

<報 文>

銅合金製深井戸用ジェットの高食による 井戸水の鉛汚染*

梶原 佑介**・土田 大輔***・志水 信弘**
濱村 研吾**・永瀬 誠**・池浦 太莊**

キーワード ①井戸水 ②鉛汚染 ③深井戸用ジェット ④銅合金 ⑤鉛同位対比

要 旨

2008年12月に安定型最終処分場の周辺地下水モニタリング調査を実施したところ、一軒の民家の井戸水から0.097mg/lの鉛が検出された(地下水環境基準:0.01mg/l)。鉛検出原因について調査を行った結果、井戸に使用されていた採水管先端の銅合金製深井戸用ジェットが高食していたことが原因であると考えられた。

1. はじめに

水質汚濁防止法第15条に基づく常時監視として2008年度に実施された全国の地下水概況調査における項目別の環境基準超過率は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が4.4%と最も高く、次いで、砒素(2.4%)、フッ素(0.7%)、鉛(0.3%)、ホウ素(0.3%)の順であり、その中で鉛の超過率はここ10年、0.2~0.6%の範囲で推移を示している。環境省の報告によると2008年度末までに環境基準を超過した鉛汚染において、汚染原因が明らかだったものは、自然由来が37件、工場・事業場由来が31件、廃棄物由来が11件、その他(配水管由来を含む)が8件であった¹⁾。

筆者らは廃棄物処分場に関わる調査分析を行っているが、2008年12月に福岡県内の安定型最終処分場の周辺地下水調査を実施したところ、民家の井戸水から0.097mg/lの鉛が検出された(地下水環境基準:0.01mg/l)。この井戸では2002年以降、定期的にモニタリング調査を行っており、0.005

mg/l程度の鉛が検出されることはあったが、今回のように地下水環境基準値の約10倍と非常に高濃度の鉛が検出されたのは初めてであった。そこで、井戸水から鉛が検出された原因について調査を行った。

2. 方 法

2.1 調査方法

調査は2009年2月に実施した。調査時、当該井戸水に使われていた給水用ポンプは故障しており、井戸水の汲み上げに使用されてきた塩化ビニル製の採水管は、井戸から切断・撤去され民家に保管されていた。そのため、井戸水の採取は、井戸用採水器(東京硝子器械IS-600)および地下水モニタリングポンプ(GRUNDFOS社製MP1、揚水速度5l/分)を用いて以下の手順により行った。

まず、井戸の水位が深さ約6mであったことから、井戸用採水器を用いて深さ6.3mの表層井戸水を採取した(井戸水①)。次に、地下水モニタ

*Lead Pollution of Well Water due to Corrosion of Intake Nozzle made by Copper Alloy

**Yusuke KAJIHARA, Nobuhiro SHIMIZU, Kengo HAMAMURA, Makoto NAGASE, Taso IKEURA (福岡県保健環境研究所) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

***Daisuke TSUCHIDA (福岡県リサイクル総合研究センター) Fukuoka Research Center for Recycling System

リングポンプを用いて深さ20mにおいて、約90分間揚水後、井戸水を採取した(井戸水②)。続いて、ポンプを深さ30mのところ而降ろして約60分間揚水後、ポンプをさらに深さ40mに降ろして井戸水を採取した(井戸水③)。採水後、この深さで約60分間揚水後、再び井戸水を採取した(井戸水④)。なお井戸の深さは50mであり、これまでに使用されていた採水管先端の位置は、切断された採水管の長さの合計から深さ約37mのところにあつたと推定された。この採水管先端の深井戸用ジェットは金属製であり、その表面にはさびが生じていた。そこで、金属部分のさび4箇所をスパーテルで掻き落とし、分析試料とした。

2.2 分析方法

採水した井戸水は、pH・EC・イオン成分・重金属類について分析を行った。イオン成分については、試料を孔径0.20 μ mのメンブランフィルターでろ過後、イオンクロマトグラフで分析を行った。重金属類については、試料を30ml採り、硝酸1.5mlを加え、ホットプレート上で10mlまで加熱・濃縮し、超純水を加えて30mlとした後、ICP-MSを用いて分析を行った。なお、井戸水試料の中には粒子状物質やにごりが見られたものがあったので、重金属類の分析の際には、そのままの試料とろ紙(No.5B)でろ過した試料の2種類に

