ノ ー ト

固相抽出 ICP-MS による摩周湖水中の微量鉛の定量 及び同位体比測定

安曇 涼花¹, 和田明香里¹, 坂上 寛敏¹, 南 尚 嗣^{*1}, 深澤 達矢²,
五十嵐聖貴³, 田 中 敦⁴, 武内 章記⁴, 大八木英夫⁵, 神 和 夫⁶

1 緒 言

摩周湖は北海道東部の阿寒摩周国立公園内にある湖である。カルデラ壁内側を含む湖全体が特別保護地区に指定され、人の立ち入りが厳しく制限されている。国立公害研究所（現 国立研究開発法人国立環境研究所）による日本国内の湖沼の詳細な調査研究の結果、摩周湖がバックグラウンドモニタリング候補として最適であることが明らかにされた¹⁾²⁾。現在、摩周湖は国連環境計画 GEMS/Water (Global Environment Monitoring System/Water) プログラムのベースラインステーションとして登録されている我が国で唯一の湖である。

摩周湖には流入流出河川がなく、集水域に一切の人為汚染源がないなど、集水域からの影響よりもむしろ大気経路負荷の影響を検出しやすい条件を持った湖である。湖水中から日本国内で流通していない農薬成分であるヘキサクロロシクロヘキサンが検出された²⁾³⁾ことは、ユーラシア大陸起源の農薬成分が大気経路で輸送されたことを示唆している。近年、PM_{2.5} などユーラシア大陸からの越境汚染が再び問題となり⁴⁾、汚染物質の起源に関心が持たれている。

摩周湖への大気経路による人為起源金属の供給については、ニッケル及びバナジウム供給の可能性が報告されているが⁵⁾⁶⁾、その他の金属についての知見は不足している。そこで本研究では、日本で大気汚染防止法の「ばい煙の排出規制」で基準が設けられている鉛⁷⁾に着目した。大気と接する表層から水深に伴う湖水中の鉛濃度の変化を知ること

ができれば、ニッケル及びバナジウムに関する先の報告⁵⁾⁶⁾と同様に大気経路で鉛が供給されているかどうかの情報が得られると考えられる。さらに同位体比が測定できれば、起源に関する情報が得られる可能性もある。田中ら⁸⁾は底質における鉛濃度（塩酸ヒドロキシルアミン可抽出態）が100年前に比べて約3倍に高くなっており、湖水への人為起源鉛の供給が示唆されることを報告している。

湖水中の鉛濃度は、これまでに0.003～0.4 µg L⁻¹レベルの値が報告されているが^{2)9)～11)}、採水深度と濃度及び同位体比との関係に基づいた鉛の供給に関する考察はされていない。

鉛には4種類の安定同位体 (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb)があり、このうち²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pbはウランとトリウムの放射壊変で生成するため¹²⁾¹³⁾、鉛同位体組成は鉱山ごとに異なる。一方、鉛が大気中に放出される原因は、石炭の燃焼や金属精錬¹⁴⁾¹⁵⁾、廃棄物焼却施設¹⁶⁾等の報告があり、同位体比を大気中^{14)17)～23)}、降水降雪中²⁴⁾²⁵⁾、海水中^{26)～31)}の鉛の起源を知るための指標とした研究論文報告や総説等¹²⁾³²⁾がある。本研究においては、鉛同位体比の測定とともに鉛濃度の湖水中鉛直分布を調べ、鉛の供給起源解析を推進するための予備的かつ基礎的な知見を得ることが目的である。

そこで本研究では、濃度及び同位体比測定が可能な誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いることとした。ICP-MSによる鉛の定量範囲は一般に0.5 µg L⁻¹以上であることから³³⁾、濃縮によって高感度化を図るため³³⁾、摩周湖水中の鉛の濃縮を行うこととした。天然水中の鉛の濃縮方法として本研究では、液液抽出に比べて使用する有機溶媒量が少なく、加熱もしくは減圧により水を蒸発させる濃縮に比べて短時間かつ分離が可能である等の利点を有するキレート樹脂を使用する固相抽出^{34)～38)}を用いることとした。

