

<報文>

岩手県における地下水中の鉛起源推定*

—給水用具の溶出影響評価を中心に—

伊藤朋子**・橋本裕子**

キーワード ①地下水 ②鉛 ③鉛同位体比 ④共存元素 ⑤起源推定

要 旨

地下水中の鉛の発生源を推定するため、採水時の地下水通水量に伴う鉛と共存元素の濃度変化や鉛同位体比などを評価指標として検討を行った。概況調査で鉛を検出したいくつかの地点について、上記観点から詳細な調査を実施したところ、すべての地点で給水用具の溶出影響が認められた。

1. はじめに

岩手県の地下水概況調査において、鉛はひ素と並んで検出頻度が高い元素であり、報告下限値(0.002 mg/L)を超えて検出した地点について、毎年数件の汚染井戸周辺地区調査を実施している。

汚染井戸周辺地区調査は、汚染の範囲や汚染原因の推定を目的としているが、周辺井戸の調査だけでは鉛の発生源を究明するのは難しい。このため、汚染原因不明のまま、継続監視調査を長期間実施している地点が複数存在している。

地下水は、通常、井戸所有者宅で地下水層から給水装置を介して採水している。地下水中の鉛の発生源は図1のようにいくつか想定されるが、過去の概況調査において、給水経路内での汚染が疑われる事例があった。

このことから、本研究では、主に給水経路内での鉛の溶出影響に着目して、地下水中の鉛の起源推定方法を検討したので、これを報告する。

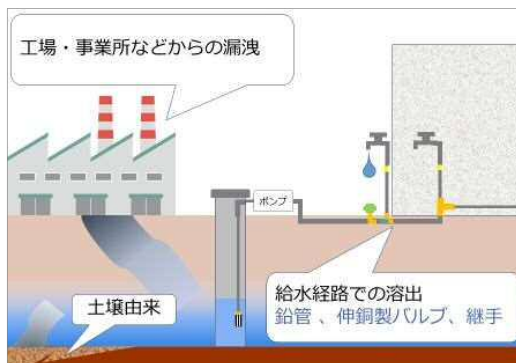


図1 地下水中の鉛の発生源イメージ

2. 調査方法

2.1 試料

【地下水】初流試料:平成30年度地下水概況調査地点において、蛇口の開栓直後に採取した配管滞留水を含む試料。通常試料:上記地点で配管滞留水を十分通水した後、採取した試料。通水量毎の地下水試料:令和元年~令和4年度にかけて実施した概況調査で、報告下限値を超える濃度で鉛を検出した地点において、蛇口の開栓直後から0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 L通水毎に250 mLずつ採取した試料。

【坑廃水】県内に所在するA休廃止鉱山の坑道から湧出する処理前の廃水(自然由来鉛を含有)。

【給水用具浸漬液】ホームセンター等で市販されている黄銅または青銅製の給水用具(継手、バルブ等)を精製水に一晩浸漬して作成した試料。

2.2 測定方法

【鉛及び共存元素濃度の測定】

鉛及び共存元素の濃度測定はICP-MS(Agilent 7700)で行い、試薬は硝酸 1.38 電子工業用、塩酸 Ultrapure(関東化学)、元素類の測定用標準液はXSTC-469(SPEX)、すず標準液1000及び陽イオン混合標準液Ⅲ(関東化学)を使用した。前処理を含む測定の詳細はJIS K 0102の各項に準じた。

【鉛同位体比の測定】

鉛同位体比の測定は、座間味ら¹⁾の方法に準じ、上記ICP-MSで積算時間を²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pbは10秒、²⁰⁸Pbは1秒、スweep回数1000回、繰り返し10回で測定した。

*Estimation of Lead Origin in Groundwater in Iwate Prefecture

**Tomoko ITO, Hiroko HASHIMOTO(岩手県環境保健研究センター) Iwate Prefectural research institute for environmental sciences and public health

