

2. 重金属成分による土壤汚染について

小林 規矩夫

沼田 一

まえがき

重金属類による土壤汚染に関しては、カドミウム、水銀等を始めとし、重大な社会問題として取り上げられ、各地において詳細な調査がなされてきている。

公害過疎県と云われている本県の場合もこの例に洩れず、鉱山排水・工場排水等水質汚濁に起因する土壤汚染並びにこれに伴った公害紛争事例を経験しており、今回、この事例について行なった土壤および産米中の重金属成分の調査結果を報告し大方の参考に供したい。

事 例

A. 鉱山排水による事例

No. A-1 相模川水系桂川に合流する大幡川の上流にある宝鉱山・尾富鉱業（都留市大幡）は、明治36年採掘開始後、昭和45年10月閉山するまで約70年間にわたり、銅・亜鉛を採掘した。閉山直前における粗鉱採掘量は24.941 t（昭和41.4～42.3）といわれ、この流域における産米状況は、流域面積、54ヘクタール 作付面積47.6ヘクタール、農家戸数381戸、生産玄米204 tと報告¹⁾されている。

昭和45年度、厚生省によって行なわれた有害金属環境汚染の緊急総点検による調査結果においては、米中カドミウム濃度は最高0.598 ppm、最低0.131 ppm、平均0.356 ppm、鉱山排水0.195 ppmを検出、その後、住民検診が行なわれたが、異常者は認められなかった¹⁾²⁾³⁾。今回の調査は、昭和47年10月、環境庁による、ひ素等有害物質による環境汚染対策調査に基づく測定結果である。

B. メッキ排水による事例

No. B-1 トランジスター用部品を製造しているNメッキ工場は、昭和42年3月より、ハンダ等の鉛、錫メッキを行ないはじめ、更に、昭和45年3月より銅メッキを開始している。同工場の排水は1日約80トンで、水田用のかんがい用水路に排出していたため異臭を放ち、また、この排水により、米栽培農家16戸より、農作物に被害を受けたとして、45年11月紛争に発展、この結果、土壤、底質、排水等から鉛、銅、錫と共に高濃度のふっ素を検出⁴⁾、その後、地元農家との話し合いにより、46年6月問題が解決された。

No. B-2 クロム・銅・ニッケル等のメッキを行なっているY工場は、甲府市の中心部にあるため、その排水

（約40 t/day）を側溝に排出していたが、昭和46年7月この側溝水をかんがい用として、農業用水に使用している農民から、水田約48アールの稲が枯れたとして、問題となり、これについて、土壤・産米の調査がなされたものである。

No. B-3 亜鉛並びにクロムメッキを行なっているS工場は、その排水をかんがい用水に排出していたため、公害防止の対策上、その産米の危険性について調査が行なわれた。

分 析 方 法

米：Pb, Cd, Cu, Ni, Zn：玄米を約10%精白後、その約5 gを低温灰化装置にて灰化後、厚生省の分析要領に準拠⁵⁾して検液を調整、0.5 N 硝酸溶液について原子吸光分光光度法（日立207型使用）により、標準添加法で測定を行なった。

Cr：低温灰化法により灰化した残渣を温硫酸（1+2）に溶解、検液としジフェニールカルバジド法による比色法で測定を行なった。

As：低温灰化法によって得た灰分を塩酸（1+1）に溶解、検液とし、ジエチルジチオカルバミン酸銀法により測定した。

土壤：土壤は直射日光を避けて風乾後、径2 mmのポリ製フルイで細別し、これを試料として分析に供した。

金属成分総量（王水による溶出成分）：厚生省のカドミウム分析法⁵⁾に準拠し、試料を王水処理した後、APDC-MIBKを用いて抽出し原子吸光分光光度法により測定した。

酸可溶性金属成分：土壤中に含まれる金属成分中、土壤保全対策事業上、植物体に関係すると思われる成分、すなわち稀塩酸、または酢酸アンモニウムの弱酸性溶液にて容易に抽出移行する金属成分は、次の方法により測定した⁶⁾。すなわち、試料に溶出液〔Cd, Cu, Zn, Niについては0.1 N塩酸、Pbについては1 N酢酸アンモニウム液（pH4.5）を用いる〕を加え、30°Cで1時間、溶出し原子吸光分光光度法により測定した。

As：試料を過塩素酸分解し、ジエチルジチオカルバミン酸銀法により測定した⁶⁾。

実 験 成 績

各事例における米並びに土壤中の金属成分について

表1～表4に示した。

表 1 米中の銅、亜鉛量 (mg/kg)

