

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 次世代技術利用金属の環境溶出特性と土壌中動態の解明に関する研究

国庫補助金精算所用額 (円) = 20,328,000

研究期間 (西暦) = 2002-2004

研究年度 (西暦) = 2002-2004

研究代表者名 = 高松武次郎 (国立環境研究所)

共同研究者名 = 村田智吉、越川昌美 (国立環境研究所) 侯紅 (研究生)

研究目的 = 近年、環境に対する配慮から、電気・電子製品などに汎用されてきた Pb 含有材料 (ハンダなど) の使用を規制する動きが広まっている。これを背景に、Pb を含まない代替材料 (鉛フリーハンダなど) の開発が進められているが、それにはこれまであまり利用されなかった Ag、In、Bi、Sb などの金属 (次世代技術利用金属; 以下「金属」と略す) が含まれる。近い将来、このような材料の使用が拡大すれば、「金属」の環境負荷が、製品の廃棄や関連工場から排出される汚泥や処理水を通して、増加すると予想される。そこで本研究では、環境中での挙動と影響に関する知見の乏しいこれらの「金属」に関して、1) 鉛フリー材料が野外で雨に曝された場合 (電気・電子製品の不法投棄を想定) や土中に埋設された場合 (埋立処分を想定) の金属の溶出特性、2) 土壌に負荷された「金属」の動態、及び 3) その土壌微生物に対する影響を明らかにし、最終的には、「金属」による土壌・地下水汚染の危険性と土壌生態系影響を評価することを目的とした。

研究方法 = 上記 3 項目について、以下の方法で研究を行った: 1) モデル試料に選んだ Pb フリーハンダ (0.8Ag-57Bi-Sn、3Ag-2In-1Bi-Sn、0.5Cu-3Ag-Sn、3Bi-8Zn-Sn など) 又は Pb ハンダ (37Pb-Sn) (比較のため) を降雨曝露装置に入れ、裸地と林内 (スギ、アカマツ、ヒノキ、及びシラカシ) に設置して雨に曝露した。雨に溶出した金属を ICP-MS で分析し、溶出の季節変化、樹種による違い、金属自身の化学特性との関係などを解析した; 2) Ag、In、Sn、Sb、及び Bi を温度と水分条件を調節した室内大型ライシメータ土壌 (径 80 cm x 深さ 150 cm、黒ボク土モノリス充填) に添加し (添加量は天然賦存量の約 10 倍又は 100 倍) 金属の移動と形態変化を、土壌コア、土壌溶液、及び浸透水を定期的に分析することによって追跡した。形態分析には逐次抽出法を適用した。同様の実験を、黒ボク土、褐色森林土、低地土、及び砂丘未熟土を充填した小型土壌カラム (径 6.5 cm x 30 cm、野外芝地に設置) でも実施し、金属動態の土壌種による違いを調べた; 3) Ag、In、Sb、Bi、Cu、Pb など (2 価金属は比較のため) の遊離イオンや有機物錯体 (種々のチオール錯体や土壌から抽出した水溶性有機物との錯体) を含む培地を用いて土壌細菌や糸状菌を培養し、菌数の変化を最確値法で計測して、金属毒性を調べた。また、金属添加土壌を培養 (最大容水量の 60%、25 - C) して、

