

## 調 査 資 料

### 農 用 地 土 壌 の 重 金 属 含 有 量 調 査

#### 第 2 報 0.1N, HCl 浸出法による分析値と圃場 内濃度分布について

三 浦 竹 治 郎

前報で水田土壌の重金属類含有量の全県的分布概要を示した。その中で、分析値が0.1N, HCl浸出法によるため、一部実態を把握しかねる旨を記した。この事は本県の様にごく狭い地域に複数の鉱山がある場合には蓄積経路の推定を困難にする。本報では手許にある本県の水田土壌の重金属類含有量調査の中から数箇所の調査例を選び、0.1N, HCl 浸出法による溶出率と採取試料数に関連する圃場内の濃度分布について検討する。

#### Ⅰ 0.1N HCl浸出法による溶出率について

土壤汚染防止法に基づく農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る特定有害物質のカドミウム、銅の量の検定の場合、0.1N, HCl 浸出法で分析定量する。その時亜鉛、鉛についても定量し、地域の実態を解明する資料とした。0.1N, HCl 浸出法による溶出率についてすでに多くの報告があるが、県内の数多くの地域で調査すると溶出率の変動巾が大きい。

以下に県内4箇所の例を示す。

##### Ⅰ－1 平鹿地域の1枚の水田

県内最大の土壌汚染地域である平鹿地域の増田町北原、十文字町三重字上鍋倉で、1枚の圃場の長辺に5列、短辺に4列等間隙に画線した時の交点20点で表土を採土し、0.1N, HCl浸出法と過塩素酸、王水分解抽出法で定量し、溶出量/全量×100を計算し表－1に示した。

表－1 平鹿地域の水田における溶出率

| 場 所         | 金 属 名 | 最 高  | 最 低  | 平 均  | 標準偏差 | 変動係数 |
|-------------|-------|------|------|------|------|------|
| 増 田 町 北 原   | 銅     | 40.0 | 24.4 | 31.1 | 3.66 | 11.8 |
|             | 鉛     | 22.3 | 14.3 | 17.0 | 1.78 | 10.5 |
|             | 亜 鉛   | 21.5 | 13.3 | 16.6 | 1.92 | 11.5 |
|             | カドミウム | 95.9 | 68.7 | 85.8 | 6.62 | 7.7  |
| 十 文 字 町 三 重 | 銅     | 43.0 | 28.0 | 37.6 | 3.90 | 10.4 |
|             | 鉛     | 18.6 | 9.3  | 14.8 | 2.51 | 16.9 |
|             | 亜 鉛   | 23.6 | 18.6 | 21.1 | 1.32 | 6.3  |
|             | カドミウム | 98.9 | 84.7 | 92.2 | 4.13 | 4.5  |

この調査結果では、カドミウムを除いては溶出率は低いが、溶出率の変動係数は小さく、特にカドミウムの溶出率は安定している。

## I-2 県北部の普通水田

県北部の水田で、米代川および上流に 休廃上鉱山 を持つ 河川からかんがいしていない 20 地域 102 枚の水田中央部の表層土壌を採土し、0.1 N, HCl 浸出法および過塩素酸フッ化水素酸、硝酸分解抽出法で分析定量し、その溶出率を表に示した。

表一 2 県北部普通水田における溶出率

| 金 属 名 | 最 高   | 最 低  | 平 均  | 標準偏差 | 変動係数 |
|-------|-------|------|------|------|------|
| 銅     | 51.5  | 7.8  | 22.8 | 10.7 | 46.9 |
| 鉛     | 62.5  | 1.1  | 16.7 | 12.9 | 77.2 |
| 亜鉛    | 32.6  | 2.1  | 9.2  | 5.4  | 58.5 |
| カドミウム | 100.0 | 34.7 | 77.3 | 15.6 | 19.5 |

人為的汚染のない普通水田で、重金属類含有量は少い試料であるが、広い地域にわたる調査では溶出率の変動は非常に大きい。特に、銅、鉛、亜鉛で 0.1 N, HCl でほとんど溶出しない試料がある。

## I-3 鹿角市瀬田石の水田

重金属含有量の多い鹿角市瀬田石の 53ha の水田から 50 点の表層土壌を採取し分析した。

分析法は 0.1 N, HCl 浸出法および過塩素酸、フッ化水素酸、硝酸分解抽出法である。溶出率を表一 3 に示した。なおこの分析値は県が秋大、椎川教授に委託して実施した調査成績の一部である。

