

土壤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

新家淳治, 片山貴幸*, 巽 正志, 秋永克三

Fundamental study on identifying natural and anthropogenic sources of heavy metals in soils

Junji NIINOMI, Takayuki KATAYAMA, Masashi TATSUMI and Katsumi AKINAGA

土壤汚染対策法(土対法, 2003年2月施行)において, 土壤汚染(土対法指定基準不適合の意味)の原因が自然由来か人為由来かの判断主体は行政とされている. 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喫緊の課題である. このため, 筆者らは既報において, 県内12地点の非汚染土壤および汚染土壤について, 1N-HCL抽出法(平成15年環境省告示第19号の方法)および濃硝酸・加熱分解法によりそれぞれ検液を作成し, 重金属元素(Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As)の濃度を測定した. この1N-HCL抽出法と濃硝酸・加熱分解法の測定結果の比(W)を各重金属元素について算出し, 検体毎に, 各重金属元素のW値の変化パターンとW値の高低により, 由来の判別を行った. しかし, CdとPbについては判別のための十分な情報は得られなかったため, 濃硝酸・加熱分解法の代わりに濃硝酸・加圧加熱分解法を用いて検討した.

キーワード: 土壤汚染, 重金属, 自然由来, 人為由来, 判別方法

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金属濃度が条例基準(土壤汚染対策法(土対法)指定基準と同じ)を超過していること, 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, 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, 自然由来による基準不適合の場合, 人為由来の場合よりも規制緩和が行われた. 一方, 基準超過原因が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(リスクコミュニケーションを含む)も異なってくる. これらのことから, 土壤汚染原因の由来判別は重要である. 行政は, 超過原因を適切に識別・評価し, 汚染原因者等に適切に指導

する必要がある. 行政から当研究所に対し, 由来判別の科学的根拠を求める要請があったため, 当研究所では, 土壤中重金属の化学分析による簡易な由来判別法の開発を2010~2012年度の3年計画で実施している.

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^{1~10)}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⁾, 特定の重金属について存在形態^{2~8)}や同位体比^{6~8)}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^{9, 10)}などの考察が報告されている. しかしながら, これらは特定の元素のみを対象としており, かつ, 容易な判別方法ではない. 筆者らは化学分析による由来判別法の開発を過去に報告^{11, 12)}している. すなわち, 簡易な, 土壤中重金属の由来を判別する方法を開発す

* 三重県四日市農林商工環境事務所

るための基礎的な知見を得る目的で、三重県内の非汚染土壌試料等について、1N-HCL抽出法（土対法含有量：平成15年環境省告示第19号）および濃硝酸による加熱分解法により検液を作成し、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により多元素の重金属測定を行った。本報告では、既報^{11, 12)}においてCdとPbについての判別精度に課題があったので、当該精度を向上するため、濃硝酸・加熱分解法の代わりに濃硝酸・加圧加熱分解法の適用を検討したので報告する。

方法

1. 土壌試料

土壌試料は、既報¹²⁾において試料とした三重県内の12地点の非汚染土壌のうち、5地点（図1、四日市市2地点、伊賀市1地点、伊勢市1地点、熊野市1地点）および平成22年度環境測定分析統一精度管理調査*（統一精度管理調査）で配付された汚染土壌試料を用いた。三重県内で採取した土壌は風乾し、礫や植物の根等を除去後、2mmメッシュのふるいにかけて通過したものを用いた。

* 環境測定分析統一精度管理調査

環境省では、環境測定分析の信頼性の確保および精度の向上等を目的として、全国の環境測定分析機関を対象に環境測定分析統一精度管理調査を実施しており、平成22年度は、汚染土壌処理施設において採取した汚染土壌試料中のPb, Cu等の測

定を実施。

2. 検液の作成

各土壌試料について、既報^{11, 12)}においては、1N-HCL抽出法および濃硝酸・加熱分解法により検液を作成しており、本報告では濃硝酸・加熱分解法の代替法の検討として、下記の濃硝酸・加圧加熱分解法により検液を作成した。

- ・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、土壌約1.5gを試料とし、測定前処理として硝酸分解を実施した。