まず濃縮時の回収率及び濃縮に伴う同位体比測定精度の向上、質量差別効果の補正、検出下限及び真度等について検討を行い、次いで確立した方法を摩周湖水に適用した。その結果、表層湖水中の鉛濃度及び同位体比の鉛直分布を初めて明らかにし、湖水中の鉛の供給に関する基礎的知見

* E-mail: minamihr@mail.kitami-it.ac.jp

¹ 北見工業大学工学部マテリアル工学科: 090-8507 北海道北見市公園町 165 番地

² 北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門: 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

³ 北海道立総合研究機構環境科学研究所: 060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 12 丁目

⁴ 国立環境研究所環境計測研究センター: 305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

⁵ 南山大学総合政策学部総合政策学科: 466-8673 愛知県名古屋市中昭和区山里町 18

⁶ 北海道大学大学院環境科学院: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目

Fig. 1 Study area at Lake Mashu

○: lake water sampling site.

を得たので報告する。

2 実験

2.1 装置及び試薬

測定装置は、アジレント・テクノロジー製 7700x 型を用いた。トーチは標準付属の石英製を用いた。鉛標準溶液及びバリウム標準溶液は市販品（富士フイルム和光純薬製、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1000 mg L^{-1} , 0.1 mol L^{-1} HNO_3 ; TlNO_3 , 1000 mg L^{-1} , 0.1 mol L^{-1} HNO_3) を希釈して用いた。鉛同位体標準物質（National Institute of Standards and Technology (USA) Standard Reference Material 981 Common Lead Isotopic Standard (NIST SRM 981)）は、硝酸で溶解したのちに希釈して用いた。鉛同位体標準液（Lead Isotopic Standard Solution, 国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ CRM 3681-a, Pb: 0.1 %, HNO_3 : 2.4 %）は、希釈して用いた。硝酸は高純度試薬（富士フイルム和光純薬製、超微量分析用）を用いた。試料水の pH 調整にはアンモニア水（多摩化学工業製, Tamapure AA-100）を用いた。pH 緩衝液としての 3.5 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液は、上述のアンモニア水と酢酸（多摩化学工業製, Tamapure AA-100）を混合して調製した。

試料水保存用ボトル、試薬溶液保存用ボトル、分液漏斗、メスフラスコ等はすべて PFA (polytetrafluoroethylene-perfluoro alkyl vinyl ether copolymer) 製を使用した。PFA 製ボトル類は、中性洗剤で洗浄した後に 2 mol L^{-1} 塩酸及び

2 mol L^{-1} 硝酸にそれぞれ 1 日以上漬し、使用直前にクリーンルーム内にて内部を 1 mol L^{-1} 硝酸と超純水で洗浄した。

試料水中の鉛の濃縮には、キレート固相充填カラム（日立ハイテックフィールドイング製, NOBIAS CHELATE-PA1）を装着した自動固相抽出装置（平沼産業製, SPE-100 型, バルブ及びチューブはフッ素樹脂製に交換²⁸⁾）を用いた。pH メーターは堀場製作所製 LAQUAtwin B-712 を用いた。

実験操作中の汚染混入を防ぐために、すべての実験操作はクリーンルーム（クラス1000）中に設置したクリーンベンチ（クラス10 未満）内で行った。純水はメルク製 Elix UV5 で製造した水を同社製超純水製造装置 Milli-Q Gradient-A10 で精製して用いた。

2.2 摩周湖水試料の採水

試料水は、2017 年 9 月 4～6 日に Fig. 1 に示す最深部（43° 35'16" N, 144° 31'50" E）で採取した。採水器は、あらかじめ内部を希硝酸と超純水で洗浄した PVC 製 Go-Flo 型（General Oceanics Inc., USA, 10 L）を用いた。温度躍層の成層状況を確認するために、ASTD102 型 CTD（JFE アドバンテック製）を用いた。試料水は調査船上で採水器から直接 PFA ボトルに分取した。調査期間中は、試料水はクーラーボックスまたは冷蔵庫で低温保管した。調査後は、クリーンルーム（クラス1000）内のクリーンベンチ（クラス10）内で、ろ過をせずに 0.1 mol L^{-1} 硝酸酸性にした後、クリーンルーム内の冷蔵庫に保存した。

