

2006年に青森・岩手県境地域の不法投棄現場周辺で採取した水 および土壌試料中の微量有害金属元素濃度に関する調査報告

村中 健*・大 嶋 倫 和**・小比類巻 孝幸***
鮎 川 恵 理****

A Monitoring Report on the Concentration of Trace and Toxic Metal Elements in Water and Soil Samples Collected in 2006 around the Unlawfully Dumped Site in the Boundary Area between Aomori and Iwate Prefecture

Takeshi MURANAKA*, Norikazu OSHIMA**, Takayuki KOHIRUIMAKI***
and Eri S. AYUKAWA****

Abstract

We are going to investigate trace and toxic metal elements in water and soil samples collected around the unlawfully dumped site in the boundary area between Aomori and Iwate prefecture. As the result, the concentration of each trace and toxic metal element is less than the environmental standard value determined for each element. The concentration of each metal element in the rinsed water from the collected soil sample also showed the value less than the environmental standard value. Then the pollution may stay inside the unlawfully dumped site.

However if we check the obtained data carefully, it is observed that the concentration of arsenic and lead in the soil sample collected near the water source used previously are high compared with those from the soil sample collected from the unlawfully dumped site. Then it is necessary to continue the monitoring to clarify the influence of the dumped waste.

Key words: dumped waste, trace and toxic metal, water sample, soil sample

1. はじめに

青森・岩手県境地域の産廃不法投棄現場からの浸出水の性状と現場周辺水系に対する影響を、微量有害金属元素に着目して平成15年度から調査を行っている。着目した微量有害金属元素は ^{33}As , ^{34}Se , ^{48}Cd , ^{80}Hg , ^{82}Pb の5元素で、定量方法として誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)を採用している。平成17年度までの結果として対象5元素とも不法投棄現場周辺の試料水については環境基準値未満であることを確認している¹⁾。

本報告では水系試料の継続調査の結果と公定法に基づいた²⁾土壌からの溶出水に関する測定結果を報告する。

2. 定量下限値と検出下限値

定量下限値の報告は平成17年度におこなっているが、その後、標準溶液を変更し、測定条件を調整して分析感度の向上を試み、定量下限値を測定した。また、検出下限値も求めた。定量下限値の定義は適切な精度と真度を伴って定量できる、試料中に存在する分析対象成分の最低量の事であり、上水試験方法を参考にして昨年と同様の方法で算出した¹⁾。検出下限値は分析対象成分の検出可能な最低の量のことであり、ブランク($n=5$)の標準偏差の3倍とした。

標準溶液はSPEX社製XSTC-469(As, Se, Cd, Pb含有)、和光純薬製水銀標準液、硝酸は和光純薬製の超微量分析用を用いた。

求めた定量下限値と検出下限値を表1に示す。定量下限値欄のカッコ内の値は昨年度の値である¹⁾。Hgを除いて定量下限値が小さくなり、分析感度は向上した。Hgは揮発性が高いという性質を持つので、標準溶液調製後すぐに測定を行った結果であり、正確性は増したと考えている。検出下限値は定量下限値と比べるとPbを除いて約1桁小さな値が得られた。Pbは試料水に混入しやすくこの定量下限値は検討の余地がある。

平成19年1月5日受理

* 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学
工学科・教授・異分野融合科学研究所併任

** 循環型社会技術システム研究センター・任期付研究支援
員

*** 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学
工学科・助教授

**** 生物環境化学工学科・助手・異分野融合科学研究所併任

表1 定量下限値と検出下限値
かっこ内は昨年度の値を示す¹⁾。

元素	定量下限値	検出下限値
As	0.08 (0.2)	0.007
Se	0.17 (0.2)	0.018
Cd	0.03 (0.2)	0.002
Hg	0.24 (0.1)	0.037
Pb	0.16 (0.6)	0.094

(単位 $\mu\text{g/L}$)