表一 3 瀬田石の水田における溶出率

| 金 属 名 | 最 高   | 最 低  | 平 均  | 標準偏差 | 変動係数 |
|-------|-------|------|------|------|------|
| 銅     | 22.4  | 6.2  | 14.5 | 4.0  | 27.9 |
| 鉛     | 19.6  | 7.0  | 11.9 | 2.9  | 24.7 |
| 亜鉛    | 28.8  | 4.2  | 10.7 | 5.9  | 55.5 |
| カドミウム | 115.7 | 27.4 | 52.6 | 16.0 | 30.4 |

本地域は小坂鉱山、尾去沢鉱山の近くにあり、米代川、小坂川の合流点に位置し、過去に洪水常習地として、両川から多くの重金属類を蓄積した地域であり、平均含有量は 銅 136 ppm、鉛 152 ppm、亜鉛 245 ppm、カドミウム 3.0 ppm (全量分析) と高濃度である。この調査結果では、例 I-1 に比較して土壌中含有量が多い割には溶出率が低く、変動係数も高い。

## I-4 藤琴川流域<sup>水</sup>水田

昭和 49 年に米代川流域カドミウム等蓄積性汚染環境調査を実施した時、藤琴川流域水田 37 点の試料について、0.1 N, HCl 浸出法と過塩素酸硝酸分解抽出法の両分析を実施した。溶出率を表一

4に示す。なお分析は秋田県分析化学センターに委託して行なった。

表一4 藤琴川流域水田における溶出率

| 金 属 名 | 最 高  | 最 低  | 平 均  | 標準偏差 | 変動係数 |
|-------|------|------|------|------|------|
| 銅     | 39.0 | 3.6  | 25.7 | 9.5  | 36.9 |
| 亜鉛    | 32.6 | 4.2  | 17.3 | 6.7  | 38.9 |
| カドミウム | 77.5 | 17.1 | 52.8 | 14.0 | 26.5 |

本川の最上流部に本県の代表的鉱山である太良鉱山が過去に操業しており、本川は長さ約28km、標高差約600mの本県の代表的急流のうえ、流域は県内有数の多雨多雪地帯であり、夏季集中豪雨による水害多発地であるので、過去に鉱山災害を含む多くの災害を起している。流域農地の巾がせまいので、農地は崩壊消失と復旧のくり返しである。そのためこの流域は水田土壌の重金属類含有量が多く、また、含有量の変動の大きい地域である。溶出率はこのような農地状態を反映して変動が大きい。

以上4例の分析値について溶出率を示した。溶出率が土壌の性質、土壌中の鉱物成分の存在形態などによって左右される事は既知のことである。ここに示した4例では、溶出率の平均値が既往の報告と大きく異なるということはない。しかし溶出率の変動巾は決して小さいものではない。例Ⅰ-1のように土壌の均一な小面積で、かんがい水による重金属類蓄積がある場合には溶出率の変動巾は非常に小さい。これに反し、例Ⅰ-2のように重金属類の蓄積形態が単純で、自然賦存量に近い水田であっても、広範囲にわたる場合は土壌の性質が地域によってかなり違うので溶出率は大きく変動する。特に銅、鉛、亜鉛では0.1N, HCl 浸出法でほとんど溶出しない試料があり、それが特定の地域に集中する例を幾度か経験している。このような地域は人為的蓄積の有無にかかわらないので、土壌の性質に由来するものと考へられる。Ⅰ-3、Ⅰ-4の例では鉱山の影響を直接受けているので、土壌中の鉱物成分の存在形態が複雑な事はもちろんであるが、土壌そのものが洪水災害とその復旧のために複雑になっているので溶出率の変動巾が大きくなっている。本県の土壌汚染地域にはこのような水害常習地が多くあるので調査実施上留意する必要がある。

## Ⅱ 濃度分布について

土壌汚染防止法では、対策地域指定の為の調査を行う場合、2.5haに1点の水田を定め、カドミウム調査では中央部から、銅、ひ素調査では水口、中央、水尻の3点で分析試料を採取する事になっている。したがって土壌汚染関係の調査は大体2.5haに1点の密度によって行なわれた。この試料がどの程度代表性を持つかは、地域指定の作業や重金属類蓄積状況を考察する上で重要な意味を持つ。この事についてもすでに多くの調査報告があるが、筆者の手許の調査結果から4例を挙げ、本県の実態の一部を示すこととする。