ついて分析を行った。採水管先端金属部分のさびについては、試料10mgを塩酸1ml、過酸化水素水0.5mlを用いて溶解した後、超純水を加え30mlとし、硝酸1.8mlを加え、ホットプレート上で加熱しながら液量が約10mlになるまで加熱分解を行った。次に、不溶物をろ紙(No.5B)でろ過し、超純水を加え30mlにメスアップ後、ICP-MSを用いて重金属類の分析を行った。

2.3 実験装置

イオン成分についてはDIONEX社製ICS-1000イオンクロマトグラフを用いて分析を行った。使用した陽イオン用カラムは、DIONEX社製IonPac-CS12Aであり、溶離液にはメタンスルホン酸溶液を用いた。また、陰イオン用カラムは、DIONEX社製IonPac-AS11HCであり、溶離液には水酸化カリウム溶液を使用した。重金属類の分析についてはAgilent社製7500ce ICP-MSを用いた。

3. 結果および考察

3.1 井戸水

3.1.1 モニタリング調査

当該井戸および近傍の安定型最終処分場からの流出水におけるこれまでのモニタリング調査結果を表1に示す。2008年12月より前の調査では、鉛の濃度は0.005mg/l未満～0.010mg/lの範囲に

表1 当該井戸および近傍の安定型最終処分場からの流出水におけるこれまでのモニタリング調査結果

試料採取日	鉛 (mg/l)	pH	EC	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
2002年1月	<0.005	6.5	90	9.1	0.5	0.8	5.1	5.9	5.0	31
2002年10月	<0.005	6.6	79	8.8	<0.1	0.4	2.5	5.5	3.6	29
2003年12月	0.005	6.7	100	11	0.4	0.8	6.4	6.4	5.3	43
2004年12月	<0.005	6.5	94	9.7	0.6	1.4	7.8	6.4	5.0	37
2005年12月	<0.005	7.0	81	10	0.5	0.8	6	6.4	3.4	34
2006年12月	0.007	6.8	110	9.9	0.9	1.4	11	7.5	6.4	49
2007年12月	0.010	6.3	110	9.8	0.6	1.3	7.8	8.7	4.7	24
2008年6月	0.005	6.7	100	9.7	0.6	1.0	7.2	7.8	5.7	31
2008年9月	<0.005	7.2	100	10	0.4	0.8	7.9	6.7	5.3	37
2008年12月	0.097	7.5	150	11	0.6	1.0	17	6.8	5.7	61
2009年2月①	0.049	6.3	140	8.6	1.2	2.6	11	10	9.2	15
2009年2月②	0.006	6.9	87	10	0.4	0.8	6	6.1	3.5	31
2009年2月③	0.053	7.1	110	11	0.7	0.9	13	7.0	3.5	46
2009年2月④	<0.005	6.3	110	9.4	0.8	1.7	8.5	8.0	5.6	21
2008年6月(流出水)	<0.005	7.6	4200	470	29	48	380	1000	400	410
2008年9月(流出水)	<0.005	7.5	4600	580	46	59	410	1200	500	540
2008年12月(流出水)	<0.005	7.6	3900	470	34	50	380	980	490	460

あったが、2008年12月の調査において検出された鉛濃度は、これまでに検出された鉛の最高濃度の約10倍(地下水環境基準の約10倍)となっており、特異的に高い値であった。

2008年12月(井戸水)及び2008年6, 9, 12月(流出水)の重金属類の調査結果を表2に示す。この結果、井戸水からは鉛・銅・亜鉛が検出されたが、流出水からはこれらの重金属類が検出されなかった。

モニタリング調査結果のイオン成分のレーダーチャートを図1に示す。この井戸水と流出水の

表2 2008年12月(井戸水)および2008年6, 9, 12月(流出水)の重金属類の調査結果(*括弧内はろ過試料の濃度)

