

(71) 土壌重金属汚染の測定と土壤の直接摂取による健康リスクの評価

Measurement of heavy metal pollution and health risk evaluation of oral soil intake

坂内 修* 辻 貴史** 米田 稔*** 森澤眞輔***
Osamu BANNAI*, Takashi TSUJI**, Minoru YONEDA***, Shinsuke MORISAWA***

ABSTRACT: In Japan, Ministry of the Environment has established the soil content standards for heavy metals in soil measured by a content test. Heavy metals are extracted from the soil with hydrochloric acid (1.0 mole per liter) by the content test. It is hoped to use Physiologically Based Extraction Test (PBET) in order to estimate health risks due to direct injection of soil. In this study, soils are measured by the PBET, the content test, hydrochloric acid extraction test (0.1 mole per liter) and Nitric acid extraction test. As a result of comparing these extraction tests, the content test is a proper method in order to estimate health risks due to direct injection of soil. Measured soil samples were collected from 67 parks throughout Japan. The concentration of heavy metals except for Pb did not exceed the soil content standards. The concentration of Pb exceeded the soil content standard at one location.

KEYWORD: Heavy metal, Soil pollution, Content test, Physiologically Based Extraction Test

1. 序論

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、平成15年2月に施行された。対象となる特定有害物質のうち、人が直接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¹⁾として取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。しかし含有量基準といいながら本抽出方法は明らかに全量抽出法ではない。また人体が土壌を経口摂取した場合のリスク評価を目的と考えるならば、人体での消化吸収を模擬した抽出方法（人工胃液抽出法）を用いることが望ましいと考えられる。よって、答申での方法と人工胃液抽出法での抽出特性の比較を行うことも必要であると考えられる。

そこで本研究ではいくつかの抽出方法を用いて土壌中重金属濃度を測定・比較し、各抽出方法による抽出量の比較を行うとともに、土壌の直接摂取によるリスク評価のための重金属類測定方法としての1N 塩酸抽出方法の有効性を検討した。また、特に土壌の摂食等が問題となると考えられる、日本各地での子供の遊び

*京都大学大学院工学研究科博士課程 (Doctor Course Student at Graduate School of Engineering, Kyoto University)

**京都大学大学院工学研究科修士課程 (Master Course Student at Graduate School of Engineering, Kyoto University)

***京都大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyoto University)

場の土壤を対象として、1N 塩酸抽出方法を用いた土壤の直接摂取によるリスク評価を行い、その危険度を明らかにした。

2. 土壤中有害物質のリスク算定方法

本研究では土壤汚染防止法に定められている特定有害物質のうち、重金属類のなかのカドミウム、鉛、クロム（特定有害物質としては六価クロムであるが、本研究ではクロム濃度として測定している）、ヒ素、総水銀、セレンについて調査を行う。また、銅、亜鉛、アンチモンについても調査を行った。

答申の別添資料「土壤の直接摂取によるリスク評価等について」では、土壤の摂食等による有害物質の摂取量の算定方法が以下のようにまとめられている。

対象とする暴露経路は摂食および皮膚接触とする。重金属類については皮膚接触の吸収率は1%未満であり、土壤の摂食による摂取量の数%程度であると見込まれ、土壤および巻き上げられた土壤粒子の皮膚接触による吸収率は、現行の土壤環境基準の項目のいずれについても特に高いという知見は得られていないことから、本研究では摂食による暴露経路のみを対象とする。また、暴露期間は長期的な暴露を対象とし、70年とする。

有害物質の摂食による摂取量

$$(\text{摂取量}) = (\text{土壤中の含有濃度}) \times (\text{土壤摂食量})$$

摂食量 : 一日あたりの土壤からの有害物質の摂食による摂取量

土壤中の含有濃度 : 土壤中の有害物質の含有濃度

土壤摂食量 : 一日あたりの土壤の摂食量

土壤含有量基準は土壤摂食量の多い子供の期間に限定せず、人の平均的な1日当たりの土壤摂食量を用いて算定している。ただしCrなどは特に子供を対象としたリスクを重視するなどして、上記の算定方法からは若干はずれる。本研究では答申のリスク算定方法を用いて直接摂取によるリスク評価を行う。