## Ⅱ－１ 平鹿地域の３枚の水田

前掲の例Ⅰ－１に示した十文字町北原、増田町三重上鍋倉の水田の分析結果および増田町福島の水田で長短辺共４列の16区画の中から２試料ずつ計32箇の表層土土壌を採取し、0.1 N, HCl浸出法で定量した結果を表－５に示した。

表－５ 平鹿地域の水田土壌の重金属類含有量

| 場 所         | 金 属 名 | 抽 出 法 | 最 高   | 最 低   | 平 均   | 標準偏差 | 変動係数 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 十 文 字 町 三 重 | 銅     | 全 量   | 139.0 | 98.0  | 118.2 | 12.1 | 10.2 |
|             |       | 溶 出   | 57.0  | 30.0  | 44.6  | 7.8  | 17.5 |
|             | 鉛     | 全 量   | 33.6  | 24.0  | 30.0  | 2.6  | 8.8  |
|             |       | 溶 出   | 5.7   | 2.7   | 4.4   | 0.7  | 15.6 |
|             | 亜 鉛   | 全 量   | 542.0 | 479.0 | 510.8 | 21.7 | 4.2  |
|             |       | 溶 出   | 123.0 | 92.0  | 107.6 | 7.2  | 6.7  |
|             | カドミウム | 全 量   | 8.73  | 7.62  | 8.03  | 0.36 | 4.5  |
|             |       | 溶 出   | 8.26  | 7.02  | 7.40  | 0.31 | 4.2  |
| 増 田 町 北 原   | 銅     | 全 量   | 65.0  | 40.0  | 50.5  | 7.5  | 14.9 |
|             |       | 溶 出   | 26.0  | 11.0  | 15.9  | 4.1  | 25.8 |
|             | 鉛     | 全 量   | 31.5  | 25.6  | 28.1  | 1.9  | 6.9  |
|             |       | 溶 出   | 6.4   | 4.1   | 4.8   | 0.6  | 13.1 |
|             | 亜 鉛   | 全 量   | 493.0 | 331.0 | 383.5 | 44.2 | 11.5 |
|             |       | 溶 出   | 83.0  | 47.0  | 63.6  | 9.4  | 14.8 |
|             | カドミウム | 全 量   | 4.60  | 3.13  | 3.99  | 0.43 | 10.7 |
|             |       | 溶 出   | 4.36  | 2.76  | 3.42  | 0.47 | 13.6 |
| 増 田 町 福 島   | 銅     | 溶 出   | 12.0  | 0.4   | 5.1   | 3.0  | 58.5 |
|             | 鉛     | 溶 出   | 5.7   | 1.2   | 3.0   | 1.2  | 41.7 |
|             | 亜 鉛   | 溶 出   | 56.5  | 8.8   | 29.4  | 9.8  | 33.4 |
|             | カドミウム | 溶 出   | 3.06  | 0.68  | 1.79  | 0.57 | 31.8 |

調査水田は十文字町の水田は未整理田で、増田町の水田は10アール区画の整理田であるが、共に古い水田である。水田の土壌中重金属含有量の水準にはかなりの差があるが、前二者の水田では濃度差が少なく、福島の水田の場合は濃度差が大きく、一枚の水田内の濃度分布が複雑な事を示している。この３枚の水田は共に古い水田で圃場内での大きな土壌の移動はなく、共に鉱山からはるか下流でのかんがい水による重金属蓄積であり、非常に相似た条件下にあるが、濃度分布ははっきり異なる様相を示している。

また、増田町福島の圃場の分析値について、各金属間の相関係数を計算した果結は表－６のように、銅・鉛間、亜鉛・カドミウム間に相関があるのみで、各金属の分布にも整合性のないこと

