

42. 本州九州地区における一般市街地土壌重金属汚染の現状

The present condition of soil contamination with heavy metals
in Honshu and Kyushu residential area

坂内 修*・谷腰 辰也*・米田 稔*・森澤 眞輔*

Osamu BANNAI*, Tatsuya TANIKOSHI*, Minoru YONEDA*, Shinsuke MORISAWA*

ABSTRACT; Soil contamination is a serious problem not only in agricultural land but also in residential districts. Heavy metals are accumulated in surface soil, and cannot be removed easily. We surveyed park soils in wide region of Japan, and analyzed the relation between soil contamination and industrial activity. The results showed that the contamination level of Cr, Co, Cu, Zn, As and Se of the ground soil have received influence of industrial activity.

KEYWORDS: heavy metal, soil contamination, extraction method, park soils, distribution

1 はじめに

土壌汚染はこれまで農用地や地下水で問題とされてきたが、近年では土地取引や ISO14001 取得に土壌汚染調査が必須であることから工場や事業所の跡地などの市街地で土壌汚染が顕在化している。土壌が有害物質に汚染されると、その汚染された土壌を直接摂取したり、汚染された土壌から有害物質が溶け出した地下水を飲用すること等により有害物質が人の健康に影響を及ぼす恐れがある。土壌から地下水や食物等を経由する間接摂取については水質汚濁防止法、農用地に関する土壌汚染防止法などで対策がとられているが、土壌の直接摂取についてはダイオキシン類対策特別措置法で初めて基準が設定され、重金属類についても土壌の含有量リスク評価検討会で基準が設定されようとしている。市街地の土壌重金属汚染調査はまだそれほど行われていないのが現状であり、本研究では住宅地に存在する公園の土壌を中心とした 150 ヶ所以上の市街地土壌を本州および九州から採取して土壌中重金属濃度を測定し、一般市街地の土壌重金属汚染の現状を明らかにすることを目的とする。

2 調査方法

一般的な市街地の土壌汚染調査を行うために本州および九州地域を調査対象として土壌サンプリングを行った。土壌中に含有される重金属濃度は土壌の化学的性質の他、人為的な汚染の影響、海や気候などの自然環境の影響、土壌の地質的な影響等の様々な要因で決定される。本研究では瀬戸内（1998 年）、九州・山陰（1999 年）、中部（2000 年）、東北地方（2001 年）について 11 月あるいは 12 月に 3 日間の土壌調査を行った。サンプリングの対象として児童公園を調査した。児童公園を対象とした理由として土壌の性質が有機炭素の含有量が少ないなどの点で似ていること、子供たちがよく遊ぶ児童公園の土壌を調査することが人体への直接摂取を検討するという意味でも重要だとの判断に基づく。採取地点間隔は西日本地域で 7~20km、東日本地域で約 35~40km とした。

公園内の表層土壌を調査する方法として 5 地点混合方式¹⁾を採用した。これは「土壌調査の概況調査に

*京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻 Department of global environment engineering, Kyoto university.

Yoshida Honmachi Sakyo-ku Kyoto Japan 606-8051

おける土壌のサンプリング密度は概ね 1000m² につき 1 箇所
 で、試料採取は 1 箇所につき、基本的には中心 1 地点及び周
 辺 4 方位の 5m から 10m までの間からそれぞれ 1 地点の合
 計五地点で行う」という方法である。公園の面積、種類や形
 状によってはこの方式を適用できない場合もあり、その場合
 については木内の研究²⁾を参考にして互いに数 m 離れた適当
 な五地点を選択した。採取方法は公園の地面に内径 5cm、深
 さ 5cm の円筒状ステンレス製採土器を打ち込み、得られた土
 壌をそれぞれ 5 地点混合して測定試料とした。これを乾燥機
 に入れ 12 時間以上 60℃で乾燥させ、木製杵の網目 2mm の
 ポリエチレン製網ふるいに通し、分析試料とした。中部
 (2000)、東北 (2001) については上層 (0~2.5cm) と下層
 (2.5~5.0cm) の半分ずつに分割して測定したため本研究で
 はその平均値を解析に用いることとする。

