されやすく、大気から沈着した粒子による土壤汚染が起こりやすいことを表す。カドミウム、鉛、フッ素、ダイオキシン類について比較すると、過去に沈着による土壤汚染事例が多いダイオキシン類の他に、今回の調査対象とした鉛の数値も大きく、ダイオキシンと同様に大気に排出された粒子の沈着による土壤汚染の進行が考えられる。

また、ダイオキシン類による土壤汚染事例の多くは過去に生じたものと考えられ、現在は汚染の再発防止のための様々な行政や事業者の取り組みがされているため、新たな土壤汚染は減っていると考えられる。しかし、図 4-1 のように、鉛の場合は「大気排出基準に対する土壤含有量基準の相対数値」が大きいため、現在未対策である、大気に排出された後の沈着による土壤含有量基準の超過は、他の物質よりも今も起こりやすい状態であることが懸念される。

第 2 章では、大気からの鉛粒子などの沈着による土壤汚染が実際に生じていることを確認できた。また、第 3 章では様々な土壤条件で、沈着後の鉛が表層からどのくらいの深さまで浸透するかを明らかにした。これらのことから、事業所は鉛の大気への排出基準を遵守して操業しても、大気に排出された鉛粒子は土壤表層に沈着し、鉛は土壤への吸着性が高く、地下浸透しにくい性質であるため、長年の沈着により表層土壤に蓄積され、その汚染された表層土壤による事業所周辺での健康リスク（表層土壤の汚染による吸入や摂食による経口摂取）が高くなることが懸念される。日本は、化学物質を排出する事業所と住宅や農地等とが隣接する国であるため、特に健康リスクが高くなることが懸念される。

以上のことより、大気に排出された鉛の沈着による土壤汚染は未然防止が重要であり、各事業所や行政機関などが、大気への PRTR 届出排出量などのデータを用いて、沈着による土壤汚染が起こりうるか否かを判定できることは有用と考えられる。

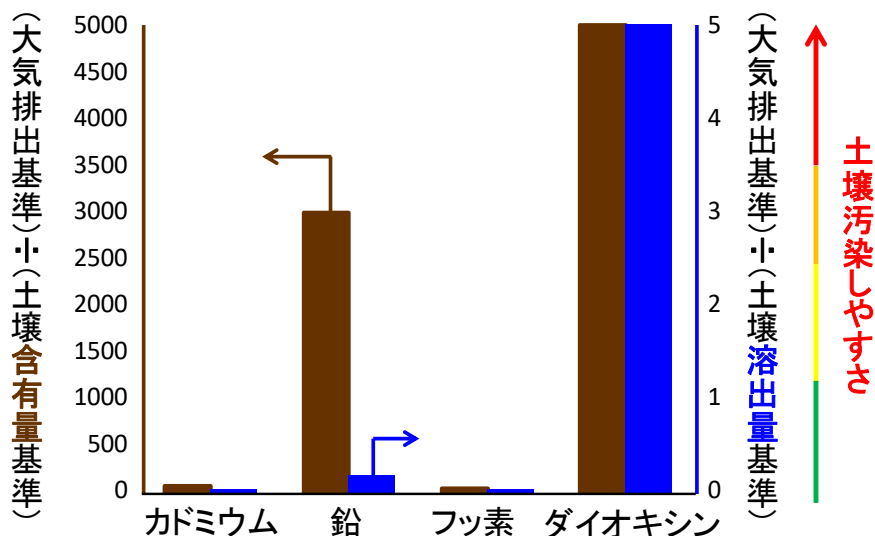


図 4-1 大気に排出された粒子の沈着による土壌汚染の起こりやすさ
小林らの文献¹⁾より引用

本章では、第 2 章・3 章での事業所 A の調査結果等を参考にして、「大気からの粒子の沈着による土壌汚染」が生じない鉛の大気排出量を検討・提案することとした。また、事業所 A の事例を示すとともに、多様な事業所や重金属等の沈着による土壌汚染の可能性を評価するための考え方を整理して、大気に排出された重金属等の沈着を考慮した土壌汚染未然防止ための大気排出管理手法の提案をすることとした。

2. 沈着による土壌汚染が生じない鉛の大気排出量の検討方法

本研究では、以下の①～⑤の手順に基づいて、特定の事業所における、大気に排出された鉛の沈着による土壌汚染を生じさせない大気排出量の考え方を検討することとした。

- ① ADMER による鉛の沈着量が最大となるメッシュ (100 m × 100 m) の把握 (以後、「最大沈着メッシュ」とする) (第 2 章の結果を考慮)
- ② 最大沈着メッシュでの鉛の大気排出量毎の年間沈着量の推算・図示
- ③ ある期間を設定して土壌含有量基準値を超過する鉛の年間沈着量の算出 (以後、「基準超過年間沈着量」とする) (第 3 章で求めた土壌浸透深さを考慮)
- ④ ③で算出した基準超過年間沈着量に影響する要因の検討と変動幅の算出
- ⑤ ④で算出した変動幅を考慮し、③で設定した期間での「沈着による土壌汚染」が生じない大気排出量の検討

以下の 3.1～3.5 の結果と考察では、2 章で調査したある特定の事業所 A を基準サイトにして、実際の PRTR 届出排出量や気象データなどを用いて、①～⑤の各項目について、詳細に検討しながら、鉛の沈着による土壌汚染を生じさせない大気排出量の算出を試みた。

2.1 ADMER による鉛の沈着量が最大となるメッシュの把握

第 2 章で大気に排出された鉛の沈着による土壌汚染が確認された事業所 A について、大気への鉛の排出状況等を確認した。2001 年から 2014 年までの大気への排出に対する PRTR 届出排出量を確認すると、約 500~5500 kg/year の範囲であった。近年では、900 kg/year 程度以下の排出量となっているため、900 kg/year 以下の排出量で推算することとした。沈着量の推算には、化学物質の大気中濃度だけではなく表層土壌への沈着量が 100 m × 100 m のメッシュ毎に推算できる産業技術総合研究所の大気拡散モデル ADMER モデル (曝露・リスク評価大気拡散モデル) を用いた。沈着量を推算する際に用いたパラメータは第 2 章と同様な決め方で、以下の値を用いた。

- ① 鉛の排出量 : 50~900 kg/year
- ② 気象データ : AMeDAS 気象データ 2001 年~2014 年
- ③ 乾性沈着速度 : 1.7 cm/sec (鉛含有粒子の粒径を 10 μm として計算 : ここでは SPM として評価されている 10μm までの粒子を想定し、より沈着量の大きくなる 10μm の粒子を仮定した)
- ④ 洗浄比 : 87

⑤ 分解係数：0 sec⁻¹

⑥ バックグラウンド大気濃度：0 g m⁻³

以上より、ADMER を用いて沈着量の分布を求め、鉛の沈着量が最大となる「最大沈着メッシュ」を把握した。この最大沈着メッシュで、土壤汚染が生じなければ、他のメッシュでの汚染可能性ないと考えられた。

まず、事業所 A での PRTR 届出排出量データや AMeDAS 気象データについて、2001 年から 2014 年までのデータを得た。ADMER モデルを用いて、14 年間の鉛の沈着量を推算し、得られた沈着量分布図から「最大沈着メッシュ」を決定できた。最大沈着メッシュでの年間沈着量は、最大値が 140 mg/m²/year であり、14 年間の平均値は 129 mg/m²/year であった。

2.2 最大沈着メッシュでの鉛の大気排出量毎の年間沈着量の推算・図示

最大沈着メッシュにおいて、鉛の排出量毎の 14 年間の平均年間沈着量を推算した。図 4-2 には、最大沈着メッシュでの 14 年間の平均年間沈着量を排出量毎に図示した。これより、鉛の大気排出量と最大沈着量との関係が求められた。

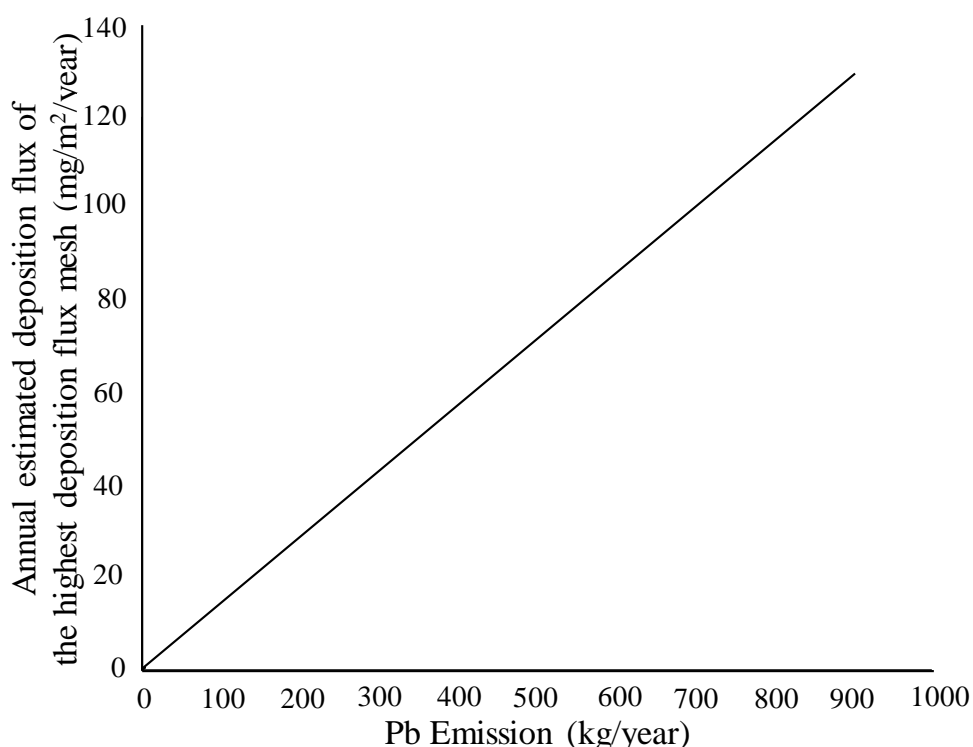
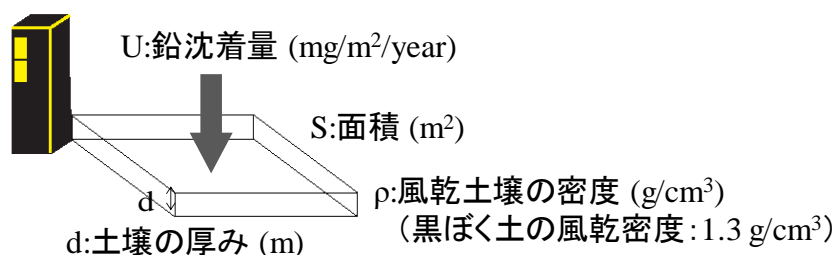


