

自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：鉛

島田 允堯*

The Essence of Problems on Groundwater and Soil Pollutions Caused by Naturally Occurring Heavy Metals and Harmful Elements : Lead

Nobutaka SHIMADA*

Abstract

Lead has been used by mankind for more than 5000 years. It is vital for any industrial economy, and is now used mainly for batteries, chemicals, cable sheathing, alloys and so on in large quantities. However, lead is one of poisoning elements, so that the environmental criteria and water quality limit have been established less than 0.01 mg/L in Japan. This review includes abundance and stability of lead and lead compounds in the ambient environment, and intends especially to provide the fundamental data for making clear the source of lead in groundwater and soil pollution problems.

The level of lead in the earth crust of the Japanese islands is 16.9 mg/kg. Lead contents are relatively high in shale and granitic rocks as 15-20 mg/kg, and rather low in sandstone, limestone, and volcanic rocks as 0.5-9 mg/kg. Its average is 17.2 mg/kg in uncontaminated soils. The median concentration is 20.7 mg/kg in stream sediments, and 18.6 mg/kg in submarine sediments. It is characteristic that these values appear to be the same, but each statistical dispersion is large.

In the hydrosphere, the lead concentration is 4.3 $\mu\text{g/L}$ in rainfall, and 4.1 $\mu\text{g/L}$ in snowfall. In the river water, the average lead concentration in colloidal state is 0.1 $\mu\text{g/L}$, while that in dissolved state is as extremely low as 0.0001 $\mu\text{g/L}$. This fact is well-matched with the general monitoring results of river- and ground-water quality, conducted annually by national and local governments. On the contrary, lead and its compounds are the most prevalent in heavy metals or designated hazardous substances (Class 2) among the number of cases of soil contamination exceeded Soil Concentration Standard and/or Soil Leachate Standard. Major lead contaminations come from anthropogenic sources such as chemical and metal factories and also waste facilities.

Concerning lead and its compounds, the value obtained by the current method of Soil Leachate Investigation inevitably includes not only dissolution form but also colloidal form adsorbed on very fine particles of clay minerals and hydroxides. If lead is leached out from soil, the colloidal lead never drift down with an extremely slow-flowing groundwater. Therefore, it is required to evaluate precisely the lead concentration obtained by Soil Leachate Investigation on the basis of geochemical knowledge.

Keywords: lead, colloid, battery, lead shot, shooting range, Pb isotope, phytoremediation

(要 旨)

鉛は5千年以上も前から使われてきた金属で、現在では人類にとって有用不可欠なものとして、主にバッテリー、化学薬品、電線被覆材、合金等に大量に使われている。しかしながら、鉛は毒性を持つ元素の一つであるため、わが国では環境基準や水質基準が0.01 mg/L以下と定められている。ここでは、身近な環境における鉛の

* 応用地質(株)九州支社

* OYO Corporation

存在度や化学種の安定度について記述し、特に地下水・土壌汚染問題の背景と原因究明のための汚染調査法の基礎的な資料についてレビューを行った。

日本列島の地殻中に鉛（全含有量）は平均して16.9 mg/kg含まれている。岩石別にみると、頁岩や花こう岩で15~20 mg/kgとやや高く、砂岩や石灰岩、火山岩類で0.5~9 mg/kgと低い。土壌（非汚染）では平均17.2 mg/kg、河川堆積物では20.7 mg/kg（中央値）、日本周辺の海底堆積物では18.6 mg/kg（中央値）を示し、いずれも比較的近似した値となっているが、場所によってかなり変動するため全含有量の分散が大きいという特徴がある。

水圏における鉛濃度は、降水で4.3 $\mu\text{g/L}$ 、降雪で4.1 $\mu\text{g/L}$ 、また河川水では懸濁態が0.1 $\mu\text{g/L}$ なのに対して溶存態はその1000分の1と極端に低い。これらの値は、全国の河川、湖沼、海域において実施されている水質分析、また地下水概況調査における水質分析で鉛の環境基準（0.01 mg/L）を超過する事例が極めて少ないことと整合的である。

土壌汚染事例では、鉛及びその化合物が土壌溶出量基準（0.01 mg/L）及び土壌含有量基準（150 mg/kg）を超過する事例が重金属類中で最も多い。この原因は、大部分が工場・事業所及び廃棄物からの人為汚染である。

現行の土壌溶出量試験で得られる鉛の溶出量は、溶存態だけでなく、粘土鉱物や水酸化鉄等の微粒子に吸着した懸濁態（コロイド）をも必然的に含んでいる。しかし、それが仮に地下水へ溶出して、吸着態鉛は直ちに沈降するので地下水を移動することはありえない。そのため、地下水・土壌汚染問題では鉛化学種とその溶出機構、移動特性についての基礎的な理解は重要であり、特に土壌汚染調査で得られる鉛の溶出量試験結果については地球化学的知見に基づいた的確な判断が求められる。

キーワード：鉛、コロイド、バッテリー、鉛弾、射撃場、鉛同位体、ファイトレメディエーション

目 次

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1. まえがき | イ法 |
| 2. 鉛の性質と利用、毒性 | 6.2.2 大阪城外濠堆積物における全鉛含有量の鉛直変化 |
| 2.1 鉛の物性 | 6.3 鉛同位体組成から見た鉛の起源 |
| 2.2 鉛の同位体組成と分析法 | 6.3.1 天然トレーサーとしての鉛同位体 |
| 2.3 主な鉛鉱物とわが国の鉛生産量 | 6.3.2 鉛同位体比による鉛の起源の解明 |
| 2.4 鉛の用途と公害 | 6.3.3 鉛同位体比から見た堆積物中の鉛汚染歴史トレンド |
| 2.5 鉛及び鉛化合物の溶解度 | 6.3.4 鉛同位体—人為汚染と自然由来の識別 |
| 2.6 鉛の毒性 | 6.4 鉛弾による環境汚染問題 |
| 2.7 鉛の各種環境基準 | 6.4.1 鉛散弾による動物の鉛中毒 |
| 3. 水圏における鉛 | 6.4.2 射撃場の鉛汚染—福岡県の事例 |
| 3.1 降水・降雪中の鉛濃度 | 6.4.3 射撃場の鉛汚染調査・対策ガイドライン |
| 3.2 河川水及び湖沼水中の鉛濃度 | 6.4.4 鉛弾の化学組成と溶出量 |
| 3.3 海水中の鉛濃度 | 6.4.5 射撃場の鉛汚染—海外の事例 |
| 3.4 地下水中の鉛濃度 | 7. 自然由来鉛による地下水汚染事例 |
| 3.5 Eh-pH 図における鉛化学種の安定関係 | 7.1 自然由来鉛による地下水汚染の特徴 |
| 4. 地圏における鉛 | 7.2 土壌中の鉛全含有量の自然的レベル |
| 4.1 地殻における鉛の存在度 | 8. トンネル掘削ズリにおける鉛溶出 |
| 4.2 岩石及び堆積物中の鉛の存在度 | 8.1 鉱化変質帯中のトンネル施工例 |
| 4.3 石炭中の鉛全含有量 | 8.1.1 オレフレトンネル |
| 4.4 河川堆積物の鉛全含有量（地球化学図） | 8.1.2 三豊・青葉トンネル |
| 4.5 海底堆積物の鉛全含有量（海と陸の地球化学図） | 8.1.3 八甲田トンネル |
| 5. 土壌中の鉛 | 8.2 トンネル掘削ズリからの鉛溶出問題 |
| 5.1 土壌の鉛全含有量とバックグランドレベル | 9. 鉛による人為汚染土壌とその対策 |
| 5.2 土壌中の鉛の存在状態と移動性 | 9.1 人為的原因による土壌・地下水汚染事例 |
| 6. 鉛による環境汚染 | 9.2 鉛汚染土壌についての対策工法 |
| 6.1 土壌における残留農薬鉛 | 9.3 植物を用いた鉛汚染土壌の浄化 |
| 6.2 海底堆積物に保持された鉛汚染 | 9.4 植物性資材による鉛の捕集除去 |
| 6.2.1 舞鶴湾海底堆積物の事例—バイオアッセ | |

9.5 最終処分場における鉛の挙動
 10. 鉛の基準超過における対応と課題
 10.1 指定基準の設定根拠
 10.2 指定基準の意味と対応
 10.3 土壌溶出量試験における課題
 10.4 井戸材（塩化ビニル管）からの鉛溶出
 11. まとめ
 謝辞
 参考文献

1. まえがき

環境省による平成 21 年度土壌汚染調査・対策事例を見ると、土壌環境基準を超過した件数は鉛及びその化合物が 184 件で、重金属類（第二種特定有害物質）中で最も多い。2 番目はヒ素（158 件）、以下フッ素（157 件）、六価クロム（69 件）、水銀（36 件）、ホウ素（35 件）、シアン（34 件）、セレン（18 件）、カドミウム（9 件）となっている¹⁾。平成 21 年度までの 19 年間の超過件数累計（図 -1）を見ても、鉛及びその化合物が他の項目にくらべて圧倒的に多い。これらは、法に基づく事例に加え、条例・要綱に基づくもの、自主的に行われたもの等都道府県・政令市が把握したもの全てを含んでいる。鉛汚染の原因者はその 70% 以上が工場・事業所と特定されていて、業種としては多い順に金属等の製造業、小売業、印刷及びその関連業となっている¹⁾。

鉛は、微量ながら自然界に広範囲に存在する元素のひとつである。表層土壌中にも広く分布するが、自然由来のバックグラウンドレベルは不均質で一様ではない。したがって、土壌汚染対策法（以下、土対法）による基準値だけで判断すると、鉛汚染源が見つかってその原因を特定することは容易ではない。それが全面的に人為汚染によるものか、それともバックグラウンドレベルが異常に高いためなのか、あるいはバック

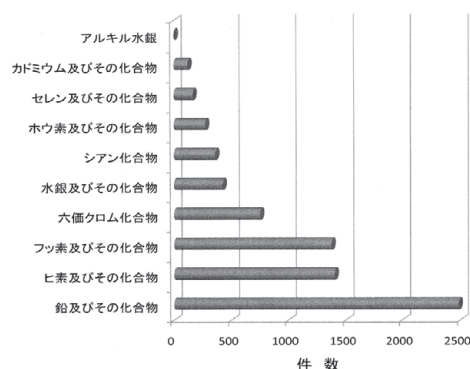


図-1 土壌汚染調査による土壌環境基準超過件数：平成 3～21 年度累計（環境省水・大気環境局¹⁾）

Fig. 1 The number of soil contamination cases over the environmental criteria for the period 1991-2009 fiscal year.

