

令和元年8月28日現在

機関番号：23803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00622

研究課題名(和文) 湖沼堆積物コアの亜鉛同位体比に基づく中国大陸からの亜鉛の越境輸送評価

研究課題名(英文) Evaluating of the contribution of long-range transport of zinc from the China continent based on zinc isotope ratio in lacustrine sediment core

研究代表者

坂田 昌弘 (Sakata, Masahiro)

静岡県立大学・食品栄養環境科学研究所・教授

研究者番号：20371354

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：西日本の日本海側に位置する宍道湖では、堆積物表層部(1980年以降)にZn濃度の上昇トレンドが観測される。堆積物コアのZn濃度と<sup>66</sup>Znから推定された人為起源Znの<sup>66</sup>Zn値は、+0.13‰であった。この値は、中国大陸からの越境輸送の影響を強く受ける長崎県平戸市で捕集されたエアロゾルの<sup>66</sup>Zn(-0.11 ± 0.065‰)とは大きく異なっており、都市内で発生する排水の<sup>66</sup>Zn値(約+0.1‰)に類似していた。このことから、宍道湖における堆積物表層部の人為起源Znは、主として下水処理水等の排水を発生源としており、中国大陸からの越境輸送の寄与は小さいと評価された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

わが国の多くの水域では、依然として亜鉛の汚染が顕在化している。本研究では、宍道湖の堆積物コアの亜鉛同位体比を測定することにより、その原因が中国大陸からの越境汚染ではなく、主として下水処理水等の流入によるローカルな汚染によることが示唆された。この成果は、亜鉛によるヒトの健康や生態系への影響を評価し、効率的なリスク低減を図る上で有益である。また、大気への亜鉛の排出量が地球規模で増加していることが指摘されており、その寄与を国際的に評価することは重要である。本研究で示された堆積物コアの亜鉛同位体比を測定して発生源寄与率を推定する方法は有効であり、同種の研究が国際的に活発化することが期待される。

研究成果の概要(英文)：An upward historical trend of Zn concentration in surface layers (after 1980) of sediment cores has been observed in Lake Shinji, which is located along the coast of the Sea of Japan in western Japan. The <sup>66</sup>Zn of anthropogenic Zn, which was estimated from the Zn concentration and <sup>66</sup>Zn measured in a sediment core, was +0.13‰. This value is significantly different from the <sup>66</sup>Zn (-0.11 ± 0.065‰) of aerosols from Hirado City, Nagasaki Prefecture, which has been strongly affected by the long-range transport of air pollutants from the China continent, but is similar to the <sup>66</sup>Zn (approximately +0.1‰) of effluents discharged in urban areas. This suggests that the principal sources of Zn in the surface sediments in Lake Shinji are effluents including treated water from sewage treatment plants. Hence, it is evaluated that the contribution of the long-range transport of Zn from the China continent is smaller.

研究分野：環境化学

キーワード：中国大陸 越境汚染 亜鉛 亜鉛同位体比 宍道湖 堆積物コア

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

中国大陸の東端に位置するわが国では、中国をはじめとする東アジア諸国の目覚ましい発展に伴って排出される大気汚染物質による越境汚染が懸念されている。宍道湖や中海では、堆積物表層部(1980年以降)に亜鉛濃度の上昇トレンドが観測される。この原因として中国大陸からの越境輸送の影響が示唆されたが、濃度データだけでは確定的な評価は困難であった。

一方、国内の人為汚染源の影響を強く受ける東京湾においても、堆積物表層部の亜鉛濃度は高く維持されており、東京湾は現在でも亜鉛による汚染を受けていると判断される。亜鉛は有用な非鉄金属であり、合金(真鍮等)や亜鉛メッキ・防錆剤として広範に利用されるとともに、ゴムの加硫助剤として自動車用タイヤにも大量に使用されている。このことから、宍道湖や中海の堆積物コアで観測された表層部における亜鉛の濃度上昇は、中国大陸からの越境輸送だけでなく、国内での人為発生源が寄与している可能性がある。

亜鉛は、2003年に水生生物の保全を目的に新たに水質環境基準が設定された。亜鉛によるヒトの健康や生態系への影響を評価し、効率的なリスク低減を図るためには、環境中での亜鉛の発生源を明らかにすることが重要である。

### 2. 研究の目的

近年マルチコレクター型 ICP 質量分析装置の進歩により、亜鉛同位体比、 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) の精密測定が容易になり、それを利用した水域堆積物中の亜鉛の汚染源推定が行われてきている<sup>1,2)</sup>。亜鉛は沸点が比較的低いため、高温での燃焼時に容易に蒸発する。このため、各種亜鉛製品の製造過程で亜鉛の蒸発と凝縮が起こる。その際に同位体分別を生じ<sup>3-5)</sup>、亜鉛製品だけでなく、環境中に放出される排ガスや排水の亜鉛同位体比も変動することが予想される。そこで本研究では、亜鉛同位体比の測定値を基に、宍道湖の堆積物コア中の亜鉛に対する中国大陸からの越境輸送と国内の人為発生源の寄与を評価することを目的とする。そのため、越境輸送の影響を強く受ける西日本の日本海側で年間を通して捕集された大気エアロゾルの亜鉛同位体比を測定する。