2.3 キレート樹脂の前処理

キレート樹脂の前処理及び鉛の分離濃縮操作を行う前には、毎回、カラムを外した状態で自動固相抽出装置内の流路を、1 mol L^{-1} 硝酸 10 mL と超純水 10 mL をこの順に送液して洗浄した。

カラムを接続したあとは、キレート樹脂の前処理操作を坂元ら³⁶⁾、山本ら³⁷⁾、Sohrin ら³⁸⁾の報告を基に行った。最初にアセトン 10 mL を送液して 5 分間放置したのちに、1 mol L^{-1} 硝酸 10 mL と超純水 10 mL を交互に各 3 回ずつ送液した。その後、再び超純水 30 mL を送液した。最後に、0.05 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液 40 mL を送液した。上記の操作は、いずれも送液速度 10 mL min^{-1} で行った。

2.4 鉛の分離濃縮

分離濃縮操作は、クリーンベンチ内にて自動固相抽出装置を用いて行った。試料水 250 mL を PFA 製 300 mL 分液漏斗に分取し、酢酸アンモニウム溶液を 0.05 mol L^{-1} になるように添加し、アンモニア水で pH 5～6 に調整した。pH 確認の際は、500 μL の試料水を分取して測定した。pH 調整後の試料水を前処理済みキレートカラムに送液し（流速: 10 mL min^{-1} ）、鉛を固相分離/濃縮した。カラム内に濃

Table 1 Measurement condition

Plasma and instrumental conditions	
Frequency	27.3 MHz
RF power	1550 W
Plasma argon gas flow rate	15 L min ⁻¹
Carrier argon gas flow rate	1.0 L min ⁻¹
Sampling cone	Ni coated Cu, 0.8 mm orifice
Skimmer cone	Ni coated Cu, 0.4 mm orifice
Measurement parameters	
Dwell time	10 ms
Number of sweeps	1000
Integration method	1 peak
Uptake rate (concentric nebulizer)	0.3 mL min ⁻¹

縮された鉛は 3 mol L⁻¹ 硝酸で溶出し (流速: 1 mL min⁻¹, 4.5 mL), PFA 製ボトルに採取した. 溶出溶液に内標準としてタリウム溶液を添加し, 内標準検量線を用いた定量と同位体比測定に供した.

試料水の分離濃縮操作を行う日には, 最初に操作ブランク溶液の分離濃縮として, 0.1 mol L⁻¹ 硝酸 250 mL を用いて試料水と同様の操作を行った. 操作ブランク溶液は, 1 日の実験で 2 本を調製した. 鉛プランク値は, 0.26 ± 0.09 ng (平均値と標準偏差 1σ, n = 45) であった.

2.5 鉛の定量方法及び同位体比測定方法

操作ブランク溶液, 鉛標準溶液及び試料水を測定する前に, 3 % 硝酸を約 20 分間装置に導入し, 送液チューブ, スプレーチャンパー等の試料導入系を洗浄した. その後, 操作ブランク溶液を導入して, m/z = 203, 204, 205, 206, 207, 208 の計数率を測定した. 試料水の各 m/z の計数率は, 試料の濃縮操作と同じ日に調製した 2 本の操作ブランク溶液の測定計数率の平均を湖水試料の測定計数率から差し引いてブランク補正した.

鉛濃度の定量には, タリウム (0.8 µg L⁻¹) を内標準とする鉛標準溶液検量線を使用した. 鉛の m/z = 204, 206, 207, 208 (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) の総和計数率と, 内標準としてのタリウムの m/z = 203, 205 (²⁰³Tl, ²⁰⁵Tl) の総和計数率を用いて, 両者の比 (鉛の総和計数率/タリウムの総和計数率) を計算した. 鉛同位体比は, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 及び ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 計数率の比をそれぞれ測定した. Table 1 に測定装置条件を示す.