3. 土壤汚染調査

土壤からの抽出特性は、抽出方法だけでなく、土壤の種類にも大きく依存すると考えられる。本研究では一般的な市街地の土壤汚染調査を行うために日本全国を調査対象として土壤サンプリングを行った。具体的には本州および九州の67地点、約35kmおきの市街地の児童公園を対象とした。児童公園を対象とした理由としては、序論で述べたように子供たちがよく遊ぶ児童公園の土壤を調査することが人体への有害性を検討する意味で重要だととの判断に基づくだけでなく、土壤の性質が有機炭素含有量が少ないなどの点で似ている、均一な採取地点間隔で土壤調査ができるなどの利点があったからである。土壤調査方法は人が直接摂取する可能性の高い土壤表層についてスコップで軽く掃いて集め、表層土壤とした。採取した土壤はポリエチレン製ビニールの袋に入れて空気を抜いて密閉して保存した。図1に土壤調査地点を示す。

3. 1 抽出方法

土壤中重金属濃度を測定する方法として本研究では土壤から重金属を抽出し、ICP/MSで抽出溶液中重金属濃度を測定し、土壤中濃度を算出するという方法をとった。抽出前に以下の操作で試料土壤の前処理を行った。

- (1) 採取した土壤を乾燥機に入れ12時間以上60°Cで乾燥させる。



図1 土壤調査地点

(2) 乾燥後自然冷却させ、木製枠の網目 2mm のポリエチレン製網ふるいに通し、分析試料とする。

本研究で対象とする重金属類は土壤中で多様な形態で蓄積されており、土壤中重金属濃度を抽出溶液の濃度から算出する場合、その抽出方法によって濃度は大きく変化する。1N 塩酸抽出法の有効性を検討するため、以下に示す 1N 塩酸抽出法、0.1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法、生理学に基づいた抽出方法（PBET: Physiologically Based Extraction Test）の 4 つの抽出方法を用いて重金属類を抽出した。

3. 2 1N 塩酸抽出法

重金属類の含有量基準の測定方法として、六価クロムを除いて 1N 塩酸抽出法が採用された理由として答申では以下のように述べられている。

土壤中の対象物質の含有量の測定方法については、土壤環境中の化合物の形態の変化及び土壤からの対象物質の体内での摂取の実態を考慮して、一定の安全性は見込むが完全分解による全量分析までは行わないような分析方法とする。具体的には、金属類の全量を計る方法として知られているアルカリ溶融法やフッ酸混酸分解法といった分解力の非常に強い方法を用いず、土壤環境中の化合物の形態の変化及び土壤からの対象物質の体内での摂取の実態の双方を考慮する。

この抽出手順を以下に述べる。

- (1) 分析試料 5g を 200mL 三角フラスコに秤取する。
- (2) 1N 塩酸^①を 150mL 加えて三角フラスコにゴム栓をした後、室温で 12 時間振とうする。答申では振とう強度（回転数）については言及されていないため 150[rpm]とした。
- (3) 振とう終了後、この試料を十分な時間静置した後、上澄み液を孔径 0.45 μm のアセテートフィルタでろ過し、超純水^②で 25 倍に希釈したものを試料液とする。

(4) 試料液を ICP/MS で測定し、土壤抽出の溶液中濃度から土壤中濃度[mg/kg-soil]を換算する。

本研究で用いた振とう速度 150[rpm]は 0.1N 塩酸抽出方法で用いる振とう速度と同じに設定したが、振とう中に三角フラスコの密閉が外れるという現象も起きた。振とう速度についてはより緩やかにした方が良いと考えられる。なお、0.1N 塩酸抽出法では後述するようにネジ蓋を用いているのでこのような現象は起らなかった。

3. 3 0.1N 塩酸抽出法

本研究で採用した 0.1N 塩酸抽出法は農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係わる特定有害物質のカドミウム、銅及びヒ素の量の検定に用いられる 0.1N 塩酸浸出法^②を、分析試料及び抽出溶液量を 1/2 にした方法である。胃酸の pH は個人差が大きいが、およそ pH1~3 の間にあり、0.1N 塩酸抽出法は 1N 塩酸抽出法よりも人間の胃液の状態に近いと考えられる。この抽出手順を以下に述べる。

