

土壌の直接摂取によるリスク評価のための重金属抽出方法の比較

京都大学大学院 学生会員 ○坂内 修
京都大学大学院 辻 貴史
京都大学大学院 正会員 米田 稔
京都大学大学院 フェロー 森澤 眞輔

1. 背景

市街地で顕在化する土壌汚染の増加などを背景に平成14年に土壌汚染対策法が成立し、同年5月に公布された。対象となる特定有害物質のうち、人が摂取する可能性のある表層土壌中に高濃度で蓄積しうると考えられる重金属類については直接摂取することによるリスクに係わる基準が設定されている。中央環境審議会土壌農薬部会の土壌汚染技術基準等専門委員会では同法の施行のために必要な技術的事項等が調査審議され、答申としてとりまとめられている。この答申では直接摂取による基準（土壌含有量基準）に係わる重金属類の測定方法として1N塩酸による抽出方法が採択された。しかし人体が土壌を経口摂取した場合を考えるならば生理学に基づいた抽出方法（人口胃液抽出方法）を用いることが望ましいと考えられる。また、重金属類の土壌中全量のうち抽出される割合を調べることも必要であると考えられる。

2. 目的

本研究では各抽出方法による土壌中重金属濃度を比較し、土壌の経口摂取によるリスク評価のための重金属測定方法としての1N塩酸抽出法の有効性を検討する。

3. 土壌汚染調査

本州の67地点、約35kmおきの市街地の児童公園を対象とした。土壌採取方法は人が直接摂取する可能性の高い表層についてスコップで軽く掃いて集め、表層土壌とした。採取した土壌は前処理として60℃、12時間以上乾燥させ2mm網ふるいに通し分析試料とした。この分析試料を以下に示す4つの抽出方法で重金属を抽出してICP-MS（HEWLETT PACKARD製 ICP質量分析装置 HP4500）で測定し、土壌中重金属濃度を算出した。対象とした重金属類は土壌含有量基準の定められているCr, As, Se, Cd, Pbおよび直接摂取による健康影響が疑われるCu, Zn, Sbである。

4. 抽出・測定方法

生理学に基づいた抽出方法（Physiologically Based Extraction Method, PBET）では分析試料0.4gと37℃の人口胃液（ペプシン2.5g, クエン酸水和物1g, リンゴ酸1g, 乳酸0.84ml, 酢酸1mlを2Lにメスアップし塩酸でpH=2に調整）40mlを混合し、泡立ちを押さえるためデカノール0.2mlを加え、嫌気性にするため密閉してアルゴンガスでバブリングした。この試料を37℃で1時間振とうした後遠心分離にかけ上澄みを濾過・希釈して抽出液とした。1N塩酸抽出法では分析試料5gと1N塩酸150mlを混合して常温で12時間振とうし、0.1N塩酸抽出法では分析試料10gと0.1N塩酸50mlを混合して35℃で12時間振とうさせた後、遠心分離にかけ上澄みを濾過・希釈して抽出液とした。1N塩酸はpH=0、0.1N塩酸はpH=1でありいずれもPBET抽出法より抽出力が高いと考えられる。硝酸抽出法では分析試料0.5gと60%濃硝酸（pH=-1）15mlの混合液を湿式分解装置（CEM社製 MDS2000）で高温・高圧条件として土壌を溶かし、抽出液を希釈・濾過して抽出液とした。硝酸抽出法は全量分析に近い方法である。

5. 測定結果

67個のサンプルの各抽出方法による測定結果の相関関係のうちCdについて図1, 2に示す。図1ではPBET

キーワード 重金属 土壌汚染 直接暴露 抽出法

連絡先 〒606-8317 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 環境リスク工学講座

TEL 075-753-5156 FAX 075-753-5066

抽出法による Cd 土壌中濃度を x 軸、1N, 0.1N 塩酸抽出による Cd 土壌中濃度を y 軸にとる。図では 2 つの抽出方法のうちいずれかが検出限界の場合は示していない。また回帰直線は検出限界以下の値を無視して原点を通るように引いた。回帰直線の勾配より 1N 塩酸抽出法は Cd で PBET の約 1.5 倍、0.1N 塩酸抽出法で約 0.74 倍抽出され、相関係数はそれぞれ 0.96, 0.85 であった。また、図 2 では硝酸抽出法による Cd 土壌中濃度を x 軸にとり、PBET 抽出法、1N 塩酸抽出による Cd 土壌中濃度を y 軸にとる。図より PBET, 1N 塩酸抽出法と硝酸抽出法の間には明らかな相関が見られ、硝酸抽出法による土壌中濃度を全量濃度とすると PBET 抽出法では 10%、1N 塩酸抽出法では 16%程度が抽出されている。このように相関の強い元素として Cd, Pb が挙げられた。

