

近畿圏の水圏底質の鉛汚染とその化学種の歴史的変遷

Historical trend of the contamination and the chemical species of lead in aquatic sediment of the Kinki district, central Japan

有福 美佳¹, 山口 浩志², 田中 臣治³, 山崎 秀夫¹

¹近畿大学大学院総合理工学研究科,

²近畿大学理工学部生命科学科, ³同原子炉工学科,

〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

Mika ARIFUKU¹, Hiroyuki YAMAGUCHI², Shinji TANAKA³
and Hideo YAMAZAKI¹

¹*Graduate School of Science and Engineering, Department of Life Science² and Nuclear Engineering³, School of Science and Engineering, Kinki University*
3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka 577-8502, Japan

Corresponding e-mail: 1033310121k@kindai.ac.jp

(Received January 11, 2011)

Abstract

The historical trend of the lead pollution in the Kinki district was elucidated by analysis of aquatic sediment core. The chemical species of the lead in sediment was estimated by chemical leaching technique because the changes of the aquatic environment can be assumed by the chemical species of heavy metal in the sediment. In this study, the chemical species of lead in sediment core was determined by a continuous extraction method with four fractions using by some solvents. The fractions of carbonate, hydroxide, sulfide (organic), and silicate of lead were dissolved with 10%-HOAc, 10%-HOAc+0.2M-NH₂OH·HCl, 0.015M-HNO₃+H₂O₂, and Conc.-HNO₃+HF, respectively. The lead species in the sediment core of Osaka Bay and moat of Osaka Castle has revealed by the chemical leaching technique. The concentration of lead increases after the Meiji restoration in each core, the peak is shown in 1960's, and it has decreased until the present age. It agreed well with the trends of the human and the industrial activities of Japan. The carbonate and hydroxide of lead in the sediments were predominant species, however sulfide was relatively little. It is indicated that anthropogenic polluted lead were precipitated as carbonate and hydroxide into sediment. It is thermodynamically anticipated that the lead exists as a carbonate in the environmental conditions of the sediment. The results of analyses agreed well with theoretical presumption.

Key words: Lead pollution, Chemical species, Sediment, Osaka Bay, Chemical leaching technique

1 緒言

近年、わが国における重金属汚染は全国的に見れば沈静化していると考えられるが、局部的には依然として高度な汚染が観察される場合もある。また、中国をはじめとした東アジア地域の経済的発展に伴う長距離越境大気汚染がわが国の重金属汚染に及ぼす影響も無視できなくなっている。また、重金属元素の生体影響に対する疫学的研究の結果からは、胎児期、乳幼児期の低濃度鉛暴露が知能の発達に大きく影響している可能性も指摘されている¹⁻³⁾。

人為的な環境汚染が全地球的規模で始まったのは、英国における産業革命に端を発していると考えられる。その痕跡は大気を通して北極の氷床中に運ばれた鉛の濃度上昇として見出されている⁴⁾。わが国においても、明治維新以降の産業近代化によって環境汚染の歴史が始まったといえる⁵⁾。人為的に環境に負荷された汚染物質の多くは大気や雨水、河川水、地下水などを經由して、最終的には水圏の底質に移行する。そのため、底質には過去から現在まで環境に負荷された汚染物質が蓄積され、その履歴が堆積物の層準に沿って記録されていると考えられる。しかし、底質中の重金属元素は人間活動により負荷された人為起源の成分と岩石、土壌などに由来する自然起源の成分が混在して存在する。そのため、底質の重金属汚染については、人為起源と自然起源の成分とを区別して議論しなければならない。人為的に環境に負荷された重金属元素はその時代によって排出源や使用履歴が異なるので、自然由来の重金属元素とはその化学種に相違があると考えられる。また、堆積環境によっても底質中に沈積した重金属元素の存在状態は異なると考えられる。

本研究では、近畿圏における鉛汚染に着目し、底質中の鉛濃度と存在状態を時系列に沿って分析することにより、過去から現在までの鉛汚染の歴史の変遷と底質中の鉛の動態を明らかにすることを目的に研究を行った。わが国における重金属汚染の典型的な変遷を保持していると考えられる大阪湾及び大阪城堀から採取した底質コアの分析を行った。大阪湾底質は近畿圏の平均的な汚染の履歴が、また大阪城堀底質は城周辺の局地的な汚染の影

