

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月2日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20681003

研究課題名（和文）環境トレーサビリティ法を用いた新しい水質汚染評価手法の開発と実用に関する研究

研究課題名（英文）Development and application of isotope tractability method as a new evaluation technique of natural water environments

研究代表者

細野 高啓 (HOSONO TAKAHIRO)

熊本大学・大学院先導機構・特任助教

研究者番号：30367065

研究成果の概要（和文）：大都市における水質汚染が世界中で大きな環境問題となっている。こうした問題の改善には、未だに開発が遅れている水質汚染の原因や汚染程度の評価手法の確立が急務となっている。本研究の目的は近年環境トレーサビリティ法として注目を浴びている安定同位体比をマルチに扱うことで、水質汚染原因を総合的に評価するための新しい手法を開発し、その有用性を実証することであった。4年間の研究によりこのことを成し遂げた。

研究成果の概要（英文）：Deterioration of water quality is becoming serious problem for urban area. In order to improve this problem, new methods for evaluating source and fate of contaminant are needed to be developed. This study was aimed to develop new methodology and to show its availability using stable isotope ratios (environmental traceability) in multiple ways. We conducted our proposed plan and achieved our goal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	9,100,000	2,730,000	11,830,000

研究分野：同位体地球化学

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：同位体、水質汚染、水質評価、アジア、大都市、地下水、河川水、大気汚染

1. 研究開始当初の背景

世界の大都市で起こっている様々な水質汚染は、汚染大気降下物、都市廃水、農業排水など、汚染源が面的かつ複合的に広がっていることから、また、汚染由来と自然由来を区別することが困難なことから、その対策に向けた実態評価が困難とされてきた。こうした問題の打開策として、汚染物質の由来を見分けることのできる環境トレーサビリティ法が注目されていた。

環境トレーサビリティ法は食品安全問題を解決する際に導入された、食品トレーサビリ

ティ (traceability) 法と基本的に同じ概念に基づいている。そして、汚染物質の起源判別を行う際の指紋の様な働きをするのが同位体比である。その仕組みを代表的な汚染物質である硝酸 (NO_3) の同位体比を例にとって説明しよう。硝酸 (NO_3) には窒素 (N) と酸素 (O) が含まれている。これらNとOはそれぞれ ^{14}N , ^{15}N , と ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O の同位体を持つ。同位体比とは、それぞれ質量の異なる同位体の比のことを指し ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)、それぞれ $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ および $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ と表記する。汚染物質は固有の $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ および $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ を持っている。し

たがって、知りたい水中NO₃の同位体比を分析し汚染物質と比較することにより、その由来を追跡（トレース）できるという訳である。

環境トレーサビリティ法の概念は理解し易く、問題解決法として高い期待を持てる。当時はこの優先される研究課題に対し申請者（本応募の研究代表者）を含め、国内では京大・生態学研究センターや総合地球環境学研究所などの研究組織が、また海外でもアメリカ地質調査所、バルセロナ大学などのチームが大規模な研究を推進していた（現在その数は増加している）。しかし、国内外での研究動向に対し細かい検証を重ねた結果、また、申請者が自ら研究を進める中で、問題解決に向けて考慮しなければならない二つの重要な問題が浮上してきた。

一つ目は、研究の重点が硝酸同位体比に偏っている点である。確かに硝酸同位体比は起源判別の一つの有効なトレーサーとなりうるが、この同位体比は自然界で起こる様々な要因に対して変化し易く、起源を正しく判別する際の大きな妨げとなっていた。また、そもそも硝酸を含まない汚染物質もあるため、これに対してはどうしても評価することはできなかった。二つ目は、水の分析に研究の重点が偏っているという点であった。また、同位体比のトレース能力は汚染物質の同位体的特徴付けがなされて初めて効力を発揮する。しかし、現状では基準となる汚染物質の同位体的特徴付けが不十分であった。これらの問題点を下記の研究の目的に記すアイデアで克服しようとしたのが本研究着手に至った背景である。