図 4-2 最大沈着メッシュにおける大気排出量毎の 14 年間での平均年間沈着量

2.3 土壤含有量基準値を超過する年間沈着量の算出

本章では、2章で調査した特定の「事業所A」での事例を参考に、大気からの土壤への鉛沈着量を推算している。この事業所では、その業態から、金属鉛や PbSO_4 、 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 、 PbS 等の形態での排出が考えられる²⁾。これらの鉛化合物は比較的溶解度が小さく、また鉛は土壤への吸着性が高く、表層を汚染した鉛が地下浸透によって地下水を汚染する可能性は低いと考えられるため、本章の評価では、溶出量基準は考えずに、「含有量基準値」を超過する沈着量のみを推算・表評価することとした。ただし、排出源から排出される鉛の形態や土質（吸着性が非常に低い土壤）、地下水位（非常に地下水位が地表に近い）によっては、土壤溶出量基準値を超過する沈着量を推定することも必要と考えられる。なお、第3章の結果より、50年間でも鉛の場合は黒ぼく土で表層1～2cm程度、砂質土で1～5cm程度までに汚染が留まることが分かった。

最も汚染が表層に留まりやすい条件で、土壤汚染の生じない大気排出量を算出するため、本検討では黒ぼく土を想定して、地表に沈着した鉛が表層1cmに留まり、その鉛は全て含有量試験で溶出する形態であると仮定した。また、汚染期間はここでは50年間と設定した。風乾土壤の密度 ρ を 1.3 g/cm^3 とすると、含有量基準値（ 150 mg/kg -風乾土）を超過する年間沈着量は、下の図4-3に示している手順で、 $U=39 \text{ mg/m}^2/\text{year}$ 以上と算出された。



$$\text{面積}S\text{への年間沈着量} = S \times U \text{ (mg/year)}$$

土壤の厚みをdとした時の面積Sの風乾土壤重量

$$= S \times d \times \rho \text{ (m}^3\text{g/cm}^3) = S \times d \times \rho \times 10^3 \text{ (kg)}$$

土壤量中含有量の増加速度

$$= (S \times U) / (S \times d \times \rho \times 10^3) = U / (d \times \rho \times 10^3) \text{ (mg/kg/year)}$$

土壤量基準値(含有量基準 150 (mg/kg))を超過する年数をTとすると、

$$T = 150 / (U / d \times \rho \times 10^3) \text{ (year)}$$

この時、毎年の鉛沈着量Uは、

$$U = (150 \times d \times \rho \times 10^3) / T \text{ (mg/m}^2\text{/year)}$$

図4-3 土壤含有量基準値を超過する年間沈着量の算出

2.4 「含有量基準超過年間沈着量」に影響する要因の検討と変動幅の確認

2.3 で算出した「含有量基準超過年間沈着量」に影響する要因として、大きくは以下の①②が考えられた。

① 土壌の種類、土壌性状、排出された鉛の形態：

第3章では、土壌種類（砂質土、関東ローム、黒ぼく土）、土壌 pH、土壌 EC を変化させた時の地下水浸透深さを計算した。その地下水浸透深さの計算結果より、2.3 で土壌含有量基準値を超過する年間沈着量を算出した。この浸透深さによって、「含有量基準超過年間沈着量」は大きく変化するため、土壌の種類や pH 等の性状は重要である。ただし、排出事業所が特定されても、周辺の土壌の種類や pH、塩濃度などは一様ではないため、ここでは安全側に考えて 1~2cm 程度の表層土壌を想定して、年間沈着量や大気への排出量を検討することが望ましいと考えられた。

② 年毎の気象変動：

過去の気象データ（風速・風向・降水量）として 2001~2014 年のデータは得られているが、将来の気象変動については不確定であり、毎年の気象変動で最大沈着メッシュでの年間沈着量がどの程度変動するか、以下に把握することとした。

14 年間の気象変動により、大気からの沈着量がどの程度変化するのか、ADMER を用いて、大気への排出量を 900 kg/year に固定して、2001~2014 年の気象データのみを変化させて、最大沈着メッシュでの年間沈着量を推算した。

図 4-4 に各年の気象変動による年間沈着量の変化を図示した。これより、気象データの違いによる年間沈着量の変化は、平均値 129 mg/m²/year に対して、標準偏差 $\sigma = 7.2$ mg/m²/year、CV 値は 5.6%となった。2.3 で算出された「含有量基準超過年間沈着量 $U=39$ mg/m²/year」も気象データによる変動が同程度と考えられるため、 U の変動幅は 37~41 mg/m²/year となる。土壌汚染の場合は、1 年で基準値を超過するのではなく、長期に渡って沈着して基準超過するため、平均的な沈着量で計算すれば良いと考えられるが、特に排出量データ数が少ない場合には、このような気象データの違いによる変動幅を考慮して安全側に管理することが必要である。今回検討した事業所 A では、気象の変動による沈着量の変化がそれほど大きくないことが確認されたが、他の事業所でも同様の確認は必要と考えられた。

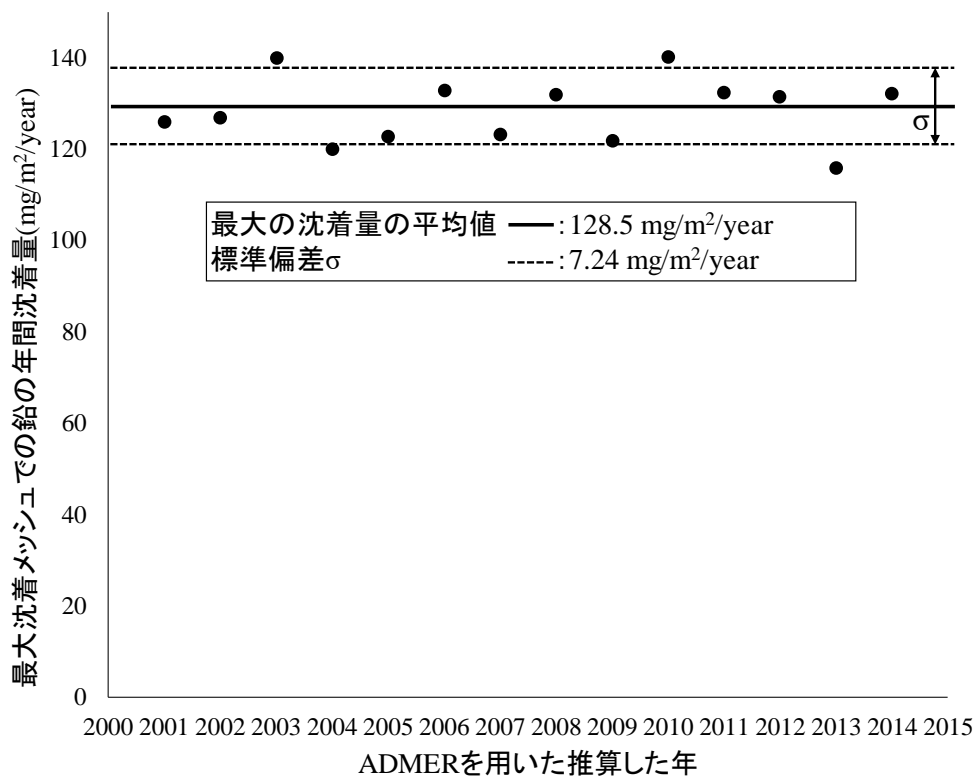


図 4-4 各年の気象データの違いによる最大沈着メッシュでの年間沈着量の変化

2.5 設定期間での「沈着による土壌汚染」が生じない大気排出量の検討

2.4 で推定した沈着量の変動幅 37~41 mg/m²/year と、図 4-2 大気排出量毎の 14 年間での平均年間沈着量の関係線から、事業所 A では 50 年以上でも沈着による土壌汚染が生じない大気排出量は 260~290 kg/year 程度以下と考えられた。

事業所 A では、近年の PRTR 届出排出量は 900 kg/year 程度と、求められた排出量より大きく、現在でも汚染が拡大している可能性が考えられた。なお、実際に事業所周辺の土壌汚染状況の調査結果によると ADMER での推算した最大メッシュでは、土壌中の実測結果が含有量基準の 7 倍程度となっていたが、この事業所では、過去には 5,000 kg/year を超える排出量の年もあったことも原因と考えられる。そのため、事業所 A では、数字を少し丸めて「約 250 kg/year 程度の年間排出量」は注意を要するレベルと設定した。

