

住友金属工業株式会社鹿島製鉄所周辺土壌の 各種重金属による汚染

浅見輝男

Soil Pollution by Heavy Metals in the Vicinity of Kashima Iron Works of Sumitomo Metal Industrial Company

TERUO ASAMI

1. 緒言

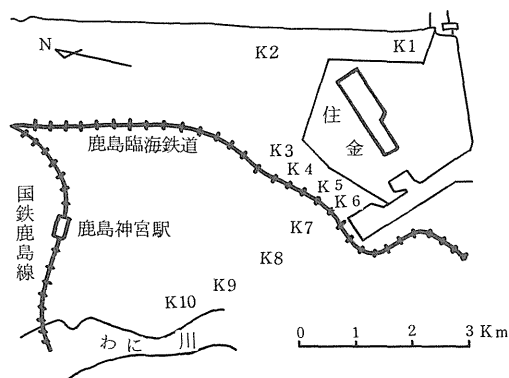
製鉄所は大気汚染物質として粉じん、いおう酸化物、窒素酸化物、一酸化炭素、シアン化合物、ふっ化物などを排出するが、粉じんには鉄をはじめ各種の重金属が含まれている。それらは鉄鉱石にもともと含まれていたもの、原料として用いたくず鉄に存在していたもの、製錬の過程で添加されたものなどである。

中川¹⁾らは製鉄工場周辺の浮遊粉じんを調査し、最高濃度で1立方メートルあたりマンガン1.58mg、亜鉛3.10mg、鉄20.5mg、鉛1.13mg、カドミウム0.020mg、また平均濃度で同じくマンガン0.32mg、亜鉛0.57mg、鉄4.2mg、鉛0.31mg、カドミウム0.006mg存在することを明らかにした。また浜村²⁾はくず鉄を用いて普通鋼をつくる電気炉を設置している工場から約100m離れた3地点で大気中の重金属濃度の測定を行った。冬期3ヶ月間に24時間ずつ13回、計39検体を得たが、その平均値は1立方メートルあたり亜鉛212(530~42) μg 、鉄167(384~30) μg 、鉛34(117~5) μg 、マンガン23(58~3) μg 、銅1.9(5.4~0.4) μg 、クロム0.93(2.09~0.17) μg 、カドミウム0.42(0.95~0.09) μg であった。製鉄所から排出された粉じんはやがて地上に落下し、土壌を汚染するわけであるが、浜村らによれば工場から100m離れた4地点において土壌中にカドミウム5.1(7.4~3.5)ppm、鉛469(666~300)ppm、亜鉛3930(5260~2700)ppm含まれ、土壌がこれら重金属によって高濃度に汚染されていることが認められた。

著者は1974年8月、鹿島臨海工業地帯第2回公害問題総合調査の一環として住友金属工業株式会社鹿島製鉄所周辺土壌の各種重金属による汚染について若干の調査を行ったので報告する。

2. 試料採取および分析方法

1) 試料の採取：1974年8月24日に第1図に示した地点から土壌を採取した。K1は草地であるので表土を、その他は畑または水田であるので作土を採取した。



第1図 試料採取地点

2) 試料の調整：試料は実験室に持ち帰り、40°Cの通風乾燥機を用いて乾燥し、サラシ製の2mmのフルイを通過させ、分析用試料とした。試料の粒径別分画には木わくのついた32、70、150メッシュのサラシ製フルイと200、300メッシュのナイロン製フルイを用いた。分画には風乾土100gを用い、目の粗いフルイから細かいフルイへと順次通過させたが、土壌の塊を細かくするには手指を使った。

3) 試料の分析：試料全体の分析には風乾細土5gを、分画した試料の場合にはなるべく5g、量が少い場合には水分定量に必要とした以外の全量を分析に供した。これら試料を100mlの三角フラスコに秤取し、6N塩酸20mlを添加し、逆流冷却管を付して1時間静かに煮沸した。放冷後100mlメスフラスコに汱別し、定容にした。