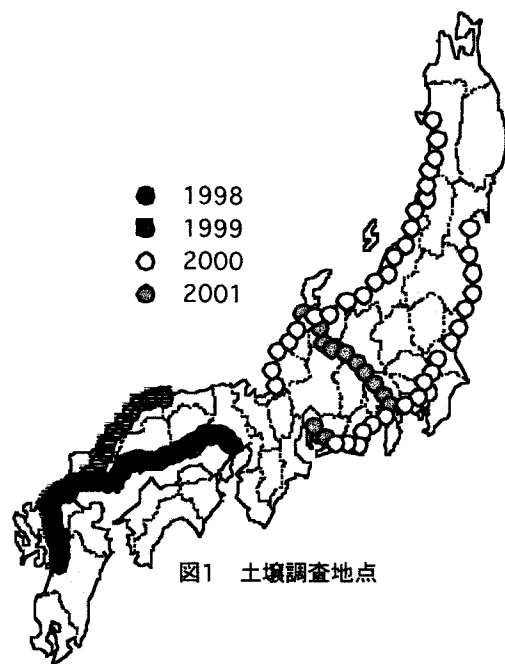


図1 土壌調査地点

3 測定方法

3. 1 抽出方法

本研究では土壌から重金属を抽出して抽出溶液中濃度を測定し、土壌中濃度を算出するという測定方法をとった。本研究の測定対象元素は Na, Mg, Al, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, Hg, Pb の 23 元素である。これらの元素は土壌中で多様な形態で蓄積されており、土壌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。そこで測定対象金属を土壌から分離することのできる抽出方法を選ぶ必要がある。また複数の抽出方法を用いることで対象の金属元素がどのような形態で蓄積されているかを推定することができる。本研究ではイオン結合・共有結合・配位結合と (水) 酸化物との共沈形態をとる重金属を分離する方法として塩酸抽出法、土壌中重金属の全量分析に近い方法として硝酸抽出法の二つの抽出方法を用いる。

3. 2 塩酸抽出法

塩酸抽出法では 0.1N 塩酸ⁱ⁾を用いて交換態、酸化物などの形態で土壌粒子に吸着している重金属を抽出する。抽出作業はまず分析試料 10g を 50mL ネジ蓋付きポリプロピレン製遠沈管に秤取する。これに 0.1N 塩酸を 50mL 加え、インキュベータ中で 30℃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) 約 150rpm で振とうする。終了後、約 2500rpm で約 3 分間遠心分離器にかけ、上澄み液を 0.45 μm のアセテートフィルタで濾過し、超純水ⁱⁱ⁾で 25 倍に希釈して試料液とする。

3. 3 硝酸抽出法

土壌中重金属のほぼ全量を抽出させる方法として 60%濃硝酸ⁱⁱⁱ⁾と湿式分解装置 (CEM 製 MDS2000) を用いた硝酸抽出法を用いた。抽出作業はまず分析試料 0.5g を MDS2000 用 Vessel に秤取する。これに 60%濃硝酸 15ml を加え、MDS2000 を表 1 に示す条件で作動させ終了後、Vessel 内の上澄み液を取り出して超純水で 25 倍に希釈して、孔径 0.45 μm のアセテートフィルタで濾過し、試料液とする。

表1 MDS2000の使用条件

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

ⁱ⁾ nacalai tesque 社製 有害金属測定用特性試薬 塩酸 (塩化水素 35% 含有、HCL=36.46) を超純水で希釈

ⁱⁱ⁾ MILLIPORE 日本ミリポア社製 Milli-Q 超純水装置システムを使用

ⁱⁱⁱ⁾ nacalai tesque 社製 有害金属測定用特性試薬 硝酸 (硝酸 60% 含有、HNO₃=63.01) をそのまま使用

3. 4 ICP-MS による測定

以上の抽出操作で得られた試料液中の元素濃度を ICP-MS（HEWRETT PACKARD 製、ICP 質量分析装置 HP4500）により測定した。ICP-MS では各微量元素の標準液を用いた検量線法により定量分析を行った。本研究で土壌試料を測定した結果、Sn, Sb, Hg についてはほとんど検出限界以下、もしくは抽出操作からの汚染の影響が認められたため、以下ではNa, Mg, Al, K, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Zr, Cd, Sb, Cs, Pb の 20 元素について解析を行う。