3 結果と考察

3.1 測定条件と同位体比の測定精度

同位体比に基づいて降雪試料中の鉛起源を考察した文献³⁹⁾と比較し, 本測定において湖水中鉛の供給起源解析を推進するための基礎的な知見が得られるかどうかを検討した. 本測定での鉛濃度 (鉛同位体標準液 NMIJ CRM 3681-a 濃度: 0.8 µg L⁻¹) は文献³⁹⁾の鉛濃度に比べて 1/60 ~ 1/190

と低いにもかかわらず, 同位体測定精度 (鉛同位体標準液 (0.8 µg L⁻¹) を同一日に連続 10 回測定して得られた同位体比の標準偏差) は ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 及び ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb いずれも約 0.3 % であった. この値は文献中³⁹⁾に記載のある 0.5 ~ 0.7 % を上回り, Sakata らの報告²⁰⁾²¹⁾の 0.3 ~ 0.4 % と比較しうる値であることから, 本研究では同位体比に関して基礎的な知見が得られると考えられた. 本条件での測定には約 4.5 mL の試料水導入が必要であり, この量は濃縮後の溶液量とはほぼ同じである. 本研究では標準偏差を向上させるために測定回数を増やし, Table 1 を最適条件とした.

3.2 質量差別効果の補正

同位体比測定を行う場合, 質量差別効果補正の必要性が高周波プラズマ質量分析通則⁴⁰⁾等で指摘されている. 本研究では, 鉛同位体標準物質 (NIST SRM 981) を用いた比較標準補正法 (又は相対標準補正法)⁴⁰⁾により, 同補正方法の有効性を確かめた. Yuan ら⁴¹⁾は NIST SRM 981 鉛同位体比の認証値を多くの報告値を基に評価しているが, 本研究では NIST の認証値を用いて補正を行った.

質量差別効果を補正しない場合, 「試料水」として測定した鉛同位体標準液 (NMIJ CRM 3681-a: 0.8 µg L⁻¹) の ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 比と ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比 (認証値は ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb: 0.86389 ± 0.000036, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb: 2.10406 ± 0.00013) の測定平均値と標準偏差は, それぞれ 0.87235 ± 0.00270 (認証値に対する本測定平均値の相対誤差: +1.0 %, n = 10) と 2.14709 ± 0.00623 (同上: +2.0 %, n = 10) になり, 補正が必要であることがわかった. 比較標準補正法⁴⁰⁾による補正值の平均と標準偏差は, それぞれ 0.86196 ± 0.00266 (相対誤差: -0.2 %, n = 10) と 2.10539 ± 0.00610 (相対誤差: +0.1 %, n = 10) になり, 質量差別効果補正の有効性が確認できた.

3.3 鉛濃度と同位体比測定精度及び真度の関係

鉛同位体標準物質 NIST SRM 981 溶液を用いて, 濃度を変えた際 (0.1-3.0 µg L⁻¹) の ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比測定の精度及び真度について調べた. その結果, Fig. 2a に示すように低濃度では測定精度が低下するものの精度範囲に認証値があり, 0.1 µg L⁻¹ でも同位体比測定が可能であることがわかった. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 比についても Fig. 2b に示すように同様の結果が得られた.

3.4 メモリー効果

比較標準補正法により真度の高い測定値を得るためには, 補正のために装置に導入する鉛同位体標準物質溶液 (0.8 µg L⁻¹) によるメモリー効果を評価する必要がある. そこで, 標準溶液 (0.8 µg L⁻¹) を測定し, その直後に 0.1 mol L⁻¹ 硝酸を測定して装置の流路内等からの鉛のメモリー効果を調べた. その結果, 硝酸に切り替えて 140 秒ほ

Fig. 2 Relationship between the concentration of lead and the measured $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio (2a) and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio (2b)

dashed line: certified value of NIST SRM 981 Common Lead Isotopic Standard; error bar: standard deviation (1 σ).

どで鉛の計数率が標準溶液の計数率の1/1000ほどに減衰した。したがって本研究では、洗浄及び試料溶液導入による置換と安定化を計140秒間行ったのちに測定を開始することとした。

3.5 濃縮時の回収率

真度の高い定量値を得るために、本実験条件下で鉛を分離濃縮する際の回収率を調べた。鉛標準溶液 ($0.4 \mu\text{g L}^{-1}$) を用いて本法によって濃縮を行った結果、回収率は $94 \pm 5\%$ ($n=7$) であった。この値は、Table 2 に示すように、坂元ら³⁶⁾、山本ら³⁷⁾、Sohrin ら³⁸⁾ の報告値と一致した。

