

報 文

## 摩周湖水中ニッケル及びバナジウム濃度の深度プロファイルと 大気経由人為起源ニッケル及びバナジウム供給の可能性

南 尚 嗣<sup>®1</sup>, 坂上 寛敏<sup>1</sup>, 白 俊 玲<sup>1</sup>, 万徳佳菜子<sup>1</sup>, 原田 大資<sup>1</sup>,  
高橋 信夫<sup>1</sup>, 厚谷 郁夫<sup>1</sup>, 深澤 達矢<sup>2</sup>, 濱田 浩美<sup>3</sup>, 五十嵐聖貴<sup>4</sup>,  
藤江 晋<sup>5</sup>, 小林 拓<sup>6</sup>, 田中 敦<sup>7</sup>, 神 和 夫<sup>8</sup>

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モニタリングステーションとして登録されている日本で唯一の湖である。本研究では、摩周湖水中ニッケル濃度の深度プロファイルを明らかにし、ニッケルの供給源に関する知見を得ることを目的に検討を行った。その結果、成層期の表層湖水中ニッケル濃度は温度躍層より深部の湖水中濃度に比べて高く、湖岸の降雨試料及びカルデラ壁上部の積雪試料中ニッケル濃度は、表層湖水中濃度より更に高いことを明らかにした。これらの傾向はバナジウム濃度にも見られた。雪試料中ニッケル濃度とバナジウム濃度の比は、石油燃焼ばい塵中の両元素濃度比の報告値と一致した。一方、温度躍層深度でニッケル濃度の高濃度異常が観察された。湖水中両元素濃度の深度分布挙動、雨及び雪試料中の両元素濃度と湖水中濃度との比較を通して、湖水中ニッケルの一部は化石燃料燃焼排気が起源と考えられる粒子状物質として、大気経由で摩周湖に供給されている可能性を示した。

### 1 緒 言

北海道阿寒国立公園内の摩周湖は、集水域に集落、農地、工場等の人為活動すなわち大きな汚染源がなく、集水域面積に対する湖表面積が大きく、特別保護区として湖面への立ち入りが制限されていることから、1980年代に日本国内において陸水域バックグラウンドレベルの評価に最も適する湖であると評価された<sup>1)2)</sup>。現在は国連環境計画 GEMS/Water (Global Environment Monitoring System/Water) プログラム<sup>3)</sup>のベースラインモニタリングステーションとして登録されている日本で唯一の湖である。摩周湖は集水域の60%を湖面が占め、流入及び流出河川がないことが特

徴であり、集水域よりむしろ大気経由の汚染負荷の影響を検出しやすい条件を持った湖であるといえる。これまでに農業成分のBHC (benzen hexachloride) が大気経由で摩周湖に負荷されていることが報告されており<sup>4)5)</sup>、他の大気汚染成分も大気経由で摩周湖に供給されているかどうかを知ることは地球環境監視の観点から重要である。

ニッケルは人や動物にとって必須元素であり<sup>6)7)</sup>、水環境中では生物活性微量元素の一つであるが<sup>8)</sup>、発がん性なども指摘されており<sup>7)9)10)</sup> GEMS/Water プログラムの環境モニタリング対象重金属の一つである<sup>3)</sup>。大気中ニッケルの主な汚染源としては化石燃料の燃焼排気が指摘されており<sup>9)11)~13)</sup>、日本国内では大気汚染防止法で有害大気汚染物質対策の優先取り組み 22 物質の一つにニッケル化合物が指定されている<sup>14)</sup>。

大気経由で環境水中に供給されるニッケル化合物を評価するためには、環境水中ニッケルの測定とともに大気中ニッケル含有粒子状物質の化学分析が重要であるが、本研究では摩周湖水を対象に湖水中ニッケル濃度の深度プロファイルを明らかにし、ニッケルの供給源に関する知見を得ることを目的に検討を行った。

複循環湖沼である摩周湖は、春と秋の2回の循環期(例年5月中旬及び12月下旬)に湖水が混合するため、湖水中成分の濃度がほぼ均一になる特徴を備えている<sup>15)</sup>。春の混合期から秋の混合期までは湖水表層の水温が高く低密度

<sup>1</sup> 北見工業大学マテリアル工学科: 090-8507 北海道北見市公園町 165 番地

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 千葉大学教育学部理科教育教室: 263-8522 千葉県千葉市弥生町 1-33

<sup>4</sup> 北海道立総合研究機構環境科学研究センター: 060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 12 丁目

<sup>5</sup> てしかが自然史研究会: 088-3465 北海道川上郡弟子屈町川湯温泉 2-2-5

<sup>6</sup> 山梨大学大学院医学工学総合研究部: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

<sup>7</sup> 国立環境研究所化学環境研究領域: 305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

<sup>8</sup> 北海道立衛生研究所健康科学部: 060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 12 丁目