グラウンドレベルが比較的高い土壌に人為汚染が付加されたものか、即座に判断できない場合が多いからである。しかし、汚染原因が明らかになれば、汚染範囲の特定や土壌汚染対策に大きく貢献するので、特に自然由来の鉛汚染（汚濁）についての分布や化学的な挙動に関する理解は土壌・地質汚染問題にとって重要である。

この総説では、鉛の自然界における存在度や挙動に関する従来の研究を概観するとともに、土壌・地下水汚染事例を通して、鉛による人為的汚染源を究明するための方法論の収集に努めた。この資料が、地下水・土壌汚染の原因を解明するうえでの基礎資料としていくらかでも役立つならば幸いである。

なお、この総説と同様な趣旨でヒ素²⁾、フッ素³⁾、水銀⁴⁾についてはすでに述べた。

2. 鉛の性質と利用、毒性

2.1 鉛の物性

鉛（Pb）は重金属の一種で、原子番号 82、原子量 207.2 である。融点 327.5℃、沸点 1,740℃、比重は 11.34 を示す。鉄に比べて 1.4 倍の重さがある。モース硬度は 1.5 で柔らかい。鉛の新しい切り口は蒼白色で金属光沢があるが、空気中では直ちに錆びて鈍色（青灰色）となる。この錆びは内部には及ばない⁵⁾。

2.2 鉛の同位体組成と分析法

鉛には ²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb の 4 種類の安定同位体がある。²⁰⁶Pb は元は質量数 238 のウラン（²³⁸U）であり、このウランが半減期 45 億年で壊変して生成したものである。同様に ²⁰⁷Pb は ²³⁵U が半減期 7 億年で、また ²⁰⁸Pb は ²³²Th が半減期 141 億年で壊変して生成したものである。ウラン（U）やトリウム（Th）は岩石や土壌中に微量元素として存在するので、数億年という長い地質時間を経ると ²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb の量はそれぞれの壊変速度にしたがって増加している。一方、残る 1 つの ²⁰⁴Pb は最初からの鉛であり、付加する物がないので一定の量を持ち続けている。したがって、時間に対する情報を得たい場合は ²⁰⁴Pb を基準に比（²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb）を取るのが基本である。

しかし、それぞれの同位体の特徴を抽出するためには 2 組の鉛同位体比（²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb）で表現する方が便利で、一般に ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb を横軸に、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb を縦軸にとったグラフが多い。このようにすると、横軸は時間に、縦軸は Th/U 比に関連した指標となっている。

鉛同位体分析では、表面電離型質量分析計（Thermal Ionization Mass Spectrometer：TIMS）を用いて 4 種類の同位体全ての比を測定するが、この装置は一部の大学や国公立系の研究機関に限られる。一方、ICP 質量分析計は TIMS に比べて精度が劣り、特に

^{204}Pb の測定には、その存在度が低いために技術上の困難さを伴う。しかし、2組の鉛同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) の測定は標準物質 (アメリカ標準技術研究所: NIST 提供の SRM981) を使いながら行うと、精度良くしかも短時間に多量の試料を分析できる。そのため最近では、計量証明を有する事業所での ICP-MS 分析が一般化しつつある。分析補正に地質調査所岩石標準試料⁶⁾ を使うこともできる。なお、ICP-MS 分析における測定・補正法については向井・吉永⁷⁾, Yoshinaga⁸⁾, 加田平ほか⁹⁾ などに詳しく述べられている。

一方、放射性同位体である ^{210}Pb は半減期が 22.2 年であることから、現世の海底堆積物や湖沼堆積物の年代測定に用いられる⁴⁾。

2.3 主な鉛鉱物とわが国の鉛生産量

鉛を含む鉱物は 500 種類以上¹⁰⁾ が知られているが、大部分は鉱床地帯など限られた場所でしか産出しない。1970 年代初頭までに、日本で見出された鉛を含む鉱物は、櫻井鉱物標本¹¹⁾ によると 38 種である。鉛が単体で天然に産する場合の鉱物名は「自然鉛 (native lead)」であるが、産出は極めて稀で、スウェーデン・ラングヴァン産のものが唯一といわれている。

表-1 に主な鉛鉱物を示した。最も普遍的で資源的にも重要な鉱物は方鉛鉱であり、他の 4 種類は方鉛鉱が地表付近の環境下で酸化して生じる一般的な 2 次鉱物である。

方鉛鉱は鉛灰色で金属光沢のある六面体あるいは六八面体結晶として産する。砕いてすりつぶした粉末の色 (条痕色) も同じく黒味を帯びた鉛灰色である。比重は 7.5 ~ 7.6 を示す。通常、方鉛鉱は微量成分として銀やビスマスを含む。

図-2 はわが国における鉛の生産量の経年変化である¹²⁾。生産量の内訳には、鉛鉱石を製錬した電気鉛 (Pb 99.95% 以上) のほかに再生鉛等 (Pb 90% 以上、または 50% 以上) が含まれている。2006 年に豊羽鉱山 (北海道) が閉山したため国内産の鉛鉱石は皆無となったが、海外から輸入した鉛鉱石やスクラップ等による製錬で得られる日本の鉛生産高は、2007 年現在 27 万トンである。

2.4 鉛の利用と公害

人類がはじめて鉛を使用したのは今から 5 千年も前

表-1 主な鉛鉱物

Table 1 Representative lead minerals.

鉱物名	英語名	化学式	Pb wt%
方鉛鉱	galena	PbS	87
水白鉛鉱	hydrocerussite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	80
白鉛鉱	cerussite	PbCO_3	78
緑鉛鉱	pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	76
硫酸鉛鉱	anglesite	PbSO_4	68

のことで、紀元前 3 千年頃にはすでにエジプトでは青色陶器の釉薬など多方面に鉛が使われていたという¹³⁾。そのために鉛中毒も随分古くから存在したらしい。すなわち、ヒポクラテスの時代 (紀元前 5 世紀) にはすでに、鉛精錬作業者に鉛疝痛、便秘、蒼白などが見られたという記録が彼らによって残されている。鉛中毒の主徴としては、まず貧血が現れ、それに腹部症状が加わり、さらに進行すると末梢神経・中枢神経障害が起こる¹³⁾。

エジプトの女性にはコール墨 (kohl) という黒い粉末を目の周りに塗る習慣がある。この粉末は方鉛鉱である。古代から乾燥していて風嵐が吹くことから、目の病気が多いためにその予防的な役割をはたす意味もあったらしい¹⁴⁾。今でも中近東一帯ではアイシャドーとして広く使われ、北アフリカのバザールでは化粧品用として方鉛鉱が計り売りされている^{15), 16), 17)}。

方鉛鉱を焼いて酸化鉛とし、これを残りの方鉛鉱と反応させると金属鉛が得られる。このようにして金属鉛は比較的容易に得られたことから、また低融点で加工し易く、弾性率、強度、融点が高いことから、古代から広く利用されてきた。古代のギリシャ、ローマでは、鉛の塊を使って鹿の皮等に記号を記していたといわれ、これが現在の鉛筆 (lead pencil) の語源になっている¹⁸⁾。

ローマ時代にはすでに水道管として鉛が使用されていたことが、ポンペイの遺跡からもわかる^{16), 19)}。元素の事典²⁰⁾ には古代ローマの水道で使われた鉛管の写真が掲載されている。Hong et al.²¹⁾ は、グリーンランドの氷の中に 2,000 年前のギリシャ及びローマ文明による北半球規模の鉛汚染の証拠の存在を指摘した。

鉛は水に微量溶けて鉛炭酸塩をつくるために、鉛製の水道パイプの内側には鉛炭酸塩 (PbCO_3) の膜が生じる。この膜は、その下 (内側) にあるパイプの鉛に対して保護膜の役割をしている。ローマ時代にはサトウキビがなかったため、鉛製パイプにワインを充たしその膜を溶かして鉛糖 (酢酸鉛三水和物, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 入りのワインを造った。その名前は甘さを示すことから来ている。貴族階級の裕福層

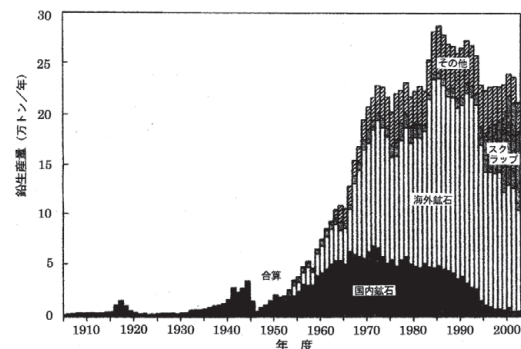


図-2 日本の鉛生産量の経年変化 (中西ほか¹²⁾)。

Fig. 2 Annual lead production of Japan in 10^4 metric tonnes.

は鉛製のポットや調理用具をも多用したため、鉛中毒に侵される機会が多く、これがローマ帝国滅亡の原因の1つになったとの指摘さえある^{17)・22)}。19世紀になっても、ヨーロッパではワインに限らずその他の飲み物や食料品の甘みを増すために鉛糖（鉛シュガー）が使われたので、鉛中毒は治まらなかった¹⁷⁾。

わが国では、16世紀以降になって鉛が弾丸、貨幣、屋根瓦などに利用されはじめ、明治時代になってからは水道管に、その後は顔料や印刷用活字合金に大量に利用されてきた。1960年代までは化学実験室の流し台やドラフトチャンバー（排気装置）に鉛板が使われたが、これは鉛が塩酸や硫酸に侵されにくく、有害物質と反応すれば視認しやすい等の利点からであった。鉛は密度が高く、X線やガンマ線の吸収能が大きいいため、放射線遮蔽材としての用途がある。同様に鉛を主成分とするガラスは、透明な放射線防止板として原子力関係分野や医療関連分野で使われている²⁰⁾。

テトラエチル鉛（または四エチル鉛、 $Pb(C_2H_5)_4$ ）の添加によりガソリンの不完全燃焼が改善される方法が、1922年に米国 Standard 石油会社で開発された²³⁾。それ以来、種々の有機鉛化合物を含むガソリンが自動車のアンチノック剤として急速に世界中に普及した²⁴⁾。しかし、この添加剤は揮発性で有毒であり、排気ガスとして排出されるために周辺の大気を汚染し、さらに大量の鉛が道路沿いの土壤に蓄積された。わが国では、昭和13年にテトラエチル鉛が航空機燃料の添加剤として製造がはじまったが、翌年には中毒例が出ている²³⁾。1970年に、東京都新宿区牛込柳町交差点において多数の住民が鉛中毒の疑いがもたれる事件がおきた。このことが契機になって、1975年に自動車用レギュラーガソリンが、また1987年にはハイオクガソリンを含め全てのガソリンが完全に無鉛化された¹⁹⁾。しかし、発展途上国では依然として有鉛ガソリンが使われているところが少なくない。

鉛白（塩基性炭酸鉛、 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ）は色調が輝き立つほど白い。そのために長らく化粧品や塗料の必須成分であった。持統天皇6年（692年）に中国から僧観成によって鉛白の製法が伝来したが、これがわが国での鉛使用のはじめとされている¹³⁾。江戸時代から大正年間頃までは女性が化粧するときに首から胸までこの鉛白を盛んに塗ったが、人体に有害であることから1935年に化粧品としての使用が禁止された¹⁶⁾。欧米では18～19世紀にペンキや絵具、化粧品として広く鉛白が使われたことから、深刻な鉛中毒を招いた¹⁷⁾。

