

土壤中重金属の自然由来または人為由来の判別に関する研究*

新家 淳治**・片山 貴幸***・巽 正志**
秋 永克三**・西中 隆道**

キーワード ①土壤汚染 ②重金属 ③存在形態 ④自然・人為由来 ⑤由来判別

要 旨

土壤汚染対策法(土対法, 2003年2月施行)において, 指定基準不適合である土壤汚染の原因が自然由来か人為由来かの最終判断主体は行政である。この判断結果によって, リスクコミュニケーションを含めた土壤汚染事案のその後の取り扱い方が大きく異なってくるため, 由来の科学的判断根拠の確立は行政や土地所有者等にとって重要な課題である。現在, 由来判別のための容易な標準的方法はない。このため, 由来による土壤中重金属の存在形態の差異に着目し, 新たに考案した指標W値(0.1規定塩酸抽出と濃硝酸・加圧・加熱分解により溶出される土壤中重金属量との比)の高低や金属多元素のW値の変化パターンに基づく容易に由来を判別する方法の開発を行った。重金属の測定は誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)装置を用いた。鉛による人為汚染が存在する実汚染土壤に本方法を適用したところ, 本方法の有効性が確認された。

1. はじめに

三重県では, 「三重県生活環境の保全に関する条例」により土壤中の有害物質濃度が条例基準(土壤汚染対策法(土対法)指定基準と同じ)に不適合であることを発見した場合, すなわち土壤汚染を発見した場合は, 土地の所有者等に対し県への届出を義務付けている(2004年施行)。また, 2010年の土対法改正により, 一定規模以上の土地の形質変更時の土壤調査を義務化するなど土壤汚染が発見される機会が増加した。2011年の土対法施行規則の改正により, 基準不適合の原因が自然由来による場合と人為由来による場合とでは, 事案へ

の対処方法に差異が設けられた。さらに, 自然由来か人為由来かによって, 行政の事案に対するその後の対応方針(リスクコミュニケーションを含む)は大きく異なってくる。これらのことから, 土壤汚染原因の由来判別は大変重要となる。

そこで, 本研究では土壤中有害物質として重金属に関する容易な由来判別方法の開発を試みた。

従来, 土壤中重金属の由来判別のための方法として定まった方法はなく, 既存の判別法研究においては, 特定の重金属について地域的存在濃度の統計的考察^{1,2)}や多元素の地域的存在特性の統計的考察^{3~5)}, 特定の重金属について存在形態^{6~12)}

*Study on Identifying Natural and Anthropogenic Sources of Heavy Metals in Soils

** Junji NINOMI, Masashi TATSUMI, Katsumi AKINAGA, Takamichi NISHINAKA (三重県保健環境研究所) Mie Prefecture Health and Environment Research Institute

*** Takayuki KATAYAMA (三重県四日市地域防災総合事務所) Yokkaichi Regional Disaster Prevention Office of Mie Prefecture.

や同位体比^{10~12)}の考察, 特定の重金属について蛍光・透過 X 線を用いた解析^{13,14)}, 土壌の磁化率を利用した方法¹⁵⁾などが報告されている。しかしながら, これらは主に特定の元素のみを対象としており, かつ, 判別方法は容易ではない。また, 環境省水・大気環境局長通知(平成22年環水大土発第100305002号)別紙および「土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン(改訂第2版)」¹⁶⁾に自然由来の土壌汚染の判断方法が参考として示されているが, 煩雑な検討を要し, かつ, 課題も指摘されている¹¹⁾。

行政は法令基準超過原因を適切に識別・評価し, 汚染原因者等に対し適切に指導する必要がある。そこで筆者らは, 行政を支援する目的で, 土壌中重金属の科学的な由来判別法を開発するためこれまで基礎的検討を行い^{17~19)}, 今回, 土壌の化学分析による容易な由来判別法を開発したので以下に報告する。

2. 方 法

2.1 土 壌 試 料

土壌試料の採取は, 非汚染土壌として三重県内の12地点(四日市市2地点, 津市2地点, 亀山市1地点, 伊賀市1地点, 伊勢市1地点, 玉城町1地点, 志摩市1地点, 尾鷲市2地点, 熊野市1地点。(図1)で表層の土壌を採取した。採取した土壌を風乾し礫や植物を除去後, 2mmメッシュのふるいにかけて通過したものを試験に供した。また, 汚染土壌として平成22年度環境測定分析統

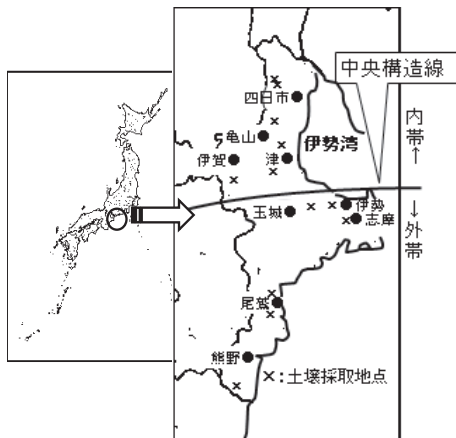


図1 非汚染土壌採取地点(三重県内)

一精度管理調査(統一精度管理調査)²⁰⁾において環境省から配付された汚染土壌(精度管理汚染土壌)についても試料とした。さらには, Pbの人為汚染が存在する実汚染土壌に対し開発した判別方法を適用し, 有効性を検証した。