なお、以下では土壌抽出液を用いた測定濃度結果の抽出量の単位は
(乾燥土壌 1kg あたり 1mg の抽出量) = (mg/kg)
とする。

4 測定結果

本州および九州の合計 157 地点について土壌中重金属濃度を求めた結果を図 2、3 に示す。図中で円の面積が土壌中重金属濃度に比例している。

塩酸抽出による測定結果を図 2 (a) ～ (d) に示す。また硝酸抽出による測定結果を図 3 (a) ～ (d) に示す。Cr と As は塩酸抽出濃度と硝酸抽出濃度の比が 1%ほどであり、塩酸で抽出される比較的弱い吸着形態の割合は少なく、硝酸抽出法では土壌に強く吸着している自然由来の成分を測定した可能性が高い。Co の硝酸抽出濃度より都市部で高濃度の傾向が見られる。Pb は地域で傾向は見られないが地点によっては高濃度を示す地点が存在し、周辺の道路の影響などを受けていると考えられる。また、測定元素のうち要措置レベル³⁾が設定されている微量元素について表 2 に最大値 (max)、95 パーセンタイル値 (95percentile)、中央値 (median) を示す。塩酸抽出の Pb と硝酸抽出の As は最大値が中央値のそれぞれ 72 倍と 38 倍であり、これらの元素は他の地域と比べて極端に高濃度を示す地点が存在する。また、Pb で要措置レベルを超えた。

表2 公園土壌の濃度分布[mg/kg]

	環境省 要措置レベル	HCL			HNO3		
		max	95percentile	median	max	95percentile	median
Cr	900	1.752	0.803	0.192	108.543	44.701	8.404
As	150	0.557	0.159	0.056	61.592	8.225	1.608
Se	150	1.039	0.507	0.167	3.620	1.409	0.617
Cd	150	2.096	0.400	0.068	2.838	0.509	0.162
Pb	150	185.242	15.199	2.575	619.556	51.803	8.905

