

研究ノート

底質試料中の鉛・希土類元素の濃度と発生源の推定

加田平賢史¹⁾、森脇洋²⁾Concentrations of lead and rare-earth elements in sediments
and the estimation of their sourcesKATAHIRA Kenshi¹⁾, MORIWAKI Hiroshi²⁾

Abstract

A method for the extraction of lead and rare-earth metals from sediment samples using a sequential extraction (2-step extraction) was applied to sediments. The lead adsorbed on the surface of a sediment sample was eluted by aqua regia (the first extraction: solution F). The lead inside sediment particles was successively extracted by the mixed acid (HNO₃, HF, and H₂O₂) as the second extraction. We found out that the isotope ratios of Pb in the second solution R represented those of natural origin. This advantage of the method makes it clear that the main source of lead in the sediment samples was anthropogenic. Rare-earth elements in sediments were mainly derived from natural origin because the ratios of their concentrations were consistent with those in the continental crust. These results showed that the method in this study was useful to discuss the anthropogenic sources for lead and rare-earth elements.

Key words: sediments, rare-earth elements, lead, isotope ratios, 2-step extraction method

I はじめに

これまで我々は、閉鎖性水域の底質が主に大気からの降下物で構成されていることに着目し、その地域における大気汚染の歴史的変遷を記録する媒体として底質コア試料を採取し、分析を行ってきた(例えば Katahira et al., 2009[1])。これらの研究において、底質試料中の重金属類の分析法として試料を硝酸で分解する手法(以下、硝酸分解法と呼ぶ。)を用いてきた。硝酸分解法は、試料中に含まれる重金属の全量は抽出できないが、試料の表面に付着した重金属を主に抽出できるため、汚染状況の把握に有効である。

また、硝酸分解法で得られた抽出液について鉛同位体比を分析し、鉛の発生源についても検討を行ってきた。鉛鉱石は、その形成された時期と地質学的条件によって鉛同位体比が異なる[2]。すなわち鉛の安定同位体比が鉛の産地や生成年代により異なる値を示すことを利用し、環境試料中の鉛同位体比の相違から環境中に放出された鉛の由来が評価できる。たとえば大阪城の外濠[1]においては、自然由来による負荷と人為活動による負荷とを明確に判別することができた。また当該地において過去 200 年間で戦争が最も大きな汚染要因であっ

たことを明らかにした。

このようにこれまでは主に鉛に注目してきたが、近年は希土類元素が様々な産業において利用されており、環境中にも放出されている可能性がある。希土類元素についてこれまで顕著な毒性は報告されていないが、希土類元素の粉塵に慢性的に暴露されることでじん肺症の発症につながるという報告[3]がある。一方で、環境中に負荷された希土類元素を利活用できれば、資源の枯渇を防ぐことに寄与できるだろう。そのため、希土類元素の環境における分布・挙動を明らかにすることが求められている。

我々は、環境中の鉛および希土類の分布状況を把握することを目的に、土壌または底質試料中の鉛と希土類を段階的に抽出できる分析法を提案した [4]。この分析法は、最初に王水により試料表面の重金属を溶出させ(第一画分。検液 F)、引き続き硝酸、フッ化水素酸、過酸化水素水を混合させた溶液により、粒子内部の重金属類を溶出させる(第二画分。検液 R)という、2 段階の抽出法(以下、逐次抽出法と呼ぶ。)である。この逐次抽出法を閉鎖性水域の底質に適用して鉛の濃度と同位体比を測定した結果[5]、自然由来の鉛は粒子内部に強く結びついており、検液 R に主に抽出されることが明らかとなった。つまりこの検液 R の鉛同位体比は自然由来の

1) 大阪市立環境科学研究センター

〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-3

Osaka City Research Center of Environmental Science, 1-3-3 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan

2) 信州大学繊維学部応用生物科学科

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

Shinshu University, Faculty of Textile Science and Technology, Department of Applied Biology, 3-15-1, Tokida, Ueda 386-8567, Japan