3. 重金属等の沈着による土壤汚染可能性の評価手法

土壤汚染は未然防止が重要であり、各事業所や行政機関などが、大気への PRTR 届出排出量などのデータを用いて、沈着による土壤汚染が起こりうるか否かを効率的に判定できることは有用である。

ここでは、事業所からの重金属等の沈着による土壤汚染可能性の評価手法の考え方や手順を図 4-5 に整理した。ここでは、今までの研究結果を参考に効率的な判定の考え方を下の順に検討した。

- ① はじめに、PRTR 届出排出量データを用いて、出源周辺の人の居住状況など周辺状況を確認しながら、評価対象サイト周辺の沈着による土壤汚染の可能性をスクリーニングする。
- ② ここで、スクリーニングの結果が深刻レベルもしくは要注意レベルとなるようであれば、表層土壤汚染の調査等を行う。この際には、ADMER による沈着量分布の推算結果を参考に調査地点を設定する。
- ③ 調査結果と汚染物質毎の基準値（環境管理参考濃度）とを比較し、土壤汚染の有無の判定、評価を行う。
- ④ 今後の汚染の進行の可能性について検討し、汚染を進行させないために、必要に応じて大気への排出管理のための基準を検討する。

以上について、以下の 3.1～3.5 で詳細に検討する。

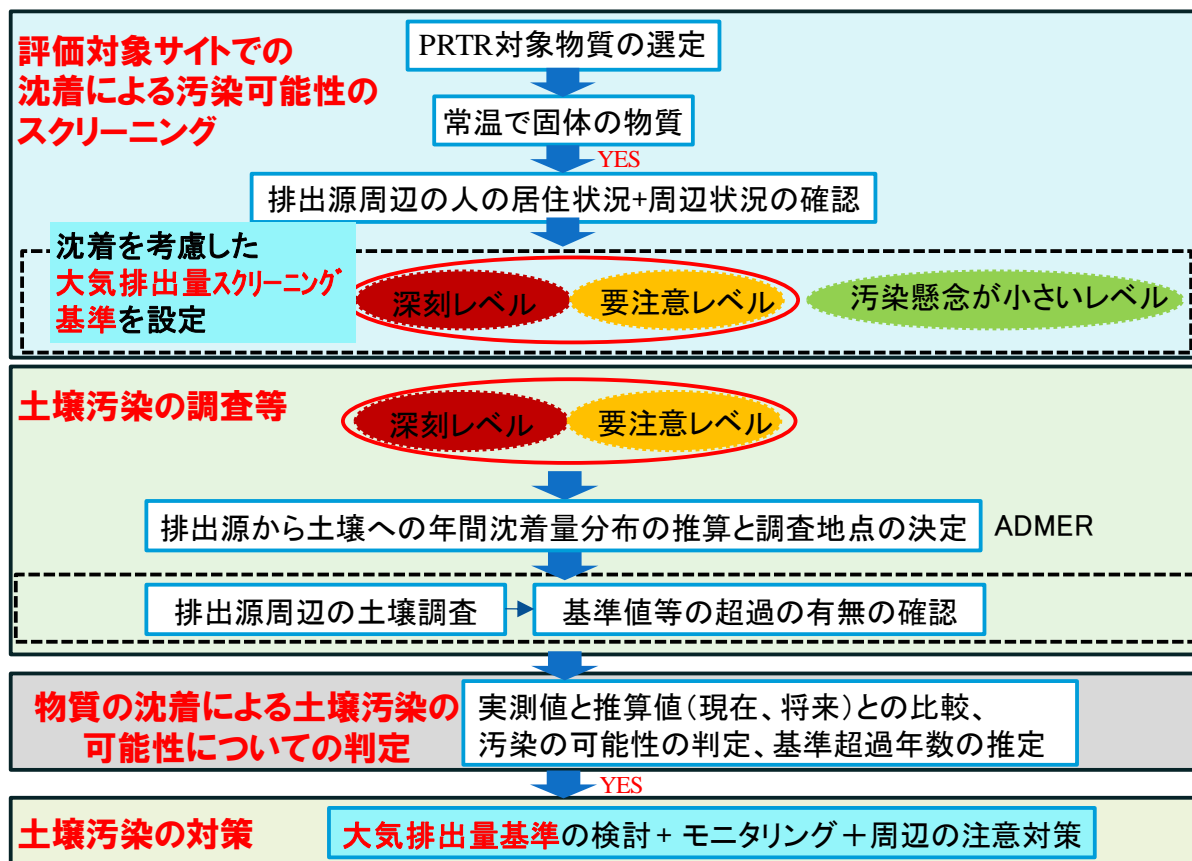


図 4-5 事業所から重金属等の沈着による土壌汚染可能性の評価手法の考え方と手順

3.1 評価対象サイトでの沈着による汚染可能性のスクリーニング手法の検討

評価対象サイトでの沈着による土壌汚染の可能性のスクリーニングでは、まず評価対象物質を選定してその毒性や物性値等を把握する。更に、排出源周辺の居住状況などの周辺状況を確認する。

また、多様な事業所や重金属等の沈着による土壌汚染が生じない大気排出量のスクリーニング基準について、事業所 A の様な詳細な検討は困難である。そのため、事業所 A での鉛汚染の評価事例を基準として、物質が異なる場合、地域などが異なる場合について、スクリーニング基準がどのように変化するか検討することとした。

はじめに、2.5 で推算した「事業所 A の 50 年間で鉛の「沈着による土壌汚染が生じない大気排出量」の 250 kg/year を参考として、鉛の大気排出量スクリーニング基準を 3 つのレベル（深刻レベル、要注意レベル、汚染懸念が小さいレベル）で図 4-6 ように設定することとした。事業所 A では、年間排出量が 250 kg/year 程度以上の場合、50 年経過した後に土壌汚染が起こる（含有量基準を超過する）可能性がある。

この大気排出量を「深刻レベル」とし、この 1/5 の 50 kg/year 程度までを「要注意レベル」、それ以下を「汚染懸念が小さいレベル」とした。

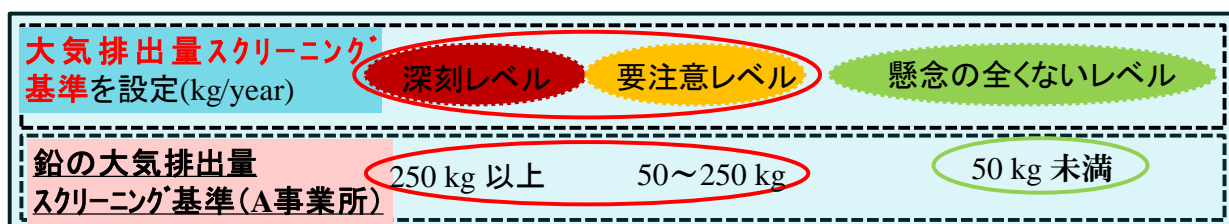


図 4-6 事業所 A における鉛の大気排出量スクリーニング基準

図 4-6 の 3 つの鉛の大気排出量スクリーニング基準レベルを参考として、「物質別、事業所別の大気排出量スクリーニング基準」を検討することとした。物質が異なる場合には、毒性の違い（基準値等）、物質毎の土壌浸透深さの違いを考慮して補正する。事業所が異なる場合には、地域による気象（平均風速）の違い、粒径や煙突高さの違いを考慮して、スクリーニング基準を補正することとした。そして、要注意レベル以上になる排出量の事業所では沈着による土壌汚染の調査をする必要があると考えられた。

3. 1. 1 物質が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の補正の検討

3. 1. 1. 1 重金属等の毒性の違いの考慮

日本では、土壌汚染による人の健康への影響を考慮し、土壌汚染対策に基づく環境基準が定められている。土壌環境基準は 29 種類の物質について、体に取り込まれる経路の違いにより「土壌含有量基準」または「土壌溶出量基準」が定められている。土壌含有量基準は、飛散した汚染土壌の吸入暴露や、汚染土壌の直接摂取（経口暴露）による健康リスクを考慮して設定されている。土壌溶出量基準は、汚染土壌から特定有害物質が地下水に溶出し、その地下水を飲用する健康リスクを考慮して設定されている。

まず、土壌含有量基準値は、一生涯を通じた毒性（慢性毒性）が考慮されており、①～③の考え方で基準値が設定されている。

- ① 摂取期間：一生涯（70 年）汚染土壌のある土地に居住した場合が想定されている。ただし、急性影響の観点からも問題のない濃度レベルとなるように設定されている。
- ② 1 日当たりの土壌摂食量：子ども（6 歳以下）200 mg、大人 100 mg

③ 有害物質の摂取量が、次の溶出量基準を設定する際に考慮された「地下水からの摂取量」と同レベルになるように基準値が設定されている。

なお、土壌溶出量基準値設定においては、一生涯を通じた毒性（慢性毒性）が考慮されている。70年間、1日2Lの地下水を飲用することを想定し、地下水の環境基準や水道水の水質基準と同様の考え方により①～③のように基準値が設定されている。

① 毒性に関する閾値（人に対して影響を起さないと考えられる量）がある項目（砒素、四塩化炭素など）：一生涯にわたりその地下水を飲用しても健康に対する有害な影響がない濃度として基準値が設定されている。

② 毒性に関する閾値がない項目（発がん性を有するもの等）（ベンゼン、トリクロロエチレンなど）：一生涯にわたりその地下水を飲用した場合のリスク増分が10万分の1となるレベルをもって基準値が設定されている。

