

水環境における亜鉛の同位体比分析

○倉田和幸¹, 益永茂樹¹, 谷水雅治², 内藤航³

(¹横浜国大・大学院環情, ²海洋研・高知コア, ³産総研)

【はじめに】

水生生物の保全の観点から平成 15 年に亜鉛の環境基準(淡水域で 0.03 mg/l 以下)が設定された。これを受けて, 平成 18 年 12 月に一部の業種を除き, 事業所における亜鉛の排水基準が全国で一律に強化(5 mg/l→2 mg/l)された。しかし亜鉛汚染源は事業所に限られるわけではなく, より効率的な規制のためには, 亜鉛の汚染源とその寄与率を的確に把握することが重要である。

亜鉛の汚染源は, 工場排水, 路面排水, 生活排水, 下水処理排水, 農薬流出などの人為起源と, 休廃止鉱山や土壌からの流出などの自然由来など多岐に亘る。河川水中の亜鉛濃度は流量にも左右されるため, 負荷源と河川水の濃度測定と収支計算だけから, 主要な汚染源の特定とその寄与率を的確に把握することには限界がある。

近年, 高精度かつ簡易に重金属の同位体比が測定可能な Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (以下, MC-ICPMS) が注目されている。この MC-ICPMS を用いた研究により, 産地別の亜鉛鉱石や種々の亜鉛製品間で, 亜鉛同位体比がそれぞれ固有の値を示すことが明らかにされている¹⁾。このような差異に着目し, 亜鉛同位体比を汚染源の指標とすることで, 河川水中亜鉛の汚染源の特定や寄与率の推定が可能になると考えられる。

しかし, MC-ICPMS を利用した河川水中の亜鉛同位体比分析の報告例²⁾は非常に限られており, また, 既報における前処理方法も非常に複雑である²⁾。

そこで本研究では, 従来よりも簡易な前処理方法による亜鉛同位体比分析手法の検討と, 亜鉛同位体比を用いた汚染源解析に向けて, 主要な亜鉛負荷源と河川水における亜鉛同位体比のプロファイルを得ることを目的とした。

【方法】

試料採取(収集)

汚染源調査

- ・ 秋田県小坂にある製錬所内の鉱山廃水 2 地点 (M 山, K 山)
- ・ 上記地点周辺にある鉱山廃水 (HA) とその処理排水 (HB)
- ・ 兵庫県生野銀山周辺の鉱山処理排水 (IH)
- ・ 東京都葛飾区内にある 2 箇所の亜鉛めっき工場 (工場 A, 工場 B) を調査対象とした。

河川調査

秋田県

- ・ 秋田県の製錬処理排水や鉱山処理排水が流れ込む河川の上流から下流に渡る計 5 地点 (St1~St5)
- ・ 上記の近傍で高濃度の亜鉛が検出される地点 (St7)
- ・ 排水が流れこまない別の河川 2 地点 (St6, St8)

兵庫県

- ・ 兵庫県生野銀山周辺の鉱山処理排水 (IH) が流入する河川の流入前後 10 m の 2 地点 (T1, T2)

前処理方法

陰イオン交換樹脂 AG1-X4 (Bio-Rad) を充填剤としたイオン交換カラム法による前処理方法の詳細な検討を行った。その最終的に採用した操作方法は, 内径 5.5mmφ, 長さ 5.0cm のカラム(ムロマチ化学)を使用し, 7M 塩酸により樹脂のコンディショニングを行い, サンプルを添加した。順次, 7M の塩酸 10 ml, 1M 塩酸 10 ml, 0.5M 硝酸 0.5 ml を流し, 最後に 0.5M 硝酸を 4 ml 流して, その最終溶出液を回収し, 蒸発乾固した。

分析方法

蒸発乾固させた試料を分析用の 0.15M HNO₃ に溶解し, 試料中の亜鉛濃度が 100 ppb 程度になるように調整した。その試料にマスバイアス補正として, 同位体比が既知である銅標準溶液を 50

Analysis of zinc isotope ratio in environmental water

○Kazuyuki Kurata¹ Shigeki Masunaga¹ Masaharu Tanimizu² Wataru Naito³

¹ Yokohama National University (79-7, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, 240-8501 Japan. Tel; 045-339-4371, Email; k_kurata@nswk.co.jp) ² Kochi Core Center, JAMSTEC ³ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

ppb になるようにスパイクし、試料の調整を行った。MC-ICPMS の 8 つの検出器のモニターイオンは、それぞれ 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 68.5 に設定した。分析結果を標準化するために標準試料として、銅標準をスパイクした 100 ppb の亜鉛標準溶液を分析の最初と最後、及び 5~6 試料分析ごとに分析した。

