

名古屋市内で掘削されたボーリングコア試料中の 自然由来有害重金属の溶出試験結果

山守 英朋, 朝日 教智*, 長谷川 絵理

Heavy Metals Leaching Data of Drilled Core Samples in Nagoya

Hidetomo Yamamori, Kiyotoshi Asahi*, Eri Hasegawa

土壌全量分析に引き続き、市内 31 地点で収集したボーリングコア試料の溶出試験を行った。その結果を元素ごとに箱ひげ図にとりまとめた。いずれの試料もほぼ環境基準未満の値であったが、カドミウムで 2%, 六価クロム（総クロムで評価）で 0.3%, 水銀で 0.5%, セレンで 3%, 鉛で 7%, ヒ素で 4%, ふっ素で 12% 超過試料が認められた。また、これら元素の地下水中の濃度分布と溶出試験の濃度分布とを比較し、地下水汚染への地層の寄与について考察した。その結果、水銀、ふっ素、ほう素では、地下水と溶出試験との間に同様な分布傾向が観察され、3 元素については、地層の寄与が非常に大きいと考えられた。また、ヒ素については、地層の寄与は考えられるものの、他の因子も存在すると考えられた。

はじめに

既報¹⁾で、濃尾平野における水銀、ヒ素、ふっ素、ほう素による広範囲な地下水汚染について報告した。名古屋市においても、ヒ素、ふっ素、ほう素は西部地域で、水銀は南東地域で汚染が見つかっている²⁾。これらの地下水汚染は、広範囲の深層地下水中で、環境基準値をわずかに上回って検出され、地層等の自然由来による汚染が疑われている。そのため、これらの地下水汚染と土壌との関係を明らかにするため、名古屋市内で掘削されたボーリングコア試料（以下、コア試料）を入手し、土壌中の重金属成分の分析を行っている^{3,4)}。既報⁴⁾では、市内 25 地点での全量分析測定結果を取りまとめ、土質や深度による特徴づけを行うとともに、産業技術総合研究所の地球化学⁵⁾との比較を行った。

本報告では、地下水汚染と地層との関係を明らかにする目的で、全量分析を行った土壌試料 31 地点の溶出試験を行い、その結果を取りまとめた。

調査・分析方法

1. 調査試料

既報⁴⁾に引き続いて、予め名古屋市を 3 km メッシュに分け、各メッシュで 1 地点以上土質標本を

入手し、土質の変化する深さで試料採取し、試料中の重金属等の溶出試験を行った。

図 1 中の実線四角は各メッシュを表し、メッシュ内の黒丸は試料採取地点の位置を表す。

分析試料は以下のとおりコード化して表現することとした。表 1 に試料の深さ情報などを取りまとめた。

2. 試料の調製方法および定量方法

試料調製方法は既報³⁾どおり、2 mm メッシュのふるいを通した土壌試料を作成し分析に供した。

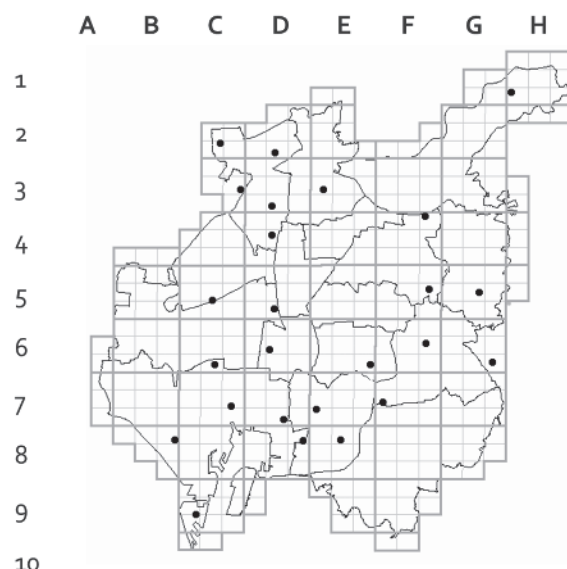


図 1 試料採取地点の概要

*元 名古屋市環境科学調査センター

土壌汚染対策法の土壌溶出試験検液作成方法によると、最低 50 g の土壌試料を用い 500 mL 以上の溶出試験検液を作成するのに対し、本報告では土壌試料が少量であったため、20 g の土壌試料に試験水を 200 mL 添加し、重量体積比 10% とし、常温常圧下で 6 時間水平振とう、静置後 3000×g で 20 分間遠心分離し、上澄み液を 47 mm・0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し溶出試験検液とした。