No.	Cu				Zn		
	A-1	B-1	B-2	B-3	A-1	B-2	B-3
1	3.05	2.73	2.48	3.55	19.93	16.38	20.06
2	4.22	3.94	3.03	2.48	26.34	21.15	21.26
3	3.25	3.06	2.80	3.49	16.82	15.74	29.66
4	3.84	3.32	3.24	4.20	27.37	19.52	23.05
5	—	2.70	2.11	—	—	13.04	—
6	—	2.70	3.51	—	—	17.34	—
7	—	2.40	—	—	—	—	—
8	—	3.10	—	—	—	—	—
9	—	3.20	—	—	—	—	—
10	—	2.60	—	—	—	—	—
11	—	1.84	—	—	—	—	—
12	—	2.70	—	—	—	—	—
平均	3.59	2.86	2.86	3.43	22.61	17.20	23.04
対照	2.77	—	1.46	2.49	15.50	13.27	15.38
	—	—	1.44	—	—	11.38	—
平均	—	—	1.45	—	—	12.33	—

表 2 米中のカドミウム、鉛量 (mg/kg)

No.	Cd				Pb			
	A-1	B-1	B-2	B-3	A-1	B-1	B-2	B-3
1	0.132	0.080	0.041	0.036	0.16	0.40	0.40	n.d.
2	0.415	0.340	0.041	0.036	0.21	0.50	0.60	n.d.
3	0.381	0.070	0.067	0.096	0.11	0.43	0.40	n.d.
4	0.176	0.080	0.027	0.111	0.18	0.43	0.39	n.d.
5	—	0.096	0.027	—	—	0.40	0.40	—
6	—	0.050	0.047	—	—	0.40	0.40	—
7	—	0.070	—	—	—	0.40	—	—
8	—	0.060	—	—	—	0.40	—	—
9	—	0.060	—	—	—	0.60	—	—
10	—	0.060	—	—	—	0.50	—	—
11	—	0.010	—	—	—	0.80	—	—
12	—	—	—	—	—	0.50	—	—
平均	0.276	0.089	0.042	0.070	0.17	0.47	0.43	n.d.
対照	0.024	—	0.046	0.042	0.28	—	0.80	n.d.
	—	—	0.046	—	—	—	0.60	—
平均	—	—	0.046	—	—	—	0.70	—

考 察

高橋⁷⁾は重金属を主とする土壤汚染についての総説を加え、汚染源としては、金属鉱山とこれらの金属類を精錬する一次産業あるいは利用加工する二次産業が主体であると、汚染源から排出された重金属塩は可溶性あるいは不溶性の状態で水系に入り、可溶性イオンとなって土壤中に含有するもの、土壤粒子に吸着されるもの、あるいは、硫化物、磷酸塩、水酸化物の難溶性化合物となり、特に硫化物としての存在はかなり多いと思われる植物への移行の面で重要な問題であろうと述べている。

表 3 米中のニッケル、クロム、砒素量

(mg/kg)

No.	Ni		Cr	As
	A-1	B-2	B-2	A-1
1	0.51	1.14	n. d	0.03
2	0.91	1.50	n. d	0.02
3	0.43	0.97	n. d	0.02
4	0.43	1.52	n. d	0.03
5	—	0.75	n. d	—
6	—	2.35	n. d	—
平均	0.55	1.37	n. d	0.03
対照	0.51	0.50	n. d	trace
	—	0.35	—	—
平均	—	0.43	—	—

表 4 水田土壤中の金属量

(宝鉱山下流域) (mg/kg)

		Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	As
1	Ⓐ	1.423	4.16	153.15	7.76	250.21	10.70
	Ⓑ	1.365	33.41	258.37	30.35	—	—
2	Ⓐ	1.959	5.15	153.55	6.26	268.71	14.60
	Ⓑ	1.771	29.50	264.79	27.37	—	—
3	Ⓐ	2.254	4.20	172.09	7.24	301.92	10.70
	Ⓑ	2.002	30.54	264.92	25.34	—	—
4	Ⓐ	1.878	4.36	164.33	6.32	251.09	14.00
	Ⓑ	1.647	32.69	269.41	24.62	—	—
平均	Ⓐ	1.879	4.47	160.76	6.90	267.98	12.50
	Ⓑ	1.696	31.54	264.37	26.90	—	—
対照	Ⓐ	0.749	2.56	70.57	10.41	36.43	5.28
	Ⓑ	0.502	16.80	156.34	46.38	—	—

Ⓐ：酸可溶性成分

Ⓑ：王水による溶出成分

本県において我々の遭遇した重金属による土壤汚染事例は4例であり、1例は銅、亜鉛鉱山排水で、残り3例はメッキ排水(鉛、錫、銅メッキ・亜鉛、クロム、ニッケルメッキ・亜鉛メッキ)によるものである。