なお, ここでいう非汚染土壌とは, 市街地周辺の地域で土地利用形態等から地歴的に明らかに人為汚染がないと考えられる箇所採取した土壌という。

2.2 検液の作成

以下の方法により検液を作成した。

(1) 1 規定塩酸(1N-HCL)抽出法

平成15年環境省告示第19号に規定する方法。ただし, 土壌試料約1.5gを試料とし, 抽出液の測定前処理として硝酸分解を実施した。

(2) 0.1N-HCL 抽出法

上記(1)において, 1N-HCLを0.1N-HCLに替えた方法

(3) 濃硝酸・加熱分解法

土壌試料約1.5gに濃硝酸10mlを加え, 150~200℃で1時間加熱分解後さらに濃硝酸5mlを加え, 同温度で15分間加熱分解した。

(4) 濃硝酸・加圧・加熱分解法

PTFE密閉容器(内容積30ml)に土壌試料約1gを採り, 濃硝酸10mlを加え, 高压用反応分解容器を用いて170℃で7時間加圧・加熱分解した。

なお, 1N-HCL溶液は関東化学製(土壌分析用)を, 0.1N-HCL溶液は上記1N-HCL溶液を純水で10倍希釈して用いた。濃硝酸は関東化学製有害金属測定用(60%)を用いた。

2.3 重金属およびpHの測定

作成した検液について, Ni, Cu, Zn, Cd, PbおよびAsの量を日本工業規格K0102に従って, 誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)装置(アジレント製7500)を用いて測定した。

また, 土壌抽出液のpHはガラス電極法で測定した。

2.4 土壌抽出用塩酸濃度の検討

PbおよびCdについて四日市市で採取した非汚染土壌に後述の標準化合物を添加し, Pbについては1N, 0.5N, 0.1Nの各塩酸濃度および純水で, Cdについては1N, 0.1Nおよび純水で, それぞれの抽出回収率を測定した。

【添加標準化合物】

以下の化合物を使用した。なお、化合物の製造または輸入・販売は和光純薬である。

Pb：硝酸鉛(Ⅱ)(純度99.9%)，炭酸鉛(Ⅱ)(同99.99%)，酸化鉛(Ⅱ)(同99.5%)，酸化鉛(Ⅳ)(同97%)，硫化鉛(Ⅱ)(同85%)

Cd：塩化カドミウム(無水)(純度95%)，炭酸カドミウム(同90%)，酸化カドミウム(同99%)，硫化カドミウム(同98%)

2.5 土壤中重金属濃度の主成分分析

土壤の濃硝酸・加熱分解法による重金属測定結果を用いて主成分分析を行い、第一および第二主成分スコア散布図を描いた。主成分分析の計算はフリーソフト²¹⁾を利用した。

2.6 W 値の算出

土壤の概念を「土壤は地表部における気候・生物・母材・地形の自然環境因子と人間活動および時間的影響因子のもとで、岩石の風化物である無機物質と動植物・微生物の遺体およびその分解物である有機物質の相互作用によって形成されたもの²²⁾と定義する。一般論として、自然環境因子および人間活動による影響因子(どちらも外部因子)は複雑であって、これら影響因子を厳密に評価することは困難である。また、岩石の風化物である無機物質と有機物質の相互作用(内部的因子)も同様である。そこで、これらの因子をブラックボックスとして考え、土壤形成過程において人間活動による影響がないとした場合、自然環境因子と内部的因子が地点間で大きく異ならないと考えられる地点では、似たような土壤が形成されると推測される。Jenny²³⁾は土壤の動態を一般化し、土壤の属性を表現する状態因子方程式として次の(1)式を提示した。

$$S = f(L_0, P_X, t) \tag{1}$$

Sは各因子の作用を受けた結果形成された土壤であり、 L_0 は土壤を取り巻く生態系(外部的環境因子および内部的因子を含めた系)であり、 P_X はその生態系に加わるエネルギーと物質の流入、すなわち流束ポテンシャルであり、 t は時間である。 P_X 中に人間活動による影響因子が含まれると考えられる。

そこで、同様に、土壤中重金属元素の属性に関

する状態因子方程式として、 aW_i を地点aにおける土壤中の重金属元素i ($i = Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As, \dots$) についての形態別存在比、すなわち重金属元素iについて、土壤単位重量当たりの1N-HCL抽出量(A)と単位重量当たりの濃硝酸・加熱分解量(B)の比 $a(A/B)_i$ と規定し、次の(2)式のように表現する。

$$a(A/B)_i = aW_i = g_i ({}_aL_{0i}, {}_aP_{Xi}, a^t) \tag{2}$$

($0 < aW_i < 1$)

${}_aL_{0i}$ は地点aの土壤中重金属元素iを取り巻く生態系であり、 ${}_aP_{Xi}$ はその生態系に加わるエネルギーと物質の流束ポテンシャルであり、 a^t は時間である。Weathering(風化)の頭文字を取って指標を「W」と表記した。

(1)式と同様に、 ${}_aP_{Xi}$ 中に人間活動による影響因子が含まれると考えられる。ここで、1N-HCL溶液は土壤中重金属の存在形態のうち、吸着態、炭酸塩態、酸化物態および有機物態の一部を溶解する²⁴⁾といわれているので、Aは岩石が外部のおよび内部的因子の影響を受けた結果の形態物(非鉍物性易溶物)を多く含み、BはAに加え1N-HCL溶液では抽出できなかった形態物(鉍物性難溶物の一部)を含んでいると考えられる。ここで、Aとして1N-HCL溶液を選定した理由は、1N-HCL抽出法は土対法上の含有量検査法であり、必ず測定を実施する方法なので、その結果を流用できると考えたからである。

