

049 主成分分析（PCA）による湖沼堆積物の有害元素汚染の分類

吉田 充夫

チュニジア国立科学技術研究院水環境研究所（現・独立行政法人国際協力機構 国際協力専門員）

1. はじめに

湖沼、ラグーン、内湾をはじめとする閉鎖性水域に分布する堆積物は、その周辺・沿岸地域に存在する都市、工業地帯、農業、埋立地などの様々な汚染源（Point sources 及び Non-point sources）からの汚染物質の流入の影響によって環境汚染を引き起こす。こうした閉鎖性水域では、一般に堆積物は汚染物質のシンク（sink）の役割を果たしており、堆積物の汚染は時間を追って蓄積進行する傾向にある。しかも、こうした汚染源は複数に及ぶことが多い。環境汚染対策上、堆積物の汚染状況にもとづいて複数にまたがる汚染源のなかから主たる原因を判別・推定し、効果的な環境汚染対策に資することは重要な課題であるが、そのためには汚染源の判別のための特徴づけを行う必要があり、これは必ずしも簡単なことではない。

本研究では、北アフリカ・チュニジア首都圏の地中海沿岸工業地帯に位置する閉鎖性水域のチュニス湖－アリアナ湖の湖沼堆積物を例として、堆積物中に含まれる潜在的有害元素(Potentially Toxic Elements; PTEs: Alloway, 1995)の組成変化の多変量解析を、主成分分析 (Principal Component Analysis; PCA) の手法を導入しておこない、汚染源の特徴づけに関して興味ある結果を得たので、以下に報告する。

2. 試料及び分析方法

分析に供した試料は、チュニス湖とアリアナ湖から得られた 34 サンプルであり、これらの個々の試料について 37 元素 (B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Te, Ba, La, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) のそれぞれの含有量を分析し、34×37 の母集団とした(Yoshida et al.,2002)。調査地域には、基本的に 3 つの汚染源、すなわち、ラデスの工業地帯 (RD)、アリアナの湖岸に建設されたオープンダンプ型廃棄物埋立処分場 (AR)、チュニス港湾・商業地区 (TP) がある。

採集した試料は常温にて乾燥し、1.0mm メッシュ以下の粒子に調整した。この中から 15g を分析用サンプルとして取り出し、90ml の 95°C 王水 (HCl-HNO₃-H₂O) 中で 1 時間処理し含有金属の抽出を行った。この抽出液を純水で 300ml に調整し、PTEs 含有量分析に供した。分析は、ICP-AES 及び ICP-MS を用いて行った。