- ・濃硝酸による加熱分解法：土壌約1.5gに濃硝酸（60%水溶液）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。

- ・濃硝酸による加圧・加熱分解法：PTFE密閉容器（内容積30ml）に土壌約1gを採り、濃硝酸10mlを加え、高圧用反応分解容器を用いて170℃で7時間加圧・加熱分解した。

3. 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、ICP-MS分析装置（アジレント製7500）を用いて測定した。

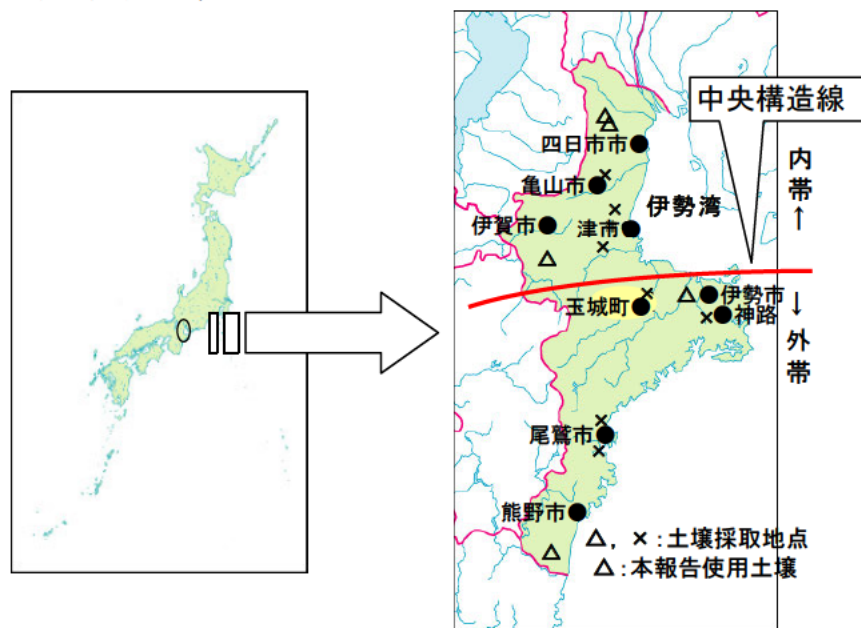


図1 三重県内試料採取地点

結果および考察

既報¹²⁾で報告した結果について、1N-HCL抽出法の結果を表1に、濃硝酸・加熱分解法の結果を表2に示した。表1および表2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⁷⁾は、土壤中重金属の存在形態分析を行っており、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(難溶性鉱物態)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¹³⁾と考えられ、濃硝酸・加熱分解ではそれらに加え難溶性鉱物態の一部も溶解すると考えられる。

既報^{11, 12)}において、土壤中重金属元素に関する状態因子方程式、

$$a(A/B)_i = aWi = g_i(aLoi, aPxi, at) \quad (1)$$

を定義した。

ここで、 aWi は地点aにおける土壤中の重金属元素i(例えば、 $i=Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As$)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)と土壤単位重量当たりの濃硝酸・加熱分解量(B)の比 $a(A/B)_i$ である。

Aは非鉱物性の比較的弱い酸に溶解易い存在形態の重金属を多く含み、BはAに加え1N-HCL溶液では抽出できなかった形態物(鉱物性難溶物)を含んでいると考えられる。 $aLoi$ 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、 $aPxi$ 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、 at は時間である。 $aPxi$ 中に人間活動による影響因子が含まれると考えられる。地点aの重金属元素iにお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(非汚染)とした場合、 $aWi \gg bWi$ と考えられる。また、 $aPxi$ の aWi の値に対する影響の度合いは、 $aLoi$ や at の影響よりも十分大きいと考えられる。なぜならば、人為汚染は、(1)式における生態系の変化や地質的時間経過と比べ劇的・急激な変化であり、重金属元素iについて人為汚染を受けたa地点土壤では元素iの非鉱物性形態物の存在割合が卓越していると考えられ、 $a(A/B)_i \gg b(A/B)_i$ と考えられるからである。このことから、地点k($k=a, b, \dots$)での重金属元素iの kWi を測定すれば、人間活動による影響の程度を評価できる可能性がある。すなわち、地点kの土壤が非汚染土壤であって、 $kLoi$ および kt が地点間で大きく異なる限り、地点kにおける重金属元素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間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、非汚染土壤群の当該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。