5 人間活動との影響解析

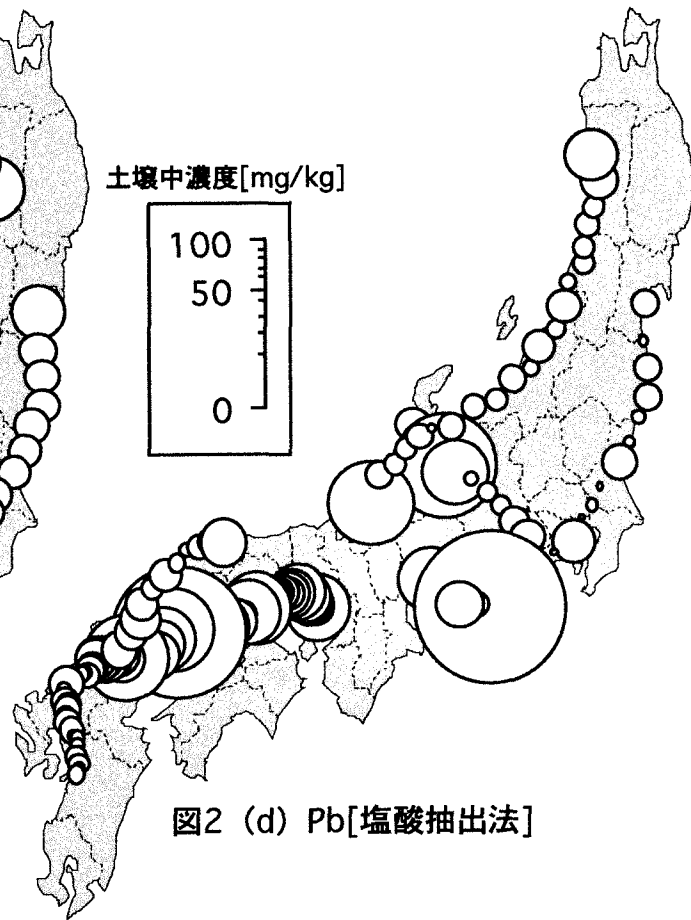
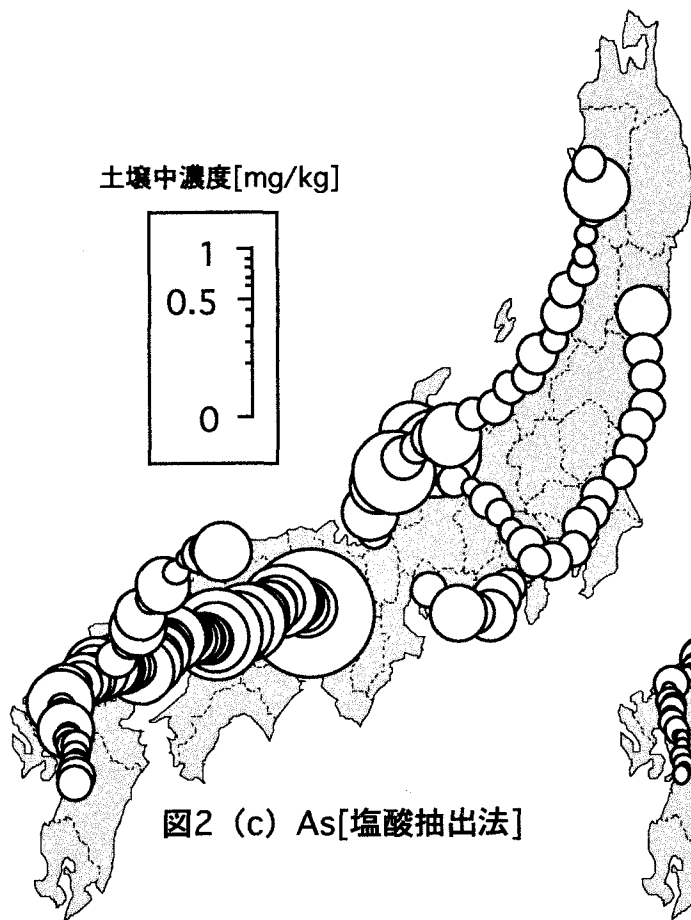
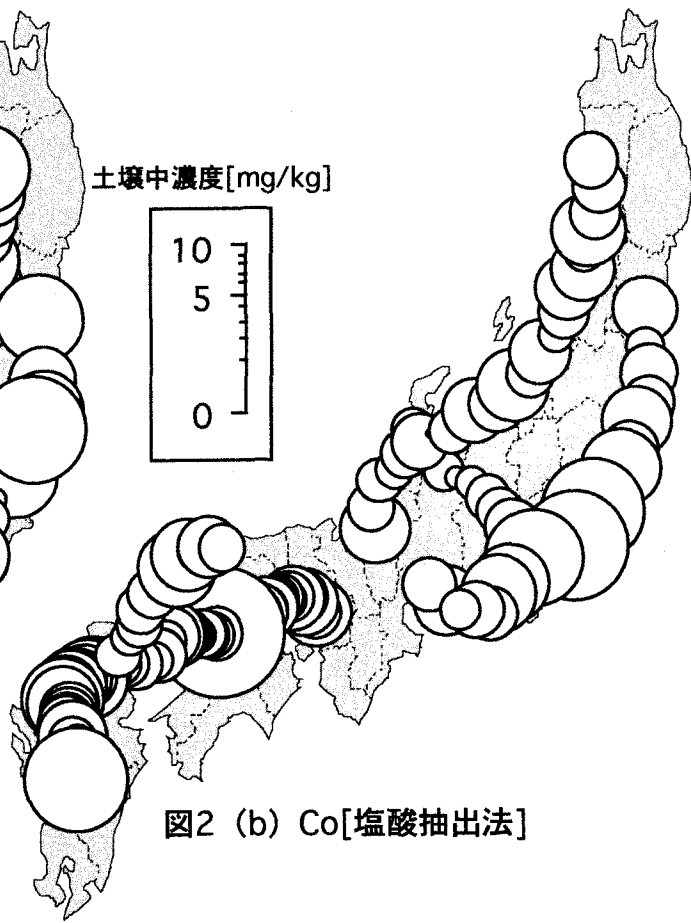
