

ICP-MS を用いた自然由来および人為由来試料中の鉛同位体比の把握

城間一哲・座間味佳孝・友寄喜貴

Studies on Lead Isotope Ratios in Natural and Anthropogenic Samples using ICP-MS

Ittetsu SHIROMA, Yoshitaka ZAMAMI and Nobutaka TOMOYOSE

要旨：鉛同位体 (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) は、産地毎に存在比が異なる性質を利用して、環境中で検出された鉛が自然由来鉛か人為由来鉛かの判別に用いられている。今回、自然由来試料として沖縄県内で採取した環境水および漂着軽石を、人為由来試料として特定施設排水および鉛含有製品を用い、それぞれの鉛同位体比を測定した。その結果、鉛成長曲線の生成時代が新しい位置に自然由来試料、生成時代が古い位置に人為由来試料が位置する傾向が確認された。また、漂着軽石は鉛成長曲線の生成時代が新しい位置に、放射線に係る鉛含有製品のいくつかは鉛成長曲線を大きく下に外れて位置する傾向が確認された。

Key words : ICP-MS, 鉛同位体比, 自然由来, 人為由来

I はじめに

鉛同位体 (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) のうち、 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb はそれぞれ ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th から放射壊変により生成した安定な最終核種である。鉛同位体比は原始鉛に付加される ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の量や共存時間によって異なる値を示し、それぞれの鉱山の固有値となる¹⁾。この性質を利用して、地質年代や産地の同定に用いられてきた。

近年、環境分野ではこの同位体比を用いて、検出された鉛が自然由来鉛か人為由来鉛かを判別する事例が報告がされている。試料から検出された鉛の同位体比が自然由来の鉛同位体比と異なる値を示した事例²⁾や汚染源と疑われる試料の鉛同位体比と近い値を示した事例³⁾がある。ここでいう自然由来鉛は、日本産の鉛のことを指し人為的な活動の影響を受けていない場合、固有の値を示す。一方で、人為的な活動の影響を受けた人為由来鉛は、日本産と外国産の鉛が混合されるなどにより、日本産の鉛と異なる値を示すことがある。

沖縄県では、産業廃棄物処理施設周辺の河川水や地下水において高濃度の重金属が検出された事例や水質汚濁防止法に基づく特定施設からの汚染水が公共用水域へ流出された突発事例が発生している。このような事例に対して、当研究所では汚染源特定のための調査を実施しているところである。

鉛は、自然界にも存在するため、人為由来による汚染だけには限らない。高濃度検出されたとしても自然由来の可能性もあり、汚染源特定にはより多くの情報を揃え

判断する必要がある。このような事例に対し、鉛同位体比を測定することは有効だと考える。地下水や河川水等の環境水と汚染源の疑いのある施設からの排水や流出水の鉛同位体比を測定することで、自然由来か人為由来かを判別する情報となることが期待される。

当研究所では、既報⁴⁾において環境水等における自然由来試料の鉛同位体比を測定した結果を報告した。しかしながら、人為由来試料の鉛同位体比を測定した報告はまだない。試料に含まれる鉛の自然由来か人為由来かの判別には、自然由来鉛だけでなく人為由来鉛のデータを蓄積することも重要である。

今回、前述した当県の事例に対応するために、平常時の河川水や地下水等に含まれる自然由来鉛に加えて、特定施設排水や鉛含有製品等に含まれる人為由来鉛の同位体比を把握することを目的として分析を行ったので、その結果について報告する。

II 実験

1. 装置および試薬類

鉛同位体比測定には、Agilent Technologies 製 ICP-MS 7900 を用いた。前処理には、Merck 製 MILLI-Q ADVANTAGE A10 で精製された超純水、富士フイルム和光純薬製電子工業用硝酸を用いた。質量差別効果補正用の鉛同位体標準液には米国標準技術研究所 SRM981 および産業技術総合研究所 CRM3681-a を用いた。

2. 調査試料

各試料の概要を表 1、自然由来試料の採取地点を図 1

表 1. 各試料の概要. 河川水・地下水試料および特定施設排水試料については総鉛濃度 (μg/L) を併記した.