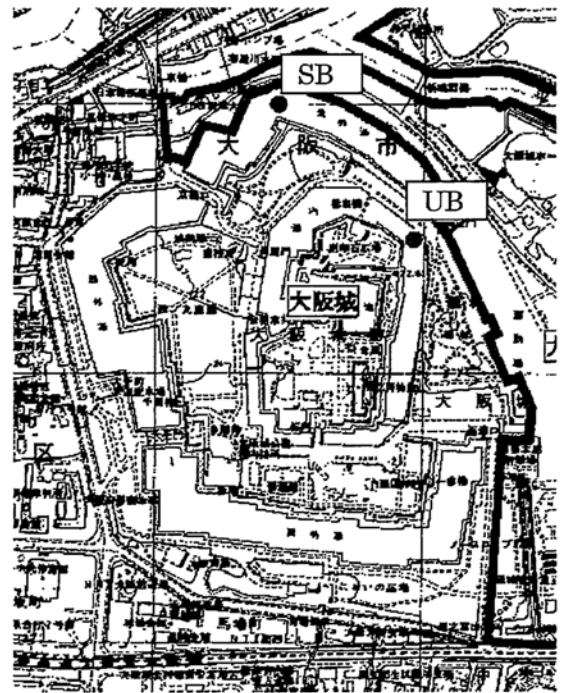


Fig.1 Sampling sites in outer (SB) and inner (UB) moat of Osaka Castle

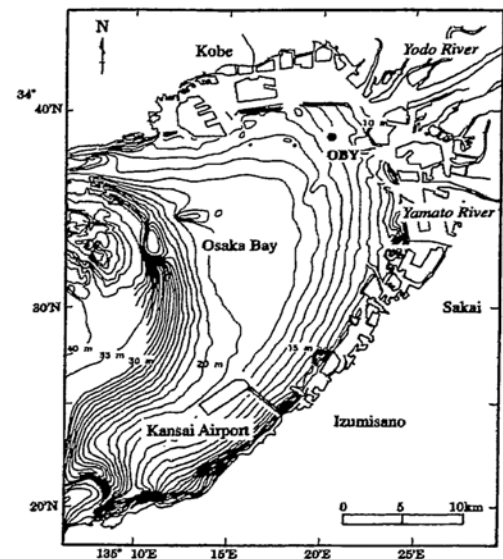


Fig.2 Sampling site in Osaka Bay (OBY)

響の結果が記録されていると考えられる。

2 試料と方法

2.1 底質コアの採取と前処理

大阪湾底質コア試料は Fig.1 に示した淀川河口部の地点 OBY から 2001 年 9 月に採取した。採泥には内径 10 cm, 長さ 120cm のアクリルパイプ製サンプラーを用い, ダイバーによって採取した。得られたコアの長さは 86cm である。大阪城堀底質コア試料は 2001 年 8 月に大阪城の外堀 (SB) と内堀 (UB) において, 内径 7cm, 長さ 400cm のマッケラス型柱状採泥器を用いて採取した。採取地点は Fig.2 に示した。得られたコアの長さはそれぞれ 205cm, 352cm であった。なお, SB コアの表層から深度 15cm までは採泥時に物理的混合により層準が乱れている。採取したコア試料はサンプラーから押し出ししながら, 深さ方向に OBY は 2cm, SB は深さ 15cm から 150cm までは 3cm, 150cm から 250cm までは 5cm, UB は 3cm の厚さにスライスし, PP 製のプラスチック容器に密封して分析まで冷凍保存した。冷凍試料は室温で解凍し, OBY は 105°C, SB と UB は 80°C で恒量になるまで乾燥して含水率を測定した後, メノウ製乳鉢で粉碎して分析用試料を調製した。