2. 研究の目的

上記問題の解決方法として申請者が提案しているのが硝酸に加え、硫酸（SO₄）、ミネラル元素のストロンチウム（Sr）、金属元素の鉛（Pb）の四元素の安定同位体比を多角面から扱うことにより、より精度の高い水質汚染原因評価法—マルチ環境トレーサビリティ法—を開発することであった。これら四種の元素をマルチに扱うことで、大都市に影響する主な汚染物質を網羅することができる考えたのだ。加えて、新たに加える同位体比は硝酸同位体比の欠点であった外的要因に対する変化（具体的には還元雰囲気下における生物化学反応を介した同位体分別作用の影響）が極めて小さいため、従来のものより追跡能力が格段に向上すると期待して取りかかった。

3. 研究の方法

具体的に掲げた問題を解決する方法としては、下記に示すように、六つの代表的なアジア大都市から比較試料および水試料を収集し、各種同位体比の分析を行うことであった。

- 比較試料（汚染の原因となる物質）：肥料、洗剤、工業用硫酸、岩石・鉱物
- 水試料：降水、河川水、地下水
- 研究対象都市：大阪、ソウル、台北、バンコク、ジャカルタ、マニラ
- 扱う同位体比：NO₃同位体比、SO₄同位体比、Sr同位体比、Pb同位体比

また、本研究は以下のステップ沿った明瞭な目標をもって進行した。

ステップ1：情報・試料収集。本研究を実行する上で重要な準備活動

ステップ2：比較物質の同位体組成を明らかにする。これにより汚染を評価するための基準を定める。

ステップ3：水試料の同位体組成を明らかにする。上で定めた基準に基づき、大都市の水について診断（起源、汚染レベル）を行う。これにより汚染を評価する新しい手法を実証する。

ステップ4：全ての大都市に対し、水試料の汚染原因および汚染度を比較する。これにより国や地域によって異なる原因および深刻度を明らかにする。新手法の有効性を国内外に発信する。

また、年度ごとの研究の流れは下記のように計画し、実際研究はこの流れに沿って問題なく進行した。

平成20年度：比較試料の選定、収集、処理、および基礎データ測定。

平成21年度：比較試料の同位体比測定、および水試料の収集。

平成22年度：汚染評価基準の確立。水試料の処理、分析。成果の発信。

平成23年度：データ総括。新しい汚染評価方法の有効性を実証、成果の発信。

4. 研究成果

(1) 4年間の主な研究経過

初年度（平成20年度）は比較試料として重要視していた化学肥料および合成洗剤等の汚染原因物質の収集を完成させるとともに、降水、河川水、地下水等の水試料の収集を問題なく進めた。

2年目（平成21年度）は水試料の収集をほぼ完成させた。そして3年目（平成22年度）には残りの試料に対し採取・分析をすべて終え、アジアの個々の地域についての研究成果を活発に発信した。

最終年度（平成24年度）はジャカルタ、バンコクの地下水に対して水質形成ならびに汚染実態・挙動を論じた論文を国際誌に掲載（ジャカルタ）・投稿（バンコク）した。また、アジア主要大都市の地下水汚染実態をコンパイルし、硝酸と砒素の汚染メカニズムを総合的に解明し、その全容に対する結果をレビュー論文として国際誌に発表した。

今後に向けての調査・活動も行った。これ

から取りかかろうとしている新しいテーマは、本研究で進めてきたように単一試料から闇雲に各種同位体情報を抽出するのではなく、各種同位体をどのように組み合わせれば水質変化メカニズムの解明に資する画期的な方法を生み出せるかに基づいて考え出されたもので、その計画を新たな研究計画書としてまとめた。新しいマルチ同位体法は、この先より重要となってくるが、調べる方法が見出せなかった脱窒タイプやメカニズムの詳細を知ることが可能にするこれまでにない方法論になると期待している。

H23年度で終了となった4年越しの研究活動により、計画の全てをクリアした。国際的にも最先端と見なせる本研究の結果は、各地域研究について10件のインパクトファクター付き国際学術雑誌（うち一件は投稿中）、3件のインパクトファクター付き国際学術レビュー論文（うち一件は投稿中）、7件の国際学会論文、6件の教科書（うち一件は掲載待ち）と、予想をはるかに上回る結果となった。国際的に知名度の高い国際誌に本研究結果の成果が多数掲載され、反響も大きく、本研究が世界の研究者に与えたインパクトは大きく、客観的に見ても世界でも最先端の研究を推進してきたと評価できる。

