

原著論文

採水用器材に由来する鉛汚染事例

石橋融子^{*1}, 松尾宏^{*1}, 中村又善^{*1}, 笹尾敦子^{*2}, 上田修^{*3}

海水試料から環境基準値(0.01mg/l)を超える鉛が検出された。鉛が基準値を超過した原因を検討した結果、採水を行った委託業者が使用していたハイロート採水器が汚染源であることがわかった。このハイロート採水器の台座の中のおもりには鉛が使用されていた。また、台座接合部には隙間があり、海水が容易に侵入できる構造となっていた。よって、おもりの鉛表面に鉛の化合物(Laurionite 及び Cerussite)を主成分とする白色粉体が生成し、それが、試料容器に海水を入れる際、台座部に侵入した海水とともに試料容器に混入したことにより、鉛汚染を引き起こしたものと考えられた。

[キーワード:鉛, 安定同位体, Laurionite, Cerussite, ハイロート採水器]

1 はじめに

2002年7月に海水試料から初めて環境基準値(0.01mg/l)を超える鉛が同一海域の数地点で検出された。試料採取は、委託業者がバンドーン採水器及びハイロート採水器を用いて行い、直ちに本研究所に搬入され、分析が行われた。

過去に、対象海域では、1985年に0.01-0.05mg/l 検出された事例はあるが、それ以降、鉛は検出下限値(1985-1992年度:0.01mg/l, 1993年度以降:0.005mg/l)以下であった。また、この海域に流入する河川では、1985年度以降、鉛が5回検出されているが、いずれも環境基準値以下で、陸域からの鉛汚染の兆候はみられなかった。

環境調査では、コスト・効率性の面から専門業者への委託が進み、試料採取、搬送、分析などの工程が細分化される傾向にある。このような状況の中で、分析の精度を確保するためには、全作業工程の管理が重要となる。

今回、鉛が基準値を超過した原因を究明するため、周辺調査を行うとともに、試料採取及び分析に至る各工程における汚染要因を検討したので報告する。

2 方法

2・1 調査地点及び調査期間

対象海域の調査地点は、St. 1-11の11地点である。定点観測は年1回で、2002年度は7月であった。しかし、このとき、鉛が基準値を超過したことから、2002年12月より毎月1回採水を行い、汚染源が判明した2003年6月まで

続けた。採水は、2002年7月及び2002年12月-2003年3月はA社が行い、2003年4-6月はB社が行った。対象海域に流入する河川については、2002年7月及び2003年4月に環境基準点9地点で市役所及び本研究所が採水を行った。

2・2 検討方法

次のような原因が考えられたので、順次検討を行った。

1. 周辺調査

- (1)対象海域に流入する河川水の調査
- (2)鉛を使用している事業場調査(市役所)

2. 試料採取及び分析に至る工程

- (1)干渉物質による分析上の問題
- (2)調査船体からの汚染物質の溶出
- (3)固定試薬及び試料容器の汚染
- (4)採水器の汚染

具体的な方法等について、以下に述べる。

2・2・1 海水及び河川水の分析方法

採水時に硝酸を試料の1%加えた。硝酸を加えた試料50mlに塩酸2mL及び硝酸2mLを加え、ホットプレート上で加熱分解し、50mlに定容した。測定は、ICP質量分析計(ICP-MS)(Perkin Elmer: ELAN5000)で行った(直接分析法)¹⁾。内標は、ビスマス(Bi)を使用した。さらに、得られた値を確認するため、図1のフローチャートに従って、試料の前処理を行い、ICP-MS及びICP発光分析計(ICP-AES)(Perkin Elmer: OPTIMA3000)で測定を行った(溶媒抽出法)¹⁾。ICP-AESの内標は、イットリウム(Y)を使用した。

*1 福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

*2 元福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

*3 筑紫保健福祉環境事務所 (〒816-0943 福岡県大野城市白木原3丁目5-25 筑紫総合庁舎)