3. 水系試料の測定

3.1 採取地点

図1に昨年¹⁾の紀要に示した現場周辺環境水採取地点を再録する¹⁾。これらの地点のうち、現場からの影響が少ないと考えられる地点は⑤の新水源、⑧の杉倉川上流の杉倉橋付近であり、影響が懸念される地点としては④の旧水源である。⑧の杉倉川下流の落合橋付近と⑨の熊原川の平成橋付近は現場に対して下流に位置する。また、③の海上川上流は現場に近いが、浸出水が流れる方向とは異なる地点であり、⑥の小板沢も浸出水の流れる沢と異なる沢筋である。また、採取地点①から⑩のうち平成17年度からの変更点は①と②で、①の表流水は現場の地形が変化したため採取ができなくなった。②の現場付近のため池は採取に危険が伴うため採水を中止した。

3.2 測定結果

表2に平成18年5月、7月、9月および11月に採取した現場周辺環境水に関する測定結果を示す。定量には内標準法による検量線を用いた¹⁾。定量下限値未満の場合はN.D.と表記した。Asについては③の海上川上流、お

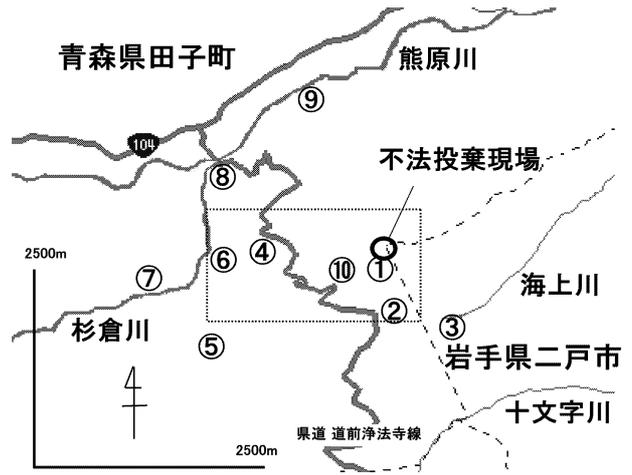


図1 不法投棄現場付近環境水採取地点¹⁾

- ① 現場内
- ② 現場内付近ため池
- ③ 海上川上流
- ④ 旧水源
- ⑤ 新水源
- ⑥ 小板沢
- ⑦ 杉倉川上流の杉倉橋付近
- ⑧ 杉倉川下流の落合橋付近
- ⑨ 熊原川の平成橋付近
- ⑩ 浸出水処理施設

よび、⑥の小板沢で採取した試料水中の濃度が $1\mu\text{g/L}$ 以下と低い値を示し、④、⑤、⑦、⑧、⑨地点で採取した試料水中の濃度は $1\mu\text{g/L}$ 以上であった。元素ごとの様相を示すと、Asについては産廃の影響が懸念される④の旧水源付近で採取した試料水と、産廃の影響がないと考えられる⑦の杉倉川上流の杉倉橋付近で採取した試料水の値がほとんど変わらないことから④の旧水源でも産廃の影響は見られないと考えられる。Seについては④の旧水源からの試料水のみ定量下限値以上の濃度を示しており、産廃の影響が推察される。しかし、Seは同体重干渉の影響が大きい元素であるため、質量数を選択し、内標準法を用いてこの影響を軽減する方法で測定