同位体比の補正は、鉛同位体標準液 NMIJ CRM 3681-a (産業技術総合研究所) を用いて比較標準化法で行い、野々瀬ら²⁾の方法を参考に、試料3検体を測定するごとに標準試料を測定し、補正係数の校正を行った。また、測定時の質量差別効果を一定とするため、標準試料と各種試料の鉛濃度は $1.0 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$ (1%硝酸溶液) に調製した。

3. 結果と考察

3.1 初流試料と通常試料の鉛濃度比較

初流試料の鉛濃度を縦軸、通常試料の鉛濃度を横軸とした散布図を図2に示す。地下水が給水経路で鉛の溶出影響を受けなければ、初流試料と通常試料の鉛濃度は等しくなるはずである。しかし、初流試料の鉛濃度の方が有意に高値となり ($p < 0.05$, $n=64$)、多くの地点で給水用具の溶出影響を受けていることが示唆された。

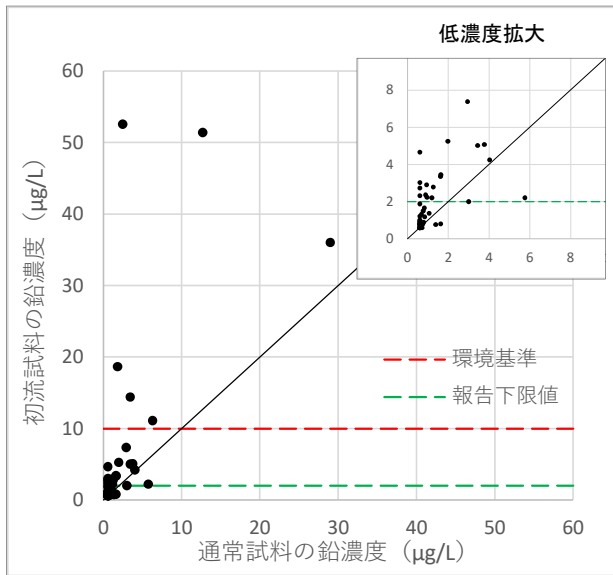


図2 初流試料と通常試料の鉛濃度
(LOQ未満の地点はLOQの値 (0.6 $\mu\text{g/L}$) で表示)

3.2 初流試料中の鉛と共存元素の相関関係

水道分野では、鉛の水道水質基準が強化されたのに伴い、鉛管の布設替えや給水用具の鉛溶出基準強化³⁾などの対策が取られてきた。3.1の結果から、地下水においても、給水装置を介して採水を行う場合、鉛管や給水用具の影響を受けることが強く疑われる。

給水経路内の滞留水には、鉛以外にも給水用具等の材質に由来する元素が溶出していると考えられ、これらの共存元素を指標として溶出影響を評価できないか検討を行うこととした。

評価指標として利用可能な元素を調べるため、初流試

料を用いて多成分分析を実施し、鉛との相関関係を確認した。結果を表1に示す。

表1 初流試料の共存元素と鉛との相関関係

元素	相関係数	元素	相関係数
Li	0.0199	Ni	0.7122
B	0.2867	Cu	0.8784
Na	0.1152	Zn	0.5606
Mg	0.1423	As	-0.0880
Al	-0.0205	Se	0.2414
K	0.7000	Mo	0.0645
Ca	0.0685	Cd	0.0744
Cr	0.1077	Sn	0.0983
Mn	-0.0820	Sb	0.7731
Fe	-0.0385	U	-0.0753

銅、カリウム、ニッケル、アンチモン及び亜鉛が鉛と相関が高い結果となった。また、初流試料を鉛濃度で4群にクラスタリングし、相関の高い元素の各群の分布状況を確認した。

すべてのクラスター間で有意な差があり、測定しやすい濃度レベルであることなどから、銅を指標として利用できると考えた。クラスタリング後の鉛と、対応する銅の濃度分布を図3に示す。なお、指標の閾値は、鉛濃度が最も低いclass4を給水用具の溶出影響をほぼ無視できる群と仮定し、その銅濃度平均の95%信頼区間上限の34 $\mu\text{g/L}$ を使用することとした。