カドミウムは試液に濃硝酸を加え加熱して第一鉄イオンを第二鉄イオンに酸化してから、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) で錯体をつくり、それをメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出し、原子吸光法により定量した。その他の重金属すなわち鉄、マンガ、亜鉛、鉛、銅、クロム、ニッケルについては適宜稀釈した後、原子吸光法により定量した。分析には島津 610 S 型原子吸光分析機を用いた。分析値は乾土当り ppm で表示したが、鉄のみは乾土当り % で表示した。

なおクロムの分析に関して山崎³⁾は酸溶液中の 1 ppm のクロムは 100 ppm のニッケル、銅、チタンの存在によって吸光度が 10 ~ 50 % 程度低下すること、また鉄による吸光度の低下も認められることなどから、土壌の酸浸出液の直接吸入法によるクロムの分析は実行不可能と考えた。山崎は妨害イオンの検討を 1 つ 1 つの元素についてしか行なわなかったが、中川、大八木は各種イオンが共存する場合についても検討し、カリウムは鉄、チタン、バナジウム、銅、ニッケル、コバルトの干渉を除去出来、アルミニウムはマグネシウムとバリウムの干渉除去に有効であることを明らかにした。そして一般に土壌中にはクロムに比べて干渉性元素の存在量が比較的高いが、干渉抑制因子として、カリウムとアルミニウムも十分に含まれており、クロム含有量に対して干渉元素が極端に多く含まれる場合を除いて、土壌を塩酸処理した溶液をそのままあるいは稀釈した状態で空気-アセチレン炎中に噴霧する、クロムの原子吸光測定が可能であると述べている。したがってクロムの定量も上述のように直接吸入法によることにした。

粒径組成は有機物を過酸化水素水で分解した後、カルゴンで分散させ、ピペット法⁵⁾により求めた。

3. 結果と考察

1) 全体分析について

2mm のフルイを通過させた試料 (風乾細土) の分析値を第 1 表に示した。

第 1 表より明らかなように工場にもっとも近い K 1 において鉄、マンガ、亜鉛が若干高い値であることを除いては、工場からの距離と重金属含有率との間には一定の関係は認められなかった。

工場は海岸に近くその周辺の土壌は砂質であり、試料を採取した範囲内では工場から遠ざかるにつれて粘土質になるように思われたので、土壌の粒径組成の分析を行った。結果は第 2 表に示した。第 2 表から明らかなよう

第 1 表 住友金属鹿島製鉄所周辺土壌の重金属含有率
乾土当り ppm

%	地 目	Fe %	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni
K1	草地 (もと畑)	5.07	964	0.34	130	17	10	27	12
K2	畑	1.64	184	0.22	35	10	5	12	6
K3	水田	2.56	675	0.23	83	20	20	17	12
K4	"	3.16	501	0.27	79	19	30	18	15
K5	"	2.94	235	0.22	52	14	20	17	10
K6	"	1.81	296	0.35	58	13	19	13	9
K7	"	1.93	163	0.18	40	14	19	14	10
K8	"	2.03	218	0.22	53	17	21	14	9
K9	"	3.20	456	0.24	79	20	32	19	15
K10	"	4.12	377	0.21	57	19	33	17	14

第 2 表 住友金属鹿島製鉄所周辺土壌の粒径組成

%	粗 砂 > 0.2 mm	細 砂 0.2~0.02 mm	シルト 0.02~0.002mm	粘土 < 0.002mm
K 1	47.9 %	48.1 %	2.1 %	2.0 %
K 2	21.5	75.1	0.4	3.0
K 3	45.3	36.4	10.4	7.9
K 4	23.7	46.1	16.9	13.3
K 5	29.0	41.1	17.0	12.8
K 6	20.1	54.9	14.8	10.2
K 7	24.4	48.6	14.6	12.4
K 8	25.0	47.1	12.5	15.4
K 9	22.7	44.5	14.1	18.8
K10	28.5	35.3	20.8	15.4

に工場に近い K 1, K 2, K 3 はシルト、粘土などの細かい部分が少いことがわかる。重金属は粒径の細かい部分により多く存在すると考えられるので、この場合の様に粒径組成が著しく異なる場合には全体分析の結果を比較してもあまり意味がないものと考えられる。Banat⁶⁾はドイツ連邦共和国内のドナウ川、ライン川など 5 本の川につき、その堆積物中の重金属の分析をしているが、相互に比較可能なデータを得るために粘土画分 (< 2 μm) 中の