同位体比の算出方法

その亜鉛同位体比は標準からのズレで表わすため、以下のように δ で表記される。

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{標準物質}}} - 1 \right\} \times 1000 (\text{‰})$$

本研究では ^{64}Zn と ^{66}Zn の同位体比について考察をした。

【結果と考察】

秋田県調査: 河川水中の $\delta^{66}\text{Zn}$ の傾向を調べた。鉱山処理排水 (HB) が流れ込む河川の $\delta^{66}\text{Zn}$ とその亜鉛濃度の変動を流下方向に従って Fig. 1 に示す。

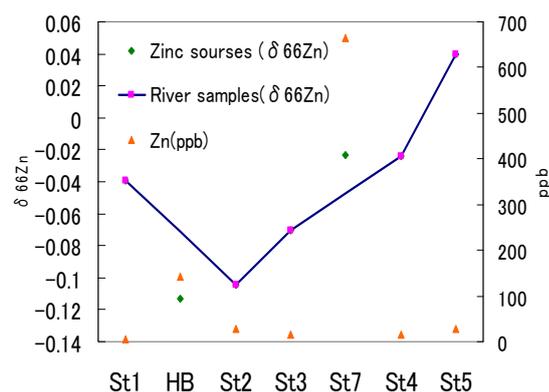


Fig. 1 Variation of $\delta^{66}\text{Zn}$ and Zn concentration.

HB と St7 の流入の前後で $\delta^{66}\text{Zn}$ が変化していることから、これらの流入水がこの河川の汚染源になっていると考えられる (Fig. 1)。

兵庫県調査: 鉱山処理排水 (IH) とそれが流入する河川の流入前後 10 m の 2 地点 (T1, T2) の $\delta^{66}\text{Zn}$ を調べた。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 Result of $\delta^{66}\text{Zn}$ in Hyogo' samples.

	T1	IH	T2
$\delta^{66}\text{Zn}$	0.397	-0.094	-0.156

IH の流入により T1 と T2 の値が変化していることから、IH の $\delta^{66}\text{Zn}$ が影響を与えていることが示唆される。

亜鉛めっき工場調査: 各亜鉛めっき工場 (工場 A, B) において、排水処理過程の水と放流水を採取

し、亜鉛同位体比分析を行った。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Variation of $\delta^{66}\text{Zn}$ in wastewater treatment process of the galvanizing plants.

	Plant A ($\delta^{66}\text{Zn}$)	Plant B ($\delta^{66}\text{Zn}$)
Influent	2.560	0.278
Effluent	1.900	-0.011

Table 2 より、両工場共排水処理工程で $\delta^{66}\text{Zn}$ が減少しており、工程内で亜鉛の同位体分別が起きていることが明らかになった。両亜鉛めっき工場の排水処理方法は凝集沈殿方法であり、この方法により同位体比が低くなることが示唆された。先述の秋田県鉱山も同様の排水処理方法を採用しており、同様の傾向 {HA(-0.001)→HB(-0.113)} が観察されている。

亜鉛めっき工場 A, B の $\delta^{66}\text{Zn}$ の絶対値を比較すると、これらは互いに、大きく異なっていた。この原因として、亜鉛鉱石の産地が異なっていることが示唆される。

【結論】

環境試料からの亜鉛の簡易な分離法を確立し、高精度亜鉛同位体比分析を行った。河川中の亜鉛同位体比は流入源の影響を受け、明確に変化することが明らかになった。つまり、亜鉛同位体比分析はこれまで困難であった亜鉛発生源の分離同定に対して、効果的な解析手法になると考えられる。そのため、他の亜鉛汚染源や日本の都市河川の $\delta^{66}\text{Zn}$ を更に収集する必要がある。

【謝辞】

本研究は(独)産業技術総合研究所と(独)海洋研究開発機構高知コア研究所のご協力を得て行いました。ここに御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) S. G. John, J. G. Park, Z. Zhang, E. A. Boyle. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chemical Geology* 245, 61-69 (2007)
- 2) J. B. Chen, P. Louvat, J. Gaillardet, J. L. Birck. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* 259, 120-130 (2009)