都内公園土壤中重金属濃度の相関関係

高岡 路枝, 吉永 淳, 田中 敦*

東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻 (〒277-8563 千葉県柏市柏の葉5-1-5)

* (独) 国立環境研究所化学環境領域 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成19年5月10日受理]

Relationship between Heavy Metal Concentrations in Playground Soil in Tokyo

Michie TAKAOKA, Jun YOSHINAGA and Atsushi TANAKA *

Department of Environmental Studies, University of Tokyo
(5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8563)

* National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received May 10, 2007]

Summary

The concentrations of heavy metals (V, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba, in addition to Pb which was reported elsewhere) in surface soil samples collected from 31 public playgrounds in a ward in Tokyo were determined by ICP mass spectrometry after $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ digestion. Mean concentrations of all metals but Ba exceeded the levels of uncontaminated soils in Japan reported in the previous literature indicating the presence of soil pollution. The exposure to V via direct soil ingestion was estimated to contribute more than that via dietary intake; however, it was not serious enough to warrant immediate attention. For other metals, dietary exposure accounted much more than soil ingestion. There were strong positive correlations between metal concentrations in the soil samples, particularly between V and Mn ($r=0.97$), V and Co ($r=0.95$), Pb and Cu ($r=0.75$), or Pb and Zn ($r=0.84$). These correlations suggested that the metals, to a certain extent, shared common pollution source.

Key words: soil, anthropogenic pollution, pollution source

1. はじめに

土壤汚染は工場跡地などを中心として日本各地で報告されているが、特に平成15年の土壤汚染対策法施行以来、ますます土壤汚染に対する関心・懸念が高くなっている。重金属による土壤汚染は、水質や大気汚染と異なり、一度汚染が起これば除去しない限り汚染がその場にとどまりやすいという特徴がある。

土壤汚染対策法で測定が義務付けられることとなった

事業所敷地・跡地あるいは農用地土壤汚染防止法により監視される農用地などに比べると、一般環境土壤の汚染が見出される機会はあまりない。しかしながら、土壤汚染対策法のなかで土壤汚染物質のヒトへの曝露経路として想定されている土壤の非意図的な直接摂取は、一般環境土壤でこそ起こりうるものである。したがって一般環境土壤、とくにヒトの土壤への接触が多く行われる場所の汚染の有無に注意を払う必要があると考えられる。

われわれはこれまでに小児の鉛曝露レベルの見積もり

を行うことを目的として東京および周辺の公園土壌の鉛分析を行って、あきらかに人為的な汚染と考えられる高濃度の鉛が検出される公園があること^{1,2)}、公園土壌中鉛の汚染源として遊具に塗布された防錆剤やかつて日本国内で使用されていたガソリン由来の粉塵があること²⁾、平均的な鉛濃度の土壌でも小児の鉛摂取量に大きく寄与しうること³⁾、などを報告してきた。本報告では鉛以外の重金属類について、公園土壌中の濃度を報告するとともに、それら重金属間の濃度の相関関係を調べて重金属の汚染について考察した。

2. 方法

東京都 A 区内の児童公園31ヵ所を対象として、2003～2004年に表層土壌をサンプリングした。対象公園の敷地を10m×10mの区画に区分し、各区画の中央および中央から東西南北方向2.5m 地点の表層から0.5cm 程度の土壌をステンレス製スコップで採取し、5 地点の土壌試料

をそれぞれ別個にポリエチレン製袋にいれた。対象とした31公園から合計で95区画分のサンプルを採取した。

サンプリングした土壌は実験室に持ち帰った後、風乾し、小石・小枝などの異物を取り除いてから150 μm のステンレス製ふるいを通過した部分を重金属分析用試料とした。同一区画の5 点からサンプリングし、風乾、ふるいにかけた表層土壌を等量ずつ混合してその区画の代表サンプルとした。