となるが、深層部の水温は年間を通して最大密度の約4℃であり、両層間の急激な温度変化を示す温度躍層の上下の密度差のために湖水は物理的に混合しない。摩周湖の持つこれらの特徴を“大気経由でのニッケル供給（負荷）の可能性”の観点から見ると、春から秋までの成層期の表層湖水中ニッケル濃度を深層湖水中ニッケル濃度と比較することにより、大気経由のニッケル供給を考察できる可能性が高い。湖水中深度別のニッケル濃度差は極めて微小と考えられるが、高感度で真度の高い定量法を用いることにより知見を得ることが可能と考えられる。そこで著者らはこの目的を達成するために、試料水中数十 ng/L レベルのニッケルをジエチルジチオカルバミド酸錯体として MIBK (methyl isobutyl ketone) 層に抽出し、有機層を直接プラズマに導入して同位体希釈分析により高い真度でニッケルを定量する方法を開発した<sup>16)</sup>。

本研究では、春期循環期から秋期循環期までの成層期湖水中ニッケル濃度の深度プロファイルを明らかにした。湖水中ニッケル濃度との比較のために、摩周湖岸に唯一発見されている沢から湖水への流入水、湖岸の降雨試料、カルデラ壁上部の積雪試料を採取し、これらの水試料中（雪試料は融解して水試料とした）ニッケル濃度を定量した。その結果、成層期に温度躍層より表層部の湖水中ニッケル濃度は温度躍層より深部の湖水中濃度に比べて高いこと、雨試料水中及び雪試料水中ニッケル濃度は表層湖水中濃度より更に高いことを明らかにした。一方、温度躍層深度でのニッケル濃度の高濃度異常を明らかにした。

一方、日本国内で採取した大気浮遊粒子中（化石燃料燃焼を起源）にバナジウムが含まれることが報告されており<sup>12)</sup>、大気粉塵中のニッケル濃度及びバナジウム濃度の濃度比を用いた放出起源の考察が報告されている<sup>12)17)18)</sup>。このことは、大気経由のニッケル供給の可能性に関する知見を得るためには、試料水中のバナジウムの測定が重要であることを意味する。そこで本研究では、いくつかの試料水（湖水、沢からの流入水、雪）中のバナジウム濃度を定量した結果、表層湖水中濃度が深層部に比べて高く、雪試料中濃度は表層湖水中濃度よりも更に高いことを明らかにした。更に、雪試料中バナジウム濃度とニッケル濃度の比は、石油燃焼ばい塵中バナジウム濃度とニッケル濃度の比の報告値<sup>17)</sup>と一致することを明らかにした。

## 2 実 験

### 2-1 装置及び試薬

有機溶媒を直接導入しニッケル同位体比を測定するための装置として P-7000 形マイクロ波誘導プラズマ質量分析装置 (MIP-MS: 日立製作所製) を用いた。ニッケル同位体比は  $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$  を測定した。Table 1 に MIP-MS での測定条件を示す。サンプリングコーンは白金製を用い、スキマー

Table 1 Instrument conditions for ID-MIP-MS for the determination of nickel and vanadium

Plasma and instrumental conditions	
Frequency	2.45 GHz
Microwave power	1.3 kW
Plasma nitrogen gas flow rate	13 L min <sup>-1</sup>
Carrier nitrogen gas flow rate	1.3 L min <sup>-1</sup>
Plasma oxygen gas flow rate	100 mL min <sup>-1</sup>
Sampling cone	Pt, 0.8 mm orifice
Skimmer cone	Pt coated Cu, 0.4 mm orifice
Measurement parameters	
Dwell time	50 ms
Number of sweeps	1500
Point per peak	1
Number of replicates	5

コーンは白金をコーティングした銅製を用いた。摩周湖水の水深と水温との関係に基づいて成層状況を確認するため、SBE 19 型 CTD 装置 (Sea-Bird Electronics Inc., USA) を用いた。ニッケル標準溶液、バナジウム標準溶液及びインジウム標準溶液は市販品 (和光純薬工業製,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 M  $\text{HNO}_3$ , 1000 mg L<sup>-1</sup>;  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in 0.45 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1000 mg L<sup>-1</sup> 及び In in 0.5 M  $\text{HNO}_3$ , 1000 mg L<sup>-1</sup>) をそれぞれ希釈して用いた。試料水に添加する硝酸は市販の高純度試薬 (関東化学製, Ultrapure) を用いた。同位体希釈分析に用いる  $^{62}\text{Ni}$  ニッケル同位体スパイク溶液は  $^{62}\text{Ni}$  (metal powder form,  $^{62}\text{Ni}$ : 97.81%, Oak Ridge National Laboratory, USA) を上述の高純度硝酸に溶解して調製した。スパイク溶液中の  $^{62}\text{Ni}$  濃度は逆同位体希釈分析により定量した。ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液 (DDTC 溶液) は市販品 (和光純薬工業製) を 1% (w/v) 溶液として使用した。MIBK は市販品 (和光純薬工業製, 原子吸光分析用) を用いた。クエン酸溶液はクエン酸水素二アンモニウム (和光純薬工業製) の水溶液を調製した。pH 調整用のアンモニア水は市販品 (関東化学製, 28%, Ultrapure) を用いた。すべての試薬は精製操作を行わずに使用した。