鉛の同位体比を表すことから、検液 F の鉛同位体比と比較することで、自然由来と人為汚染の鉛を識別できることがわかった。

本報告では、科学研究費補助金「東日本大震災による東京湾の放射能汚染とそれをトレーサーに用いた物質動態の解明」(平成 24 年度～平成 28 年度。研究代表者:山崎秀夫。)の研究分担者として、採取した底質試料の提供を受け、逐次抽出法により鉛と希土類元素の濃度や鉛同位体比を分析した結果、これら元素の人為汚染の程度と発生源について検討した内容を報告する。

II 実験方法

1) 分析に用いた底質

産業活動が活発な都市域において、環境中に放出された汚染物質が水圏へと流入した場合、それらは最終的に海域へと集積していると考えられる。そのため、都市周辺海域の底質を調査することで、都市域における産業活動の影響が把握できる可能性がある。そこで平成 24 年度に採取・提供を受けたある都市周辺の海域の底質試料を分析に用いた。この底質試料は、都市周辺海域の 24 地点においてエクマンバージにより採取した表層の底質を、それぞれ混合して均一にした後 60℃で恒量になるまで乾燥し、メノウ製乳鉢で粉碎、夾雑物を除去した試料である。

なお、対象とした海域は奥行きのある湾をなしており、湾の北からは一級水系の本流となる一級河川が流れ込んでいる。その河口付近に採取地点 5 が、またそこから湾に入り込んだところに採取地点 6、7 がある。また湾の北西からは上記の一級水系から分岐した一級河川が流入しており、その河口に上流側から採取地点 1、2、3、4 がある。湾内にある埋立地を横断する流路から採取地点 10 を選んだ。その他の採取地点は湾内の任意の地点である。

2) 逐次抽出法[4]

底質試料に逐次抽出法を適用した。試料約 0.5 g に硝酸 2.5 mL、塩酸 7.5 mL を加え、マイクロウェーブサンプル分解装置において表 1 の条件で分解した。テフロンビーカーに移し入れてホットプレート上でさらに加熱し、液量が少なくなったら放冷後、無灰定量ろ紙(Whatman 社製グレード 42)を用いてろ過した。ろ液を 10mL に定容したものを検液 F とした。ろ紙上の残渣はろ紙とともに分解用容器に入れ、硝酸 5 mL、フッ化水素酸 2 mL、過酸化水素水 1 mL を加えた後、再度マイクロウェーブサンプル分解装置において表 1 の条件で分解した。テフ

ロンビーカーに移し入れてホットプレート上でさらに加熱し、液量が少なくなったら硝酸 0.5 mL を加えて穏やかに加熱後 10 mL に定容したものを検液 R とした。検液 F と R は ICP 質量分析計(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、X series 2)で Pb、La、Ce、Sm を測定した。

3) 底質試料の鉛同位体比の分析

底質試料を逐次抽出法により分解して得られた検液について、Pb、La、Ce、Sm の分析に加え、鉛同位体比を併せて分析した。検液を液中の鉛濃度が 6 μ g/L 程度になるよう希釈し、滞留時間 10ms、繰り返し回数 7 回の条件で ICP 質量分析計により測定した。5 試料ごとに鉛同位体比標準試料を測定することで補正を行った。なお、逐次抽出法では鉛の同位体分別は起こらないことが確認されている[5]。

III 結果と考察

1) 底質試料の濃度測定結果

底質試料に逐次抽出法を適用した結果を表 2 に示す。鉛は、地点 20 の検液 F で 71 mg/kg と高い濃度を示した。また地点 1 の検液 F も 49 mg/kg とその他の地点よりも高い値であった。地点 20 と 1 では流されてきた人為汚染の鉛が堆積した可能性がある。検液 R では 1.3~6.3 mg/kg と地点間に差は認められるが、検液 F に比べると濃度は低かった。検液 F は試料の表面に吸着している鉛を抽出するため、検液 R よりも濃度が高いことは、鉛が人為汚染の影響で負荷されている可能性が示唆される。