| 自然由来試料 | | | | | 人為由来試料 | | | | |
|--------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|--------------------------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| 番号 | 試料 | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | 濃度(μg/L) | 番号 | 試料 | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | 濃度(μg/L) |
| 河川水 | 1 安里川 | 2.106 ± 0.006 | 0.862 ± 0.002 | 0.71 | 1 旅館業施設 | 2.113 ± 0.009 | 0.873 ± 0.003 | 0.19 | |
| | 2 安謝川 | 2.137 ± 0.010 | 0.891 ± 0.003 | 2.2 | 2 旅館業施設 | 2.113 ± 0.012 | 0.870 ± 0.005 | 0.38 | |
| | 3 普天間川 | 2.127 ± 0.034 | 0.864 ± 0.017 | <0.01 | 3 旅館業施設 | 2.116 ± 0.021 | 0.870 ± 0.005 | 0.12 | |
| | 4 宜野湾市河川 | 2.100 ± 0.011 | 0.860 ± 0.002 | 0.35 | 4 旅館業施設 | 2.142 ± 0.019 | 0.886 ± 0.005 | 0.30 | |
| | 5 北谷町河川 | 2.102 ± 0.007 | 0.859 ± 0.003 | 0.63 | 5 病院・し尿処理施設 | 2.120 ± 0.025 | 0.879 ± 0.008 | 0.81 | |
| | 6 比謝川 | 2.104 ± 0.010 | 0.860 ± 0.003 | 0.49 | 6 病院・し尿処理施設 | 2.118 ± 0.011 | 0.872 ± 0.006 | 0.03 | |
| | 7 金武町河川 | 2.080 ± 0.007 | 0.850 ± 0.002 | 4.2 | 7 病院・し尿処理施設 | 2.129 ± 0.017 | 0.880 ± 0.005 | 0.13 | |
| | 8 辺野古川 | 2.050 ± 0.008 | 0.836 ± 0.002 | 0.44 | 8 病院・し尿処理施設 | 2.123 ± 0.015 | 0.877 ± 0.005 | 0.13 | |
| | 9 新川川 | 2.123 ± 0.014 | 0.863 ± 0.005 | 0.04 | 9 洗濯業洗浄施設 | 2.114 ± 0.011 | 0.872 ± 0.005 | 0.45 | |
| | 10 安波川 | 2.110 ± 0.012 | 0.859 ± 0.004 | 0.02 | 10 洗濯業洗浄施設 | 2.104 ± 0.013 | 0.867 ± 0.004 | 0.36 | |
| | 11 普久川 | 2.108 ± 0.014 | 0.856 ± 0.004 | 0.02 | 11 洗濯業洗浄施設 | 2.116 ± 0.011 | 0.874 ± 0.003 | 1.1 | |
| | 12 辺野喜川 | 2.126 ± 0.012 | 0.871 ± 0.006 | 0.04 | 12 生コン製造業施設 | 2.144 ± 0.008 | 0.893 ± 0.002 | 1.5 | |
| 地下水 | 1 那覇市湧水 | 2.108 ± 0.010 | 0.864 ± 0.004 | 0.11 | 13 生コン製造業施設 | 2.138 ± 0.014 | 0.890 ± 0.004 | 0.17 | |
| | 2 那覇市湧水 | 2.111 ± 0.016 | 0.869 ± 0.004 | 0.03 | 14 研究・試験・検査施設 | 2.117 ± 0.016 | 0.872 ± 0.004 | 0.05 | |
| | 3 浦添市地下水 | 2.096 ± 0.025 | 0.855 ± 0.008 | 0.18 | 15 豆腐類製造業湯煮施設 | 2.103 ± 0.011 | 0.866 ± 0.002 | 1.2 | |
| | 4 浦添市地下水 | 2.103 ± 0.030 | 0.867 ± 0.008 | 0.13 | 16 種類製造業湯煮施設 | 2.106 ± 0.021 | 0.867 ± 0.005 | 0.12 | |
| | 5 宜野湾市湧水 | 2.105 ± 0.044 | 0.860 ± 0.009 | 0.08 | 1 鉛含有医薬品 (中国産) | 2.106 ± 0.014 | 0.852 ± 0.003 | | |
| | 6 宜野湾市湧水 | 2.108 ± 0.028 | 0.866 ± 0.009 | 0.36 | 2 鉛含有医薬品 (インド産) | 2.143 ± 0.013 | 0.893 ± 0.004 | | |
| | 7 宜野湾市湧水 | 2.102 ± 0.042 | 0.859 ± 0.012 | 0.05 | 3 自動車用バッテリー | 2.103 ± 0.010 | 0.870 ± 0.003 | | |
| | 8 宜野湾市湧水 | 2.095 ± 0.032 | 0.854 ± 0.012 | 0.11 | 4 釣り錘 | 2.142 ± 0.009 | 0.893 ± 0.002 | | |
| | 9 北中城村湧水 | 2.115 ± 0.020 | 0.873 ± 0.007 | 0.21 | 5 X線撮影用マーク | 1.892 ± 0.008 | 0.874 ± 0.002 | | |
| | 10 北谷町地下水 | 2.093 ± 0.023 | 0.857 ± 0.006 | 0.36 | 6 X線撮影用マーク | 1.975 ± 0.008 | 0.920 ± 0.002 | | |
| | 11 北谷町湧水 | 2.100 ± 0.027 | 0.858 ± 0.007 | 0.10 | 7 X線撮影用マーク | 2.111 ± 0.011 | 0.873 ± 0.002 | | |
| | 12 今帰仁村湧水 | 2.059 ± 0.040 | 0.839 ± 0.014 | <0.01 | 8 X線分割撮影鉛遮蔽板 | 1.856 ± 0.010 | 0.848 ± 0.002 | | |
| | 13 今帰仁村湧水 | 2.086 ± 0.024 | 0.860 ± 0.009 | <0.01 | 9 X線分割撮影鉛遮蔽板 | 2.089 ± 0.008 | 0.854 ± 0.002 | | |
| | 14 大宜味村湧水 | 2.116 ± 0.022 | 0.863 ± 0.005 | 0.04 | 10 プロテクター防護服 | 2.080 ± 0.008 | 0.847 ± 0.001 | | |
| | 15 東村湧水 | 2.118 ± 0.022 | 0.862 ± 0.011 | 0.02 | 11 Kr ⁹⁰ シールド | 1.873 ± 0.007 | 0.869 ± 0.002 | | |
| | 16 国頭村湧水 | 2.128 ± 0.021 | 0.877 ± 0.005 | <0.01 | 12 弾丸 (使用済みの弾頭) | 2.110 ± 0.007 | 0.872 ± 0.002 | | |
| | 17 国頭村湧水 | 2.127 ± 0.018 | 0.876 ± 0.005 | 0.01 | 13 弾丸 (使用済みの弾頭) | 2.106 ± 0.006 | 0.875 ± 0.003 | | |
| | 18 宮古島市地下水 | 2.112 ± 0.026 | 0.864 ± 0.008 | 0.17 | 14 弾丸 (使用済みの弾頭) | 2.103 ± 0.009 | 0.874 ± 0.003 | | |
| | 19 宮古島市地下水 | 2.100 ± 0.013 | 0.855 ± 0.004 | 0.21 | 15 弾丸 (使用済みの弾頭) | 2.099 ± 0.030 | 0.869 ± 0.012 | | |
| その他 | 1 漂着軽石 | 2.052 ± 0.039 | 0.827 ± 0.014 | | | | | | |
| △ | 2 国内鉱床鉛 (文献値) | 2.093 ± 0.014 | 0.844 ± 0.008 | | | | | | |
| △ | 3 国内非汚染土壌 (文献値) | 2.095 ± 0.013 | 0.844 ± 0.006 | | | | | | |