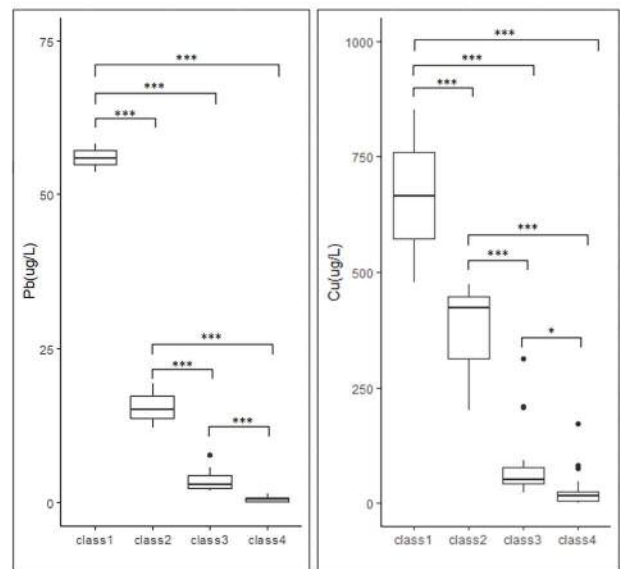


図3 鉛濃度による初流試料のクラスタリングと対応する銅の濃度分布 (** $p < 0.001$, * $p < 0.05$)

3.3 銅製給水用具から溶出する元素

給水経路には、青銅、もしくは黄銅製の継手、バルブなどが使用されており、これらの銅合金は、切削性の向

上を目的として、鉛が数%添加されている。

銅製給水用具から溶出する元素を調べるため、市販製品を精製水に一晩浸漬して試料を作成し、合金に使用される成分を測定した。結果を表2に示す。

表2 銅製給水用具浸漬液中の溶出成分比率*

浸漬液試料	Cu	Zn	Sn	Pb
青銅製品_A	62.2	6.2	0.3	31.3
青銅製品_B	25.6	3.4	0.1	70.9
青銅製品_C	66.0	4.8	0.3	28.8
黄銅製品_A	12.6	39.5	0.0	47.9
黄銅製品_B	6.4	18.4	0.0	75.1
黄銅製品_C	53.8	21.8	0.9	23.5
黄銅製品_D	1.7	8.0	0.0	90.3
【参考】給水用具**	Cu	Zn	Sn	Pb
青銅 (CAC406)	83-87	4-6	4-6	4-6
黄銅 (CuZn40)	59-62	残部	Fe<0.2	<0.3

*銅合金成分の濃度合計に対する各成分の百分率

**各合金における含有成分の質量百分率

浸漬液中に溶出する元素の比率は、青銅、黄銅ともに合金の成分比率に対して、鉛の比率が高く、製品ごとの溶出比率もかなり異なっていた。

3.4 地下水通水量に伴う元素濃度の変化

給水経路内の溶出影響が、地下水の通水量とともにどのように変化するか確認を行った。

令和元年～4年の地下水概況調査において、報告下限値を超える濃度で鉛を検出した6地点で、蛇口の開栓直後から0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 L通水ごとに連続して地下水を採取し、各元素の濃度変化を観察した。代表的な地点及び元素の例を図4に示す。

各調査地点の井戸から蛇口までの距離は、1～44mと幅があったが、どの地点においても給水用具に関連する鉛、銅、亜鉛等の元素が0～10 L通水時まで濃度が高く、20～40 L程度通水後に一定となった。

一方、給水用具に関連のないひ素やほう素では、通水直後からほぼ一定の濃度で推移した。

井戸から蛇口までの配管滞留水は、距離と配管径 (20～25 mm) から、最大でも15 L以下であると推算されたが、地下水中の鉛はその数倍通水した後でも検出された。

