

環境汚染調査における金属抽出法に関する研究（第1報）

—金属化学工場の周辺土壌における汚染物質・汚染地域の調査—

Metal Leaching Method for Investigation of Environmental Pollution (I)

—Researching of Pollutants in the Soil around a Metal and Chemical Industry—

小野 雄策 小林 進 稲村 江里

要 旨

土壌が汚染された場合、その発生源や汚染地域と汚染物質を解明し、さらには汚染量を推定することは、環境汚染調査を行う場合に必要なことである。本報告では重金属類の汚染をとりあげ、重金属類の汚染量を的確に抽出する方法として酸分解法が最適であると想定し、全量を表わす熔融法と酸分解法とを比較検討した。あわせて、データの解析法として主成分分析を行い、汚染物質と汚染地域の推定を行った。その結果、酸分解法は汚染物質や汚染地域を十分に解明しうる分析法であることが判明した。

1 はじめに

ある汚染源により土壌が汚染された場合、汚染物質の分析法やそのデータの解析法が異なると汚染地域や汚染量を明確に特定できない場合がある。

本報告では、汚染物質、特に重金属類の分析法を検討し、さらに、データの解析法として主成分分析を適用し検討を行った。

ある工場の周辺土壌が重金属により汚染された場合、土壌への汚染状況を観察するには、汚染量を正確に把握できなければならない。そのため、土壌に負荷された量のある程度正確に知る必要がある。

一般的には、土壌中の全重金属量を測定したり、あるいは土壌に負荷された汚染金属を溶出させて汚染量を求めたりしている。

汚染源として負荷された重金属類の土壌中における存在形態としては、次のことが考えられる^{1), 2)}

- ① 土壌コロイド（土壌微細粒子）の負電荷に陽イオン（金属イオン）として吸着保持されているもの。
- ② 土壌中の腐植と塩やキレートもしくは複合体を形成するもの。
- ③ 土壌粒子や土壌中の非晶質水酸化物と共沈しているもの。

- ④ 不溶性の塩又は単体金属として存在するもの。
- ⑤ ケイ酸塩鉱物の結晶格子と構成する元素と置換して存在するもの。

土壌の全分析により全重金属量を測定する場合には、①～⑤のものすべてとケイ酸塩鉱物そのものまでも測定することになる。他方、溶出法により重金属を測定する場合には、①～⑤のあるものを限定して溶出することになる。

現在、土壌汚染防止法などで実施されている塩酸溶出法は、農林部門を中心に行われているため、ある程度植物に影響を与えたり、また、その可能性のある物質（①～⑤のいずれか）を溶出することを目的としている。

環境汚染調査における汚染土壌中の金属抽出方法としては、環境における最悪の状況を考え①～⑤のすべてを測定する必要がある。分析方法としては、強酸による熱分解がある。この方法は酸分解法であり、①～⑤のすべてとケイ酸塩鉱物の一部が破壊されると考えられる。また、酸の種類によっては有機物のすべてを分解しうる利点がある。このように酸分解法は汚染の最大値を示すような分析法であり、公害分析として最適であると考えられる。

そこで、金属化学工場の周辺土壌について、全分析

と酸分解を行い両者を比較検討し、酸分解法により汚染地域や汚染金属が把握できるか検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 実験試料

A工場は、金属製品製造業、化学工業、非鉄金属業を業とする工場である。工場で生産される製品及び使

用している原材料や薬品類は、表1に示す。

表1から分かるように、汚染源となりうる物質はシアン・フッ酸・酸・アルカリ・重金属類・トリクロルエタンなどであるが、今回の実験では重金属類をとりあげることにした。表1に記載されていないが、原材料や薬品に微量でも含まれる可能性のある金属類も含めて検討した。分析を行った金属は、Be・Cd・Pb・Fe・Mn・Cu・Zn・Ni・Crの9元素である。

表1 A金属化学工場における主な原材料及使用薬品

事業名	製 品	主な原材料 及 使用薬品	廃 水		
金属製品製造業	銅 メ ッ キ	シアン化第1銅 シアン化銀カリウム 硫酸ニッケル シアン化金カリウム 硫酸銅 硫酸第一スズ	苛性ソーダ ソーダ灰 リン酸三ソーダ 塩酸 シアン化カリウム シアン化ナトリウム 硫酸 トリクロルエタン	シアン分解装置	総合廃水処理
	銀 メ ッ キ				
	ニッケル メ ッ キ				
	金 メ ッ キ				
	銅 メ ッ キ				
	半田 メ ッ キ				
化学工業	シアン化金カリウム	金, シアン化カリウム, 硝酸, 硫酸	沈殿池	総合廃水処理	
	シアン化銀カリウム	銀, シアン化カリウム, 硝酸			
	酸化銀	銀, 苛性ソーダ, 硝酸			
	硝酸ストロンチウム	セレストタイト, ソーダ灰, 硝酸			
	炭酸ストロンチウム	セレストタイト, ソーダ灰, 硝酸, 重炭酸アンモニウム			
	酸化ジルコニウム	炭酸ジルコニウム			
金属非鉄業	銀板	銀, トリクロルエタン	廃カス洗浄装置	総合廃水処理	
	ベリリウム合金 (主に銅合金)	銅, ベリリウム, コバルト, アルミニウム ニッケル, シリコン			