重金属の分析をしている。そこで試料をフルイにより分画し、そのおのおのについて重金属含有率を求めて、相互の比較を行った。

2) フルイにより分画された各画分の重金属含有率

土壌を粒径別に分画する方法としては土壌を溶液中で分散させ、沈降法により分画する方法なども考えられるが、土壌よりの重金属の流亡、あるいは混入がほとんど考えられないフルイによる分画法を採用した。フルイによる分画法の問題点としては0.05mm(300メッシュ)以下の分画が困難であること、より細かい部分がより粗い部分に混入することなどがある。

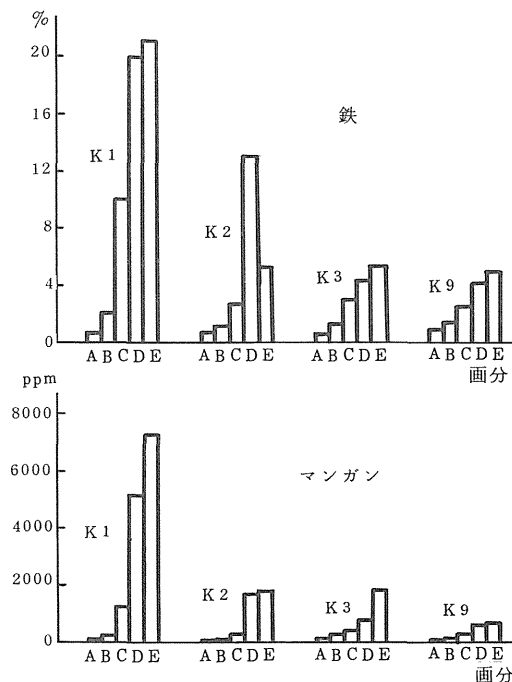
本実験では工場に近いK1, K2, K3と比較のために工場より遠いK9とをそれぞれ6つに分画した。フルイ分画による粒径組成を第3表に示した。第2表に示し

第3表 フルイ分画による粒径組成
g/100g 風乾土

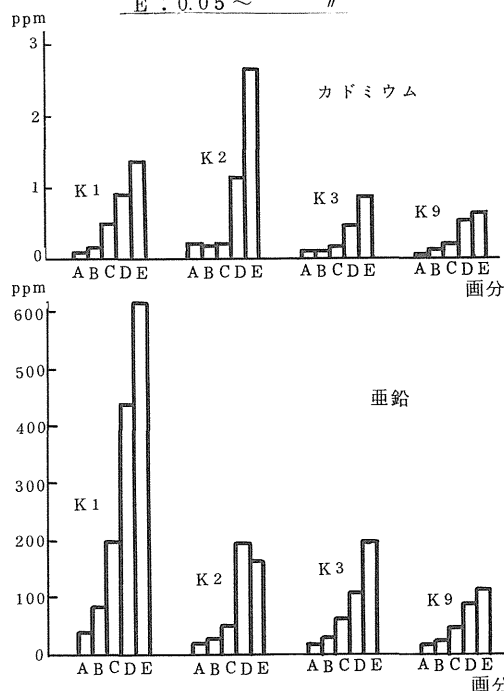
粒 径		K1	K2	K3	K9
メッシュ	mm				
~ 32	~ 0.5	5.209	0.791	14.188	3.325
32 ~ 70	0.5 ~ 0.2	21.941	5.458	21.643	7.760
70 ~ 150	0.2 ~ 0.1	52.326	74.092	24.075	29.070
150 ~ 200	0.1 ~ 0.07	11.171	16.528	10.640	13.339
200 ~ 300	0.07 ~ 0.05	3.020	0.794	5.955	13.358
300 ~	0.05 ~	3.688	0.626	19.059	26.921

たピペット法による粒径組成と比較すると、フルイによる分画では細かい部分がより粗い部分に混入していることが判る。しかしながら各土壌について各画分ごとの相互比較のためにはフルイによる分画を用いても差支えないものとする。