すべての試料水保存用ボトル、試薬溶液保存用ボトル及び分液漏斗は PFA 製 (polytetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer) もしくは PTFE 製 (polytetrafluoroethylene) のものを次の方法で洗浄した後に使用した。すなわち、(i) 容量 5 L 程度のプラスチック製容器中に中性洗剤を溶解した水を満たし、その中にフッ素樹脂製器具を一昼夜浸し、(ii) 純水ですすいだ後に (1+2) 程度の塩酸に一昼夜浸し、(iii) 純水ですすいだ後に (1+2) 程度の硝酸に一昼夜浸し、(iv) 純水及び超純水ですすいだ後に乾燥棚で自然乾燥させ、(v) 使用直前にクリーンルーム内にて器具内部を超純水ですすぎ、器具内部に超純水が残っていないことを確認した後に使用した。実験操作中及び MIP-MS への試料水導入時の汚染混入を防ぐために、す

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) 内で行い, MIP-MS に試料溶液を導入する際はクリーンベンチ内のボトルから装置に導入した。

純水は Millipore 製 Elix UV5 で製造した水を更に同社製超純水製造装置 Milli-Q Gradient-A10 で精製したものをを用いた。

## 2・2 ニッケルの抽出分離濃縮手順<sup>16)</sup>

250 mL の試料水を PFA 製ボトルに分取し, 50~250  $\mu\text{L}$  の  $^{62}\text{Ni}$  安定同位体溶液 (約  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ : 濃度は逆同位体希釈分析により定量) をボトル内の試料水に添加する。PFA ボトルをふたで密栓し, ホットプレート上で約  $80^\circ\text{C}$  で一晚加熱して同位体平衡を達成させる。その後に試料溶液は PFA 製の 500 mL 分液漏斗に移す。25 mL のクエン酸水素二アンモニウム溶液 (10%, w/v) を分液漏斗に添加し, アンモニア水溶液で試料溶液の pH を 8~10 に調整する。汚染の混入を防ぐために, 試料溶液の pH を測定する際には pH 電極を試料水に浸さず, 500  $\mu\text{L}$  の試料水を分取して pH を測定した。pH 調整後に 10 mL の DDTC 溶液 (1%, w/v) を分液漏斗に添加する。その後, 10 mL の MIBK を分液漏斗に添加して 20 分間振とうさせ, 数分間静置の後に MIBK 相 (最終的な MIBK 相の体積は約 4~5 mL である) を分取する。この操作による濃縮倍率は 50~60 倍である。

## 2・3 ニッケルの同位体希釈分析

試料溶液の測定の前に, 0.14 M 硝酸そして MIBK を装置に導入し, チューブ, スプレーチャンバーなど, MIP-MS の試料導入系を数分間洗浄する。その後に操作ブランク溶液の  $m/z = 62$  及び 60 を測定する。試料溶液の  $m/z = 62$  及び 60 の 1 秒間あたりのイオンカウント (CPS) から, 直前に測定した操作ブランク溶液のそれぞれの  $m/z$  の CPS を差し引くことによって試料溶液の CPS のブランク補正を行った。試料溶液中のニッケル濃度は Minami ら<sup>19)</sup> による次式を用いて定量した。すなわち,

$$C = w_n \cdot W_s \cdot C_s \cdot (A_s - R \cdot B_s) / [w_s \cdot W \cdot (R \cdot B_n - A_n)]$$

式中の  $R$  は試料溶液測定時に得られた ( $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ ) 比である。この比は, ニッケル標準溶液の測定によって質量差別効果の補正を行った値である。 $C$  は試料溶液中のニッケル濃度 ( $\text{ng mL}^{-1}$ ),  $w_n$  は天然のニッケル原子量 (58.6934)<sup>20)</sup>,  $w_s$  はスパイクしたニッケルの原子量 (61.9404),  $W_s$  はスパイクの量 (mL),  $C_s$  はスパイク中 Ni の濃度 ( $\text{ng mL}^{-1}$ ),  $A_s$  はスパイク中の  $^{60}\text{Ni}$  の存在度 (0.00860),  $B_s$  はスパイク中の  $^{62}\text{Ni}$  の存在度 (0.9781),  $A_n$  は天然のニッケルの  $^{60}\text{Ni}$  の存在度 (0.262231)<sup>20)</sup>,  $B_n$  は天然のニッケルの  $^{62}\text{Ni}$  の存

