

様式3

愛媛大学沿岸環境科学研究センター
共同利用・共同研究拠点「化学汚染・沿岸環境研究拠点」
共同研究報告書

平成 29 年 2 月 28 日

化学汚染・沿岸環境研究拠点 拠点長 殿

申請者（研究代表者）

所属機関 ____鳥取大学____

職 ____准教授____

氏名 ____寶來 佐和子____

下記の共同研究について、別紙の通り報告します。

1 研究課題

鳥取県の陸棲動物および魚類における微量元素レベルの網羅的解析

2 研究組織

氏名	所属	職	分担研究課題
寶來 佐和子	鳥取大学	准教授	
国末 達也	愛媛大学	教授	
拠点対応教員			

3 研究内容（別紙）

研究課題

鳥取県の陸棲動物および魚類における微量元素レベルの網羅的解析

目的

鳥取県は現在、「環境立県」を掲げているものの、いくつかの環境問題を抱えている。その中で、射撃場は鉛弾による地下水汚染や、地域に誘致した産業による不適切な排水や廃棄物処理による環境汚染（とくに河川）が顕在化している。湖沼の水質汚濁に関して、1973年以降水質改善の目標は達成されていない。そこで本研究において、①射撃場起源の微量元素汚染拡散実態と②日野川水系における微量元素レベルと環境影響評価を目的とした。

① 射撃場起源の微量元素汚染拡散の実態解明

Pbは古くからさまざまな用途に使用されてきた金属である。Feに比べて1.4倍の重さがあることや、柔らかく加工しやすいこと、精錬が容易であることなどから、古代から広く利用されてきた。紀元前には陶器や漁網の鉛錘に使用され、ローマ時代には水道管にPbが使用され始めた。日本では16世紀以降、弾丸や貨幣、屋根瓦などに利用され、明治時代に水道管に利用されていた。近年の工業の発達に伴い、鉛蓄電池や耐食材料、電極材料、はんだ材料、放射線防護材、遮音材、装飾品、塗料などに利用されてきた¹⁾。産業活動や商業活動でPbが広く使われるため、時間とともに土壌中のPb蓄積速度は自然の除去速度を超えた²⁾。結果として、大量の人為由来のPbが生物圏に蓄積され、それが重大な汚染となっている。

銃弾のおもな成分はPbが93.7%以上で、Sbが1.5～6.3%、Asが0.21～0.97%、Cuが0.01～0.10%、それ以下にもNiやAgも含まれている³⁾。したがって、射撃場土壌は使用済み銃弾によるPbやCu、Sb、As、Ni、Zn、Agで汚染されている⁴⁾。銃弾としてのPbペレットの使用による大量の金属Pbが、世界中の射撃場の土壌中に堆積している。スウェーデンでは毎年約500～600トンのPbが使用され⁵⁾、カナダでは毎年約2000トンが見積もられた⁶⁾。日本では約1320トンが消費されたとされている⁷⁾。射撃場でこのように高いPbの蓄積はかなりの環境への関心をもたらした^{8), 9)}。

本調査の中心となる鳥取クレ射撃場は1983年に建設されたが、鉛弾による環境汚染問題等により、2008年から休場していた。その後、鳥獣被害防止を図る観点から、年々減少している銃猟者育成・確保のため、再整備が計画され、2014年から再整備が進められた。そして、2016年9月に開場し、運営が再開された¹⁰⁾。

射撃場に関する研究は数多くあるが、射撃場周辺の地形を考慮した研究は皆

無である。そこで本研究では、射撃場周辺の地形を考慮し、射撃場周辺の河川水および河川堆積物中微量元素分析を実施することで、射撃場起源の微量元素汚染拡散の実態解明を目的とした。

試料と方法

試料：射撃場周辺地図から河川の集水域や標高差を考慮し、射撃場を中心に北西（NW）と南東方向（SE）の2方向の河川から、射撃場が休場中である2016年7月と再開後の2016年10月にサンプリングを行った（図1）。7月は河川水と河川堆積物10地点、堆積物4地点の計14地点、10月は河川水と河川堆積物9地点、堆積物1地点の計10地点である。なお、NWとSEのサンプリング地点はそれぞれ、射撃場からほぼ同距離の地点で実施した。また、2015年10月に射撃場側溝水を採取した。