La は検液 F で 13~19 mg/kg の濃度であり、地点間での大きな差は認められなかった。5、6、7、12 の地点では検液 F で 17 mg/kg 以上の値と、比較的高い値であった。地点 5、6、7 は一級水系の本流が湾に流れ込んでいることが影響している可能性がある。検液 R は 0.20 mg/kg 以下であり、検液 F に比べると濃度は低かった。

Ce は検液 F で 30 mg/kg 程度であるが、La と同様に地点 5、6、7、12 で 36 mg/kg 以上と他の地点より比較的高い値であった。地点 5、6、7 は一級水系の本流が湾に流れ込んでいることが影響している可能性がある。検液 R は 1.7 mg/kg 以下であり、検液 F に比べると濃度は低かった。

Sm は検液 F で 3 mg/kg 程度と濃度は低かったが、La、Ce と同様に地点 5、6、7、12 で 3.8 mg/kg 以上と他の地点より高めの値であった。地点 5、6、7 は一級水系の本流が湾に流れ込んでいることが影響している可能性がある。検液 R は 0.10 mg/kg 以下であり、検液 F に比べると濃度は低かった。

表 1 マイクロウェーブサンプル分解装置における分解条件

処理時間	2 分	1 分	6 分	6 分	10 分	3 分
出力	250 W	0 W	250 W	400 W	650 W	400 W

表 2 底質試料の分析結果(単位:mg/kg)

地点 番号	Pb		La		Ce		Sm	
	検液F	検液R	検液F	検液R	検液F	検液R	検液F	検液R
1	49	2.6	16	0.01	33	0.24	3.3	0.02
2	37	1.3	14	0.04	29	0.32	2.9	0.02
3	31	<0.1	14	<0.01	29	<0.01	2.9	<0.01
4	20	1.6	13	0.03	27	0.42	2.7	0.03
5	34	2.1	19	0.17	39	0.72	3.9	0.10
6	28	2.4	17	0.14	36	0.79	3.8	0.09
7	32	2.3	18	0.03	37	0.45	3.8	0.05
8	26	1.6	13	0.02	26	0.47	2.7	0.02
9	35	2.2	13	0.20	28	0.93	3.0	0.06
10	34	1.7	15	0.05	33	0.22	3.2	0.04
11	30	2.0	16	0.11	32	0.52	3.3	0.03
12	36	2.1	18	<0.01	39	0.19	4.1	0.01
13	32	1.6	16	0.01	33	0.11	3.2	0.01
14	24	2.3	16	0.07	32	0.75	3.3	0.05
15	17	1.8	13	0.13	26	0.99	2.6	0.07
16	32	1.6	14	0.01	29	0.39	2.8	0.01
17	32	1.9	15	0.02	32	0.49	3.5	0.01
18	27	2.0	15	0.08	33	0.72	3.8	0.06
19	25	1.6	14	0.01	30	0.17	2.8	0.01
20	71	3.0	15	<0.01	31	0.46	3.3	0.01
21	39	1.6	14	<0.01	31	0.33	3.2	0.01
22	39	1.9	14	0.05	31	0.92	3.3	0.03
23	21	6.3	10	0.41	22	1.7	2.4	0.31
24	34	1.5	13	0.04	28	0.72	2.9	0.04

2) 底質試料の鉛同位体比分析結果

底質試料の鉛同位体比を測定した結果を図 1 に示す。地点 3 の検液 R は鉛濃度が低かったため、同位体比は測定していない。図より、検液 F と検液 R の測定値が異なる結果となった。日本産の鉛の同位体比は 207-Pb/206-Pb が 0.84 から 0.85、208-Pb/206-Pb が 2.07 から 2.11 程度[6]である。検液 R は鉛濃度が低く、また日本産の鉛の同位体比の範囲に近いことから、検液 R では主に自然由来の鉛が検出されていることが推測される。