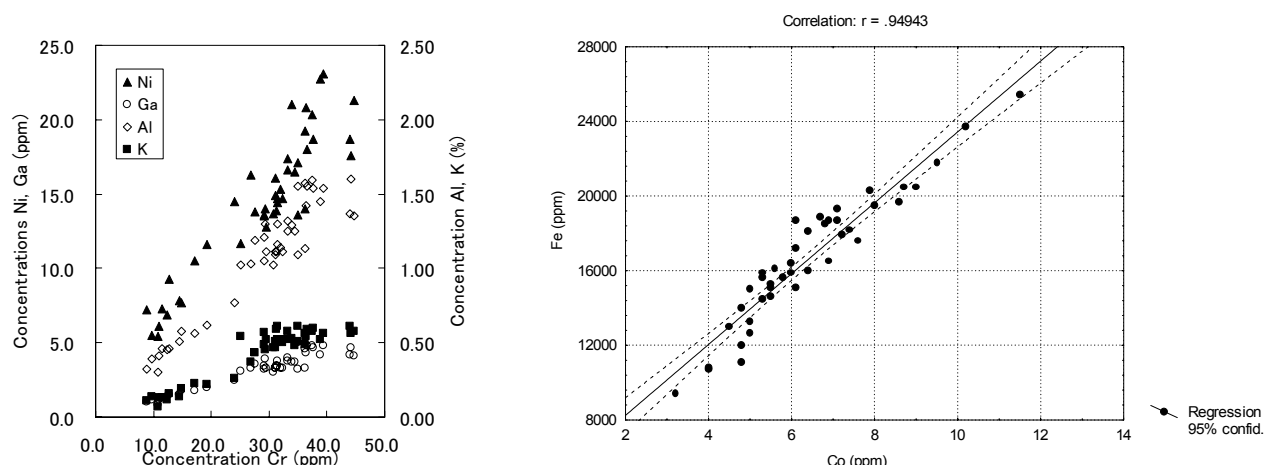


図 1 : Cr 含有量は、Ni, Ga, Al の含有量と正の相関にある（左図）。一方、Co 含有量は鉄含有量と強い正の相関を示す（右図）。

Characterization of Toxic Element Contamination of Lake Sediments Using Principal Component Analysis

Mitsuo Yoshida (Laboratoire Eau & Environnement, Institut National de Recherche Scientifique et Technique (INRS), Tunisie; presently at Institute for International Cooperation (IFIC), Japan International Cooperation Agency (JICA), Tokyo, Japan)

連絡先 : 〒162-8433 東京都新宿区市谷本村町 10-5 (独) 国際協力機構国際協力総合研修所

TEL : 03-3269-3851 FAX : 03-3269-6992 E-mail : Yoshida.Mitsuo.2@jica.go.jp

なお、王水抽出においては、堆積物などの場合必ずしも全ての含有元素を抽出することにはならずケイ酸塩鉱物等の残渣が残るが、環境汚染の評価を目的とする分析であるという意味では、強酸抽出で十分に目的を果たすものである(Ure, 1995; Giusti, 2001)。以下では、この王水抽出による濃度を、便宜上「含有量」と呼ぶ。

3. 分析結果

PTEs として、環境基準で規制されている Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Hg, Tl, Pb の 13 元素を選び、これらの濃度変化について検討した。

1) クロム (Cr) は工業地帯 (RD) 近傍で著しく高濃度 (25-45 ppm)となるが、埋立処分場 (AR) では比較的低濃度である (10-25 ppm)。一方 港湾・商業地区 (TP) ではバイモーダルな出現を示す (median value; 10-15ppm と 35-40 ppm)。皮革工業の皮なめし工程で用いられるクロムが汚染源であると考えられる。図 1 (左図) に示すように、本地域では Cr は Ni, Ga, Al の含有量と正の相関を示すという特徴がある。

2) ニッケル (Ni) もまた、Cr と類似した分布の特徴を有し、工業地帯 (RD) 近傍で高濃度となる。含有量は 4-24 ppm である。

3) コバルト (Co) は、他の PTE s に比べて本地域においては著しい高濃度を示さず、濃度は 3-12ppm である。図 1 (右図) に示すように、鉄の濃度と強い正の相関を示す。

4) 銅 (Cu) は全体として比較的低い濃度を示すが (<20 ppm)、埋立処分場 (AR) 及び港湾・商業地区でスポット的に 20-200 ppm の高濃度を示すサンプルがある。

5) 亜鉛 (Zn) はほとんどの場合 100 ppm 以下の濃度を示すが、Cu と同様埋立処分場 (AR) と港湾・商業地区 (TP) にて 200-500 ppm の高濃度を示す。正の相関が P, Cd, Sb, Pb に対して認められる (図 2 左)。