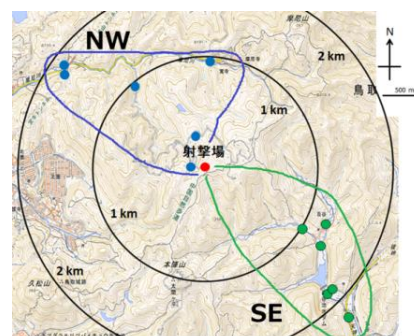


図1: サンプリング地点

微量元素分析：ADVANTEC ろ紙5Cを用いてろ過した後、濃度が5%になるようHNO₃を添加し、25gに希釈、サンプル試料とした。誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS; Agilent 7500cs）を用いて26元素（Li, Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi）を分析した。

結果と考察

射撃場側溝水と河川水中微量元素濃度を比較した結果、射撃場側溝水で有意に高値を示した元素は、7月でGa, As, Se, Sb, Ba, Tl, Pbの7元素であり、10月ではAs, Se, Sb, Ba, Pbの5元素であった。したがって、7月と10月で共通して有意に高値であった元素はAs, Se, Sb, Ba, Pbの5元素であった。銃弾の主成分であるAs, Sb, Pbも含まれていたことから、これら5元素は射撃場起源であることが考えられた。そこで、休場中の7月と再開後の10月において、河川水中濃度に変化があるかを検討した。その結果、7月よりも10月で有意に高値を示した元素はCr, As, Se, In, Sn, Sb, Pbの7元素であった（図2）。射撃場起源の可能性が考えられた5元素（As, Se, Sb, Ba, Pb）のうち、As, Se, Sb, Pbの4元素が含まれていた。そこでこれら4元素に着目し、NW（北西）とSE（南東）との間で濃度を比較した。これら4元素は7月ではNWとSEで有意差は示さなかったものの、10月ではSbがNWで、PbがSEでそれぞれ有意に高値を示した。その濃度比はSbが2.81倍であり、Pbが5.15倍であ

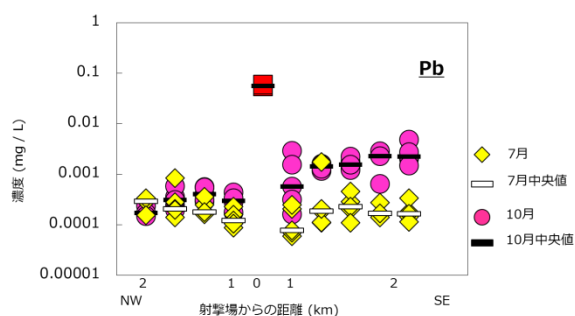


図2: 河川水Pb濃度

った。銃弾の主成分である Sb や Pb 濃度で有意な上昇を示したことから、これら元素は整備後も環境中に放出されていることが示唆された。射撃場を中心として、ほぼ同距離でサンプリングを実施したにもかかわらず、SE で Pb が有意に高値を示した要因は、NW と SE で勾配に差があることや銃弾の発射方向と射撃場側溝の排水口が SE の河川集水域にあることが考えられた。しかし、NW で Sb が有意に高値を示したことから、これら要因以外にも、土壌の吸着能力や土壌 pH などの土壌の特性が影響していることも考えられた。