六価クロムは総クロムで評価し、水銀は硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム分解法で酸分解の上、還元気化原子吸光法（平沼産業 HG-2500）で定量した。ほう素は、内部標準物質としてタリウムを添加後、ICP 発光分光分析法（Thermo IRIS）で定量した。ふっ素は、イオンクロマトグラフ法（Dionex ICS1000）にて定量した。重金属は、内部標準物質としてインジウムを添加し、ICP 質量分析法（Agilent 7700 x）にて定量した。

表 1 土壌ボーリング試料の概要と分析試料数

コード	深さ(m)	試料採取時期	分析試料数
B5	1.00 - 50.18	1985/09	26
B8	6.15 - 90.15	1990/11	38
C2	1.00 - 17.00	1998/08	11
C3	1.15 - 25.15	2007/11	14
C4	1.15 - 70.10	1992/04	22
C5	1.15 - 36.15	1992/04	21
C6	1.15 - 32.15	1992/06	14
C7	1.15 - 50.15	1995/08	21
C9	1.15 - 75.05	2013/08	33
D2	1.15 - 10.15	2009/02	10
D3	1.50 - 39.15	1997/08	22
D4	1.15 - 46.15	2000/01	23
D5	1.15 - 44.00	2006/03	23
D6	2.15 - 57.15	1998/12	28
D7	1.15 - 71.15	1999/01	37
D8	1.15 - 59.05	1992/07	31
E3	1.15 - 19.15	1998/09	8
E4	1.15 - 15.15	1994/01	10
E6	1.00 - 43.00	1999/10	15
E7	1.15 - 29.15	1976/09	12
E8	1.15 - 32.15	2003/07	20
F2	1.15 - 27.40	1997/09	24
F3	1.15 - 28.43	1991/07	23
F4	2.15 - 40.00	1991/09	19
F5	1.00 - 84.00	1993/01	34
F6	1.15 - 21.15	2007/08	12
F7	1.00 - 29.00	1990/10	17
G4	0.00 - 12.43	2017/02	15
G5	1.15 - 9.00	2009/02	9
G6	1.65 - 16.15	2007/08	9
H1	1.15 - 8.00	2009/02	8

結果および考察

1. 地層と溶出濃度との関係

図 2 に各元素の溶出試験結果をとりまとめ地層毎に分類したものを示す。

図は地層ごとに箱ひげ図で表されており、実線の上端は最大値を、下端は最小値を、箱の下端は 25 パーセンタイル値を、上端は 75 パーセンタイル値を、箱の中の横棒は中央値を表している。また、最大値が非常に大きかった試料については、グラフ上に最大値を入れ表現した。なお、横軸の各地質の括弧内の値は、その地層の試料数を表している。

また、既報⁴⁾により、表層土は人為由来の汚染も含んでいる可能性があるため除外することとした。以下本報告中では、沖積層を A、第一礫層を G1、大曽根層を D4、熱田層上部を D3u、下部を D3L、海部・弥富層を Dm、八事唐山層を D1,2、東海層群を T と記した。

カドミウムは 0.2 ng/mL 未満～34 ng/mL の範囲で検出され、全体の 97.6% の試料は 10 ng/mL 未満であった。A 層で 10.3 ng/mL、D3u 層で 15 ng/mL、D3L 層で 18 ng/mL、Dm 層で 34 ng/mL を示した試料があった。特に D3L 層で 10 ng/mL を超過する試料の割合が大きく、11.5% の試料が超過した。全体的には、A 層、D3L 層で高い値であった。

