

堆積物コア中鉛同位体比を用いた環境鉛汚染の歴史的な由来の識別に関する研究

加田平賢史

I 序論

様々な発生源から環境中に放出された汚染物質は、周辺または遠方に運ばれて降下する。水圏に降下した場合は、汚染物質が再度移動する可能性もあるが、最終的には堆積物に保持される。そのため、堆積物には、過去から現在までの様々な発生源から負荷された汚染物質が蓄積されていると考えられる。

そこで本研究では、水圏の堆積物(底質)と、その堆積物に含まれる鉛の安定同位体比に着目した。鉛の安定同位体比は、鉛の産地や生成年代により異なるため、鉛の由来について議論できる。また、堆積物には過去の環境汚染の履歴が保持されていると考えられるため、その重金属濃度や鉛同位体比を分析することにより、周辺環境における重金属の負荷の有無とその程度、そしてその負荷の要因を解明することが可能となる。

しかし、人為的活動により環境中に放出された重金属は、水圏へと移行して直接的に堆積物に負荷されるだけではなく、一度地表に沈着した後に再度巻上げられる等により移動して水圏へと移行する場合や、他の地点で水圏へと移行したものが流されてくる場合など、様々な経路を経て間接的に堆積物に負荷される場合がある。本研究では、このように人為的活動により環境中に放出された重金属が直接的または間接的に堆積物に負荷されることを、総称して人為的放出由来と呼び、このような要因で堆積物に負荷された重金属を人為的放出由来の重金属と定義する。また堆積物には、汚染されていない(人為的放出由来の重金属が負荷されていない)土砂等が自然流入することにより、その土砂等中に存在する天然の重金属も含まれる。本研究では、このように土砂等が自然流入することにより堆積物に含まれる天然の重金属を、天然由来の重金属と定義する。堆積物には、人為的放出由来の重金属と天然由来の重金属とが混合して負荷されており、それらを総合した堆積物中の重金属を、本研究ではトータル由来の重金属と定義する。以下、特に断りのない場合は、重金属とはトータル由来の重金属を意味する。

II 堆積物コアを用いた重金属負荷の歴史的な変遷と時代的背景の把握

大阪市のため池である長池と大阪城外濠、そして長崎県西山貯水池で採取した堆積物コアについて、深度ごとの堆積年代を求めるとともに重金属濃度を測定し、重金属負荷の歴史的な変遷を明らかにした。その結果、堆積物コア中の重金属濃度は、高度経済成長期に増加し、逆に公害対策基本法の施行に代表される環境対策が強化されると減少する場合が見られるといった、周辺環境における汚染の歴史を反映していた。大阪城外濠で採取した堆積物コア(外濠コア)では、1945年の層に大阪城に隣接する砲兵工廠が戦争時に空襲を受けたことにより放出されたと推測される重金属の濃度増加が見られた。また、長崎県西山貯水池で採取した堆積物コア(西山貯水池コア)では、Pu と Cs の放射能が大きいために原爆の影響が示唆される層にPb濃度のピークが見られたり、1982年の水害時の層では重金属の濃度が減少する傾向が見られた。このようにコア中重金属濃度の経年変化が、推定した堆積年代とその時代的背景によく一致していることから、年代測定結果の信頼性を向上させる結果が得られた。

さらに統計的解析により、重金属負荷の要因やその由来、そして重金属濃度から読み取ることができる環境(鉛負荷)情報を明らかにした。外濠コアでは天然由来の影響の大きさを意味する主成分や、石油の消費に強く関連した産業活動の発展を示唆する主成分が抽出された。これらの主成分の値から、過去200年間で最も人為的影響が強かったのは戦争であることが明らかとなった。また、長池で採取した堆積物コア(長池コア)と西山貯水池コアでは、重金属濃度間の相関係数やクラスター分析の結果より、同じ発生源・機構による負荷が推測される元素グループに分けることができた。しかし、長池コアと西山貯水池コアでは、重金属濃度間の相関が全く異なる傾向を示すため、重金属の負荷の要因はコアにより大きく異なると考えられた。

III 堆積物コア中トータル由来の鉛の同位体比を用いた環境鉛汚染の歴史的な由来の識別

堆積物コア中トータル由来の鉛の同位体比により、環境鉛汚染の歴史的な由来を識別した。その結果、天然由来の鉛の同位体比が明らかにされ、また人為的放出由来の鉛が負荷されると鉛同位体比も変化するという鉛の由来や汚染の要因を判別することができた。また、距離が大きく離れた地点同士の天然由来の鉛の同位体比がほぼ同じであることから、日本における天然由来の鉛の同位体比は、ある一定の値を示すことが示唆された。さらに、長池コアのトータル由来の鉛の同位体比は、日本産の鉛の同位体比の範囲とは大きく異なるため、1930年代以降に長池に負荷された鉛は、いずれの年代も外国で精錬された鉛を含んでいることや、1944年に大阪城外濠に負荷された鉛は、1945年に砲兵工廠が空襲を受けたことにより放出された鉛と同じ同位体比であるため、砲兵工廠の産業活動が原因であること、なども明らかとなった。