在度 (0.036345)<sup>20)</sup>,  $W$  は試料水量 (mL) である。

## 2・4 バナジウムの抽出分離濃縮及び定量

100 mL の試料水を PFA 製ボトルに分取し, 100  $\mu\text{L}$  のインジウム標準溶液 ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) を添加する。PFA ボトルをふたで密栓し, ホットプレート上で約  $80^\circ\text{C}$  で一晚加熱する。その後に試料溶液を PFA 製の分液漏斗に移す。10 mL のクエン酸水素二アンモニウム溶液 (10%, w/v) を添加し, アンモニア水溶液で試料溶液の pH を 6.2~6.6 に調整する。pH 調整後に 4 mL の DDTC 溶液 (1%, w/v) を添加する。その後, 10 mL の MIBK を添加して 20 分間振とうさせる。数分間静置の後に MIBK 相をメスフラスコに分取し, MIBK で 10 mL にする。MIP-MS で  $^{51}\text{V}$  の CPS を測定し,  $^{115}\text{In}$  を内標準とする標準溶液検量線でバナジウムを定量する。

## 2・5 摩周湖水試料の採水

試料水は PVC 製 GO-FLO 採水器 (General Oceanics Inc., USA, 10 L 型) を用いて, 2007 年 10 月 31 日~11 月 2 日, 2009 年 8 月 26~27 日, 及び 2009 年 10 月 31 日~11 月 2 日に最深部 ( $43^\circ 35' 16'' \text{ N}$ ,  $144^\circ 31' 50'' \text{ E}$ ) で採取した。試料水は調査船上で採水器から PFA ボトルに分取し, クーラーボックス内にて低温保管し, クリーンルーム内にて汙過操作をせずに硝酸酸性にした後に冷蔵保存した。ただし 2007 年 11 月 2 日に水深 28 m より採取した試料水は, クリーンルーム内にて  $0.2 \mu\text{m}$  の PTFE 製メンブランフィルターで汙過した試料水と汙過しない試料水に分け, それぞれの試料水は硝酸酸性にした後に冷蔵保存した。

湖岸の沢水は PFA ボトルに直接採取した後はクーラーボックス内にて低温保管し, クリーンルーム内にて汙過操作をせずに硝酸酸性にし, 冷蔵保存した。

雨水試料水は 2008 年 8 月 29 日に, 湖岸にてビニールシート表面を 30 分間程度降雨 (1 時間に 6.0 mm の降雨。川湯のアメダスデータによる) で洗い流した後に, 同場所にて同ビニールシートで降雨中に集めた試料水を直接 PFA ボトルに採取した。試料水採取に要した時間は 10 分間程度である。採取後はクーラーボックス内にて低温保管し, クリーンルーム内にて孔径  $5 \mu\text{m}$  の PTFE 製メンブランフィルターで汙過し, 硝酸酸性にして冷蔵保存した。

雪試料は 2009 年 3 月 1 日にカルデラ壁上部にて, 積雪の表層部 (数 cm) を PFA 製の板で除去した後に, PFA 製ボトル (500 mL 広口ボトル) に直接採取した。クリーンルーム内にて孔径  $5 \mu\text{m}$  の PTFE 製メンブランフィルターで汙過し, 硝酸酸性にして冷蔵保存した。

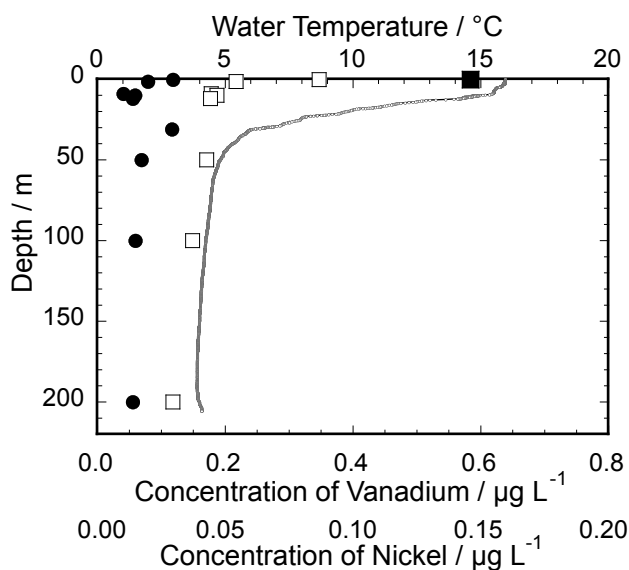


Fig. 1 Concentrations of vanadium and nickel in water samples and vertical distribution of water temperature

Lake water: sampled on Aug. 26-27, 2009; Snow: sampled on March 1, 2009. Open square: vanadium in lake water; closed square: vanadium in snow; closed circle: nickel in lake water; open circle: water temperature.

