

京都大学 ○隅谷純子
京都大学 堀内将人
京都大学 森澤眞輔
福井工業大学 井上頼輝

1. はじめに

当研究室では3年前から土壌中元素濃度に関するデータを蓄積してきた。その結果、清掃工場周辺や一般市街地においてもケミカルフォールアウトによる汚染元素としてアンチモンが挙げられることを指摘した⁽¹⁾。

アンチモンは、生産量は年間約20,000t⁽²⁾で、工業的需要のほとんどは三酸化アンチモンであり、難燃助剤などに用いられている。また、鉛との合金として鉛蓄電池にも使用されている。健康影響の面では、急性毒性としての半致死量は比較的低いが、慢性毒性は強く、1993年に改訂された水道水質基準・水質環境基準では(要)監視項目として2 μ g/Lという厳しい値が設けられている。これはアンチモンの同族元素であるヒ素の5倍も厳しい値である。しかし、アンチモンの環境中での分布、動態に関する知見は少なく、今後研究を進めるべき重要課題となっている。本研究では、過去にアンチモンによる汚染問題が顕在化した製錬工場周辺土壌を主な対象とし、以下の目的を設定した。

- (1)アンチモン製錬工場周辺土壌を採取し、土壌の汚染度について考察する。
- (2)深さ方向に土壌を採取し、その濃度分布よりアンチモン汚染の進行程度を把握する。
- (3)全量濃度だけでなく、各保持形態別に分離定量し、清掃工場周辺や一般市街地の土壌と比較することにより、人為的に汚染されたアンチモンの動態について、汚染源ごとに比較検討する。

2. 土壌の採取および測定方法

土壌試料は、製錬工場周辺と周辺に固定発生源のない市街地、大気由来の人為的汚染が無視できると考えられるコントロール地点において採取した。この製錬工場は昭和40年代にアンチモンによる汚染が表面化したため、昭和56年以降は金属アンチモンから三酸化アンチモンの精製のみを行っている。製錬工場周辺では、工場から300mほど離れたY神社の境内、工場横の土手、工場が排水を流している枯渇河川であるA川の排水口の上流側と下流側の河床部の計4地点で土壌を採取した。市街地は神戸市長田区内で2地点、コントロール地点としては京大の芦生演習林内の3地点においてそれぞれ土壌を採取した。

全量濃度の測定は中性子放射化分析により行った。保持形態別のアンチモン濃度はTessierらの提唱した方法⁽³⁾に基づいて多段階抽出を行い、抽出濃度をICP発光分析器(SHIMADZU、ICPS-4960)により測定した。また三酸化アンチモンは水には難溶だが酒石酸にはよく溶けることが知られている。工場からの三酸化アンチモンの排出による周辺土壌環境へのアンチモンの付加について考察するため酒石酸による抽出も実施した。

3. 結果および考察

3.1 中性子放射化分析による全量濃度

中性子放射化分析により測定した土壌中アンチモン濃度を図1に示す。Y神社では、表層において、コントロール地点よりも約20倍高い濃度が検出された。しかし、下層にいくにしたがって急激な濃度低下がみられる。製錬作業を停止してから約15年が経過していることを考慮すると、この周辺に降下したアンチモンの土壌中での移動性は非常に低いことがわかる。A川上流と下流では、下流の方がアンチモン濃度がかなり高く、工場排水からの影響があると考えられる。工場横では800mg/kgものアンチモンが検出され、汚染度が非常に高いことがわかる。また、A川下流と工場横においては深くまで高濃度域が続いている。

3.2 多段階抽出法による

保持形態別土壤中濃度

多段階抽出法により測定した保持形態別土壤中アンチモン濃度および酒石酸により抽出したアンチモン濃度を図2に示す。A川下流では各形態で類似した分布傾向を示し、全ての形態で表層に向けての濃度増加がみられる。工場横については、全量濃度の鉛直方向の変動は少なかったが、保持形態別ではどの形態においても表層でほとんど検出されていない。これより、表層のみアンチモンの保持形態が異なっていることがわかる。