今後の展開

河川堆積物や土壌試料の微量元素分析、イネ・コメ中微量元素の分析および Pb 同位体比分析を実施し、より詳細な射撃場起源の微量元素汚染拡散の実態解明を目指す。

②日野川水系における微量元素レベルと環境影響評価

近年、養豚排水が未処理で河川に排出され、地下水や表層水の汚染を引き起こすことが問題となっている。2014 年には愛知県の養豚場から未処理の排水が河川に流入し、富栄養化や魚類の大量へい死が起きた¹¹⁾。2013 年、鳥取県日南町において、養豚場排水中の全窒素濃度が、町と事業所間で定められた上限値を超えたことや、銭神山川の水を取水した水田の稲に被害が及ぶなど¹²⁾の問題が発生した。さらに口蹄疫対策として、同農場の奥地に未届けのまま、森林法違反の開発行為を行っていた¹²⁾など、養豚場に対し地域住民は不安を抱いている。そこで昨年度、日野川水系上流部の河川水を調査した結果、養豚排水は栄養塩類、微量元素ともに基準値未満であったが、Mn および NH_4^+ の各濃度は周辺下流部への影響が示唆された¹³⁾。また、森林開発地下流でも同様に Mn と NH_4^+ が特徴的な無機物質で、Mn においては毒性影響レベルを超過したことが明らかとなった³⁾。

河川水の汚染評価方法の一つとして、化学的手法を用いて測定することが挙げられる。そして、得たデータを元に環境評価を行う。ただ、この方法のみでは、環境中に存在するすべての物質を測定することは不可能に近く、また、生息する生態への影響把握は困難である¹⁴⁾。そのため、化学的手法に合わせて、排水および河川水から水生生物への影響を総合的に把握することが可能な、生態毒性試験が注目されている¹⁵⁾。生態毒性試験とは排水や河川水に含まれる化学物質の影響を、生物を用いて評価することを目的とした試験である。試験の種類は生死の有無を判定する急性毒性試験、繁殖障害や成長阻害を見る慢性毒性試験などがある¹⁶⁾。毒性試験は事業所排水や河川水に含まれる多様な化学物質による複合的影響の評価にも有用であることが考えられる¹⁷⁾。本研究では、上流部 2 地点、養豚場排水と森林開発地周辺の河川水における元素モニタリングおよび、魚類を用いた毒性試験を行うことで、日野川水系上流部に生息する水生生物への毒性影響

評価を行うことを目的とした。

試料：

採取地点は日野川水系 6 地点（上流 2 地点、養豚排水、森林開発地上流、森林開発地下流、森林開発地下下流）の河川水を用いた。

化学分析：

河川水中栄養塩類分析には、採取した河川水をイオンクロマトグラフで、13 項目（ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ）の測定を行った。微量元素分析は河川水ろ過を行い、その後 5% HNO_3 を添加し、26 元素

（Li, Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Ti, Pb, Bi）は ICP-MS を用いて測定した。

結果と考察

イオン濃度分析：

2014 年 7 月～2016 年 11 月に採取した河川水中 NH_4^+ 濃度の比較を行った。銭神山川上流（ZU）と小原川上流（KU）はそれぞれ 20 回中 3 回、6 回であった一方、養豚所排水（JS）、森林開発地上流（SKU）、森林開発地下流（SKL）、森林開発地下下流（SKLL）において全調査回で検出された。また、 NH_4^+ 濃度の中央値は ZU で 0.3721mg/L、KU で 0.49 mg/L であったのに対し、SKL で 2.191mg/L、SKU で 8.91mg/L と、上流部と比較して約 5.9～18.1 倍高値であった。さらに、JS は 2016 年 8 月に最高値 64.8mg/L の著しく高濃度が検出された。この結果から NH_4^+ 、pH、水温を用いて遊離アンモニア濃度を算出し、魚類における遊離アンモニアの LC_{50} （Median Lethal Concentration）とサケ科、コイ科における最大許容濃度（0.025mg/L）¹⁸⁾ との比較を行った。その結果を図 3 に示す。サケ科など感受性が高い魚類の LC_{50} は 0.083mg/L であり、その他淡水魚類の LC_{50} は 0.14mg/L との報告がある¹⁹⁾。SKU ではこれらの値を一度も超過せず、SKLL では 1 回、最大許容濃度を超過した。それに対し、JS はサケ科など感受性の高い魚類の LC_{50} では 3 回、その他の淡水魚類の LC_{50} を 2 回超過した。このことから、JS から河川水に不定期に高濃度のアンモニウムイオンが流入することで、遊離アンモニアによる魚類への毒性影響が懸念された。