一酸化鉛（ PbO ）は古来より密陀僧（みつだそう）と呼ばれたが、これはペルシャ語の mildassa に由来している。鉛を空气中で酸化すると得られる黄色の粉末結晶であって、鉛ガラスやセラミックス等に用いられてきた。中国の中南部や台湾で発達した食べ物にピータン（皮蛋）というアヒルの卵の加工品がある。主に石灰乳や食塩等を加えた強いアルカリ性を示す粘

土を殻付き卵に塗布し、2カ月程度置くと卵白と卵黄が凝固する²⁵⁾。ところが、凝固（ピータン化）は必ずしも確実に進行しないので種々の添加材（製剤）が用いられている。その一つに一酸化鉛を添加する製法（日本特許）が特に台湾でよく知られている。そこで箕口²⁵⁾は、日本国内で市販されているピータン（国内産及び輸入品）の卵黄卵白部の鉛全含有量を調べた。その結果、8銘柄中5銘柄に鉛化合物の添加を推定させる異常に高い鉛全含有量を検出した。最近では無鉛ピータンと表示したピータンも市販されている。

古くから鉛丹（えんたん）と呼ばれてきた赤色粉末は、四酸化三鉛（ Pb_3O_4 ）であり、鉄骨の防錆塗料や鉛ガラスに用いられてきた。黄鉛（おうえん）は、クロム酸鉛（ $PbCrO_4$ ）を主成分にする黄色顔料で、淡黄色から赤色まであり、絵具、接着剤、耐酸性セメント、塗料、印刷用インキ、合成樹脂着色材等の用途がある²⁶⁾。

現在、鉛の主要な用途は自動車等に使われているバッテリーの電極である。2006年度の統計では日本の鉛の需要量の84%がバッテリー用であった¹⁹⁾。

そのほか無機薬品、電線ケーブル用の被覆材、鉛ガラス（鉛は屈折率を高めるため、24%以上含むものをクリスタルガラスという）、銃弾、電子材料（チタン酸鉛）、釣り用錘（おもり）、防音・制振シート、放射線シールド等にも使われている。

鉛製の水道管は代替品へと置き換えが進められている。ステンレス鋼管やポリエチレン管、水道用硬質塩化ビニル管に切り替わっているが、個人の敷地内などの古い水道管ではいまだに鉛管が残っているところが少なくない²⁷⁾。

一方、ハンダ（鉛とスズの合金）は鉛を含まないハンダが代替品として開発されているが、一部には強度不足やウィスカ（針状結晶）を発生して不具合を生じることがあり、電子電気機器の製造不良の面で課題を残している²⁸⁾。

顔料や家庭用塗料の鉛も規制がなされ、現在では鉛は含まれていないが、輸入品の金属製のアクセサリ類、食器、玩具の塗料、色つきレジ袋などから高い鉛全含有量が検出され、回収措置が行われている¹⁹⁾。

2.5 鉛及び鉛化合物の溶解度

鉛や鉛化合物の水に対する溶解度を表-2^{12)・29)・30)・31)}に示した。

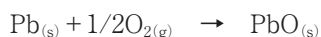
鉛（金属鉛）の水に対する溶解度は0.31 mg/L（24℃）であり、水に飽和した鉛イオン濃度は環境基準（0.01 mg/L）よりも高くなる場合がある。しかし、これは純水に対する値であって一つの尺度としての意味しかない。身近な環境下では、金属鉛は酸化鉛（ PbO ）や炭酸鉛（ $PbCO_3$ 、 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ）などに变化する。これらの鉛化合物は、大気中の二酸化炭素に飽和した水（ HCO_3^- を含む水、 $pH=5.6$ ）や日常接する降水（平成13年度酸性雨全国調査による加重平

表-2 鉛及びその化合物の水に対する溶解度
Table 2 Solubility of lead and lead compounds

名称	化学式	溶解度 (Pb mg/L)	温度(°C)	備考
硫化鉛	PbS	3.7×10^{-9}	25	$K_{sp} = 10^{-27.5}$ (Krauskopf ²⁹⁾)
水酸化鉛	Pb(OH) ₂	0.029	25	$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-20}$ (日本化学会 ³⁰⁾)
炭酸鉛	PbCO ₃	0.058	25	$K_{sp} = 10^{-13.1}$ (Krauskopf ²⁹⁾)
塩基性炭酸鉛	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	0.083	25	$K_{sp} = 10^{-45.5}$ (Marani et al. ³¹⁾)
リン酸鉛	Pb ₃ (PO ₄) ₂	0.11	20	中西ほか ¹²⁾
鉛	Pb	0.31	24	日本化学会 ³⁰⁾
酸化鉛	PbO	16	20	中西ほか ¹²⁾
硫酸鉛	PbSO ₄	31	25	日本化学会 ³⁰⁾
フッ化鉛	PbF ₂	66	25	〃
塩化鉛	PbCl ₂	8,000	25	〃
硝酸鉛	Pb(NO ₃) ₂	235,000	25	〃

均 pH=4.61³²⁾ のような酸性雨と接すると、次のような化学反応により、鉛イオン (Pb²⁺) となって溶出する。

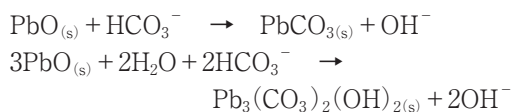
1) 酸化反応:



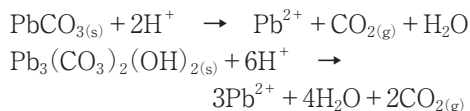
2) 酸による腐食反応:



3) 酸化鉛の炭酸水素イオン (HCO₃⁻) との反応による炭酸鉛の生成:



4) 炭酸鉛の酸による分解反応:



鉛は水に溶けないと長らく信じられてきたため、また耐侵食性にも優れているという理由から、古くからヨーロッパでは多くの家屋の屋根材として使用されてきた。日本でも、明治維新以後に鉛製の水道管が普及した。この時も、鉛は表面に不溶性の酸化被膜をつくるので無害と説明されてきたが、分析技術の進歩によって溶けだす量が測れるようになり、現在では水道管としては好ましくない材料ということになった²⁰⁾。

2.6 鉛の毒性

鉛はカドミウム、水銀とともに微量でさえ生物は必要としない元素であり、生物の立場からは毒性だけが目立つ金属である³³⁾。単行本「毒性元素—謎の死を追う」¹⁷⁾には、鉛の毒性と鉛中毒の歴史が63頁にもわたって詳しく記述されている。

鉛は人体への蓄積性があることから、消化管からの吸収率が高く最も感受性が高い乳児の代謝研究に基づき、耐容一日摂取量 (TDI) が体重 1 kg 当たり 0.0035 mg と算出され、水道水質基準や水質環境基準が設定されている³⁴⁾。

高濃度の鉛による中毒の症状としては、食欲不振、

貧血、尿量減少、腕や足の筋肉の虚弱などがある。発がん性に関しては、ラットに1匹当たり1日3 mg の酢酸鉛を16ヵ月間、餌に混ぜて与えた実験では、腎臓に良性腫瘍及びがんの発生が報告されている³⁴⁾。

特定の無機鉛化合物については、実験動物において発がん性をしめす十分な証拠が入手できることから、国際がん研究機関 (IARC) は無機鉛化合物をグループ 2A (人に対しておそらく発がん性がある) に分類している。一方、金属鉛および有機鉛化合物については発がん性の報告が不十分で評価できないとして、金属鉛をグループ 2B (人に対して発がん性があるかもしれない)、有機鉛化合物をグループ 3 (人に対する発がん性については分類できない) に分類している。ただし、有機鉛化合物は、ヒトや動物の体内で部分的に鉛イオンに代謝されるので、無機鉛化合物に伴う毒性を発現すると考えられている¹⁹⁾。

人が鉛を体内に取り込む可能性があるのは、主に飲み水によると考えられ、体内に取り込まれた鉛は血中などに分布したあと、90%以上が骨に沈着する。主に尿に含まれて排せつされるが、体内の濃度が半分になるには約5年かかり、長く体内に残留する³⁴⁾。

2.7 鉛の各種環境基準

鉛および鉛化合物の環境分野における各種基準値を要約して表-3に示した。水道水質基準に比べてミネラルウォーター類の原水基準が緩いのは、設定された時期や改定時期が異なるためらしい。国際食品規格 (コーデックス規格) が定めたナチュラル・ミネラルウォーター (鉱水のみを原材料とする水) の製品規格にくらべると、わが国のミネラルウォーター類の原水基準は見直しが必要との認識から、厚生労働省薬事・食品衛生審議会では目下議論がなされている³⁵⁾。なお、原水とは地下水等の泉源ではなく、原料水を指す³⁵⁾。

表-3 鉛及びその化合物の環境分野における各種基準

Table 3 Environmental criteria for lead and lead compounds.

法令及び基準等	対象物質	鉛の基準	備考
地下水の水質汚濁に係わる環境基準	鉛	0.01 mg/L 以下	環境基本法 (年間平均値)
水道水質基準	鉛及びその化合物	0.01 mg/L 以下	水道法
ミネラルウォーター類の原水基準	鉛	0.05 mg/L 以下	食品衛生法
清涼飲料水の原水基準	鉛	0.1 mg/L 以下	昭和34年厚生省告示第370号
排水基準	鉛及びその化合物	0.1 mg/L 以下	水質汚濁防止法
土壌 溶出量基準 含有量基準	鉛及びその化合物	0.01 mg/L 以下 150 mg/kg 以下	土壌汚染対策法 (検液 pH 5.8~6.3)
産業廃棄物 埋立処分 溶出量基準	鉛又はその化合物	0.3 mg/L 以下	廃棄物の処理及び清掃に関する法律
産業廃棄物 海洋投入処分 溶出量基準 (無機性汚泥など) 含有量基準 (有機性汚泥など)	鉛又はその化合物	0.01 mg/L 以下 1 mg/kg 以下	海洋汚染防止法 (検液 pH 7.8~8.3)
作業環境評価基準 有害物質管理濃度	鉛及びその化合物	0.05 mg/m ³ 以下	労働安全衛生法

表-4 水圏における鉛の存在度

Table 4 Abundance of lead in hydrosphere.