この土壌サンプル約300mg をテフロンビーカーに精秤し、 HNO_3 、 HClO_4 、 HF を用いた混酸分解を行った。分解終了後の残渣を0.3mol/l HNO_3 100g に溶解した。以上の酸はすべて関東化学製超高純度のものを用いた。その一部をさらに精製水で10倍希釈して ICP 質量分析法 (ICPMS, HP4500, 横河アナリティカルシステムズ) によって V, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb 濃度を Table 1 の条件で測定した。これらの元素は環境汚染の原因となる重金属として代表的なものであり、ICPMS で精確に定量できる元素として選定した。酸分解に供した

Table 1 Operational parameters of ICP mass spectrometer

Instrument	HP-4500 (Yokogawa Analytical Systems)	
RF power	1.2 kW	
Reflected power	<0.5 W	
Ar gas Flow rate	Plasma	15 ℓ/min
	Nebulizer	1.15 ℓ/min
Nebulizer	Concentric	
Spray chamber	Scott type	
Interface	Cu sampling cone & skimmer cone	
Data acquisition	Spectrum, 3 points/mass	
Dwell time	1 msec/point	
Number of scans	100	
Integration	0.3 sec/mass or 0.1 sec/point	
Number of measurements	3/sample	
Monitored m/z	V (51), Cr (52), Mn(55), Co(59), Cu(65),	
	Zn(66), Cd(111), Ba(138), Pb(208)	

150 μm 以下の公園土壌サンプルの一部は105℃で2時間加熱して水分含有量を求め、各元素濃度を乾燥重量あたりに換算した。公園土壌サンプルとともに National Institute of Standard and Technology (NIST) の土壌認証標準物質 (CRM) SRM2709 San Joaquin Soil を同様に分解、希釈、ICPMS 測定して土壌分析の精確さをチェックした。その結果を Table 2 に示す。分析値は認証値とよく一致しており、またばらつきも小さく、本研究で用いた分析の精確さが確認された。なお As, Cr などの定

量も試みたが、前者は塩素に起因する分光干渉により、後者は酸分解では回収率が十分でない、という理由により精確な定量は困難と判断し、測定対象元素から除外した。

乾燥重量あたりの土壌中元素濃度は分布の歪度・尖度を参考に、必要に応じて対数変換して統計解析に使用した。記述統計量の計算、因子分析 (含バリマックス回転) は PC 用 SPSS ver 12.0 J を用いて行った。

3. 結果と考察

Table 2 Analytical result of selected metal concentrations in NIST SRM 2709 San Joaquin Soil (unit: mg/kg)

	Measured (n = 6)	Certified
V	109 ± 4	112 ± 5
Mn	518 ± 18	538 ± 17
Co	12.9 ± 0.4	13.4 ± 0.7
Cu	33.0 ± 1.3	34.6 ± 0.7
Zn	106 ± 4	106 ± 3
Cd	0.37 ± 0.05	0.38 ± 0.01
Ba	938 ± 10	968 ± 40
Pb	18.2 ± 0.4	18.9 ± 0.5

Table 3 に31公園の表層土壌中 V, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba 濃度の平均値, 中央値, 最小・最大値を乾燥重量あたりで示した。重金属濃度は10m×10m 区画毎に求めたので, 1つの公園が複数の区画を含む場合には, それら区画の重金属濃度の算術平均値をもってその公園の表層土壌中濃度とした。なおこの表には別途報告した Pb 濃度²⁾も再掲してある。さらにこの表には浅見が報告した日本の非汚染土壌中元素濃度⁴⁾を併記した。Ba 以外のすべての元素で A 区内公園土壌中濃度の平均値あるいは中央値は, 浅見が示した非汚染レベルを超過していた。環境省の土壌含有量参考値は Table 3 に挙げた重金属のうち Cd (1.48mg/kg) と Pb (148mg/kg) に対して与えられている³⁾が, 今回測定した全95区画のうち, この値を超過した区画はそれぞれ 9, 10区画あった。環境省の土壌含有量参考値は国内10都市でサンプリングした193試料の土壌中重金属濃度の平均値にその標準偏差の3倍を足した値であり, その際サンプリングした土壌は必ずしも汚染のないものを選んだわけではないので, この参考値は汚染の有無の判定基準としてはかなり高めの見積もりであると考えられる。それにもかかわらず都内 A 区で

Table 3 Heavy metal concentrations in playground soil of Tokyo (mg/kg dry wt)*

	V	Mn	Co	Cu	Zn	Cd	Ba	Pb**
Mean	160	832	19.6	104	279	0.64	298	55.5
Median	148	809	19.2	77.0	209	0.61	286	40.5
Min	43.0	257	6.35	19.6	95.1	0.23	109	15.2
Max	277	1258	31.8	793	1693	1.90	565	237
Reference***	90	432	8	19	59.9	0.295	500	17.2

* Number of playgrounds was 31.