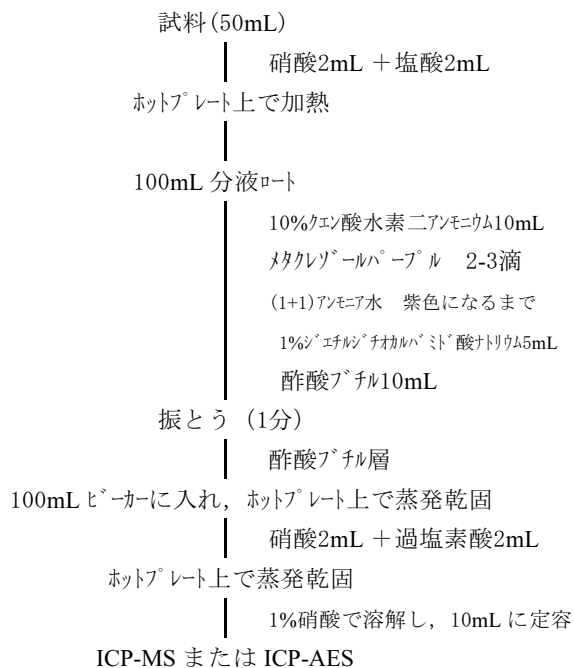


図1 溶媒抽出法のフローチャート

硝酸を加えていない海水試料1検体について、0.45及び0.20 μ m のメンブランフィルターでろ過した後、直接分析法で分析した。

2・2・2 調査船

2艘の漁船 a 及び b 船 (a 船: St. 1-4, 8, 10 及び 11, b 船: St. 5-7 及び 9) で試料を採取した。2003年2月の採水の際、船を交換して実施した。

2・2・3 固定試薬及び試料容器

2002年7月の採水時は、委託業者が固定試薬及び試料容器を用意したが、2002年12月以降は、鉛汚染のない固定試薬及び試料容器を本研究所で用意した。

2・2・4 採水器

河川水はバケツ、海水は、委託業者の採水器を用いて採水した。委託業者 A 社はバンドーン採水器及びハイロート採水器を使用し、B 社はバンドーン採水器のみを使用した。鉛が検出された検体は、全て A 社が採水した海水であったので、A 社の採水器のみ検討を行った。

A 社は、a 船でハイロート採水器、b 船でバンドーン採水器を使用していた。ハイロート採水器を図2に示す。使用されたハイロート採水器は、古いもので、台座部等に



図2 ハイロート採水器

修理した跡があり、ポリピンを固定するため、ゴムバンドが用いられていた。

(1) 浸漬試験

ハイロート採水器及びバンドーン採水器を蒸留水10Lに1時間浸漬した後、その浸漬水中の鉛を測定した。また、ハイロート採水器の台座部及びゴムバンドを蒸留水に浸漬した浸漬水、ハイロート採水器の容器内側及びゴムバンド隙間に付着した白色物質の洗浄水についても同様に測定した。

(2) 鉛含有量試験

ハイロート採水器の台座部を解体し、中の金属部分を削り取ったもの及び金属部分表面に付着した白色粉末を剥離したものをそれぞれ硝酸で加熱分解し、ICP-MS で測定した。図3に、解体したハイロート採水器台座部のおもりを示す。

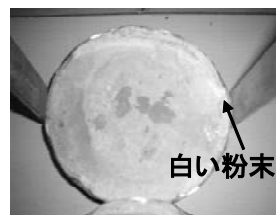


図3 ハイロート採水器台座部のおもり

(3) 鉛安定同位体の分析

鉛が検出された海水3検体 (2003年3月採取, St. 1, 2 及び 3) を溶媒抽出した。台座部の中の金属部分を削り取ったものを希硝酸で溶解し、同様に溶媒抽出した。また、対象海域で採取した底質2検体 (St. 6 及び 8) について、塩酸及び硝酸を加え、ホットプレート上で加熱分解し、同様に溶媒抽出した。これらの試料について、ICP-MS (Perkin Elmer: ELAN DRC) を使用し、標準物質 NIST 981を用いて鉛安定同位体を測定した。測定した鉛の質量数は、206, 207 及び 208 で、測定値の変動係数は0.5%以下であった。

(4) X線回折による分析

台座部の中の金属部分表面に付着した白色粉末を剥離し、X線回折法 (マック・サイエンス: MXP18A) により、構成成分を分析した。

3 結果及び考察

3・1 分析法の検討

2002年7月に採水した海水試料について、直接分析法により測定を行った結果を表1に示す。St. 1-4 及び 11 で鉛が検出された。この測定値の確認を行うため、別の方法 (溶媒抽出-ICP-MS 法及び溶媒抽出-ICP-AES 法) で分析を行い、比較した (表1)。その結果、ICP-MS による直接分析法と溶媒抽出による2分析法の測定値が近かったことから、鉛の検出は試料のマトリックスによる干渉等の分析上の異常値ではなく、実際に試料中に鉛が存在していることが確認された。