### 3. 研究の方法

本研究で使用したエアロゾル試料は、国立水俣病総合研究センターにより、長崎県平戸市において2014年1月から2014年12月までの1年間に、毎週ハイボリュームエアサンプラーを用いて大気吸引速度  $300\text{ L min}^{-1}$  で石英繊維紙上に採取されたものである。一方、宍道湖の堆積物コア試料は、湖心付近において、2008年8月に潜水士がアクリル管(口径10 cm; 長さ1 m)を挿入することにより採取された<sup>6)</sup>。堆積物コアは採取後1 cm 間隔で切断し、 $80^{\circ}\text{C}$  に設定したオーブンで乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて粉末にした。

上記のエアロゾルおよび堆積物試料は、 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$  で加熱分解した後、その蒸発残渣を  $1\text{ M HNO}_3$  に溶解させた。得られた試料溶液中の Zn 濃度は、ICP 発光分析装置(730-ES, VARIAN)で測定した。一方、 $\delta^{66}\text{Zn}$  については、Zn を陰イオン交換樹脂を用いて分離した後、学習院大学が所有するマルチコレクター型 ICP 質量分析装置(Nu Plasma 500, Nu Instrument)で測定した。全試料の平均測定誤差( $2\sigma$ )は  $0.07\%$  であった。

### 4. 研究成果

長崎県平戸市におけるエアロゾル試料の  $\delta^{66}\text{Zn}$  は、Zn 濃度の増加とともに上昇する傾向が認められたが、3月を除いていずれの月も負の値であり(Fig. 1) 全データの平均値( $\pm 2\sigma$ )は  $-0.11 \pm 0.065\%$  であった。このことから、中国大陸からの越境輸送される Zn およびローカルな人為

発生源を起源とする Zn には  $\delta^{66}\text{Zn}$  値に明確な違いはなく、いずれも負の値を有することがわかった。

宍道湖堆積物コア中の Zn 濃度は、1970 年頃までは横ばいであったが、1970 年代後半から上昇するトレンドを示した (Fig. 2)。一方、堆積物コアの  $\delta^{66}\text{Zn}$  は  $+0.16 \sim 0.27\%$  の正の値を示し、Zn 濃度の上昇とともにやや低下する傾向にあった (Fig. 2)。このことから、近年における Zn 汚染源は、宍道湖堆積物の BG 値 ( $+0.2 \sim 0.3\%$ ) よりも低い  $\delta^{66}\text{Zn}$  を有することが推察される。そこで、堆積物

コアの Zn 濃度と  $\delta^{66}\text{Zn}$  に 2 成分エンドメンバーモデルを適用して Zn 汚染源の  $\delta^{66}\text{Zn}$  を推定した結果、 $+0.13\%$  の値が得られた (Fig. 3)。

上述したように、平戸市で観測されたエアロゾルの  $\delta^{66}\text{Zn}$  は、 $-0.11 \pm 0.065\%$  ( $\pm 2\sigma$ ) の負の値であることから、宍道湖

堆積物の上層部における Zn 濃度の増大は大気を起源とする Zn で説明することはできない。宍道湖に流入する排水の  $\delta^{66}\text{Zn}$  についてはこれまでに測定されていないが、東京エリアに位置する下水処理水の  $\delta^{66}\text{Zn}$  は、 $+0.05 \sim 0.11\%$  の範囲内にあることが報告されている<sup>7)</sup>。この値は、フランス・パリにおける工場処理排水 (plant-treated wastewaters) の  $\delta^{66}\text{Zn}$  値 ( $-0.03 \sim +0.08\%$ ) に類似している<sup>8)</sup>。さらに、Thapalia et al.

は、米国の都市域に位置する湖沼堆積物における Zn 汚染源の平均  $\delta^{66}\text{Zn}$  値として、 $+0.05\%$  を報告している<sup>2)</sup>。これらのことから、人間活動により都市内で発生する排水の  $\delta^{66}\text{Zn}$  値は、 $+0.1\%$  程度であると仮定することは妥当である。したがって、宍道湖堆積物の上層部に付加された人為起源 Zn ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0.13\%$ ) は、主として下水処理水等の排水を発生源としており、中国大陸

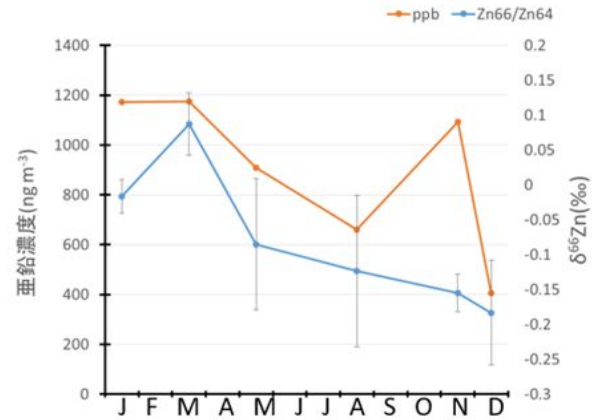


Fig. 1 Seasonal changes in atmospheric Zn concentration and  $\delta^{66}\text{Zn}$  (mean  $\pm 2\sigma$ ) in aerosols in Hirado City.