### 3 結果と考察

#### 3・1 湖水中ニッケル濃度の深度別変化

著者らはこれまでに2007年8月及び2008年6月に採取した湖水中ニッケル濃度が水深によって異なることを明らかにし、(i)湖底(水深212 m)に近い深層湖水(水深200, 205, 210 m)濃度が中層深度(水深50 m及び100 m)の湖水中濃度に比較して高く、深度増加に伴って水深200 mの湖水中濃度よりも3.3倍(205 m)及び6.9倍(210 m)高くなる理由として湖底からの湧水中にニッケルが含まれていると考えられること、そして(ii)夏期温度成層期の表層(水深0.3, 1.5 m)湖水中ニッケル濃度が水深10, 50及び100 mの湖水中濃度よりも2.2倍(1.5 m), 4.5倍(0.3 m)高くなる理由として成層開始後に大気経由でニッケルが表層湖水に供給されている可能性について報告してきた<sup>16)</sup>。

Fig. 1に2009年8月に採取した湖水中ニッケル濃度及び水温の深度プロファイルを示す。表層湖水中ニッケル濃度の上昇は2倍程度であるが既報<sup>16)</sup>と同様のプロファイルになっている。表層湖水中のニッケルが大気経由で供給されていると仮定すると、5月から6月にかけて成層が発達し始めていることより<sup>15)</sup>、6月よりもむしろ8月に採取した湖水の表層中濃度が高くなると考えられる。しかし2008年6月試料水<sup>16)</sup>とFig. 1の2009年8月試料水では、採取年

度は異なるが6月採取試料水中濃度のほうが中層湖水中濃度に対する表層湖水中濃度の上昇が高く、このことは供給量の年較差を考慮するとともに供給されるニッケル化学種の水溶性を考慮する必要があるかもしれない。すなわち、水溶性の高いニッケル化学種が供給された場合は温度躍層より表層の湖水中濃度は高い濃度で均一になると考えられ、一方、水に難溶性もしくは不溶性かつ粒子状物質として湖水に供給された場合は表層部での高濃度は一時的なものと考えられる。

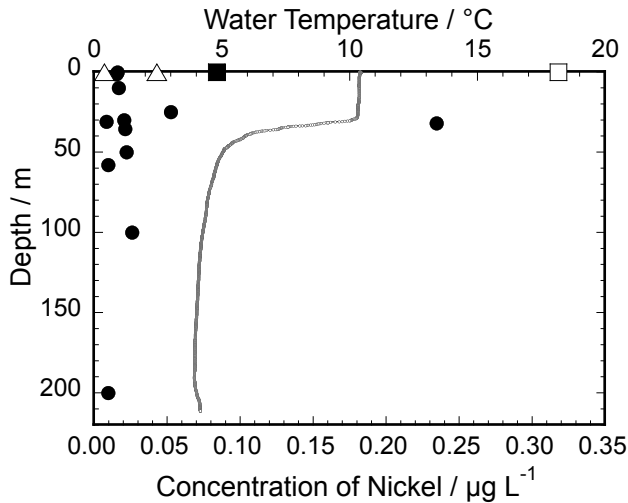
そこで後者の可能性を確かめるために、2008年8月に湖岸で採取された雨水試料水中及び2009年3月にカルデラ壁上部で採取された雪試料水中のニッケル濃度を定量したので次節で述べる。

#### 3・2 表層湖水中ニッケルの供給源に関する考察

大気中ニッケルの主な汚染源は化石燃料の燃焼排気と報告されており<sup>9)11)~13)</sup>、一方バナジウムはニッケル同様に化石燃焼の燃焼排気として大気中に放出されることが指摘されていることから、本研究ではいくつかの試料(湖水及び積雪)中のバナジウムを定量した。Fig. 1に2009年8月に採水した摩周湖水中のバナジウム濃度の深度プロファイルを示す。バナジウム濃度は表層湖水中で高く、深度の増加とともに濃度の減少が観察された。表層湖水中でのバナジウム濃度上昇の挙動はニッケル濃度上昇と高い正の相関が見られた( $R^2 = 0.90$ )。摩周湖水に供給されるニッケル化学種とバナジウム化学種の水溶性が同一かどうかは不明であり、高い正の相関が直ちにニッケルとバナジウムが同一物質中に同時に存在することの証拠にはならないが、湖水への供給過程に共通性があることを支持するといえる。