また、一般的に鉛の水への溶解度は低いことが知られ

ている³⁾。汚染のあった海水を0.45及び0.20 μm のメンブランフィルターでろ過して測定したところ、鉛は0.005mg/l未満であった。よって、試料中の鉛の形態は、懸濁性であることがわかった。

表1 異なる分析法による鉛の分析結果

調査地点	直接分析法	溶媒抽出法	
	ICP-MS	ICP-MS	ICP-AES
St. 1	0.016	0.016	0.012
St. 2	0.007	0.010	0.007
St. 3	0.032	0.028	0.020
St. 4	0.008	0.011	0.007
St. 5	<0.005	<0.005	<0.005
St. 6	<0.005	<0.005	<0.005
St. 7	<0.005	<0.005	<0.005
St. 8	<0.005	<0.005	<0.005
St. 9	<0.005	<0.005	<0.005
St. 10	<0.005	<0.005	<0.005
St. 11	0.064	—	0.046

(単位：mg/l)

3・2 固定試薬及び試料容器からの汚染に関する検討

2002年12月以降、本研究所で固定試薬及び試料容器を用意し、委託業者が採水を行ったが、表2に示すように、依然、鉛が検出されたことから、検出された鉛は、固定試薬及び試料容器由来ではないと推定された。

表2 海水の鉛測定結果

地点	2002年	2003年		
	12月	1月	2月	3月
St. 1	0.015	0.007	<0.005	0.013
St. 2	<0.005	<0.005	<0.005	0.047
St. 3	<0.005	0.007	<0.005	0.073
St. 4	0.011	0.013	<0.005	<0.005
St. 5	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
St. 6	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
St. 7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
St. 8	<0.005	<0.005	<0.005	0.016
St. 9	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
St. 10	<0.005	0.022	<0.005	0.026
St. 11	<0.005	<0.005	0.010	0.009

(単位：mg/l)

注) 網掛け部分は、a 船で採水した地点

3・3 調査船体からの汚染に関する検討

表2に、a 船で採水した地点を網掛けで示す。2002年12月及び2003年1月に鉛が検出された地点は、全て a 船で採水した地点であったため、2月の採水時には、船の

みを交換して採水した。しかし、b 船で採水した St. 11 で再び検出され、a 船では検出されなかったことから、船体に由来する汚染ではないと推定された。

3・4 海水及び河川水の分析

2002年7月及び2003年4月に、対象海域に流入する河川水(環境基準点9地点)について、鉛の分析を行ったが、全て0.005mg/l 未満であった。また、2003年4月以降、採水の委託業者が A 社から B 社にかわった。B 社が採水した試料は、全ての地点で0.005mg/l 未満であった。

これらのことから、鉛は、河川から対象海域に流入したのではなく、A 社の採水用具に鉛の汚染源があったものと推察された。

3・5 採水器からの汚染に関する検討

3・5・1 浸漬試験結果

ハイロート採水器及びバンドン採水器を蒸留水に浸漬して鉛を測定した結果、バンドン採水器浸漬水は、0.005mg/l 未満であったが、ハイロート採水器浸漬水は、0.028mg/l 検出された。そこで、ハイロート採水器が鉛の汚染源であると考え、ハイロート採水器の容器内側を洗浄し、鉛を測定したが、0.005mg/l 未満であった。ハイロート採水器は、ポリビンを固定するため、ゴムバンドが使用されていた(図2)が、このゴムバンドの隙間に白色物質が付着していた。よって、ゴムバンドの浸漬水及び白色物質洗浄水について測定を行った。また、ハイロート採水器の台座部を蒸留水に浸漬した浸漬水についても測定した。結果を表3に示す。ハイロート採水器の台座部浸漬水から0.21mg/l 検出されたことから、台座部が鉛の汚染源であると考えられた。

表3 ハイロート採水器部位別の鉛分析結果

試料	鉛 (mg/l)
ゴムバンド浸漬水	<0.005mg/l
ゴムバンド隙間の白色物質洗浄水	0.092mg/l
台座部浸漬水	0.21mg/l

3・5・2 鉛含有量試験結果

A 社の了承を得て、ハイロート採水器の台座部を解体したところ、おもりとして円柱状の金属が入っていた。また、おもり表面には白色の粉体が付着していた(図3)。おもり及び白色粉体の鉛含有量を測定したところ、それぞれ92.8及び81.4%を示し、鉛の純度が非常に高いことがわかった。