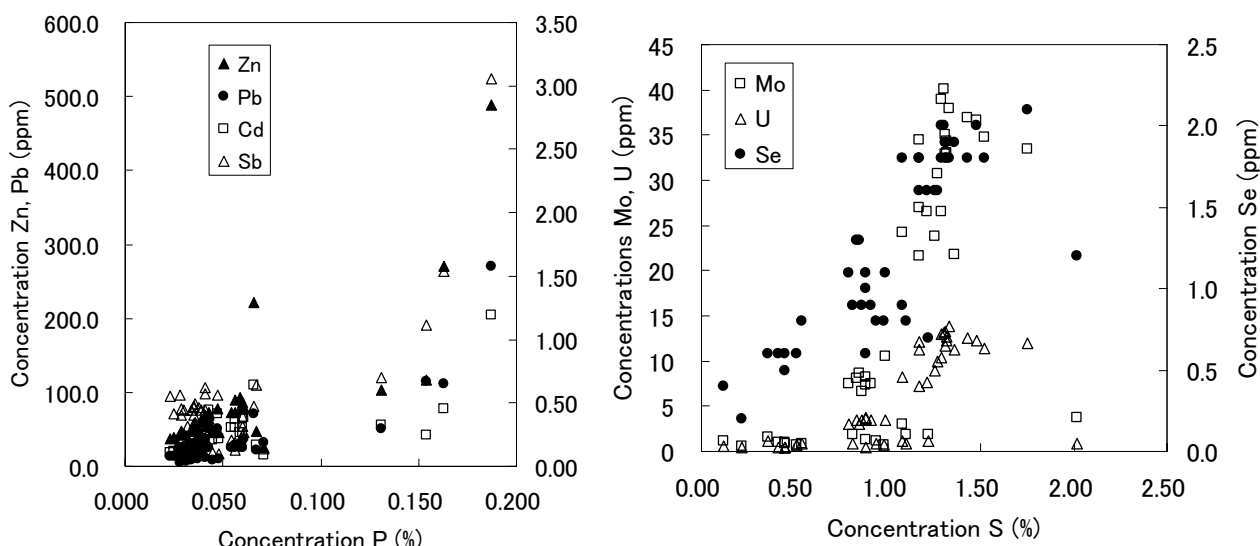


図 2 : リン (P) の含有量は Zn, Pb の含有量と正の相関を示す (左図)。硫黄 (S) の含有量は Mo, U, Se と正の相関を示す。

6) 砒素 (As) の含有量は本地域においては一般に 1-16 ppm の濃度を示すが、工業地帯 (RD) にて極めて高いピークを示す (8-16 ppm)。

7) セレニウム (Se) 含有量は本地域においては比較的高濃度であり (0.1-2.1 ppm) 特に工業地帯 (RD) において非常に高い含有量を示す (1.4-2.1 ppm)。Se 含有量と S 含有量との間には正の相関が認められる (図 2 右) が、これは Se が硫化物中の金属元素と置換して存在する傾向がある(Neal, 1995)ことを裏付けるものである。正の相関は Mo と U に対しても認められるが、いずれも還元性の環境で硫化物を形成し固定されやすい元素である (図 2)。

8) モリブデン (Mo) は本地域では一般に 10 ppm 以下だが、工業地帯 (RD) においては 40ppm に達するピークが認められる。これは陸上の土壤汚染データ (Yoshida et al.,2002) と併せて、火力発電所を中心とした濃度アノマリーが認められるため、その煤塵が汚染源である可能性が高い。既に述べたように、S と正の相関を示す。

9) カドミウム (Cd) 濃度は、ほとんどのサンプルでは 0.1-0.4 ppm であるが、一部 1.2 ppm に達する濃度を示す。Cd 含有量は P 含有量と弱い正の相関を示し (図 2 左) また、Zn, Pb, Bi と相関関係を呈する。