3.6 検出下限及び真度

試料水中の鉛を定量するにあたり、①存在割合が一番高い ^{208}Pb の計数率、② $m/z=204, 206, 207, 208$ ($^{204}\text{Pb}, ^{206}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}, ^{208}\text{Pb}$) の総和計数率、③鉛の総和計数率と内標準としての $m/z=203, 205$ ($^{203}\text{Tl}, ^{205}\text{Tl}$) の総和計数率の比 (鉛の総和計数率/タリウムの総和計数率) を用いて、それぞれの検出下限⁴⁰⁾を比較した。それぞれの検出下限値は① $0.0018 \pm 0.0009 \mu\text{g L}^{-1}$ 、② $0.0016 \pm 0.0009 \mu\text{g L}^{-1}$ 、③ $0.0011 \pm 0.0004 \mu\text{g L}^{-1}$ であり差は見られなかったが、内標準法は感度の経時的な変動を補正する点で有効であることから⁴⁰⁾、③を用いて定量することとした。本法の真度を

Table 2 Comparison of the recovery values for Pb using the same chelating-resin as this study

Reference	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH range	Recovery (%)
Sakamoto et al. ²⁴⁾ (2006)	10	5.5	95 ± 5
Yamamoto et al. ²⁵⁾ (2007)	10	5.5	91
Sohrin et al. ²⁶⁾ (2008)	^{206}Pb : 0.0203 ^{208}Pb : 0.0203	6.0 6.0	104 ± 5 100 ± 11
This study	0.4	5-6	94 ± 5

Fig. 3 Depth profiles of lead concentrations of water samples and water temperatures at 0 to 60 m and 0 to 11 m (enlarged illustration) water depth

○: water temperature; ◆: concentration of lead in the lake water.

確認するため、カナダ NRC SLRS-6 河川水認証標準物質を10倍に希釈したのちに本法を用いて鉛の分離濃縮及び定量を行った。その結果、定量値 0.151 及び $0.150 \mu\text{g L}^{-1}$ が得られ、認証値 $0.170 \pm 0.026 \mu\text{g L}^{-1}$ とよく一致した。

3.7 鉛濃度及び水温の深度プロファイル

Fig. 3 に示すように、湖水中の鉛濃度は水深による違いが見られた。水深約10~40 m では水温が急激に約11 °C 低下しており、温度躍層の成層が確認された。温度躍層より浅い湖水は躍層より深い湖水とは混合しないので、表層湖水中 (水深0.3, 1.5, 10 m) の鉛濃度が深部の湖水中 (水深50 m) 濃度より高いことは、成層期に鉛が表層湖水に供給されたことを意味する。

一方、Fig. 3 の温度躍層より表層の湖水が混合されていると考え、水深0.3, 1.5, 10 m の湖水中濃度が異なる結果とは整合的ではない。そこで水深11 m より表層の湖水に着目した結果、Fig. 3 内の拡大図に示すように、湖水面から水深約11 m にかけて2段階の温度躍層が成層しており、全部で3段階であることがわかった。

水深0.3 m は1段階目の温度躍層に相当し、1.5 m の湖水とは混合していない。それぞれの水深における鉛濃度の相

Fig. 4 Comparison of lead isotope data of the lake water samples with reported values

■: lake water at 0.3 m W.D.; ●: lake water at 1.5 m W.D.; ▲: lake water at 10 m W.D. from this study; ◇: airborne particulate matter from Ref. 11; error bar: standard deviation (1σ); solid ellipses: snow (1: Japan, 2: Russia near the border with China, 3: Russian Far East) from Ref. 39; dashed ellipses: aerosol (1: Japan, 2: Russia including northern China, 3: northern China including northern Korean peninsula) from Ref. 39.