表1 土壤中重金属の測定結果(1N-HCL抽出法)

	津1	津2	四日市1	四日市2	伊賀	亀山	玉城町	伊勢	神路	尾鷲1	尾鷲2	熊野	精度管理
	(mg/kg)												
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

表2 土壤中重金属の測定結果(濃硝酸・加熱分解法)

	津1	津2	四日市1	四日市2	伊賀	亀山	玉城町	伊勢	神路	尾鷲1	尾鷲2	熊野	精度管理
	(mg/kg)												
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	179
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

三重県は、県域の中央部に中央構造線が東西に走り、中央構造線の南北で地質的に二分されている（北側（内帯；領家変成帯），南側（外帯；三波川変成帯））¹⁴⁾。既報¹²⁾（県内12地点試料）において、内帯と外帯の非汚染土壌での重金属種*i*の組成比率は異なっていたが、 kWi の変化パターンは内帯と外帯で相似していた（図2）。環境省配付の汚染土壌では Wi の変化パターンが県内の非汚染土壌のものとは明らかに異なっており、汚染土壌のCuとAsの Wi はそれぞれ94%と93%と高値で、かつ、非汚染土壌の Wi と乖離していたので、人為汚染が疑われた（図2）。

しかしながら、CdとPbについては、汚染土壌の Wi はどちらも高値（それぞれ、93%、81%）であったが、非汚染土壌の kWi の変動範囲（それぞれ、39~86%、29~83%）とほとんど乖離がなかった。CdとPbは鉱物性態であっても、1N-HCLで抽出され易い⁷⁾と推察される。

CdとPbについて判別能力を上げるためには、非汚染土壌の kWi ($=a(A/B)_i$) を低値にして、汚染土壌の kWi との乖離が大きくなるようにし、由来判別能力を向上させる工夫が必要と考えられる。

kWi ($=k(A/B)_i$) について、分母Bを大きくすれば kWi は低値になる。Bは前述したように、濃硝酸・加熱分解で抽出できる、非鉱物性易溶物態と鉱物性難溶物態の一部の和であるから、非汚染土壌の分母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鉱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。ここで、分解抽出できる鉱物性難溶物態の量を*c*とすれば、 $B=(A+c)$ となり、次のように表現できる。

$$kWi = a(A/B)_i = A/(A+c) \quad (2)$$

ここで、分解力の強い方法を用いることによる kWi への影響を考える。*c*は分解力の強い方法の方がより大きくなる。最終的に、 $A \gg c$ の場合、式(2)は $kWi \approx (A/A) \approx 1$ 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。一方、*A*と*c*が互いに無視できないレベルの場合、分解力の違いによる*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、既報^{11, 12)} で用いた濃硝酸・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、既報の判別能力よりも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、既報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。ここで、本研究では、容易な判別方法の開発を目指しているため、分解力は強力であるものの、フッ酸等の、取り扱いに注意を要する分解方法は採用せずに、取り扱いの容易な濃硝酸・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汚染土壌である統一精度管理調査土壌に適用し、得られた kWi の結果を、既報^{11, 12)} の濃硝酸・加熱分