これに対し検液 F では、自然由来の鉛である検液 R の値よりも右上側に位置する。日本においては、人為汚染の鉛が負荷されると鉛の同位体比は右上側に移動することがわかっている[1,5]。検液 F の鉛濃度が検液 R に比べて高いことから、検液 F には人為汚染の鉛が負荷されていると考えられる。

地点 23 の検液 R は他の検液 R より同位体比が右上側に位置している。鉛濃度も、6.3 mg/kg と他の検液 R の濃度よりも比較的高い値となっていた。これは検液 F で抽出しきれなかった人為汚染の鉛を微量に含んでいる

可能性が考えられる。地点 23 の検液 F と検液 R の同位体比に近い値を取ることがこの仮説を裏付けている。地点 23 の人為汚染による鉛は試料表面により強く吸着していたことが示唆される。

地点 6 や 14 では、検液 F でも日本産の鉛の同位体比に近い値を取る。検液 F の濃度が他の地点よりも低いわけではないが、検液 F と R の同位体比が近いことから、主に自然由来の鉛であると考えられる。

3) 地殻中元素濃度との濃度比の比較

岩石試料中の希土類元素の存在度は、コンドライト(直径約 100 μm の丸い粒子を含む隕石)などの基準物質の組成で規格化して存在度パターンとして表すと、岩石の成因を探る重要な情報が得られることがわかっている[7]。希土類元素はお互いに化学的特性が類似しており、天然において様の動きを示すことから、岩石の希土類元素パターンを調査することで、岩石に与えられた化学的、物理的作用の情報が推測できる。本研究で対象とする希土類元素は 3 元素であるため、希

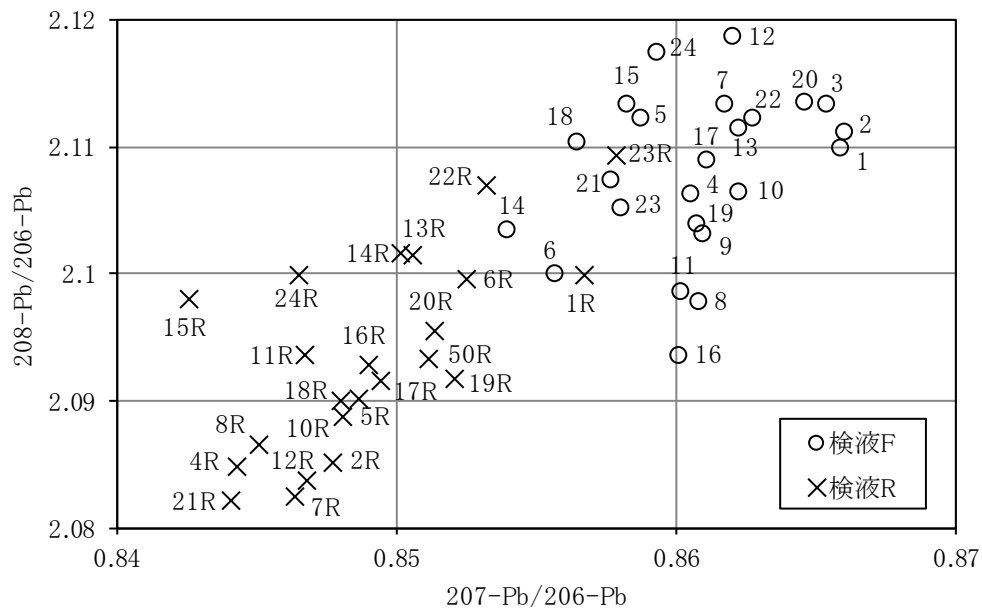


図1 底質試料の鉛同位体比測定結果
(検液 R の結果には地点番号の後に R をつけた)

