

東京都内土壌中重金属の垂直分布 について (その2)

高橋淑子 西井戸敏夫 信楽義夫
(東京都研究員)

1 はじめに

前報¹⁾で、東京都内を山地丘陵地、武蔵野台地、低地に区分した3カ所の土壌について重金属含有量の垂直分布を検討し、水銀、鉛及び亜鉛は地表で明らかに高く、20cm以深では一定の低値を示すこと、銅、ニッケル及びコバルトは深さにあまり関係なく、一定の値を示すこと、を明らかにした。さらに、これらのことから、都内土壌は降下ばいじん等による水銀、鉛、亜鉛の人為的汚染の影響を受けているが、銅、ニッケル、コバルトについてはその影響が認められないことを述べた。ただし、このうち銅については不明確な点があった。

また、上述の結果から判断すると、先に行った土壌汚染対照地調査²⁾は、表層のデータだけを算出の根拠としていることから、水銀、鉛、亜鉛に関しては若干問題があることを指摘した。

しかしながら前報は、調査地点が3カ所と少なかつたため、必ずしも十分なものではなかつた。本報は、含有量が土壌の深さに関係なくほぼ一定であった銅、ニッケル、コバルトに関する前報の結果を再検討するため調査地点を変え、前報と同様の調査を行ったものである。また、カドミウム、ヒ素について新たに調査したが、以下にその結果を報告する。

2 実験

(1) 試料

ア 採取地点

土壌汚染対照地調査の区分にしたがい、東京都内を山地丘陵地、武蔵野台地、低地の3地域に分け、それぞれの地域から、人為的攪乱のない比較的管理されている次の2地点ずつを選定した。

山地丘陵地：八王子市高尾山山頂付近
西多摩郡羽村町宅地

武蔵野台地：三鷹市東京天文台敷地内

小平市野火止用水路沿雑木林内

低地：台東区上野動物園内象舎の裏

港区浜離宮庭園内

イ 採取方法

地表面からそれぞれ、0、5、10、20、50、100cmの深さの土壌を採取した。ただし、東京天文台及び浜離宮庭園では表面の草を取り除いた所を0cmとし、その他の地点は裸地であった。また浜離宮庭園では50cmから100cmまでは土壌浸出水がみられた。

ウ 前処理

尹紙上に広げ、小石等のきょう雑物を取り除いた後、室温とした温風循環式乾燥器中で2~3日風乾した。全量をめのう製遠心式ボールミルで粉碎し、30メッシュのサラン製ふるいに通した後、四分法で縮分したものを分析用の試料とした。

(2) 分析方法

ア pH

前報と同様に土壌、水質及び作物体分析法³⁾にしたがって測定した。すなわち、ボールミルで粉碎する前の風乾土10gを100mlの共栓付三角フラスコにとり、水25mlを加え、10分間振とうした後、1時間放置した。軽く攪拌し懸濁状態とした後、ガラス電極を浸して30秒後にpHを測定した。

イ 銅、ニッケル、コバルト、カドミウム

前報と同様に、既報告書^{4),5)}でまとめた分析方法に準じて、次のように測定した。試料1gを磁製るつばに秤取し、550℃の電気炉で2時間灰化した。冷後、コニカルピーカー200mlに移し入れ、硝酸20ml及び塩酸10mlを加え時計皿でふたをして、砂さらホットプレート上で、液量が1/2程度になるまで加熱した。冷後、硝酸を3ml追加し、再び液量が1/2になるまで加熱した。