項目	鉛の存在度			備考	文献
	Pb (nM)	Pb (ng/L)	Pb (µg/L)		
降水		4.3×10 ³	4.3		日置ほか ³⁷⁾
降雪		4.1×10 ³	4.1		向井ほか ³⁸⁾
湖沼			0.04~0.07		野尻 ⁴⁴⁾
河川水			0.02~5.5		Iriye ⁴¹⁾ , 平尾ほか ⁴²⁾
世界の河川水	5×10 ⁻¹	100	0.1	懸濁態	国立天文台 ⁴⁷⁾
	5×10 ⁻⁴	0.1	0.0001	溶存態	
太平洋	6×10 ⁻²	12	0.012	表層水	国立天文台 ⁴⁶⁾
	5×10 ⁻³	1	0.001	深層水	

表-5 全国の公共用水域における鉛の基準超過地点数 (環境省水・大気環境局⁴⁵⁾)

Table 5 Lead concentrations in river-, lake- and sea-waters in Japan.

年 度	16	17	18	19	20	21
調査地点数	4,703	4,627	4,584	4,562	4,489	4,471
超 過 地点数	全体	6	9	7	5	7
	河川	4	8	6	4	4
	湖沼	1	1	1	1	1
	海域	1	0	0	0	0

3. 水圏における鉛

3.1 降水・降雪中の鉛濃度

向井ほか³⁶⁾は1990及び1992年に日本各地(24ヶ所)で降雪を採取し、鉛の濃度を分析した。それによると平均4.11 µg/L (n=44)であった(表-4)。

日置ほか³⁷⁾は京都府内の2ヶ所の酸性雨測定所で採水した降雨中の鉛濃度を報告した。それによると、2000年度の鉛濃度は八幡測定所で0.22~14.2(平均4.46) µg/L、弥栄測定所で0.22~13.5(平均4.08) µg/Lであった。鉛濃度は降水中のAl, K, As等のイオン種の濃度と相関性が高かった。両地点の平均から、現在での降水中の鉛濃度は概ね4.3 µg/Lと思われる(表-4)。

北村ほか³⁸⁾は宮城県遠田郡湧田谷町の国設大気環境測定所において2004年度中に1日毎に採水された降水について、鉛濃度を測定した。周辺10 km以内には大規模な鉛発生源はないところである。それによると、1 µg/L以下が59%と最も多く、ついで1~2 µg/Lの17%で、残りの24%は2.2~10.7 µg/Lを示した。

3.2 河川水及び湖沼水中の鉛濃度

北海道沙流川(さるかわ)の支流の人跡未踏地区(標高1,100~800 m)における河川水について、鉛濃度が室住ほか³⁹⁾によって測定された。結果は0.0138

~0.0160 µg/Lで蒸留水中の濃度に近い希薄なものであった。

Sakino et al.⁴⁰⁾は北九州市内の13河川について、合計28ヶ所で採水し重金属濃度を測定した。得られた鉛濃度の範囲は<1.0~60 µg/L, 平均3.7 µg/Lであった。Iriye⁴¹⁾は山形県最上川の各支流の上流地点116ヶ所で採水して重金属濃度を分析し、さらに流量を考慮した平均濃度を求めた。それによると、平均鉛濃度はグリーンタフ地域で5.45 µg/L、花崗岩地域で3.95 µg/Lを示した。平尾ほか⁴²⁾は多摩川における鉛(可溶性鉛)の濃度分布を調査し、源流部で0.02 µg/L、中流域で0.20~0.63 µg/L、下流域で最大2.4 µg/Lを得た。最近、鶴見川下流域(約15 kmの区間, 20ヶ所)における河川水中の重金属濃度がMohiuddin et al.⁴³⁾によって測定された。それによると、平均鉛濃度は冬期で4±8 µg/L、夏期で7±6 µg/Lを示した。

一方、湖沼水中の微量重金属元素濃度が野尻⁴⁴⁾によって明らかにされている。それによると、湖水中の平均的な鉛濃度は琵琶湖で0.068 µg/L、支笏湖で0.053 µg/L、摩周湖で0.036 µg/Lであった。

河川や湖沼、海域における鉛濃度については、全国の公共用水域において鉛の濃度が基準を超過した地点数(表-5⁴⁵⁾)からみて、基準値(0.01 mg/L=10 µg/L)を超える事例は極めて少ない。

上記の報告値から、わが国の非汚染河川水の鉛濃度は0.02~5.5 µg/L, 同じく湖沼水は0.04~0.07 µg/Lとみなすことができる。なお、世界の河川水の

鉛の平均濃度(表-4)は、懸濁態(コロイド)が0.1 $\mu\text{g/L}$ 、溶存態が0.0001 $\mu\text{g/L}$ と両者は大きく異なる^{46) . 47) . 48)}。これは水圏における鉛イオンの存在状態によるものである(3.5及び5.2節参照)。

3.3 海水中の鉛濃度

太平洋の表層海水中の鉛濃度は、Murozumi⁴⁹⁾によると9.9~23.5 ng/L (n=5)であり、極めて低いレベルとなっている。また、Flegal and Patterson⁵⁰⁾による太平洋中央海域の表層水も2.7~11.3 ng/Lでほぼ同様な値である。これら値は表-4の太平洋の表層水中の鉛濃度(12 ng/L)⁴⁶⁾とはほぼ同じである。

しかしながら、これらは鉛汚染の影響を直接受けない海域での濃度値であって、海洋の場所や採水時期によっては極端に異なる。例えば、北太平洋東域で2004年に採水された海水(深度0~4,000 m)は2~8 $\mu\text{g/L}$ (=2~8 $\times 10^3$ ng/L)⁵¹⁾を示し、なんと3桁も高い。これは陸域から風によって運ばれてくる工業由来の鉛(空中塵)によると考えざるをえない。というのは、北大西洋域で1979年に測定された表層海水中の鉛濃度は40 $\times 10^3$ ng/Lに達していたが、1997年に

は5~10 $\times 10^3$ ng/Lになり、有鉛ガソリンの使用規制等に伴って年々減少しているからである⁵¹⁾。Flegal⁵²⁾は熱帯域の海水中の鉛についてレビューし、その大部分は工業由来の鉛であると述べている。中島ほか¹⁶⁾によれば、東京湾の海水中の鉛は<2~3.9 $\times 10^3$ ng/Lを示して、同時に分析されたCd, Cu, Niの濃度分布から鉛の大部分は人為由来を示唆している。

3.4 地下水中の鉛濃度

環境省によって地下水質測定結果が毎年公表されている。最新の測定結果⁵³⁾から、全国の地下水概況調査による鉛濃度の基準値超過件数を年度別に並べて表-6に示した。基準超過率は0.2~0.4%で極めて低い。さらに、同地下水質測定結果を見ると、全国で地下水鉛汚染原因が判明した事例86件の内訳は、自然的要因(37件)、工場・事業場(31件)、廃棄物(11件)となっている。

これらのデータから、地下水の鉛汚染事例は他の重金属等に比べて特徴的に少ない。また、汚染原因のうちで、人為汚染事例はそのほとんどが工場・事業場や廃棄物からと限定される、これは、土壌調査で、鉛が土壌溶出量基準を超過する事例が毎年10~20件も新聞報道されているのとは対照的である。

なお、Barnes and Langmuir⁵⁴⁾は、米国における地下水中の鉛濃度データ(n=1,161)の分布から、自然由来の鉛濃度の上限值(しきい値を平均値+2 σ と定義)は0.036 mg/Lと報告している。一方、日本の土対法では、鉛の場合は、土壌溶出量が0.01 mg/Lをこ

表-6 全国の地下水概況調査による鉛濃度基準超過数⁵³⁾

Table 6 Number of wells in which lead concentrations exceeded the water-quality level in groundwater.

年 度	16	17	18	19	20	21
調査数(本)	3,566	3,374	3,484	3,466	3,193	3,219
超過数(本)	14	15	8	12	10	11
超過率(%)	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3

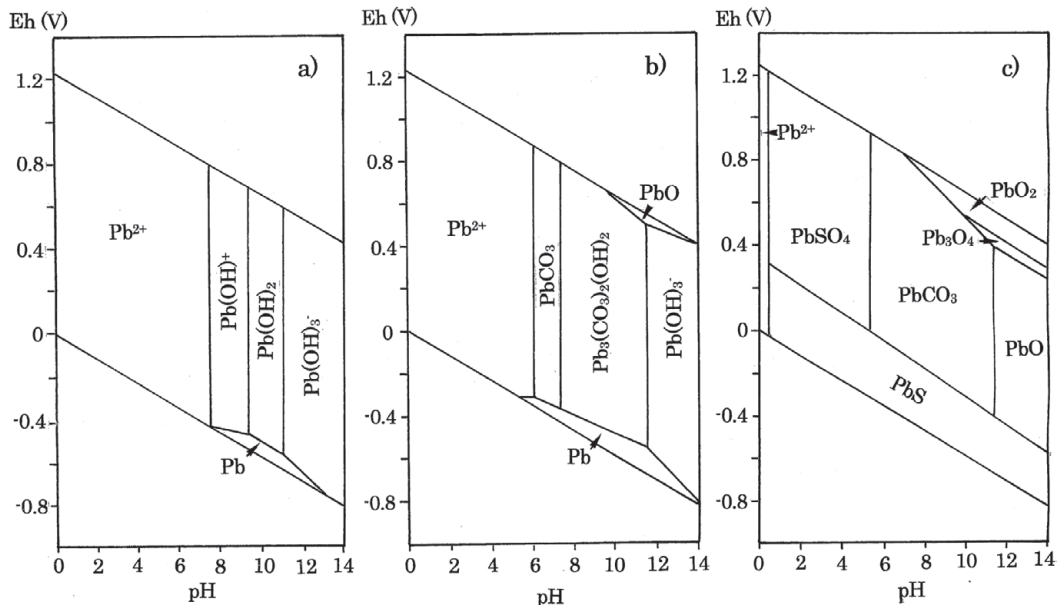


図-3 Eh-pH図(25℃, 1 atm)。a) Pb-O-H系, $\Sigma\text{Pb}=10^{-10}$ (竹野⁵⁵⁾、b) Pb-CO₃-H₂O系, $\Sigma\text{Pb}=10^{-6}$, $\Sigma\text{CO}_3=10^{-2}$ (Scheetz and Rimstidt⁵⁶⁾)、c) Pb-S-C-O-H系, $\Sigma\text{Pb}=10^{-8}$, $\Sigma\text{CO}_2=10^{-3}$, $\Sigma\text{S}=10^{-3}$ (Brookins⁵⁷⁾)。

Fig. 3 Eh-pH diagrams (25℃, 1 atm)。a) Pb-O-H system, $\Sigma\text{Pb}=10^{-10}$ (Takeno, 2005), b) Pb-CO₃-H₂O system, $\Sigma\text{Pb}=10^{-6}$, $\Sigma\text{CO}_3=10^{-2}$ (Scheetz and Rimstidt, 2009), c) Pb-S-C-O-H system, $\Sigma\text{Pb}=10^{-8}$, $\Sigma\text{CO}_2=10^{-3}$, $\Sigma\text{S}=10^{-3}$ (Brookins, 1988)。