試料名	鉛 (mg/l)	銅 (mg/l)	亜鉛 (mg/l)	鉄 (mg/l)	マンガン (mg/l)	錫 (mg/l)
2008年12月 (井戸水)	0.097 (<0.005)	0.18 (0.020)	0.023 (0.009)	0.37 (0.010)	<0.005 (<0.005)	0.024 (<0.005)
2008年6月 (流出水)	<0.005	<0.005	<0.005	1.3	5.3	—
2008年9月 (流出水)	<0.005	<0.005	<0.005	1.3	4.9	—
2008年12月 (流出水)	<0.005	<0.005	<0.005	2.5	7.1	—

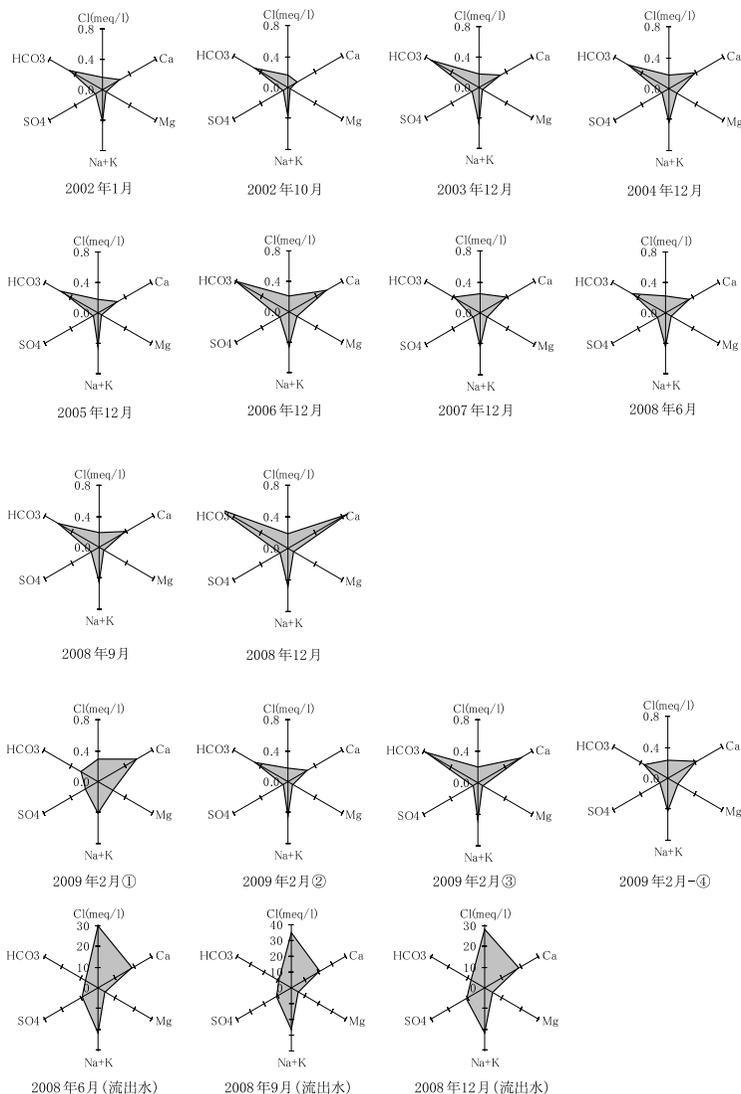


図1 当該井戸水および流出水のイオン成分のレーダーチャート

レーダーチャートを比較すると調査日時の違いにより変動はあるが、井戸水は流出水に比べて塩化物イオンの割合が小さく、炭酸イオンの割合が大きい傾向が見られ、両者のレーダーチャートの形状は大きく異なっていた。これらの結果から、この井戸水が近傍の安定型最終処分場からの影響を受けているとは考えにくく、当該井戸からの高濃度の鉛の検出がこの処分場に起因する可能性は低いと考えられた。

この井戸の給水用ポンプは調査日前後から調子が悪くなり、そのことが高濃度の鉛の出現に何らかの影響をもたらした可能性が考えられた²⁻⁴⁾。また、当該井戸と同時期に調査された周辺井戸5カ所から鉛が検出されたことはなかった。

3.1.2 鉛検出原因調査

2009年2月の井戸水の重金属類の調査結果を表3に示す。揚水を行わず採取した井戸水①には粒子状物質が混入しており、また、井戸水③についてはにごりが確認された。表3に示すように、これらの井戸水からは0.049mg/l(井戸水①)、0.053mg/l(井戸水③)の鉛が検出された。しかし、