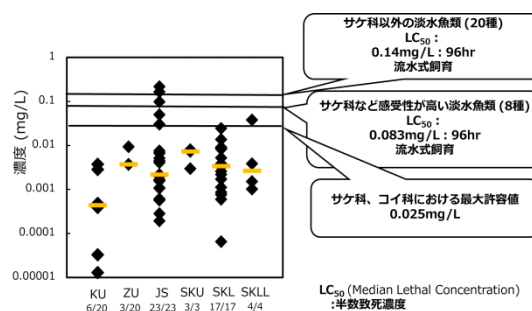


図 3 遊離アンモニアの LC_{50} と最大許容値の濃度比較

微量元素分析：

2014 年 7 月～2016 年 11 月に採取した河川水中 Mn 濃度の中央値は、SKU で

4. 17mg/L であり、全調査地点において最高値を示した。SKU の下流部にある SKL は 3.1mg/L、さらに下流の SKLL は 0.28mg/L と下流に行くにつれ徐々に希釈されていくことが示された。Mn 濃度が不定期に著しく高濃度を示した地点は見られなかったため、生物には慢性曝露の影響が起りうるかと推察し、

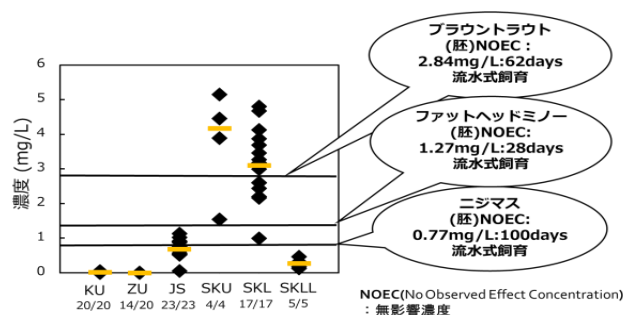


図4 Mn 濃度の NOEC と各地点の河川水中濃度

ニジマス (胚) 0.77mg/L²⁰⁾、ファットヘッドミノー (胚) 1.27mg/L²¹⁾ およびブラントラウト (胚) 2.84mg/L²²⁾ の 3 種における Mn 濃度の NOEC (No Observed Effect Concentration) を用いて、リスク評価を実施した(図 4)。その結果、SKLL はニジマス (胚) の NOEC は一度も超過しなかったが SKU と SKL はニジマス (胚) の NOEC を全期間超過していた。このことから、SKU から SKL 間において、魚類に対する慢性的な毒性影響が起りうる濃度であったことが示された。

タカハヤ (*Phoxinus oxycephalus jouyi*) を用いた森林開発地直下水および事業所排水曝露のパイロット試験：

上記の魚類に対するリスク評価の結果から、森林開発地直下水 (SKU) および養豚事業所排水 (JS) の水生生物に対する毒性が懸念された。そこで、銭上山川上流に生息しているタカハヤを用いた上記 2 種の環境水曝露試験を実施した。供試生物としてタカハヤを選択した理由は、その生息場所にある。日野川水系上流部における本種の生息域を調査したところ、銭上山川上流 (ZU)、小原川上流 (KU)、と小原川と銭上山川の合流地点下流では生息が観察されるものの、事業所排水の合流した地点から小原川の合流地点および、森林開発地直下から銭上山川の合流地点までは観察されなかった。このことから、事業所排水と森林開発地直下水は本種に対し、何らかの毒性影響がある可能性が推測された。

パイロット曝露試験の方法：

曝露期間：8 日間 (192 時間)

曝露方式：半止水式 (24 時間ごとに水換え)

飼育水温：15℃～19.9℃ (要検討)

個体サイズ：3.0±0.4cm

処理区：対照区 (脱イオン水、銭上山川上流水)