(2)式において、地点aと地点bの土壤の状態が ${}_aL_{0i} \doteq {}_bL_{0i}$ および $a^t \doteq b^t$ と仮定し、地点aにおいては重金属元素iについて人間活動による影響が存在する(人為汚染がある)とし、地点bの重金属iについては自然由来のみとした場合、人為汚染源からの金属は自然界のものよりも移動しやすい^{3,25)}といわれている、すなわち地点aの土壤の方が地点bよりも非鉍物性易溶物の含有割合が高いと考えられ、 ${}_a(A/B)_i \gg {}_b(A/B)_i$ すなわち $aW_i \gg bW_i$ と考えられる。このことから、地点k ($k = a, b, \dots$)での重金属元素iの ${}_kW_i$ を測定すれば、人間活動による影響(人為汚染)の程度を評価できる可能性がある。すなわち、地点k = aの土壤が非汚染土壤でk = bの土壤も非汚染土壤の場合($a \neq b$)、 ${}_kL_{0i}$ および ${}_k t$ が地点aとbで大き

く相違しない限り重金属元素 i の kWi をグラフにプロットすればその変化パターンは地点 a と b でおおむね相似形になるものと予想される。一方、ある地点の土壤試料について、非汚染土壤群の kWi の変化パターンから大きく高値側に乖離する重金属元素があれば、その重金属元素に関し人為汚染が疑われる。したがって、 kWi を人為汚染の指標とすることができると考えられる。

3. 結 果

1N-HCL 抽出法の結果および濃硝酸・加熱分解法の結果を表 1 に示した。

表 1 の 1N-HCL 抽出法は土対法における含有量検査方法である。表 1 の 1N-HCL 抽出法の結果に示すように、土壤中重金属濃度は三重県内の非汚染土壤 12 地点について、Ni は 0.12~15 mg/kg, Cu は 0.69~15mg/kg, Zn は 0.46~46 mg/kg, Cd は <0.001~0.098mg/kg, Pb は 1.8~20mg/kg および As は <0.002~0.78mg/kg の範囲であった。精度管理汚染土壤試料については、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As についてそれぞれ、7.0, 93, 140, 0.33, 220, 1.6mg/kg であった。精度管理汚染土壤試料では Pb が高値であり、含有量指定基準値(150mg/kg)を超過していた。同様に Cu および Zn も高値であったが、Cu および Zn には土対法上の基準値はない。

表 1 に示すように、濃硝酸・加熱分解法により

得られた結果は、Ni は 1.4~81mg/kg, Cu は 2.3~39mg/kg, Zn は 7.5~120mg/kg, Cd は <0.002~0.13mg/kg, Pb は 5.4~46mg/kg および As は 0.15~5.2mg/kg の範囲であった。精度管理汚染土壤試料については、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As についてそれぞれ、15, 99, 180, 0.35, 270, 1.7mg/kg であった。

各土壤試料中重金属の形態別存在比(kWi)の算出結果を図 2 に示した。精度管理汚染土壤試料の kWi は、三重県内の 12 地点の非汚染土壤の kWi と明らかに異なる変化パターンを示し、かつ、全体的に高値であった。

4. 考 察

表 1 から濃硝酸・加熱分解法の方が 1N-HCL 抽出法よりも土壤中重金属をより多く検液中に取り出していることがわかる。

丸茂らは土壤中重金属の存在形態分析を行っており¹¹⁾、土壤中の重金属の存在形態を(1)吸着態(イオン交換態)、(2)炭酸塩態、(3)鉄・マンガン酸化物態、(4)有機物態、(5)残渣(鉱物性難溶物)に分ける分別抽出を実施している。1N-HCL 抽出では、吸着態、炭酸塩態、酸化物態および有機物態の一部が溶解する²⁴⁾と考えられ、濃硝酸・加熱分解ではそれらに加え鉱物性難溶物の一部も溶解すると考えられる。

ところで、三重県は中央構造線の南北で地質的

表 1 土壤中重金属の測定結果

(1N 塩酸溶液抽出法)													(mg/kg)
	津 1	津 2	四日市 1	四日市 2	伊賀	亀山	玉城	伊勢	志摩	尾鷲 1	尾鷲 2	熊野	精度管理
Ni	2.0	0.76	1.6	0.48	0.12	0.83	0.34	12	15	1.3	0.35	0.93	7.0
Cu	3.2	0.69	4.8	3.2	0.71	1.7	5.1	8.1	6.8	15	2.7	9.0	93
Zn	4.3	1.9	4.9	46	1.3	0.46	4.4	25	40	6.8	3.0	5.1	140
Cd	0.022	<0.001	0.066	0.15	0.012	0.020	0.035	0.098	0.087	0.053	0.042	0.060	0.33
Pb	11	6.8	5.7	13	6.2	9.1	14	20	1.8	14	9.3	13	220
As	0.095	<0.002	0.21	0.14	0.072	0.028	0.11	0.34	0.23	0.31	0.20	0.78	1.6

(濃硝酸・加熱分解法)													(mg/kg)
	津 1	津 2	四日市 1	四日市 2	伊賀	亀山	玉城	伊勢	志摩	尾鷲 1	尾鷲 2	熊野	精度管理
Ni	6.7	2.1	6.3	2.1	1.6	9.1	14	47	81	11	11	1.4	15
Cu	7.6	2.5	7.7	5.4	2.3	15	32	34	39	32	17	19	99
Zn	11	8.8	9.0	80	14	7.5	27	27	120	32	38	8.7	180
Cd	0.032	<0.002	0.089	0.10	0.030	0.030	0.055	0.13	0.26	0.078	0.064	0.070	0.35
Pb	13	13	7.1	17	11	20	23	28	5.4	18	17	46	270
As	0.70	0.15	1.4	0.61	0.52	0.63	4.8	1.1	2.3	1.4	5.2	3.6	1.7