2.2 底質中の鉛及び全イオウ濃度の分析

底質試料中の鉛及び全イオウ濃度は蛍光 X 線分析法 (理学電機製 RIX-2000 型) による。標準物質には NIST SRM1646 (Estuarine Sediment) を使用した⁶⁾。

Fig.3 及び Fig.4 に示した化学的分別溶解法で得られた底質の各分画については, 大阪城堀試料は原子吸光法 (日立ゼーマン原子吸光度計 180-80 形, フレーム法) を用いて標準添加法で鉛を定量した。大阪湾試料については ICP-MS 法 (島津 ICPM-8500 型) を用い, 内標準元素として Rh を用いて鉛を定量した。

2.3 化学的分別溶解法

化学的分別溶解法は, Chester ら⁷⁾及び Presley ら⁸⁾の方法を改良した方法を適用した。Fig.3 と Fig.4 に概要を示した。この分別溶解法の基本的原理は Fig.3 に示すように, 底質中に存在する様々な化学種の重金属元素を異なった性質をもつ溶媒によって逐次分別溶解して抽出するものである。まず, 弱酸である酢酸溶液を用いて炭酸塩成分を溶出し, 次いで還元剤を加えた酢酸+塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液で水酸化鉄(III)や二酸化マンガン(II)等の含水酸化物, 硝酸+過酸化水素溶液で硫

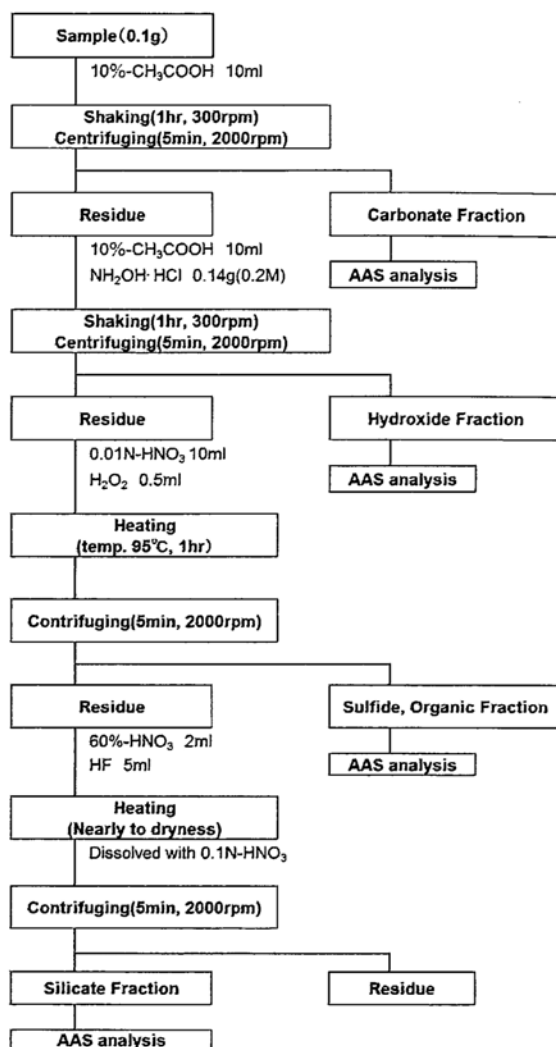


Fig.3 Flow diagram of chemical leaching technique for sediment samples of SB and UB

化物と有機物を逐次溶出する。岩石や鉱物中に含有されるケイ酸塩成分は硝酸+フッ化水素酸溶液で溶解した後定量した。本研究では, 大阪城堀底質には Fig.3 の方法を, 大阪湾底質には炭酸塩と含水酸化物を同時に溶出する Fig.4 の方法を適用した。

2.4 底質の堆積年代の測定

底質コア試料の堆積年代は Robbins ら⁹⁾, Matsumoto¹⁰⁾の方法に従って ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs 法で推定した。底質中の ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs 濃度は HPGe 半導体検出器 (ORTEC LO-AX 30P) に 4096 チャンネル波高分析器を接続して γ 線スペクトロメトリーにより定量した。