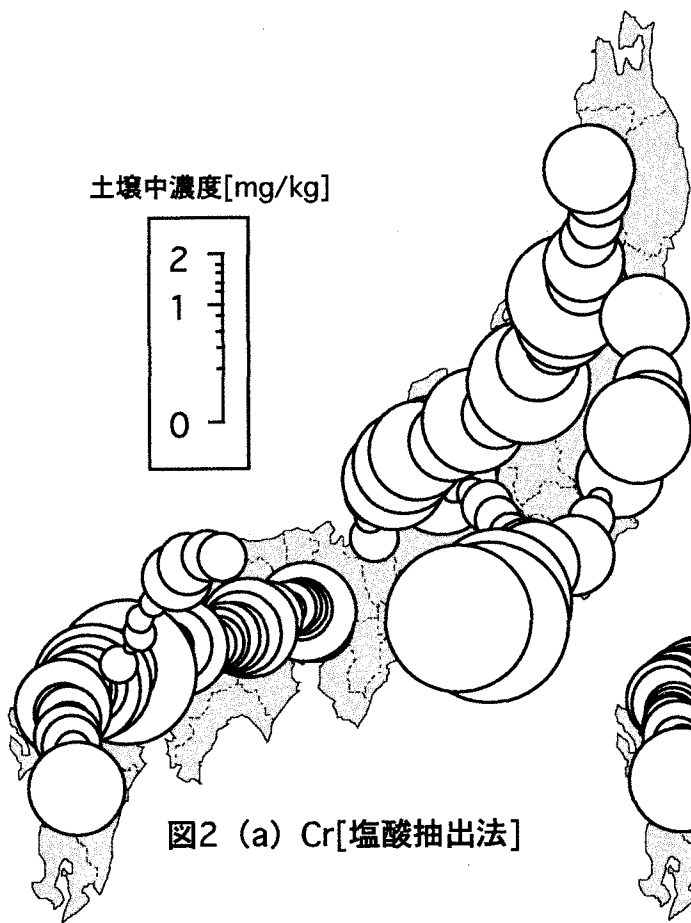
公園土壌の汚染が都市活動・工業活動などの人間活動に起因していると仮定して、人間活動を表す指標との関係を解析した。本研究では人間活動を表す指標として以下の2つを設定する。