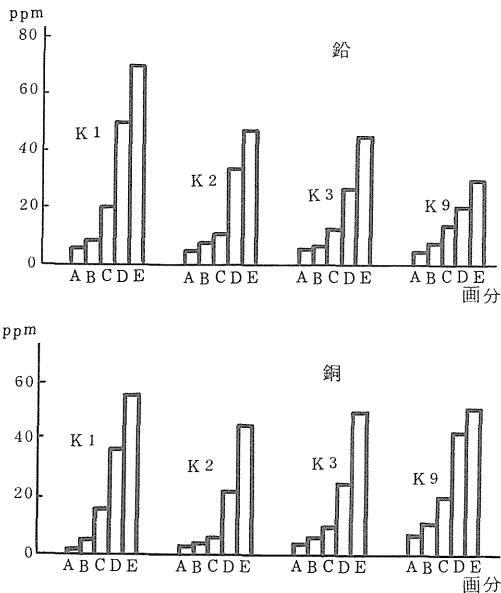
各画分についての分析結果を第2図-1~第2図-4に示した。なお最も粗い0.5mm(32メッシュ)以上の画分は、粗大有機物を多量に含んでいた(K1)、試料が少なく重金属の定量が困難(K2)だったりしたので、図示しなかった。第2図-1~第2図-4より明らかなように重金属含有率は0.1mm以下の画分、特に0.07mm以下の画分において著しくその含有率が多くなっている。吉野川の底質1点について山県⁷⁾らはカドミウム、亜鉛、鉛の粒径別含有率を求めているが、本実験



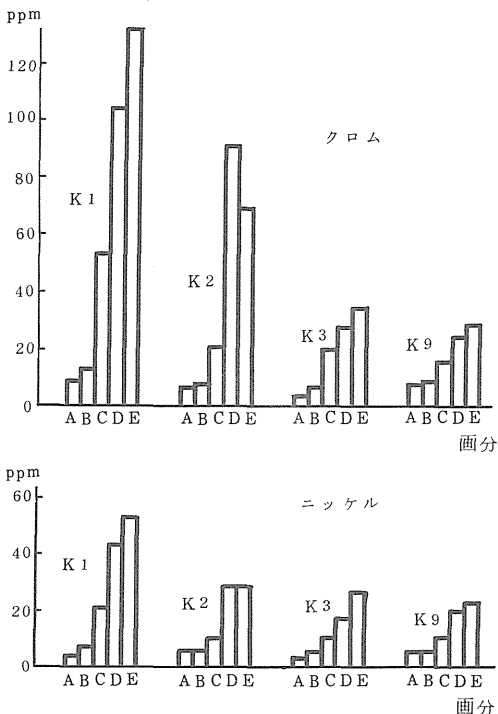
第2図-1 各粒径画分の重金属含有率, 鉄とマンガン
A: 0.5 ~ 0.2 mm
B: 0.2 ~ 0.1 #
C: 0.1 ~ 0.07 #
D: 0.07 ~ 0.05 #
E: 0.05 ~ #