- (1) 分析試料 5g を 50mL ネジ蓋付きポリプロピレン製遠沈管に秤取する。
- (2) 0.1N 塩酸^①を 25mL 加え、インキュベータ内で 35℃ 恒温に保ち、ロータリーシェイカーで 12 時間、振とう強度（回転数）150[rpm]で振とうする。
- (3) 終了後、2500[rpm]で 3 分間遠心分離にかけ、上澄み液を孔径 0.45 μm のアセテートフィルタでろ過し、超純水^②で 25 倍に希釈して試料液とする。

(4) 試料液を ICP/MS で測定し、土壤抽出液の溶液中濃度から土壤中濃度[mg/kg-soil]を換算する。

3. 4 硝酸抽出法

金属類の全量を計る方法として知られているアルカリ溶融法やフッ酸混酸分解法は特別な施設と安全に対する熟慮が必要である。本研究では安全性などを考慮し、アルカリ溶融法やフッ酸混酸分解法のように土壤粒子内部に包蔵される金属までは抽出できないが、塩酸抽出法よりも強い抽出法を期待できる方法として硝酸と湿式分解装置を用いた湿式分解法^③を採用した。湿式分解装置ではマイクロウェーブにより容器内を高圧条件下として土壤粒子を部分的に溶解する。この方法を硝酸抽出法と呼び、抽出手順を以下に示す。

- (1) 分析試料 0.5g を湿式分解装置 (CEM 社製 MDS2000) 用試料容器に秤取する。
- (2) 60%濃硝酸ⁱⁱⁱ15mL を加え、MDS2000 を表1に示す条件で作動させ、終了後試料容器内の上澄み液を取り出して超純水^{iv}で 25 倍に希釈して孔径 0.45 μm のアセテートフィルタでろ過し、試料液とする。
- (3) 試料液を ICP/MS で測定し、土壤抽出液の溶液中濃度から土壤中濃度[mg/kg-soil]を換算する。

3. 5 生理学に基づいた PBET 抽出法

生理学に基づいた PBET 抽出方法では、人間の生体環境に近い条件のもとで人工胃液を用いて抽出する方法^{vii}である。抽出手順を以下に示す。

- (1) 分析試料 0.4g を 50mL ネジ蓋付きポリプロピレン製遠沈管に秤取する。
- (2) 37℃に温められた人工胃液^{viii}40mL、デカノール^{vix}を加え、嫌気性条件にするためアルゴンガス^{vii}を注入して密閉する。
- (3) 37℃で一時間振とうする。振とう強度は 150[rpm]とする。
- (4) 振とう終了後、2500[rpm]で 3 分間遠心分離にかけ、上澄み液を孔径 0.45 μm のアセテートフィルタでろ過し、超純水^{vi}で 5 倍に希釈して試料液とする。
- (5) 試料液を ICP/MS で測定し、土壤抽出液の溶液中濃度から土壤中濃度[mg/kg-soil]を換算する。

本来 PBET による抽出は、胃での抽出と腸での抽出を模擬した 2段階の抽出操作に分けることができる。しかし本研究では胃での抽出を模擬した実験のみを行った。これは、PBET での腸を模擬した実験が極めて煩雑なためと、PBET の腸で抽出される量は大きく見積もったとしても胃で抽出される量の 1/2~1/4 程度であることが報告されている^{4) 5) 6)}ためである。よって胃と腸を合わせた量を体内抽出量とした場合、胃での抽出量の 1.5 倍ほどの値を取ればリスクを過小評価せずに体内抽出量に近い値が得られると考えられる。

3. 6 ICP/MS による測定

測定用 ICP/MS としては HEWRETT PACKARD 製、ICP 質量分析装置 HP4500 を用いた。

ICP/MS の定量限界を求めるために、各抽出操作において blank (空操作) サンプルをそれぞれ 5 サンプルずつ作成した。定量限界は (blank サンプル濃度の平均値) + (blank サンプル濃度の標準偏差の 3 倍値) あるいは標準液より作成した検量線の式が適用可能な範囲内での最小濃度の値のうち高い方とした。表 2 に定量限界濃度値を示す。

表1 湿式分解装置MDS2000作動条件

ステージ	1	2	3
出力 (%)	100	100	100
圧力 (psi)	40	80	120
時間 (min)	10	15	20
TAP時間 (min)	5	8	10
FAN (%)	100	100	100