表2 不法投棄現場周辺環境水の測定結果
N.D. 測定値が定量下限値未満であることを示す。

元素	As				Se				Cd			
	環境基準 10.0				環境基準 10.0				環境基準 10.0			
採取地点	5月	7月	9月	11月	5月	7月	9月	11月	5月	7月	9月	11月
③海上川上流	0.15	0.09	0.17	0.21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
④旧水源	1.46	1.15	1.64	1.82	0.29	0.35	0.35	0.32	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑤新水源	1.74	1.45	1.99	2.25	N.D.	N.D.	0.19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑥小板沢	0.56	0.39	0.43	0.53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑦杉倉川上流杉倉橋付近	1.57	1.94	2.40	1.71	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑧杉倉川下流落合橋付近	2.03	2.19	2.45	2.21	N.D.	0.20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑨熊原川平成橋付近	1.42	1.39	1.96	1.48	N.D.	0.18	0.17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.04
元素	Hg				Pb				(単位 $\mu\text{g/L}$)			
環境基準	0.5				10.0							
採取地点	5月	7月	9月	11月	5月	7月	9月	11月				
③海上川上流	N.D.	N.D.	0.24	0.43	0.26	N.D.	0.32	N.D.				
④旧水源	N.D.	N.D.	0.45	0.43	0.55	N.D.	N.D.	0.60				
⑤新水源	N.D.	N.D.	0.44	0.38	0.54	N.D.	N.D.	0.19				
⑥小板沢	N.D.	N.D.	N.D.	0.35	0.29	N.D.	N.D.	0.42				
⑦杉倉川上流杉倉橋付近	N.D.	N.D.	N.D.	0.35	0.61	N.D.	N.D.	0.97				
⑧杉倉川下流落合橋付近	N.D.	N.D.	N.D.	0.34	0.44	0.59	N.D.	0.60				
⑨熊原川平成橋付近	N.D.	N.D.	0.34	0.36	0.69	0.47	0.19	0.69				

をおこなっているが¹⁾、慎重に結論を出したい。Cdについては⑨の熊原川平成橋付近の1回を除いてその他はすべて定量下限値未満であり産廃の影響はないと言える。Hgについては平成18年5月と7月の結果はすべて定量下限値未満であったのに対し、平成18年9月に採取した試料水では定量下限値以上の地点が増え、平成18年11月に採取した試料水については全地点で定量下限値以上となっている。しかし、すべての地点で同時に増加することは考えにくく、Hgは揮発しやすいこと、装置内に残留する時間が他の元素と比較して長いことによって、ICP-MSでの測定は技術的に難しい元素であるため、早計に結論を出すことはできない。Pbについては④の旧水源からの値が定量下限値未満が2回なのに対し、⑨の平成橋からの結果は4回とも定量下限値を超えており、したがって、産廃からの影響は少ないと考えられる。また、これらの結果から現場周辺環境水中の微量有害金属元素濃度は5元素すべてについて環境基準値未満の値を継続して示している。

表3に浸出水処理施設⑩への流入水および処理水の測定結果を示す。Asについては環境基準値10 $\mu\text{g/L}$ よりは少ないが、現場からの浸出水、すなわち、処理施設への流入水は濃度が高く、水処理によってその濃度が低下していることが示されている。Seについては流入水の濃度が処理後に減少しているとは言いがたく、このことが、旧水源でSe濃度が高いことに結びついている可能性がある。Cdについては環境基準と比較して流入水でも濃度が2桁程度小さく、さらに処理施設で濃度が減少しており、周辺に影響を与えることはないと考えられる。Hg、Pbについては流入水中の濃度は環境基準を超える場合があるが、水処理によって環境基準値未満に減少している。

まとめると浸出水中の微量有害金属元素濃度はHg、Pbで環境基準を超える場合があり、As、Se、Cdも高めであった。しかし、処理水では全ての元素で環境基準値未満であることを確認した。

表3 浸出水処理施設への流入水と処理水の測定結果
N.D. 測定値が定量下限値未満であることを示す。

元素	採取地点	採取月			
		5月	7月	9月	11月
As	⑩流入水	4.19	3.38	3.88	4.17
	⑩処理水	1.31	0.91	1.00	1.30
Se	⑩流入水	1.13	1.25	1.60	1.26
	⑩処理水	1.65	1.42	1.24	0.89
Cd	⑩流入水	N.D.	0.13	0.14	0.07
	⑩処理水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg	⑩流入水	0.50	0.85	1.11	0.71
	⑩処理水	N.D.	0.29	N.D.	0.42
Pb	⑩流入水	0.60	16.55	3.28	1.14
	⑩処理水	0.38	N.D.	1.30	N.D.