第2図-2 各粒径画分の重金属含有率, カドミウムと亜鉛



第2図-3 各粒径画分の重金属含有率, 鉛と銅



第2図-4 各粒径画分の重金属含有率, クロムとニッケル

と同様に0.07 mm以下の画分において含有率が高いことを認めている。

各土壌間の比較をすると、細かい粒径画分の場合、鉄、マンガン、カドミウム、亜鉛、鉛、クロム、ニッケルで

K1, K2がK9よりも明らかに高く、K3もおおむねK9よりも高い値を示した。一方銅は4種土壌共ほとんど同様な分布を示した。

以上より明らかなように工場周辺には大量の鉄、マンガン共にカドミウム、亜鉛、鉛、クロム、ニッケルなどの重金属が降下しているものと推定される。

同様なことは富永が黒松の葉に付着した粉じん中の重金属を分析した結果からも知ることが出来る。富永は昭和47年9月～12月に毎月1回松葉を採取し、松葉に付着した粉じん中の重金属を分析したが、住友金属工業鹿島製鉄所のすぐ東側の三浜(K1の近く)では乾燥松葉1gにつき粉じん3440 μ g、鉄353 μ g、マンガン15.0 μ g、亜鉛47.50 μ g、鉛4.38 μ g、銅2.42 μ g、ニッケル0.37 μ g、クロム0.58 μ g、カドミウム0.007 μ g(いずれも平均値)であり、対照地点とした大同小では粉じん2370 μ g、鉄21 μ g、マンガン1.1 μ g、亜鉛0.76 μ g、鉛0.66 μ g、銅0.17 μ g、ニッケル0.06 μ g、クロム0.11 μ g、カドミウム0.015 μ gであった。したがって工場周辺の松葉には遠いところにある松葉よりも重金属が多量付着していることが判る。しかし富永の分析で三浜が対照地点に比べてカドミウムが低く銅が高い理由は現在のところ不明である。

以上の事実は工場周辺には明らかに重金属が降下していることを示すものと考えられるが、それらの重金属は主として住友金属工業株式会社鹿島製鉄所より排出されたものと考えられる。

4. 要 約

1974年8月24日に住友金属工業株式会社鹿島製鉄所周辺土壌を採取し、重金属の分析を行い、以下のことを明らかにした。

1) 土壌の全体分析では工場周辺と工場から離れた地点との間に鉄、マンガン、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、クロム、ニッケルの含有率に著るしい差は認められなかった。しかし、各土壌の粒径組成は著るしく異なり、工場周辺は砂質であり、遠い地点はシルト、粘土など細かい粒子が多かった。

2) フルイを用いて粒径分画を行い、各画分について重金属を分析したところ、0.1 mm以下特に0.07 mm以下の画分の重金属含有率は著るしく高いことが判った。また細かい画分の重金属含有率について工場周辺土壌と工場より遠い地点の土壌を比較すると鉄、マンガンと共にカドミウム、亜鉛、鉛、クロム、ニッケル含有率が工場

周辺土壌で明らかに高くなっていた。

したがって工場周辺土壌はこれら重金属により汚染されているものと考えられる。またこれら重金属は主として住友金属工業株式会社鹿島製鉄所より排出されたものと考えられる。

謝 辞

試料採取に御協力下さった鹿島町の方々、および粒径分析をして下さった茨城大学農学部農業工学科久保田悦子氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中川吉弘他：大気汚染研究, 7, 189 (1972)
- 2) 浜村憲克他：同上, 7, 13 (1972)
- 3) 山崎真一：土肥誌, 45, 18 (1974)
- 4) 中川良三・大八木義彦：日化(12) 2331 (1974)
- 5) 八幡敏雄・田淵俊雄・中野政詩：土壌物理実験 p 44 (1967) 東大出版会
- 6) Banat, K., U. Förstner und G. Müller : Naturwissenschaften 59, 525 (1972)
- 7) Yamagata, N. et. al. : 公衆衛生院研究報告 20, 170 (1971)
- 8) 富永やよ枝：茨城県公害技術センター年報 No. 5 104 (昭47)

Summary

Ten surface soils in the vicinity of Kashima Iron Works of Sumitomo Metal Industrial Company were collected on August 24, 1974. Iron, manganese, cadmium, zinc, lead, copper, chromium and nickel in these soils were analyzed. The results were as follows.

1) In total soil analysis, marked difference in heavy metal contents was not observed between the soils near the iron works and those far from them. Because the soils near the iron works had very coarse texture and those far from them had finer texture, and the finer soil particles would have more heavy metals than the coarser ones. Therefore, in such a case, comparison of heavy metal content of soils must be done on the soil particles with nearly the same diameters.

2) Fractionation of soil particles was done with the non-metal sieves. And fractions of 2~0.5, 0.5~0.2, 0.2~0.1, 0.1~0.07, 0.07~0.05 and <0.05 mm were obtained. Heavy metal contents were increased from the fraction finer than 0.1 or 0.07 mm. By the comparison of the finer fractions, it was seemed that the soils near the iron works contained more amounts of iron, manganese, cadmium, zinc, lead, chromium and nickel. Therefore, the soils near the iron works seemed to be polluted by these heavy metals. The copper contents were nearly the same irrespective of the distance from the iron works.

The heavy metals were seemed to be mainly discharged from Kashima Iron Works of Sumitomo Metal Industrial Company.