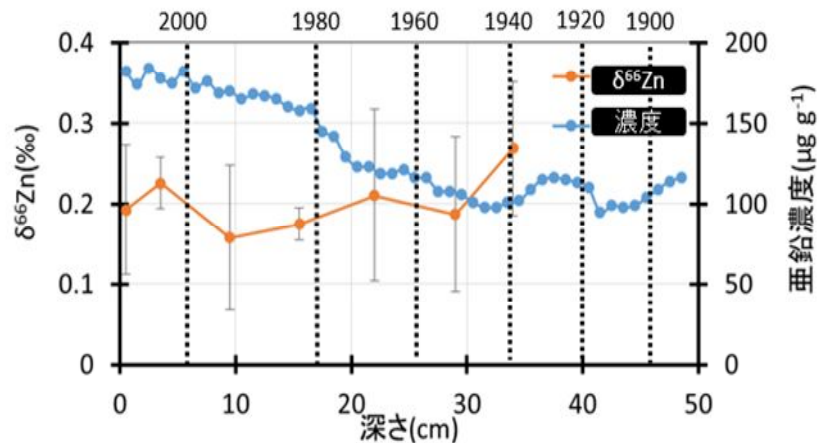


Fig. 2 Vertical profiles of Zn concentration and  $\delta^{66}\text{Zn}$  (mean  $\pm 2\sigma$ ) in sediment core in Lake Shinji.

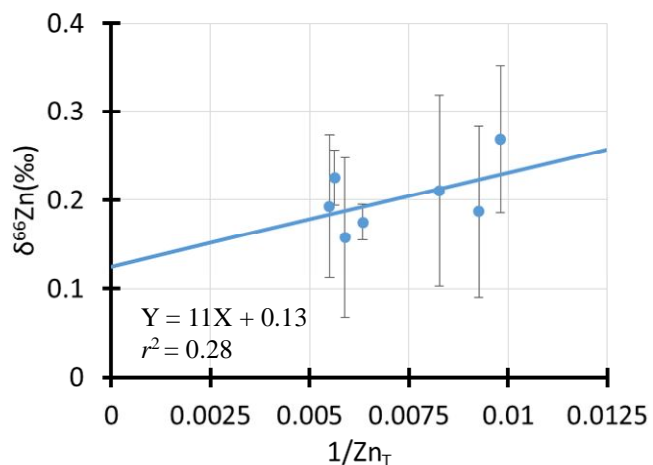


Fig. 3 Plot of  $\delta^{66}\text{Zn}_T$  (mean  $\pm 2\sigma$ ) versus  $1/\text{Zn}_T$  in sediment

からの越境輸送による可能性は低いと判断される。

以上より、宍道湖における堆積物上層部の Zn 濃度の上昇は、中国大陸からの越境汚染によるものではなく、主として下水処理水等の流入によるローカルな汚染によることが示唆される。この結果は、Pb の場合<sup>6)</sup>とは大きく異なっており、日本国内での Zn の使用量（すなわち、環境への放出量）が相対的に大きいことによると考えられる。また、上記の結果は、これまでに Kusunoki et al.により得られた、堆積物および降水中の Pb/Zn 濃度比に基づく越境汚染由来 Zn の寄与率推定の結果（31%）<sup>6)</sup>を支持する。

#### < 引用文献 >

- 1) Thapalia, A. et al., *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1544–1550 (2010)
- 2) Thapalia, A. et al., *Environ. Sci. Technol.* **49**, 132–140 (2015)
- 3) Cloquet, C. et al., *Environ. Sci. Technol.* **40**, 6594–6600 (2006)
- 4) Sonke, J. et al., *Chem. Geol.* **252**, 145–157 (2008)
- 5) Sivry, Y. et al., *Chem. Geol.* **255**, 295–304 (2008)
- 6) Kusunoki, K. et al., *Water Air Soil Pollut.* **223**, 1151–1160 (2012)
- 7) Sakata, M. et al., in preparation
- 8) Chen, J., *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6494–6501 (2008)

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

奥泉晶平, 坂田昌弘, 真塩麻彩実, 大野剛, 坂田周平: 亜鉛同位体比に基づく水域の亜鉛汚染源の解明. 第 26 回環境化学討論会, 静岡県コンベンションアーツセンター(グランシップ), 2017 年 6 月 7 日.

Sakata, M., Okuizumi, S., Mashio, A. S., Ohno, T. and Sakata, S.: Analysis of historical trend of pollution sources of zinc in Tokyo Bay based on zinc isotope ratio in sediment core. The 4th International Conference on Water resource and Environment (WRE2018), Kaohsiung City, Taiwan, July 17–21, 2018 (Invited Lecture).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:

種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：丸本幸治

ローマ字氏名：Kohji Marumoto

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。