次に水約 50 ml を加え、5 分程度ゆるやかに加熱した後、
 濾紙 5 種 B で濾過し、残渣を塩酸 (1+10) で濾液と洗
 液の合計が約 100 ml となるまで洗浄し、これを試験溶
 液とした。試験溶液の全量を分液漏斗 300 ml に移し入
 れ、フェノールフタレイン指示薬数滴及び 50% ぐえん
 酸水素アンモニウム溶液 (JIS K0102, 52 の方法に
 準じて精製したもの。) 10 ml を加えた後、アンモニア水 (1
 +1) を溶液の色が淡紅色になるまで加えた。次に 5% ジ
 エチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 5 ml を加え攪
 拌した後、MIBK 30 ml を加え、5 分間激しく振とうし
 各種金属を抽出した。分離した水層を別の分液漏斗 300
 ml に移し、MIBK 30 ml を加え同様の抽出操作を更に 2
 回繰り返した。3 回分の MIBK 層をすべて合わせてビー
 カー 100 ml に入れ、砂ざらホットプレート上で MIBK
 を加熱揮散させた。これに硝酸 5 ml、過塩素酸 3 ml を加え
 砂ざらホットプレート上で有機物を分解した後、蒸発乾
 固した。次いで 0.2 N 塩酸 5 ml を加えて残留物を溶解し、
 メスフラスコ 10 ml に入れて、0.2 N 塩酸で正しく 10 ml
 とした後、原子吸光法でそれぞれの金属を測定した。同
 時に前処理を含めた空試験を行い結果を補正した。

ウ ひ素

既報告書⁶⁾でまとめた分析方法に準じて次のように測
 定した。試料 1 g をコニカルピーカー 200 ml に秤取し、
 硝酸 15 ml を加え一晩放置した後、硫酸 5 ml、過塩素酸 3
 ml を加え砂ざらホットプレート上で加熱した。過塩素酸
 の白煙が発生し始めたら放冷し、硝酸 5 ml を加えて、再
 び過塩素酸の白煙が十分生じるまで加熱し有機物を分解
 した。放冷後、ピーカーの内壁を水で洗い落し再度加熱
 して白煙を発生させた。放冷後、ガラス繊維濾紙 GF/C
 で濾過し、濾液と洗液の合計量が約 40 ml になるまで水で
 濾紙を洗浄し、これを試験溶液とした。この試験溶液全
 量を水素化ひ素発生びん 100 ml に移し入れ、20% よう化
 カリウム溶液 15 ml 及び塩化すず (II) 溶液 [塩化すず (II)
 二水和物 40 g を塩酸に溶かし、塩酸で 100 ml とした後、
 小粒のすず 2~3 個を入れて保存し、使用時に水で 10 倍
 に希釈したもの。] 5 ml を加えて振り混ぜ、10 分間放置し
 た。水素化ひ素発生びん、導管及びジエチルジチオカル
 バミン酸銀溶液 (ジエチルジチオカルバミン酸銀 0.25 g
 とプルシン二水和物 0.1 g にクロロホルム 100 ml を加え、
 スターラーを用いてよく攪拌し完全に溶解させたもの。) 5
 ml を入れた水素化ひ素吸収管を連結した後、^(註) 亜鉛

(無ひ素、粒状) 約 3 g を発生びんの亜鉛投入管を回転
 させることにより、試料溶液中に添加した。発生びんを
 約 25℃ の水浴中に入れ、約 1 時間放置して発生する水素
 化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させ
 発色させた。水素化ひ素吸収液にクロロホルムを加えて
 正しく 5 ml とし、溶液の一部を吸収セルに移し、クロロ
 ホルムを対照液として波長 510 nm で吸光度を測定した。
 いずれの場合も前処理を含めて空試験を行い、結果を補
 正した。なお、検量線は測定のと度作成し、標準溶液は
 試験溶液の酸の組成に等しくなるように調製したものを
 用いた。

(註) 導管の平面すり合せ部分に、ストップコック用の
 シリコングリースを塗布したものを使用した。

3 土壌分析結果

表 1 に港区浜離宮、小平市野火止用水路沿、西多摩郡
 羽村町で採取した試料の pH を、図 1-1 に同試料の銅、
 ニッケル、コバルトの分析結果を示した。図 1-2 には
 台東区上野動物園、港区浜離宮、三鷹市東京天文台、小
 平市野火止用水路沿、八王子市高尾山、西多摩郡羽村町
 の各地点で採取した試料のカドミウムの結果を、図 1-
 3 に同試料のひ素の結果を示した。

表 1 土 壌 の pH

採取地点 深さ cm	浜離宮	小平市	羽村町
0	6.1	4.7	4.8
5	6.1	5.4	4.9
10	6.2	5.6	4.9
20	6.5	5.6	5.1
50	6.5	5.4	5.5
100	6.9	5.9	5.8