** Recapitulated from ref 2.

*** Reference concentration in uncontaminated soil of Japan ⁴⁾

採取した95区画全体の10%の区画でこの参考値を超過したということは、かなり Cd、Pb 汚染が進んだ土壤もあるということを示している。以上の結果より、都内 A 区の公園土壤は多くの元素について人為的な汚染があるものと考えられた。

平成15年に施行された土壤汚染対策法においては、汚染土壤を非意図的に摂食する有害重金属等への曝露ルート想定している。デフォルト土壤摂食量として小児は200mg/日、成人は100mg/日が設定されている。この値を用いて、小児の土壤からの重金属摂取量と食物からの摂取量を比較したのが Fig. 1 である。この図では土壤からの摂取量 (Table 3 の平均濃度 × 200mg) を 1 とした場合の食物からの摂取量の相対値を示してある。食物からの摂取量は、陰膳法による首都圏日本人小児の元素摂取量に関する文献値⁶⁾を用いた。V、Pb は値が 1 よりも小さく、土壤からの摂取量が食物からの摂取量を超過することを示している。V は土壤からの推定摂取量が 30 $\mu\text{g}/\text{日}$ であるのに対し、食物からは 5.4 $\mu\text{g}/\text{日}$ ⁶⁾と、もっとも土壤の相対寄与が大きい重金属であった。V のヒトにおける有害性は職業的な経気道曝露による目鼻の刺激や上気道症状などが報告されているが、一般公衆の経口曝露による有害性はこれまでに報告されていない⁷⁾。米国環境保護庁の設定した許容摂取量 (Reference Dose, RfD) は V_2O_5 として 0.009mg/kg/日であり (毒性エンドポイント: 頭髮のシスチン含量の低下)、小児の体重 20kg を想定すると、一日 V 摂取量として 100 $\mu\text{g}/\text{日}$ が RfD に相当すると算出される。したがって今回の見積もりでは土壤からの寄与が相対的に大きいというものの、総摂取量としては RfD の 35% にしか達しないということになる。一方で Pb は明白な有害重金属であり、今回の摂取量見積もり (土壤 8.1 $\mu\text{g}/\text{日}$ 、食物 4.3 $\mu\text{g}/\text{日}$) は FAO/WHO の暫定許容週間摂取量 (PTWI, 25 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{週}$ = 71 $\mu\text{g}/\text{日}$) より

Fig. 1 Comparison of dietary and via-soil exposure to the selected heavy metals (dietary intake = 1)

もだいたい低水準である³⁾が、摂取量はなるべく低く抑えるほうが望ましい。総摂取量にしめる土壤からの寄与が大きいならば、土壤中 Pb 濃度を低減化することが摂取量を低く抑えるために効果的であると考えられる^{1,3)}。

Co は土壤、食物からの摂取量がそれぞれ 3.8 $\mu\text{g}/\text{日}$ と等しかった。Co は必須微量元素の一つとして知られている。

一方、Mn、Cu、Zn、Cd、Ba は食物からの摂取量が土壤からのそれを大きく上回った (10~100倍)。すなわち、採取した土壤には、非汚染土壤との比較からこれらの重金属類汚染があることは認められるものの、この土壤の汚染レベルであれば、土壤の直接摂取があるとしても小児の総体としての経口摂取量に影響をおよぼすほどではない、ということの意味している。なお Mn、Cu、Zn はヒトにとっての必須微量元素であり、厚生労働省により栄養所要量が決められている。