(単位 $\mu\text{g/L}$)

4. 土壌試料の測定

4.1 土壌試料からの検液作成方法

環境省告示第18号を基に検液を作成した²⁾。図2に土壌試料からの検液作成の流れを示す。乾燥後の処理工程は約1日を要する。検液作成について昨年と変更した部分は次の2点である。一つは溶媒である。昨年は超純水に塩酸を添加してpHを調製して用いた。本年は超純水をそのまま用いた。その理由は炭酸ガスが飽和溶解した超純水のpHは公定法で指示されているpH5.8~6.3の範囲であるためである。もう1点は振とうの際の容器である。昨年は500ml分液ロートをを用いたが本年はポリエチレン製の1L瓶を用いた。これは公定法通りの乾燥土壌50g、溶媒500mlを用いる場合、乾燥土壌と溶媒の混合が十分に行われるようにするためである。これらのことは著者の一人(大嶋)が土壌分析技術セミナーに参加して、妥当性を確認した³⁾。

4.2 土壌標準物質の測定結果

検液作成方法の良否を確認するために土壌標準物質に関する測定をおこなった。土壌標準物質『金属成分分析用 土壌標準物質 JSAC0401』は(社)日本分析化学会より頒布されているもので、褐色森林土および火山灰土壌に含まれるCd、Pb、As、Seなどの金属成分の含有率

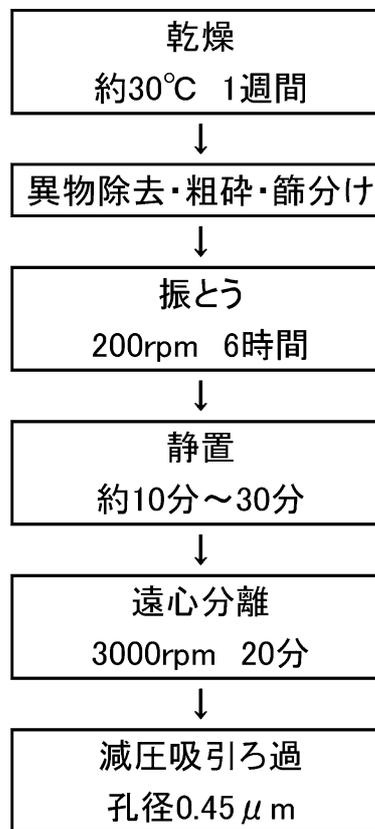


図2 土壌試料からの検液作成の流れ

を認証した標準物質で、各成分を添加して調製されたものである (Hg は含まれていない)⁴⁾。

認証値は日本分析化学会の選定した27ヶ所の分析機関による共同実験の結果である。認証値の決定は報告されたデータについて異常値を棄却し、その後通常の統計手法によって平均値、95%信頼区間および分析機関間の標準偏差を求め、95%信頼区間の値が平均値に対して約20%以下のものについては認証値、約20%を越えるものを参考値として示されている⁴⁾。

表4に使用した土壤標準物質の認証値、参考値と我々の測定結果を示す。本研究で測定対象としている物質のうちCdについては認証値、As, Se, Pbについては参考値が示されている。土壤標準物質は少量であるため試料重量5g, 超純水を50ml用いて検液を調整した。測定結果と認証値または参考値を比較してみたところ、誤差は約7%以下と良好な結果を得た。

4.3 採取土壤の測定結果

土壤の採取地点は図1に示した①の現場内、④の旧水源付近、⑨の熊原川平成橋付近の3地点である。①は汚染されている可能性が高い地点として、④は現場からの汚染の影響が考えられる地点として、⑨は現場からの汚染がないと思われる地点として選択した。測定結果を表5に示す。

全地点、全元素とも環境基準値未満であった。元素ご

表4 土壤標準物質の認証値と参考値および測定結果

元素	認証値	参考値	測定値	誤差(%)
As	—	0.043	0.042	-2.3
Se	—	0.007	0.008	7.1
Cd	0.200±0.024	—	0.199	-0.5
Pb	—	0.132	0.141	6.8

(単位 mg/L)