今回調査した事例では、地点1において、100 L通水後も環境基準を超える濃度で鉛が検出された。共存する銅や亜鉛も比較的高値のまま一定となり、銅濃度に関しては、指標の閾値とした34 μg/Lを超える値となっていた。

100 L排出時に検出される鉛が、給水用具の溶出影響のみなのか、地質など他の発生源も関与しているのかについては、濃度変化だけでは判断できない。このため、別の指標による検討が必要であると考えた。

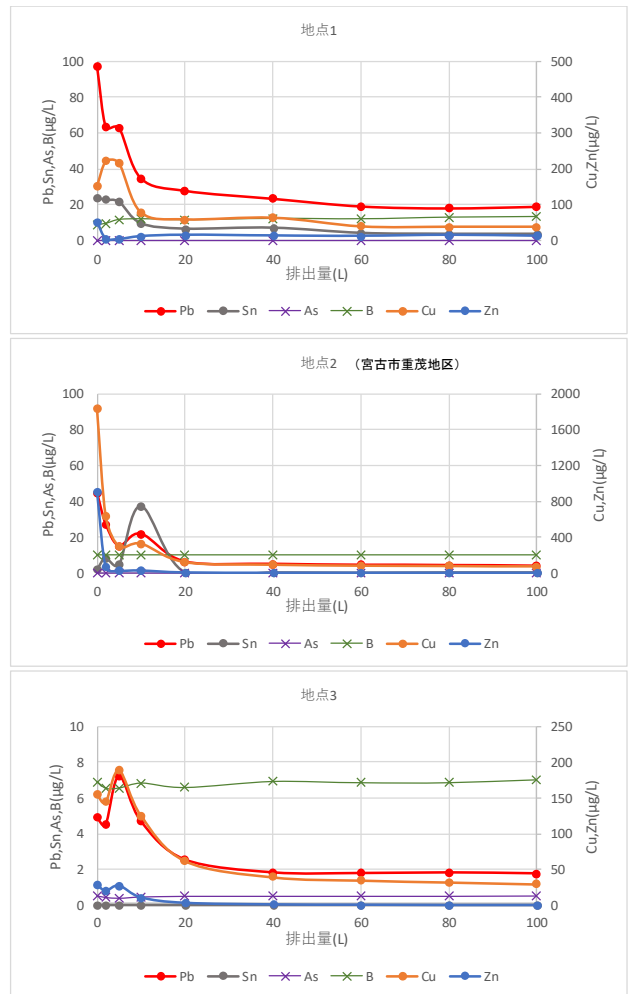


図4 通水に伴う地下水中の元素濃度変化

3.5 鉛同位体比による発生源推定

地点1は、周辺が住宅地で鉛の汚染源となるような工場などは所在しない。また、鉛の地球化学図⁴⁾においても、地質中の鉛含有量が低い地域であり、自然由来で鉛を検出していることも考えにくかった。この地点に限らず、100 L通水時点で検出される鉛が、地下水そのものに含まれるのか、給水用具の溶出影響が続いているのかを判別するため、鉛同位体比を用いて、より詳細な発生源推定ができないか、検討を行うこととした。

発生源による鉛同位体比の違いを調べるため、地下水や給水用具の浸漬液、休廃止鉱山の坑廃水など、各種試料の鉛同位体比を測定した。結果を図5に示す。

今回の検討では、給水経路での溶出影響を強く受けている初流地下水と、鉛を検出した地点の100 L通水時点の鉛同位体比は、ほぼ同じ比率で比較的狭い範囲に集中し、国内非汚染土壌や国内鉱床鉛、県内の休廃止鉱山坑廃水など、日本固有の鉛同位体比を持つ試料とは明らかに異なる分布を示した。

なお、岩手県の鉱床鉛は国内でも²⁰⁶Pbの比率が大きい

とされており⁵⁾、各同位体比の分母が大きくなるため、結果として図5においては国内鉱床鉛平均より左下にプロットされる。今回実測したA鉱山坑廃水についても、国内鉱床鉛や国内非汚染土壌の平均値より左下側に分布する結果となった。