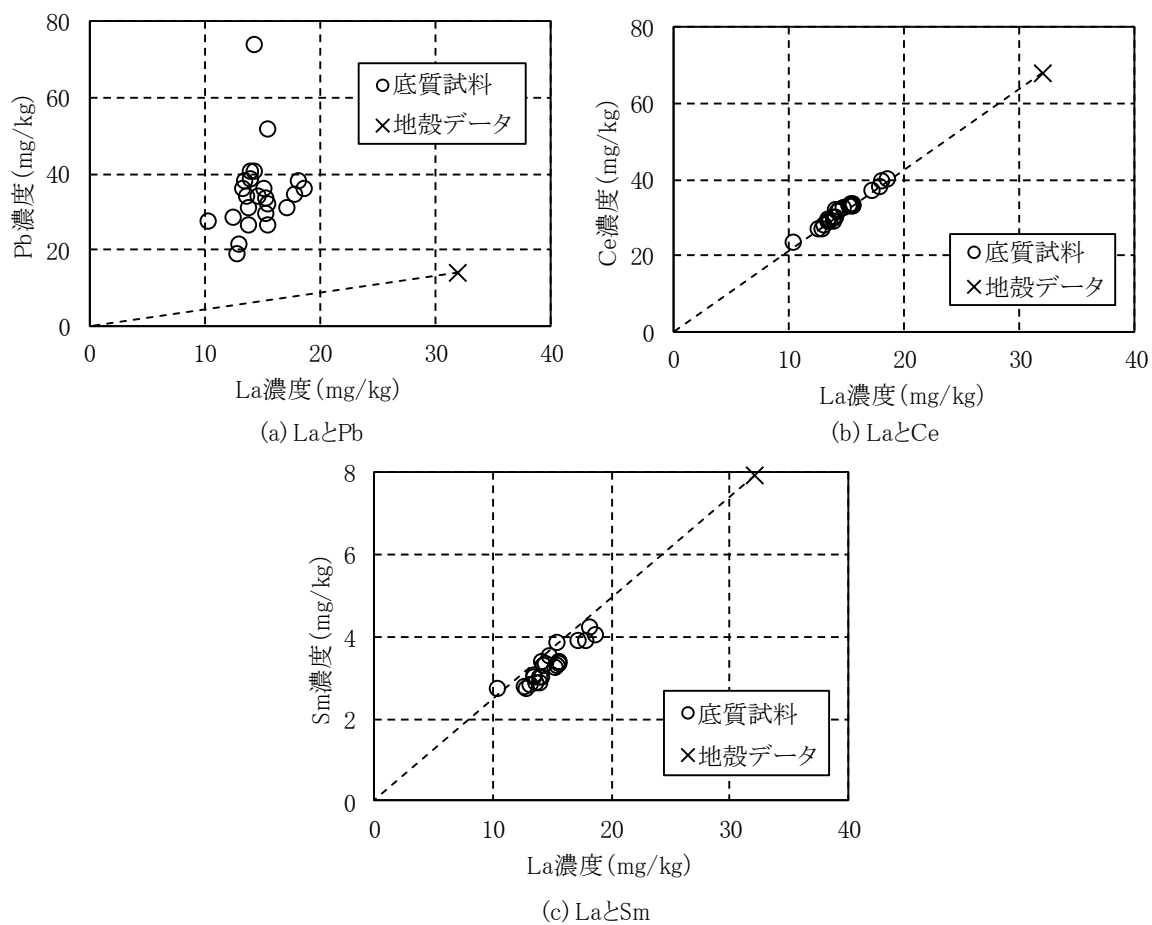


図2 地殻中元素濃度との比較

土類元素パターンを調査することはできないが、本研究で得られた底質試料のデータを、S.R. Taylor[8]が求めた地殻中元素濃度との、La を基準とした濃度比での比較を行うことで、底質試料の成因を検討した。底質試料のデータは、検液 F と検液 R の濃度を合計した値を用いた。結果を図 2 に示す。図中の点線は、原点(0,0)から地殻中濃度(地殻データ)までを直線で結んだ線であり、地殻データの濃度比に相当する。図より、底質試料中の La と Ce の濃度は、地殻データよりも低い値であるが、Ce/La の濃度比では地殻データとほぼ一致していた。人為汚染があれば、その影響で負荷された元素の濃度が相対的に高くなると考えられるが、底質試料の La と Ce にその傾向が見られていないことから、La と Ce は主に自然由来であると推測される。Sm と La についても、濃度は地殻データよりも低かったが、Sm/La の濃度比では地殻データに近い値であり、Sm も主に自然由来である可能性が高い。ただし、Sm/La の濃度比は直線と少しずれが見られており、底質試料のデータは直線よりも下に位置する傾向を示した。

地殻中濃度で規格化すると、La は 0.33~0.59、Ce は 0.34~0.58、Sm は 0.34~0.53 という狭い範囲であった。希土類元素パターンは対数で図示されることが多く[7]、成因による差が大きい場合がある。底質試料は 3 元素とはいえ規格化した値の範囲が狭いことから、成因はほぼ同じであることが推測される。

これに対し、底質試料の La と Pb については地殻データの濃度比と大きく異なり、Pb が高い傾向を示す。これは、鉛同位体比の結果からも人為汚染の鉛が負荷されていることが原因であると考えられる。濃度についても、La は地殻データよりも低い、Pb はどの地点においても地殻データより高かった。

IV おわりに

本研究では都市域で採取した底質に逐次抽出法を適用した。その結果、検液 R の鉛同位体比は自然由来の値を示すことが確認できたため、検液 F の鉛同位体比と比較することで、対象とした都市周辺の海域の底質中には人為汚染由来の鉛が負荷されていることが示唆された。希土類元素については、地殻データと濃度比を比較することで、主に自然由来であることがわかった。

以上のように、底質に対して逐次抽出法を適用する