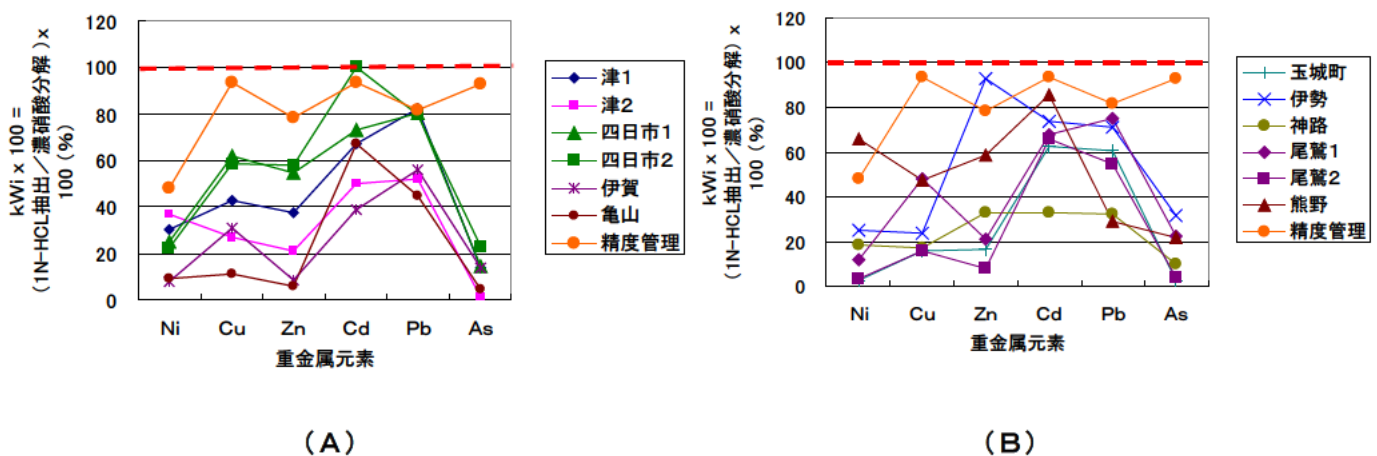
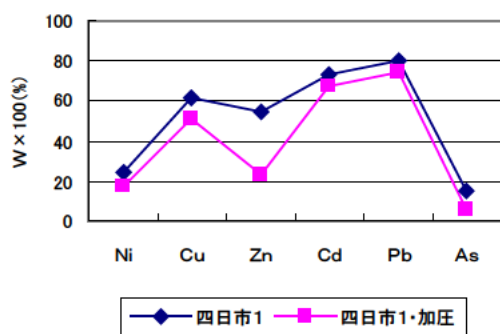
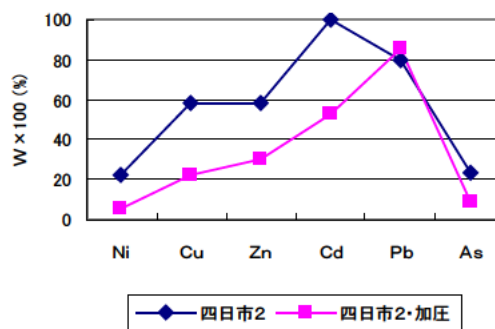


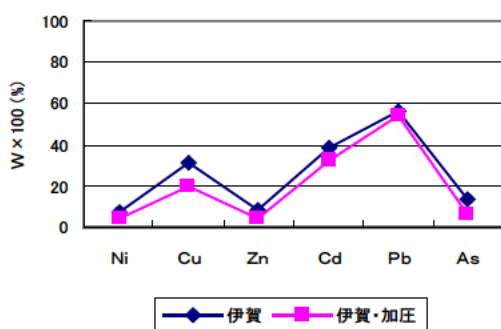
図2 土壌中重金属の形態別存在比 ($kWi \times 100$)
 (A) : 内帯試料および統一精度管理試料, (B) : 外帯試料および統一精度管理試料



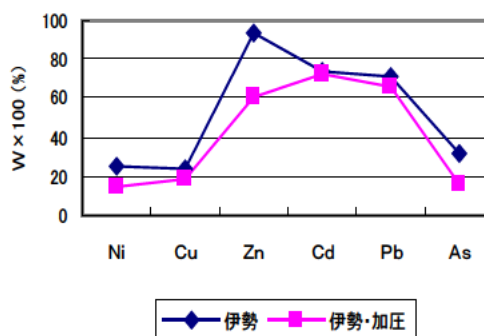
(A)



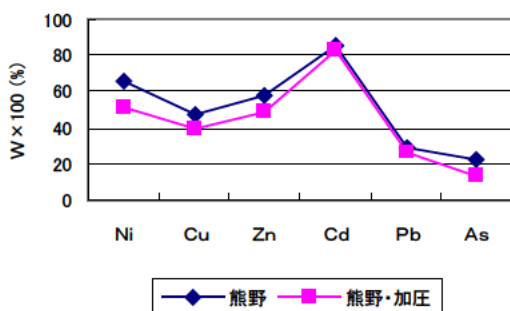
(B)