を示唆している。

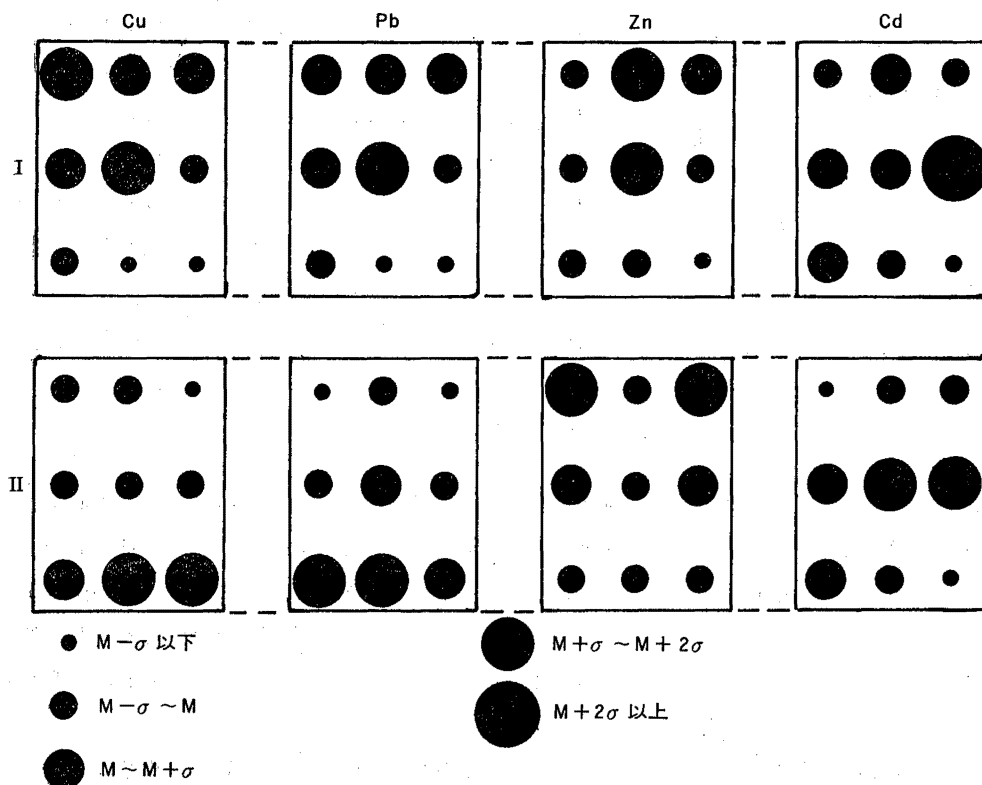
表一六 相 関 係 数

|         |      |
|---------|------|
| Cd — Pb | 0.85 |
| Cu — Zn | 0.42 |
| Cu — Cd | 0.43 |
| Pb — Zn | 0.40 |
| Pb — Cd | 0.36 |
| Zn — Cd | 0.90 |

## Ⅱ—2 湯沢市新城の高濃度水田

廃止鉱山の沈澱地直下の水田で、調査の2年前に30アール区画に整理した2枚の水田の長短辺  $3 \times 3$  の9の地点で表層土壌を採取し、過塩素酸、硫硝酸分解抽出法で定量した測定値を表一7に示し、分布図を図一1に示す。この調査は農試に委託して行なった。

この水田の場合は濃度の高い水田を区画整理で表土を大きく攪拌しているの、濃度の分散が大きく、かつ各金属間の整合性も非常に悪い。なおこの地域の60点の鉛の分析値は最高 4,144 ppm、最低23ppm、平均1,232ppmでCV(%)は94.7%と地域全体でも濃度差の非常に大きい所である。



図一1 各金属の分布図

表一7 湯沢市新城の水田土壌の重金属類含有量

| 金 属 名 | 最 高     | 最 低     | 平 均     | 標準偏差    | 変動係数 |
|-------|---------|---------|---------|---------|------|
| 銅     | 248.8   | 40.5    | 154.3   | 79.2    | 51.3 |
|       | 186.6   | 27.4    | 94.9    | 64.6    | 68.1 |
| 鉛     | 4,568.8 | 583.6   | 2,221.5 | 1,214.7 | 54.7 |
|       | 2,285.7 | 1,017.1 | 1,679.7 | 458.4   | 27.3 |
| 亜鉛    | 1,032.7 | 432.4   | 756.8   | 168.3   | 22.2 |
|       | 1,566.4 | 973.6   | 1,220.5 | 253.6   | 20.8 |
| カドミウム | 13.72   | 6.39    | 8.94    | 2.09    | 23.4 |
|       | 11.92   | 8.69    | 10.18   | 1.01    | 9.9  |