1 0) アンチモン (Sb) は 0.1-3.5 ppm を示し、平均 0.5 ppm である。Cu, Zn, Cd, Pb の濃度と正の相関を示す。

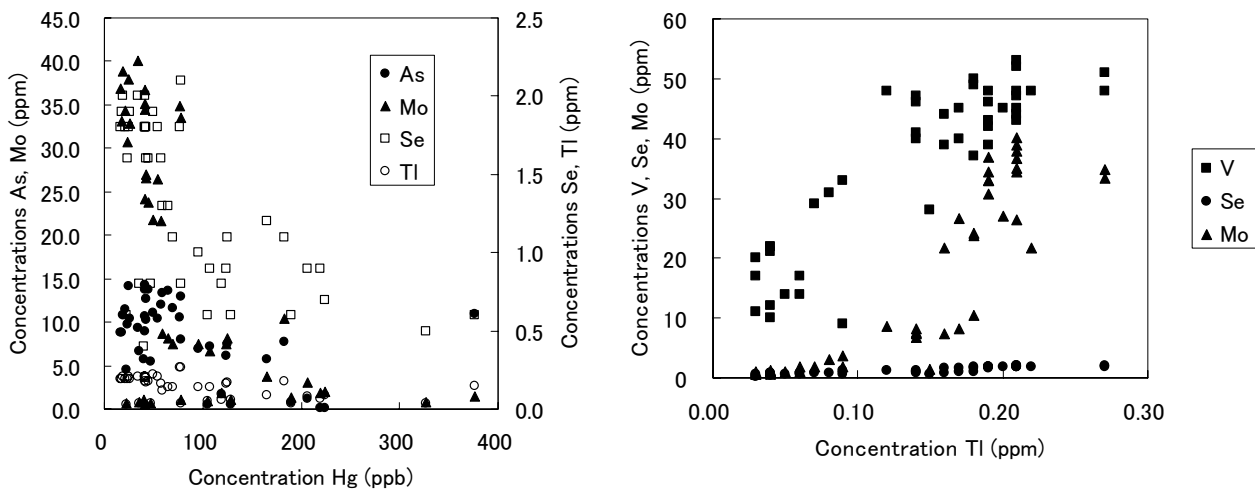


図 3 : Hg は As, Mo と負の相関を示す (左図)。Tl は V, Se, Mo と正の相関を示す (右図)。

1 1) 水銀 (Hg) の含有量は工業地帯 (RD) と廃棄物埋立処分場 (AR) では比較的低い (<0.05 ppm) が、スポット的に高くなる傾向がある (0.10-0.15 ppm)。また、Hg は、As, Se, Mo, Tl に対して負の相関を示す (図 3 左) という特徴が認められる。

1 2) タリウム (Tl) は 0.02-0.28 ppm の濃度で分布し、工業地帯 (RD) において相対的に高濃度である。Tl 含有量は、V, Se, Mo の含有量の間弱い正の相関を示す (図 3 右)。

1 3) 鉛 (Pb) 含有量は一般にそれほど大きくない (<50 ppm)、港湾・商業地区 (TP) において 250 ppm 以上の高濃度を示す場合がある。P, Zn, Cd, Sb 含有量と正の相関を示す。

4. 多変量解析

これら堆積物中に含有される PTEs の濃度組成を、多変量解析の対象として扱い、主成分分析 (Principal Component Analysis; PCA) の手法を適用して各有害元素の相関を検討した。PCA に用いたのは B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Te, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U の 35 元素の濃度である。PCA ファクターによる eigenvalues の変化を図 4 (Eigenvalue Plot) に示した。Cumulative Eigenvalues は、ファクター 4 までで 80% を超える。また Eigenvalue Plot から明らかなようにファクター 1 から 4 までで急激な低下 ('scree') を示す。表 1 は、各元素毎の Factor Loading の値を一覧表にしたものである。

3 ファクターの 3 次元プロットを図 5 に示す。PCA の結果、以下の 3 つの有害元素の組み合わせタイプ (Type I, II, III) が有意の集中を示した。このような PTEs の組み合わせが汚染源を特徴付けるものかもしれない。

Type I: Mo-Se-Tl-U-(As)

電気・機械・化学・繊維・食品工場などを多数有する工業地帯周辺 (ラデス) の堆積物は多くがこのタイプを示す。なおモリブデンは他の陸上データから考えて、火力発電所の煤煙起源が大きい割合を占めると考えられる。また、湖沼環境が閉鎖的湾入部で潮流の影響を受けにくく還元性の環境が支配的である場合、モリブデンやウラニウムの蓄積 (アノマリー) が認められる。砒素は弱い相関を示す。

Type II: Cu-Pb-Zn-Cd-Sb-(Hg)

オープンダンプ型の廃棄物埋立処分場周辺 (アリアナ) で、このタイプが多く、重金属汚染の組み合わせを示している。水銀は弱い相関を示す。

Type III: Ni-Cr-(Co)