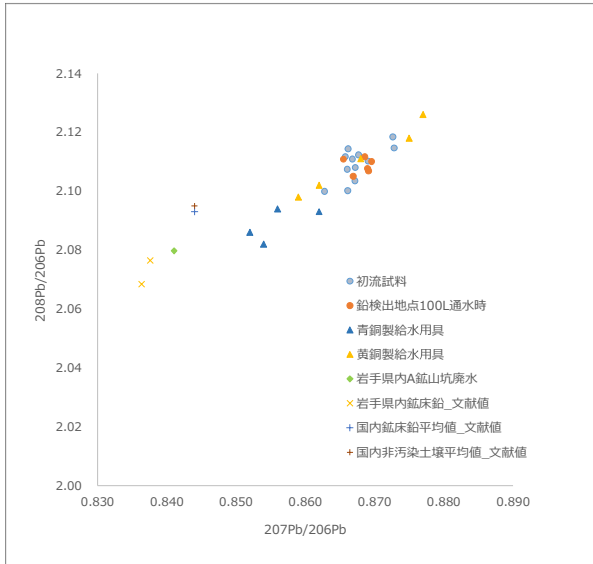


図5 各種試料の鉛同位体比

- 初流試料のうち、通常試料との鉛濃度差が大きく、給水経路の溶出影響を強く受けていると考えられる地点 (n=12)
- 概況調査で報告下限値を超えて鉛を検出した地点で、配管滞水を100 L 通水後に採取した地下水 (n=6)
- ▲ 青銅製品の精製水浸漬液 (n=4)
- ▲ 黄銅製品の精製水浸漬液 (n=5)
- ◆ 岩手県内に所在するA休廃止鉱山の坑廃水 (岩手県内鉱床鉛 (文献値) とは異なる鉱山で採取)
- × 岩手県内鉱床鉛 (文献値)⁵⁾
- + 国内鉱床鉛平均値 (文献値)⁵⁾
- + 国内非汚染土壌平均値 (文献値)⁶⁾

鉛は、²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb及び²⁰⁸Pbの4つの安定同位体を持つが、²⁰⁴Pb以外はウランやトリウムが崩壊し生成されるものである。また、それぞれの核種の崩壊スピードが違うため、鉛の同位体比は経時的に変化するが、鉛鉱床が形成される際にその時代の同位体比が鉱石に固定されることが知られている。

先行研究により、国内鉱床鉛は²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 2.093 ± 0.014、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.844 ± 0.0075⁵⁾、国内の非汚染土壌の鉛同位体比は²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 2.095 ± 0.013、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.844 ± 0.006⁶⁾の範囲に分布するとされている。

一方、海外の鉱床鉛は国内の鉛と異なる同位体比を持ち、海外産鉱石が使用される工業製品では、日本固有の鉛同位体比と異なる比率を示す。このため、鉛の同位体比を測定することで、それが日本の鉱山・地質など、自然由来の鉛か、工業製品由来の鉛かを判別することができる。

今回の検討では、初流試料の鉛同位体比 (mean ± se) は、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 2.109 ± 0.0027、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.867 ± 0.0032で、黄銅製品の鉛同位体比に近い値であった。

給水用具の鉛同位体比が比較的広い範囲に分布しているのと比較して、全て異なる調査地点から採取した地下水の鉛同位体比は、ばらつきが小さい結果となっていた。

坂田らによる大気中の鉛同位体比の検討⁷⁾では、大気中の鉛は焼却の寄与が大きく、様々な製品の鉛が焼却により合成された値となったものと考察されている。地下水においても、給水経路内の複数の製品から溶出する鉛の同位体比が合成された値となっているのではないかと推察された。

3.6 自然由来鉛と複合汚染があった場合の寄与率算定

令和4年度の概況調査で、地質中の鉛含有量が比較的高いと考えられる地点の検出事例があった。検出地点 (宮古市重茂地区) を地球化学図上にプロットしたものを図6に示す。