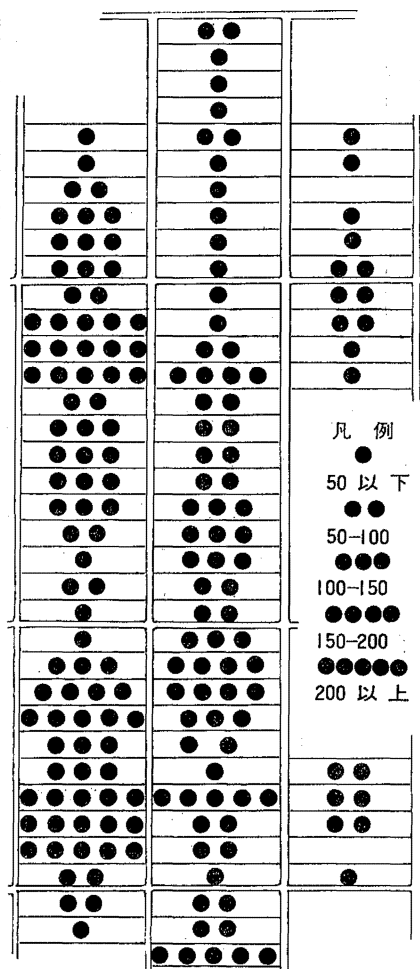
### Ⅱ-3 稲川町での一筆調査

昭和49年に対策地域指定を行なった稲川町東福寺の水田で、土地改良工事 着工前の現況圃場（1筆平均面積2.5アール）で 施工計画圃場（1筆面積30アール）の水口、中央、水尻に相当する地点の表層土壌を採土し、0.1N, HCl 浸出法により銅を定量した。80筆240点の測定値は表一8のようであり、中央値について図一2に濃度分布模式図を示した。この調査は農試で行なった。

この濃度分布から1畝山1かんがい堰の小地域でも、濃度分布は非常に複雑であり、粗い標本密度では実態の把握は困難であることが理解できる。

表一8 東福寺の水田土壌の銅含有量

| 範囲 | 試料数 | 最 高   | 最 低 | 平 均  | 標準偏差 | 変動係数 |
|----|-----|-------|-----|------|------|------|
| 全体 | 240 | 374.9 | 5.6 | 94.4 | 71.8 | 76.1 |
| 中央 | 80  | 374.9 | 6.6 | 99.8 | 81.9 | 82.1 |



図一2 銅の分布図

## Ⅱ-4 平鹿町での一筆調査

土壤汚染防止対策地域に指定された平鹿町下醍醐の一調査区画(2.15ha)について土壤中の重金属含有量の一筆調査を行なった。調査点数は区画内の99枚(一筆平均2.2アール)の水田のうち特に狭いもの9枚を除いた90枚の中央部から採土した90点である。分析法は0.1N, HCl 浸出法である。調査結果を図-3に濃度別度数分布図で示した。この調査区画は平垣地で、単純なかんがい水汚染型の重金属含有量中程度の古い未整理の水田である。小面積にもかかわらず、含有量の分布の巾はかなり大きい。度数分布は金属により異なり、銅ではかなり集中度が高い。同年度の細密調査結果を▼印で示したが、必ずしも区画を代表しない事を示している。

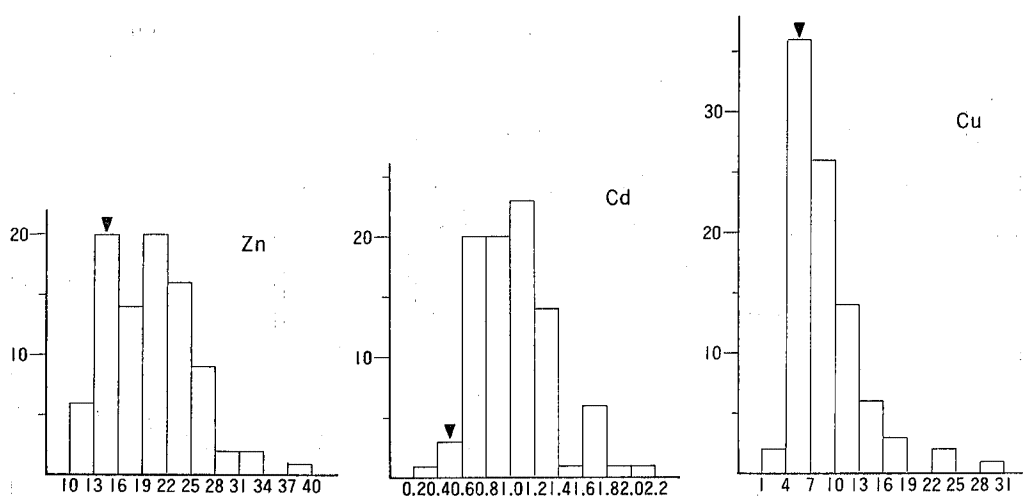


図-3 各金属の濃度別度数分布図

以上4例の結果を示したが、調査対象地の大小にかかわらず、水田土壤中の重金属含有量の分布は非常に複雑である。例Ⅱ-1の2枚の水田の場合などはむしろ特例と考える方が適切である。鉱山の影響を強く受けている土壤汚染地域では、鉱山の稼行期間をはるかに超える長年月にわたって重金属類が蓄積している。また蓄積形態は単純なかんがい水によるものは極く稀であり、すでに筆者等が指摘した図-4に示すような数多くの集積経路が考えられ、かつこれらの複合型がある。