違はこのことに起因するものと考えられた。2 段目の温度躍層にある水深 10 m の濃度が 1.5 m の濃度と異なることも同様の解釈が可能である。これらの結果は、温度躍層が形成されたそのときどきの鉛の供給が一定ではなかったと仮定すると温度成層ごとに濃度が異なるとして解釈が可能であるが、今後の解明が必要である。また鉛プランク値は 0.3 m 湖水中濃度の 9 % 程度であるが水深 50 m の湖水中濃度の約 53 % に相当することから、10 m と 50 m の湖水中濃度は同等との解釈も可能である。

3・8 表層湖水への大気経由の鉛供給の可能性

水深 0.3, 1.5 及び 10 m の鉛同位体比は測定精度内で同等であった。このことは成層期に表層湖水に供給された鉛の起源が同じであったことを示唆する。起源の区別及び推定をするためには今後のさらに高精度な鉛同位体分析が必要であるが、これらの結果を向井ら³⁹⁾の研究報告値とともに Fig. 4 に示し (文献 39 の Fig. 10 を基に作成)、基礎的知見を得ることを試みた。この図から摩周湖表層湖水中の鉛の同位体比は、日本を起源とする気団の降雪 (snow 1) の鉛同位体比³⁹⁾と類似することがわかった。

1989 年 9 月に摩周湖周辺で採取された大気粉塵中の鉛の同位体報告値¹¹⁾の一つも、日本を起源とする気団の鉛を含む大気粉塵 (aerosol 1) の報告値³⁹⁾と類似することがわかった。これらの結果は、鉛が大気経由で摩周湖及び周辺に供給されていることを示唆する。

Sakata ら²¹⁾は、北海道から九州まで国内全 10 か所で採取した降水試料及び国内 8 か所 (愛知及び兵庫の工業都市以外) で採取した乾性降下物中の鉛の同位体比が、主として廃棄物焼却施設 (焼却飛灰) 由来として解釈可能であることを報告している。この報告²¹⁾のモニタリングサイトの一つが摩周湖の近隣であることと Fig. 4 に示す表層湖水中 (水深 0.3, 1.5, 10 m) の鉛の同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8640 \pm 0.0024$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1129 \pm 0.0050$; $n = 6$) が Sakata ら²⁰⁾²¹⁾の報告値 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8645 \pm 0.0025$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1133 \pm 0.0071$) と同等であることのみでは両サイトへの鉛の由来が同一であると結論づけることはできないが、両サイトへの鉛の供給起源が物質科学的に関連している可能性を示唆している。

一方、湖水中の鉛の同位体比は、Fig. 4 に示すようにユーラシア大陸起源の気団 (snow 2: 中国国境付近のロシア, snow 3: 極東ロシア)³⁹⁾の鉛の範囲に入るとの解釈も可能であり、このことはユーラシア大陸からの越境汚染を示唆する。さらに、摩周湖周辺の大気粉塵の値¹¹⁾の一つがロシア起源の気団 (aerosol 2) 及び中国起源の気団 (aerosol 3) の鉛を含む大気粉塵³⁹⁾と同等であることも、越境汚染の可能性を支持する。鉛の起源の厳密な推定のためには、複数年試料の比較による解析とともに成層期における後方流跡線解析が重要と考えられる。

4 結 言

2017 年春季循環期から秋季循環期の間である 9 月の成層期湖水を採取し、表層湖水中の鉛濃度と鉛同位体比の深度プロファイルを明らかにした。温度躍層より表層部の湖水中鉛濃度は温度躍層より深部の湖水中濃度に比べて高く、このことより成層期に表層湖水に鉛が供給されていることがわかった。表層湖水中の鉛の同位体比を文献報告値と比較した結果、主として日本で発生した鉛が大気経由で湖水表層に供給されている可能性が示唆されたが、今後さらに高精度な鉛同位体分析が必要である。

(化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究
発表会 (2018 年 1 月) 及び第 78 回分析
化学討論会 (2018 年 5 月) にて一部発表)

文 献

- 1) 大槻 晃: 国立公害研究所研究報告, **36**, 17 (1982).
- 2) 大槻 晃, 河合崇欣, 古田直紀, 白石寛明, 野尻幸宏, 安部喜也, 向井人史, 横内陽子, 森田昌敏, 植弘崇嗣, 相馬光之, 相馬悠子, 瀬山春彦, 堀内清司, 厚谷郁夫: 国立公害研究所研究報告, **58**, 45 (1984).
- 3) 田中 敦: “GEMS/Water 摩周湖モニタリングデータブック”, 国立環境研究所地球環境研究センター・北見工業大学・北海道環境科学研究センター