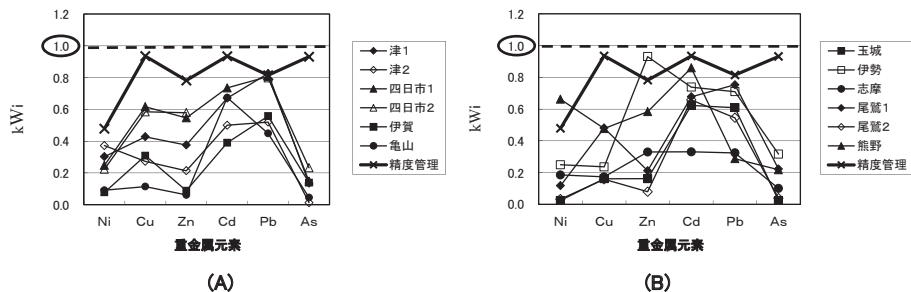


図2 土壤中重金属の形態別存在比

(A)内帯試料 (B)外帯試料

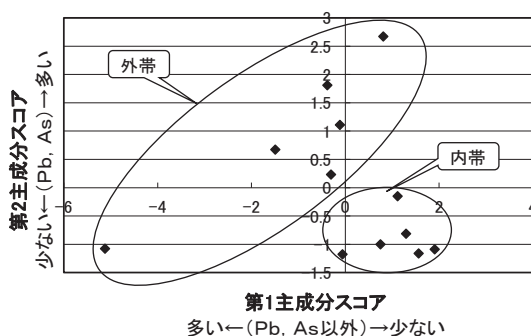


図3 土壤中重金属の主成分分析結果
(濃硝酸・加熱分解：スコア散布図)

に二分されている(北側(内帯：領家変成帯), 南側(外帯：三波川変成帯))²⁶⁾。本研究に供した土壌試料は、図1に示すように内帯6試料, 外帯6試料である。濃硝酸・加熱分解法で得られた各試料の重金属の測定結果を用いて主成分分析を行い、第1主成分スコア軸と第2主成分スコア軸で規定される平面上に各試料のスコアをプロットしたものを図3に示した。図3から、内帯と外帯の試料はスコアの分布領域が明らかに異なっており、内帯と外帯は地質的に異なっていることがわかる。しかし、図2に示した各土壌試料中重金属の形態別存在比(kWi)の変化をみると、内帯と外帯で似たようなパターンを示している。これは、三重県内の地域範囲では、地点の違いによる土壌を取り巻く外部的環境因子および内部的因子の違いが、土壤中重金属の酸抽出や酸分解の結果の比をとることにより、ある程度相殺されるためと考えられた。

また、図2において「3.結果」で述べたように、精度管理汚染土壌試料の kWi は、三重県内の12地

点の非汚染土壌の kWi と明らかに異なる変化パターンを示し、かつ全体的に高値であった。精度管理汚染土壌が仮に三重県内の土地で発見された場合、この土壌は三重県内の非汚染土壌よりも非鉍物性易溶物の割合が多く、かつ kWi の変化パターンが異なるという意味において人為汚染土壌の可能性が高いと判断される。図2から、精度管理汚染土壌のCuとAsの kWi は高値(それぞれ94%と93%)で、かつ非汚染土壌の kWi と乖離していたので、人為汚染が疑われた。しかし、CdとPbについては精度管理汚染土壌の kWi は高値(それぞれ、0.93、0.81)であったが、非汚染土壌の kWi の変動範囲(それぞれ、0.39~0.86、0.29~0.83)とほとんど乖離がなかった。CdとPbは鉍物性態であっても、1N-HCLで抽出されやすい¹¹⁾といわれており、かつ上述のように非汚染土壌であっても kWi が0.8以上を示す可能性があり kWi の上限値1との差が少なく、以上の方法(1N-HCL抽出法と濃硝酸・加熱分解法)では由来判別能力が低い。CdとPbについて由来の判別能力を上げるためには、CdとPbについて、非汚染土壌の kWi を低値にするための工夫が必要である。 $kWi = k(A/B)i$ なので、 kWi を低値にするためには、 $k(A/B)i$ の分母Bを大きくするか、または分子Aを小さくする方法が考えられる。

4.1 分母Bを大きくする検討

Bの量は前述したように、濃硝酸・加熱分解で抽出できる土壤中重金属の非鉍物性易溶物態と鉍物性難溶物態の一部の和であるから、分母Bを大きくするためには、Bの分析方法として濃硝酸・加熱分解法よりも分解力の強い方法を用いれば鉍物性難溶物態をより多く分解するので分母B

は大きくなり、 kWi は低値になると考えられる。

ここで、酸分解で抽出できる土壤中重金属の鉱物性難溶物態の量を C として、 kWi 値、非鉱物性易溶物態の量 A および C との関係を考える。 B で用いる酸によって分解抽出できる重金属量 B は、 $B = (A + C)$ となり、次のように表現できる。