③ 鉛のように幼児期の毒性を考慮している場合、シアンのように急性毒性に基づいて設定している場合などの例外もある。

以上のことより、土壌含有量基準値を設定する時は、有害物質による様々な毒性が考慮されている。そのため、評価対象サイトでの沈着による汚染可能性のスクリーニングの際、重金属等の毒性の違いを考慮するには、表 4-1 に示す土壌含有量基準値を用いて、以下のような式（4-1）で補正することとした。

$$\begin{aligned} & \text{物質毎の毒性の違いを考慮した} \\ & \text{大気排出量スクリーニング基準の補正項} \\ & = \frac{\text{評価物質の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}} \end{aligned} \quad (4-1)$$

3.1.1.2 物質毎の土壌浸透深さの違いの考慮

第3章では、沈着後の鉛の土壌固相への吸着について、土壌の種類や pH、EC の影響を考慮できる以下の（4-2）「多成分系吸着等温式」を用い、鉛の土壌浸透深さを推定した。

$$Q_1 = \frac{Q_{\max}}{1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left(\frac{C_k^{n_k}}{K_k^1} \right) \frac{1}{C_1^{n_1}}} \quad (4-2)$$

ここで、 C_1 meq/L と C_2 meq/L は、溶解している目的とするイオン 1 と共存するイオン 2 との平衡濃度で、 Q_1 meq/kg-dry は、イオン 1 の平衡イオン交換量（平衡吸着量）である。 n_1 [-] と n_2 [-] はイオンの等温線の傾きを表すカチオン交換定数であり、 $K^{1/2}(\text{meq/L})^{n_2 - n_1}$ は、イオン 1 とイオン 2 の選択係数である。 Q_{\max} meq/kg-dry は、土壌や粘土鉱物の最大イオン交換容量である。

さらに、 C_1 が十分に大きい場合、 Q_1 は、 Q_{\max} に漸近し、 $Q_1 \cong Q_{\max}$ となっており、 C_1 が十分に小さい場合、「多成分系吸着等温式」の分母の 1 が十分に無視できる。その時、吸着量が濃度に比例して直線的に増加し、以下の式を表す。

$$Q_1 = K_d C_1 \quad (4-3)$$

K_d は吸着平衡定数である。物質毎の土壌浸透深さの違いを考慮するには、物質毎の吸着平衡定数 K_d の文献値と、第 3 章で提案した土壌中挙動予測式を用いて、他の物質の土壌浸透深さの推定を試みることにした。物質毎の吸着平衡定数 K_d の文献値を表 4-2 にまとめた。これらの K_d 値を用いて、土壌中挙動予測式での吸着等温式を (4-3) 式のヘンリー方の吸着等温式に修正して、物質別の土壌浸透深さを算出してみた。その値を、表 4-3 にまとめた。本来ならば、鉛と同様に土壌の種類や pH 影響なども考慮して土壌浸透深さを設定するべきではあるが、ここでは広く測定例のある K_d 値から土壌浸透深さを設定している。今後のデータの蓄積により、より詳細な計算が可能と考えられる。

以上の推定した物質毎の土壌浸透深さの結果より、(4-3) 式で物質別大気排出量スクリーニング基準を補正することとした。

$$\begin{aligned} & \text{物質毎の土壌浸透深さの違いを考慮した} \\ & \text{大気排出量スクリーニング基準の補正項} \\ = & \frac{\text{評価物質の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}} \end{aligned}$$

(4-3)

3.1.2 事業所が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の補正の検討

3.1.2.1 気象（平均風速）の違いの考慮

2.3 で算出した「基準超過年間沈着量」に影響する要因として、事業所のある地域が異なることにより、気象が異なることによる変動が考えられる。そして、気象変動は地域の違いと年ごとの違いによるものがある。また、2.4 で検討した事業所 A では、気象の変動による沈着量の変化がそれほど大きくないことが確認されたが、他の事業所でも同様の確認は必要と考えられる。

特定の事業所のみを評価する場合には ADMER モデルによる計算することが有効であるが、多くの事業所を評価する場合には、事業所ごとに ADMER で計算し直すことは困難である。ここでは、特に大きく影響し、データの入手も容易な年間平均風速のみを考慮して、大気排出量スクリーニング基準を補正することとした。図 4-7 に地域 A（事業所 A）および、事業所 A が地域 B（事業所 B が存在する地域）に立地したと仮定した場合の ADMER を用いた年ごとの最大年間沈着量の計算結果を示す。地域 B のプロットは事業所 B、地域 A のプロットは事業所 A の結果である。図 4-7 より、どちらの地域でも、年ごとの気象の変動による最大年間沈着量の変化はそれほど大きくなかった。しかし、地域が異なると気象は異なるため、最大年間沈着量も大きく異なることが分かった。そして、例えば 2004 年を例として、年間平均風速が約 1/2 となると、沈着量は約 2 倍程度増えることが分かった。このように日本全国の事業所の鉛の大気排出量を推定する際のスクリーニングでは、地域による気象の違いは、平均風速により以下のような式 (4-4) で補正することとした。

地域による気象の違いを考慮した大気排出量スクリーニング基準の補正項

$$= \frac{\text{評価地域の年間平均風速 (m/s)}}{\text{基準地域の年間平均風速 (m/s)}} \quad (4-4)$$

また、厳密には、事業所での風向の違いによっても最大沈着量が異なると考えられる。個別の事業所の評価を行う際には、アメダス (AMeDAS) の気象データより、ADMER モデルを用いて、主風向の平均風速を求めて、その主風向に沿った最大沈着量を得て補正することも可能と考えられるが、多くの事業所について沈着による汚染可能性のスクリーニングをする場合には、できるだけ手間がかからず簡単に作業するために、ここでは年間平均風速だけで考慮することとしている。もしある特定事業所が評価対象サイトでの沈着による汚染可能性のスクリーニング対象になること

があれば、「事業所から重金属等の沈着による土壌汚染可能性の評価手法」の流れの中で、ADMER モデルを用いて主風向に沿った最大沈着量を推算し、「含有量基準超過年間沈着量」を求めれば良いと考えられた。

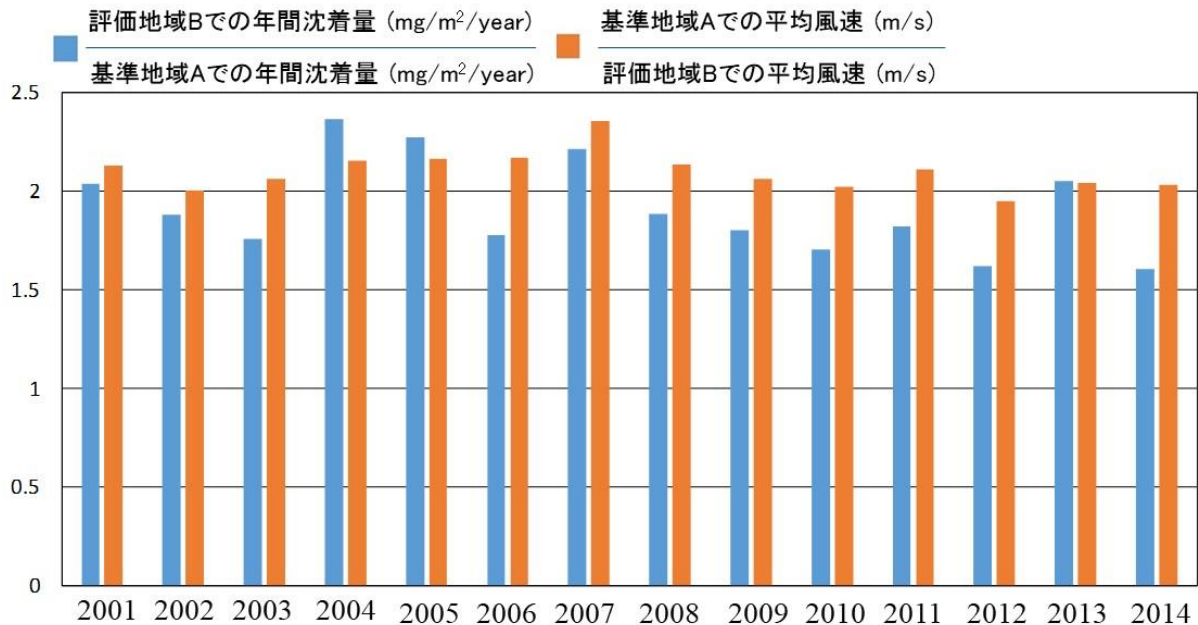


図 4-7 事業所 A の立地する地域が異なる場合の ADMER を用いた年ごとの最大年間沈着量の結果

3.1.2.2 煙突高さの違いの考慮

ADMER モデルでの土壌への沈着量を推算する際のパラメータの中で、推算結果に大きく影響する要因の一つとして、排出源の煙突高さがあり、ここでは煙突高さの違いによる土壌への沈着量の違いを解析することとした。ADMER モデルを用いて、事業所 A について排出量を 900 kg/year に固定して、排出源の煙突高さのみを変化させて、最大沈着メッシュでの年間沈着量を推算した。図 4-8 に煙突高さの違いによる沈着量の変化を図示した。図より、煙突高さは、年間沈着量の変化に非常に大きな影響を与えることが分かり、煙突高さが低くなると最大沈着メッシュでの沈着量が桁違いに大きくなることが確認できた。そのため、今回検討した事業所 A の煙突高さを基準サイトの煙突の高さとして、他の事業所の大気排出量を推定する際のスクリーニング基準を設定する際には、煙突高さの違いは、基準サイトの煙突の高さと年間沈着量との関係線（図 4-8）を用いて（4-5）式で補正することとした。