2.1.1 廃棄物

A工場から排出される廃棄物の種類と性状を表2に示す。A工場からは6種類の廃棄物が排出されており、これらを実験に供した。工場の作業工程から排出される廃棄物2種、廃水処理工程から排出される廃棄物3種と工場内埋立地から発見された廃棄物1種である。

2.1.2 土 壤

土壌の種類及び性状を表3に示す。土壌は工場周辺土壌4種、工場内土壌4種及び工場内廃棄物埋立地土壌4種の計12種を採取し実験に供した。No.12は土壌表面から80cm下層の土壌であり、残り11種は土壌表面から10cm前後の土壌を採取したものである。

2.1.3 試料の調整

廃棄物及び土壌を1昼夜70℃通風乾燥器にて風乾後、

表2 廃棄物の性状

No	廃棄物名	性 状
13	Zr・Sr工程 残渣物	ペースト状, レンカ色
14	不明	埋立地廃棄物, 塊状, 白色
15	シアン処理汚泥	ペースト状, 濃緑色
16	Zr・Sr工程 沈殿池処理汚泥	ペースト状, 茶色
17	総合廃水 処理汚泥	ペースト状, こげ茶色
18	Be合金工程 Be-Cuスラグ	粒状, 灰色

表3 土壌の性状

No	採取場所	土壌の色	石及礫の存在	植物残渣の存在	廃棄物の存在
1	工場周辺土壌	灰色	多量	多量	なし
2		灰色	少量	多量	なし
3		黒味灰色	中量	多量	なし
4		うす黄味茶色	極少量	中量	なし
5	工場内土壌	うす黄味茶色	中量	中量	なし
6		黒味灰色	中量	多量	なし
7		灰色	多量	なし	なし
8		灰色	中量	少量	なし
9	埋立土壌	灰色	中量	少量	なし
10		灰味茶色	多量	少量	少量ガラス有り
11		灰味茶色	多量	中量	少量白色固形物
12		灰色	多量	なし	白色固形物

0.5mmメッシュのふるいを用いて篩別し分析試料とした。

2.2 分析方法

廃棄物や土壌の重金属類を分析する方法としては、重金属類の全量を分解しうるアルカリ熔融法と、完全分解ではないが、難分解性の酸化物や土壌のケイ酸塩鉱物を除いて大部分が分解される酸分解法の二法について検討し、各元素について原子吸光分析を行った。

2.2.1 アルカリ熔融法

熔融法には種々あり、どの方法が適切であるかBeについて検討した。熔融法として、A法： Na_2CO_3 熔融法^{3) 4)}、B法： $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ 熔融法^{5) 6)}、C法： $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{B-O}_3$ 熔融法⁷⁾、の3法をとりあげ、No.1の周辺土壌について比較検討した。



図1 熔融操作フローシート

三つの熔融法操作方法を図1に示す。熔融時間はそれぞれ、A法45分、B法35分、C法25分、を必要とした。

熔融後、A、B法では容易に溶液化した。C法は少し時間がかかった。操作の総所要時間は、A法55分、B法45分、C法45分であった。溶液操作のろ過で一番沈でん物が多かったのはA法で、ついでB法であった。C法は沈でん物がなかった。沈でん物はケイ酸であり、ある種の土壌ではこの沈でん物に伴って $Be \cdot Al \cdot Fe \cdot Ti \cdot P$ などが共沈すると言われている。

土壌に $1 \mu g$ のBeを添加しBeの回収実験を行い、A法で105.5%、B法で103.5%、C法で99.8%の回収率を得た。

以上のことから熔融法としては、操作時間や回収率さらに、溶液化における沈でん物が少なく、また、 $K \cdot Na \cdot Si \cdot Al$ の測定可能なC法の $Li_2CO_3 \cdot H_3BO_3$ 熔融法を今回の熔融法として用いた。

2.2.2 酸分解法

酸分解には、硫硝酸分解、硝酸-過塩素酸分解、硝酸-硫酸-過塩素酸分解、王水分解などがある。

今回の実験の目的は、一次、二次鉱物や難分解性物質を残して分解できる分解法、また、試料の種類によっては有機物含量の高いものがあるので、これらも分解しうる方法が必要である。さらには、金属測定を原子吸光度法で行うため、硫酸などの存在が測定誤差を導く場合が多いので、試料中に多量の硫酸が残らない方法が良い。これらのことを考え合わせると、硝酸-硫酸-過塩素酸分解法の硫酸比率を検討すれば、酸分解法として一番適した方法と考えられる。(以下、この分解法を「三混酸分解法」という。)三混酸分解法は、一次、二次鉱物や難分解性物質以外の物質を分解でき、さらに、有機物含量の高いものも迅速に分解できる。欠点は、分解後も硫酸が試料中にほとんど残ること、また、難溶解性の硫酸塩を生じること金属測定上問題である。