とに見ていくと、Asについては7月、9月、11月採取試料の濃度が①の現場内よりも④の旧水源付近で採取した土壤試料で高い値を示した。Seについては①の現場内、④の旧水源付近、⑨の熊原川平成橋付近共に、同程度の濃度を示した。Cdについては①の現場内、④の旧水源よりも⑨の熊原川平成橋付近の試料で高めの値を得る場合があった。したがって、産廃の影響は考える必要がない。Hgについては全試料について定量下限値以下であった。PbについてはAsと傾向が類似し、5月、7月に採取したものよりも、9月および11月に採取した試料で濃度が高く、かつ、①の現場よりも④の旧水源付近で採取した試料の濃度が高かった。

AsとPbについて5月、7月よりも9月、11月の測定値が高い値を示した点に関して9月の試料採取の時は前日まで雨天であった。また11月は採取日が雨天であった。このような天候の影響が土壤溶出水の性状に現れてくるのか、それとも経時変化なのかについては今後の測定によって明確になると考えられる。

また、AsとPbについて旧水源付近の値が現場内よりも高い値を示した点について、このことは現場内の採取1地点だけでは現場内の濃度を代表できないことを示すものと考えられ、旧水源付近には現場内の産廃が全体的に影響を及ぼしていることが推察される。その点で、旧水源付近の調査は重要性をもつと言える。

2. ま と め

- (1) 定量下限値を見直し、検出下限値を算出した。
- (2) 現場周辺環境水については測定した砒素、セレン、カドミウム、水銀、鉛共に環境基準値未満である。ただし、旧水源付近で採取した水試料のみ、

表5 不法投棄現場内および周辺土壤の測定結果
N.D. は測定値が定量下限値未満であることを示す。

元素	採取地点	採取月			
		5月	7月	9月	11月
As	①現場内	2.60	0.93	2.05	3.87
	④旧水源付近	2.50	2.29	6.23	8.36
	⑨平成橋付近	0.25	0.17	2.95	4.59
Se	①現場内	0.29	0.37	0.39	0.62
	④旧水源付近	0.49	0.29	0.57	0.59
	⑨平成橋付近	0.30	0.22	0.51	0.52
Cd	①現場内	0.06	N.D.	0.03	0.13
	④旧水源付近	N.D.	N.D.	0.08	0.08
	⑨平成橋付近	0.24	0.37	N.D.	0.11
Hg	①現場内	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	④旧水源付近	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	⑨平成橋付近	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	①現場内	3.67	N.D.	2.64	6.72
	④旧水源付近	0.87	0.20	7.27	7.62
	⑨平成橋付近	N.D.	N.D.	0.32	N.D.

(単位 μg/L)

セレンの濃度が高かった。

- (3) 浸出水処理施設の流入水と処理水の調査により、処理によって砒素、カドミウム、水銀、鉛の濃度は減少していることを確認した。しかし、セレンの濃度は流入水と処理水で同程度であった。
- (4) 土壌溶出水中のこれら5元素の濃度は環境基準値未満であるが、砒素、鉛の濃度は現場よりも旧水源付近で高い値を示す場合があった。
- (5) したがって、廃棄物不法投棄現場の影響を調べる上で、旧水源付近での調査が特に重要である。

謝辞：本研究は「文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業（平成15年度～平成19年度）」による私学助成を得て行われました。

試料採取の際に現場をご案内して頂いた青森県環境生活部県境再生対策室の方々に感謝致します。

文 献

- 1) 大畠倫和, 村中健, 小比類巻孝幸: 青森・岩手県境地域における水系および土壌中微量有害金属元素分析, 八戸工業大学異分野融合科学研究所紀要 第4巻 pp.17~23 (2006)
- 2) 環境省告示第18号(土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件) (2003)
- 3) (社)日本分析化学会: 分析信頼性実務者レベル講習会 土壌分析技術セミナーテキスト pp.29~33 (2006)
- 4) (社)日本分析化学会: 土壌標準物質 JSAC0401 褐色森林土 金属成分分析用 認証書 (2001)