土壌中の微生物バイオマス量や呼吸（デヒドロゲナーゼ）活性の変化を調べた。また、リン脂質脂肪酸プロファイル法を用いて微生物群集構造に対する影響も解析した。

結果と考察 = 1) 降水中に含まれる「金属」のBG濃度：つくば市の裸地と林内で採取した雨を分析した結果、金属濃度は林内で高く、富化率（林内雨/林外雨比）は2.5（Zn）から5.3（Ag）の範囲であった。雨水中の重金属の約99%はMn、Fe、Cu、及びZnで、「金属」はトータルでも0.23%以下であった。地殻中の金属濃度を基準にした富化係数 $\{(X/Al)_{rain}/(X/Al)_{crust}\}$ から、雨水中のCu、Zn、及び「金属」は人為起源であると判断され、雨水は既にこれらで汚染されていることが判明した。2) 降雨暴露による鉛フリー材料の溶解特性：Pbは裸地で、Cu、In、Sn、及びBiは林内で速く溶けたが、ZnとAgは明瞭な傾向を示さなかった。金属1g当たりの年間溶解量は、Zn (19.1 ± 5.7 mg) > Cu (4.7 ± 2.2 mg) > Pb (1.5 ± 1.3 mg) In (25 ± 19 mg) Sn (23 ± 19 mg) > Bi (7 ± 16 mg) Ag (0.8 ± 0.9 mg)の順となり、Pbなどの二価金属は「金属」に比べて100倍ほど速く溶けた。3) 林内雨による金属可溶化機構：林内でCuやBiが速く溶ける機構を解明するために、林内雨のCu錯化容量（CuCC）と生成した錯体の条件付安定度定数（ K_1 ）を分析した。log K_1 はいずれの樹種でも約5.5であったが、CuCC（mM）はヒノキ（ 7.17 ± 5.1 ）スギ（ 9.67 ± 5.6 ）< アカマツ（ 15.97 ± 16.4 ）< シラカシ（ 29.37 ± 23.9 ）の順で、CuCC/溶存有機炭素濃度の比（mmol/mg-C）は、ヒノキ（ 0.427 ± 0.26 ）@ スギ（ 0.427 ± 0.22 ）@ アカマツ（ 0.557 ± 0.38 ）<< シラカシ（ 2.07 ± 1.3 ）であった。Cu、In、Sn、及びBiの溶出が林内で促進される現象はこの錯生成反応に由来すると考えられた。4) 非汚染土壌における「金属」の濃度と形態：4種類の土壌（黒ボク土、褐色森林土、低地土、及び砂丘未熟土）の「金属」濃度は全土壌の平均で、Agが 0.177 ± 0.08 ppm、Inが 0.0817 ± 0.019 ppm、Snが 2.27 ± 0.5 ppm、Sbが 0.837 ± 0.32 ppm、そしてBiが 0.327 ± 0.12 ppmであった。また、移動可能形態（交換態 + 炭酸塩結合態 + 金属-有機錯体結合態 + 易還元性金属酸化物結合態）の存在比率は、Sn > Sb > Bi > Ag @ Inで、土壌間比較では、褐色森林土 > 黒ボク土（森林）> 砂丘未熟土 > 黒ボク土（草地）> 低地土の順であった。移動可能形態の比率は土壌のpH、表面積、C含量、カチオン交換容量、及び粘土含量を変数とした回帰多項式によって予測できた。5) 「金属」動態試験に用いたライシメータの特性：ライシメータは腐食による金属溶出を防ぐためTiで製作した。不攪乱土壌モニリスの採取は独自に開発したコアリング法で実施した。ライシメータ試験で最大の問題となる壁面流は、トレーサー（Br⁻）や湿り先端の移行挙動を解析した結果、存在しないことが確認された。土壌粒子との相互作用が少ない水の場合でも、ライシメータ内の滞留時間は400日以上であったので、汚染金属などが土壌層（150 cm）を通過するには少なくとも数年は要すると推測された。6) 添加「金属」の動態：ライシメータ土壌では添加後2年間、カラム土壌では3年間、「金属」の分布と形態変化を追跡した（一部の試料の分析と解析は未完了）。カラム試験の1.5年後の結果では、添加した「金属」の殆どが最表層に保持された。「金属」の最表層から次層以深への移行率とカラム中に残存した量の添加量に対する割合を用いて土壌の保持能を比較すると、黒ボク土（移行率：8%、残存率：95%）> 砂丘未熟土（15%、90%）> 低地土（16%、82%）> 褐色森林土（20%、78%）となった。また、カラム中残存率はいずれの「金属」でも84~89%の範囲であったが、次層以深への移行には差があり、Ag（移行率：9%）とSn（11%）は動き難く、In（16%）、Sb（20%）、及びBi（17%）は比較的動き易かった。移動可能形態の存在割合も、In（53%）> Sb（35%）

> Bi (26%) > Sn (25%) > Ag (20%)で、上の順と一致した。「金属」の移動には可溶性有機物錯体が重要な働きをすることが示唆された。7) 土壤微生物への影響：Bi 有機物錯体の毒性は、糸状菌に対しては弱かったが、細菌に対してはPb 錯体より強かった。毒性は錯体の脂溶性が高まるにつれ強くなった。「金属」を土壤に天然賦存量の50倍～100倍添加すると土壤呼吸が抑制され、その影響はCuとAgで顕著であった。Agの阻害効果はPbの約6000倍に達した。InとSbでは天然賦存量の100倍添加した場合でも影響が現れなかった。影響は、土壤種によって異なり、吸着力の弱い砂丘未熟土では最も顕著であった。微生物の群集構造に対する影響はリン脂質脂肪酸プロファイル法を用いた結果からは認められなかった。

結論 = この研究を通して以下の点が明らかになった：1) 降雨は既に「金属」で汚染されていて、日常的に土壤に負荷されているが、将来その増加が予想される；2) 「金属」はPbなどの二価金属より溶け難い；3) 「金属」は一般的に林内で溶け易い(しかし、Pbなど一部の金属は例外的に林外でよく溶ける)；4) 林内での溶解促進は樹木が放出する錯化剤(フェノール類など)に起因する；5) 「金属」は二価金属より土壤吸着性が強く、土壤表層に蓄積し易い；6) In、Sb、及びBiはAgやSnより動き易い；7) 「金属」は、砂質土や易分解性の有機物に富む褐色森林土などでは、他の土壤中より速く動く；8) AgイオンはPbなどの二価金属より著しく毒性が強い；9) Biは有機錯体を生成すると、Pbよりも強い毒性を発現する。以上から、Pbフリー材料などの普及による「金属」使用量の増大は、有害金属の環境負荷と拡散リスクの低減に寄与すると期待されるが、「金属」の中には、AgやSbなどの毒性の高いものも含まれるので、長期的には土壤生態系や人間への影響の可能性もあり、継続的な監視や調査・研究が必要と考えられる。