これら公園表層土壤中の重金属の汚染源に関する情報を得る目的で、95区画の重金属濃度間の相関関係を調べた。互いに相関のある重金属は、汚染源が共通である可能性があるからである。相関分析にあたっては、重金属濃度の分布を検討したうえで対数正規分布に近似した重金属濃度 (Cu、Zn、Pb) は対数変換して解析に用いることとした。相関分析の結果、多くの重金属のペア間に有意な正の相関が見出された。Table 4 はこの相関係数をもとに、因子分析を行った結果を示したものである。因子分析は、多変量データ間の相関関係をベースとして、それらの変数の潜在的な共通因子を探索する統計手法であり⁸⁾、環境水、底質などの多成分分析データから汚染

Table 4 The result of factor analysis

	Factor 1	Factor 2
V	0.927	0.282
Mn	0.977	0.179
Co	0.898	0.373
Cu	0.407	0.767
Zn	0.388	0.909
Cd	0.056	0.800
Ba	0.419	0.427
Pb	0.323	0.820
% variance	40.2	39.5

源を解析したり、環境質を決定する潜在的な要因を特定したりすることを目的として、環境科学分野に数多くの適用例がある（たとえば参考文献9-11）。

固有値が1を超える二つの因子が抽出され、この二つで全体の80%を説明するものであった。第一因子はV, Mn, Coの因子負荷量がほぼ0.9以上と特異的に大きかった。第二因子はCu, Zn, Cd, Pbの因子負荷量が0.8以上と大きかった。これら二つのグループは内部で互いの相関関係が大きく、それぞれが共通の汚染起源を持つ可能性がある。

Fig. 2, 3はそれぞれA区内公園土壌中のVとMn, VとCo濃度の散布図である。それぞれ相関係数が0.96, 0.97と、きわめて高い正の相関を示した。一般的には人為的なVの環境汚染源として石油（特に重油）・石炭燃焼と金属産業がある⁷⁾。浅見は日本国内13都市および周辺地域から道路脇粉塵を収集し、その各種重金属含有量を報告している。そのなかでV, MnおよびCr濃度が他の都市と比べて際だって高い都市として室蘭、大阪（Vは除く）があることを指摘している。この両都市において鉄鋼業が盛んであり、それらの金属が各種鉄鋼製品に添加される一般的なものであることから、こうした産業から排出される粉塵が道路脇粉塵中濃度を高くすることに関連していると推察している⁸⁾。浅見の報告では道路脇粉塵のCo濃度は室蘭、大阪で特に高い傾向が見られないが、Coもある種の鉄鋼製品の添加金属のひとつである。仮にこうした鉄鋼関係の事業所から大気中に排出される粉塵に含まれるこれら3種の重金属濃度が高いとすれば、そうした粉塵が沈着する土壌にFig. 2, 3のような相関関係が見いだされる可能性がある。なお、今回サンプリング対象としたA区内には鉄鋼製品を生産する事業所がある。

PRTRデータによると、東京都内およびA区隣接県内

全業種事業所からの V_2O_5 の大気への排出は2003, 2004年度とも0 kgとなっている（2001, 2002年度はデータ無し）。Coは2001～2004年度まで、東京都、隣接県とも大気への排出はすべて0 kgであった。2004年度のMnおよびその化合物の大気への排出は、日本全体で36,175 kgに対し、東京都は6 kg (0.02%)、隣接県は1,197 kg (3.3%)と、ここ数年に限れば必ずしも多いわけではない。実際、A区内公園の土壌中V, Mn, Co濃度は非汚染土壌レベルに比べるとやや高い、というだけであって（Table 3）、浅見が報告した室蘭市や大阪市の道路脇粉塵中濃度（室蘭市478 mg V/kg, 4,280 mg Mn/kg, 大阪市1,152 mg Mn/kg, いずれも平均値⁹⁾）ほど高いわけではない。仮にA区内の鉄鋼関係事業所からV, Mn, Coを多く含む粉塵の排出があったとしても、量的にはそれほど多いものではなかったと推定される。さらに排出時期も最近ではなく、過去のある時期であるかもしれない。