ハイロート採水器で試料を採水する際に、採水器を傾けて注入する操作が行われる。この時、白色粉体が試料に混入した場合に、鉛汚染を引き起こすものと推察された。

3・5・3 鉛安定同位体分析結果

鉛の起源として、採水器の他に、底質による巻き上げも考えられる。鉛安定同位体比は、鉛の起源によって異なることが知られている²⁾ことから、海水、底質及びおもりの安定同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 及び $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) を求めることにより、鉛の起源について検討した。

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 値は、相違が見られなかった。図4に海水の鉛濃度と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の関係を示す。St. 6及び8の底質の $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 値は、2.100及び2.103で、平均値2.102であった。ハイロート採水器台座部のおもりの $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 値は、2.079であった。底質及びおもりの安定同位体比を、図4内に太線で示す。海水試料の $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 値は、2.077-2.085の範囲にあり、おもりと近い値であった。また、鉛濃度の上昇 (St. 1:0.013mg/l, St. 2:0.047mg/l, St. 3:0.073mg/l) とともに、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 値は、おもりの値近くに変化した。よって、鉛汚染の起源は、底質による巻き上げでなく、おもりの存在と考えられた。

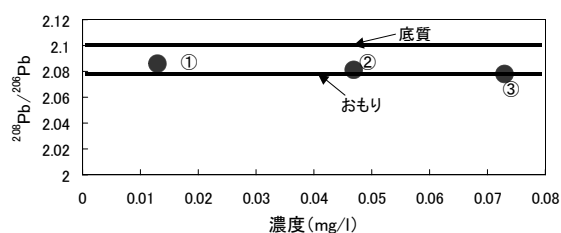


図4 海水の鉛濃度と安定同位体比の関係並びに底質及びハイロート採水器のおもりの安定同位体比

3・5・4 鉛の形態

おもり表面に付着した白色粉体を剥離し、X線回折法により、構成成分を分析した。結果を図5に示す。主成分は、Laurionite (PbClOH) 及び Cerussite (PbCO_3) であった。山崎らの報告では、金属鉛は雨水と大気に晒されると容易に風化し、Hydrocerussite ($\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_2\text{CO}_3]_2$) 及び Cerussite からなる白色皮膜が生じることが報告されている⁴⁾。今回は、同様に、Cerussite が検出された。しかし、Hydrocerussite は検出されず、Laurionite が生成していたが、その生成機構等については、今後の課題である。

4 まとめ

海水試料で、2002年7月に環境基準値 (0.01mg/l) を

超える鉛が検出された。試料採取は、委託業者が行っているため、汚染原因を究明するため、試料採取から分析に至る各作業工程について、以下の手順で検討した。

(1) 分析値の確認

ICP-MS (直接分析法) 及び溶媒抽出— ICP-MS または ICP-AES で分析を行った。その結果、鉛は試料中に存在していることが確認された。

また、海水試料中の鉛は、ろ過した場合、0.005mg/l 未満となったことから、懸濁性であると考えられた。

(2) 鉛汚染の継続性

2002年12月から毎月採水し、分析したが、鉛は検出された。

(3) 周辺調査

対象海域へ流入する河川の環境基準点で鉛の分析を行ったが、全て0.005mg/l 未満であった。また、鉛を大量に排出している事業場も存在しなかった。

(4) 固定試薬及び試料容器

固定試薬及び試料容器を本研究所で用意したが、依然として鉛は検出されたことから、固定試薬及び試料容器による汚染が原因ではないことが明らかとなった。

(5) 調査船

採水を行った2艘の漁船のうち、鉛の検出された検体は、全て一方の船で採水されたものであった。よって、漁船のみを交換し、採水したが、鉛が検出されたことのない漁船の方で検出され、それまで鉛を検出した試料を採取していた漁船の採取した試料からは検出されなかった。よって、調査船に由来する汚染ではないと推定された。

(6) 採水器

委託業者が使用していたハイロート採水器を蒸留水に浸漬したところ、その浸漬水から鉛が検出された。よって、ハイロート採水器が汚染源であると考えられた。特にハイロート採水器の台座部の浸漬水で高濃度の鉛が検出された。台座を解体し、中のおもりの鉛含有量を求めたところ、おもりは鉛でできていることがわかった。また、おもり表面には、白色物質が付着しており、鉛含有量は高かった。