そのため、硝酸-過塩素酸分解法の方が適しているようにも考えられるが、過塩素酸による爆発を防止したり、さらに、酸化を完全にするために少量の硫酸が必要である。

そこで、硫酸濃度おさえ、さらに、爆発防止の観点から過塩素酸量をおさえた、次のような酸濃度で分解を行った。

硝酸：過塩素酸：硫酸=20：5：2

また、難溶解性の硫酸塩を溶解するために、分解後少

し多めの塩酸を用いて溶解した。分解方法を図2に示す。

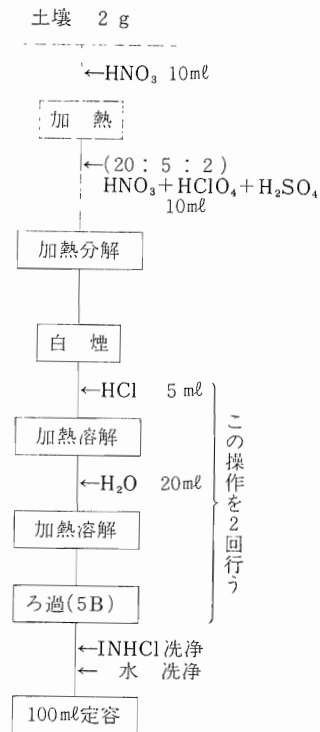


図2 三混酸分解法

2.2.3 金属分析法

Fe・Mn・Cr・Zn・Cuは、試料液を直接原子吸光度法で測定した。Cd・Pb・Niはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)-メチルイソブチルケ

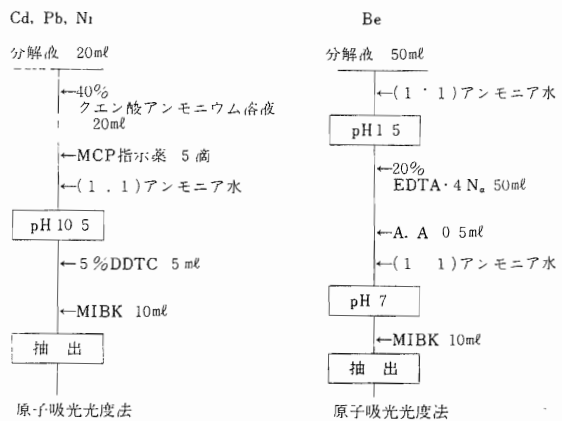


図3 各金属抽出法のフローシート

トン (MIBK) 抽出法にて抽出後、原子吸光光度法を用いて測定した。Beはアセチルアセトン (A.A)-MIBK抽出法により抽出後、原子吸光光度法で測定した。

各抽出法のフローシートを図3に示す。

3 結果及び考察

3.1 熔融法と酸分解法の比較

A工場の周辺土壌、工場内土壌、工場内廃棄物埋立土壌について、熔融と酸分解を行い重金属類を測定し各金属の熔融値と酸分解値の相関をとったところ、図4-1、4-2の結果を得た。

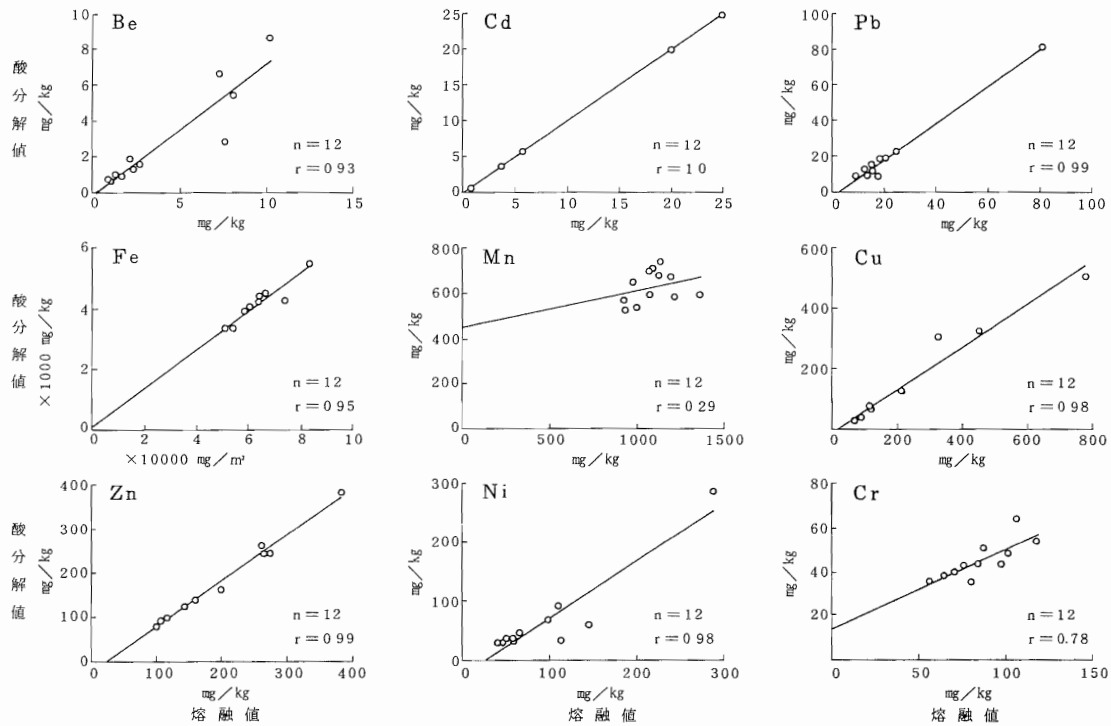


図4-1 酸分解値と熔融値の相関性 (n=12)