港湾や商業地区、都市部の密集する地域 (チュニス) でこのタイプが多い。

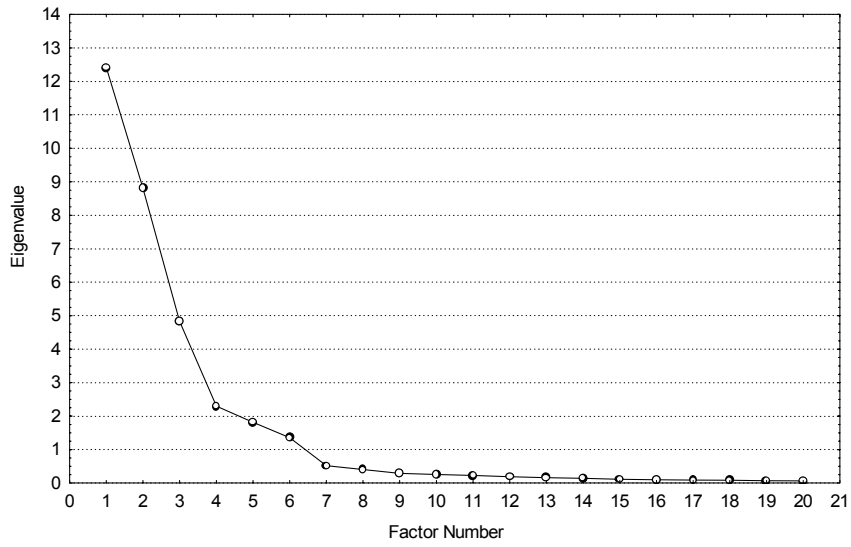


図4 : PCAによる Eigenvalues Plot。Factor 4 まで急激に低下する。

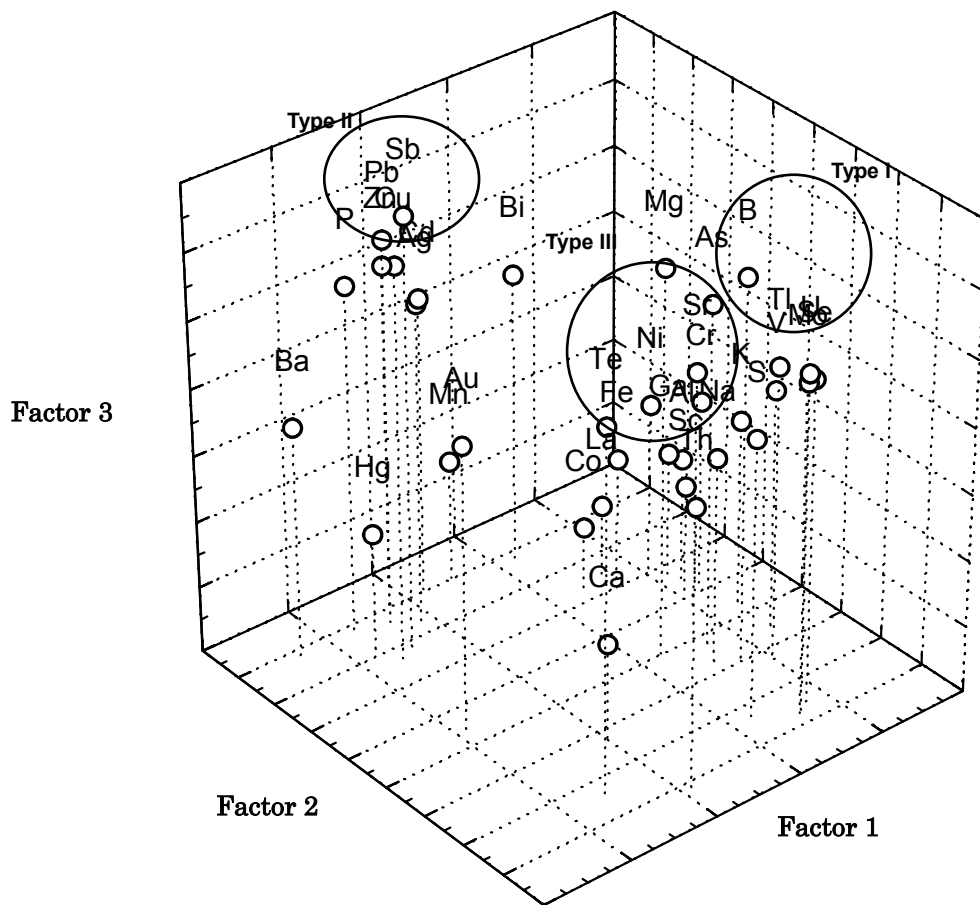


図5 : PCAにもとづく3ファクター (Factor 1, 2, 3) の3次元プロットと、PTEsの3つのグルーピング(Type I, II, III)。

表1 : PCAにおける4つのファクターの各元素毎の Factor Loading。
網掛け部は絶対値が>0.7

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
B	.71024	-.185032	.550881	.251534
Na	.62035	-.144268	.027316	.507712
Mg	.49986	.002308	.565755	.394902
Al	.88344	.302011	-.224540	.023807
P	-.28086	.774666	.446289	.036083
S	.49579	-.457957	.239674	-.150453
K	.94710	.071924	-.034914	.075076
Ca	.00464	-.246901	-.310415	-.795013
Sc	.84115	.239104	-.273995	.110122
V	.93664	-.107052	.126403	-.016438
Cr	.91731	.243408	-.034943	-.004172
Mn	.21425	.806428	-.231063	.051297
Fe	.65666	.400093	-.195666	-.373539
Co	.55964	.471211	-.410538	-.348936
Ni	.83146	.417359	-.084853	-.136692
Cu	-.25760	.535261	.586521	.096522
Zn	-.07989	.814356	.440278	-.104757
Ga	.86469	.353312	-.220113	.045196
As	.67672	-.050217	.431465	-.346552
Se	.71145	-.512276	.374634	-.091926
Sr	.04172	-.629488	.624095	-.275890
Mo	.64540	-.547780	.397073	.030280
Ag	-.05062	.671081	.368102	.249676
Cd	.08384	.812853	.297877	-.108422
Sb	-.18251	.569771	.694469	-.121089
Te	-.22038	-.475494	.487872	-.410799
Ba	-.53755	.769272	.100732	.003778
La	.67074	.495763	-.383370	-.125824
Au	-.35551	.086714	.256385	-.553744
Hg	-.29784	.636583	-.242014	-.045913
Tl	.81430	-.238388	.281789	-.150334