煙突高さの違いを考慮した時の大気排出量スクリーニング基準の補正項

$$= \frac{\text{「基準サイトの煙突の高さ」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}}{\text{「評価サイトの煙突の高さ」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}}$$

(4-5)

Calculation Parameters	
Pb Emission	: 900 kg/year
Dry deposition rate	: 1.05 cm/s (Particle size : 10 μm)
The height of chimney	: 5 ~ 90 m
Cavenging ratio	: 87 (-)
Degradation rate	: 0 sec ⁻¹
Background concentration	: 0 g/m ³

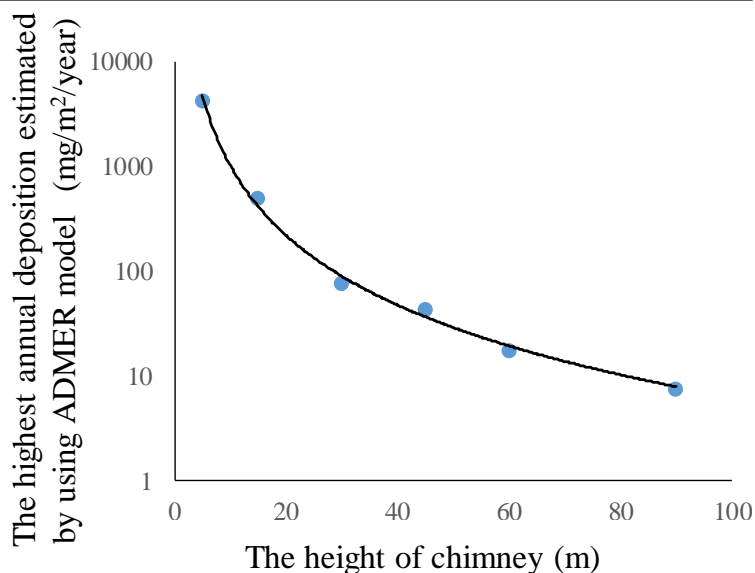


図 4-8 事業所 A で煙突高さを変化させた場合の沈着量の変化

3.1.2.3 事業所による重金属等粒子の粒径の違いの考慮

ADMER モデルでの計算結果から、事業所から大気に排出された重金属等粒子の粒径も土壌への沈着量を推算する結果には大きく影響するため、重金属等粒子の粒径による土壌への沈着量の違いを解析することとした。

ADMER モデルを用いて、事業所 A について排出量を 900 kg/year に固定して、重金属等粒子の粒径のみを変化させて、最大沈着メッシュでの年間沈着量を推算した。図 4-9 に重金属等を含む粒子の粒径の違いによる沈着量の変化を図示した。粒子の粒径の違いによる年間沈着量の変化は、非常に大きくなっており、直径 6μm と

比べて直径 10 μm の粒子では、沈着量が 5 倍程度異なることが分かる。このように、重金属等粒子の粒径が大きいほど最大沈着メッシュでの最大沈着量が多くなる。そのため、今回検討した事業所 A での推算で仮定した排出粒子の粒径を基準サイトの排出粒径として、他の事業所の大気排出量を推定する際のスクリーニング基準を設定する際には、重金属等粒子の粒径の違いは、基準サイトの「重金属等粒子の粒径」と年間沈着量との関係線（図 4-9）を用いて、次の（4-6）式で補正することとした。

事業所による重金属等粒子の粒径の違いを考慮した
大気排出量スクリーニング基準の補正項

$$= \frac{\text{「基準サイトの排出粒径」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}}{\text{「評価サイトの排出粒径」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}} \quad (4-6)$$

なお、粒径に関する知見は業種等毎にある程度設定が可能かも知れないが、現時点では値が得られていない。ここでは SPM として評価されている 10 μm までの粒子を想定し、より沈着量の大きくなる 10 μm の粒子を仮定して事業所 A では推算を行っている。ここでは、粒径に関する情報が無い場合には、同様に 10 μm の粒径を仮定して計算することとした。

Calculation Parameters	
Pb Emission	: 900 kg/year
Dry deposition rate	: 0.35 ~ 2.45 cm/sec (Particle size: 6.1 ~ 11.3 μm)
The height of chimney	: 15 m
Cavenging ratio	: 87 (-)
Degradation rate	: 0 sec ⁻¹
Background concentration	: 0 g/m ³

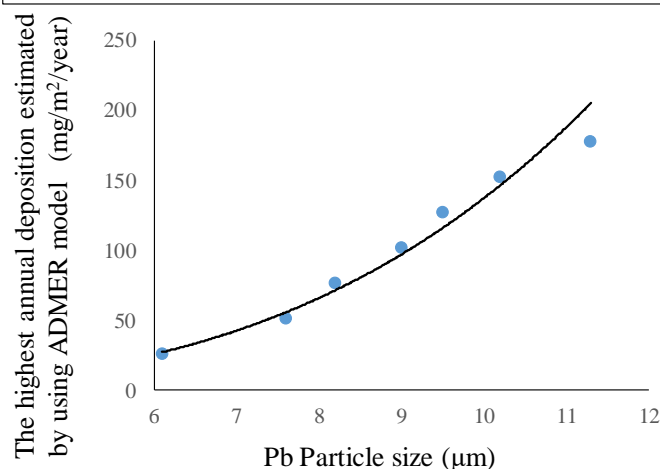


図 4-9 重金属等粒子の粒径の違いによる沈着量の変化

以上の3.1.1～3.1.2の検討結果から、多様な事業所や物質の沈着による土壌汚染のスクリーニング基準は、基準サイトとしたA事業所での鉛排出量基準を用いて、物質毎の違い（毒性の違い（基準値等）、浸透深さの違い）、事業所の違い（煙突高さや粒径の違い、気象（年間平均風速）の違い）を考慮して、下の図4-10のように補正して決定できると考えられた。

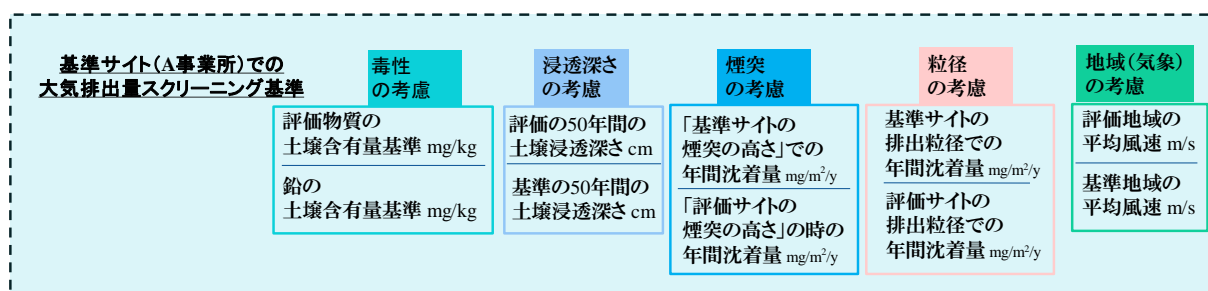


図 4-10 大気排出量スクリーニング基準の物質や事業所の違いに基づく決定方法

3.2 土壌汚染の調査の流れ

3.1「評価対象サイトでの沈着による汚染可能性のスクリーニング」の結果において、評価対象サイト（深刻レベルまたは要注意レベル）になることであれば、事業所周辺の土壌汚染の状況を調査する必要がある。大気からの沈着による土壌汚染調査の流れについては、①排出源から土壌への年間沈着量分布の推算と調査地点の決定、②排出源周辺の土壌調査、③基準値等の超過の有無の確認がある。

① 排出源から土壌への年間沈着量分布の推算と調査地点の決定

大気からの重金属等の沈着による土壌汚染の可能性を確認するために、まず排出源から土壌への年間沈着量分布を推算し、最大沈着メッシュとなる地点など、推算年間沈着量が多く、高濃度となることが推定される地点を調査地点として選定する。また、主風向に沿って、排出源周辺の人の居住状況など周辺状況を確認しながら、土壌サンプリングをすればよいと考えられる。

沈着量の推算には、ADMER モデル（曝露・リスク評価大気拡散モデル）を使用することができる。ADMER Ver2.6.0 は、<http://admer.aist-riss.jp/download/> よりダウンロードできる。

また、沈着量の推算のために、次の入力データを用意する。

- 気象データ（アメダスや日射量など）：ADMER で利用する気象データは全て ADMER 内でダウンロード可能
- 排出源の情報：排出源の場所（経度・緯度）、年間の排出量（kg/year）、排出

源の煙突の高さ (m)

- 推算のパラメータ：物質の分解係数 (sec^{-1})、バックグランド濃度 (gm^{-3})、乾性沈着速度 (cmsec^{-1}) および洗浄比 (-)

② 排出源周辺の土壌調査

推算年間沈着量の多い調査地点の表層土壌(鉛に関しては可能であれば表層 1cm 程度の土壌、他の重金属等に関しては表 4-3 を参考とする)をサンプリングをする。

③ 基準値等の超過の有無の確認

表層土壌中の重金属等の濃度(土壌含有量)を測定する。また、土壌中の濃度と基準値とを比較して基準値等の超過の有無を確認する。土質や pH、塩濃度を把握できていれば、汚染物質の種類毎に地下浸透の程度を考察することも可能と考えられる。

3.3 物質の沈着による土壌汚染の可能性についての判定

表層土壌の含有量基準値等を超過することが確認された場合、もしくは基準値に近い値であった場合、「事業所による汚染原因物質の漏えい」、「廃棄物の処理・不法投棄」等の他の汚染原因にも配慮しながら、ADMER による沈着量分布と土壌中含有量の測定結果とを比較しながら、沈着による土壌汚染の可能性について検討する。更には、ADMER を用いて、現在の汚染濃度が将来どのように変化するか検討し、今後の汚染の可能性や、基準を超過するまでの年数などを推定し、当該サイトの表層土壌に関して評価する。