六価クロムは総クロムとして定量しているが、0.2 ng/mL 未満～82 ng/mL の範囲で検出され、全体の 99.7% の試料は 50 ng/mL 未満であった。A 層で 82 ng/mL を示した試料があった。全体的には、G1・D4 層を除き、同程度の濃度であった。

水銀は 0.50 ng/mL 未満～0.72 ng/mL の範囲にあり、全体の 99.5% の試料は 0.5 ng/mL 未満であった。D3L 層で 0.52 ng/mL、T 層で 0.72 ng/mL を示した試料があった。

セレンは 0.2 ng/mL 未満～47 ng/mL の範囲で検出され、全体の 96.7% の試料は 10 ng/mL 未満であった。D3u 層で 47 ng/mL を示した試料があった。全体的には、A 層、G1・D4 層、D1,2 層を除き、ほぼ同程度の濃度であった。

鉛は 0.2 ng/mL 未満～143 ng/mL の範囲にあり、全体の 92.6% の試料は 10 ng/mL 未満であったが、A 層で 70 ng/mL、D3u 層で 40 ng/mL、D3L 層で 33 ng/mL、Dm 層で 91 ng/mL、T 層で 143 ng/mL となった試料もあった。T 層では約 14.3% の試料が 10 ng/mL を超

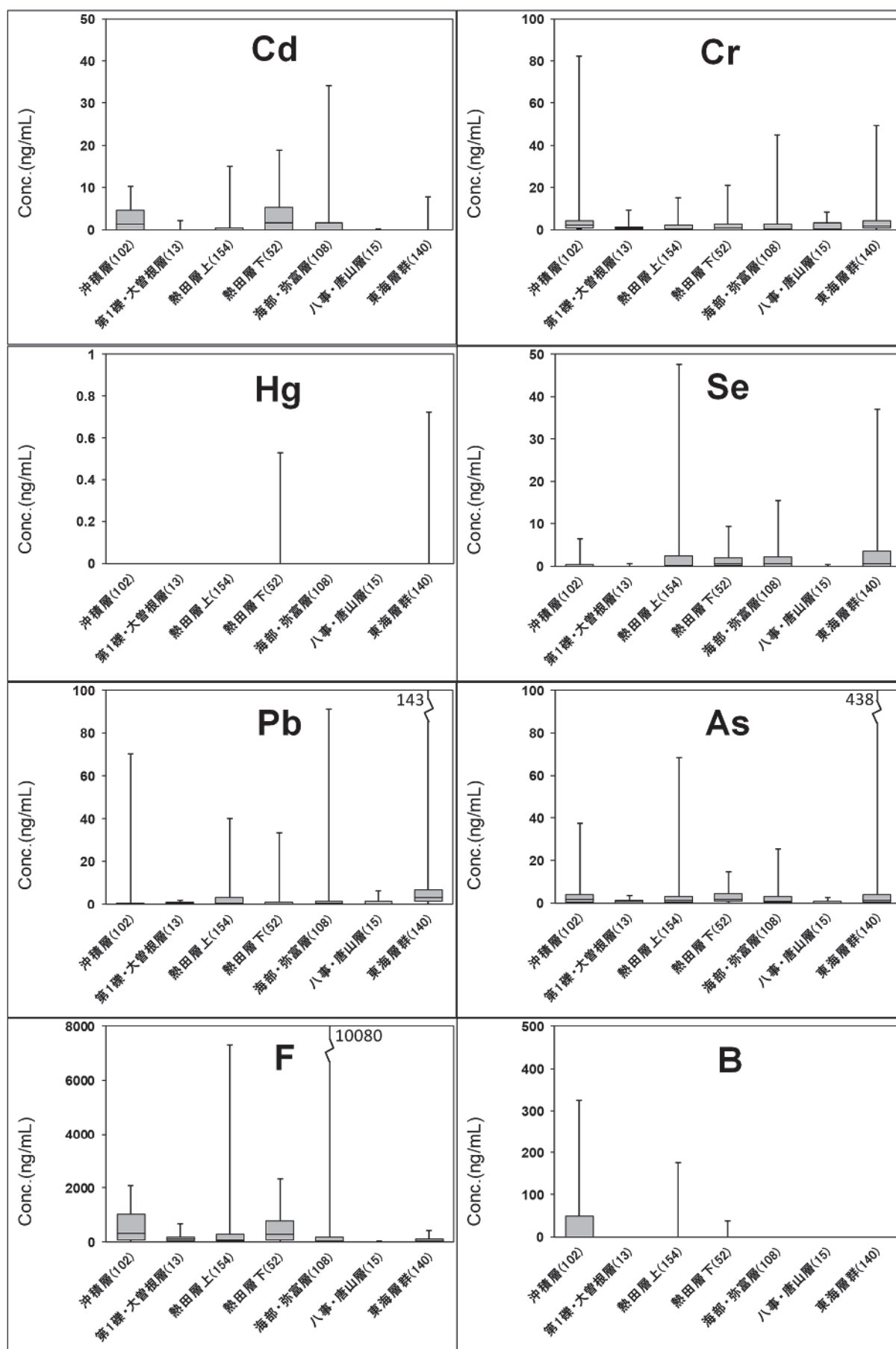


図2 地層と各元素の溶出試験結果との関係(箱ひげ図)

過し、全体的に他の地層より高い値となった。

ヒ素は 0.2 ng/mL 未満～438 ng/mL の範囲にあり、全体の 95.7%の試料は 10 ng/mL 未満であったが、A 層で 37 ng/mL, D3u 層で 68 ng/mL, D3L 層で 14 ng/mL, Dm 層で 25 ng/mL, T 層で 438 ng/mL となった試料もあった。全体的には G1・D4 層および D1,2 層を除き、ほぼ同様な存在割合であった。