4 考 察

(1) pH

土壌の pH はいずれの地点も地表面が最も低く、深くな
 るに従い、pH 値は上昇しているが、特に小平市及び羽村
 町の深さ 0 cm では pH 4.7~4.8 であり著しく酸性であっ
 た。これは前報で報告した東京天文台 (深さ 0 cm で pH
 4.7)、高尾山 (深さ 0 cm で pH 4.5) とも同様の傾向で
 あり、深さ 100 cm の地点での pH 5.8~6.9 と比較しても

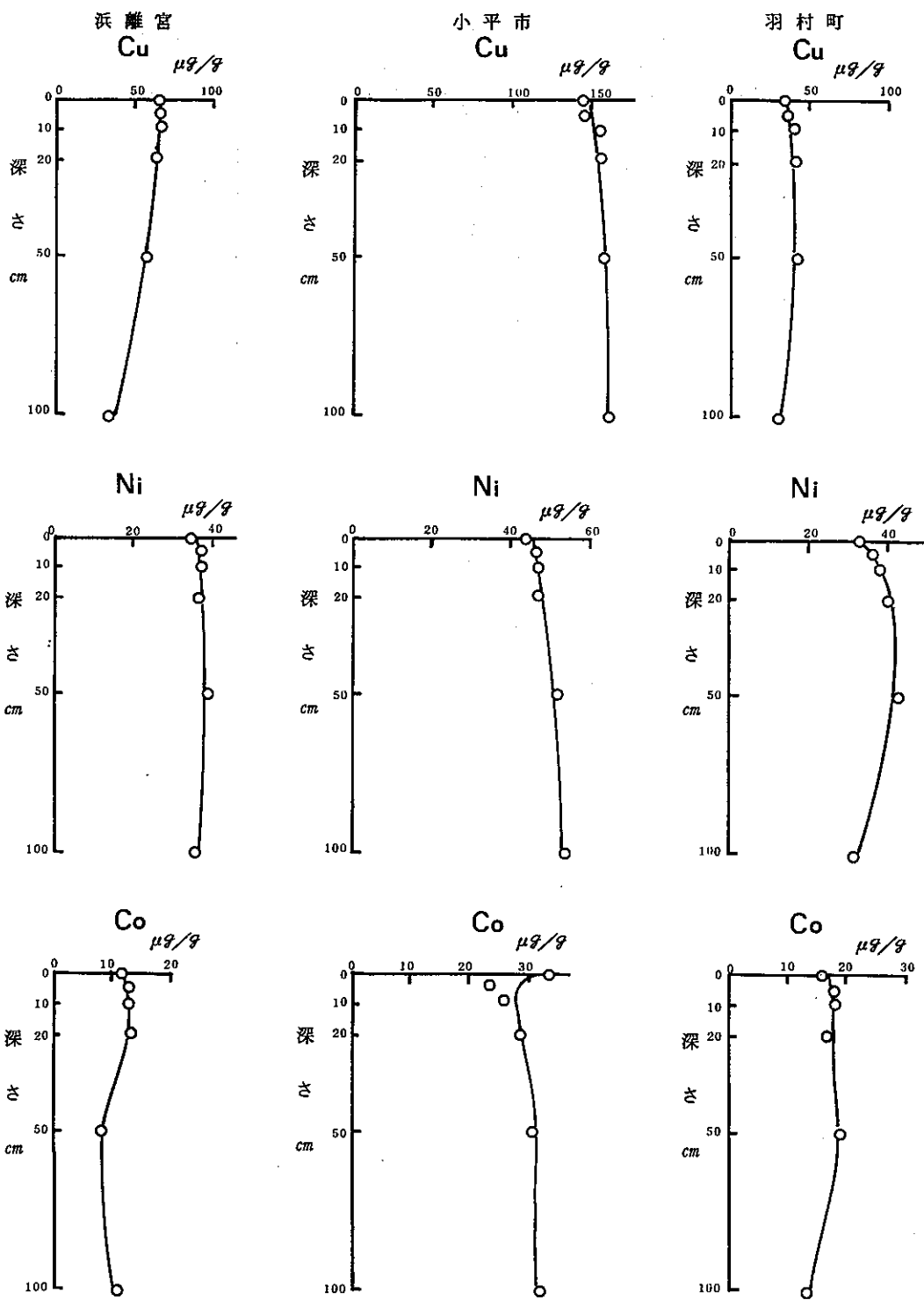


図1-1 銅, ニッケル, コバルトの垂直分布

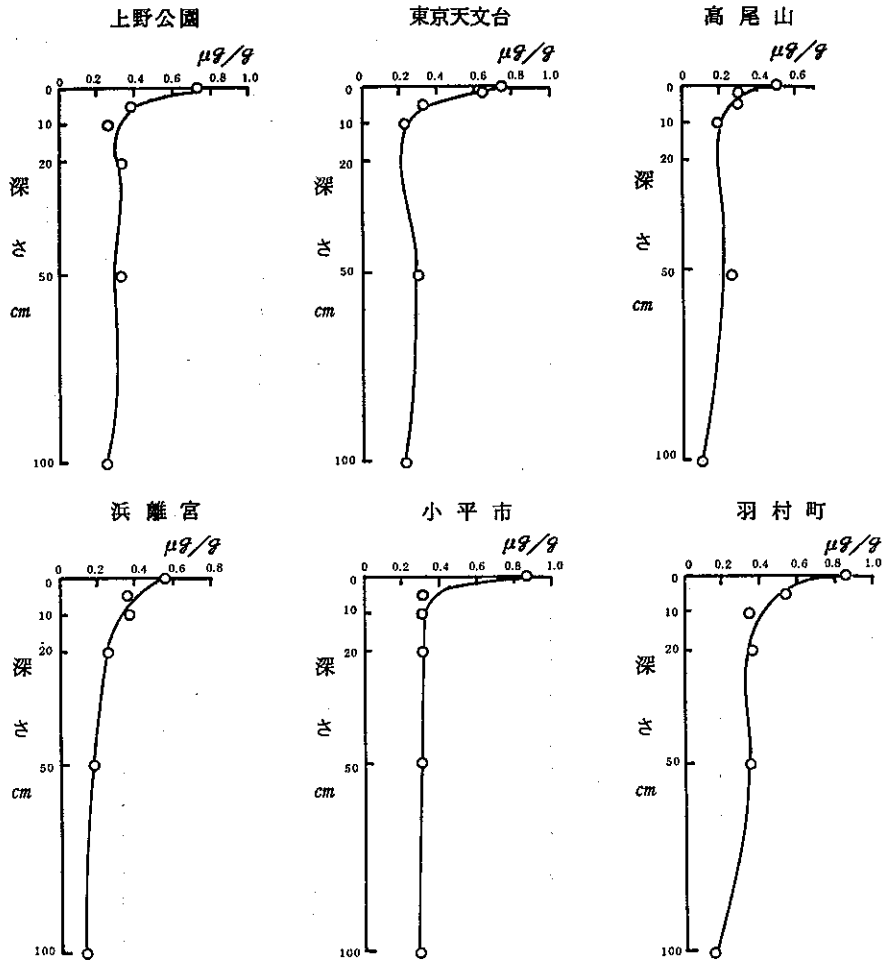


図1-2 カドミウムの垂直分布

著しく酸性である。ただし、港区浜離宮はこれらと異なり深さ0cmでpH 6.1、深さ100cmでpH 6.9であり全体として比較的高い。同地点は海に面していることから、風送塩の影響が考えられる。

② 銅

図1-1から明らかなように、深さ0cmから100cmまではほぼ一定値と見ることができる。0~100cmまでの平均値は、浜離宮5.69μg/g、小平市157μg/g、羽村町97.0μg/gであり、前報で引用したBowenの平均値⁷⁾30μg/gと比較すると高濃度である。前報においても上野動物園170μg/g、東京天文台190μg/gであり、都内の土壌含有量がもともと高いものとも考えられるが、前報の水銀、鉛について20~100cmの層において

各地点間の含有量にそれぞれ差がないこと、また、ニッケル、コバルトについても同地点間でそれぞれ差がないことなどから、むしろ地表面の負荷が100cmの深さまで均一に拡散した結果ではないかと考察される。