3.4 土壌汚染の対策

① 大気排出量基準の検討

大気からの沈着による土壌汚染の可能性が懸念、確認されるのであれば、今後土壌汚染が生じない、もしくは拡大しない大気排出量を検討することが必要となってくる。検討方法は前述した 2 と同様の考え方である。有害物質の沈着量分布から、管理すべき地点を選定し、排出源の煙突高さを調整したり、可能であれば排出粒子の粒径を把握したりして ADMER による詳細な予測結果を用いて今後の管理すべき「年間沈着量」を決定する。そして設定した期間で沈着による土壌汚染が生じない、これ以上広がらない大気排出量の検討をすることとなる。

② モニタリング

①で設定した大気排出量で管理しながら、大気からの沈着による土壌汚染の悪化が見られないかモニタリングを行い、特に前回に基準値の超過を確認できた土壌サンプリング場所において、前回と比較して土壌汚染の悪化が顕著ではないか確認し、必要に応じて大気排出量を管理する。また、ADMERモデルによる予測精度にも不確実性があるため、大気濃度を把握すること、大気中の鉛含有粒子の粒径別測定を行うことも有効であろう。

③ 周辺の注意対策

- 土壌汚染の濃度レベルに応じて、健康被害が生じないように土壌汚染地周辺に注意し、必要であれば、汚染された表層土壌を浄化したり、被覆などの曝露経路の遮断を行う。
- 本論文では評価していないが、土壌への吸着性が低い有害物質に関しては、地下水汚染の有無についても注意したい。

4. 事業所が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の検討結果 (事業所 B の例)

3.1.2「事業所が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の補正の検討」より、事業所 B での鉛の大気排出量スクリーニング基準は、「事業所 A での鉛の排出量基準」を用いて、気象の違い、煙突高さ、排出粒径を考慮して次式で設定することができた。

事業所 B での鉛の大気排出量スクリーニング基準

$$\begin{aligned}
 &= \text{事業所 A の鉛の排出量基準} \times \frac{\text{評価地域の年間平均風速 (m/s)}}{\text{基準地域の年間平均風速 (m/s)}} \\
 &\quad \times \frac{\text{「基準サイトの煙突の高さ」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}}{\text{「評価サイトの煙突の高さ」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}} \\
 &\quad \times \frac{\text{「基準サイトの排出粒径」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}}{\text{「評価サイトの排出粒径」での年間沈着量 (mg/m}^2\text{/year)}}
 \end{aligned}$$

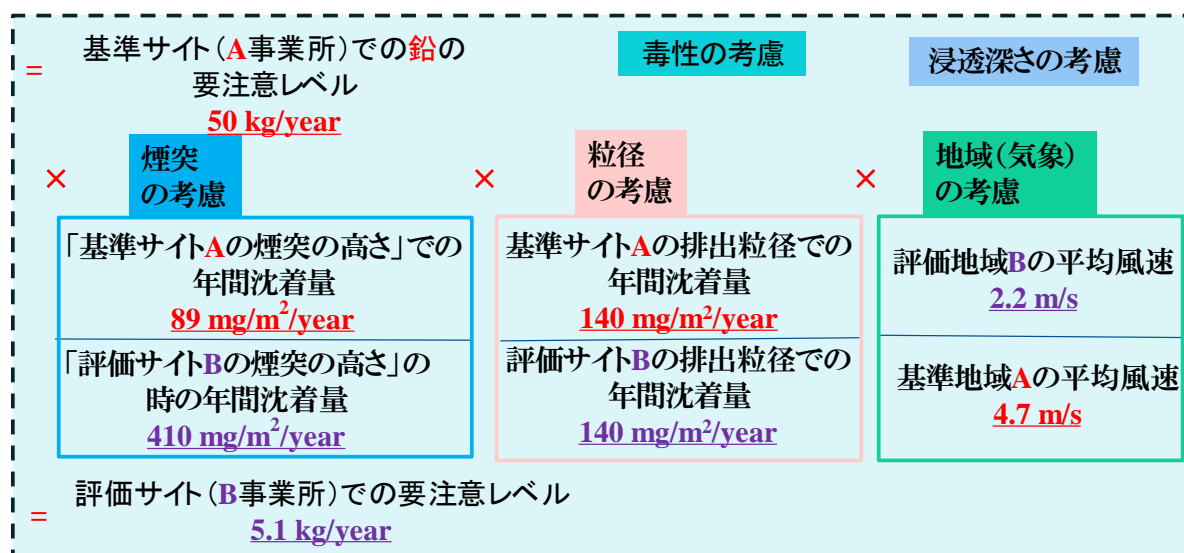
表 4-4 事業所 A 及び事業所 B での大気排出量の検討でのデータ

考慮項目	事業所 A (基準サイト)	事業所 B (評価サイト)
年間平均風速 (m/s)	4.7	2.2
排出源の煙突の高さ (m)	30	15

煙突の高さのみ変化させた時の沈着量 (mg/m ² /year)(図 4-8 より)	89	410
排出粒径の粒径 (μm)	10	10
粒径のみ変化させた場合の沈着量 (mg/m ² /year) (図 4-9 より)	140	140

なお、年間平均風速は 2004 年のデータであり、不明である鉛を含有する排出粒子の粒径は事業所 A と同様とした。

以上の表 4-4 より、事業所 B の鉛の大気排出量スクリーニング基準の要注意レベル、深刻レベルは以下のように算出された。



深刻レベル = (要注意レベル) × 5 = 26 (kg/year)

近年、事業所 B では、20 kg/year 程度の排出があり、計算した要注意レベル以上の排出量となっており、沈着による汚染可能性の評価が必要なサイトになると考えられた。実際に 2 章の調査結果では、汚染が見られており A 事業所と比べて排出量が数 10 分の 1 の事業所ではあるが、煙突が低く、年間平均風速が小さなことから知音着による汚染が拡がっていたことが示唆される。

5. 物質が異なる場合の大気排出量スクリーニング基準の検討結果

(事業所 A の例)

3.1.1「物質が異なる場合の別大気排出量スクリーニング基準の補正の検討」より、事業所 A において、鉛以外の物質が排出された場合の大気排出量スクリーニング基準（要注意レベル）は、「事業所 A での鉛の排出量基準」を用いて、土壌含有量基準の違い、土壌浸透深さの違いを考慮して、重金属等別に以下のように算出された。

事業所 A でのカドミウム及び化合物の大気排出量スクリーニング基準

(要注意レベル)

= 事業所 A の鉛の排出量基準(kg/year)

$$\times \frac{\text{カドミウム及び化合物の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}$$

$$\times \frac{\text{カドミウム及び化合物の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}$$

$$= 50 \text{ (kg/year)} \times \frac{150 \text{ (mg/kg)}}{150 \text{ (mg/kg)}} \times \frac{1 \text{ (cm)}}{1 \text{ (cm)}} = 50 \text{ (kg/year)}$$

事業所 A での水銀及びその化合物の大気排出量スクリーニング基準

(要注意レベル)

= 事業所 A の鉛の排出量基準(kg/year)

$$\times \frac{\text{水銀及びその化合物の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}$$

$$\times \frac{\text{水銀及びその化合物の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}$$

$$= 50 \text{ (kg/year)} \times \frac{15 \text{ (mg/kg)}}{150 \text{ (mg/kg)}} \times \frac{1 \text{ (cm)}}{1 \text{ (cm)}} = 5 \text{ (kg/year)}$$

事業所 A でのヒ素及びその化合物の大気排出量スクリーニング基準

(要注意レベル)

= 事業所 A の鉛の排出量基準(kg/year)

$$\times \frac{\text{ヒ素及びその化合物の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}$$

$$\times \frac{\text{ヒ素及びその化合物の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}$$

$$= 50 \text{ (kg/year)} \times \frac{150 \text{ (mg/kg)}}{150 \text{ (mg/kg)}} \times \frac{2 \text{ (cm)}}{1 \text{ (cm)}} = 100 \text{ (kg/year)}$$

事業所 A での六価クロム化合物の大気排出量スクリーニング基準

(要注意レベル)

= 事業所 A の鉛の排出量基準(kg/year)

$$\times \frac{\text{六価クロム化合物の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}$$

$$\times \frac{\text{六価クロム化合物の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}$$

$$= 50 \text{ (kg/year)} \times \frac{250 \text{ (mg/kg)}}{150 \text{ (mg/kg)}} \times \frac{18 \text{ (cm)}}{1 \text{ (cm)}} = 1500 \text{ (kg/year)}$$

事業所 A でのふっ素及びその化合物の大気排出量スクリーニング基準

(要注意レベル)

= 事業所 A の鉛の排出量基準(kg/year)

$$\times \frac{\text{ふっ素及びその化合物の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}$$

$$\times \frac{\text{ふっ素及びその化合物の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}$$

$$= 50 \text{ (kg/year)} \times \frac{4000 \text{ (mg/kg)}}{150 \text{ (mg/kg)}} \times \frac{1 \text{ (cm)}}{1 \text{ (cm)}} = 1333 \text{ (kg/year)}$$

事業所 A でのセレン及びその化合物の大気排出量スクリーニング基準

(要注意レベル)

= 事業所 A の鉛の排出量基準(kg/year)

$$\times \frac{\text{セレン及びその化合物の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}{\text{鉛の土壌含有量基準値 (mg/kg)}}$$

$$\times \frac{\text{セレン及びその化合物の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}{\text{鉛の 50 年間の土壌浸透深さ (cm)}}$$

$$= 50 \text{ (kg/year)} \times \frac{150 \text{ (mg/kg)}}{150 \text{ (mg/kg)}} \times \frac{18 \text{ (cm)}}{1 \text{ (cm)}} = 600 \text{ (kg/year)}$$