（2）研究成果

①アジア沿岸地域地下水の水質汚染の現状およびメカニズムの解明

ソウル：各種安定同位体比をマルチに用いた解析結果より、ソウル市中央北部において地下鉄による過剰揚水が原因となり地下水流動の中心が漢河より北部に移動していること、また、下水の漏出による汚染物質（最も深刻な無機汚染物質は硝酸）が変化した地下水流動に沿って移流している実態が明らかとなった。地下水流動の変化が汚染分布の移動特性を規制しているユニークな現象を捉えることに成功した。

台北：各種安定同位体比をマルチに用いた解析結果より、台北市南部および東部の人口密集地域において下水漏出が原因で発生した汚染物質が地下水流れに沿って新店川流域に蓄積している実態、また、台北盆地周辺域では下水ではなく、農地からの排水汚染物質が地下に浸透している現状が明らかとなった。人為汚染由来の硝酸はいずれも顕著な脱窒を受けており、他の都市域と比べて濃度は高いものの、最悪のシナリオには達していないことが分かった。一方、砒素が他の地域と比べて高濃度であることが分かり、Sr同位体比と硫酸同位体比を合わせた解釈によると、ある特定の地層中に存在していた砒素が還元プロセスに伴って溶出した機構が考えられた。同位体比をマルチで利用することでシングルでは不可能であったより詳細な汚染源特定が可能

になる。このことを示すのに成功した。

バンコク：バンコクでは硝酸汚染は帯水層の還元的特徴が大きな原因で深刻ではないことが明らかとなった。学術的な意味で最も興味深いことは、世界最大級のラテライト質帯水層ではBacterial Disproportionation of Elemental Sulfurが硫酸形成の主なプロセスであることが世界で初めて実証されたことである。

ジャカルタ：本地域の硝酸汚染は他地域と比較してもっとも深刻であり、その原因は従来指摘されていた（科学的根拠はないが）農地からの負荷ではなく、下水道未発達（<4%）に起因する生活排水の地下環境への漏出であることが明らかになった。好気的な環境下におかれているため、バンコクや台北とは異なり脱窒は殆ど起こっていない。本研究では同位体比をマルチに扱うことでより詳細な汚染源の特定が可能になることが示された。他の重要な成果として、地下水流動に伴う硫酸同位体比変化特性を世界で初めて説明したことが挙げられる。

マニラ：マニラにおける最も深刻な地下水問題は過剰揚水に伴う塩水化だと言える。その他、硝酸汚染と砒素汚染も検知されたが、顕著なレベルではなかった。

②アジア沿岸地域地下水の水質汚染の現状およびメカニズムの解明研究を統括することで得た統合的見解

アジア水質悪化の三大要因は沿岸域での塩水化、人為由来硝酸汚染、自然由来砒素汚染であることが、一連の研究を整理した結果明らかにされた。硝酸・砒素汚染の深刻さは異なる都市の発展段階よりむしろ、帯水層の置かれている酸化・還元環境に依存することが初めて明らかにされた。このことはアジアの地下水汚染評価法と、地下水管理に資する重要な概念と言える。またこの新たな概念は、今後ますます重要となってくる国境を越えた地下水水質管理を進めていく上で重要である。

③水質悪化の原因を探る新しい手法—マルチ同位体法—の開発

上記の研究結果から明らかなように、これまで最先端研究で欠けていた起源物質に対する同位体特徴付けを丁寧にコンパイルし、硝酸に加え、硫酸(SO₄)、ミネラル元素のストロンチウム(Sr)、金属元素の鉛(Pb)の四元素の安定同位体比を多角面から扱うことにより、より精度の高い水質汚染原因評価法—マルチ環境トレーサビリティ法—が開発され、その重要性が実証された。