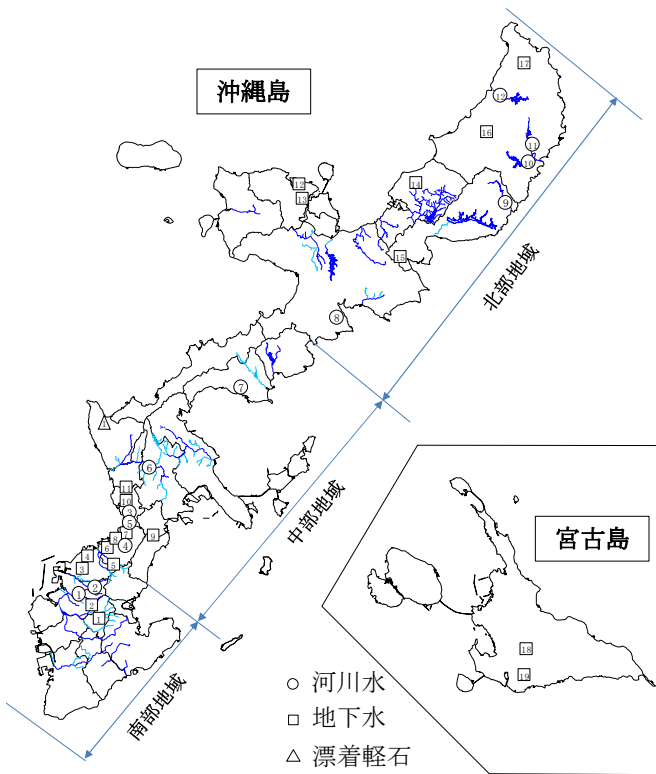


図 1. 自然由来試料の地点図.

に示した.

自然由来試料として河川水 12 検体, 地下水 19 検体および漂着軽石 1 検体を用いた. 漂着軽石は 2021 年 8 月に小笠原諸島・福徳岡ノ場の海底火山噴火に伴い噴出され,

沖縄県読谷村に漂着した軽石を用いた. 加えて, 国内鉱床鉛⁵⁾および国内非汚染土壌²⁾の文献値を表 1 および図 2 に示した.

人為由来試料として特定施設排水 16 検体に加えて鉛含有医薬品 2 検体, 自動車用バッテリー 1 検体, 釣り錘 1 検体, 放射線に係る鉛含有製品 7 検体および県内で採取された弾丸 4 検体の計 15 検体の鉛含有製品を用いた. 鉛含有医薬品については, 鉛が高濃度検出された製品で, ■1 は中国産, ■2 はインド産であった. 自動車用バッテリーについては, 産地不明の外国製のものを用いた. 釣り錘は, 産地不明のものを用いた. 放射線に係る鉛含有製品については, 病院の廃棄予定品を数 g 程度採取したものをを用いた. 弾丸については, 県内の環境中で発見された使用済みの弾頭を用いた.

3. 測定方法

水質試料は硝酸で加熱分解し, 鉛濃度に応じて希釈あるいは濃縮操作し測定試料とした. 軽石および鉛含有製品等の固体試料は硝酸で加熱分解し, 鉛濃度に応じて希釈し測定した.