また、有害物質の深刻レベル、懸念の全くないレベルの検討では、以上の要注意レベルと同様に推定し、以下の表 4-5 のようにまとめられた。ここでは、算出された数値を少し安全側（小さな値）に丸めてきりの良い数字で示している。

表 4-5 有害物質別大気排出量スクリーニング基準

有害物質 (kg/year)	深刻レベル	要注意レベル	懸念の全くないレベル
鉛及びその化合物	250 以上	50 ~ 250	50 未満
カドミウム及びその化合物	250 以上	50 ~ 250	50 未満
水銀及びその化合物	25 以上	5 ~ 25	5 未満
ヒ素及びその化合物	500 以上	100 ~ 500	100 未満
六価クロム化合物	7500 以上	1500 ~ 7500	1500 未満
ふっ素及びその化合物	5000 以上	1000 ~ 5000	1000 未満
セレン及びその化合物	4500 以上	500 ~ 4500	900 未満

表 4-5 中の六価クロム、フッ素、セレンのように土壌への吸着性が低い有害物質の場合は、表層土壌の汚染という観点からは大量に排出される鉛と比べて、土壌に留まりにくく、鉛の 10~20 倍もの量を排出しなければ問題とならないことが確認できた。また、水銀においては毒性が高く基準値が厳しいため、鉛より排出量が 1/10 であっても問題となることも示唆された。

また、これらの物質は地下浸透しやすいということでもあるため、地下水汚染が懸念されることとなり、汚染の未然防止のため、大量に大気に排出している事業所においては、溶出量基準値を考慮した検討もしても良いと考えられた。

表 4.1 物質別の土壌含有量基準

第2種特定有害物質 (重金属等)	土壌含有量基準 (mg/kg)
鉛及びその化合物	150
カドミウム及びその化合物	150
水銀及びその化合物	15
ヒ素及びその化合物	150
六価クロム化合物	250
ふっ素及びその化合物	4000
セレン及びその化合物	150

表 4.3 物質別の土壌浸透深さ

有害物質	K _d の文献値	土壌浸透深さ (cm)
鉛	2100	1
カドミウム	110	1
水銀	150	1
ヒ素	50	2
六価クロム	5	18
ふっ素	150	1
セレン	5	18

表 4.2 物質毎の吸着平衡定数 K_dの文献値のまとめ

有害物質	大橋 (2010) ³⁾	西尾高安(1990) ⁴⁾		TX11 ⁵⁾	U.S.EPA (2005) ⁶⁾	Van den Berg- Roels set ⁷⁾	Bockting set ⁸⁾	Save Kp values ⁹⁾	PGB0 set ¹⁰⁾	幾何平均	K _d 代表値
		バッチ式	カラム式								
鉛	420.3	1000	—	10.0	39811	2380	1905	102000	62700	2889	2800
カドミウム	73.31	215	178.1	74.1	200	190	200	390	3200	232	250
水銀	—	22.5	3.8	52.5	794	3300	170	7500	—	205	200
ヒ素	—	2	1.6	28.8	251	980	191	1800	—	69	70
六価クロム	—	2.1	0.3	19.1	50.1	—	—	—	—	5	5
ふっ素	—	—	—	151	—	—	—	—	—	151	150
セレン	—	—	—	5.00	—	—	—	—	—	5	5

6. 重金属等の大気への PRTR 届出排出量などのデータ

まず、有害物質別大気排出量スクリーニング基準が要注意レベル以上になる場合は、その有害物質の大気からの沈着による土壌汚染を調査して優先的に評価すべきサイトとなる。そのため、鉛、カドミウム、水銀等の表層土壌汚染しやすい有害物質については、PRTR 届出排出量と含有量基準値や浸透深さを物質毎に評価し、可能であれば業種別の煙突高さ、地域別の平均風速の情報も考慮して、日本全国での要注意レベル以上で排出されている事業所はどのくらいがあるか調査してまとめることができる。ここでは、物質の違いは考慮して深刻レベルと要注意レベルの事業所数のスクリーニングを試みることにした。その結果を表 4-6 に示した。

これより、鉛及びその化合物では、要注意レベル以上に排出している事業所が多いことが確認できた。最近の平成 27 年度では、他の年度に比較するとそのような事業所が減る傾向があるが、未だ 22 ヶ所存在する。また、鉛以外にカドミウムでも近年まで深刻レベルの事業所がある。スクリーニング基準の厳しい水銀では、近年では排出が抑制されていることも確認できる。

次は、鉛及びその化合物の場合では、事業所位置による平均風速の違いより、表 4-7 に示した条件を考慮して、全国の評価対象サイトでの沈着による鉛の汚染可能性のスクリーニングを行い、事業所に当たる鉛要注意レベルを補正した。その補正した結果では、深刻レベル事業所が 12 箇所、要注意レベル事業所が 28 箇所であった。

ただし、ここでは、業種別に煙突の高さ、排出された粒径の粒径は未だ考慮していないことには注意が必要である。そのため、業種別に煙突高さ、排出された粒径の粒径も考慮すれば、更に多くなると思われる。

環境省の土壌汚染調査結果によると、例えば、鉛による土壌汚染原因として、不明の事例が多く報告されている。この中には、これらのような沈着による土壌汚染も存在すると考えられる。そのため、現在だけでなく、過去に要注意レベル以上の排出している事業所では、大気からの沈着による土壌汚染の可能性を確認することは有用と考えられる。また、今後の土壌汚染未然防止のため、現在要注意レベル以上排出している事業所では、大気からの沈着による土壌汚染が生じる、もしくは拡がる可能性を確認しながら、大気排出管理手法を検討することが必要であると考えられる。

表 4-6 有害物質別大気排出量スクリーニング基準に当たるの実際の排出量の状況

有害物質	H13			H14			H15		
	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計
カドミウム及びその化合物	2	6	8	5	7	12	3	3	6
水銀及びその化合物	5	3	8	1	0	1	0	1	1
鉛及びその化合物	29	37	66	25	32	57	30	41	71
有害物質	H16			H17			H18		
	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計
カドミウム及びその化合物	3	3	6	1	3	4	3	0	3
水銀及びその化合物	0	2	2	0	2	2	1	1	2
鉛及びその化合物	33	30	63	24	29	53	13	26	39
有害物質	H19			H20			H21		
	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計
カドミウム及びその化合物	3	1	4	3	1	4	2	6	8
水銀及びその化合物	0	1	1	0	1	1	0	1	1
鉛及びその化合物	16	25	41	14	15	29	10	20	30
有害物質	H22			H23			H24		
	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計
カドミウム及びその化合物	2	3	5	2	1	3	0	2	2
水銀及びその化合物	0	1	1	0	1	1	0	1	1
鉛及びその化合物	9	23	32	8	19	27	7	18	25
有害物質	H25			H26			H27		
	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計	深刻	要注意	合計
カドミウム及びその化合物	0	0	0	0	4	4	0	2	2
水銀及びその化合物	0	1	1	0	0	0	0	1	1
鉛及びその化合物	7	20	27	8	17	25	7	15	22

表 4-7 評価対象サイトでの沈着による汚染可能性のスクリーニング考慮条件

考慮した要因	基準サイトA事業所	評価サイト事業所
評価対象物	Pb	Pb
毒性 (対象物の含有量基準値 mg/kg)	150	150
土壌浸透深さ (m)	1	1
粒子の粒径 [*] (μm)	10	10
煙突の高さ [*] (m)	30	30
平均風速 ^{**} (m/s)	4.7	評価地域別に設定

*: 評価サイトでのデータがないため、基準サイトと同様にとした。

** : 気象庁による平均27年度のデータ

7. 本章のまとめ

基準サイト（基準地域）とした事業所 A では、鉛の沈着による土壤汚染を生じさせない大気排出量基準は 250 kg/year 以下であると求められた。同じ環境条件で同程度の鉛を排出する事業所では、現在の汚濃度レベルは小さくても、これ以上排出すると、数 10 年後には沈着による土壤汚染が生じる可能性がある。

また、地域によって気象は異なり、最大年間沈着量も大きく異なる。例えば、年間平均風速が 1/2 になれば、沈着量が約 2 倍増えることが確認できた。この他に、粒径、煙突高さも沈着量に大きく影響することが確認でき、その考慮が必要であることが分かった。

多様な事業所や物質の沈着による土壤汚染をスクリーニングするため、物質が異なる場合には、物質毎の毒性の違い（基準値等）や地下浸透深さの違いを考慮して補正し、事業所が異なる場合には、立地する地域の気象（平均風速）の違いや、事業所の煙突高さの違い、粒径の違いを考慮して補正することにより、大気排出量スクリーニング基準を設定することができた。

この基準を用いて、鉛以外に同様に表層土壤仰せんが懸念されたカドミウムや水銀化合物を排出する PRTR 届出排出事業所についてスクリーニング評価を行い、表層土壤汚染が懸念されるサイトが全国にあることが示唆された。今後のより詳細な評価、調査が必要と考えられた。

第4章の参考文献

- 1) 小林 剛、上田 裕之、高橋 ゆかり、亀屋 隆志、大気へ排出された粒子状物質成分の沈着による土壌汚染の可能性の検討、環境情報科学 学術研究論文集 27 (2013)、233-236
- 2) U.S.EPA, Air Quality Criteria for Lead: Research Triangle Park, NC, Report EPA-600/8-83/028,1986.
- 3) 大橋優子、重金属類土壌汚染の物質移動影響要因の解析と効率的な汚染調査への応用、博士論文、平成22年