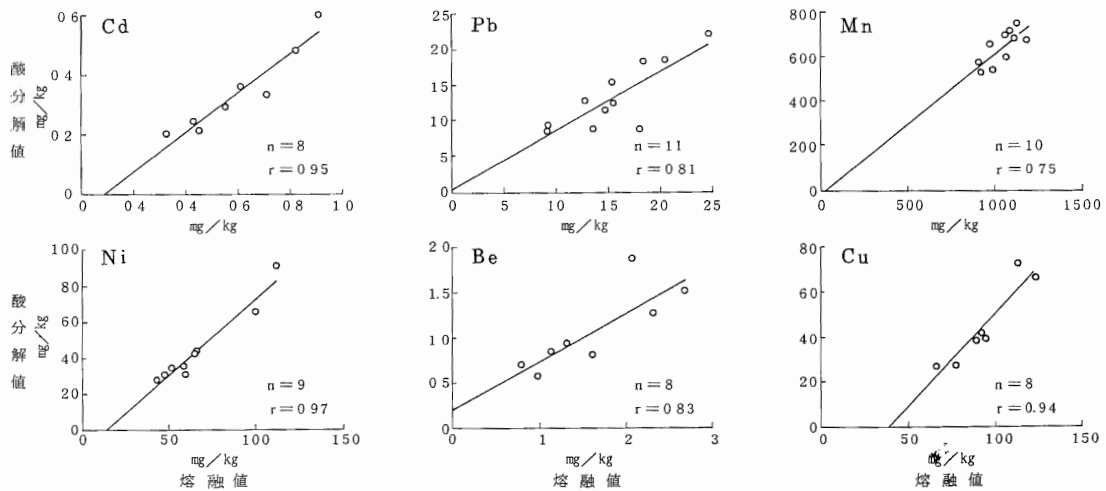


図4-2 酸分解値と熔融値の相関性 (n=8~11)

図4-1は、分析した全土壌 (n=12) をプロットした図であるが、Mnを除いた8元素は非常に相関性の高い値を示した。しかし、Be・Cd・Pb・Cu・Niなどは廃棄物埋立土壌などの高い値と、工場周辺土壌などの低い値と非常に異なるので正確な相関が得られない可能性である。そこで、高い値を削除したものと、Mnのように異常値により相関が悪いものについては異常値を削除し相関を求めたものが図4-2である。この図からもかなり相関性の高い値が得られた。

このように、高い相関性が得られる理由は、狭い特定地域の土壌だけを分析しているため、土壌の構造や質があまり違わないためと考えられる。しかし、汚染物質が多量に存在したり、土壌の構造や質が大きく異

なる場合には相関性が悪くなることが予想される。

以上のことから、特定地域の元素分析法として、酸分解法は熔融法に十分匹敵する方法と考えられる。

3.2 熔融法による土壌中重金属濃度

熔融法による土壌中重金属濃度等について表4に示す。変動係数の低い元素は、Mn・Fe・Crであり、変動係数の高い元素は、Cd・Cu・Pb・Be・Ni・Znであった。

変動係数が高くなる理由は、埋立土壌などのように廃棄物や汚染物質の由来により金属値が変動するためと考えられる。

表4 土壌及び廃棄物中重金属濃度 (熔融法)

(単位 mg/kg)

No	種類	Be	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr
1	工場周辺土壌	1.30	0.43	18.0	54400	993	66.0	99.7	59.0	64.8
2	"	0.99	0.55	9.29	50900	926	69.9	107	47.3	80.8
3	"	0.79	0.71	15.5	52300	916	78.0	118	114	71.2
4	"	1.14	0.45	9.12	51700	974	92.8	98.5	42.2	56.4
5	工場内土壌	1.60	0.33	13.5	58700	1130	89.0	109	58.3	76.0
6	"	2.07	0.91	18.4	66700	1190	94.8	161	65.9	98.4
7	"	2.32	0.82	20.5	58300	1070	123	275	146	87.2
8	"	7.63	3.69	15.4	73600	1210	113	200	51.2	84.3
9	工場内埋立土壌	2.68	0.61	14.8	63500	1070	323	144	64.3	107
10	"	7.31	20.0	81.3	64000	1120	779	382	288	118
11	"	8.60	5.75	24.7	83200	1360	448	265	99.6	102
12	"	10.2	24.9	12.7	60400	1090	213	262	111	87.7
	平均値 \bar{X}	3.89	4.93	21.1	61500	1090	207	185	95.6	86.2
	標準偏差 S. D.	3.32	8.05	18.6	9210	123	206	88.0	65.8	17.2
	変動係数 C. V.	85.3	163	88.2	15.0	11.3	99.5	47.6	68.8	20.0
13	Zr, Sr 工程残渣物	(1.38)	(0.60)	207	61800	(328)	369	547	(89.0)	(53.0)
14	埋立廃棄物	(0.42)	(0.41)	(0)	(1200)	(9.32)	(30.7)	(3.33)	(18.5)	(36.9)
15	シアン処理汚泥	5.68	(4.23)	14000	(31600)	(870)	114000	2590	24300	505
16	Zr, Sr 沈でん池汚泥	18.4	13.2	143	(18300)	(534)	13300	543	869	(34.4)
17	総合廃水処理汚泥	64.4	17.5	3540	(53300)	12800	26500	6620	6790	798
18	Be-Cu スラグ	55900	(0.0)	(0)	(420)	(4.90)	75400	(19.5)	170	(4.91)