表2 各抽出方法における定量限界 (mg/kg-soil)

元素	PBET	1N塩酸抽出法	0.1N塩酸抽出法	硝酸抽出法
Cr	0.56	2.90	1.10	0.22
Cu	0.27	0.27	0.053	0.14
Zn	0.70	13	0.44	21
As	0.56	0.37	0.043	0.34
Se	0.27	0.21	0.035	0.29
Cd	0.013	0.012	0.003	0.060
Sb	0.076	0.013	0.003	0.065
Pb	0.15	0.099	0.25	0.11

ⁱⁱⁱWako CHEMICALS 社製

有害金属測定用特性試薬 塩酸を超純水で希釈

^{iv}MILLIPORE 日本ミリポア社製

Milli-Q 超純水装置システムを使用

^{vii}Wako CHEMICALS 社製

有害金属測定用特性試薬 硝酸を超純水で希釈

^{vi}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 にメスアップした後塩酸^{vii}で pH を 2 に調整、塩酸以外は nacalai tesque 社製

^{vix}デカノール

nacalai tesque 社製 1-デカノール

^{vii}アルゴンガス

京都帝酸 高純度アルゴンガス

4. 測定結果

本研究で行った 4 つの抽出方法では水銀は抽出されなかった。67 サンプルの各抽出方法による濃度の算術平均値を表 3 に示す。表の×印は定量限界以下の値が多いため解析できないことを示す。Cr については 0.1N, 1N 塩酸抽出法で blank 実験の測定値が高く、多くの土壤サンプルデータが定量限界以下となった。ICP/MS によるプラズマ化の際に塩酸抽出液に多く含まれる Cl 元素が O 元素と結合して質量数 53 の ClO が生成され、これが Cr として測定された可能性が考えられる。Sb を除いて硝酸抽出法による濃度が最も高い。

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 2(a), (b), (c)に示す。図 2(a), (b)では PBET 抽出法による Cd 土壤中濃度を x 軸、1N 塩酸抽出法、0.1N 塩酸抽出法による Cd 土壤中濃度を y 軸にとる。図では 2 つの抽出方法のうちいずれかが定量限界以下の値を示していない。また回帰直線は定量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 Cd は 1N 塩酸抽出法で

PBET の約 1.4 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 0.95, 0.85 であった。また、図 2(c)では PBET 抽出法による Cd 土壤中濃度を x 軸にとり、硝酸抽出法による Cd 土壤中濃度を y 軸にとる。図より PBET 抽出法と硝酸抽出法の間には相関関係が見られ、硝酸抽出法による土壤中濃度を全量濃度とすると PBET 抽出法では 12% 程度が抽出されている。このように PBET 抽出法と 1N 塩酸抽出法、0.1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法との相関係数が全て 0.8 以上の元素として Cd, Pb が挙げられた。Cu, Zn は相関係数が全て 0.7 以下であり、Se は PBET 抽出法と硝酸抽出法との相関係数が 0.79 であった。