③ ニッケル

銅と同じく、深さ0cm~100cmまではほぼ一定値を示すグループに入ることがわかる。しかし銅と異なり、0~100cmの平均値は浜離宮36.6μg/g、小平市48.9μg/g、羽村町3.69μg/gと各地点間に大きな差はなく、前報の上野公園46μg/g、東京天文台51μg/g、またBowenの平均値50μg/gともよく一致している。これらのことから、ニッケルについては、表面の汚染が均一に垂直方向に拡散したのではなく、むしろ人為的汚

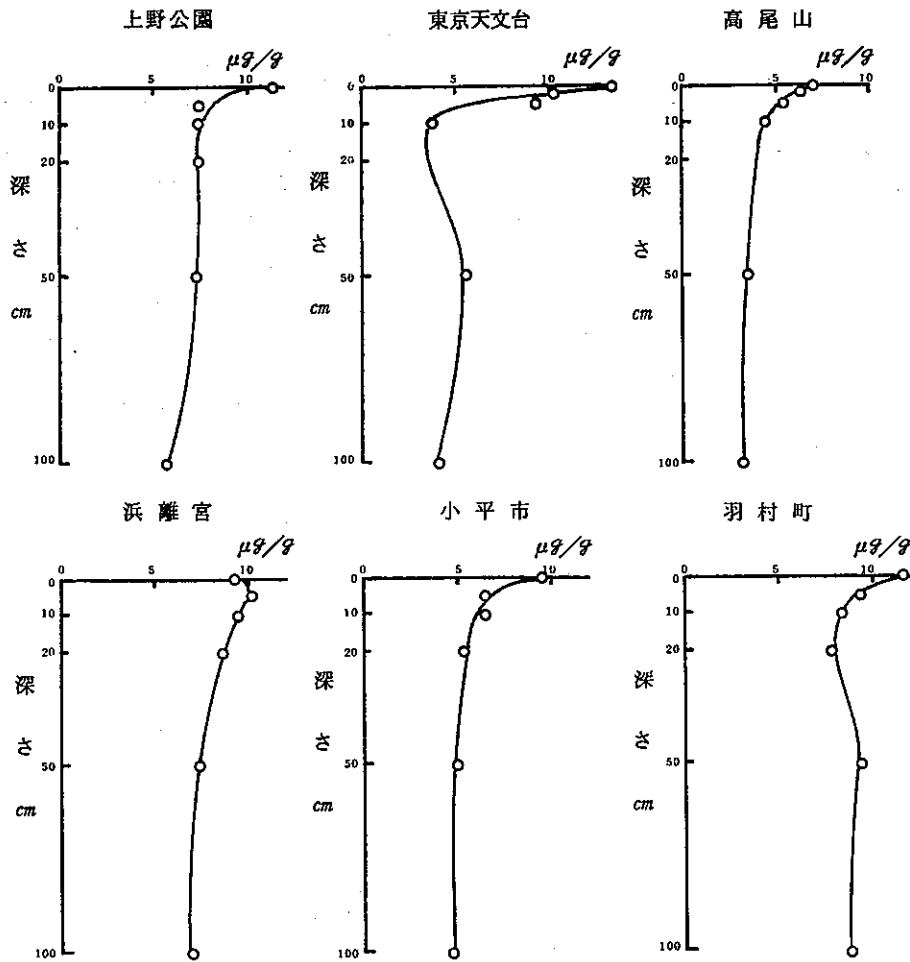


図1-3 ひ素の垂直分布

染の寄与が少ないのではないかと云える。

(4) コバルト

銅、ニッケルと同じグループに属し、0~100 cmまでほぼ一定値とみることができる。0~100 cmの平均値は浜離宮 11.8 μg/g、小平市 29.3 μg/g、羽村町 16.8 μg/g であり、前報では上野公園 20 μg/g、東京天文台 21 μg/g、高尾山 7 μg/g、Bowen の平均値 8.0 μg/g であった。これらの結果から、コバルトはニッケルと同じく現時点において人為的な汚染は大きくないと言え。