Pb	-.14572	.730631	.562292	-.118856
Bi	.48530	.763475	.280698	-.120212
Th	.87098	.215357	-.336011	-.022108
U	.66253	-.536036	.413230	.018239

4. まとめ

閉鎖性水域内における元素の濃集と移動については、様々な環境化学的なプロセスや、堆積環境の諸条件、自然のバックグラウンドが反映して、その総和として現われるものである。しかし、今回の研究結果にみられるように、汚染源の所在と密接に結びついて特定の“マーカー”となる有害元素の組み合わせが認められることは、多変量解析にもとづく本手法が汚染源の特徴づけに有効であることを示すものと考えられる。また、個々の元素の挙動や他元素との相関も、汚染源を特徴付けるときに重要な情報となりうる。今後、汚染源における汚染物質データ情報を併せて本方法を適用すれば、複数汚染源による環境汚染の判別に手がかりを与えるものと考えられる。

謝辞

本研究は、日本とチュニジアの技術協力事業(2000-2002・専門家派遣)の一環として行ったものである。本件旧を行うにあたって、チュニジア国立科学技術研究院水環境研究所のAhmed Ghrabi博士、Fethia Ayari技官、Ghanem Zayani 研究員には有益な議論をしていただいた。記して御礼申し上げる。

引用文献

- Alloway, B.J., (ed.1995), Heavy Metals in Soils 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, London, 368p.
- Giusti, L., 2001, Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the WEar river and the Tees river. *Environment International*, 26, 275-286.
- Neal, R.H., 1995, Selenium, In Alloway, B.J. (ed.) Heavy Metals in Soils 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, London, 260-283.
- Ure, A.M., 1995, Methods of analysis for heavy metals in soils, In Alloway, B.J. (ed.) Heavy Metals in Soils 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, London, 58-102.
- Yoshida, M., Fethia, A., Zayani, G., and Ghrabi, A. (2002) Statistical classification of Potential Toxic Elements (PTEs) contamination observed in the bottom sediments of Mediterranean coastal lagoons, northern Tunisia. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.83-96.