揚水により井戸周辺の地下水を導入した後に採取した井戸水は、粒子状物質やにごりも見られず鉛濃度も、井戸水②が0.006mg/l、井戸水④が0.005mg/l未満と大きく減少した。このように、井戸水を周辺地下水で十分に置換することにより鉛が検出されなくなったことから、この井戸の鉛は周辺地下水に含まれるものではなく、井戸内部にその原因が存在する可能性が高いと考えられた。また、井戸水試料は、ろ過したものとろ過しないものの2種類について鉛の分析を行ったが、表3に示すようにろ過しないもので鉛が検出された試料でも、ろ過をすることにより粒子状物質やにごりが除かれると鉛濃度は0.005mg/l未満となった。

3.2 深井戸用ジェット金属部のさび

切断後、井戸から撤去・保管されていた採水管先端の深井戸用ジェットの概観及びさびを採取した位置を図2に示す。また、深井戸用ジェットのさびの中の重金属類の分析結果を表4に示す。採取したさびは、ジェット外部の青白色のさび(さび①)、ジェット外部の緑がかった茶白色のさ

表3 2009年2月の井戸水の重金属類の調査結果(*括弧内はろ過試料の濃度)

試料名	採水状況	採水深度(m)	鉛(mg/l)	銅(mg/l)	亜鉛(mg/l)	鉄(mg/l)	マンガン(mg/l)	錫(mg/l)
井戸水①	揚水を行わず採水した。試料中に粒子状物質が存在した。	6.3	0.049 (<0.005)	0.012 (<0.005)	0.012 (<0.011)	0.19 (0.020)	0.020 (<0.005)	<0.005 (<0.005)
井戸水②	深さ20mにおいて90分間揚水後、採水した。揚水前の水にはにごりが見られたが、揚水後、にごりが消失した。	20	0.006 (<0.005)	0.021 (<0.005)	<0.005 (<0.005)	1.1 (0.037)	0.043 (0.015)	<0.005 (<0.005)
井戸水③	揚水を行わず採水した。試料にはにごりが見られた。	40	0.053 (<0.005)	0.35 (0.011)	0.044 (0.028)	4.8 (0.030)	0.29 (0.007)	<0.005 (<0.005)
井戸水④	深さ40mにおいて60分間揚水後、採水した。試料にはにごりが見られなかった。	40	<0.005 (<0.005)	<0.005 (<0.005)	<0.005 (<0.005)	0.044 (0.011)	<0.005 (<0.005)	<0.005 (<0.005)

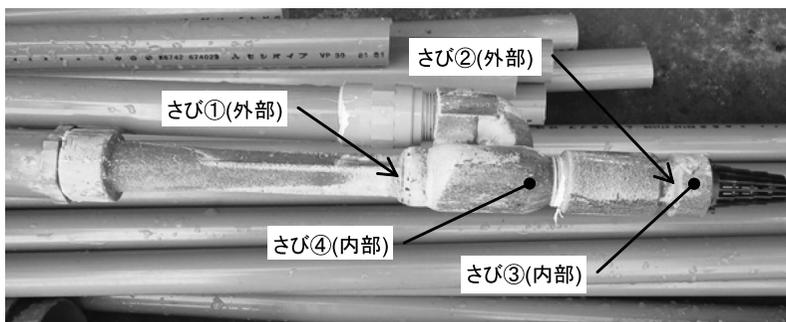


図2 採水管先端の深井戸用ジェットの概観およびさびを採取した位置

び(さび②), ジェット内部の青白色のさび(さび③), ジェット内部の黒緑色のさび(さび④)の4試料であった。分析の結果, さび試料からは鉛が0.62~42mg/g, 銅が22~170mg/g, 亜鉛が0.86~23mg/g, 鉄が8.8~14mg/g, マンガンが0.02~0.41mg/g, 錫が0.01~33mg/gで検出された。ジェット内部の採水口より遠い箇所のさび④の鉛・銅・亜鉛・錫の含有量は, 他のさびよりも高い測定値を示した。また, さび①・②・③は, 青又は緑がかかった色調であったが, さび④は黒っぽい色調であった。深井戸用ジェットは銅・亜鉛・錫の合金で作られるものが多く, また, 耐圧性や被削性を向上させる添加剤として鉛がよく添加されることから⁵⁾, このさびは深井戸用ジェットに使