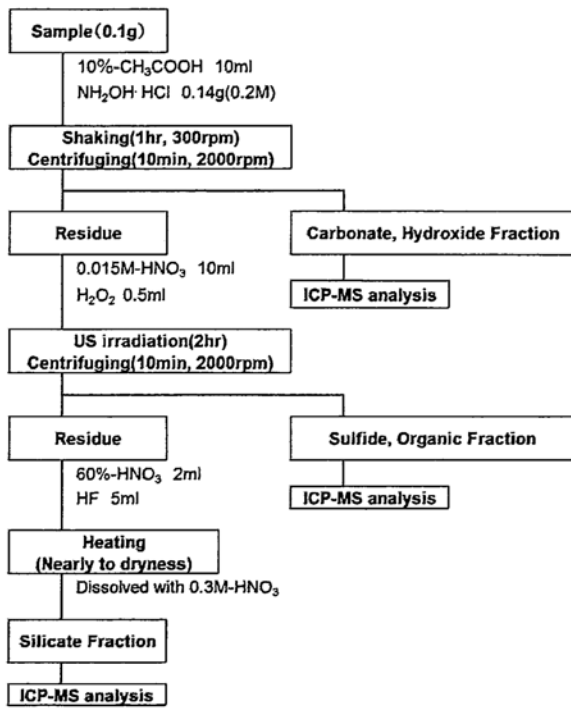


Fig.4 Flow diagram of chemical leaching technique for sediment sample of OBY

3 結果と考察

大阪城堀 SB, UB コア¹¹⁻¹⁵⁾及び大阪湾 OBY コア¹⁶⁻²⁷⁾については、既に多くの分野からの分析が行われている。本研究ではこれらの結果とも合わせて解析を行った。

3.1 大阪城堀底質コアの鉛濃度とその化学種の時代変化

大阪城外堀 SB 及び内堀 UB でコアの鉛濃度の歴史的変遷を Fig. 5, Fig.6 に示した。いずれの堀底質コアについても、鉛濃度は明治維新(1868年)前後から増大が認められ、日露戦争が始まる1900年代以降にその濃度は急増する。大阪城堀に隣接する大阪砲兵工廠(明治3年に現在の大阪城公園に設立され、日露戦争直後に大幅に拡張された)から排出される鉛が堀底質を汚染し、蓄積したと考えられる。鉛濃度の増大は第二次大戦をはさんで高度経済成長期まで続くが、1960年代以降は低下傾向にある。大阪城堀には流入河川や給水源がないので、排出源から大気中に飛散した鉛が大阪城内に沈着し、雨水等で運ばれて堀底質

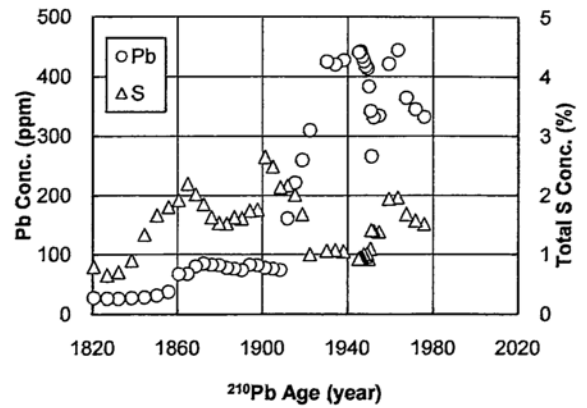


Fig.5 Historical trends of the concentration of lead and total sulfur for SB core of the Osaka Castle outer moat

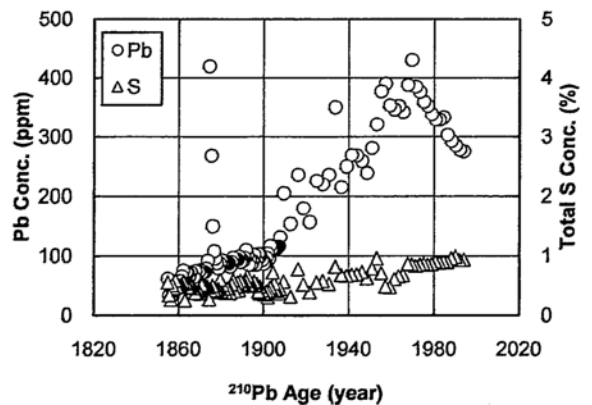


Fig.6 Historical trends of the concentration of lead and total sulfur for UB core of the Osaka Castle inner moat