4. 測定条件等

既報⁹⁾での条件をもとに, 鉛同位体標準液を用いて認証値に近づくよう各パラメータを調整し設定した. 質量

差別効果補正のために未知試料の測定前後に鉛同位体標準液を測定し補正した。

III 結果および考察

1. 全体の傾向

(1) 鉛同位体比の平均値や鉛成長曲線を用いた比較

鉛成長曲線⁷⁾に鉛鉱石の主な産出国^{8,9)}および測定した各試料の鉛同位体比を反映させた結果を図2に示す。図2の白抜きのプロットは自然由来試料、黒抜きのプロットは人為由来試料を示す。鉛成長曲線は地球形成時からの理論的な鉛同位体比の時間変化を示しており、横軸($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)は時間、縦軸($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)はTh/U比に関連した指標となっている¹⁰⁾。図2(A)より、日本産の鉛は生成時代が比較的新しく鉛成長曲線の左下側に位置し、外国産の鉛の多くはそれよりも生成時代が古く右上側に位置する傾向が確認される。人為由来鉛は日本産と外国産の鉛が混合されるため、日本産の鉛単一よりも鉛成長曲線の右上側に位置する傾向が想定される。

今回の結果からもそのような傾向が確認された。図2(C)より、自然由来試料の多くは $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は0.850–0.875、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は2.080–2.125と鉛成長曲線の左下側に位置し、人為由来試料の多くは $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は0.866–0.893、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は2.100–2.140と右上側に位置する傾向が確認された。また、自然由来試料と人為由来試料の鉛同位体比の平均値を比較した結果、漂着軽石(△1)を除いた自然由来試料31検体では、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は0.861、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は2.105であった。一方で、鉛成長曲線から大きく外れた試料4検体(■5, ■6, ■8, ■11)を除いた人為由来試料27検体では、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は0.873、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は2.115と自然由来試料より高い値を示した。

鉛同位体比の平均値では、自然由来試料は人為由来試料より低い値を示したが、国内鉱床鉛・非汚染土壌(△2, △3)よりは高い値を示していた。琉球列島は大部分が海面下にあるため、地学的特徴とその成り立ちについては未だ不明な点が多い¹¹⁾。そのため、県内の人為的汚染の影響のないバックグラウンド値が国内鉱床鉛・非汚染土壌の値と一致するか不明である。また、今回測定した地下水・河川水試料の鉛同位体比に対する人為的汚染の影響の有無や程度も不明である。これを明確にするには沖縄島内にある非汚染のボーリングコアを測定し、その値と比較検討する必要があると考えられる。

(2) クラスタ分析

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の測定値を用いてクラスタ分析を行い、得られた樹形図(デンドログラム)を

図3に示す。クラスタC2では図2(B)に示すとおり、鉛成長曲線から大きく下に外れた試料であった。クラスタC1は、クラスタC3とクラスタC4に分けられた。クラスタC3の鉛同位体比の平均値は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ では0.857、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ では2.096であり、C4は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ では0.875、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ では2.123であった。C3は自然由来試料が70%(24/34検体)を占めており、C4は人為由来試料が62%(17/27検体)を占めていた。なお、今回測定した特定施設排水水試料のうち、旅館業施設、病院・し尿処理施設および生コン製造業施設は全てクラスタC4に分けられた。

2. 自然由来試料

(1) 沖縄島を地域別で比較した鉛同位体比

人為由来汚染の影響や地質の違いを確認するため、沖縄島の河川水・地下水試料29検体のうち、沖縄島北部地域11検体と沖縄島中・南部地域18検体に分け鉛同位体比の平均値を比較した。

自然由来試料として河川水・地下水試料を用いているが、人為由来汚染による影響を少なからず受けていることが想定される。その要因として特定施設排水、生活雑排水および大気汚染物質が溶け込んだ降水等が挙げられる。一般的に、人口密集地である中・南部地域は北部地域と比較して人為的汚染による影響が大きいと考えられる。したがって、中・南部地域の環境水の鉛同位体比は北部地域と比較して高く、鉛成長曲線の右側に位置するであろうと推定される。

一方で、沖縄島の地質は、北部地域と中・南部地域の2つに大別され、北部地域の地質は形成年代が古い地層であるのに対し、中・南部地域は新しい地層である¹¹⁾。そのため、人為由来汚染の影響がなければ、中・南部地域の河川水・地下水試料の鉛同位体比は北部地域と比較して低く、鉛成長曲線の左側に位置するであろうと推定される。

確認の結果、中・南部地域の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は0.863、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は2.105に対して、北部地域の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は0.860、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は2.105とほぼ同値であった。この結果から、中・南部地域の鉛同位体比は、人為由来汚染の影響により北部地域と同程度まで高くなった可能性が考えられた。ただし、中・南部地域の大半を占める島尻層群は、中国大陸からの多量の砂や泥が海底に堆積してきた地層である¹¹⁾。その中国の鉛鉱石は国内鉱床鉛・非汚染土壌より地質年代が古く鉛同位体比は高い値を示す⁹⁾。そのため、中・南部地域は人為由来汚染がなかったとしても、鉛同位体比は高くなる可能性も考えられた。