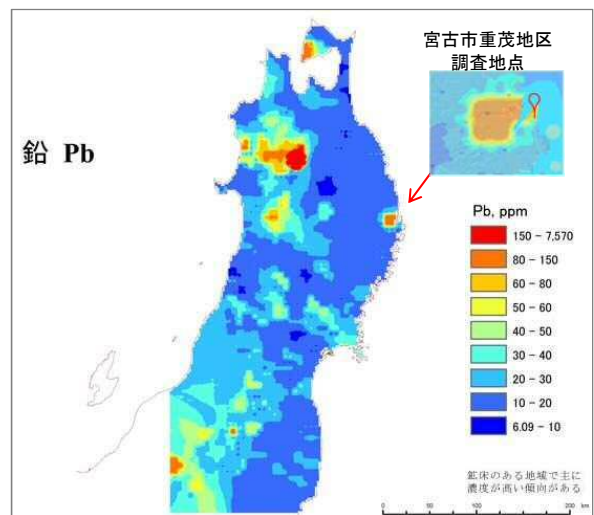


図6 宮古市重茂地区の鉛検出地点

同地点において、鉛の起源推定のための追加調査を実施したところ、①通水量に伴う鉛や銅の濃度変化が観察されること (図4中の地点2)、②周辺に鉛を使用する工場などの汚染源や土壌汚染の地歴がないこと、③100 L 通水時点の鉛同位体比が日本固有の鉛同位体比とは異なる値を示すこと (図5) などから、給水用具の溶出影響により、鉛を検出したものと判断した。しかし、この地点は100 L 通水時でも鉛が3.8 μg/L 検出され、給水用具の溶出影響の他に、地下水にもともと含まれる自然由来の鉛で複合的に汚染している可能性も否定できなかった。

大気試料では、坂田らにより、複数の発生源による鉛及び微量元素の寄与率を推定するため、鉛同位体比を活

用した算定方法が提案されている⁷⁾。

地下水においても、同様な寄与率推定が可能か検討するため、同地点における0~100 L通水までの鉛濃度変化をモデルとして、自然鉛と工業鉛の混合試料を作成し、比較検討を行うこととした。

モデル試料は、自然由来鉛として、採水協力の得られた岩手県内のA鉱山の処理前の坑廃水 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.841 ± 0.001, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.078 ± 0.004), 工業的な鉛として鉛同位体比測定用標準NMIJ CRM 3681-a ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.869 ± 0.000036, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.104 ± 0.00013 (認証値)) を混合して調製した。

100 L通水時の鉛濃度を5 μg/Lとし、この濃度に対する自然由来鉛の寄与率を20, 30, 40, 100 %と変化させた4系統のモデル試料を調製し、鉛同位体比を測定した。最終濃度に対する自然由来鉛の寄与率を100%とした場合の、混合試料の調製例を表4に示す。なお、混合試料の鉛同位体比理論値は、坂田らの方法を参考として、式(1)、(2)により算出した。

$$(1) F_1 + F_2 = 1$$

$$(2) (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_1 \times F_1 + (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_2 \times F_2 = (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{water}}$$

F_1 : 自然由来の鉛寄与率, F_2 : 工業製品由来の鉛寄与率
 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_1$: 自然由来の鉛同位体比
 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_2$: 工業製品由来の鉛同位体比
 ※ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ についても同様に算出する。

表4 モデル試料の調製例 (自然鉛の寄与率100%の場合)

通水量 (L)	0	2	5	10	20	40	60	80	100
重茂鉛濃度*	45	27	15	22	6	5	4	4	4
モデル鉛濃度**	50	30	15	20	7	6	5	5	5
うち自然由来	5	5	5	5	5	5	5	5	5
うち工業系	45	25	10	15	2	1	0	0	0
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ***	0.862	0.860	0.856	0.858	0.848	0.845	0.841	0.841	0.841

*宮古市重茂地点の実測鉛濃度 (μg/L)