各形態別濃度が全量濃度に占める割合を図3に示した。清掃工場周辺と市街地の太宮五条については、以前に当研究室において土壌を採取し同様の測定を行った結果である⁽⁴⁾。製錬工場周辺や清掃工場周辺など汚染度の高いところでは、イオン交換態、金属酸化物結合態、有機物結合態の占める割合はいずれも低く、不動態の存在割合が最も高いことがわかる。これについては、Ainsworthらも汚染土壌中ではアンチモンは不動態の割合が最も高いという結果を得ている⁽⁵⁾。また、市街地では長田区M氏邸と太宮五条に共通して金属酸化物結合態の割合が非常に高かった。この結果は、市街地特有のアンチモン汚染が存在する可能性を示唆するものといえる。また、Y神社と清掃工場周辺の2地点は比較的類似した傾向を示した。

3.3 酒石酸による

土壤中アンチモンの抽出濃度

酒石酸による抽出分の濃度は、コントロール地点、市街地、清掃工場周辺ではほとんど検出されなかった(0.2mg/kg以下)。それに比べ製錬工場周辺では多量のアンチモンが抽出され、また表層にむけての濃度増加がみられた。よって、製錬工場周辺では三酸化アンチモンが固体として表層土壌に付加され、表層付近に残留して長期的な汚染をもたらしている可能性が高い。工場横では特に濃度が高く(30~60mg/kg)、工場で製錬精製された三酸化アンチモン、または製錬過程で排出されるス