海水、底質及びおもりの鉛安定同位体比 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を求めたところ、海水試料は、底質よりハイロート台座のおもりと近い値を示したことから、底質の巻き上げではなく、おもりが汚染源であると考えられた。

おもり表面に付着した白色粉体を X 線回折法で分析したところ、主成分は、Laurionite 及び Cerussite であった。

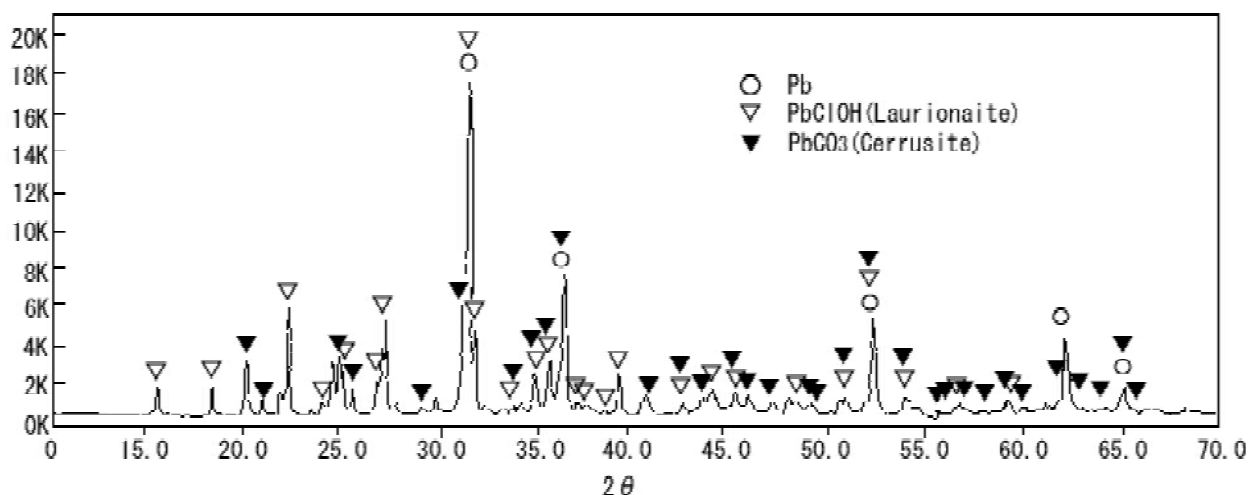


図5 X線回折パターン

以上のことから、ハイロート採水器を海中に入れた際、台座の隙間から海水が台座内部に入ったと考えられる。そこで、おもりの鉛表面に生成した Laurionite 及び Cerussite を主成分とする白色粉体が、ハイロート採水器から試料容器に海水を移し替えるときに、台座部に侵入した海水とともに試料容器に入ったことによって、鉛汚染を引き起こしたものと考えられた。

文献

- 1) 平河喜美男：工業排水試験方法 JIS K 0102, (pp. 200-213)；東京：(財)日本規格協会，1998.
- 2) 向井人史・吉永淳：環境科学，5(4)，789-798, 1995.
- 3) 社団法人日本化学会：化学便覧基礎編，II-170；東京：丸善，1993.
- 4) 山崎康廣ら：千葉県環境研究センター年報第一号，153-157，2001.

Case of lead contamination by water sampler

Yuko ISHIBASHI*, Hiroshi MATSUO*, Matayoshi NAKAMURA*, Atsuko SASAO* and Osamu UEDA**

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan
**Chikushi Health, Welfare, and Environment Office,
Shirakibaru 3-5-25, Onojo, Fukuoka 816-0943, Japan

Lead concentrations in sea water samples were over the environmental quality standard value (0.01mg/l). On examination, the source of contamination was the Heyroth water sampler used by the contractor. The weight in the base of Heyroth water sampler is composed of lead. The joint in base has a gap and sea water can enter easily. Therefore, Laurionite and Cerussite are produced on the surface of the weight by long term weathering. Hence the reason for lead contamination may be that sea water containing Laurionite and Cerussite from the base entered the bottle.

[Key words; Lead, Isotope ratio, Laurionite, Cerussite, Heyroth water sampler]