注) 廃棄物中 () は、土壌平均値 \bar{X} より低い値のもの。

3.2.1 主成分分析

汚染物質を特定したり総合的な汚染度を求めるために主成分分析を行った。また、そのスコアから汚染地域を判断した。

土壌中重金属濃度の相関係数を表5に示す。表5で求めた単相関の関係を図5にまとめると、Znを中心と

したCd・Be・Ni・Pb・Cu・CrのグループとFe・Mnのグループに2分されることが判明した。

相関行列により主成分分析を行い、表6に固有値と累積寄与率を求めた。累積寄与率は第1、第2主成分 (Z_1, Z_2) までで、全変動の83%を示していたので、 Z_1, Z_2 について検討を行うことにした。表7の Z_1 の因

表5 土壤中重金属類の相関係数 (熔融法)

	Be	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr
Be	1								
Cd	0.80	1							
Pb	(0.37)	(0.54)	1						
Fe	(0.69)	(0.20)	(0.23)	1					
Mn	(0.65)	(0.21)	(0.23)	0.96	1				
Cu	(0.57)	(0.61)	0.88	(0.46)	(0.42)	1			
Zn	0.74	0.73	0.76	(0.51)	(0.51)	0.79	1		
Ni	(0.39)	(0.63)	0.92	(0.12)	(0.12)	0.80	0.84	1	
Cr	(0.52)	(0.45)	(0.64)	(0.61)	(0.57)	0.79	0.72	(0.59)	1

注) 相関係数が0.7未満のものは () で表示した。

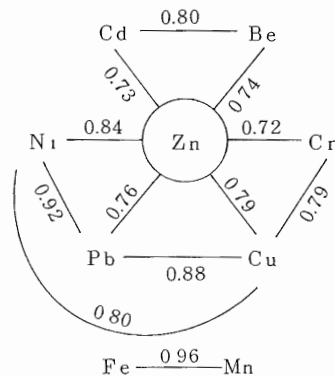


図5 重金属類の相関関係 (熔融法、数字は相関係数)

因子負荷量をみるとすべての金属が正を示し、Fe・Mnを除くすべての金属が0.7以上であった。また、因子負荷量の一番高い金属はZnであった。このことから、Z₁はZnを基本としたBe・Cd・Pb・Cu・Zn・Ni・Crと、さらに、因子負荷量が幾分低いFe・Mnによる総合汚染を表わすものと考えられる。このことは、図5の相関関係からも分かるし、表4の廃棄物中の重金属濃度からも推定できる。各種廃棄物中のFe・Mn濃度は、土壤中重金属濃度の平均値以上の値を示す廃棄物が少なく、低濃度の汚染源であると考えられる。その他の金属は、土壤中重金属濃度の平均値より高いか、もしくは極端に高い廃棄物が多く、汚染源となりうる可能性を示していた。

Z₂が何を示しているか明白ではないが、因子負荷量から考えられることは、Fe・Mnが正の、Pb・Niが負の影響を大きく与えており、土壌本来の性質、たとえば土壌の構造や質さらには自然的要因を表わしている可能性がある。

表6 固有値と累積寄与率 (熔融法)

主成分	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅
固有値	5.65	1.83	0.88	0.29	0.21
累積寄与率	0.63	0.83	0.93	0.96	0.98

表7 固有ベクトルと因子負荷量 (熔融法)

主成分 金属	Z ₁		Z ₂	
	固有ベクトル	因子負荷量	固有ベクトル	因子負荷量
Be	0.34	0.80	0.24	0.32
Cd	0.31	0.74	-0.17	-0.24
Pb	0.34	0.80	-0.34	-0.46
Fe	0.27	0.64	0.55	0.74
Mn	0.26	0.62	0.54	0.74
Cu	0.38	0.90	-0.15	-0.20
Zn	0.40	0.94	-0.08	-0.11
Ni	0.33	0.79	-0.41	-0.56
Cr	0.35	0.83	0.07	-0.09

3.2.2 各主成分のスコア

Z₁、Z₂について各土壌のスコアを求め低い値の順に列挙すると表8のようになる。

総合汚染を表わすZ₁のスコアをみると、表8の点線で区分したように明白に3グループに分類することができる。-1.5以下の土壌は、No.1~4の工場周辺土壌とNo.5の工場内土壌であり、このグループはあまり汚染されていないことが分かる。No.5の工場内土壌があまり汚染されていないのは、事務所裏の土壌であり、汚染経路から幾分はずれていたためと考えられる。