用されていた銅合金が腐食したものと考えられた。

3.3 鉛の同位対比による分類

当該井戸水中の鉛と深井戸用ジェットのさびに含まれる鉛の関連性を調べるため, ICP/MSを用いて鉛の同位体比を調べた^{6,7)}。調査試料としては, 2008年12月に高濃度の鉛が検出された井戸水, 今回の調査において鉛が検出された井戸水及び深井戸用ジェットのさびを用いた。また, 比較対象群として, 丸茂ら⁸⁾が測定した日本各地の土壌中の鉛同位対比を使用した。これらの土壌試料には, ①火山灰が風化して生成した試料, ②河川堆積物の試料, ③人為汚染の影響を受けていない海成堆積物の試料, ④鉛使用履歴のある工場跡地から採取した海成堆積物の試料, ⑤人為汚染の影響を受けていない花崗岩類を母材とする試料, ⑥昔の多田銀山の鉱業活動の汚染を受けている花崗岩類を母材とする試料が含まれる。これらの試料の鉛同位対比の分布を図3に示す。

井戸水およびさび試料の(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb)は0.889~0.909, (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb)は2.180~2.251といずれも同位対比が高い範囲に分布した。また, 人為汚

表4 採水管先端の深井戸用ジェットのさびの中の重金属類の調査結果

試料名	鉛 (mg/g)	銅 (mg/g)	亜鉛 (mg/g)	鉄 (mg/g)	マンガン (mg/g)	錫 (mg/g)
さび①	1.3	41	8.0	8.8	0.32	0.10
さび②	0.62	22	0.86	14	0.42	0.01
さび③	1.1	35	3.1	10	0.25	0.43
さび④	42	170	23	13	0.02	33

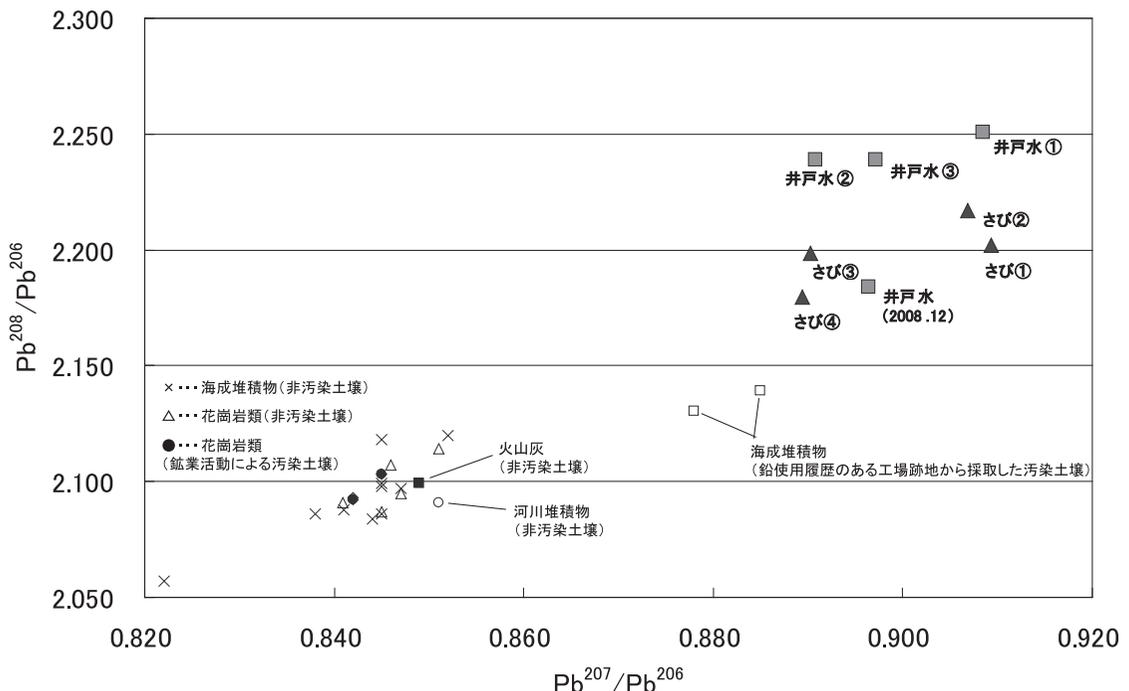


図3 鉛の同位対比(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb)の分布

染の影響を受けている比較対象群④の($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は0.878～0.885, ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は2.130～2.139の比較的対比の高い範囲に分布した。