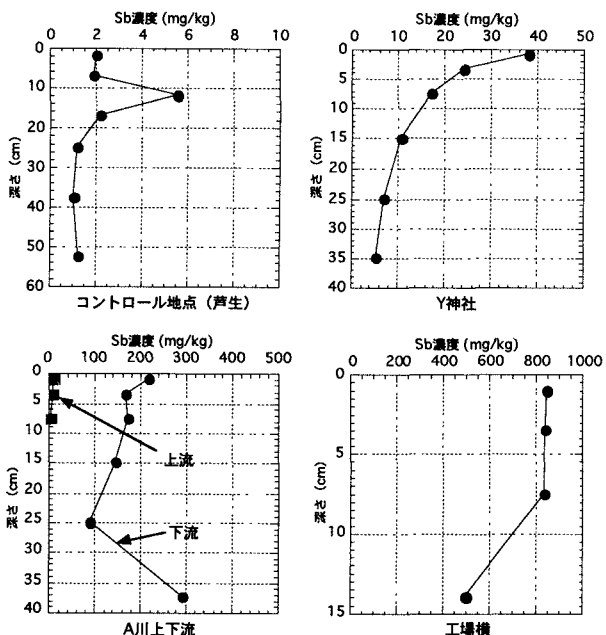


図1 土壤中アンチモン濃度

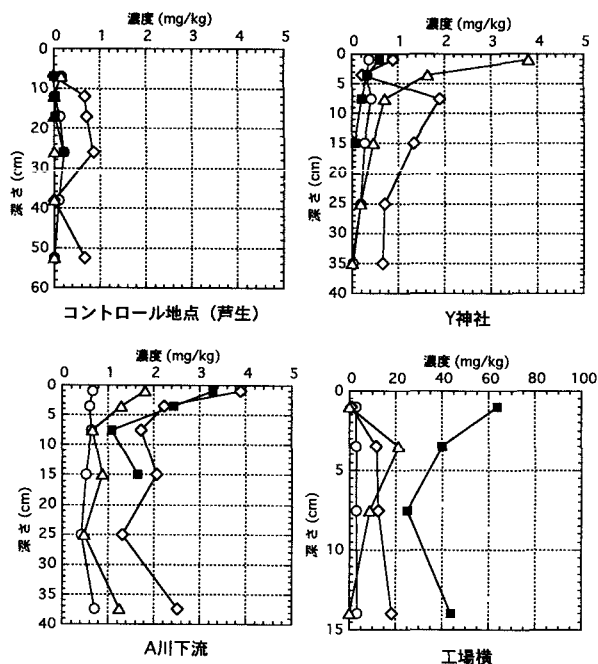


図2 形態別アンチモン濃度

○—イオン交換態 △—有機物結合態
◇—金属酸化物結合態 ■—酒石酸による抽出分

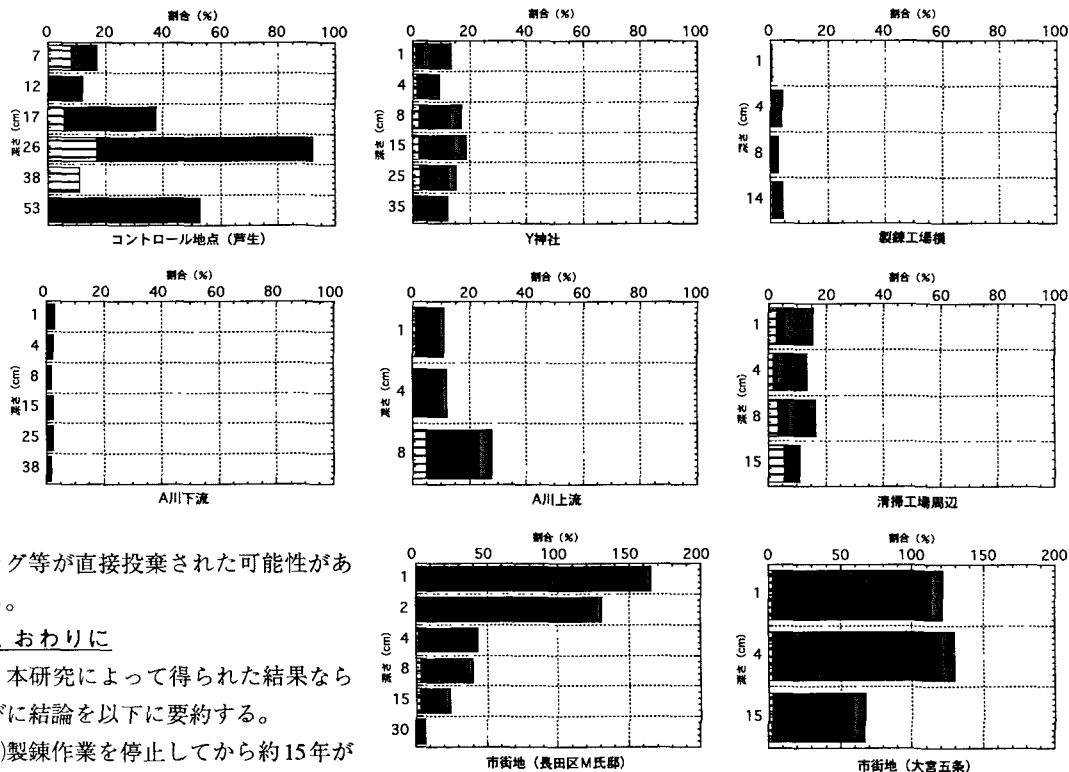


図3 各形態別濃度の占める割合

□ イオン交換態
■ 金属酸化物結合態
■ 有機物結合態

ラグ等が直接投棄された可能性がある。

4. おわりに

本研究によって得られた結果ならびに結論を以下に要約する。

(1)製錬作業を停止してから約15年が経過しているにも関わらず、製錬工場周辺土壌では表層部にアンチモンが高濃度で残留していることを明らかにした。特に製錬工場近傍での汚染が顕著であった。

(2)土壌中のアンチモンを保持形態ごとに分離定量した結果、製錬工場周辺では不動態としての割合が非常に高いことを示した。また酒石酸による土壌抽出結果から、製錬工場周辺では三酸化アンチモンが固体として表層土壌に付加され、表層付近に残留して長期的な汚染をもたらしている可能性が高いことを示した。

(3)一般市街地では金属酸化物に結合した形態での存在量が多く、降下するアンチモンの形態が製錬工場や清掃工場周辺とは異なる可能性を示唆した。

今後は、さらに多地点において土壌試料を採取するとともに、周辺水系や作物の汚染の現状についてより詳しく調査・解析する必要があると思われる。

《参考文献》

- 長崎品他：土木学会第49回年次学術講演会第二部, pp.922-923, 1994
- 11691の化学商品, 化学工業日報社, 1991
- Tessier A. et als. : Analytical Chemistry, Vol.51, pp.21-26, 1987
- 堀内将人他：土木学会第50回年次学術講演会第二部 (A), pp.908-909, 1995
- Ainsworth N. and Cooke J.A. : Water Air and Soil Pollution, Vol.57-58, pp.193-199, 1991