ふっ素は 20 ng/mL 未満～10000 ng/mL の範囲にあり、全体の 88.0%の試料は 800 ng/mL 未満であったが、A 層で 2000 ng/mL, D3u 層で 7300 ng/mL, D3L 層で 2300 ng/mL, Dm 層で 10000 ng/mL となった試料もあった。特に A 層, D3L 層, Dm 層で 800 ng/mL 超える試料割合が大きく、それぞれ 30%, 25%, 11% の試料が超過した。全体的には、A 層, D3L 層で高い値を示した。

ほう素は 20 ng/mL 未満～320 ng/mL の範囲にあり、全てが 1000 ng/mL 未満であった。全体的には、A 層に多く存在していた。

2. 溶出試験結果と地下水測定結果との平面分布比較

既報²⁾で名古屋市内の地下水中の重金属分布実態について報告した。それらと今回測定した溶出試験結果との比較を行い、地層と地下水汚染との関係について考察した。図 3 にヒ素、ふっ素、ほう素、水銀の結果を示す。左図は当該元素の地下水中の濃度分布を表し、右図は溶出試験結果の分布を表している。カドミウム、六価クロム、セレン、鉛については省略した。

なお、地下水中の重金属分布結果は帯水層等を考慮せず 2 次元で濃度曲線を描いたため、溶出試験結果についても同様に深さは考慮せず、その地点で最も高濃度を示した濃度をその区画の濃度として表現した。

ヒ素については、地下水の測定結果では、西部～南部にかけて広範囲に分布しており、環境基準を超過する濃度で検出された試料もあった。中央部～東部では不検出であった。一方、溶出試験結果では、市内の中心部を除き、比較的高濃度に検出され、西部から南部のみではなく、東部においても 10 ng/mL を超過する区画も認められた。

ふっ素については、地下水の測定結果では、西部で広範囲に分布しており、環境基準超過の高濃度となった地点も認められ、東部では非常に低い値となっていた。溶出試験結果も、西部で 10 mg/L 超の高濃度で検出されたのに対し、東部では検出されても