人口密度：その地域がどのくらい都市化しているかを示しており、都市活動を表す指標になると考えられる。本研究では採取地点の市町村の人口密度データとして国勢調査（1995 年）を使用した。

廃棄物処理施設との距離：各地域に存在する廃棄物処理施設での廃棄物焼却による排ガスの影響を表す指標を設定した。廃棄物処理年鑑⁴⁾（1997 年）より廃棄物処理施設の規模を一日当たりの処理量（t/日）で表し、その位置と採取地点の距離 r より指標を次式のように表した。ここで n は土壌採取した都道府県の規模 30（t/日）以上の処理場 755 ヶ所を採用した。

指標=∑ⁿ_{i=1} $\frac{\text{処理量}}{r}$

各元素の土壌中濃度分布は図 4-1, 2 に示すようにおおそ対数正規分布をとり、人間活動を表す指標も同様であったため両変数の対数を取り、無相関の t 検定を行った。帰無仮説（母集団の相関が 0）が有意水準 1%で棄却されるかを調べた。本研究では過去 4 年間の土壌重金属汚染調査データを基にしているが、東北、中部地方の試料を測定したときは ICP-MS の測定感度が落ち、このため低濃度試料の測定値の持つ誤



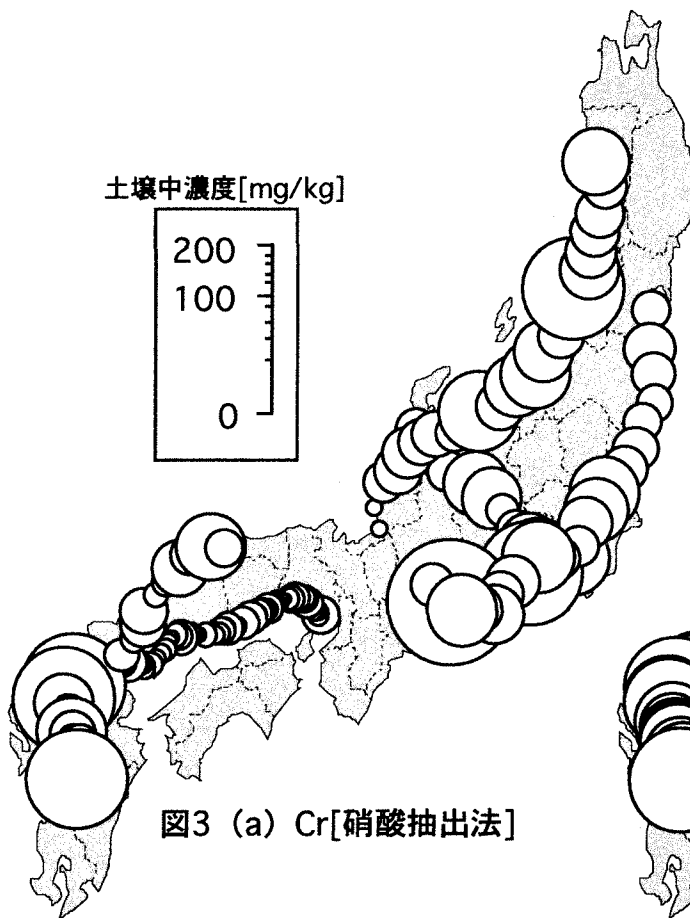


図3 (a) Cr[硝酸抽出法]

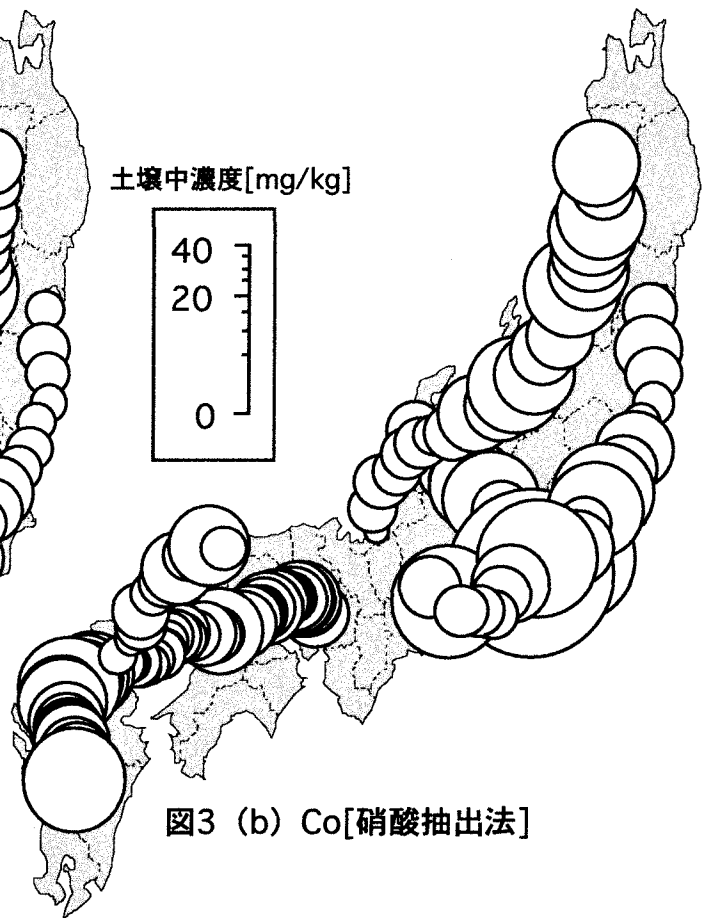


図3 (b) Co[硝酸抽出法]