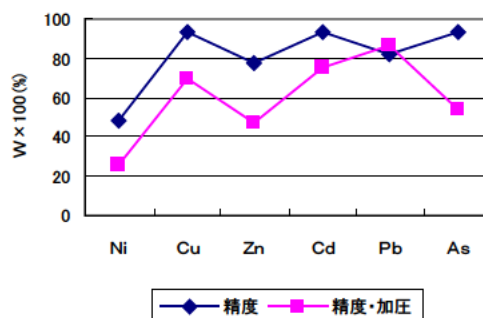
(C)



(D)



(E)



(F)

図3 土壤中重金属の形態別存在比 (kWi)

(◆濃硝酸・加熱分解法, ■濃硝酸・加圧加熱分解法)

土壤試料 [A : 四日市1, B : 四日市2, C : 伊賀,
 D : 伊勢, E : 熊野, F : 統一精度管理]

解法の結果とともに図3に示した。図3から分かるように、総体的に濃硝酸・加圧加熱分解法の方が分解力が強く、kWiが低値であった。しかしながら、Cdについて濃硝酸・加熱分解法と濃硝酸・加圧加熱分解法のkWiを比較すると、それぞれ38~100%、32~82%であり、PbのkWiについては、それ

ぞれ28~81%、26~86%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のkWiではあまり変化がなく、特にPbについては改善がなかった。

今後は、 $kWi = k(A/B)_i$ の値を小さくするために、

分子Aの分析法について検討したい。

まとめ

本研究の最終目標は、土壌中重金属の由来を簡易に判別できる方法を開発することである。

しかし、既報^{11, 12)}において、CdとPbの判別能力に課題があったため、課題解決のための検討を行った。三重県内の5地点の非汚染土壌および平成22年度に統一精度管理調査の試料として環境省が配付した汚染土壌について、既報^{11, 12)}で用いた濃硝酸・加熱分解法の代わりに、より分解力が強いと考えられる濃硝酸・加圧加熱分解法を用いて検討した。その結果、

・Ni,Cu,ZnおよびAsでは判別能力の多少の向上が見込まれたが、CdとPbについては、濃硝酸・加圧加熱分解法を用いても判別のための能力向上は期待できなかった。

今後、さらに検討を進め、CdとPbについて、より確度の高い判別方法を開発したい。

参考文献

- 1) 自然由来重金属検討委員会(2009) : 札幌市における自然由来ヒ素の判定方法について(答申), http://www.city.sapporo.jp/kankyo/dojo_osen/documents/toushin.pdf (2012. 3. 時点) .
- 2) 丸茂克美(2007) : 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.
- 3) 小林智穂, 重野久美子, 堀内康光, 辰巳健一(2008) : 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.
- 4) 成田隆広(2010) : 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.
- 5) 成沢昇(2008) : 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
- 6) 松本理宏, 成田隆広, 堀内康光, 辰巳健一, 深澤達矢(2010) : 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, 800-801.
- 7) 丸茂克美, 江橋俊臣, 氏家亨(2003) : 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.
- 8) 丸茂克美(2005) : 土壌と底質の分析, ぶんせき, **10**,565-571. (社) 日本分析化学会.
- 9) 丸茂克美, 小野雅弘, 小野木有佳, 細川好則(2010) : 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. (社) 日本分析化学会X線分析研究懇談会.
- 10) 丸茂克美, 小野木有佳, 大塚晴美, 細川好則(2011) : 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. (社) 日本分析化学会X線分析研究懇談会.
- 11) 新家淳治, 棚瀬敦史, 秋永克三, 吉岡理, 大熊和行, 山口哲夫(2011) : 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,p.495-498.
- 12) 新家淳治, 片山貴幸, 巽正志, 秋永克三, 山口哲夫(2012) : 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,p.407-411.
- 13) 平井昭司監修, 社団法人日本分析化学会編(2007) : 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.
- 14) 三重県自然誌の会(1995) : 自然のレッドデータブック・三重ー三重県の保護上重要な地形・地質および野生生物ー, p.8,三重県教育文化研究所, 津市.