Table 1 Chemical species of lead in SB and UB cores of Osaka Castle

Site	Depth (cm)	²¹⁰ Pb Age (year)	Pb Fraction (%)			
			Carbonate	Hydroxide	Sulfide	Silicate
SB	1.5	1976	22.0	64.9	6.4	6.7
	10.5	1964	37.2	46.9	12.8	3.1
	31.5	1949	45.5	49.0	2.4	3.1
	43.5	1946	46.4	44.4	5.1	4.2
	61.5	1930	35.2	48.1	13.1	3.6
	73.5	1915	40.9	48.2	10.1	0.8
	103.5	1880	37.4	44.4	16.4	1.9
	136.5	1827	15.0	25.0	10.0	50.0
	202.5	1688	16.7	16.7	8.3	58.3
UB	16.5	1985	33.6	33.8	23.3	4.3
	46.5	1966	37.8	41.3	20.1	0.8
	76.5	1944	31.2	40.9	26.1	1.8
	121.5	1906	11.9	41.1	28.7	18.3
	190.5	1893	12.7	51.2	29.3	6.8
	337.5	1858	5.8	72.1	11.5	10.6

に沈積したものと考えられる。

有機物が豊富で酸素が枯渇した還元環境にある底質中で硫酸イオンは硫化水素に還元され、硫化物として底質に固定されるので、底質コア中の全イオン濃度の分布は底質の堆積環境を知るための手掛かりとなる。大阪城堀では、城内に降った雨水が内堀に流入し、城壁の石垣内を通して外堀に流下、オーバーフローは寝屋川に流出する。従って、一義的には鉛も全イオンもSBコアよりUBコアの方が高値を示すはずである。しかし、Fig. 5 及び Fig.6の結果は内堀より外堀の方が高度な汚染を歴史的に受けてきたことを示唆している。これは前述したように、鉛等の環境汚染物質の主要な排出源である砲兵工廠が外堀に隣接していたことが原因であると考えられる。

大阪城堀底質中の鉛の存在状態を Table 1 に示した。江戸時代以前のSBコアではケイ酸塩分画の存在割合が高いが、人為的汚染が始まる明治維新以降の堆積層ではSB、UBコアのいずれについても炭酸塩分画と含水酸化物分画の存在割合が高く、両者を合計すると80~90%がこの化学種に分画される。熱力学的には通常の堆積環境で鉛は炭酸塩が最も安定な化学種であると推定されるが²⁸⁾、この分析結果はそれを支持する。鉛は含水酸化物にも共沈殿されやすいのでこのことも結果と矛盾しない²⁹⁾。鉛の硫化物も硫化水素が生成するような還元的な堆積物中では安定化学種であるが、大量に共存する鉄が鉛より安定な硫化物を形成するので²⁸⁾、見かけ上、鉛の硫化物化学種の存在割合は低値を示したと推定される。大阪城堀堆積物では人為的に負荷された汚染鉛の化学種の割合は時代と共にあまり変化していないので、底質に沈積した鉛の化学種は現在まで安定に保持されていたと考えることができる。

3.2 大阪湾底質コアの鉛濃度とその化学種の時代変化

大阪湾 OBY コアの鉛濃度の歴史的変遷を Fig.7 に示した。大阪湾においても底質の鉛汚染は1800年代後期から始まり、大阪城堀底質で観察された歴史トレンドと極めて類似していた。これは、明治維新と共に始まった近畿圏の産業近代化に伴って排出された鉛が極めて短期間で大阪湾底質に移行していることを示している。即ち、産業活動によって陸上に