- 編, p. 27 (2004), (国立環境研究所).
- 4) 例えば, T. J. Yasunari, K.-. Kim, A. M. da Silva, M. Hayasaki, M. Akiyama, N. Murao : *Sci. Rep.*, **8**, 6413 (2018).
- 5) J. Bai, T. Nakatani, Y. Sasaki, H. Minami, S. Inoue, N. Takahashi : *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **91**, 856 (2011).
- 6) 南 尚嗣, 坂上寛敏, 白 俊玲, 万徳佳葉子, 原田大資, 高橋信夫, 厚谷郁夫, 深澤達矢, 濱田浩美, 五十嵐聖貴, 藤江 晋, 小林 拓, 田中 敦, 神和夫 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 1105 (2010).
- 7) 環境省 : 工場及び事業場から排出される大気汚染物質に対する規制方式とその概要, <<https://www.env.go.jp/air/osen/law/t-kiseil.html>>.
- 8) 田中 敦, 瀬山晴彦, 相馬悠子, 相馬光之, 河合嵩欣 : 国立公害研究所研究報告, **126**, 67 (1990).
- 9) 野尻幸宏, 河合嵩欣, 大槻 晃 : 国立公害研究所研究報告, **36**, 29 (1982).
- 10) Y. Nojiri, T. Kawai, A. Otsuki, K. Fuwa : *Water Res.*, **19**, 503 (1985).
- 11) モニタリングデータ : “GEMS/Water 摩周湖モニタリングデータブック”, 国立環境研究所地球環境研究センター・北見工業大学・北海道環境科学研究センター編, p. 77 (2004), (国立環境研究所).
- 12) M. Komárek, V. Ettler, V. Chrastný, M. Mihaljevič : *Environ. Int.*, **34**, 562 (2008).
- 13) N. E. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, L. V. Tarbox, J. Benefield, J. R. de Laeter, P. G. Mahaffy, G. O'Connor, E. Roth, D. H. Tepper, T. Walczyk, M. E. Wieser, S. Yoneda : *Pure Appl. Chem.*, **90**, 2018, 1833.
- 14) H. Mukai, T. Machida, A. Tanaka, Y. P. Vera, M. Uematsu : *Atmos. Environ.*, **35**, 2783 (2001).
- 15) 中西準子, 小林憲弘, 内藤 航 : “詳細リスク評価書シリーズ”, 9 鉛, 新エネルギー・産業技術総合開発機構産総研 化学物質リスク管理研究センター共編, (2006), (丸善株式会社).
- 16) 坂田昌弘, 丸本幸治 : 環境化学, **14**, 555 (2004).
- 17) 岩本真二, 宇都宮彬, 石橋竜吾, 武藤博昭 : 大気汚染学会誌, **20**, 286 (1985).
- 18) H. Mukai, N. Furuta, T. Fujii, Y. Ambe, K. Sakamoto, Y. Hashimoto : *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1347 (1993).
- 19) H. Mukai, A. Tanaka, T. Fujii, M. Nakao : *J. Geophys. Res.*, **99**, 3717 (1994).
- 20) M. Sakata, M. Kurata, N. Tanaka : *Geochem. J.*, **34**, 23 (2000).
- 21) M. Sakata, K. Marumoto, M. Narukawa, K. Asakura : *Atmos. Environ.*, **40**, 521 (2006).
- 22) L. Zhu, J. Tang, B. Lee, Y. Zhang, F. Zhang : *Mar. Poll. Bull.*, **60**, 1946 (2010).
- 23) P.-K. Lee, S. Yu, H. J. Chang, H. Y. Cho, M.-J. Kang, B.-G. Chae : *Sci. Rep.*, **6**, 36088 (2016).
- 24) 日置 正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎 : 大気環境学会誌 (*J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*), **43**, 100 (2008).
- 25) A. Bazzano, K. Latruwe, M. Grottia, F. Vanhaecke : *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1322 (2015).
- 26) Y. Echegoyen, E. A. Boyle, J.-M. Lee, T. Gamo, H. Obata, K. Norisuye : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **111**, 15328 (2014).
- 27) J.-M. Lee, E. A. Boyle, T. Gamo, H. Obata, K. Norisuye, Y. Echegoyen : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **170**, 126 (2015).
- 28) T. Minami, W. Konagaya, L. Zheng, S. Takano, M. Sasaki, R. Murata, Y. Nakaguchi, Y. Sohrin : *Anal. Chim. Acta*, **854**, 183 (2015).
- 29) M. Paul, L. Bridgestock, M. Rehkämper, T. van de Flierdt, D. Weiss : *Anal. Chim. Acta*, **863**, 59 (2015).
- 30) L. Bridgestock, T. van de Flierdt, M. Rehkämper, M. Paul, R. Middag, A. Milne, M. C. Lohan, A. R. Baker, Rosie Chance, R. Khondoker, S. Strelkopytov, E. Humphreys-Williams, E. P. Achterberg, M. J. A. Rijkenberg, L. J. A. Gerringa, H. J. W. de Baar : *Nat. Commun.*, **7**, 12921 (2016).
- 31) L. Bridgestock, M. Rehkämper, T. van de Flierdt, M. Paul, A. Milne, M. C. Lohan, E. P. Achterberg : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **225**, 36 (2018).
- 32) 馬淵久夫, 宮崎 章, 山下信義 共編 : “同位体環境分析”, (2013), (丸善出版株式会社).
- 33) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1998), (最新確認年月日 2012/10/22).
- 34) 山田 浩, 紀 杉, 伊藤彰英, 千葉光一, 原口紘丞 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 433-439 (2001).
- 35) Y. Zuh, R. Hattori, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi : *Anal. Sci.*, **21**, 199 (2005).
- 36) 坂元秀之, 山本和子, 白崎俊浩, 井上嘉則 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 133 (2006).
- 37) 山本和子, 坂元秀之, 米谷 明, 白崎俊浩 : *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **61**, 260 (2007).
- 38) Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye, S. Umetani : *Anal. Chem.*, **80**, 6267 (2008).
- 39) 向井人史, 田中 敦, 藤井敏博 : 大気環境学会誌, **34**, 86 (1999).
- 40) JIS K 0133, 高周波プラズマ質量分析通則 (2007), (最新確認年月日 : 2017/10/20).
- 41) H. Yuan, W. Yuan, C. Cheng, P. Liang, X. Liu, M. Dai, Z. Bao, C. Zong, K. Chen, S. Lai : *Solid Earth Sci.*, **1**, 74 (2016).