えると地下水を汚染する可能性が、また 0.3 mg/L (第二溶出量基準) を超えると地下水汚染を経由した健康被害を生じる可能性が高いとして、その防止措置 (土壌汚染の除去) を定めている (土対法施行規則第 24 条及び別表第 4)。

3.5 Eh-pH図における鉛化学種の安定関係

図-3に鉛化学種の酸化還元電位 (Eh) と水素イオン指数 (pH) との関係を示した。

図-3aは Pb-O-H 系⁵⁵⁾で、炭酸濃度が希薄な水環境での鉛の化学種を示している。この図から、鉛は強酸性では Pb^{2+} 、中性付近では $Pb(OH)^+$ 、強アルカリ性では $Pb(OH)_3^-$ となって溶解するが、弱アルカリ性では $Pb(OH)_2$ となって水には難溶の化合物 (表-2参照) として沈殿する。このように、溶解性の鉛濃度は弱アルカリ性になると低下することから、現在もまだ鉛製水道給水管の布設替えが完了していない地域 (2.4節) では、鉛溶出を低減する手段の一つとして水道水の pH 値調整が有効とされており、実際に水道事業者によってはそれが実施されているところさえある²⁷⁾。

図-3bは $Pb-CO_3-H_2O$ 系⁵⁶⁾で、炭酸を含む環境下での鉛化学種の安定関係を示している。強酸性または強アルカリ性では鉛は溶解するが、中性ないし弱アルカリ性では炭酸鉛や塩基性炭酸鉛のような鉛化合物として沈殿する。常温下では、これらの化合物は微細な非晶質化合物 (コロイド) として生成する。このことは、河川や湖沼、海域そして地下水から環境基準 (0.01 mg/L) を超えて鉛が検出されることがほとんどない (3.2, 3.3節) ことを裏付けている。時間が充分経過すると、これらの化合物は白鉛鉱や水白鉛鉱へと結晶化する。たとえば、白鉛鉱は鉛鉱床の表層酸化帯に一般的に認められ、水白鉛鉱は射撃場の鉛散弾を含む有機質土壤中に生成している (6.4.5節参照)。

図-3cは硫黄並びに炭酸を含む Pb-S-C-O-H 系⁵⁷⁾である。方鉛鉱は還元的な環境でのみ安定に存在し、酸化環境では、酸性条件で硫酸鉛鉱が、中性ないしアルカリ条件で炭酸鉛が、強アルカリ条件になると酸化鉛が安定に存在することを示している。

4. 地圏における鉛

4.1 地殻における鉛の存在度

表-7^{58)~69)}は、地殻における鉛の存在度についての従来の報告値を示したものである。各研究者によって値はさまざまであり、その範囲は 8~20 mg/kg である。ここでは、日本の地殻平均値として最近報告された Togashi et al.⁶⁹⁾ による 16.9 mg/kg を採用することにする。

4.2 岩石及び堆積物中の鉛の存在度

表-8に代表的な岩石及び堆積物中の鉛全含有量⁶³⁾

表-7 地殻における鉛の存在度

Table 7 Crustal abundance of lead proposed by various investigators.

Goldschmidt (1954) ⁵⁸⁾	16
Taylor (1964) ⁵⁹⁾	12.5
Bowen (1979) ⁶⁰⁾	14
Krauskopf (1979) ²⁹⁾	12.5
Mason and Moore (1982) ⁶¹⁾	13
Taylor and McLennan (1985) ⁶²⁾	8
Faure (1991) ⁶³⁾	8
Wedepohl (1995) ⁶⁴⁾	14.8
Taylor and McLennan (1995) ⁶⁵⁾	20
Krauskopf and Bird (1995) ⁶⁶⁾	13
Ivanov (1996) ⁶⁷⁾	12
Li (2000) ⁶⁸⁾	17
Togashi et al. (2000) ⁶⁹⁾	16.9

表-8 代表的な岩石及び堆積物中の全鉛含有量⁶³⁾

Table 8 Lead contents in sediment and rocks after Faure (1991).

地質	Pb (mg/kg)
深海底粘土	80
頁岩	20
花こう岩 (低Ca質)	19
花こう岩 (高Ca質)	15
石灰岩	9
砂岩	7
玄武岩	7
超塩基性岩	0.5

を示した。鉛は火山岩類で低く、花崗岩類や頁岩、深海底粘土で比較的濃度が高い。この傾向は岩石や堆積物中のカリウムを含む鉱物 (カリ長石、雲母粘土鉱物など) の量に依存している (5.2節参照)。日本の花こう岩中の鉛全含有量については、寺島・石原^{70)・71)} によって報告されているが、地質構造帯の間でも差がなく、また世界の花こう岩についての値 (表-8) と比較しても変わりはない。

4.3 石炭中の鉛全含有量

木村⁷²⁾ は日本の 12 炭田の石炭及び炭層上下盤の堆積岩について微量成分濃度をレビューした。そのデータから鉛全含有量の日本平均を求めると、石炭で 5.8 mg/kg (n=271)、炭層の上下盤 (砂岩、頁岩) で 12 mg/kg (n=300) になる。石炭中の鉛全含有量は夾炭層中の堆積岩類の半分以下と低い。

世界の主要な石炭中の鉛全含有量が Diaz-Somoano et al.⁷³⁾ に示されている。地域別の平均値 (mg/kg) を見ると、高い方から南米炭 (61)、ヨーロッパ炭 (33)、中国炭 (22)、南アフリカ炭 (11)、北米炭 (9)、オーストラリア・ニュージーランド炭 (5) となっている。彼ら⁷³⁾ は、さらに石炭中の鉛同位体比

表-9 日本の土壌及び堆積物中の鉛全含有量

Table 9 Lead contents in the Japanese soils and sediments.

項目	鉛 (mg/kg)	備考	
日本元素存在度	16.9	Togashi et al. ⁶⁹⁾	
河川堆積物	23.1	今井ほか ⁷⁴⁾ (平均値)	
	20.7	今井ほか ⁷⁴⁾ (中央値)	
海底堆積物	18.6	今井ほか ⁷⁶⁾ (中央値)	
非汚染土壌	水田	20.9	
	畑	16.9	浅見ほか ⁷⁷⁾ (幾何平均)
	森林	15.7	
	全体	17.2	

から空中塵に含まれている鉛の起源をも論じている。

4.4 河川堆積物の鉛全含有量 (地球化学図)

日本の地球化学図⁷⁴⁾によれば、河川堆積物中の鉛全含有量は平均値 23.1 mg/kg, 中央値 20.7 mg/kg (n=3,024), 最大値 7,594 mg/kg, 最小値 4.07 mg/kg となっている (表-9)。これらに比べると, Hirao et al.⁷⁵⁾による多摩川下流 (東京都と神奈川県の間) の河川堆積物中の鉛全含有量 42.0 mg/kg (n=4) は高い値なので, 人為汚染の鉛が含まれていると考えられた。同様に, 鶴見川下流域 (神奈川県内, 20ヶ所) の河川堆積物中の鉛全含有量も冬期で 55.0±35.1 mg/kg, 夏期で 43.8±35.1 mg/kg と高いことから, 人為的に汚染されているとの指摘が最近なされている⁴³⁾。

4.5 海底堆積物の鉛全含有量 (海と陸の地球化学図)

日本の全沿岸海域底質中の元素分布図が「海と陸の地球化学図」⁷⁶⁾として公表された。同著の図 32 (p. 10 及び p. 54) によると, 鉛全含有量は中央値 18.6 mg/kg (n=4,905), 最大値 126 mg/kg, 最小値 0.33 mg/kg となっている (表-9)。興味深いのは, 北陸から北海道にかけての日本海で極めて高い値を示すところがある点で, その分布はマンガンやビスマスの分布と類似している。これは陸側の鉱床の影響とともに, この地域の細粒堆積物の分布と地質要因によるものと考えられている⁷⁶⁾。また, 関東地方や中国地方の鉛の海域地球化学図 (同著の図 33 及び 34) から, 東京湾や大阪湾, 瀬戸内海が比較的高い値を示すが, これらは大都市起源の人為的な影響と見なされている⁷⁶⁾。海底堆積物における人為的な鉛汚染を実証的に示した事例については 6.2.1 及び 6.3.3 節で述べる。

5. 土壌中の鉛

5.1 土壌の鉛全含有量とバックグランドレベル

浅見ほか⁷⁷⁾によれば, わが国の土壌中の鉛の濃度 (全含有量) は 9.25 ~ 41.8 mg/kg (平均 17.2 mg/kg) である。この報告からも明らかのように, 土壌中には鉛が必ず含まれていることが分かる。なお, この平均値は日本における地殻平均値 (16.9 mg/kg, 4.1

節) に極めて近い。

寺島ほか⁷⁸⁾は関東平野南部の表層土壌のうちで人為的影響がないと考えられる地点で 99 試料を採取し, 重金属等の濃度を測定している。それによると, 鉛の全含有量は 8 ~ 338 mg/kg, 平均 32 mg/kg であった。これを土壌の種類別の平均値でみると, 黒ボク土が 28 mg/kg, 褐色森林土が 21 mg/kg, 沖積土壌が 38 mg/kg となっていて, 土質による顕著な違いはない。また, 深さ 1 m までの柱状試料についての鉛直方向の重金属等の濃度変化をみると, 鉛はアンチモン, 亜鉛, カドミウム, スズ, 水銀や全炭素量と同じ傾向を示し, 表層部 (深さ 1 ~ 10 cm) がそれ以降に比べて 2 ~ 3 倍高いが, これは生物による濃縮作用であると説明している。

Takeda et al.⁷⁹⁾は, 国内の 78ヶ所で土壌試料 518 個を採取し, 57 元素の濃度 (全含有量) を求めた。それによると, 鉛濃度 (中央値, 平均値±1σ) は黒ボク土 (16 mg/kg, 23±74 mg/kg), 褐色森林土 (27 mg/kg, 28±11 mg/kg), グライ土 (22 mg/kg, 23±7.3 mg/kg), 赤黄色土 (24 mg/kg, 25±11 mg/kg), 全試料 (20 mg/kg, 24±50 mg/kg) を示した。この報告では, 鉛が黒ボク土 (火山灰から生成した腐植質土壌) でやや低い傾向があるが, 他の土壌ではほとんど差がない。

5.2 土壌中の鉛の存在状態と移動性

織田⁸⁰⁾によれば, わが国の畑土壌作土中の鉛の 62% が鉱物結晶格子態, 29% が酸化鉱物結合態, 6% が有機態, 吸着態 2%, イオン交換態 1% として存在する。ここで, 鉱物結晶格子態とは長石等の結晶構造の一部を置換した鉛を, 酸化物結合態とは水酸化物 (ゲータイト, フェリハイドライトや非晶質二酸化マンガン) の表面に結合した鉛を, また有機物態とは腐植有機物と結合した鉛を意味している。

したがって, こうした形態と全く異なる形態で鉛が存在する場合, 例えば金属鉛, 硫化鉛, 酸化鉛, 硫酸鉛等の場合は, その鉛の起源は人為的汚染と特定できる⁸¹⁾。