負荷された鉛は雨水でウォッシュアウトされ、河川を通して大阪湾に運ばれ、海水中で沈降性の懸濁態粒子として河口域の底質に移行したと考えられる。1960年代の鉛濃度のピークとそれ以降の急速な濃度の低下は、環境汚染物質の排出が法的規制され、公害防止対策が強化された時期と一致しており、近畿圏における鉛負荷量（排出量）の低減の結果を反映していると考えられる。また、鉛の化学種は炭酸塩、含水酸化物が優勢種であるが、大阪城堀底質に比べて相対的に硫化物態の鉛の存在割合が高い値を示している。Fig.7 に示すように、大阪城堀底質と比べて大阪湾底質では鉛濃度とイオン濃度の時系列変動がよく一致しており、堆積環境下における硫酸イオンの硫化水素への還元速度と鉛負荷速度が調和したことで、硫化鉛の生成が促進された可能性がある。

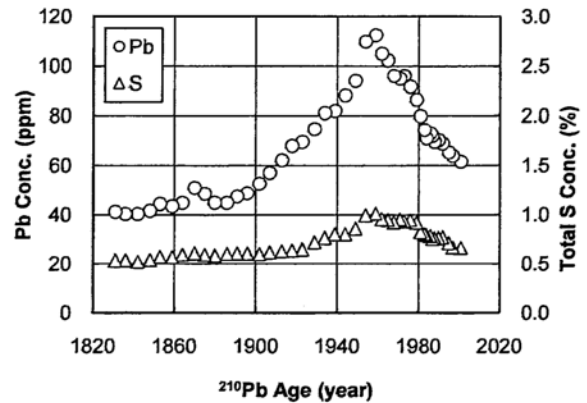


Fig.7 Historical trends of the concentration of lead and total sulfur for OBY core of the Osaka Bay

Table 2 Chemical species of lead in OBY core of Osaka Bay

Site	Depth (cm)	²¹⁰ Pb Age (year)	Pb Fraction (%)		
			Carbonate+Hydroxide	Sulfide	Silicate
OBY	1	2001	51.1	34.2	14.7
	9	1990	62.6	19.7	17.7
	21	1981	70.2	19.5	10.3
	29	1971	56.1	33.3	10.6
	39	1954	68.8	18.6	12.5
	45	1939	63.6	23.7	12.8
	49	1929	58.7	27.4	13.9
	53	1918	64.3	23.3	12.4
	65	1886	53.4	33.6	13.0
	73	1864	51.9	33.0	15.1
	81	1842	70.5	24.4	5.0
	85	1830	54.2	32.2	13.6

4 結 語

大阪城堀及び大阪湾底質の鉛濃度と存在状態の時系列変動を解析し、近畿圏における鉛汚染の動態とその歴史トレンドを明らかにした。大阪城堀及び大阪湾のいずれの底質にも、近畿圏における鉛汚染が明治維新以降に始まり、その歴史トレンドは人間活動や産業の盛衰に依存していることが明瞭に記録されていた。特に大阪城堀底質の鉛汚染は、明治3年に大阪城に隣接して設置された陸軍砲兵工廠や大阪造幣局からの影響を大きく受けていたことが示唆された。人為的に環境に負荷された鉛は主として炭酸塩や含水酸化物として水圏底質に固定されていることも明らかになった。これは熱力学的な予測とも矛盾しない。

本研究で分析した大阪城堀や大阪湾の底質コアの堆積環境は、近畿圏の人間活動の影響を受けて富栄養化しているために有機物が豊富であり、還元的である。しかし、高濃度に存在が予想される鉛硫化物の存在割合は相対的に低値を示した。これは鉛より高濃度に共存する鉄が硫化鉛より熱力学的に安定な硫化鉄を生成するためであると考えられた。近畿圏で環境に負荷された人為的汚染鉛は最終的には大阪湾などの水圏に運ばれ、炭酸塩や含水酸化物として底質中に沈積、濃縮、固定されていることが示唆された。

謝 辞

大阪城堀底質の採取は大阪市立大学吉川周作教授、大阪湾底質の採取は京都大学酒井伸一教授の協力を頂いた。深謝致します。本研究経費の一部は平成12～14年度廃棄物処理等科学研究費（環境省）及び平成12～13年度、16～17年度科学研究費（基盤研究（C））によった。