(5) カドミウム

図1-2から明らかなように、深さ0 cmでいずれの地点も最高濃度を示しており、深さ20 cm以下では、6地点ともほぼ一定であった。一定値となった深さ50~100

cmの平均値は、上野動物園 0.29 μg/g、浜離宮 0.17 μg/g、東京天文台 0.27 μg/g、小平市 0.33 μg/g、高尾山 0.19 μg/g、羽村町 0.33 μg/g であり各地点ともこれらの平均値に差はないと言え。またBowenの平均値 0.35 μg/gにも近い。これに対し深さ0 cmでは4地点が0.7~0.8 μg/gと高尾山以外は明らかに高く、都市活動の影響を受けていることがわかる。このように0 cmにおける濃度が高いにもかかわらず、その影響が現時点では20 cm以深にはほとんど及んでいないということから、前報で述べた水銀、鉛、亜鉛と同じく、カドミウムの垂直方向へ拡散速度はあまり大きくないものと思われる。

(6) ひ素

図1-3に示すように地表から0cm付近で高濃度であるが、20cm以深ではほぼ一定の低濃度を示すことはカドミウムと同じ傾向であるが、水銀、鉛、亜鉛、カドミウムが、極く表層に高濃度で蓄積しているのに対し、ひ素は深さ20cm~50cmまで、なだらかなカーブで低下している。一定値を示す50~100cmの平均値は上野動物園 $6.7\mu\text{g/g}$ 、浜離宮 $7.5\mu\text{g/g}$ 、東京天文台 $5.0\mu\text{g/g}$ 、小平市 $5.0\mu\text{g/g}$ 、高尾山 $3.5\mu\text{g/g}$ 、羽村町 $9.6\mu\text{g/g}$ 、であり、それぞれの平均値に差はないと言える。また前出のBowenの平均値 $6\mu\text{g/g}$ とよく一致している。地表面0cmの値は高尾山以外ではいずれも $10\sim 13\mu\text{g/g}$ であり、カドミウムと同様に都市活動の影響を受けているものと思われる。また図1-3のカーブから見たひ素は、鉛、水銀、亜鉛、カドミウムに比較すると、垂直方向への拡散がある程度起こっているものと思われる。

5 まとめ

前報の結果を再検討する目的で行った銅、ニッケル、コバルトのうち、ニッケル、コバルトに関しては前報と全く同様の結果が得られており、これらの元素は、現時点では人為的汚染の影響は認められないと言える。したがって前報で述べたとおり、ニッケル、コバルトは、前出の土壤汚染対照地調査結果の平均値及び範囲をもって都内土壤本来の含有量(バックグラウンドもしくは目安)とすることは妥当であると考えられる。ただし、銅に関しては、土壤の深さに関係なく一定の含有量を示したが、その含有量が各地域でそれぞれ大きく変動している点でニッケル、コバルトの場合と異なる。むしろ銅の場合は、各地域が強さの異なる人為的汚染をすでに受け、その影響が深部に及んでいるとも考えられる。銅については更に深層の試料を採取して調査するなど、今後引き続き検討したい。

カドミウム及びひ素は、前報で述べた水銀、鉛、亜鉛と同様の分布を示す。すなわち、いずれの地点も深さ0cmが高濃度であり、20cm以深では一定の含有量を示す。ただし、ひ素は、他の金属の場合と少し異なり、深さ0cmから20cm内での含有量の低下は比較的ゆるやかであるが、本質的な傾向は水銀等と同じと考えられる。したがってカドミウム、ひ素についても、前報の水銀、鉛、亜鉛と同様に、土壤汚染対照地調査結果の平均値をもって都内土壤本来の含有量とすることは若干問題があると思われる。

なお、引き続き調査を継続する予定である。

参 考 文 献

- 1) 高橋淑子、他：東京都内土壤中重金属の垂直分布について(その1)、東京都公害研究所年報、146、(1984)。
- 2) 東京都公害局：土壤汚染対照地調査結果、昭和55年3月。
- 3) 農林水産省農蚕園芸局農産課編：土壤、水質及び作物体分析法、昭和54年11月。
- 4) 高橋淑子、西井戸敏夫：土壤中の重金属分析方法の比較検討—第1報—、東京都公害研究所年報、149、(1981)。
- 5) 高橋淑子、西井戸敏夫：土壤中の重金属分析方法の比較検討—第2報—、東京都公害研究所年報、150、(1982)。
- 6) 高橋淑子、西井戸敏夫：土壤中の重金属分析方法の比較検討—第3報—、東京都公害研究所年報、191、(1983)。
- 7) H. J. M. Bowen : Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, (1979)。