しかし異なる地点のコアでは、トータル由来の鉛の同位体比に差が生じた。これは、堆積物中の鉛は、人為的放出由来の鉛と周辺から自然流入した土砂等に含まれる天然由来の鉛とが混合されているため、その同位体比も、人為的放出由来の鉛と天然由来の鉛のそれぞれの負荷量に応じた平均値となるからである。

IV 堆積物コア中の人為的放出由来の鉛の同位体比を推定する手法の提案

人為的放出由来の鉛を抽出してその同位体比を推定する手法を提案した。またこの手法を実際に堆積物コアに適用し、環境鉛汚染の歴史的な由来について検討した。さらに外国産鉛の寄与分のみを平均した同位体比と日本産の鉛の寄与割合も求めた。その結果、1920年代から1950年代にかけては、日本における人為的放出由来の鉛の同位体比は、様々な発生源から放出された鉛が平均化されて、ある一定の同位体比を示す可能性が考えられた。これは、1920年代から1950年代の外国産鉛の寄与分のみを平均した同位体比に差がないことから推測される。

大阪城外濠コアの1915年以前の人為的放出由来の鉛の同位体比(図1)は、日本産の鉛鉱石の同位体比の分布範囲に極めて近いため、大阪城周辺では、1915年以前は主に日本産の鉛が使用されていたと考えられる。日本産の鉛の寄与割合は70%以上と推測された。また、戦争時に砲兵工廠が空襲を受けたことにより大阪城外濠に負荷された鉛は、当時周辺環境に負荷されていた鉛と同じ同位体比であると推測されたが、人為的放出由来の鉛の同位体比や外国産鉛の寄与分のみを平均した同位体比も、1945年の層が前後の層と値に差が見られないことから、推論の妥当性が示さ

れた。

西山貯水池コアの人為的放出由来の鉛の同位体比(図2)は、1910年代から大きい値を示すことから、周辺では1910年代から外国産の鉛が使用されていた可能性が考えられた。また、西山貯水池コアの外国産鉛の寄与分のみを平均した同位体比は、原爆の影響が残存する層では、原爆の影響のない層と大きく異なっていた。そのため1945年には長崎原爆によって発生し環境中に放出された鉛が主に負荷されており、またその同位体比はそれまでとは大きく異なることが推測された。1982年の水害時の人為的放出由来の鉛の同位体比は、天然由来の鉛の同位体比に極めて近く、また狭い範囲に分布したことから、水害時に大量に流入した土砂等に含まれていた天然由来の鉛の同位体比の影響を、強く反映している。さらに西山貯水池コアの1976年から1999年までの外国産鉛の寄与分のみを平均した同位体比は、水害時の層も含みほぼ同じ値であった。

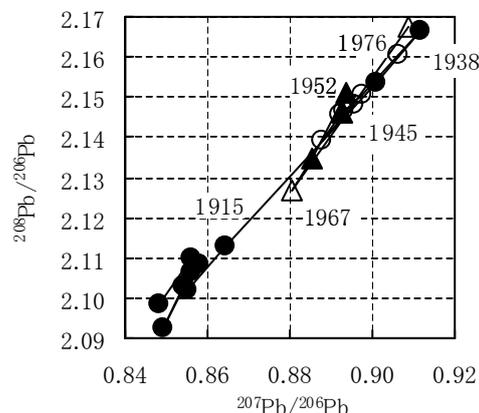


図1 外濠コアの人為的放出由来の鉛の同位体比
●:1930年代以前 ○:1940年代
▲:1950年代 △:1960~1970年代

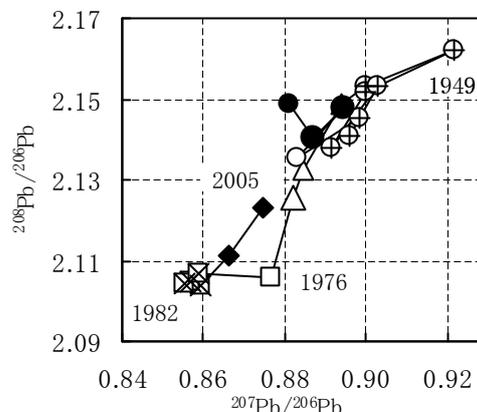


図2 西山貯水池コアの人為的放出由来の鉛の同位体比
●:1930年代以前 ○:1940年代 ▲:1950年代
△:1960~1970年代 □:1980年代
◆:1990年代以降 +:原爆の影響が残存する層
×:水害時に堆積した層