また、本研究を通し新たな問題点とその問題点をクリアする画期的なアイデアも整理された。詳細を記述することはできないが、硝酸同位体比と硫酸同位体比を起源推定のパラ

メーターとして、また、硫黄と炭素の元素循環を介した脱窒現象の推定パラメーターとして硝酸、硫酸、重炭酸の炭素の同位体比の三つの同位体比を効果的に利用できると考えている。すなわち、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ ダイアグラムと $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ダイアグラム上でのサンプルプロット傾向から従属栄養的脱窒か独立栄養的脱窒のどちらのサイクルがメインなのかを見極めることができると考えている。こうしたアイデアを実証するためのフィールドを熊本に定め、現在計画中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. T. Hosono, R. Delinom, T. Nakano, M. Kagabu, J. Shimada: Evolution model of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulfate in volcanic fan aquifers from recharge to coastal zone and through the Jakarta urban area, Indonesia. *Science of the Total Environment*, 409, 2541-2554, 2011.
2. T. Hosono, T. Nakano, Y. Shimizu, S. Onodera, M. Taniguchi: Hydrogeological constraint on nitrate and arsenic contamination in Asian metropolitan groundwater. *Hydrological Processes*, 25, 2742-2754, 2011.
3. T. Hosono, C-C. Su, R. Delinom, Y. Umezawa, T. Toyota, S. Kaneko, M. Taniguchi: Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92, 297-306, 2011.
4. T. Hosono, C-H. Wang, Y. Umezawa, T. Nakano, S. Onodera, T. Nagata, C. Yoshimizu, I. Tayasu, M. Taniguchi: Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwater of the Taipei urban area. *Journal of Hydrology*, 379, 23-36, 2011.
5. T. Hosono, C-C. Su, K. Okamura, M. Taniguchi: Historical record of heavy metal pollution deduced by lead isotope ratios in core sediments from the Osaka Bay, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 1-8, 2010.
6. T. Hosono, F. Siringan, T. Yamanaka, Y. Umezawa, S. Onodera, T. Nakano and M. Taniguchi: Application of multi-isotope ratios to study the source and quality of urban groundwater in Metro Manila, Philippines. *Applied Geochemistry*, 25, 900-909, 2010.
7. T. Hosono, S. Chih-Chieh, F. Siringan, A. Amano and S. Onodera: Effects of environmental regulations on heavy metal pollution decline in core sediments from Manila Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 780-785, 2010.
8. T. Hosono, R. Ikawa, J. Shimada, T. Nakano, M. Saito, S. Onodera, K-K. Lee and M. Taniguchi: Human impacts on groundwater flow and contamination deduced by multiple isotopes in Seoul City, South Korea. *Science of the Total Environment*, 407, 3189-3197, 2009.
9. T. Hosono, S. Buapeng, S. Onodera, T. Yamanaka, J. Shimada, T. Nakano, M. Taniguchi: Sulfate and strontium isotopic variations of groundwater in the Lower Central Plain, Thailand. *IAHS Publ.* 329, 284-290, 2009.
10. T. Hosono, D. Robert, S. Onodera, Y. Umezawa, T. Nakano, M. Taniguchi: Cause of groundwater contamination in Jakarta alluvium volcanic fan deduced by sulfate and strontium isotope ratios. *IAHS Publ.* 329, 201-206, 2009.
11. T. Hosono, Y. Umezawa, S. Onodera, C-H. Wang, F. Siringan, S. Buapeng, R. Delinom, T. Nakano, M. Taniguchi, M. Taniguchi: Comparative study on water quality among Asian megacities based on major ion concentrations. pp. 295-300. In: From Headwaters to the Ocean: Hydrological Changes and Watershed Management (M. Taniguchi, W. C. Burnttt, Y. Fukushima, M. Haigh, and Y. Umezawa editors), *Taylor and Francis*, London, UK, 2009.

[学会発表] (計 46 件)

1. 細野高啓：同位体トレーサーで追跡した帯水層中での脱窒現象の実態。熊本大学水循環 CREST プロジェクト (地域水循環を踏まえた地下水持続利用システムの構築) シンポジウム『地下水帯水層中の硝酸性窒素汚染にいかに対処できるか?』。主催：熊本大学水循環 CREST 研究プロジェクト, 熊本大学地下水環境リーダー育成国際共同教育拠点 (GeIK), 熊本大学拠点形成研究「地域水循環に基づく持続的水資源利用のフロンティア研究」, 2011 年 10 月 23 日 (日)