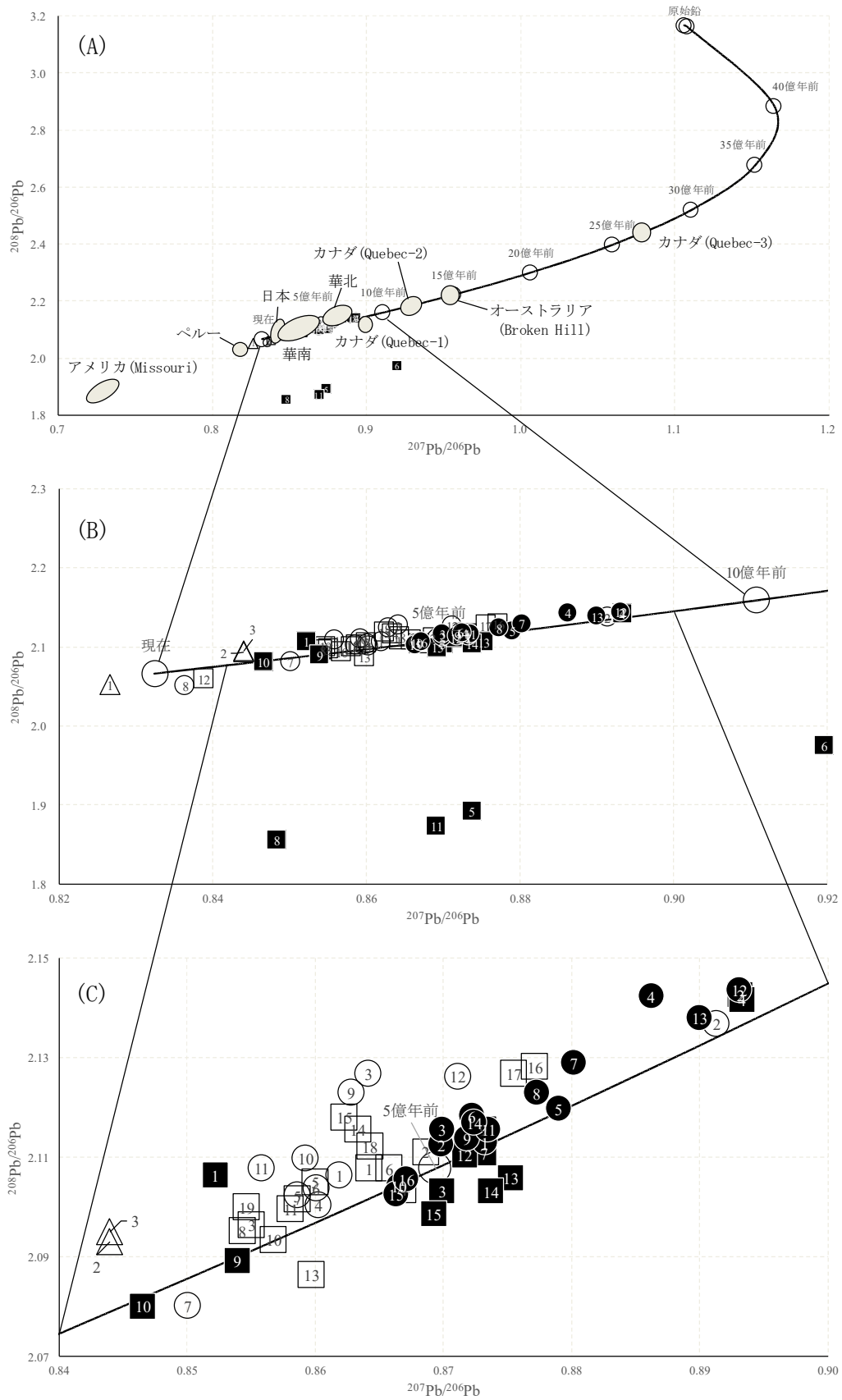


図 2(A). 鉛成長曲線⁷⁾に鉛鉱石の主な産出国^{8,9)}および測定した各試料の鉛同位体比を反映させた結果。
 図 2(B). 図 2(A)を縦軸 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=1.80\sim 2.30$ および横軸 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.82\sim 0.92$ に拡大した結果。
 図 2(C). 図 2(B)を縦軸 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.07\sim 2.15$ および横軸 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.84\sim 0.90$ に拡大した結果。