丸茂⁸¹⁾は, 上総層群の泥質土層や砂質土層について蛍光 X 線による化学分析を行い, 鉛全含有量はカリウム含有量と正の相関を示すことを明らかにした。これは, 鉛のイオン半径がカリウムのイオン半径と近似することから, 長石などのカリウム成分の一部を鉛が置換しているためである。日本産のペグマタイト中の正長石は 135 mg/kg, 微斜長石は 15 ~ 53 mg/kg の鉛を含む⁸²⁾。オーストラリア・ブローケンヒル産のアマゾナイト (カリ長石の一種) は 1.35 ~ 2.0 wt% の高い鉛含有量を示す⁸³⁾。この種の鉛は明らかに鉱物結晶格子態として存在しているので, カリウム含有鉱物が分解しない限り鉛は溶出することはない。

元素の形態別分析を行う意味の一つに, 形態による移動性の評価がある。たとえば, イオン交換態は最も

可動性に富み、植物によって吸収されやすい形態である。Kabala and Singh⁸⁴⁾ はポーランドのある銅精錬工場付近の土壤について銅鉛亜鉛のそれぞれについて形態別分析を行い、土壤中の全含有量に対するイオン交換態及び酸可溶態の含有量を移動性係数 (Mobility Factor: MF) と定義して、各元素について MF 値を求めた。それによると、鉛の MF は全鉛含有量と強い正の相関関係を示した。また土壤中の粘土量とは負の相関を示したが、これは粘性土にくらべ砂質土の鉛の方が移動しやすいことを表わしている。

鉛の溶出量及び移動性は土壤の種類 (土質) によって異なる。このことを指摘した興味深い研究がある。

上田ほか⁸⁵⁾ は、人為汚染が考えられない土壤から鉛が溶出する事例に注目して検討を行った。その土壤は腐葉土であり、フミン質 (フルボ酸、フミン酸) を多量に含んでいた。そこで、フミン質溶液に鉛を添加する実験を行い、フミン質の高分子成分と鉛イオンが錯体を形成することを明らかにした。このことから、この種の土壤の溶出量試験を行うと錯体を形成した鉛が溶出しやすいと考えた。

石山ほか⁸⁶⁾ は、鉛による人為汚染土壤 (射撃場及び廃棄物処理事業所) について、土対法による鉛の含有量及び溶出量試験、強熱減量から有機物量の把握、土壤のリン酸吸収試験による火山性・非火山性土壤の識別を行った。その結果、両者における鉛の土壤含有量はどちらもほぼ同じ範囲 (10 ~ 1,000 mg/kg) を示したにも関わらず、鉛溶出量が 0.01 mg/L を超えるのは非火山灰土壤 (射撃場) がほとんどで、黒ボク土壤 (廃棄物処理事業所) では 1 例もなく、好対照を示した。その理由は、非火山灰土壤では、溶出液中に土壤コロイドが分散し存在することから鉛の溶出量値が高くなるためと考えられた。一方、黒ボク土壤では、アルミニウムや鉄が多量に含まれており、これらの多価陽イオンの存在がコロイド総電荷量を減少させるため、弱酸性から中性付近の溶出液中で土壤コロイドが存在しにくく、結果として鉛溶出量が低くなったと推測された。ここで注目すべき点は、鉛を含む土壤コロイドは非常に微細であり、3000 rpm の遠心分離では沈降せず、0.45 μm のメンブレンフィルターでも捕捉されなかったために、検液から 0.01 mg/L を超える鉛が検出されたという指摘である。さらに石山ほか⁸⁶⁾ は、鉛コロイドは土壤中では移動しにくいために地下水汚染を引き起こす可能性は低いと述べているが、このことは河川水中の鉛濃度 (表-4) が懸濁態で高く、溶存態で非常に低いという事実と整合的であり、全国の地下水概況調査における鉛汚染の超過率 (表-6) の低さを裏付けている。

鉛イオン (Pb^{2+}) をはじめとする 2 価の重金属イオン (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} 等) は粘土鉱物へ強く吸着され、 Ca^{2+} を基準にしたイオン選択係数では 1,000 ~ 100,000 倍にも達する。このような重金属の強い吸着は特異吸着と呼ばれており、土壤中の Ca^{2+} 濃度を

いくら高めても、粘土鉱物に吸着された重金属イオンを置換することはできない⁸⁷⁾。特異吸着の特徴は、モンモリロナイト等のような永久荷電の作用が強い土壤ではおこらないが、pH 依存荷電の性質を持つ粘土鉱物 (アロフェン等) や水酸化物 (ゲータイト、ギブサイト) で起きやすいということである^{87), 88)}。

6. 鉛による環境汚染

6.1 土壤における残留農薬鉛

成田ほか⁸⁹⁾ はリンゴ園の土壤とリンゴ果実中の鉛濃度を調べた。その結果、リンゴ園の黒ボク土壤における全鉛含有量及び 0.1 規定塩酸可溶量は、平均でそれぞれ 481 mg/kg, 29 mg/kg, また沖積土壤は同様に 365 mg/kg, 71 mg/kg であった。このことから農薬 (ヒ酸鉛など) 由来の鉛が表層土壤中に蓄積していると判断されたが、りんご果実中の鉛濃度 (0.6 mg/kg) との関係は認められなかった。その理由は、リンゴ樹の根の分布が重金属類の蓄積が多い表層土に限ることなく、かなり深い土層にまで達しているためと考えられた。

なお、ヒ酸鉛は戦前から果樹園等で殺虫剤として使用されていたが、作物への残留性が問題になったことから他の殺虫剤への転換が進み、1978 年には登録が失効し製造中止となった⁹⁰⁾。

6.2 海底堆積物に保持された鉛汚染

6.2.1 舞鶴湾海底堆積物の事例—バイオアッセイ法

近年、京都府舞鶴湾の海底堆積物中に異常に高い濃度で鉛が含まれていることが明らかになった。2007 年の調査によると、舞鶴湾の湾奥において表層泥が 8,716 mg/kg, またそこで採取されたムラサキイガイが 131 ± 56 mg/kg の異常に高い鉛濃度を示した⁹¹⁾。汚染源は同地点直近の陸上にある鉛精錬工場であり、そこでは廃バッテリーから鉛がリサイクルされている。この工場は 1983 年にこの場所で操業を開始して以来、水質汚濁防止法に基づく排水基準の数千倍濃度の排水を海域に排出していたことから、陸域・海域の両方に鉛汚染を及ぼしていたことが京都府の調査で分かっている⁹¹⁾。

江口ほか⁹¹⁾ によると、当該工場の敷地横の土壤 (乾土) から 10,599 mg/kg の鉛含有量を検出したが、この鉛土壤汚染は工場からの粉塵に由来するという。2007 年には陸上部では土壤入れ替え等の対策がなされた。また、海底にある底泥の鉛濃度については環境基準は存在しないが、土壤の溶出量基準を参考に、0.3 mg/L 以上の地域を浚渫、0.1 mg/L 以上の地域を覆砂するという対策が行われた。

注目されるのは、沿岸海域の重金属汚染のモニタリングの手段として、海底泥や土壤試料以外にムラサキイガイ、アサリ、樹木等の生物試料を用いる、いわゆるバイオアッセイ法を採用した点である。

6.2.2 大阪城外濠の堆積物における全鉛含有量の鉛直変化

Katahira et al.⁹²⁾ 及び加田平⁹³⁾ は大阪城外堀の堆積物コアについて、²¹⁰Pb 及び ¹³⁷Cs 法により堆積層の年代を求め、同時にマイクロ波を用いた酸分解法 (US EPA 3051A) により堆積層中の鉛をはじめ重金属類の全含有量を求めた。その結果、重金属類は自然由来を示すグループ (1795 ~ 1915 年の層) と人為汚染を示すグループ (1922 ~ 1976 年の層) に分けられた。鉛の全含有量は 1915 年では 150 mg/kg, 1922 年では 210 mg/kg である。後者のグループでは、大阪城に隣接していた砲兵工廠が第二次大戦時 (1945 年) に空襲を受けたことにより放出した重金属の濃度増加が記録されていた。さらに 1950 年代から 1970 年代にかけて急激な鉛濃度の増加を示したが、これは有鉛ガソリンによる大気汚染を記録しているものと考えられた。

6.3 鉛同位体組成から見た鉛の起源

6.3.1 天然トレーサーとしての鉛同位体

水素や酸素のような軽元素の安定同位体は、それらを含む物質 (水) が相変化をする時や生体へ取り込まれる時に同位体分別が顕著に起こる。たとえば水素同位体の場合、重水素 (²H または D) は ¹H の 2 倍の質量があり、そのために反応や移動速度が相対的に小さくなるからである。

ところが鉛の場合は、同位体 (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) 相互の質量差が小さいために質量同位体効果が生じにくく、同位体分別は無視できる。たとえば、石炭中の鉛同位体比は、それを燃焼し焼却炉の底に落下した灰分中の鉛同位体比と差がない⁹⁴⁾。したがって、鉛鉱石が持つ産地特有の同位体組成は、それを製錬してつくられた金属鉛や合成鉛化合物中でもあたかも「鉛の指紋⁹⁵⁾」のように保存されている。言い換えると、環境物質中の鉛同位体組成は起源の異なる鉛の混合によって変化しているはずであり、それを分析することによって、自然由来の鉛 (日本産鉛鉱石に含まれていた鉛) かそれとも人為汚染鉛 (輸入された外国産の鉛鉱石から得られた鉛) か、場合によっては両者の混合率までも推定することができる。

6.3.2 鉛同位体比による鉛の起源の解明

鉛同位体比を測定して環境における鉛の起源を解明する試みは、米国ロサンゼルス市のガソリン及びエアロゾル中の鉛について Chow and Johnstone⁹⁶⁾ が 1965 年に行った研究が最初といわれる。その後、この方法は鉛の起源を明らかにするうえで有効な手段として世界中で用いられるようになった。

わが国では、山崎・室住⁹⁷⁾ による「鉛の同位体比による産地分析の試み (1976 年)」という先駆的な論文が契機となって、その後は、青銅器や鉛矛、古銭などの出土品の鉛の起源を解明する研究が考古学分野で盛んに行われるようになった⁹⁸⁾。一方、室住ほか³⁹⁾ は

にこの手法をエアロゾル中の鉛の起源に関する研究 (1982 年) に応用したが、これがわが国で鉛同位体比を環境問題への導入の最初といわれている。

ここでいう環境問題とは、大気や降水、土壌等に含まれている微量の鉛の由来を説き明かすことである。その原理は、上述したように、鉛製品のもとになった鉛鉱石の産地 (鉛鉱床が生成された地質時代及び場所) によって鉛同位体組成が異なることに注目したもので、対象物中の鉛同位体組成を知れば、それが地元の自然由来のものか、それとも海外の古い地質時代の鉛鉱石からつくられた鉛製品による人為的な汚染によるものかが分かる。もちろん、自然由来鉛と人為汚染鉛の混合したものも存在するが、たとえば海底堆積物のように深度ごとに測定すると、樹木の芯材と外皮・枝葉に分けて測定すれば、いつ頃から人為汚染がはじまったか、その鉛はどのような過程を経てもたらされたものか等が推察できるのである。