そのため、水害時に負荷された鉛は、土砂等に含まれる天然由来の鉛を除くと、当時産業活動により周辺環境に負荷されていた鉛であると推測される。

西山貯水池コアの1999年の人為的放出由来の鉛の同位体比は、日本の大気エアロゾル中の鉛同位体比に近く、特に年代の近い1997年につくばで観測された大気エアロゾル中鉛同位体比とほぼ同じであることから、西山貯水池周辺における当時の大気エアロゾル中の鉛同位体比を反映していると考えられる。また、西山貯水池コアの2005年の人為的放出由来の鉛の同位体比は、中国や韓国の大気エアロゾル中の鉛同位体比に近いことから、越境大気汚染の可能性が考えられた。

V 総括

本研究の意義は、過去の環境汚染の履歴を保持していると考えられる水圏の堆積物(底質)と、鉛の由来を識別することが可能となる鉛同位体比とに着目し、周辺環境における過去の人為的鉛汚染の有無とその程度を明らかにする工学的手法を提案したこと、さらには同手法を実際に柱状堆積物試料(堆積物コア)に適用することで手法の有用性を確認したことにある。以下に、人為的放出由来の鉛の同位体比を推定する手法の有用性について示す。

人為的放出由来の鉛の同位体比を推定することで、トータル由来の鉛の同位体比で議論する場合に比べ、年代間の同位体比の差が顕著となり、より鋭敏に鉛の負荷の要因を検討することができた。これは、天然由来の鉛の寄与を補正することにより、鉛同位体比の経年変化の相違をより鋭敏に表示できるためである。人為的放出由来の鉛の負荷は、トータル由来の鉛の同位体比で議論するより、人為的放出由来の鉛の同位体比で議論する方が、鉛同位体比の差が顕著になるため、より詳細な議論が可能となる。また、人為的放出由来の鉛の同位体比は、天然由来の鉛の影響が除外されているため、異なる地点の鉛同位体比の値を直接的に比較することが可能となる点や、鉛の蓄積量と独立して議論が可能である点が、トータル由来の鉛の同位体比に比べて優位である。

また、人為的放出由来の鉛の同位体比は、トータル由来の鉛の同位体比に比べ、外国産の鉛の寄与がより直接的に反映されることも優位な点である。実際、人為的放出由来の鉛のうち、外国産鉛の寄与分のみを平均した鉛の同位体比を推定することにより、最も寄与が大きい産地を推定することが可能となった。さらに、人為的放出由来の鉛の同位体比が類似している場合でも、外国産鉛の寄与分のみを平均した鉛の産地が異なるケースでは、鉛の負荷の要因が異なっていることを明らかにできた。また、人為的放出由来の鉛の同位体比に占める日本産の鉛の寄与割合を求めることで、推論の信頼性を向上させることができた。

このように、本研究で提案した手法は、底泥堆積当時のコア周辺の環境中における人為的放出由来の鉛の同位体比を推定でき、また異なる地点であっても、人為的放出由来による鉛の堆積特性を比較・議論することが可能となる、極めて有効な手法であるといえる。

謝辞 本研究の遂行および本論文の作成にあたり、御指導と御鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科の森澤眞輔教授に深く感謝申し上げます。本論文を作成するにあたり、御教示賜りました京都大学大学院工学研究科の米田稔教授ならびに清水芳久教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究の遂行に際し御支援と御助言をいただきました大阪市立大学大学院理学研究科の吉川周作教授、近畿大学理工学部の山崎秀夫准教授、ならびに信州大学繊維学部の森脇洋准教授に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、御高配と御協力を賜りました大阪市立環境科学研究所の歴代担当課長であります福山丈二氏、鶴保謙四郎氏、藤田忠雄氏、山本攻氏、神浦俊一氏、北野雅昭氏、および担当課の皆様と、分析に関して御協力と御助言をいただいた都市環境担当の新矢将尚研究主任に感謝いたします。

(本稿は、著者が京都大学において平成22年3月23日に博士(工学)の学位を授与された際の論文の概要であり、その詳細は以下に掲載されている。)

- 1) 加田平賢史, 森脇洋, 山本攻, 鶴保謙四郎, 新矢将尚. ICP-MSを用いた鉛同位体比分析における補正法の検討. 生活衛生 2005; 49: 288-296.
- 2) 加田平賢史, 森脇洋, 山本攻, 鶴保謙四郎, 新矢将尚. ICP-MSを用いた土壤中鉛の同位体比分析における最適な分析条件の検討. 生活衛生 2005; 49: 297-304.
- 3) Katahira K, Ishitake M, Moriwaki H, Yoshikawa S, Yamamoto O, Fujita T, Yamazaki H. Method for the estimation of the past illegal dumping recorded in a sediment core. Water, Air, and Soil Pollution 2007; 179: 197-206.
- 4) Katahira K, Ishitake M, Moriwaki H, Yamamoto O, Fujita T, Yamazaki H, Yoshikawa S. Statistical analysis of metal concentrations in a sediment core to reveal influences of human activities on atmospheric environment for 200 years. Water, Air, and Soil Pollution 2009; 24: 215-225.