-1.5~0.5までの土壌は、No.6~8の工場内土壌とNo.9の工場内埋立土壌である。このスコアの範囲土

壤は汚染が幾分伸展していることを示している。

No.9の埋立地土壌が工場内土壌と同じスコアを示したのは、埋立が一番新しい所で、覆土土壌への汚染があまり進行していないためと考えられる。

0.5以上の土壌は、No.10~12の廃棄物埋立土壌であり、明らかに廃棄物が混入し汚染が明白な土壌である。

以上のことから、汚染の程度により、3グループに分類することができた。このことは、明らかに工場の立地条件と一致していた。さらに、分析した9金属すべてが汚染金属であることを示しており、特にZnを中心としたCu・Cr・Pb・Be・Ni・Cdの7金属が汚染源となりうることも判明した。

3.3 酸分解法による土壌中重金属濃度

酸分解法による土壌中重金属濃度について表9に示す。変動係数の低い元素は、Mn・Fe・Crであり、変動係数の高い元素は、Cd・Cu・Pb・Ni・Be・Znであった。

変動係数が高くなる理由は、2.2と同様、廃棄物や汚染物質に由来するものである。

表8 各土壌のスコア (熔融法)

No	Z ₁	No	Z ₂
4	-2.67	10	-2.55
2	-2.29	3	-1.35
1	-2.17	2	-0.79
3	-1.96	4	-0.59
5	-1.49	7	-0.61
6	-0.23	1	-0.55
9	-0.09	12	-0.04
7	0.07	9	0.39
8	0.47	5	0.45
12	1.70	6	1.11
11	2.94	8	1.99
10	5.73	11	2.54

3.3.1 主成分分析

表10に土壌中重金属類の相関関数を示す。表10で求めた単相関の関係を図6にまとめた。Znを中心としたCd・Be・Ni・Pb・Cu・Crのグループと相関関係のないFe・Mnのグループに分けることができた。

表9 土壌及び廃棄物中重金属濃度 (酸分解法)

(単位mg/kg)

No	種類	Be	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr
1	工場周辺土壌	0.94	0.24	8.70	33600	537	26.8	83.1	30.6	38.2
2	"	0.58	0.29	9.29	33000	525	27.8	94.0	31.0	35.4
3	"	0.71	0.33	12.4	33300	571	28.4	99.5	31.9	40.4
4	"	0.84	0.21	8.52	33300	649	42.1	77.3	28.8	35.9
5	工場内土壌	0.81	0.20	8.61	40000	739	38.7	91.0	36.4	42.6
6	"	1.86	0.60	18.4	45200	675	39.4	138	44.3	43.6
7	"	1.28	0.48	18.6	39200	699	65.8	245	59.0	50.7
8	"	2.78	3.44	15.4	42900	582	72.2	160	34.8	43.6
9	工場内埋立土壌	1.52	0.36	11.4	42600	592	304	123	42.1	64.3
10	"	6.63	20.0	81.3	44200	682	505	382	288	54.0
11	"	5.37	5.60	22.1	55100	595	322	244	66.1	48.4
12	"	8.65	24.9	12.7	40700	713	126	262	90.8	51.4
	平均値 \bar{x}	2.66	4.72	19.0	40300	630	133	167	65.3	45.7
	標準偏差 S.D.	2.59	8.15	19.3	6240	68.8	150	91.7	69.4	8.07
	変動係数 C.V.	97.4	173	102	15.5	10.9	113	54.9	106	17.7
13	Zr.Sr工程残渣物	(1.34)	(0.50)	73.1	60200	(328)	(56.3)	547	(41.7)	(45.5)
14	埋立廃棄物	(0.42)	(0.16)	(0)	(536)	(4.01)	(2.72)	(3.33)	(5.55)	(0)
15	シアン処理汚泥	4.01	(4.23)	13800	(22600)	809	114000	2590	24300	438
16	Zr.Sr沈でん池汚泥	18.4	12.9	65.4	(15300)	(529)	(297)	543	436	(34.4)
17	総合廃水処理汚泥	63.8	17.5	2410	47000	11700	26500	6620	6540	545
18	Be-Cuスラグ	55900	(0)	(0)	(190)	(3.13)	75400	(13.3)	(51.9)	(4.43)

注) 廃棄物中()は土壌平均値 \bar{x} より低い値のもの。

表10 土壤中重金属類の相関係数 (酸分解法)

	Be	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr
Be	1								
Cd	0.95	1							
Pb	(0.53)	(0.57)	1						
Fe	(0.55)	(0.29)	(0.36)	1					
Mn	(0.36)	(0.41)	(0.25)	(0.25)	1				
Cu	(0.61)	(0.54)	0.79	(0.62)	(0.12)	1			
Zn	0.82	0.78	0.81	(0.57)	(0.42)	0.75	1		
Ni	(0.65)	0.72	0.97	(0.32)	(0.34)	0.80	0.85	1	
Cr	(0.46)	(0.40)	(0.38)	(0.54)	(0.30)	0.71	(0.57)	(0.43)	1