$$kWi = \frac{A}{B} = \frac{A}{A + C} \quad (3)$$

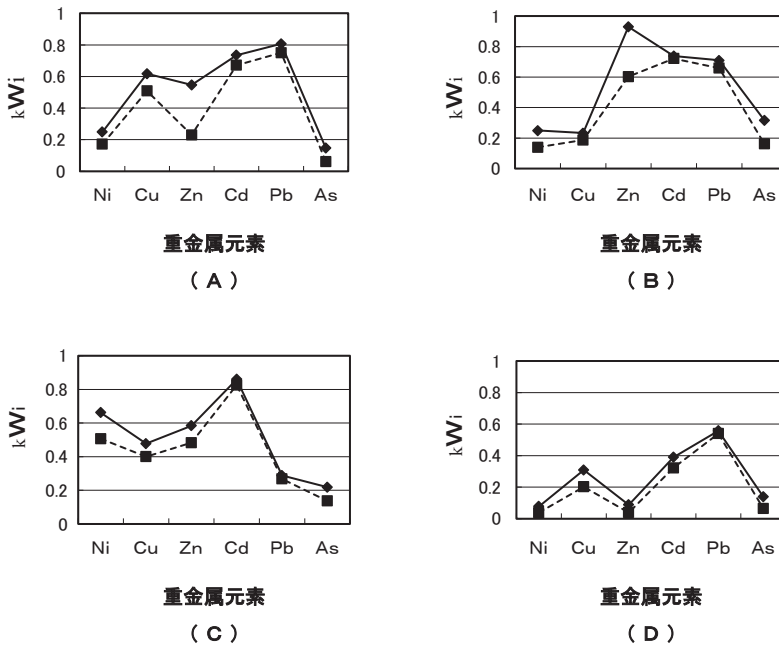
(3)式において、 $A \gg C$ の場合、 $kWi \approx (A/A) = 1$ と近似でき、分解力の強い方法を用いても kWi の変化はほとんどないと考えられる。 $A \ll C$ の場合は、 $kWi \approx (A/C) \approx 0$ と近似できる。一方、 A と C が互いに無視できないレベルの場合、 kWi に対して C の変化は無視できず、分解力の強い方法を用いた場合は、 kWi は低値に変化すると考えられる。したがって、濃硝酸・加熱分解法よりも分解力の強い方法を用いれば kWi は低値に変化し、由来判別能力が向上する可能性があると考えられる。そこで B の分析方法として、濃硝酸・加熱分解法よりも分解力が強いと考えられる方法の適用を検討した。ただし本研究では、容易な判

別方法の開発をめざしているので、分解力は強力であるもののフッ酸等の取扱いに注意を要する分解方法は採用せずに、取扱いが比較的容易な濃硝酸・加圧・加熱分解法について検討した。

濃硝酸・加圧・加熱分解法を非汚染土壌および精度管理汚染土壌に適用し、得られた kWi の結果を、濃硝酸・加熱分解法の結果とともに図4に示した。図4から分かるように、濃硝酸・加圧・加熱分解法の方が分解力が強く総体的に kWi が低値であった。しかしながら、濃硝酸・加熱分解法と濃硝酸・加圧・加熱分解法の kWi を比較すると、Cd について、それぞれ0.39~0.86、0.34~0.81であり、Pb については、それぞれ0.29~0.81、0.26~0.75であった。すなわち、濃硝酸・加圧・加熱分解法への代替では Ni、Cu、Zn および As では kWi が少し低値になったが、Cd と Pb ではあまり変化がなく改善がなかった。

4.2 分子 A を小さくする検討

Cd と Pb は鉱物性態であっても 1N-HCL で抽出されやすく⁷⁾、また人為由来の元素は非鉱物性易溶物態が主と考えられることから、1N-HCL



土壌試料: (A) 四日市1, (B) 伊賀, (C) 伊勢, (D) 熊野

◆—◆: 濃硝酸・加熱分解法, ■-■: 濃硝酸・加圧・加熱分解法

図4 分解に用いる酸の違いによる kWi の変化

よりも弱い酸の適用を考え、抽出に用いる塩酸溶液の濃度の検討を行った。

四日市市で採取した非汚染土壤に Pb および Cd のイオン結合態、炭酸塩態、酸化物態および硫化物態の標準化合物をそれぞれ添加し、Pb については、1N、0.5N、0.1N の各塩酸濃度および純水で、Cd については、1N、0.1N および純水で、それぞれの抽出回収率を測定した。使用土壤量と標準化合物の添加量を表 2 に示した。また、得られた結果を図 5 に示した。1N-HCL 溶液では、重金属の存在形態について、吸着態、炭酸塩態、酸化物態および難溶物態である有機物態の一部が溶解する²⁴⁾と考えられること、および図 5 から明らかのように、いわゆる難溶物態の硫化物態も溶解することから、鉱物性難溶物の一部も溶解すると考えられる。一方、土対法は主に市街地土壤汚染を対象にしており、市街地汚染では、土壤環境は嫌気状態や腐植土などの有機物リッチな環境は少ないと想定されるので、市街地の人為汚染重金属の存在状態は、吸着態(イオン交換態)、炭酸塩態、酸化物態が主体と考えられ、硫化物態や有機物態は少ないと考えられる。したがって市街地土壤汚染を扱う場合は、1N-HCL よりも薄い塩酸の方が抽出液中の人為由来の汚染物の含有割合が高くなると考えられる。また、供

試土壤がアルカリ性の場合、抽出液と土壤を混合した際、抽出液がアルカリ性になって重金属が溶出できなくなり、由来の評価・判別ができなくなる可能性があるため、抽出液は土壤のアルカリ性に影響されない必要がある。これらのことから、抽出に用いる塩酸は0.1N-HCL 溶液が適当と判断した。回収率試験で用いた四日市市で採取した非汚染土壤の0.1N-HCL 抽出液の pH は1.4(純水抽出液の pH は5.6~6.1)であった。