参考文献

- 1) B. P. Lanphear, K. Dietrich, P. Auinger, C. Cox, *Public Health Rep.*, **115**, 521-529 (2000).
- 2) M. L. Miranda, D. Kim, M. A. O. Galeano, C. J. Paul, A. P. Hull, and S. P. Morgan, *Environ. Health Persp.*, **115**, 1242-1247 (2007).
- 3) T. A. Jusko, C. R. Henderson Jr., B. P. Lanphear, D. A. Cory-Slechta, P. J. Parsons, R. L. Canfield, *Environ. Health Persp.*, **116**, 243-248 (2008).
- 4) M. Murozumi, T. J. Chaw, C. C. Patterson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247 (1969).
- 5) 山崎秀夫, ぶんせき, **2002**, 589 (2002).
- 6) 合田四郎, 山崎秀夫, 平田勝, 長沢太郎, 分析化学, **36**, 199-203 (1987)
- 7) R. Chester, M. J. Hughes, *Chem. Geol.*, **2**, 249-262 (1967).
- 8) B. J. Presley, A. Nissenbaum, I. R. Kaplan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1073-1090 (1972).
- 9) J. A. Robbins, D. N. Edgington, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 285-364 (1975).
- 10) E. Matsumoto, *Geochem. J.*, **9**, 167-172 (1995).
- 11) 稲野伸哉, 山崎秀夫, 吉川周作, 第四紀研究, **43**, 275-286 (2004).
- 12) H. Yamazaki, K. Katahira, T. Kamiura, J. Fukuyama, S. Yoshikawa, *Atm. Environ.*, **39**, 1019-1025 (2005)
- 13) 北川陽一郎, 吉川周作, 瀬越君代, 山崎秀夫, 日本花粉学会誌, **55**, 15-24 (2009).
- 14) K. Katahira, M. Ishitake, H. Moriwaki, O. Yamamoto, T. Fujita, H. Yamazaki, S. Yoshikawa, *Water Air Soil Pollut.*, **204**, 215-225 (2009).
- 15) 山崎秀夫, 吉川周作, 第5回地質汚染シンポジウム論文集, 65-74 (2002).
- 16) H. Yamazaki, S. Yoshikawa, S. Inano, *Proceedings of China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry*, 156-157 (2004).
- 17) M. Yasuhara, H. Yamazaki, *Marine Micro-paleont.*, **55**, 63-75 (2005)
- 18) 辻本彰, 野村律夫, 安原盛明, 山崎秀夫, 吉川周作, 第15回環境地質学シンポジウム論文集, 161-164 (2005).
- 19) A. Tsujimoto, R. Monura, M. Yasuhara, H. Yamazaki, S. Yoshikawa, *Marine Micro-paleont.*, **60**, 258-268 (2006).
- 20) M. Yasuhara, H. Yamazaki, A. Tsujimoto, K. Hirose, *Limnol. Oceanogr.*, **52**, 1633-1644 (2007).
- 21) 辻本彰, 安原盛明, 山崎秀夫, 廣瀬孝太郎, 吉川周作, 第四紀研究, **47**, 273-285 (2008).
- 22) 廣瀬孝太郎, 安原盛明, 辻本彰, 山崎秀夫, 吉川周作, 第四紀研究, **47**, 287-296

- (2008).
- 23) A. Tsujimoto, M. Yasuhara, R. Monura, H. Yamazaki, Y. Sampei, K. Hirose, S. Yoshikawa, *Marine Micropaleont*, **69**, 225-239 (2008).
- 24) 山崎秀夫, 小川喜弘, 石澤篤, 横田喜一郎, 近畿大学工学総合研究所研究報告, **18**, 57-66 (2006).
- 25) H. Yamazaki, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ*, **18**, 31-34 (2007).
- 26) H. Yamazaki, S. Yamamoto, K. Kawabata, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ*, **20**, 35-40 (2008).
- 27) H. Yamazaki, S. Yamamoto, H. Nishida, K. Bessyo, A. Kawashima, K. Kobashi, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ*, **22**, 23-26 (2010).
- 28) D. G. Brookins, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag (1988).
- 29) W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water*, 2nd ed., John Wiley & Sons (1981)