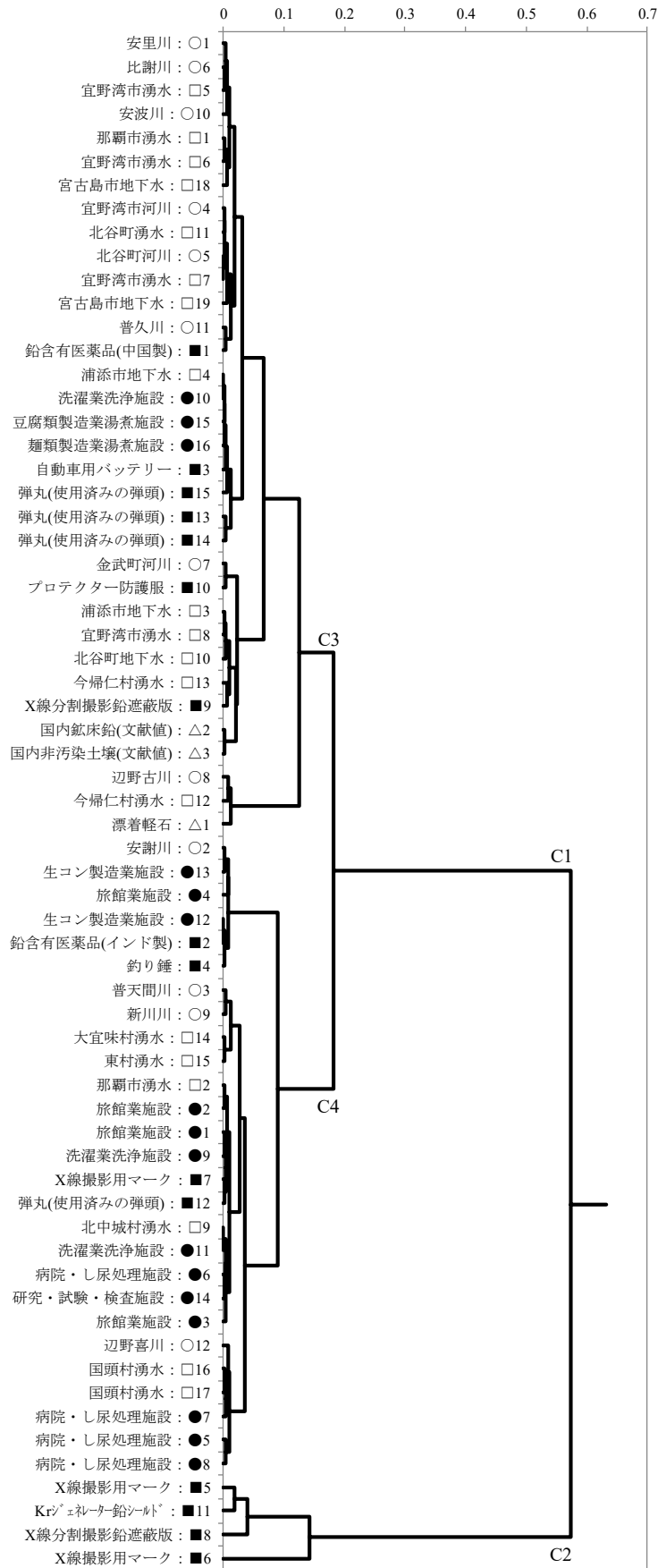


図3. クラスタ分析によるデンドログラム.

(2) 河川水・地下水試料毎の鉛同位体比

河川水・地下水試料のうち、鉛成長曲線の最も左下側に位置したのは、河川水では辺野古川 (○8)、地下水では今帰仁村湧水 (□12) であった (図2 (B)). いずれも沖縄島北部地域に位置しており、鉛成長曲線では国内鉱床鉛・非汚染土壌 (△2, △3) より左下側に位置していた。北部地域の地層は、形成年代の古い地層帯が西側 (日本海側) にあり、新しい地層帯が東側 (太平洋側) にある¹¹⁾。それぞれの地点を新城¹¹⁾が示した沖縄島北部の地質帯の帯状配列で確認すると、○8 は太平洋側に近い嘉陽帯 (嘉陽層)、□12 は琉球石灰岩に位置していた。そのため、○8 は他の地層と比べ形成年代が新しく、鉛同位体比が低い値を示したと考えられた。また、同じ嘉陽帯 (嘉陽層) に位置する金武町河川 (○7) も同様に鉛同位体比は低く、河川水試料の中で○8 に次ぐ低さであった。□12 は、沖縄島北部西側 (日本海側) に位置したにもかかわらず、鉛同位体比は低い値を示した。当該地点が属する琉球石灰岩の主要部分は、約 100-50 万年前のものである¹¹⁾。そのため、□12 は他の地層と比べ形成年代が新しく、鉛同位体比が低い値を示したと考えられた。

鉛成長曲線の最も右上側に位置したのは、河川水では安謝川 (○2)、地下水では国頭村湧水 (□16) であった (図2 (C)). これらの試料は、人為由来試料とほぼ同じ位置に分布していることが確認された。南部地域の○2 では、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.891、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.137 および総鉛濃度は 2.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ であった。同じ那覇市内を流れる安里川 (○1) が、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.862、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.106 および総鉛濃度は 0.71 $\mu\text{g}/\text{L}$ であったことから、○2 は鉛同位体比および総鉛濃度が○1 に比べ、高い値を示していたことが確認された。このことから、○2 には、人為由来汚染の負荷があると考えられた。一方で、北部地域の□16 では、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.877、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.128 と高い値を示したが、総鉛濃度は < 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ と他の試料と比較して低濃度であった。また、同じ国頭村内にある国頭村湧水 (□17) も□16 と同様な傾向を示した。いずれの地点の近辺にも、人為由来汚染の負荷源となる施設等は確認されなかった。また、いずれの地点も名護層と呼ばれる地層に属していた。同じ名護層には、河川水では新川川 (○9)、安波川 (○10)、普久川 (○11)、辺野喜川 (○12)、地下水では大宜味村湧水 (□14)、東村湧水 (□15) が属していた。その中で、同じ国頭村内にある○12 のみが□16、□17 と同様に鉛同位体比が高く、総鉛濃度が低い傾向を示した。同じ名護層内においても鉛同位体比が異なり、地質による傾向は確認されなかった。○12、