これに対し、人為汚染の影響を受けていない比較対象群①・②・③・⑤の試料の($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は0.822～0.852, ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は2.057～2.120の対比の低い範囲に分布した。また、鉱業活動による人為汚染の影響を受けている比較対象群⑥の試料も($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は0.842～0.845, ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は2.092～2.103と鉛汚染のある試料に比べ低い対比を示した。これは、多田銀山が非常に古い鉱山であることから日本列島固有の鉛同位対比を示していると考えられる。これら対比の分布から、井戸水及びさびの鉛は日本列島に固有でない外来性の鉛の影響を受けている可能性が高く、またその起源が同一である可能性が高いと考えられた。

4. ま と め

- ①この井戸の給水用ポンプは、高濃度の鉛が検出された2008年12月の調査日前後から調子が悪くなった。
- ②井戸水から検出された鉛の大部分は不溶解性であった。また、揚水により井戸内部の水を井戸周辺の地下水に置換することにより、鉛濃度が0.005mg/l未満となった。
- ③この井戸の近傍には安定型最終処分場が設置されているが、イオン成分と重金属類の分析結果からこの井戸がその最終処分場の影響を受けている可能性は低いと考えられた。また、その他の周辺井戸5カ所からも鉛は検出されていない。
- ④深井戸用ジェットに生じたさびを4カ所から採取して分析を行ったところ、いずれの箇所から

も鉛・銅・亜鉛・錫が検出され、銅合金製の深井戸用ジェットが腐食したものと考えられた。なお、ジェット内側の採水口より遠い箇所のさびからは、他の箇所のさびに比べ非常に高濃度の鉛・銅・亜鉛・錫が検出された。

- ⑤鉛同位体比の調査結果から、井戸水およびさびの鉛は日本列島に固有でない外来性の鉛の影響を受けている可能性が高く、またその起源が同一である可能性が高いと考えられた。

以上の結果から、この井戸の鉛汚染は、井戸外部の要因によって生じたものではなく、銅合金製深井戸用ジェットの腐食で生じたさびに起因する可能性が高いと考えられた。

謝 辞

本調査を実施するに当たり、情報収集、試料採取等でご協力を頂いた福岡県環境部の帆足慶一郎氏、保健福祉環境事務所の田口靖三氏、奥迫芳美氏に深謝いたします。

—参考文献—

- 1) 環境省：平成20年度地下水質測定結果, (2004)
- 2) 能登谷武紀：銅の腐食と耐食性. 配管技術, 1-7, (2004)
- 3) 中島博志：建築用銅配管の腐食と防食. 配管技術, 8-14, (2004)
- 4) 山田豊：淡水中における銅及び銅合金の耐食性. 配管技術, 15-20, (2004)
- 5) 梅田高照：銅合金鑄物の材質と基礎知識. 誰でも分かる鑄物基礎講座, 社団法人日本鑄造工学会関東支部
- 6) 加田平賢史, 森脇洋, 山本攻, 鶴保謙四郎, 新矢将尚：ICP-MSを用いた鉛同位体比分析における補正法の検討. 生活衛生, 49(5), 288-296, (2005)
- 7) 加田平賢史, 森脇洋, 山本攻, 鶴保謙四郎, 新矢将尚：ICP-MSを用いた土壤中鉛の同位体比分析における最適な分析条件の検討. 生活衛生, 49(5), 297-304, (2005)
- 8) 丸茂克美, 江橋俊臣, 氏家亨：日本各地の土壤中の重金属含有量と鉛同位体組成. 資源地質, 53(2), 125-146, (2003)