図 6 に、非汚染土壤と精度管理汚染土壤に対し抽出溶液として、0.1N-HCL を使用した場合(分母 B は濃硝酸・加圧・加熱分解法による)と 1N-HCL を使用した場合(分母 B は濃硝酸・加熱分解法による)の重金属元素による k_{Wi} 値の変化を示した。両者を比較すると、図 6 (B) の 0.1N-HCL の方が単純な変化であり、非汚染土壤の採取地点に依らず、より互いに相似した変化であった。図 6 (B)において、0.1N-HCL の場合でも精度管理汚染土壤は非汚染土壤と明らかに相違した k_{Wi} 値の変化を示した。これは、0.1N-HCL の方が 1N-HCL よりも重金属の抽出力が弱いため、土壤粒子とよりソフトな結合の重金属、すなわち人為汚染の可能性の高い存在形態の重金属を抽出しているためと考えられる。非汚染土壤に関して、1N-HCL 溶液を用いる場合と比べ0.1N-HCL 溶液を用いることにより Ni, Cu, Zn, As については k_{Wi} 値が明確に低下した。Cd についても k_{Wi} 値が最大0.86から0.76に低下し、Pb についても最大0.81から0.53に低下した。このように分子 A を小さくすること、すなわち 0.1N-HCL 溶液を用いることは由来判別に効果があることがわかった。

表 2 土壤への標準物質添加量

塩酸濃度	土壤 (g)	Pb(mg)	Cd(mg)
1N	1.5	40~100	2~5
0.5N	1.5	1~3	—
0.1N	1.5	3~10	2~7
0N	1.5	2~10	2~10

※土壤：四日市市 1 (非汚染)

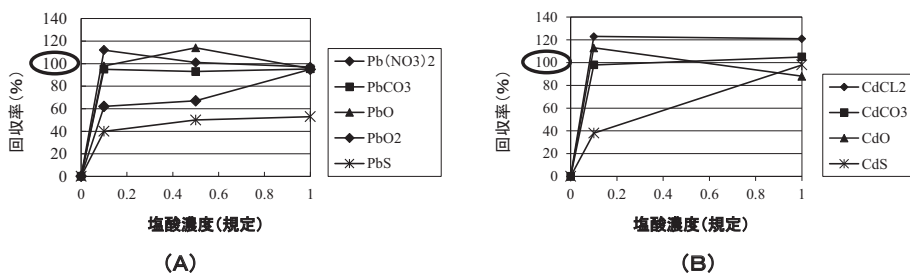


図 5 抽出に用いた塩酸濃度と土壤中 Pb, Cd の回収率

(A)Pb 回収率, (B)Cd 回収率

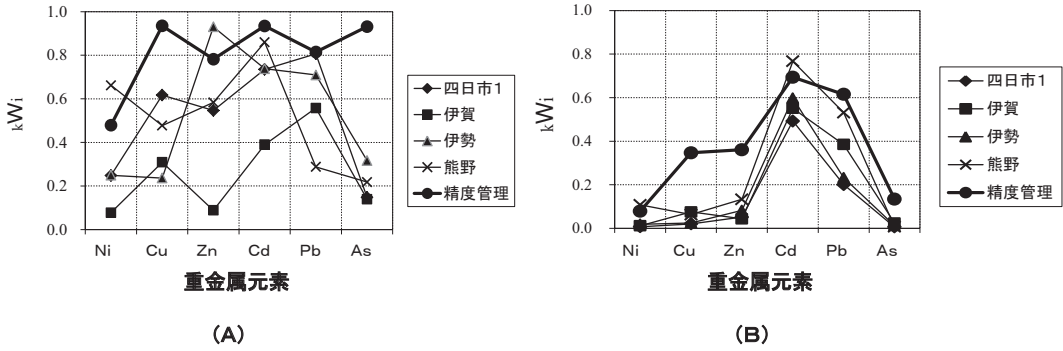


図6 抽出に用いた塩酸濃度とkWi
(A)1N-HCL抽出, (B)0.1N-HCL抽出

したがって、 $k(A/B)_i (= kWi)$ における、

- ・ A は0.1N-HCL 溶液を用いる方法
- ・ B は濃硝酸・加圧・加熱分解法

を用いることとした。

4.3 本判別法における留意点

① 土壤中重金属について、 kWi の変化と人為汚染量の変化との関係について考察する。

Mi_α : 人為由来重金属量(0.1N-HCL 抽出)

Mi_0^{HCL} : 自然由来重金属量(0.1N-HCL 抽出)

$Mi_0^{HNO_3}$: 自然由来重金属量(濃硝酸・加圧・加熱分解)

とすれば、人為汚染の存在する地点 k の土壤の形態別存在比 kWi は以下のように表現できる。

$$\begin{aligned}
 kWi &= \frac{kMi_0^{HCL} + kMi_\alpha}{kMi_0^{HNO_3} + kMi_\alpha} \\
 &= \frac{(kMi_0^{HCL} / kMi_0^{HNO_3}) + (kMi_\alpha / kMi_0^{HNO_3})}{(kMi_0^{HNO_3} / kMi_0^{HNO_3}) + (kMi_\alpha / kMi_0^{HNO_3})} \\
 &= \frac{kWi_0 + Y}{1 + Y}
 \end{aligned}$$

ただし、 $kWi_0 = (kMi_0^{HCL} / kMi_0^{HNO_3})$

$Y = (kMi_\alpha / kMi_0^{HNO_3})$ とする。

kWi_0 は非汚染土壤の形態別存在比である。

$$\begin{aligned}
 &= \frac{kWi_0}{1 + Y} + \frac{Y}{1 + Y} \\
 &= \frac{kWi_0}{X} + 1 - \frac{1}{X}
 \end{aligned}$$