積雪を融解した雪試料水中(2009年3月採取)のバナジウム濃度はFig. 1に示すように表層湖水中濃度よりも更に1.7倍高いことが分かった。雨試料中(2008年8月採取)及び雪試料中(2009年3月採取)のニッケル濃度は、2009年8月の表層湖水中濃度に比べてそれぞれ2.8倍(雨試料)及び11倍(雪試料)高濃度であり(Fig. 2)、表層湖水中のニッケル及びバナジウムの高濃度の原因の一つとして大気経由での供給を支持する。一方、湖岸で唯一発見されている沢から一年を通じて湖水に供給される沢水中のニッケル全濃度は中層の湖水中濃度と同程度であり(Fig. 2)、湖岸の沢水が表層湖水中のニッケル濃度上昇の主たる供給源であるとは考えにくい。

雪試料中のバナジウム/ニッケル濃度比は1.87であり、石油燃焼ばい塵中のバナジウム/ニッケル濃度比の報告値(0.16~1.88)<sup>17)</sup>と同程度であることは興味深い。両元素は粒子状の石油燃焼ばい塵として大気中に放出されていることから<sup>12)17)18)</sup>、表層湖水中及び雨試料及び雪試料中のニッケル及びバナジウムは化石燃料燃焼排気由来の粒子状物質と



**Fig. 2** Concentrations of nickel in water samples and vertical distribution of water temperature

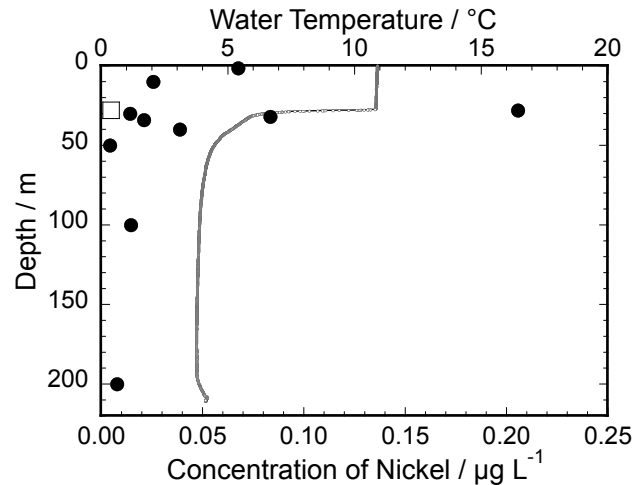
Lake water : sampled on Oct. 31-Nov. 2, 2009 ; Snow : sampled on March 1, 2009 ; Rain water : sampled on Aug. 29, 2008 ; Mountain runoff : sampled on Aug. 28, 2008 and Aug. 27, 2009. Closed circle : lake water ; open square : snow, closed square : rain ; open triangle : mountain runoff ; open circle : water temperature.

して湖水に供給されている可能性がある。なお、摩周湖底泥中のニッケル濃度は平均  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  以下と低く<sup>21)</sup>、バナジウム/ニッケル濃度比は 8 程度であり<sup>21)</sup>、湖岸崩壊等に伴う粒子状物質が主たるニッケル供給源とは考えにくい。

本研究では、ニッケルが粒子状物質として湖水に供給されているかどうかを確かめるために、(i) 湖水中粒子物質をメンブランフィルターで分別することと、(ii) 深度別の湖水中ニッケル濃度分布を粒子状物質の沈降現象として説明することを試みた。

### 3.3 温度躍層深度でのニッケル濃度の高濃度異常

Fig. 2 及び Fig. 3 に 2009 年 10 月 31 日～11 月 2 日に採取した湖水試料及び 2007 年 10 月 31 日～11 月 2 日に採取した湖水試料中のニッケル濃度及び水温の深度プロファイルを示す。2007 年の試料水は表層部での濃度上昇が見られるが 2009 年の試料水では明確ではなく、前節での説明を支持する。一方、特異な挙動として温度躍層深度でのニッケル濃度の高濃度異常が観察された。これまで大気経由で湖に供給された金属(亜鉛, 鉛, カドミウム, 銅)が微生物などの影響により湖水表層部の極めて薄い層 (microlayer) に濃縮されることが報告されている<sup>22)</sup>。しかし本研究で観察されたニッケルの高濃度異常のピークを示す層は表層ではなく、Fig. 2 及び Fig. 3 に示すように水深数十 m の温度躍層深度と一致しており、microlayer を原因とする説明は難しい。



**Fig. 3** Concentrations of nickel in water samples and vertical distribution of water temperature

Lake water : sampled on Oct. 31-Nov. 2, 2007. Closed circle : lake water without filtration ; Open square : lake water filtrated through  $0.2 \mu\text{m}$  PTFE membrane filter ; open circle : water temperature.