西部より低濃度であり、傾向として両分布は一致していた。

ほう素については、地下水の測定結果では、ふっ素と同様、西部で比較的高濃度で検出されたのに対し、東部では不検出であった。溶出試験結果も一部の区画で相違が認められるが、西部で検出されているのに対し、東部では不検出であり、傾向として両分布は一致していた。

水銀については、地下水の測定結果では、南東部の狭い地域で環境基準超過の高濃度で検出され、他は全て不検出であった。溶出試験結果では、地下水調査で検出されている区画の試料が未入手で測定ができていないため、溶出試験結果との整合性に関して明確には関連づけることが困難であるが、大部分の測定結果は不検出であること、南東部で検出されていることから、関連している可能性はある。今後の試料収集に期待したい。

カドミウムについては、地下水の測定結果では、検出事例自体がまれで、ほぼ不検出であったのに対し、溶出試験結果では、西部で比較的高濃度で、中央部および東部では低濃度又は不検出であった。

六価クロムについては、地下水の測定結果では、1 地点の人為起源と推定される地点でのみ検出事例があったが、他は全て不検出であった。総クロム溶出試験結果では、まれに高濃度となる試料もあったが、全体的に低濃度で特徴的な分布傾向は認められなかった。

セレンについては、地下水の測定結果では、南西部で検出事例がある他はほぼ不検出であったのに対し、溶出試験結果では、西部および東部に高濃度を示す区画はあるものの、明確な傾向は認められなかった。

鉛については、市内のいたるところに局在しており、広範囲な地下水汚染は認められなかった。一方、溶出試験結果では、ヒ素とほぼ同様に、中心部で若干低めであった他は全体に高濃度で、10 ng/mL を超過する区画も多く認められた。

土壌から水抽出で溶出する重金属存在形態は、イオン交換態あるいは土壌物質への吸着態であり、和田⁶⁾によると、特にふっ素、ほう素の土壌中での存在形態は土壌への吸着態のみであり、溶出試験結果も西部において高いことから、地層の寄与が非常に大きいと考えられる。また、水銀に関しても、南東部のみ地下水汚染が認められ、溶出試験結果もその傾向が認められることから、地層の寄与の可能性が