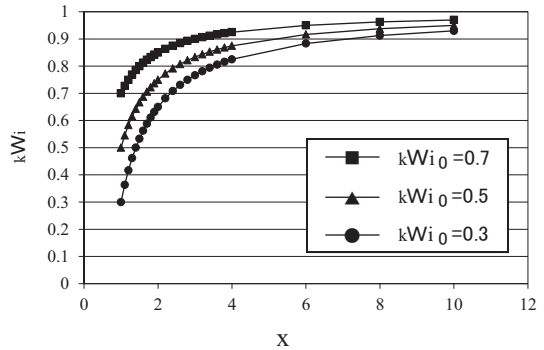


図7 kWi と X との関係
 $X = 1 + (kMi_\alpha / kMi_0^{HNO_3})$, $X > 1$

ただし、 $X = (1 + Y)$ とする。

$$= (kWi_0 - 1) \frac{1}{X} + 1 \tag{4}$$

$kWi_0 = \text{Const.}$

ここで、 $0 < kWi_0 < 1$ であるから、

$-1 < (kWi_0 - 1) < 0$ である。

また、 $0 < Y$ であるから、 $1 < (1 + Y) = X$ である。以上と(4)式から、 $kWi_0 < kWi < 1$ となる。(4)式の関係を図7に示した。図7から、 kWi_0 値が高いものほど双曲線の曲率が小さくなって、 kWi の一定の変化に対し X (人為汚染量に対応する量) の変化が大きくなる。すなわち、 kWi_0 値が高い元素ほど X の変化の度合いに対し、 kWi の変化の応答が鈍くなる。このことから、Cd と Pb は kWi_0 値が高いので、他の金属に比べ由来判別が難しいといえる。

- ② 本判別法は「人為汚染重金属元素の存在形態は、吸着態(イオン交換態)、炭酸塩態、酸化物態が主」という仮定に基づき「 k_{kWi} 値が大きければ人為汚染の可能性が高いと判断する」という論理の上に成り立っている。すなわち、命題として「人為汚染の場合は k_{kWi} 値が大きい」が「真」のとき、論理学上、その逆の「 k_{kWi} 値が大きければ人為汚染である」は必ずしも「真」とは限らないことに留意する必要がある。したがって本法は、対象とする土壤の存在する環境等(嫌気状態、腐植土質、等)を考慮するなど、その適用について今後事例を蓄積する必要がある。
- ③ 問題となる土壤の k_{kWi} 値が非汚染土壤の範囲内であっても元素種に基づく k_{kWi} 値の変化パターンがその土地本来の非汚染土壤とのパターンが異なる場合は、たとえ問題の土壤が自然由来であってもその土地の本来の土壤と異なる(たとえば、客土など)という意味で人為由来と判断する(土対法上の解釈と一致)。

5. 実汚染土壤への本法の適用

実汚染土壤に対して本法を適用し、土壤中重金属の由来判別を試みた。

供試土壤は Pb の人為汚染が存在する土壤および対照試料として汚染土壤近傍の非汚染と考えられる土壤を用いた。由来判別法には0.1N-HCL抽出液および濃硝酸・加圧・加熱分解法を用いた。

供試土壤の Cd, Pb, As についての土対法基準適合状況を表3に示した。表3から、供試土壤は Pb について土対法溶出基準および含有量基準を大きく超過しており、As については溶出基準不適合であったが、含有量基準は適合であった。

表3 Pb 汚染土壤の土対法基準適合状況

		測定結果		
抽出液	元素	対照土壤	汚染土壤	
純水 (溶出量試験)	Cd	<0.001	<0.001	(単位: mg/L)
	Pb	0.004	0.34*	(基準値: 0.01)
	As	<0.002	0.016*	
1N 塩酸 (含有量試験)	Cd	0.20	0.30	(単位: mg/kg)
	Pb	4.7	3200*	(基準値: 150)
	As	0.69	14	

*: 基準不適合

由来判別法により得られた結果を図8に示した。図8から、Pbの形態別存在比 k_{kWi} は、当然、高値(0.87)であったが、Asについても高値(0.72)であった。さらにはCuについて k_{kWi} 値は0.55であったが、非汚染土壤の k_{kWi} 値(0.02~0.34)よりも高値であった。ちなみに、0.1N-HCL抽出液のpHは対照土壤および実汚染土壤共に1.3であった(純水抽出液pH:対照土壤5.8,実汚染土壤7.5)。実汚染土壤が存在する付近には金属鉱床はなく、すなわち地質的に特異な地域ではなく、得られた試験結果から、Pbは、1)土対法上の溶出量および含有量とも基準値を大きく上回っていること、2) k_{kWi} 値が高値であり1に近いことから、人為汚染が強く疑われた。

Asは土対法上の含有量は基準に適合していたが、溶出量は基準値を僅かに超過していた。Asの k_{kWi} 値が高値であり1に近いことから、人為汚染が疑われた。

Cuについては土対法上の基準値はないもののCuの k_{kWi} 値は0.55であり、非汚染土壤(対照含む)の k_{kWi} 値(0.02~0.34)よりも高値のため、人為汚染が疑われた。

以上のように、当初はPbのみの人為汚染を想定していたが、本方法の由来判別法を適用したところPbに加えAsとCuも人為汚染が疑われた。そこで、当該汚染土壤の存在する土地で使用されていた金属製品の一般的な組成の情報を調べたところPbが94~99%、Asが0.21~0.97%およびCuが0.01~0.1%であった。すなわち、Pbが主であったが、AsとCuも微量含まれていた。本方法における、0.1N-HCL溶出液中のPb, As, Cuの組成99.8%, 0.16%, 0.02%とよく対応し