□16、□17 において鉛同位体比が高い要因は、降水の影響ではないかと考えた。電気伝導度 (EC) は、○12 では 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、□16 では 96 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、□17 では 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と共通して低い値であった。そのため、これらの地点は、非石灰岩の地層である名護層の中でも特に地質から溶け込むイオンや重金属等の寄与が少ない状態であることが示唆された。また、これらの地点のイオンバランスは、ヘキサダイアグラムでは「 $\text{Na}^+ - \text{Cl}$ 型」、キーダイアグラムでは「非炭酸ナトリウム型」を示した¹²⁾。このことから、空气中に飛散した海塩粒子やそれが溶け込んだ降水の影響を受けていると考えられた。加えて、当該地点の試料採取は夏期に実施した。過去に調査した沖縄島における夏期 (6-8 月) の降水中の鉛同位体比は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.878、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.128⁴⁾であり、今回の○12、□16、□17 とほぼ同値であった。以上より、このような EC の値が低い地点の鉛同位体比は、人為由来汚染等だけではなく、降水の影響により高くなる可能性があることに留意する必要がある。

(3) 漂着軽石の鉛同位体比

漂着軽石 (△1) は図2 (B) に示すように、鉛成長曲線の現在および国内鉱床鉛・非汚染土壌 (△2, △3) より左下側に位置し地質年代が新しいことが示唆された。軽石は、風化により細かく砕け微細になっていくことが確認されている。そのため、漂着軽石の影響を受けた場所の底質や利活用のため漂着軽石と混ぜ合わせた土壌等の鉛同位体比は、微細となった軽石の影響により本来より低い値を示す可能性がある。

3. 人為由来試料

(1) 特定施設排水試料毎の鉛同位体比

人為由来試料のうち、特定施設排水試料の鉛同位体比を試料毎に確認した。生コン製造業施設 2 検体 (●12, ●13) では、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.890-0.893、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.138-2.144 と特定施設排水試料の中で最も高い値を示した。旅館業施設 (●1, ●2, ●3, ●4) については、●1, ●2, ●3 が $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.870-0.873、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.113-2.116 に対して、●4 が $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.886、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.142 と高い値を示した。今回、測定した旅館業施設については全てリゾートホテルであり、施設毎の用途に違いはみられなかった。病院・し尿処理施設 (●5, ●6, ●7, ●8) の鉛同位体比の平均値は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.877、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.122 と生コン製造業施設に次いで高かった。

特定施設排水試料のうち、鉛同位体比が比較的低いため、図2 (C) のグラフ上で自然由来試料とほぼ同じ位

置に分布している試料 (●10, ●15, ●16) が確認された。このような試料については、鉛同位体比を用いた汚染源特定には留意する必要がある。流出事例が発生した際、平常時の環境水、汚染水およびその流出が疑われる特定施設排水のうち、汚染水と特定施設排水の鉛同位体比が高く、環境水が低い結果であれば、施設からの汚染の影響が示唆される。しかしながら、汚染水およびその流出が疑われる特定施設排水の鉛同位体比が低く、環境水と近い値を示した場合、人為由来汚染の有無の判断が難しい。その際は、鉛同位体比だけでなく総鉛濃度や濃縮係数 (EF) 等を比較して別角度からのアプローチも必要になってくる。

(2) 鉛含有製品試料毎の鉛同位体比

図2 (B) より鉛含有製品のうち、放射線に係る試料7検体については、4検体 (■5, ■6, ■8, ■11) が鉛成長曲線から大きく下に外れて位置した。図2 (A) に示すように、鉛鉱石の主な産出国の鉛同位体比はほぼ鉛成長曲線上にあるため、日本産と外国産の鉛がどの割合で混ぜてもほぼ鉛成長曲線上に位置するはずである。しかしながら、これらの試料は鉛成長曲線から大きく下に外れて位置した。この要因について現時点では不明であるが、これらの試料はX線またはγ線に照射される環境で使用されており、自然環境とは異なる条件であった。その影響が現れた可能性が示唆された。

鉛含有医薬品については、用いられた鉛の産地をあらかじめ把握していたため、その産地由来の知見を得ることを目的とした。中国産である鉛含有医薬品 (■1) は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.852, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.106 であった。この値は、平尾⁹⁾が報告した華南産鉛の範囲内に位置していた。インド産である鉛含有医薬品 (■2) は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.893, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.143 であった。この値は、Srinivasan¹³⁾が報告したインド鉱山の鉛同位体比の一部と近い値を示していた。

自動車用バッテリー (■3) については、その中に高濃度の鉛が含まれており、不適切な処理により環境中に悪い影響を与える可能性がある。測定の結果、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.870, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.103 であった。図2 (C) に示すように、グラフ上で自然由来試料とほぼ同じ位置に分布しているため汚染事例があった際、鉛同位体比だけでは人為由来汚染の有無の判断が難しいと考えられた。