2. 細野高啓: アジア沿岸域における地下水のマルチ同位体比研究. 第1回同位体環境学シンポジウム, 総合地球環境学研究所, 2011年9月29-30日(発表日29日). 主催: 総合地球環境学研究所
3. T. Hosono: Sulfate Isotope Ratios of Groundwater in Asian Metropolitan Area. *Asia Oceania Geosciences Society (AOGS) international conference*, Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan, 8-12 August, 2011.
4. T. Hosono, M. Taniguchi, W.C. Burnett, M. Ono, T. Tokunaga, T. Masuda, T. Akimichi: Distribution of submarine groundwater discharge investigated by ^{222}Rn survey along the coastal line of Mt. Chokai, North Japan. *2011 XXV International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG) General Assembly*, Melbourne Convention and Exhibition Centre, Melbourne, Australia, 28 June - 7 July (Presentation day: 3 July), 2011.
5. T. Hosono: Groundwater nitrate-arsenic pollution in Asian countries controlled by redox nature of aquifer systems. *1st International Symposium on Groundwater Environment*. Kumamoto Univ., 21-22 Dec, 2010.
6. T. Hosono: The status of groundwater quality and pollution mechanism in the Asian metropolitan areas. *The 3rd international symposium of RIHN project "Human Impact on Urban Subsurface Environments"*, Academia Sinica, Taipei, Nov. 2009.
7. T. Hosono: The NA (nitrate-arsenic) boundary as an important concept in aquatic environmental studies. *RIHN 4th International Symposium*, Kyoto, Japan. Oct. 2009.
8. T. Hosono, S. Buapeng, S. Onodera, T. Yamanaka, J. Shimada, T. Nakano, M. Taniguchi: Sulfate and strontium isotopic variations of groundwater in the Lower Central Plain, Thailand. *Joint IAHS & IAH Convention*, Hyderabad, India. Sep. 2009.
9. T. Hosono, D. Robert, S. Onodera, Y. Umezawa, T. Nakano, M. Taniguchi: Cause of groundwater contamination in Jakarta alluvium volcanic fan deduced by sulfate and strontium isotope ratios. *Joint IAHS & IAH Convention*, Hyderabad, India. Sep. 2009.

〔図書〕(計6件)

1. T. Hosono: The NA (nitrate-arsenic) boundary as an important concept in aquatic environmental studies. In: *The Dilemma of Boundaries: Toward a New Concept of Catchment* (Institute of Humanity and Nature, editor), Springer-Verlag, (in press), 2011.
2. 細野高啓, 汪 中和: 台北の水環境(水環境と水環境問題). In: *アジアの都市と水環境* (谷口真人, 金子慎治, 吉越昭久編), 古今書院, 136-149. 2011.
3. 細野高啓, 尹 昭苑, 梁 海根, 谷口智雅: ソウルの水環境(水環境と水環境問題). In: *アジアの都市と水環境* (谷口真人, 金子慎治, 吉越昭久編), 古今書院, 90-99. 2011.
4. 細野高啓: 分担執筆. In: *アジア巨大都市* (谷口真人, 谷口智雅, 豊田知世編), 新泉社, pp. 42-43, 52-53, 2011.
5. 細野高啓: 鳥海山の地質と湧水. In: *鳥海山の水と暮らし~地域からのレポート* (秋道智彌編), 東北出版企画, 102-124, 2010.
6. T. Hosono: Application of stable isotopes to watershed environmental diagnosis in agricultural irrigation areas. In: *Agricultural Irrigation Research Progress* (D. Alonso, H.J. Iglesias, editors), *Nova Science Publishers, Inc.*, Chapter 3, New York, pp. 37-51. 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細野 高啓 (HOSONO TAKAHIRO)
 熊本大学・大学院先導機構・特任助教
 研究者番号: 30367065

(2) 連携研究者

谷口 真人 (MAKOTO TANIGUCHI)
 総合地球環境学研究所・教授
 研究者番号: 80227222

中野 孝教 (TAKANORI NAKANO)
 熊本大学・大学院先導機構・特任助教
 研究者番号: 20155782

嶋田 純 (JUN SHIMADA)
 総合地球環境学研究所・教授
 研究者番号: 80206169