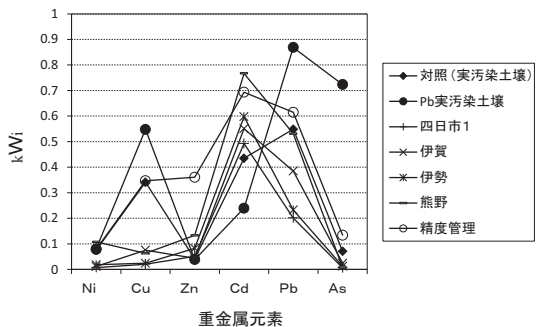


図8 Pb 実汚染土壤の k_{kWi}

ていたため、本方法による由来判別の有用性が確認された。

今後、本法の適用事例を蓄積していきたい。

謝 辞

非汚染土壌の採取に協力いただいた、三重県職員 OB の成瀬慶介氏および寺澤一郎氏に感謝いたします。

一参考文献一

- 1) 札幌市自然由来重金属検討委員会：札幌市における自然由来ヒ素の判定方法について(答申)。2009, http://www.city.sapporo.jp/kankyo/dojo_osen/documents/toushin.pdf(2013.10.時点)。
- 2) Jose Antonio Rodriguez Martin, Antonio Vazquez De la Cueva, Jos'e Manuel Grau Corbi · Manuel L'opez Arias: Factors Controlling the Spatial Variability of Copper in Topsoils of the Northeastern Region of the Iberian Peninsula, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*, **186**, 311-321, 2007.
- 3) Lubos Boruvka, Oldrich Vacek, Jan Jehlicka: Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*, **128**, 289-300, 2005.
- 4) R.H.Anderson, D.B.Farrar, S.R.Thoms: Application of discriminant analysis with clustered data to determine anthropogenic metals contamination. *Science of Total Environment*, **408**, 50-56, 2009.
- 5) Harley T.Davis, C.Marjorie Aelion, Suzanne McDermotto, Andrew B.Lawson: Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environmental Pollution*, **157**, 2378-2385, 2009.
- 6) 丸茂克美：自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ。地学雑誌, **116**, 877-891, 2007.
- 7) 小林智穂, 重野久美子, 堀内康光, 辰巳健一：土壌中の重金属が自然的原因であるかどうかの判定における存在形態分析結果の適用例。地盤工学会誌, **56**(10), 40-41, 2008.
- 8) 成田隆広：地盤汚染対策に関する技術開発(その3)自然的・人為的原因の判定事例の紹介と改正土対法に向けた取り組み。Docon Report, **185**, 16-19, 2010.
- 9) 成沢昇：環境技術開発最前線 自然由来の土壌・地下水汚染調査について。環境管理, **44**, 214-217, 2008.
- 10) 松本理宏, 成田隆広, 堀内康光, 辰巳健一, 深澤達矢：北海道における自然堆積土壌中の鉛存在形態と地盤汚染評価への適用。第19回環境化学討論会予稿集, pp. 800-801, 2010.
- 11) 丸茂克美, 江橋俊臣, 氏家亨：日本各地の土壌中の重金属含有量と鉛同位体組成。資源地質, **53**(2), 125-146, 2003.
- 12) 丸茂克美：土壌と底質の分析。ぶんせき, **10**, 565-571, 2005.
- 13) 丸茂克美, 小野雅弘, 小野木有佳, 細川好則：可搬型蛍光 X 線透視分析装置を用いた土壌・鉱物試料の X 線イメージングと元素分析。X 線分析の進歩, **41**, 85-98, 2010.
- 14) 丸茂克美, 小野木有佳, 大塚晴美, 細川好則：蛍光 X 線透視分析装置による汚染土壌分析。X 線分析の進歩, **42**, 153-165, 2011.
- 15) U.Blaha, E.Appel, H.Stanjek: Determination of anthropogenic boundary depth in industrially polluted soil and semi-quantification of heavy metal using magnetic susceptibility. *Environmental Pollution*, **156**, 278-289, 2008.
- 16) 環境省 水・大気環境局 土壌環境課：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン(改訂第2版)。Appendix3, pp.1-8, 2012. http://www.env.go.jp/water/dojo/gl_ex-me/pdf/full.pdf(2013.10時点)。
- 17) 新家淳治, 棚瀬敦史, 秋永克三, 吉岡理, 大熊和幸, 山口哲夫：三重県における土壌中重金属の自然・人為由来の判別に関する一考察。第17回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, s6-1, pp.495-498, 2011.
- 18) 新家淳治, 片山貴幸, 巽正志, 秋永克三, 山口哲夫：土壌中重金属の自然・人為由来の判別に関する研究。第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, s3-30, pp.407-411, 2012.
- 19) 新家淳治, 片山貴幸, 巽正志, 秋永克三：土壌中重金属の自然または人為由来の判別に関する基礎的検討。三重県保健環境研究所年報, **57**(14), 60-65, 2012.
- 20) 環境省 水・大気環境局：環境測定分析統一制度管理調査。 <http://www.seidokanri.go.jp/>(2013.10時点)。
- 21) 青木繁伸：主成分分析。 <http://aoki2.si.gunma-u.ac.jp/lecture/stats-by-excel/vba/html/pca.html>(2013.10時点)。
- 22) 日本化学会編：季刊 化学総説 土の化学, p.21, 学会出版センター, 東京, 1989.
- 23) 日本化学会編：季刊 化学総説 土の化学, pp.21-22, 学会出版センター, 東京, 1989.
- 24) 平井昭司監修, 社団法人日本分析化学会編：現場で役立つ 環境分析の基礎 水と土壌の元素分析, p.37, オーム社, 東京, 2007.
- 25) Anna Chlopecka, J.R.Bacon, M.J.Wilson, J.Kay: Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in Contaminated Soils from Southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 69-79, 1996.
- 26) 三重県自然誌の会：自然のレッドデータブック・三重一 三重県の保護上重要な地形・地質および野生生物一, p.8, 三重県教育文化研究所, 津市, 1995.