ことにより、当該地域における鉛や希土類元素の負荷の程度を把握できるとともに、検液 F と検液 R の鉛同位体比を比較することで人為的な鉛汚染の有無を明らかにできることがわかった。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP24310014 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) Kenshi Katahira, Miho Ishitake, Hiroshi Moriwaki, Osamu Yamamoto, Tadao Fujita, Hideo Yamazaki and Shusaku Yoshikawa. 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; **204**: 215-225.
- 2) 田籠久也, 川村秀久, 松岡信明, 田脇紳次. 鉛同位体比を用いた石炭火力発電所周辺の環境影響評価. *環境と測定技術* 1990; **26**: 20-24.
- 3) E. Sabbioni, R. Pietra, P. Gaglione, G. Vocaturo, F. Colombo, M. Zanoni, F. Rodi. Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis A case report as investigated by neutron activation analysis. *Science of The Total Environment* 1982; **26(1)**: 19-32.
- 4) 加田平賢史, 森脇洋, 山崎秀夫. 土壌または底質中の鉛と希土類を測定できる分析法の開発. 大阪市立環境科学研究所報告 2017; **79**: 43-48.
- 5) Kenshi Katahira, Hiroshi Moriwaki, Kazuo Kamura, Hideo Yamazaki. Two-step extraction method for lead isotope fractionation to reveal anthropogenic lead pollution. *Environmental Technology* 2019; **40**: 3473-3478.
- 6) 加田平賢史, 森脇洋, 吉川周作, 新矢将尚, 北野雅昭. 大阪域におけるボーリングコアの酸溶解性成分の鉛同位体比. *地学雑誌* 2011; **120**: 599-614.
- 7) 中村昇. 希土類元素からみた初期太陽系と惑星進化. *化学教育* 1984; **32(6)**: 480-482.
- 8) S.R. Taylor. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1964; **28(8)**: 1273-1285.