注) 相関係数が0.7未満のものは()で示した。

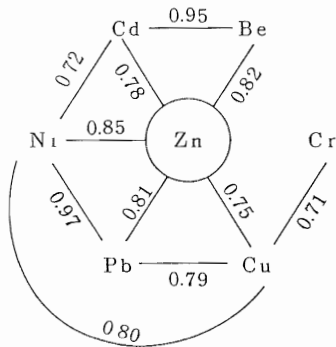


図6 重金属類の相関関係 (酸分解法、数字は相関係数)

また、相関行列により主成分分析を行った結果を表11、12に示す。

累積寄与率は、第1、2主成分 (Z_1, Z_2) までで、全変動の74%を示していたので、 Z_1, Z_2 について検討を行うことにした。 Z_1 の因子負荷量をみるとすべての元素が正を示し、一番因子負荷量の高い元素はZnで、Cr・Fe・Mnを除くすべての元素が0.7以上であった。

このことから、 Z_1 はZnを基本にしたNi・Cu・Be・Pb・Cdさらに因子負荷量が幾分低いCr・Fe・Mnによる総合汚染を表わすものと考えられる。このことは、図6の相関関係や表9の廃棄物中の重金属濃度からも明らかである。

Z_2 の因子負荷量についてみると、 Z_1 で一番因子負荷量の高かったZnが一番低く、Fe・Cu・Crが負で、Cd・Mnが正で、 Z_2 に強い影響を与えており、酸分解による抽出の割合に関する土壌本来の性質を、表わしているものと考えられる。

表11 固有値と累積寄与率 (酸分解法)

主成分	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
固有値	5.58	1.07	1.01	0.69	0.48
累積寄与率	0.62	0.74	0.85	0.93	0.98

表12 固有ベクトルと因子負荷量 (酸分解法)

主成分 金属	Z_1		Z_2	
	固有ベクトル	因子負荷量	固有ベクトル	因子負荷量
Be	0.36	0.85	0.17	0.18
Cd	0.35	0.82	0.39	0.41
Pb	0.35	0.84	0.08	0.08
Fe	0.26	0.62	-0.53	-0.54
Mn	0.19	0.44	0.38	0.39
Cu	0.37	0.87	-0.36	-0.37
Zn	0.40	0.95	0.07	0.08
Ni	0.38	0.89	0.19	0.20
Cr	0.28	0.66	-0.47	-0.48

3.3.2 各主成分のスコア

Z_1, Z_2 について、各土壌のスコアを求め、低い値の順に列挙すると表13ようになる。

総合汚染を表わす Z_1 のスコアをみると、表13の点線で区分したように明白に3グループに分類することができる。 -1.2 以下の土壌は、No.1~4の工場周辺土壌とNo.5の工場内土壌である。また、 $-1.2 \sim 0.3$ までの土壌は、No.6~8の工場内土壌とNo.9の埋立地土壌である。さらに、 0.3 以上の土壌は、No.10~12の廃棄物埋立土壌であった。これらの事実はすべて(3.2)の熔融法におけるスコアのグループ分けと一致した。

表13 各土壌のスコア (酸分解法)

No	Z ₁	No	Z ₂
2	-2.37	9	-2.30
1	-2.23	11	-1.75
4	-2.03	8	-0.38
3	-1.95	6	-0.16
5	-1.18	7	0.09
8	-0.54	1	0.20
6	-0.51	3	0.30
7	0.08	2	0.33
9	0.26	5	0.51
11	1.90	10	0.63
12	2.57	4	0.92
10	6.01	12	1.60

以上のことから土壌の汚染の程度により3グループに分類することができた。さらに、9金属すべてが汚染金属であることを示しており、特にZnを中心としたNi・Cu・Be・Pb・Cdの6金属であることが判明した。

4 まとめ

ある金属化学工場の周辺土壌、工場内土壌、工場内埋立地土壌の重金属濃度とその重金属類の総合汚染度を検討するため、金属抽出方法として酸分解法を、全量分析法として熔融法をとりあげた。さらに、どちらの方法がより適切に現場の汚染状況を把握できるか、データの解析法として主成分分析法を用い比較検討した。

熔融法と酸分解法を比較したところ以下のとおりである。

- ① 酸分解法と熔融法による土壌中重金属濃度の相関をとると、汚染物質が多量に存在したり、土壌

の構造や質が大きく異なる限り、分析したBe・Cd・Pb・Fe・Mn・Cu・Zn・Ni・Crについて、酸分解と熔融法で高い相関性のあることが判明した。

よって、酸分解法は熔融法に匹敵する分析法であることが分かった。

- ② 熔融法と酸分解法による土壌中重金属濃度の平均値と変動係数を比較し、変動係数の低い順にならべたところ(表14)、すべての金属で酸分解法の方が低い平均濃度を示した。また、ほとんどの金属で変動係数は変わりがなかったが、Niの変動係数は熔融法に比べて酸分解法の方が高い値を示した。