鉛同位体比を用いて鉛汚染問題を取り扱った研究事例を古い事例 (1970 年代) から挙げると、ニューヨーク市のニュージャージ有料道路を横断するルートにおける土壌や植物⁹⁹⁾、米国メリーランド州の高速道路脇の野菜に含まれる鉛¹⁰⁰⁾、鉛精錬が最も盛んであった米国ミズリー州南東部及びカリフォルニア州ベニシアの土壌¹⁰¹⁾、南カリフォルニアの海底堆積物¹⁰²⁾、オーストラリア国アデレード市内の土壌¹⁰³⁾、空中塵の鉛³⁹⁾、東京湾海底堆積物⁷⁵⁾、五大湖を挟んでアメリカ側とカナダ側での大気粉塵¹⁰⁴⁾、アジア諸国のエアロゾル¹⁰⁵⁾、イスラエルのエアロゾル及び土壌¹⁰⁶⁾、石炭火力発電所周辺土壌⁹⁴⁾、日本各地の降雪³⁶⁾、中国広東省珠江デルタ堆積物¹⁰⁷⁾、ワシ類・ガンカモ類の鉛中毒と汚染源¹⁰⁸⁾、日本各地の非汚染土壌と汚染土壌¹⁰⁹⁾、千葉県姉崎地区の市原表層土壌及び堆積物¹¹⁰⁾、ブラジルのリベイラダイグアベ川の河川堆積物¹¹¹⁾、北海道大学手塩演習林内の湿原土壌¹¹²⁾、ロシアの Orlovka-Spokoinoe 鉛山地域土壌における鉛採掘と製錬による汚染評価¹¹³⁾、宮城県における降水³⁸⁾、茨城県桂試験地内の土壌及び杉¹¹⁴⁾、京都府における降水³⁷⁾、ブラジル国ナタル市内の土壌¹¹⁵⁾、ブラジル国リオデジャネイロ市内の干潟堆積物¹¹⁶⁾、世界の主要石炭と空中塵⁷³⁾、スペインの南東部の鉛山ズリとバックグラウンド¹¹⁷⁾、大阪城外濠等の堆積物⁹³⁾ 等がある。

6.3.3 鉛同位体比から見た堆積物中の鉛汚染歴史トレンド

Hirao et al.⁷⁵⁾ は東京湾の海底堆積物について系統的にコアサンプルを採取し、深度ごとの鉛全含有量、Pb-210 による堆積年代、並びに鉛同位体組成を明らかにした。その結果、堆積物中の鉛全含有量は 1870 年以前では 13 ~ 18 mg/kg を示したが、1880 年代以降次第に増加、1967 年に最大値 (134 mg/kg) に達し、それ以後 1980 年までは 85 ~ 69 mg/kg にやや下

がる傾向を示した。

一方、鉛同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) は① 1870年以前の堆積物は両比ともに低く、日本産方鉛鉱の範囲を示したが、② 1880～1922年の堆積物は両比ともに直線的に増加、③ 1922～1942年では高い値のままでほとんど変化せず、④ 1942年以降になると両比が逆方向に直線的に減少する傾向を示した。次に、輸入先の地域別（鉱床別）の鉛同位体比の違いに注目して検討した結果、②、③、④の変化はそれぞれの期間における金属鉛の輸入先の鉛同位体組成を反映していて、特に高い鉛同位体比を示すカナダのケベック州産の鉛鉱石が大量に輸入・製錬されたためと考えられた⁷⁵⁾。

大阪城外堀の堆積物における全鉛含有量の年代別変化については上述したが、Katahira et al.⁹²⁾ はさらに同堆積物コアについて鉛同位体比を求めた。それによると、鉛同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 及び $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) は1922年以降急激な増加を示し、重金属濃度分布から求められた年代による自然由来と人為汚染の2つのグループの違いと良い一致を示した。この劇的な変化は、1890年代から始まった日本における産業革命による環境汚染をよく反映している。

6.3.4 鉛同位体—人為汚染と自然由来の識別

丸茂ほか¹⁰⁹⁾ は2組の鉛同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) を用いて非汚染土壤と鉛汚染土壤とを区別、さらに自然由来鉛汚染土壤と人為鉛汚染土壤の区別も可能であることを明らかにした。それによれば、千葉県姉ヶ崎地域の土壤・堆積物をはじめ日本各地の自然由来の鉛汚染土壤の2組の鉛同位体比は、工場跡地や人為汚染土壤に比べて低い値を示した。

図-4aに鉛成長曲線を示したが、これはCumming and Richards¹¹⁸⁾ が提示した地球における鉛同位体比の成長モデルをもとに、2組の鉛同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) を軸に描いたものである。曲線の右上ほど鉛の生成時代が古く (less radiogenic)、左下ほど若く (more radiogenic) になっている。図-4bは、既存の文献から得られた日本の鉛鉱石や火山岩、花崗岩等の鉛同位体比が占める範囲を示した^{39), 82), 119) ~ 125)}。また、図-4cには空中塵、降水、降雪中の鉛の同位体比^{37), 39), 75), 94), 105)} を、図-4dには非汚染と汚染に区別された土壤・海底堆積物の鉛同位体比を示した^{75), 94), 110)}。

図-4dから明らかのように、日本における人為汚染土壤は成長曲線にそって相対的に右上にプロットされているので、日本列島の地質や鉱床に由来する鉛ではなく、外国産の古い地質時代（主に先カンブリア紀）の鉛に由来していることが分かる。このように、問題にする土壤や堆積物について鉛同位体比を測定すれば、自然由来と人為汚染の区別が可能である。ただし、鉛同位体比を求めても区別が明瞭でない場合は、鉛の全含有量等を加味すれば識別の有効性は増すの

で、同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) と鉛濃度の逆数との関係をプロットするとよい。

6.4 鉛弾による環境汚染問題

6.4.1 鉛散弾による動物の鉛中毒

1979年、北海道美唄市宮島沼において多量のハクチョウ類が鉛中毒によって死亡する事件があった。調査の結果、狩猟に使われた鉛散弾が原因であることが判明した。その後、本州各地でも水鳥が鉛散弾を誤飲したことによる中毒死が確認されている。さらに1996年には、北海道東部において、鉛ライフル弾による銃撃後にそのまま放置されたエゾシカを食べたオオワシ等野生鳥類の鉛中毒死が明らかになった¹²⁶⁾。

6.4.2 射撃場の鉛汚染—福岡県の事例

2000年に福岡県総合射撃場（筑紫野市）内のため池や調整池、排水溝内の水から鉛が基準値を超えて検出（最高0.025 mg/L）された¹²⁷⁾。ここは国体競技用のクレー射撃及びライフル射撃場として1990年に設置され、その後一般に開放されてきたため、汚染源は場内に無数に散在・蓄積している鉛弾であることは容易に理解された。その後の射撃場環境問題対策プロジェクトチームによる調査では、周囲の河川水や民家の井戸水は検出限界以下であり、また射撃場内から出る水を使った田から収穫されたコメについても通常の流通米と比較したところ、問題はなかった¹²⁸⁾。

引き続き実施された土壤調査の結果、射撃場内に蓄積された鉛弾は180トンにも上ることが分かり、2次災害を防ぐために汚染土壤約8000 m³を撤去することになった。鉛弾・鉛汚染土壤を分別回収し100%再利用する方法は国内では例がなく、公募型プロポーザル方式によって施工業者が選定された。採用された対策工法は、鉛弾のエアによる掃き寄せ、バキューム吸引、表土のフルイ機による分級等の現地作業を経て、鉛弾を回収し再利用する内容であった。同時に、高鉛含有土壤は精錬工場へ送られ、残土はセメント原料に用いられた。また、プラスチック製のコロス（鉛弾の包み）とクレー（皿の形をした標的）も分別回収後、セメント工場で代替燃料として活用された¹²⁹⁾。

一方、この射撃場の南南西約4 kmには陸上自衛隊桜谷射撃場があることから、その下流域にあるため池においても同様な水質調査が実施された。その結果、ため池の水から0.011 mg/L、その直下の河川水からも同程度の鉛が検出された。ここでの銃弾は散弾と異なり、鉛弾が真鍮で覆われたフルジャケットであり、鉛以外の重金属による底質汚染の可能性が考えられた。調査の結果、射撃場の上流側の土壤中の鉛含有量は3～6 mg/kgであったが、射撃場内の土壤からは330～1,930 mg/kg、ため池の底質からは120～900 mg/kgの高濃度の鉛が検出された。鉛の起源と汚染範囲を明らかにする目的で、射撃場上流の底質 (a)、下流の底質 (b)、ため池底泥 (c)、最下流の底質 (d)

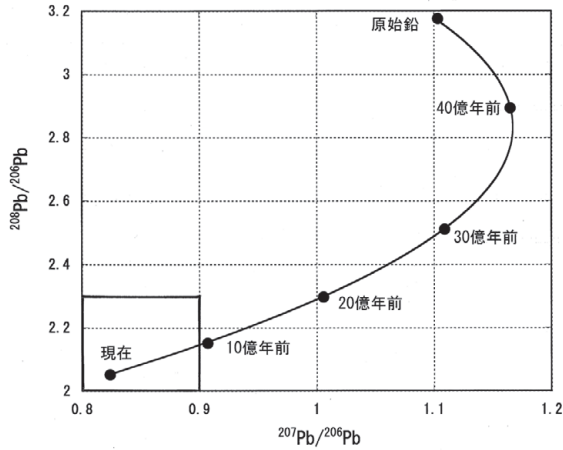


図-4a 鉛成長曲線 (Cumming and Richards¹¹⁸). 左下の枠で囲んだ部分が図-4b、図-4c、図-4dに相当する。
Fig. 4a Lead growth curve, depicted by the model data of Cumming and Richards (1975), Small box at the left corner corresponds to Figs. 4b, 4c, and 4d.