Fig. 4, 5はPb-Zn, Pb-Cu濃度の散布図である。両者の相関係数はそれぞれ $r = 0.84, 0.75$ と高度に有意な正の相関であった。Takaokaらは、本研究で報告したのと同じ公園土壌サンプルを対象にPb濃度および同位体比を詳細に解析し、これら公園の土壌中Pbの起源として金属製造器具に塗布された防錆剤と1980年代以前に使用されていた有鉛ガソリン起源の粉塵があることを示した²⁾。したがってPbと土壌中濃度が高い正の相関をもつZnやCuの少なくとも一部は防錆剤や自動車からの排出粒子を起源とすると考えることができる。Davisら（2001）は自動車のタイヤくずからZnが、ブレーキパッドからCuが、それぞれ高濃度に溶出してくることを示し、これらが道路表流水中重金属の起源として重要であることを示唆している¹⁰⁾。

Fig. 2 Correlation between V and Mn concentrations in surface soil of public playground in a ward in Tokyo. $R=0.97$, $p < 0.001$

Fig. 3 Correlation between V and Co concentrations in surface soil of public playground in a ward in Tokyo. $R=0.95$, $p < 0.001$

Fig. 4 Correlation between Pb and Zn concentrations in surface soil of public playground in a ward in Tokyo. $R=0.84$, $p<0.001$

Fig. 5 Correlation between Pb and Cu concentrations in surface soil of public playground in a ward in Tokyo. $R=0.75$, $p<0.001$

4. おわりに

重金属による土壤汚染は、土壤の入れ替えなどによって積極的に除去しない限りそこにとどまる傾向があり、土壤の非意図的 direct 摂取を介して現在のヒトへの曝露源となり続ける可能性がある。こうした土壤汚染の特質を考慮に入れるならば、公園等一般公衆が接触する可能性の高い土壤の汚染の有無について今後より関心が払われるべきであろう。とくに近くに固定排出源や交通量の多い道路がある場合などは、仮に現状で大気や水質などに汚染が認められることがなくても、土壤の汚染スクリーニングを行い、汚染が判明した場合には適切な対策を行うことが重要である。

文 献

- 1) Aung, N.N., Yoshinaga, J. and Tanaka, A.: Lead in playground soil: Exposure estimation of children via ingestion and contamination source. *環境化学*, **14**, 545-553 (2004)
- 2) Takaoka, M., Yoshinaga, J. and Tanaka, A.: Influence of paint chips on lead concentration in the soil of public playground in Tokyo. *J. Environ. Monitor.* **8**, 393-398 (2006)
- 3) Aung, N.N., Yoshinaga, J. and Takahashi, J.: Exposure assessment of lead among Japanese children. *Environ. Health. Prevent. Med.* **9**, 257-261 (2004)
- 4) 浅見輝男:「日本土壌の有害金属汚染」, アグネ技術センター, 東京 (2001)
- 5) (社) 土壌環境センター:「平成11年度環境庁委託業務結果報告書 含有量参考値再評価業務」(2000)
- 6) Aung, N.N., Yoshinaga, J. and Takahashi, J.: Dietary intake of toxic and essential trace elements by the children and parents living in Tokyo Metropolitan Area, Japan. *Food Addit. Contam.* **23**, 883-894 (2006)
- 7) IPCS, Environmental Health Criteria 81 Vanadium, WHO, Geneva (1988)
- 8) Basilevski, A.: Statistical factor analysis and related methods---theory and application, Wiley, New York (1994)
- 9) Aulinger, A., Prange, A., Niedergesäß, R., Schmolke, S. and Einax, J.W.: Characterization of elemental pollution and its variations in sediments and suspended particulate matter from the River Elbe via multi-element analysis combined with chemometric data evaluation, *J. Environ. Monitor.*, **4**, 942-949 (2002)
- 10) Kowalkowski, T., Zbytniewski, R., Szpejna, J. and Buszewski, B.: Application of chemometrics in river water classification, *Water Res.*, **40**, 744-752 (2006)
- 11) Kannel, P.R., Lee, S., Kanel, S.R. and Khan, S.P.: Chemometric application in classification and assessment of monitoring locations of an urban river system, *Anal. Chim. Acta*, **582**, 390-399 (2007)
- 12) Davis, A.P., Shokouhian, M. and Ni, S.: Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources, *Chemosphere* **44**, 997-1009 (2001)