2007 年 11 月の温度躍層深度の試料水を孔径  $0.2 \mu\text{m}$  の PTFE 製メンブランフィルターで濾過した試料水では、Fig. 3 に示すようにニッケル濃度は中層湖水中(水深 50 m 及び 100 m) 濃度と同程度であることが分かる。従って、温度躍層深度で高濃度ニッケル異常が生じる理由としては、 $0.1 \text{ M}$  硝酸に可溶性の粒子状物質 ( $0.2 \mu\text{m}$  メンブランフィルターで濾別される粒子) として存在している可能性を支持する。

温度躍層の上下では急激な水温差によって密度の差<sup>23)</sup>及び粘性率の差<sup>24)</sup>が生じる。すなわち Fig. 2 及び Fig. 3 に示すように温度躍層直上の湖水温度が約  $11^\circ\text{C}$  かつ躍層直下の湖水温度が約  $6^\circ\text{C}$  の場合、湖水を純水で近似すると温度躍層直上部に対して直下部の湖水の密度は約 3.4% 増加し、粘性率は約 16% 増加すると考えられ、湖水中粒子としてのニッケルを含む酸可溶性粒子状物質の温度躍層下部での沈降速度は上部よりも低いと考えられる。従って、この速度差によって温度躍層深度で粒子状物質が見かけ上滞留することが温度躍層深度でニッケル濃度の高濃度異常が観察される理由と考えられる。著者が文献検索した範囲では、他の湖において同様な報告は見られない。GEMS/Water プログラムベースラインモニタリングステーションとしての摩周湖水中重金属濃度の低さ、流入河川がないこと、温度躍層が成層すること等の条件が、ニッケル濃度の高濃度異常を生ずる条件かもしれない。日本国内で採取した大気粉塵中ニッケル化合物の 11～38% は水に不溶だが高濃度強酸でなくとも溶解する化合物であり<sup>25)</sup>、燃焼排気として放出される含ニッケル大気粉塵中の 24% 程度はニッケル硫化物であると報告されており<sup>25)</sup>、本研究で観察

された粒子との関連が示唆されるが、本研究結果からは結論づけることは困難である。温度躍層部に存在する粒子状ニッケルの化学分析は、大気経由人為起源ニッケル供給の直接的な証拠を得るために重要であるが、測定に供する十分な量の粒子状試料の採取は困難を伴うと考えられる。一方、著者らは摩周湖カルデラ壁上部での大気中粒子状物質のサンプリングと化学分析を試みており<sup>26)</sup>、研究の進展が期待される。

#### 4 結 語

著者らはこれまでに摩周湖水中の ng/L レベルのニッケルを定量するための高感度で真度の高い定量法を開発してきた。本研究では本法を用いて摩周湖水中ニッケル濃度の深度プロファイルを明らかにし、ニッケルの供給源に関する知見を得ることを目的に検討を行った。その結果、表層湖水中に大気経由と考えられるニッケル濃度の上昇が観察されること、温度躍層深度でニッケル濃度の高濃度異常が観察され、これらの現象の原因として水に不溶で希酸に可溶性なニッケル含有粒子状物質が湖水に供給されている可能性を明らかにした。

湖水中ニッケル及びバナジウム濃度の深度分布挙動、湖岸で採取した雨試料及びカルデラ壁上部で採取した雪試料中の両元素濃度と湖水中濃度との比較を通して、湖水中のニッケルの一部は化石燃料燃焼排気が起源と考えられる粒子状物質として大気経由で摩周湖に供給されている可能性を示した。

(日本分析化学会第 58 年会 (2009 年) 及び化学系学協会 2010 年研究発表会にて一部発表)