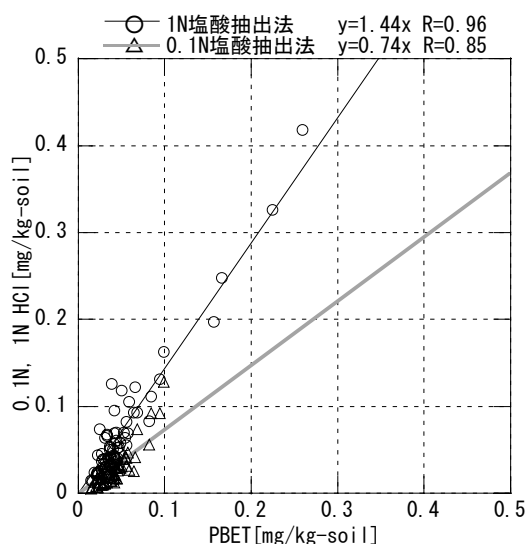


図1 PBET と 0.1N, 1N 塩酸抽出法の比較

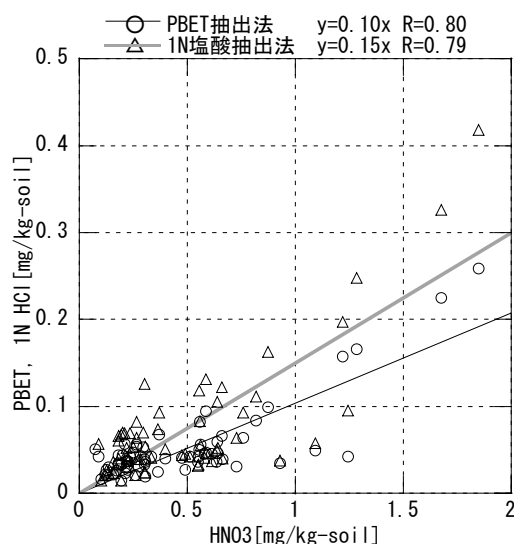


図2 HNO3 と PBET, 1N 塩酸抽出法の比較

硝酸抽出法による濃度との比較を表 1 に示す。As, Pb は 1N 塩酸抽出法で土壌中全量の 10%程度、Cu, Zn, Cd では 10~40%抽出された。Cu, Zn, Cd, Pb は 1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法の 1.5~3.6 倍抽出されている。本研究の測定では腸による抽出を考慮していないが PBET の腸による抽出量は胃で抽出される量の 1/2~1/4 程度であるため PBET の 1.5 倍値を人体での抽出量とすると 1N 塩酸抽出法は妥当な結果といえる。

表1 硝酸抽出法との比較(1N塩酸抽出法、PBET)=(硝酸抽出法)×a

	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Pb
1N塩酸抽出法	-	0.2	0.4	0.1	-	0.2	-	0.1
PBET抽出法	-	0.1	0.1	-	0.2	0.1	-	0.1

6. 結論

Cd, Pb は PBET による人体内での抽出濃度と 1N 塩酸抽出法による濃度に明らかな相関が見られ、濃度の変動範囲も近いという結果を得た。Cu, Zn は濃度の変動範囲は近いが明らかな相関関係はみられなかった。Cr, Se は 1N 塩酸抽出法で検出限界以下の値が多く、Cr, As, Sb は PBET で検出限界以下の値が多いため良好な濃度関係は得られなかった。1N 塩酸抽出法は Cd, Pb についての体内での吸収を考慮した抽出方法であると考えられる。

硝酸抽出法による濃度を土壌中全量として 1N 塩酸抽出法、PBET 抽出法でどの程度抽出されるかを調べた結果、As, Pb は 1N 塩酸抽出法で土壌中全量の 10%程度抽出され、Cu, Zn, Cd は 10~40%抽出された。Cr, As, Se については検出限界以下の値が多いが硝酸抽出法では抽出されているため、体内で吸収されにくい形態で土壌中に保持されていると考えられる。

参考文献

- ・ 土壌汚染対策法に係る技術的事項について 平成 14 年 9/20 中央審議会答申 pp. 22-30

<http://www.env.go.jp/council/toshin/t10-h1407.html>