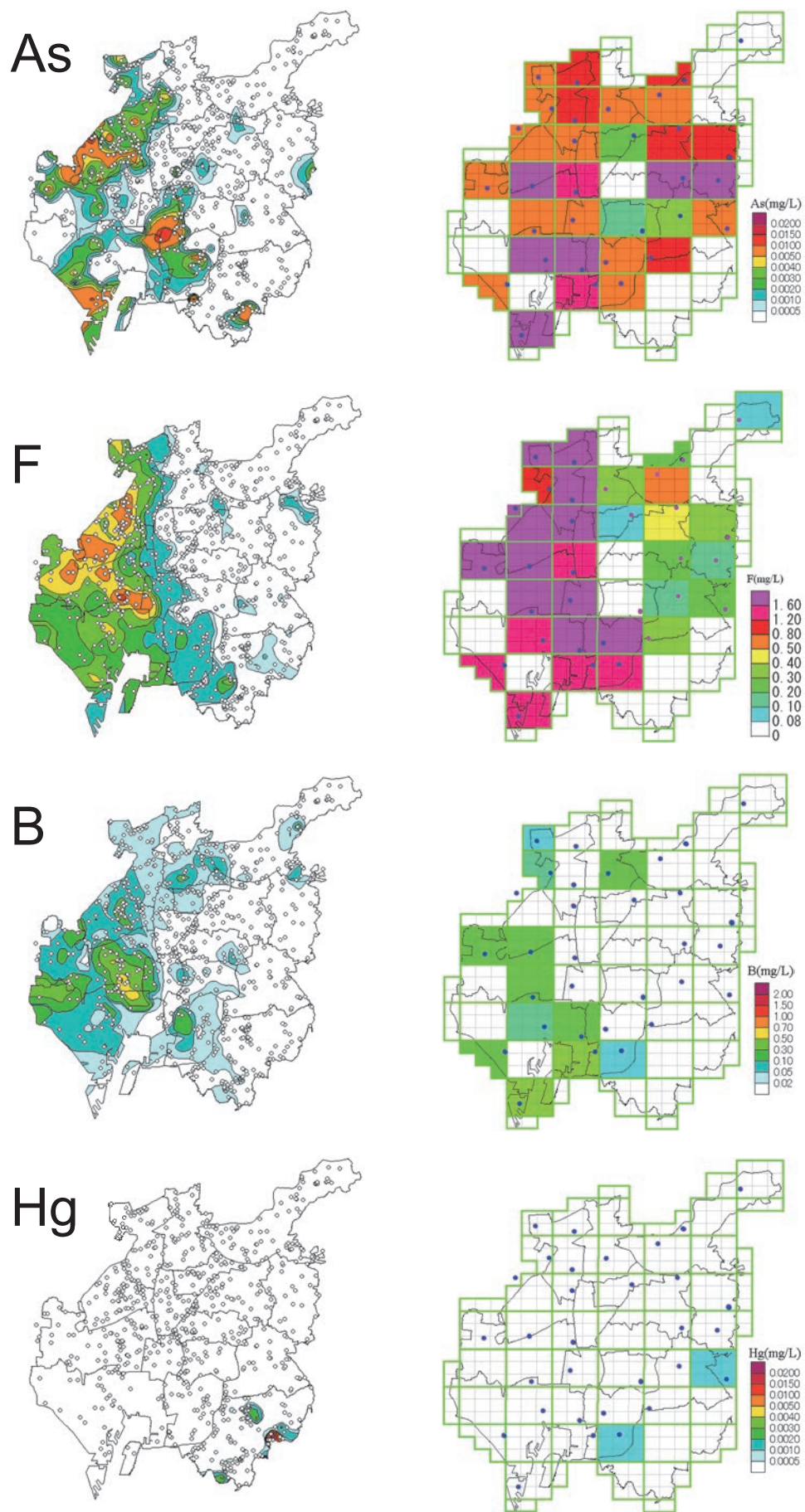


図3 地下水測定結果(左)と溶出試験結果(右)の比較

考えられる。

一方、ヒ素に関しては、西部～南部では溶出試験結果と地下水中濃度分布結果は一致しているものの、東部では溶出試験結果が高いにも関わらず地下水中の濃度は低くなっており、単純に地層の寄与のみではないと思われた。

島田⁷⁾によると、地下水におけるヒ素の溶出メカニズムとして、黄鉄鉱酸化分解型と水酸化鉄還元分解型、水酸化鉄・粘土鉱物脱着型による溶出があると報告している。すなわち、地下水の酸化還元電位や pH 等が以前の状態と変化することで地層中のヒ素が溶出と考えられるため、これらの因子を考慮する必要があると思われる。

カドミウム、セレン、鉛に関しては、溶出試験結果が比較的高いにも関わらず、地下水中では検出されない事例が多く、地層として潜在的に地下水汚染を引き起こすポテンシャルはあるものの、実際には地下水汚染は引き起こされていない。

文 献

- 1) 山守英朋，朝日教智，平生進吾，長谷川絵理，坂井田 稔，水野 勝：濃尾平野の地下水における重金属分布特性，第 48 回日本水環境学会講演要旨集，563（2014）
- 2) 山守英朋，朝日教智，平生進吾，長谷川絵理，堀部敏男：名古屋市内の地下水の重金属等による汚染実態，名古屋市環境科学調査センター年報，1，72-80（2012）
- 3) 山守英朋，朝日教智，堀部敏男：土壌標本を利用した名古屋市内土壌中の重金属等調査結果，名古屋市環境科学調査センター年報，3，53-59（2014）
- 4) 山守英朋，朝日教智，長谷川絵理：名古屋市内で掘削されたボーリングコア試料中の自然由来有害重金属の分布，名古屋市環境科学調査センター年報，7，39-47（2018）
- 5) <https://gbank.gsj.jp/geochemmap/>
- 6) 和田信一郎：土壌における重金属類の動態，地球環境，15，15-21（2010）
- 7) 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，29，31-59（2009）