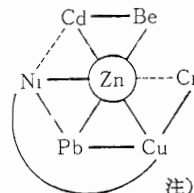
Niが酸分解法で高い変動係数を示した理由は不明である。

- ③ 熔融法と酸分解法の土壌中重金属濃度について主成分分析を行い比較検討した。

第1主成分(Z₁)は、両分析法ともに総合的な汚染要因を反映する指標であると考えられる。

Z₁の因子負荷量は、測定したすべての金属で正を示し、強弱の差があってもすべての金属が汚染負荷を与えていることが分かった。Z₁の因子負荷量の大きい順に列挙したものを表15に示した。両分析法で因子負荷量がかかなり異なるのは、CrとMnであった、これは、おそらく酸分解法で抽出しにくい金属であると考えられる。

また、Znの単相関の構造骨格は、両分析法ともに同じであった(下記にZnの単相関構造を示す)。



注) ----は、両分析法で異なる部分

表14 土壌中重金属濃度平均値と変動係数

分析法		Mn	Fe	Cr	Zn	Ni	Be	Pb	Cu	Cd
熔融法	平均値 \bar{x}	1090	61500	86.2	185	95.6	3.89	21.2	207	4.93
	変動係数 C.V.	11.3	15.0	20.0	47.6	68.8	85.3	88.2	99.5	163
酸分解法	平均値 \bar{x}	630	40300	45.7	167	65.3	2.66	19.0	133	4.72
	変動係数 C.V.	10.9	15.5	17.7	54.9	106	97.4	102	113	173

表15 Z₁の因子負荷量の比較

分析法	Zn	Cu	Cr	Pb	Be	Ni	Cd	Fe	Mn
熔融法	0.94	0.90	0.83	0.80	0.80	0.79	0.74	0.64	0.62
酸分解法	0.95	0.87	0.66	0.84	0.85	0.89	0.82	0.62	0.44

なぜこのようなZnを中心とした相関性が得られるのかは、土壌の金属汚染を解明する今後の課題である。

第2主成分 (Z_2) は、おそらく土壌の母材の影響、すなわち土壌の構造や質の影響を表わすものと考えられる。その中心金属はFeやMnで、その他Znグループの回りのいくつかの金属が構成金属であると考えられる。 Z_2 の両分析法における差異は、データ不足のため明白ではない。

- ④ 各地点の土壌の総合汚染度を表わす Z_1 のスコアについて両分析法を比較するため、スコアの低い順に土壌番号を列挙すると

第1グループ 第2グループ 第3グループ

熔融法 : 4<2<1<3<5<<6<9<7<8<<12<11<10

酸分解法 : 2<1<4<3<5<<8<6<7<9<<11<12<10

となり、両分析法とも明確に3グループに分けることができた。第1グループは汚染の低い工場周辺土壌、第2グループは汚染の幾分伸展した工場内土壌、第3グループは汚染された工場内埋立土壌に、ほぼ分類することができた。しかし、グループ間に所属する土壌は両分析法で一致するが、グループ内の土壌の汚染順位はかなり異っていた。土壌の質や構造を示す Z_2 の解析を十分に行えば、グループ内でも一致した汚染順位が得られる可能性がある。たとえば、表3の土壌の色をとり、同色系統に分けると次の3グループに分類される。

灰色系土壌・No. 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 12

うす黄味茶色系土壌・No. 4, 5

灰味茶色系土壌・No. 10, 11

そこで同色系統のNo. 4をNo. 5とし、No. 11をNo. 10として、スコアを配列しなおすと、

熔融法 : 2<1<3<5<<6<9<7<8<<12<10

酸分解法 : 2<1<3<5<<8<6<7<9<<12<10

となり、No. 8と9を除くと一致することが分かる。

このように、土壌の質的要因を加味すればかなりはっきりと順位が固定できるものと考えられる。

また、各金属について均一に標準化して処理したため、汚染金属そのものの毒性の強さが加味されず、不明確な汚染指標となっていることもいえない。今後は、土壌の質の解析と汚染金属の毒性を加味した、重みつき主成分分析法を行うことが必要である。

- ⑤ 以上のように、汚染土壌中の重金属類の負荷量を検討するには、酸分解法でもかなり明白に判定

できることが分かった。しかし、土壌の質の問題、さらには酸分解法で抽出されやすい金属、抽出されにくい金属の意味づけも必要である。

文 献

- 1) 土壌マニュアル作成委員会編：土壌分析マニュアル，p 3，日本環境測定分析協会（1983）
- 2) 小西千賀三，高橋治助編：土壌肥料学講座 2（10版），pp 21-45，朝倉書店（1970）
- 3) 木村健二郎：無機化合物分析法（10版），p 258，岩波全書（1971）
- 4) 渋谷政夫ら：重金属測定法，p 17，博友社（1978）
- 5) 寺島滋：岩石中のベリリウムおよびバナジウムの原子吸光分析，分化，22，1317（1973）
- 6) 寺島滋：抽出分離—原子吸光法による地質試料中微量ベリリウムの定量，同誌，31，727（1982）
- 7) SHOMANG: A RAPID FUSION METHOD FOR DECOMPOSITION AND COMPREHENSIVE ANALYSIS OF SLICATES BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY, Anal Chem Acta., 46, 225 (1969)
- 8) 浅見輝男：原子吸光法による土壌中の全ベリリウムの定量，土肥誌，46，421（1975）