第 5 章
総括

1. 本論文の総括

環境省の土壤汚染状況の調査結果によると、土壤汚染原因には様々なものがあると報告されているが、原因不明なものが半分以上となっている。さらに、多くの基準不適合事例は重金属等による汚染であり、鉛が最も件数が多い。土壤汚染問題は、汚染後には汚染物質が非常に長期間土壤中に残存するため、未然防止が特に重要である。

そのため、本論文では、第1章で土壤汚染の未然防止のために、詳細な汚染原因を調査・解析し、特に“原因不明”となりやすく、現在も十分な対策が行われていない汚染原因について明らかにした。これより、第2章では汚染実態の調査を行い、大気に排出された鉛等の有害物質の沈着による土壤汚染の可能性を評価した。また、大気から沈着した有害物質は土壤種類、土壤 pH、土壤 EC、有害物質の吸着性による土壤中での挙動が異なる。そのため、第3章でその様々な土壤環境条件による沈着後有害物質の表層土壤への留まりやすさを計算、評価した。更に、沈着による土壤汚染調査の際の土壤サンプリング深さも検討し、提案した。また4章では、各章での得られた結果より、大気からの重金属等の沈着を考慮した土壤汚染未然防止のための大気排出管理手法を提案した。具体的には、第2章から第4章のそれぞれにおいて、以下の知見を得た。

第2章では、大気に排出された鉛等の沈着によって表層土壤が汚染されることを確認するために、大気に鉛を排出する事業所周辺での表層土壤汚染調査を行った。2つのPRTR届出排出量が多い事業所周辺で表層土壤汚染の調査を行った。また、ADMERモデルでの年間沈着量の推算を行い、推算沈着量が多い地点では、実測の鉛含有量も高く、排出源から離れるほど、沈着量も土壤中含有量も小さくなる傾向が見られた。推算年間沈着量と土壤中含有量の実測値の分布は良く一致し、事業所からも数100mも離れており漏洩等による汚染原因が考え難い地点でも基準を超過しており、大気に排出された鉛の沈着が含有量基準超過の原因となることが示唆された。また、ADMERで計算する際は粒径を1つの値に固定して計算するが、実際の粒径は様々で、粒径の大きな粒子は沈降速度も大きく、より排出源の近くに沈着するため、実測結果と推定結果と異なっている地点があった。同じ排出量でも、粒子の粒径が大きいほど土壤への沈着量が多くなり、土壤の汚染分布が遠くまで広がることが分った。そのため、大気へ排出された鉛の沈着による表層土壤汚染の未然防止のため、鉛粒子の粒径によって、土壤への沈着量や汚染分布を把握し、排出管理手法を検討することが必要であると考えられた。土壤汚染はストック型の汚染であり、1年間で基準値を超過するのではなく、長期に渡って沈着して基準を超過するため、このような気象データの違いによる変動幅も考慮して安全側に管理することが必要である。また、今回検討した事業所Aでは、気象の変動による沈着量の変化がそれほど大きくないことが確認されたが、他の事業所でも同様の確認は必要と考えられる。また、土壤に沈着した鉛の土壤中含有量と溶出量の関係は、土壤 pH や土

壤種類に影響されることが分かった。そのため、大気からの鉛による土壤汚染の未然防止のため、土壤表層への残留性の評価が重要と考えられた。

第3章では、土壤の種類や pH、EC が変化した時の鉛の表層土壤への留まりやすさを算出したが、鉛の表層土壤への留まりやすさは、土壤の種類や土壤 pH (pH=5~9) に比較すると EC 変化 (EC=3~4500) の影響は小さかった。特に、今回の計算条件では、pH=7~9 ではいずれの土壤でも、沈着した鉛は土壤への吸着性が高く表層に留まりやすいことから、50年経っても、表層土壤 1cm のみに留まった。また、pH=5 でも、沈着が続く間は、表層 1cm の濃度が最も高く、砂質土でも 7cm までしか地下浸透しない。故に、表層土壤汚染の健康リスク評価を行う際には、深くまで土壤採取すると、その濃度を清浄な土壤で希釈してしまう。そのため、公定法の土壤中含有量試験方法では、表層 1cm を採取して土壤中含有量を測定した場合と比べて、1/10 倍程度に希釈される懸念があることも推察された。なお、現実には 1cm よりもより薄い表層に留まっていることも想定されるが、表層土壤は様々な地上活動により攪乱もされるため、本論文では 1cm 程度の表層土壤を採取することを推奨することとした。

第4章では、基準サイト（基準地域）とした事業所 A では、鉛の沈着による土壤汚染を生じさせない大気排出量基準は 250 kg/year 以下と求められた。同じ環境条件で同程度の鉛を排出する事業所では、現在の汚染濃度レベルは小さくても、今後も排出を続けると、何年後かには沈着による土壤汚染が生じる可能性がある。また、地域によって気象は異なり、最大年間沈着量も大きく異なる。例えば、年間平均風速が 1/2 になれば、沈着量が約 2 倍増えることが確認できた。この他に、粒径、煙突高さも沈着量に大きく影響することが確認でき、その考慮が必要であることが分かった。多様な事業所や物質の沈着による土壤汚染をスクリーニングするため、物質が異なる場合には、物質毎の毒性の違い（基準値等）や地下浸透深さの違いを考慮して補正し、事業所が異なる場合には、立地する地域の気象（平均風速）の違いや、事業所の煙突高さの違い、粒径の違いを考慮して補正することにより、大気排出量スクリーニング基準を設定することができた。この基準を用いて、鉛以外に同様に表層土壤仰せんが懸念されたカドミウムや水銀化合物を排出する PRTR 届出排出事業所についてスクリーニング評価を行い、表層土壤汚染が懸念されるサイトが全国にあることが示唆された。今後のより詳細な評価、調査が必要と考えられた。

以上の結果より、鉛排出源では深刻な汚染状況が確認でき、大気に排出された鉛等の沈着は現在も未対策で汚染が進行していることが示唆される。また、沈着による土壤汚染未然防止ためには、他の事業所でも、沈着を考慮した大気排出管理の必要性の判定や、排出管理の促進が求められる。

2. 今後の課題と展望、提言

本論文では、大気からの沈着による土壤汚染が確認された事業所 A を基準サイトとして、鉛の沈着による土壤汚染を生じさせない大気排出量基準を設定すると共に、他の事業所から重金属等による土壤汚染可能性の評価手法の考え方と手順を提案した。今後、この手順を参考にし、全国の重金属等の排出源、特に排出源の近くに人間活動を存在している所では、大気からの沈着による土壤汚染の可能性をスクリーニングして、懸念のある場合には土壤汚染の実態調査や必要性に応じた土壤汚染対策が進むことが期待される。また、有害物質の取扱い事業所近傍に住む方の中には、化学物質による事故や環境排出に対して、心配している人が少なくない。沈着による土壤汚染に関しては、現在は社会問題化していないが、今後、汚染が広がれば大きな社会問題となることも懸念される。各事業所では、提案した大気排出管理手法が推進されて、汚染を未然防止のための努力を公表すれば、汚染の未然防止のみならず、排出源の近くに住んでいる人々の安心にも繋がると考えられる。

また、日本国内だけでなく、現在急速に発展している東南アジア等でも、事業所から排出される重金属等による土壤汚染を未然に防止するためにも有用な評価手法、管理手法を提案できていると、地球環境の保全にも貢献できると思われる。例えば、ベトナム国について考察する。日本とほぼ同じ面積であり、貧困国から発展途上国になったベトナム国でも、事業所近傍に住んでいる人々が多く生活している。しかし、現在のベトナムでは、まず大気汚染や水質汚濁は厳しく調査されているが、土壤汚染はほとんど調査されていない。特に、土壤汚染は日本の現在の汚染と同様に一度汚染してしまえば何十年も汚染が継続する。そのため、早急に汚染が生じない、広がらないうちに沈着による土壤汚染が生じない、大気排出管理は有効であると考えられる。考え方の国際的な発信も有用と考えられる。

本論文では、有害物質を取扱う事業所が、土壤汚染未然防止のために、「大気からの重金属等の沈着を考慮した大気排出管理手法」を行って、各事業所では、周辺の土壤汚染状況を把握し、大気排出を管理することは環境保護への取り組みだけでなく、事業所近傍に住んでいる人々を安心させることができ、都市の持続性を確保する。

最後に、今後大気から沈着した重金属等による土壤汚染の未然防止のため、以下のよう提言する。

- ① 重金属等による土壤汚染原因の詳細的な解析
- ② 「大気からの重金属等の沈着を考慮した土壤汚染未然防止のための大気排出管理手法」の日本国内外での応用

謝辞

本研究を行うにあたり、研究の進め方からまとめ方に至るまで終始に熱心にご指導下さった横浜国立大学大学院環境情報研究院 小林剛准教授に深く感謝の意を表します。

学位論文審査において、議論を通じて多くの示唆を頂いた横浜国立大学環境安全管理学研究室 亀屋隆志准教授、横浜国立大学大学院環境情報学府 益永茂樹教授、同 中井里史教授、横浜国立大学横浜国立大学 大谷英雄教授に感謝します。

研究全般にわたって快く相談に応じて下さり、ご指導下さった、横浜国立大学環境安全管理学研究室 藤江幸一教授に心から御礼申し上げます。

博士課程在学中、横浜国立大学環境情報研究院環境安全科学研究所の皆様、卒業生の皆様の存在が大きな励みになりました。心より感謝申し上げます。