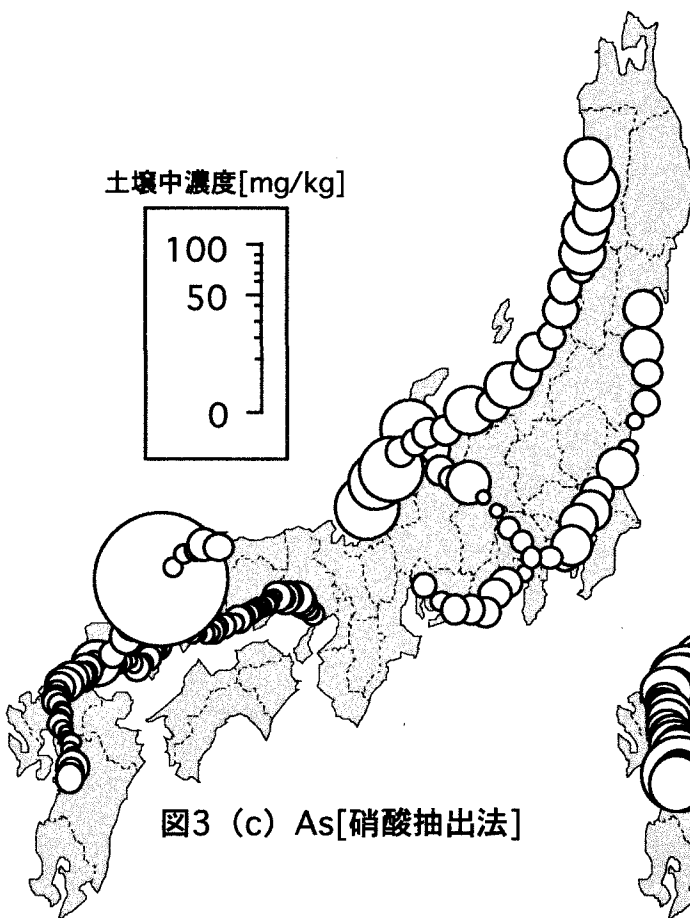


図3 (c) As[硝酸抽出法]

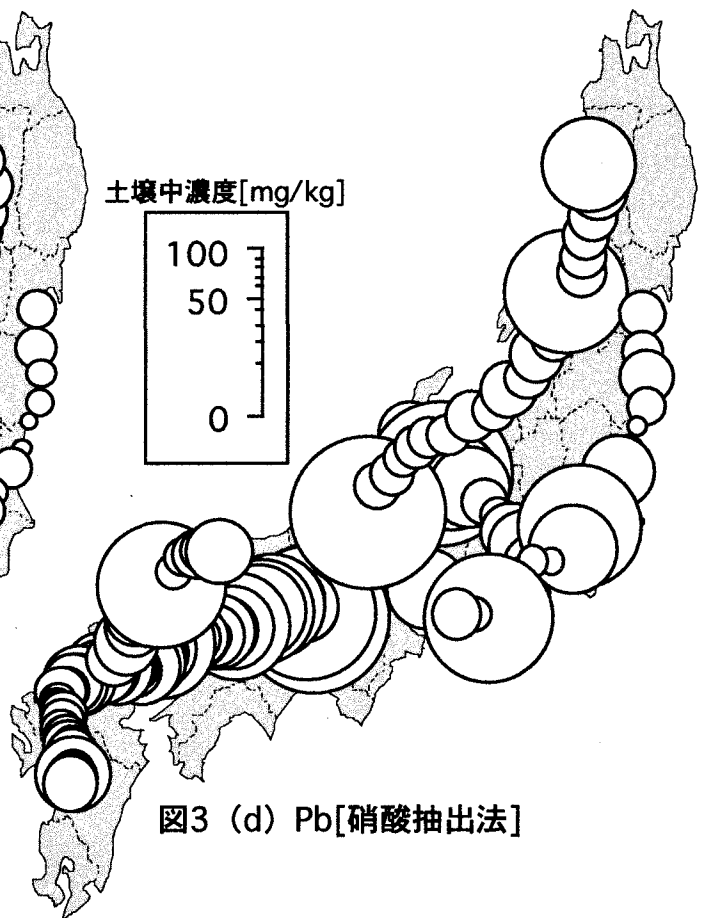


図3 (d) Pb[硝酸抽出法]