#### 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) United Nations GEMS/Water Programme, <<http://www.gemswater.org/>>.
- 4) 白石寛明, 河合崇欣, 大槻 晃：国立公害研究所研究報告, **36**, 43 (1982).
- 5) 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).
- 6) 和田 攻, 木村正己：“環境汚染物質の生体への影響 3 ニッケル”, (1977), (東京化学同人).
- 7) E. Denkhaus, K. Salnikow : *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **42**, 35 (2002).
- 8) K. W. Bruland, J. R. Donat, D. A. Hutchins : *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1555 (1991).
- 9) 中西準子, 恒見清孝共著, NEDO 技術開発機構・産総研化学物質リスク管理研究センター共編：“詳細リスク評価書シリーズ 19 ニッケル”, (2008), (丸善).
- 10) H. Lu, X. Shi, M. Costa, C. Huang : *Mol. Cell. Biochem.*, **279**, 45 (2005).
- 11) F. E. Huggins, G. P. Huffman, W. P. Linak, C. A. Miller : *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1836 (2004).
- 12) T. Okuda, S. Nakao, M. Katsuno, S. Tanaka : *Atmos. Environ.*, **41**, 7642 (2007).
- 13) E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, J. Fudala, E. Strzalecka-Jastrzab, S. Hlawiczka, D. Panasiuk, S. Nitter, T. Pregar, H. Pfeiffer, R. Friedrich : *Atmos. Environ.*, **41**, 8557 (2007).
- 14) 環境省, 水・大気環境局大気環境課：大気汚染防止法の概要, <<http://www.env.go.jp/air/osen/law/index.html>> (2009).
- 15) 野尻幸宏, 河合崇欣, 大槻 晃：国立公害研究所研究報告, **126**, 25 (1990).
- 16) J. Bai, H. Minami, H. Sakagami, K. Mantoku, I. Atsuya, N. Takahashi, A. Tanaka, K. Jin, T. Kawai : *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, in press (2011).
- 17) 浮遊粒子状物質対策検討会編, 環境庁大気保全局大気規制課監修：“浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル”, p. 269, (1997), (東洋館出版社).
- 18) 奥田知明, 勝野正之, 田中 茂, 近藤 豊, 竹川暢之, 駒崎雄一：エアロゾル研究, **22**, 126 (2007).
- 19) H. Minami, W. Cai, T. Kusumoto, K. Nishikawa, Q. Zhang, S. Inoue, I. Atsuya : *Anal. Sci.*, **19**, 1359 (2003).
- 20) J. R. De Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor : *Pure Appl. Chem.*, **75**, 683 (2003).
- 21) 田中 敦, 瀬山春彦, 相馬悠子, 相馬光之, 河合崇欣：国立公害研究所研究報告, **126**, 67 (1990).
- 22) A. W. Elzerman, D. E. Armstrong : *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 133 (1979).
- 23) 日本化学会編：“化学便覧基礎編Ⅱ”, p. 432 (1966), (丸善).
- 24) 日本化学会編：“化学便覧基礎編Ⅱ”, p. 505 (1966), (丸善).
- 25) 嶋田真次, 豊田照子, 恒見清孝：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 159 (2009).
- 26) 深澤達矢：日本陸水学会第 73 回大会, 公開シンポジウムⅣ (2008).

## Concentration–depth Profiles of Trace Nickel and Vanadium in Lake Mashu and the Possible Input of Anthropogenically Derived Nickel and Vanadium from the Atmosphere

Hirotsugu MINAMI<sup>1</sup>, Hirotoshi SAKAGAMI<sup>1</sup>, Junling BAI<sup>1</sup>, Kanako MANTOKU<sup>1</sup>, Daisuke HARADA<sup>1</sup>,  
Nobuo TAKAHASHI<sup>1</sup>, Ikuo ATSUYA<sup>1</sup>, Tatsuya FUKAZAWA<sup>2</sup>, Hiromi HAMADA<sup>3</sup>, Seiki IGARASHI<sup>4</sup>,  
Shin FUJIE<sup>5</sup>, Hiroshi KOBAYASHI<sup>6</sup>, Atsushi TANAKA<sup>7</sup> and Kazuo JIN<sup>8</sup>

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

<sup>2</sup> Division of Built Environment, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13, Nishi 8, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628

<sup>3</sup> Earth Science Laboratory, Faculty of Education, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522

<sup>4</sup> Institute of Environmental Sciences, Hokkaido Research Organization, Kita 19, Nishi 12, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819

<sup>5</sup> Teshikaga Natural History Research Association, 2-2-5, Kawayu Onsen, Teshikaga, Hokkaido 088-3465

<sup>6</sup> Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511

<sup>7</sup> Environmental Chemistry Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8506

<sup>8</sup> Hokkaido Institute of Public Health, Kita 19, Nishi 12, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819

(Received 24 August 2010, Accepted 2 October 2010)

The determination of trace nickel in water samples was conducted by isotope dilution–micro-wave induced plasma mass spectrometry (ID-MIP-MS) to clarify the concentration–depth vertical profiles of nickel in Lake Mashu (maximum water depth : 212 m), Japan. This lake serves as the Baseline Station of the United Nations GEMS/Water (Global Environment Monitoring System/Water) Programme. The concentrations of nickel in the lake water samples decreased with depth from 0.3 m (surface) to 50 m (quarter of the maximum water depth) water depths. The nickel concentrations in rain- and snow-water samples retrieved at the lakefront and the wall of the caldera lake were higher than those in the surface lake water (0.3 m) samples. This phenomenon was also observed for the concentrations of vanadium in those water samples. The concentration ratio of vanadium to nickel of the snow sample is comparable in magnitude to the reported values in the particulate matter samples originating from fossil fuel combustion. Anomalously high concentrations of nickel in lake water at the thermocline depth were observed in September of 2007 and 2009. The sedimentation process was considered to be responsible for these phenomena since the density and the coefficient of viscosity increase drastically at the thermocline depth, and they would cause a decrease of the sedimentation velocity of the particulate matter containing nickel. The concentrations of nickel as well as vanadium in the water samples support the possibility of the input of anthropogenically derived particulate matter containing both nickel and vanadium, presumably originating from fossil-fuel combustion, into Lake Mashu.

**Keywords** : Lake Mashu ; GEMS/Water Baseline Station ; nickel ; vanadium ; ID-MIP-MS.