曝露区：事業所排水、森林開発地直下水



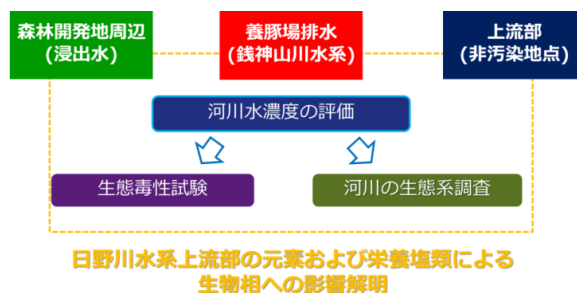
左)control 水槽 右)SKU 水槽

曝露試験結果：

森林開発地直下水曝露試験の結果、飛び出しによる死亡や、異常呼吸、活動

の低下（遊泳異常）が観察された。一方、事業所排水曝露試験において、対照区と曝露区で肉眼による違いは観察されなかった。今後の展開として、再現性をみるための再試験を実施し、組織切片の観察から、微量元素、とくに Mn が体内のどこに分布しているかを明らかにする。また細胞毒性を観察し、微量元素の分布と重複しているかどうかを観察する予定である。

本研究のゴールは、日野川水系上流部（森林開発地周辺、養豚事業所排水、非汚染地点である上流部）において、①河川水濃度測定、②タカハヤを用いた環境水曝露試験、③タカハヤを中心とした生態系調査を実施し、直下水と事業所排水の生物相への影響を解明し、水質が改善されることで、本種の生息域が広がるかどうかを検証することである。



参考・引用文献

- 1) 全国鉛管鉛板工業協同組合，日本鉱業協会鉛亜鉛需要開発センター（2008）鉛あれこれ Q&A, 日本鉱業協会鉛亜鉛需要開発センター，東京.
- 2) Nriagu (1990) Global metal pollution: poisoning the biosphere? *Environment*, 32, 7–33.
- 3) 環境省 水・大気環境局 土壤環境課（2007）「射撃場に係る鉛汚染調査・対策ガイドライン」
- 4) Ahmad, M., Lee, S., Moon, D.H., Yang, J.E., Ok, Y.S. (2011) A review of environmental contamination and remediation strategies for heavy metals at shooting range soils. In: Malik, A., Grohmann, E. (Eds.), *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. Springer, pp. 437–452.
- 5) Lin Z. (1996) Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Orebro County, Sweden. *Environ Geol.* 27, 370–375.
- 6) Scheuhammer AM, Norris SL. (1995) A review of the environmental impacts of lead shotshell ammunition and lead fishing weights in Canada, Rep.No. 88. Minister of Environment Canadian Wildlife Service, Ottawa, Ontario., pp 3–23.
- 7) 社団法人日本猟用資材工業会による推計（2005）
- 8) Chen M, Daroub SH, Ma LQ, Harris WG, Cao X. (2002) Characterization of lead in soils of a rifleypistol shooting range in central Florida, USA. *Soil Sediment Contam.* 11, 1–17.
- 9) Lin Z, Comet B, Qvarfort U, Herbert R. (1995) The chemical and mineralogical behavior of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environ. Pollut.* 89, 303–309.
- 10) 鳥取市 HP <http://www.city.tottori.lg.jp>
- 11) 毎日新聞(2014)
- 12) にちなん議会だより(2013)
- 13) 森木（2016）鳥取大学地域環境学科卒業論文

- 14) 尾崎ら (2003) ヒメダカを用いた埋立処分場浸出水の安全性評価手法の構築
- 15) 鱸迫(2001) 紙パルプ工場排水の生物影響と評価法
- 16) OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS (July 1992)
- 17) 庄司ら (1999) 環境水および化学物質の複合毒性に関する定量的評価の試み
- 18) 大垣(2005) 河川と栄養塩類管理に向けての提言
- 19) USEPA (1984) Ambient Water Quality for Ammonia.
- 20) Birge (1978) Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. In: Thorp, J.H. and Gibbons, J.W. (Eds.), Dep. Energy Symp. Ser., Energy and Environmental Stress in Aquatic Systems, Augusta, GA 48:219-240.
- 21) Kimball (1978) The effects of lesser known metals and one organic to fathead minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. Manuscript, Dep. of Entomology, Fisheries and Wildlife, University of Minnesota, Minneapolis, MN:88.
- 22) Goettl, J.P.J. and Davies, P.H. (1978) Water pollution studies job progress report, Federal Aid Project F-33-R-13, DNR, Boulder, CO:46.