差が大きくなった可能性がある。また東北・中部地方の測定値は表層を二層に分割した濃度値を平均化したため西日本地域と比べて測定方法が違ふことから、西日本と東日本に分けて解析することにした。表 3 に人間活動と相関のある元素とその相関係数を示す。表より、塩酸抽出の結果より人口密度指標と相関のある元素として Cr (相関係数 0.40) が、処理場指標と相関のある元素として Cr (0.37), As (0.51), Se (0.27) が挙げられた。また、硝酸抽出の結果より人口密度指標と相関のある元素として Co (0.30), Cu (0.36) が、処理場指標と相関のある元素として Cu (0.58), Zn (0.43) が挙げられた。また、西日本における Cr と人口密度の散布図を図 5 に示す。図 5 より西日本の塩酸抽出による土壤中 Cr 濃度と採取地点の人口密度の間に大まかな相関関係が見られる。

	HCL		HNO3	
	西日本	東日本	西日本	東日本
人口密度指標	Cr(0.40)		Co(0.30)	Cu(0.36)
処理場指標	Cr(0.37)			Cu(0.58)
	As(0.51)			Zn(0.43)
	Se(0.27)			

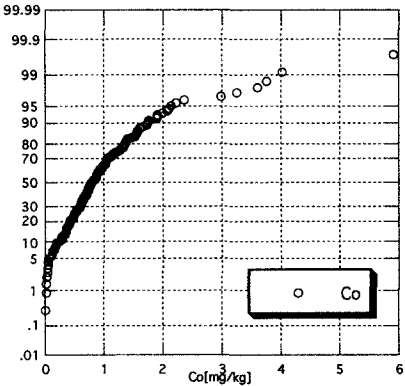


図4-1 土壤中Co濃度の正規分布プロット

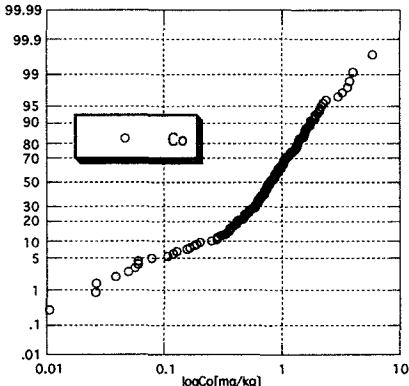


図4-2 土壤中Co濃度の対数正規分布プロット

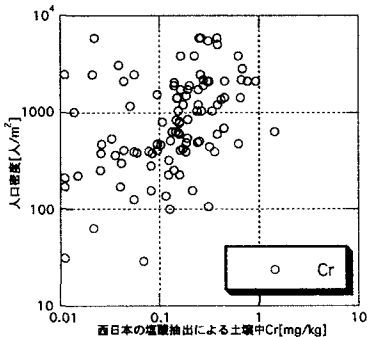


図5 Crと人口密度の散布図

6 結論

九州本州地域における市街地公園土壤の重金属濃度分布より、Cr と Co は都市部で高濃度を示すという傾向が見られた。塩酸濃度／硝酸濃度の比が 1%と低いことから As は硝酸で抽出した場合自然由来の成分を測定した可能性が高い。Pb は地域で傾向は見られないが地点によっては高濃度を示す地点が存在し、周辺の道路の影響などを受けていると考えられる。また、最大値と中央値を比べた結果塩酸抽出の Pb と硝酸抽出の As は他の地域と比べて特に高濃度を示す地点が存在し、Pb では土壤の含有量リスク検討会の設定した要措置レベルを超える地点が存在した。

人間活動による重金属汚染がどの程度存在し、汚染源が何であるかについて公園土壤の重金属濃度と人間活動の指標から無相関の t 検定を行った結果、塩酸抽出の結果より人口密度指標と相関のある元素として Cr (相関係数 0.40) が、処理場指標と相関のある元素として Cr (0.37), As (0.51), Se (0.27) が挙げられた。また、硝酸抽出の結果より人口密度指標と相関のある元素として Co (0.30), Cu (0.36) が、処理場指標と相関のある元素として Cu (0.58), Zn (0.43) が挙げられた。

参考文献

- 1) 環境省水質保全局水質管理課・環境庁水質保全局土壤農薬課監修；土壤・地下水汚染対策ハンドブック 1995
- 2) 木内智明；地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第 7 回講演集；319-322, 2000
- 3) 土壤の含有量リスク検討会；土壤の直接摂取によるリスク評価等について 2001
- 4) 廃棄物処理年鑑（1997 年版）環境産業新聞