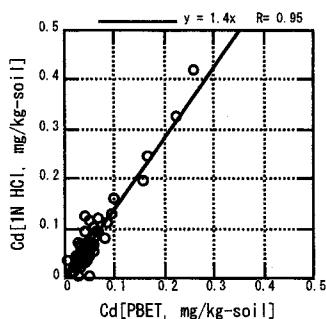


図 2(a) PBET と 1N 塩酸抽出法の比較

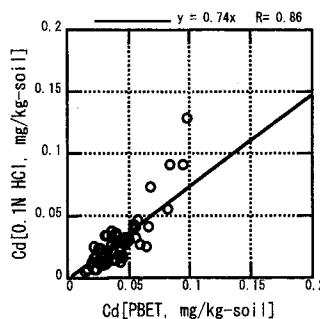


図 2(b) PBET と 0.1N 塩酸抽出法の比較
と硝酸抽出法の比較

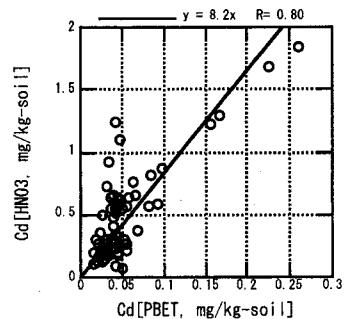


図 2(c) PBET

PBET 抽出法による濃度との比較を表 4 に示す。Cu, Zn, Cd, Pb は 1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法の 1.4 ~ 2.6 倍抽出されている。本研究の測定は胃のみを対象としたが、腸による抽出量は胃で抽出される量の 1/2 ~ 1/4 程度と仮定できる。そこで PBET の 1.5 倍値を人体での抽出量とすると、1N 塩酸抽出法は胃のみの PBET 抽出法の約 1.4 ~ 2.6 倍程度抽出しており、リスク評価のための抽出方法として妥当な結果であるといえる。Cu, Zn, Cd は 0.1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法よりも濃度が低いため、リスクを過小評価する可能性が考えられる。また、硝酸抽

表 4 PBET 抽出法との比
(1N, 0.1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法) = (PBET 抽出法) × a

	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Pb
1N 塩酸抽出法	-	1.6	2.6	-	-	1.4	-	1.9
0.1N 塩酸抽出法	-	0.49	0.86	-	-	0.74	-	1.4
硝酸抽出法	15	5.4	7.1	-	-	5.3	8.2	-
								13

出法ではPBET抽出法の5倍以上抽出されており、リスク評価に用いるには過大であると考えられる。

5. 直接摂取によるリスク評価

本研究の土壤サンプリング調査によって得られた土壤中重金属濃度データと表5に示す暴露量の算出式より一日あたりの平均暴露量を算出する。我が国では汚染物質に対して生涯にわたって毎日摂取し続けた場合でも、健康に悪影響を及ぼさない安全な1日の摂取量(TDI)を設定している。答申では、個別物質ごとの土壤基準濃度として、TDIが設定されている場合については汚染土壤からの当該物質の摂取量を同TDIの概ね10%程度を目安として配分し、TDIが設定されていない場合には汚染土壤からの当該物質の摂取量(理論最大摂取量)が飲料水からの摂取量(理論最大摂取量)と同程度になるようそれぞれ評価している。答申では一日あたり摂食量を大人100子供200mg/dayと設定している。表5より、一日あたりの摂食量が大人と子供で異なるため、暴露量に2倍の差が生じるが生涯平均曝露量はほぼ大人の値になる。表6に答申で設定された含有量基準と、答申に含まれない元素であるCu, Zn, Sbについて子供の期間を6年、大人の期間を64年としてWHOの水質基準による飲料水からの生涯摂取量(理論最大摂取量)と同程度になるように設定した土壤含有量基準を示す。

評価対象元素をCr, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pbの8元素とし、各元素の土壤中濃度値を表6の含有量基準で割った値をその元素のリスク評価値とする。ある元素についてリスク評価値が1より大きい場合にはその元素の土壤からの生涯直接曝露量が生涯許容摂取量を超えていることを示す。表7に重金属リスク評価値の平均値と最大値を示す。表7よりAs, Pbを除く元素は平均値、最大値ともに含有量基準の1%程度であることが分かる。また、図3に個々の元素のリスク評価値の算術平均の重金属類全体に占める割合を示す。図3より、1N塩酸抽出法によって重金属類を測定して含有量基準と比較した場合、全体のリスク評価値に占める割合ではPbが84%、Asが8%となっている。図4(a), (b), (c), (d)にAs, Cd, Sb, Pbの1N塩酸抽出法によるリスク評価値を示す。図より、Pbでリスク評価値が1を越える地点が一地点存在した。この地点は静岡県浜岡町であり、国道に比較的近い地点に公園が存在したため自動車による影響が考えられる。Sbはリスク評価値の分布の変動が小さく、Cdは東京近郊でリスク評価値が高いという傾向が見られる。As, Pbは地域によって他より高いリスク評価値の地点がいくつか存在し、公園の立地条件や公園土壤の過去の履歴などを詳細に検討してリスクを上げる要因を明らかにする必要があると考えられる。

表6 土壤含有量基準

重金属類	要措置レベル[mg/kg]
緊銀	15
カドミウム	150
鉛	150
砒素	150
六価クロム	250
セレン	150
銅	20000
亜鉛	60000
アンチモン	100