釣り錘 (■4) については、それが失われる度に環境汚染を引き起こし¹⁴⁾、また鳥類がそれを誤飲して鉛中毒になり死亡する事例¹⁵⁾も確認されており問題となっている。測定の結果、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.893, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.142

であった。この値は、インド産の鉛含有医薬品 (■2) および生コン製造業施設2検体 (●12, ●13) とほぼ同値で高い結果であった。しかしながら、当該試料の産地は不明である。引き続き複数の試料を測定し傾向を掴んでいきたい。

弾丸 (■12, ■13, ■14, ■15) については、射撃場での土壌汚染事例³⁾や釣り錘と同様に鳥類がそれを誤飲して鉛中毒になり死亡する事例¹⁶⁾も確認されており問題となっている。測定の結果、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.869–0.875, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.099–2.110 であった。この値を、幕末・維新に用いられた弾丸試料の鉛同位体比¹⁷⁾と比較したところ、一致する製造元は確認されなかった。次いで、アメリカで製造された弾丸試料の鉛同位体比^{18,19)}と比較したところ、一致する製造元は確認されなかったが幕末・維新に用いられた弾丸試料よりも近い値を示していた。

IV まとめ

ICP-MS を用いて自然由来試料および人為由来試料の鉛同位体比を測定した結果、鉛成長曲線の生成時代が新しい位置に自然由来試料、生成時代が古い位置に人為由来試料が位置する傾向が確認された。また、漂着軽石は鉛成長曲線の生成時代が新しい位置に、放射線に係る鉛含有製品のいくつかは鉛成長曲線を大きく下に外れて位置する傾向が確認された。

V 参考文献

- 1) 日鉄テクノロジー (2016) 鉛同位体比分析による文化財の産地推定法のご紹介。 <<https://www.nstec.nipponsteel.com/download/communication/files/tsu-1601.pdf>>。2023年9月アクセス。
- 2) 丸茂克美・江橋俊臣・氏家亨 (2003) 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。
- 3) 永淵修・中澤暦・篠塚賢一 (2019) 鉛同位体比を用いた射撃場直下ため池の鉛汚染原因調査。水環境学会誌, 42 (1) : 33–42。
- 4) 座間味佳孝・友寄喜貴 (2021) 沖縄島における地下水・石灰岩中の鉛同位体比。全国環境研究会誌, 46 (1) : 28–32。
- 5) 佐々木昭・佐藤和郎・G.L.カミング (1982) 日本列島の鉱床鉛同位体比。鉱山地質, 32 (6) : 457–474。

- 6) 座間味佳孝 (2018) 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 : 39-46.
- 7) Cumming, G.L., Richards, J.R. (1975) Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth. *Earth and Planetary Science*, 28 : 155-171.
- 8) Hirao, Y, Mabuchi, H, Fukuda, E, Tanaka, H, Imamura, T, Todoroki, H, Kimura, K, Matsumoto, E (1986) Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochemical Journal*, 20 : 1-15.
- 9) 平尾良光 (2008) 鉛同位体比法の応用-歴史資料の産地推定-. *RADIOISOTOPES*, 57 (11) : 709-721.
- 10) 島田允堯 (2013) 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質 : 鉛. *応用地質技術年報*, 32 : 1-27
- 11) 新城竜一 (2014) 琉球弧の地質と岩石 : 沖縄島を例として. *土木学会論文集 A2(応用力学)*, 70 (2) : I_3-I_11.
- 12) 城間一哲 (2023) 沖縄県における環境水および特定施設排水の水質組成の把握. 沖縄県衛生環境研究所報, 52 : 80-87.
- 13) Srinivasan, S. (1999) Lead Isotope and Trace Element Analysis in the Study of Over a Hundred South Indian Metal Icons. *Archaeometry*, 41 (1) : 91-116.
- 14) 三輪宏 (2012) 鉛製オモリの現状と今後の課題. *水圏環境教育研究誌*, 5 (1) : 35-44.
- 15) Ochiai K, Kimura T, Uematsu K, Umemura T, Itakura C. (1999) Lead Poisoning in Wild Waterfowl in Japan. *J Wildl Diseases*, 35 (4) : 766-769.
- 16) 神和夫・大山徹・加藤芳伸・千葉善昭・都築俊文 (1989) 北海道宮島沼におけるオオハクチョウおよびマガンの鉛中毒発症例. *北海道立衛生研究所報*, 39 : 107-109.
- 17) Masataka Aizawa, Chitoshi Mizota, Takahiro Hosono, Ryuichi Shinjo, Yuki Furukawa, Yoshihiro Nobori (2022) Lead isotopic characteristics of gun bullets prevailed during the 19th century in Japan: Constraints on the provenance of lead source from the United Kingdom and Japan. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 103268 : 1-12
- 18) 田村修一・保倉明子・大石昌弘・中井泉 (2006) 誘導結合プラズマ質量分析装置を用いる弾丸試料の鉛同位体比分析. *分析化学*, 55 (11) : 827-834.
- 19) 島村佳典・中井泉 (2013) 単一検出器型高分解能 ICP-MS を用いる鉛同位体比分析の銃弾識別への応用. *分析化学*, 62 (9) : 65-74.