**モデル試料の設定鉛濃度 (μg/L)

*** (1), (2)式から算出した鉛同位体比理論値

モデル試料の鉛同位体比の理論値と実測値を、差が観察しやすい $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ についてグラフ化し図7に示した。

モデル試料の測定結果から、100 L通水時の鉛濃度に対する自然由来鉛の寄与率が30%以上であれば、ICP-MSによる鉛同位体比測定の一一般的な測定誤差 (10回繰り返し測定時の平均的なRSDは0.2~0.3%程度) を含めても、通水に伴う鉛同位体比の変化から、複合汚染であることが判別可能であると考えられる。

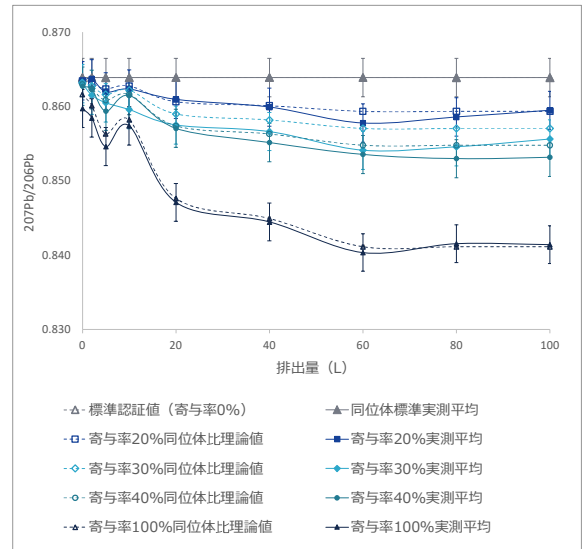


図7 モデル試料の鉛同位体比理論値と実測値*

*実測値のエラーバーは鉛同位体比測定時の平均的なRSD

また、(1), (2)式より宮古市重茂地区調査地点の実測値を用いて、100 L排出時の鉛濃度に対する自然由来鉛の寄与率を算定した結果を表5に示す。

表5 宮古市重茂地区調査地点における自然由来鉛の寄与率算出結果

試料	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
開栓直後 (0 L) の鉛同位体比*	0.870	2.113
A鉱山坑廃水の鉛同位体比**	0.841	2.078
100 L通水時の鉛同位体比***	0.869	2.112
自然由来鉛寄与率	3.4 %	2.8 %

*工業製品由来の鉛同位体比として使用

**自然由来の鉛同位体比としてA鉱山坑廃水の実測値を使用

***地下水本来の鉛同位体比と仮定

宮古市重茂地点において、蛇口の開栓直後 (鉛濃度が最も高くほぼ給水用具由来と推察) の鉛同位体比、100 L通水時の鉛同位体比及びA鉱山の坑廃水の鉛同位体比から、自然由来による鉛の寄与率は、2.8~3.4%程度で、主たる発生源ではないと推察された。周辺に人為的な汚染源もないことから、100 L通水時においても、給水経路由来で鉛を検出していることが疑われた。

なお、上記算定ではA鉱山の坑廃水の実測鉛同位体比を使用した。国内非汚染土壌の平均値を用いれば、岩手県以外の地域においても寄与率算定が可能になると考えられる。また、坂田らの寄与率算定式は4要因まで代入可能とされている。今回、給水用具と自然由来の2要因に限定して算出しているが、土壌汚染など原因が判明しており、汚染源の鉛同位体比を取得可能であれば、因子を増

やしてそれぞれの寄与率を算定することも可能であると考えられる。

3.7 鉛検出地点の発生源考察と推定フロー構築

宮古市重茂地区以外の検出地点においても、通水に伴う元素濃度の変化や同位体比等を検討し鉛の発生源を推定した。すべての地点において、地点1、2と同様の結果となり、周辺に汚染源となる施設が存在しないことから、給水用具由来で鉛を検出したものと推察された。