表7 重金属リスク評価値の算術平均値

重金属類	平均値	最大値
Cr	0.0020	0.0064
Cu	0.0005	0.0113
Zn	0.0007	0.0057
As	0.0073	0.1442
Se	0.0008	0.0056
Cd	0.0005	0.0028
Sb	0.0010	0.0033
Pb	0.0702	1.0629

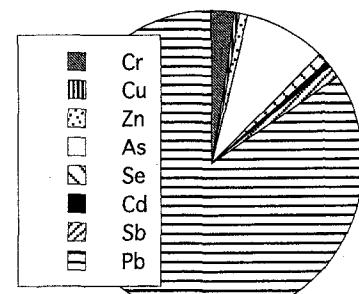


図3 1N塩酸抽出法による重金属リスク値の割合

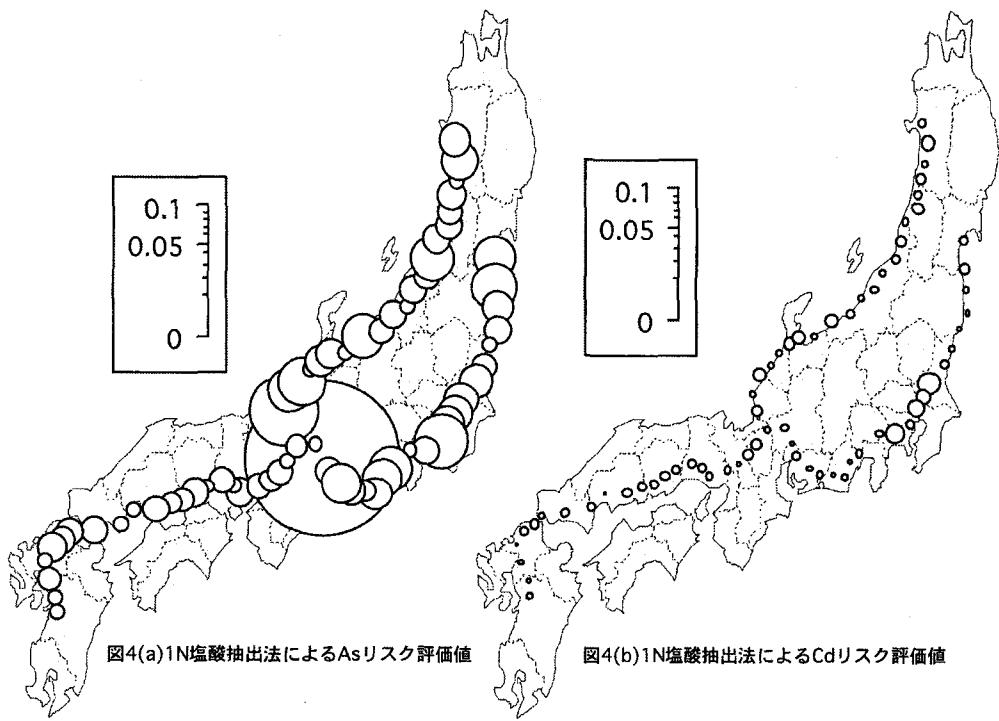


図4(a)1N塩酸抽出法によるAsリスク評価値

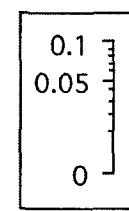


図4(b)1N塩酸抽出法によるCdリスク評価値

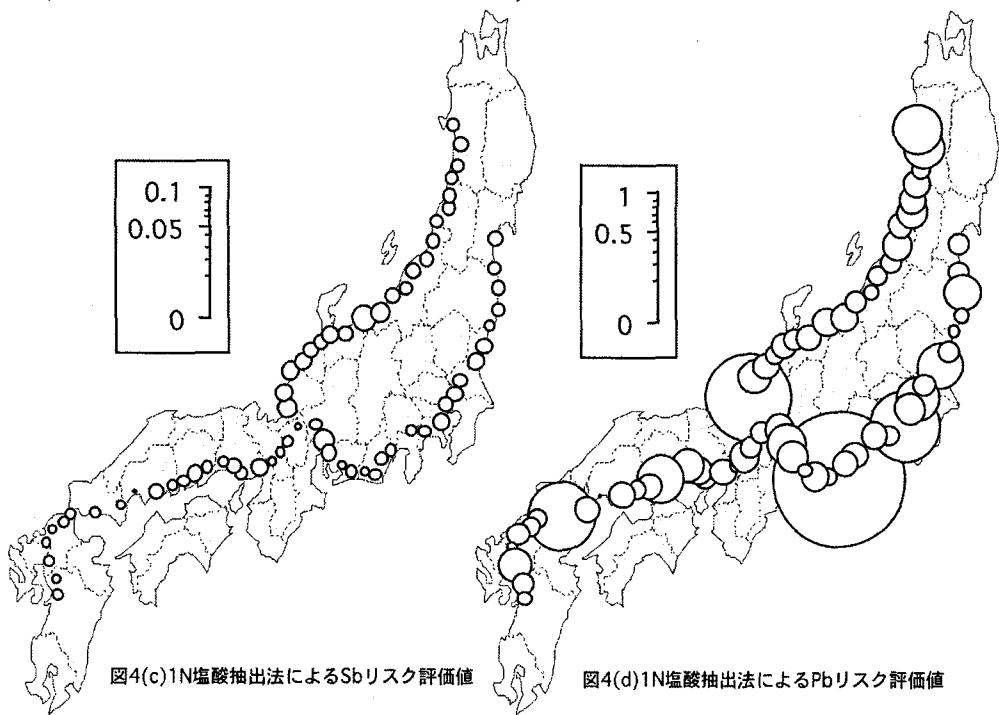


図4(c)1N塩酸抽出法によるSbリスク評価値

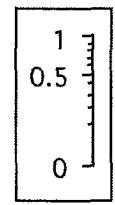


図4(d)1N塩酸抽出法によるPbリスク評価値



6. 結論

本研究で得られた結論を以下にまとめる。

Cd, Pb は PBET による人体内での抽出濃度と含有量基準の測定法である 1N 塩酸抽出法による濃度との間に相関関係が見られ、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見られなかった。Cr, Se については含有量基準の 1N 塩酸抽出法で定量限界以下の値が多く、As, Sb は PBET で定量限界以下の値が多く、良好な濃度関係は得られなかった。含有量基準の 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として妥当であると考えられる。

PBET の 1.5 倍値を人体での抽出量とすると、含有量基準の 1N 塩酸抽出法はリスクを過小評価しないが、PBET 抽出法に比べてそれほどリスクを過大評価もしないという点で、リスク評価のための抽出方法として妥当な結果であるといえる。Cu, Zn, Cd は 0.1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法よりも濃度が低いため、リスクを過小評価する可能性が考えられる。また、硝酸抽出法では PBET 抽出法の 5 倍以上抽出されており、リスク評価に用いるには過大であると考えられる。