農作物主として産米中の金属成分の常態値については、非常に多くの文献^{8)~17)}がみられる。これ等によるとCdは0.07~0.10ppm、Zn8.0~23.4ppm、Cu3.43~4.5ppm、Pb0.40~1.0ppm、Cr0.14ppm、As0.08ppmとされているが、この成績からみると、本県の場合、鉱山排水による汚染事例A-1のCd成分(最高0.415ppm、平均0.276ppm)を除き、略、この常態値の範囲内にあった。然しながら、対照地区と比較した場合、それぞれ、土壤汚染成分と一致して、米中への移行が観察されており、CuはA-1事例、2.77ppm→3.59

ppm と約1.3倍、B-2事例は1.45 ppm→2.86 ppm と約2倍に上昇、Zn については、約1.5倍と高い濃度を示している。

Cd, Pb, Ni, Cr および As の有害成分について、Cd はA-1 事例が対照に比較して、約11倍と高濃度を示し、また Ni 成分が B-2 事例で 0.43→1.37ppm と約2.74倍に上昇を示した以外、他の成分については、著しい変動がみられず、この場合の B-1 事例における圃場中の Pb 濃度は、最高 885 ppm を示していた⁸⁾。高橋⁷⁾は、土壤中重金属の植物への移行についての実験成績を紹介し、それによると、Pb は 1500 ppm の添加では水稻に影響がほとんどないこと、一方、Cu, Cd は 500 ppm でも強い生育阻害を示し、また、吸収に関して Cd は特に条件によって変化しやすく、玄米中の濃度は対照の約65倍程度と増加、また Zn は、約2倍程度の変化を示しているとしているが、本県の場合も同様な傾向がみられている。

この条件下における、土壤中の金属形態として、含有成分中、0.1N HCl 浸出法によって溶出しやすい、Cd, Cu, Zn, また N-酢酸アンモニウム (pH 4.5) で溶出されやすい Pb、いわゆる可溶性塩類の形態で存在する金属成分を A-1 事例で測定した結果、Cd は、略100%、次いで Cu 45.1%、Ni 22.4%、Pb 15.2% となっており、植物中への移行度と一致した傾向をみせている。

なお、Cd について、王水分解成分より酸可溶性成分中の Cd 量が一般的に高い成績を与えたことは、前者は、APDC-MIBK 法、後者は、標準添加法による測定法の差異と考え、この点については検討中である。

結 語

- 1) 重金属成分による土壤汚染並びにこれに伴う農作物産米汚染事例は、本県の場合 1例は鉦山排水、他の3例はメッキ排水によるものである。
- 2) 産米中 Cd 成分が常態値以上の濃度を示した1例以外、異常値を示した事例はみられなかったが、一般的に対照に比し、重金属成分は産米中に吸収、上昇を示し、対照に比べて、Cd は約11倍、次いで Ni>Zn>Cu>Pb の順に約2.7~1.5倍の植物移行を示していた。
- 3) 土壤中の含有金属成分中、酸可溶性成分は、鉦山排水による土壤汚染事例の場合、その溶出量は Cd (100%)>Cu (45.1%)>Ni (22.4%)>Pb (15.3%) の順に減少している。

文 献

- 1) 山梨県公害対策本部：大幡川流域カドミウム環境汚

染調査結果及び汚染防止対策について。(昭和46年2月)

- 2) 厚生省環境衛生局公害部：食品衛生研究21(7), 53~65 (1971)
鉦山・製鉄所周辺地域カドミウム環境汚染調査(緊急総点検)の結果と措置について
- 3) 山梨県立衛生研究所年報 14, 33 (1970)
有害性物質による環境汚染調査—資料編—
- 4) 中山昭, 沼田一：山梨県立衛生研究所年報 15, 39~44 (1971)
ふっ素化合物による環境汚染の研究
- 5) 厚生省環境汚染暫定対策要領：カドミウムの分析法 (昭和44年)
- 6) 農林省農政局：土壤保全対策事業における重金属類の分析法について (昭和46年8月)
- 7) 高橋一三：水処理技術 13(2), 1~14 (1972)
土壤の汚染と浄化作用 (II)
- 8) 山梨県立衛生研究所年報 14, 42~43 (1970)
公害紛争に対する分析調査資料
- 9) 国田信治ほか：第8回全国衛生化学技術協議会講演要旨集—36 (1971)
大阪府下における Cd 汚染米の調査結果およびその他重金属の定量について
- 10) 奥井誠一ほか：衛生化学 4, 40 (1956)
ひ素中毒児の尿及び毛髪中のひ素含有について
- 11) 平本実ほか：金沢大薬学研究年報 7, 52, (1957)
一藤井正実, 第6回公害セミナー, 重金属による環境汚染防止より引用—
- 12) 厚生省環境衛生局食品衛生課：食品衛生研究, 21(2), 14~33 (1971)
米の成分規格の設定について
- 13) 辺野喜正夫, 戸谷哲也：食品衛生研究, 22(7), 26~49 (1972)
環境汚染と食品衛生
- 14) 池田良雄：食品衛生研究 21(6), 14~18 (1971)
食品中の微量重金属について—毒性の立場から—
- 15) 喜田村正次：食品衛生研究 21(6), 19~41 (1971)
食品中の微量重金属について—公衆衛生の立場から—
- 16) 山田幸孝：食品衛生研究 5(12), 37 (1955)
鉛, 6(4), 53 (1956), 銅, 6(5)48, 亜鉛(1956)
カドミウム 6(7), 63 (1956)
- 17) 末永泉三：実際薬学 21(9), 27~33 (1970)
食品, 環境中の微量有害元素