Determination of the Concentration and Isotope Ratio of Trace Lead in Lake Mashu by Solid-phase Extraction/ICP-MS

Suzuka AZUMI¹, Akari WADA¹, Hirotoshi SAKAGAMI¹, Hirotugu MINAMI^{*1}, Tatsuya FUKAZAWA²,
Seiki IGARASHI³, Atsushi TANAKA⁴, Akinori TAKEUCHI⁴, Hideo OYAGI⁵ and Kazuo JIN⁶

* E-mail : minamihr@mail.kitami-it.ac.jp

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kitami Institute of Technology, 165, Koen-cho, Kitami-shi, Hokkaido 090-8507

² Water Metabolic System, Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628

³ Institute of Environmental Sciences, Hokkaido Research Organization, Kita 19, Nishi 12, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819

⁴ Center for Environmental Measurement and Analysis, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8506

⁵ Department of Policy Studies, Faculty of Policy Studies, Nanzan University, 18, Yamazato-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8673

⁶ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 5, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810

(Received March 18, 2019; Accepted July 16, 2019)

Lake Mashu is the only lake that serves as a baseline station of the United Nations Global Environment Monitoring System/Water (GEMS/Water) Programme. In this study, the concentration of trace lead in lake-water samples was determined by solid-phase extraction/concentration-ICP-MS to clarify the depth vertical profiles of lead. The finding that the lead concentration in the lake water above the thermocline shows a higher value than that in the lake water below the thermocline means that the input of lead into the surface water occurs during the thermocline-stratification period. The isotopic ratios ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) were measured to estimate the origin of the lead. The obtained lead isotopic ratios in the surface water samples are similar to the reported values of the lead emitted in Japan rather than those at the Eurasia continent. The quantitative and isotopic analytical results in this study suggest a potential input of anthropogenically derived lead, presumably originating in Japan, into the surface water of Lake Mashu via the atmosphere since there is no inflowing river to the lake.

Keywords: Lake Mashu; GEMS/Water baseline station; lead; isotopic ratio; solid-phase extraction/concentration-ICP-MS.