含有量基準の設定されている元素 (Cr, As, Se, Cd, Pb) 及び Cu, Zn, Sb (WHO の水質基準から含有量基準を設定) について、含有量基準の測定方法である 1N 塩酸抽出法による濃度値を含有量基準と比較した結果、市街地の児童公園土壌では As, Pb を除いて濃度値は含有量基準の 1% 以下であった。Pb については 1 地点で濃度値が要措置レベルを超えるという結果が得られた。このような公園では芝生を植えるなど、土壌の摂取を減らすためのなんらかの工夫が必要になると考えられる。

参考文献

- 1) 中央環境審議会答申、土壤汚染対策法に係わる技術的事項について、平成 14 年 9/20, p.26-30
- 2) 土壌標準分析・測定法委員会編、土壤標準分析・測定法、博友社, p.347-348
- 3) CEM 社、MDS-2000 操作マニュアル アステック株式会社, p.160
- 4) Michael V. Ruby, Andy Davis, Rosalind Schoof, Steve Eberle, and Christopher M. Sellstone ; Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test / Environmental Science Technology 1996, p.428
- 5) G. M. Hettiarachchi, G. M. Pierzynski, and M. D. Ransom ; In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus / Journal of Environmental Quality, vol.30, 2001, p.1217
- 6) N. T. Basta, R Gradwohl, K. L. Snethen, and J. Schroder ; Chemical Immobilization of Lead, Zinc, and Cadmium in Smelter-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate / Journal of Environmental Quality, vol.30, 2001, p.1228