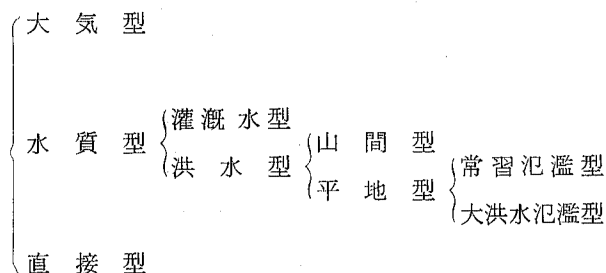


図-4 重金属類の蓄積型態

本県のように鉱山が密集している地域では、同一水系に複数の鉱山が、同年代に、または年代を異にして稼行した例が多く、同一水田でも長い年月の間には、その時々で蓄積型が変わることが考えられる。このような状態のもとでは、水田土壌中の重金属類の濃度分布が複雑で、各重金属間に相関性が少なく、分布図が異なるのは当然と考える。土壌汚染防止法でも、この点を考慮して、銅、ひ素では、水口、中央、水尻の3点を採取して1枚の水田の代表値を計算することとしている。また近年大規模に行なわれている圃場整備事業は表層土壌の移動が大きいので、圃場内の重金属類濃度分布を更に複雑なものにした。

### Ⅲ ま と め

筆者は県公害課在職中に、県が実施した土壌汚染関係調査の大半を担当し、土壌汚染防止法に基づいて土壌汚染防止対策地域指定を行い、公害防止事業費事業者負担法に基づいて費用負担計画を策定した。その間に、多くの調査を通じて水田土壌中の重金属類蓄積状態の複雑さを痛感させられた。

この報告では、県内の数地域の水田土壌中の重金属含有量調査の結果を例示して、0.1N, HCl浸出法による溶出率と小面積内での含有量分布について報告した。その調査結果からは、調査試料の採取密度によっては、その調査面積を代表することが困難な場合が多く、さらに溶出率がかなり変動するので、実態の把握は困難である事が示唆された。

このような実情から、通常の細密調査を実施した地域で、さらに多くの地点の補完調査を行った事例が多い。特に対策地域指定の為に、通常の細密調査の数倍に及ぶ調査を行い、また数年間継続調査を実施した。調査実施上では、鉱山活動に由来する重金属類の蓄積はその程度が自然賦存量に比べて十分に大きいので、細密調査によって地域を概定し、境界部は補完調査を行なって調査密度を高め明確な線引きを行った。また地域指定は種々の事情から飛び石状ではなく、面的に連続することが要求されるので、内部についても、多くの補完調査を要した。

また費用負担計画策定の為に別途に多くの調査を行って、実態の掌握に努めた。

末尾ながら、多くの資料を提供していただいた秋田農試化学部の方々および秋大教育学部椎川誠教授にお礼を申し上げますとともに、計数処理を行った藤田敦子嬢に謝意を表する。

### 参 考 文 献

- |             |                             |         |                          |     |
|-------------|-----------------------------|---------|--------------------------|-----|
| 秋           | 田                           | 県       | ÷米代川流域カドミウム等蓄積性汚染環境調査報告書 | 50年 |
| 農林水産技術会議事務局 | ÷土壌の重金属汚染と農作物               | 46年、47年 |                          |     |
| 農林水産技術会議事務局 | ÷農用地土壌の特定有害物質による汚染の解析に関する研究 | 51年     |                          |     |
| 環           | 境                           | 庁       | ÷中央公害対策審議会第1回土壌部会議事録     | 47年 |
| "           |                             |         | ÷亜鉛に係る土壌汚染環境基準設定調査       | 55年 |
| "           |                             |         | ÷鉛に係る土壌汚染環境基準設定調査        | 55年 |



・渋谷 政夫 ÷ 土壌汚染の機構と解析 産業図書K K 54年

・渋谷政夫外 ÷ 重金属測定法 博友社 53年

・日本化学会 ÷ 環境の基準 丸善K K 54年