水道の給水装置に使用される銅製給水用具や鉛管については、鉛フリー製品の開発や、ライニングによる鉛溶出の低減化など、様々な対策が取られている。一方、地下水においては、使用用途が飲用に限定されないため、給水経路内に溶出対策が取られていない製品が設置される可能性がある。このような背景もあり、地下水中の鉛発生源として給水用具からの溶出が主たる要因の一つとなっているのではないかと考えられた。

これまでの検討結果から、地下水中の鉛起源推定フローを図8のとおりまとめた。岩手県では、これまで地下水に鉛が検出された際の汚染源を推定する統一的な調査方法や判断基準がなく、原因究明まで至らなかった。

今回、給水用具の溶出影響と自然由来鉛の推定が可能になったことで、井戸所有者への地下水使用方法の指導等、適切な行政措置に繋げることができると考えている。また、鉛の発生源が給水経路由来と判断された場合は、継続監視調査の対象から除外できるよう、地下水質常時監視実施細目を改正し、業務の効率化を図っている。

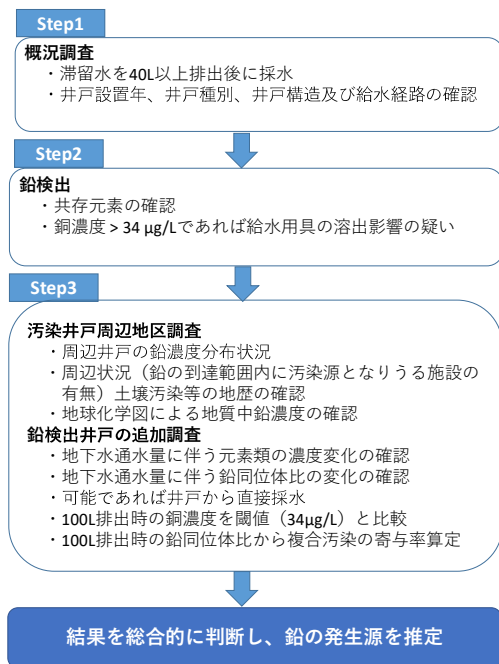


図8 地下水中の鉛起源推定フロー

4. まとめ

地下水概況調査で鉛が検出された際に、通水に伴う給水用具由来の元素濃度変化や、同位体比等を用いて、鉛の起源推定を行った。調査の結果、すべての地点が給水用具由来で鉛を検出したものと推察された。また、検討結果をもとに、地下水中の鉛起源推定フローを構築し、給水経路の溶出影響と自然・地質由来の鉛について、発生源や寄与率の推定が可能となった。

今後は、原因不明のまま鉛の継続監視を行っている地点の再調査や、土壌汚染等で地下水が汚染されたケースについても本推定フローが適用可能かなど、検討を続けていきたいと考えている。

5. 引用文献

- 1) 座間味佳孝：ICP-MSによる地下水中の鉛同位体比分析法の検討，沖縄県衛生環境研究所報，52，62-67，2018
- 2) 野々瀬奈穂子，日置明治，倉橋正保，久保田正明：同位体希釈/誘導結合プラズマ質量分析法による金属イオン濃度測定国際比較．分析化学，47，4，239-247，1998
- 3) 厚生労働省：給水装置の構造及び材質の基準に関する省令（平成9年厚生省令第14号）
- 4) 産業技術総合研究所地質調査総合センター：海と陸の地球化学図，<https://gbank.gsj.jp/geochemmap/index.html>
- 5) 佐々木昭，佐藤和郎，G.L.カミング：日本列島の鉱床鉛同位体比，鉱山地質，32，（6），457-474，1982
- 6) 丸茂克美，江橋俊臣，氏家亨：日本各地の土壌中の重金属含有量と鉛同位体組成，資源地質，53（2），125-146，2003
- 7) 坂田昌弘，倉田正輝，田中伸幸：鉛同位体比に基づく都市大気中の微量金属の発生源寄与率推定法：電力中央研究所報告，T97050，1997