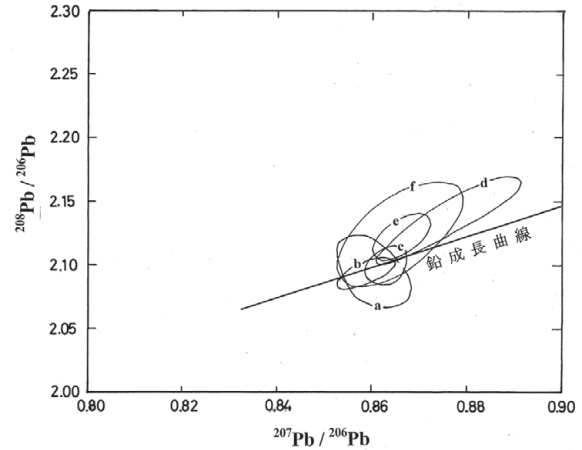


図-4c 日本における空中塵、降水及び降雪の鉛同位体比。
a: 北海道8都市の空中塵 (室住ほか³⁹)、b: 東京都内の空中塵 (Hirao et al.⁷⁵)、c: 全国7都市の空中塵 (Mukai et al.¹⁰⁵)、d: 全国各地の降雪 (向井ほか³⁶)、e: 九州の火力発電所付近の空中塵 (田籠ほか⁹⁴)、f: 京都府内の降水 (日置ほか³⁷)。

Fig. 4c Lead isotope ratios of aerosol, rainfall and snowfall in Japan. a: Aerosol from eight cities in Hokkaido (Murozumi et al., 1982), b: Aerosol in Tokyo (Hirao et al., 1986), c: Aerosol from seven cities in Japan (Mukai et al., 1993), d: Snowfall from 24 sites in Japan (Mukai et al., 1999), e: Aerosol (SPM) near a coal combustion power plant, Kyushu (Tagomori et al., 1999), f: Rainfall in Kyoto Prefecture (Hioki et al., 2008).

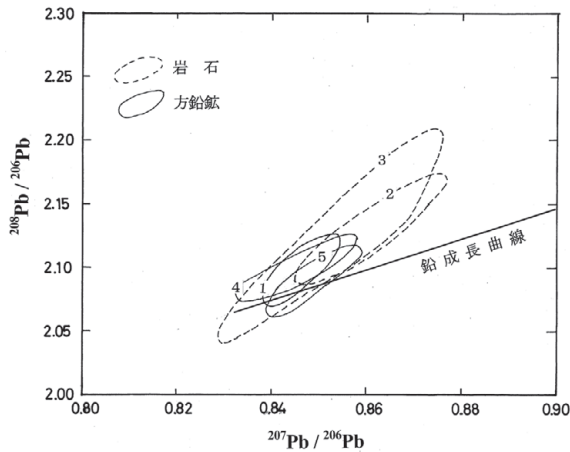


図-4b 日本の岩石及び鉛床の鉛同位体比。
1: 国内14鉛山産方鉛鉱 (Sakai and Sato¹¹⁹)、2: 火山岩類 (倉沢¹²⁰; Tatsumoto and Knight¹²¹)、3: 花崗岩類及びペグマタイト (Shimizu¹²²; 斎藤・宮崎⁸²; Miyazaki et al.¹²³; 室住ほか³⁹)、4: 中新世鉛脈及び黒鉛鉛床産方鉛鉱 (Sato¹²⁴)、5: 国内16鉛山産方鉛鉱 (山崎ほか¹²⁵)。

Fig. 4b Lead isotope ratios of rocks and galena ores of Japan. 1: Galena ores from 14 mines (Sakai and Sato, 1958), 2: Volcanic rocks (Kurasawa, 1969; Tatsumoto and Knight, 1969), 3: Granites and pegmatites (Shimizu, 1970; Saito and Miyazaki, 1972; Miyazaki et al., 1973; Murozumi et al., 1982), 4: Galena ores from Miocene veins and Kuroko ore deposits (Sato, 1975), 5: Galena ores from 16 mines. (Yamasaki et al., 1978).

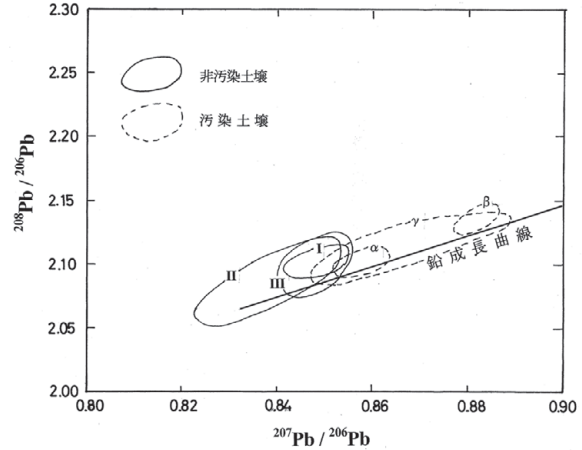


図-4d 日本における土壌及び海底堆積物の鉛同位体比。
非汚染土壌 (I: 田籠ほか⁹⁴; II: 丸茂ほか¹⁰⁹; III: 市原表層土 (丸茂ほか¹¹⁰))、汚染土壌 (a: 東京湾海底表層堆積物 (Hirao et al.⁷⁵), beta: 海成堆積物 (丸茂ほか¹⁰⁹), gamma: 汚染土壌 (丸茂ほか¹⁰⁹))。

Fig. 4d Lead isotope ratios of soils and submarine sediments of Japan. Non-contaminated soil (I: Tagomori et al., 1999; II: Marumo et al., 2003a, III: Marumo et al., 2003b), and Contaminated soils and sediments (a: Hirao et al., 1986, beta: Marumo et al., 2003a, gamma: Marumo et al., 2003a).

について鉛同位体比を測定したところ、(b)及び(c)は全く同じ組成範囲を示し、地盤の土壌起源である(a)、(d)とは明らかに異なった。以上から、外国産の鉛による人為汚染の範囲が確定した¹³⁰。

6.4.3 射撃場の鉛汚染調査・対策ガイドライン

上記の例が契機になり、他県の射撃場周辺でも同様に鉛汚染が見つかり、次第に大きな社会問題となっ

た。このことは、ネットで国内重金属関連ニュースに射撃場の鉛汚染問題が2000年以降、毎年数件リストアップされていることから分かる。

この鉛弾による汚染問題に関して、環境省は総合的な調査・検討を行い、2007年3月には「射撃場に係る

鉛汚染調査・対策ガイドライン」を公表した。それによると、わが国には都道府県公安委員会に指定されている射撃場が449ヶ所、自衛隊、海上保安庁、警察などが管理している射撃場が228ヶ所あり、合計677ヶ所にもものぼる¹³⁰⁾。これらの射撃場で使用されている弾丸のほとんどは鉛弾である¹³⁰⁾。

6.4.4 鉛弾の化学組成と溶出量

鉛製の弾丸の製造は、1650年頃英国のルパート王子により初めて行われたという。鉛にヒ素を入れて溶かし、水槽のうえに取り付けたフルイ状のものを通して水中に注入すると、ヒ素のために表面が収縮し球形になる¹⁶⁾。散弾の化学組成(平均値)はメーカーによって若干異なるが、鉛93.7～99.3%、アンチモン1.5～6.3%、ヒ素0.21～0.97%、銅0.01～0.10%含む¹³¹⁾。

筆者は、福岡県総合射撃場の鉛汚染浄化工事を見学したときに、未使用の鉛散弾を貰い受け、EPMAによる化学分析を行った。その結果、鉛弾粒子内の化学組成がきわめて不均質であり、鉛72.6～90.2%、アンチモン8.0～24.4%、ヒ素1.8～6.6%を示した。鉛弾の表面は見かけ灰黒色の球体(直径2mm)に見えるが、走査型電子顕微鏡で観察すると数 μm の凹凸が顕著に発達している。鉛弾を研磨して断面を見ると、径0.5～5 μm の孔が蜂の巣のように無数認められた。これらのことから、鉛弾は球体内でも化学組成が不均質でしかも表面積が非常に大きいことから、発射後の変形を考慮しても、水に対する溶出はある程度生じると考えても不思議ではない。

上記の「射撃場に係る鉛汚染調査・対策ガイドライン」の巻末資料A¹³¹⁾には鉛弾(メーカー別の5種類の鉛弾)の水への溶解性実験結果が記されている。蒸留水10mLに鉛散弾5gを入れて66日間放置したところ、鉛散弾から一日当たり13.6～182mg/kgの鉛

が溶出した。この試験で得られた溶出速度を銃弾中のSb+As量に対してプロットすると直線関係が得られる(図-5)。この図から、鉛に添加された成分(Sb+As)と鉛溶出量との間には負の相関があることが分かる。言い換えると、純粋な鉛組成に近いほど溶出量が大きい傾向がある。なお、図には鉛金属(99.999%)の溶出量もプロットされている。

6.4.5 射撃場の鉛汚染—海外の事例

海外の射撃場(shooting range)においても鉛製の散弾(shot)や銃弾(bullet)が使われてきたので、最近、鉛による土壤汚染は深刻な環境問題として顕在化してきた。

米国では、軍以外の民間施設(9,000ヶ所以上)において、鉛弾が年間約7万トン使われている⁵⁶⁾。フィンランド国内には2,000ヶ所以上の射撃場の存在が知られていて、その約3分の1が地下水汚染問題を抱えていることから、国土条件を考慮したリスク管理法が検討・実施されている¹³²⁾。この国の射撃場は北方森林土壌からなる場所に造られている。そのために、土壌中に散在した鉛弾から溶出した鉛は有機物と強く結合しやすく、特に植物が持つ生物学的利用能(バイオアベイラビリティ)が水溶性鉛の不溶化に効果があることがTurpeinen et al.¹³³⁾によって示された。

鉛弾が射撃場の土壌中に入り込むと、その大部分は水白鉛鉱($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)に変化し、一部は白鉛鉱(PbCO_3)、リサーチ($\alpha\text{-PbO}$)、マシコット($\beta\text{-PbO}$)、プラットネライト(PbO_2)、プランボナクライト($\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$)、硫酸鉛鉱(PbSO_4)等の2次鉛鉱物に変化する^{134)～136)}。Scheetz and Rimstidt⁵⁶⁾の溶解度計算によると、炭酸濃度がほぼ一定(例えば $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ M}$)の場合、土壌のpHが弱酸性ならば白鉛鉱が、弱アルカリ性ならば水白鉛鉱が相対的に安定になる。この関係は図-3bに表わされている。

フロリダ州の射撃場の土壌を使った室内実験の結果、鉛弾からの2次鉛鉱物の生成には、水分、有機物量、土壌pHが大きく影響した¹³⁷⁾。土壌含水量が高いほど、鉛から炭酸鉛鉱物への変質速度が上昇するが、有機物を含まないと2次鉛鉱物はほとんど生じない。土壌pHが高いと変質速度は低く、pH 8.5では酸化鉛鉱物のみが生成するが、pH 4.8では酸化鉛と炭酸鉛の両鉱物が生成した¹³⁷⁾。

土壌中にリン酸が含まれていると、鉛弾は水酸化緑鉛鉱($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)に変化するが、この鉱物は水に対する溶解度が低いので、リン酸塩添加による鉛の不溶化効果が期待できる¹³⁸⁾。

射撃場の鉛汚染対策として、最も有効な手段は鉛弾の全面使用禁止である¹³²⁾。オランダでは2004年にクレ射撃における鉛弾の使用が禁止された。スウェーデンでも同様で、代わりにスチール弾が使われている。

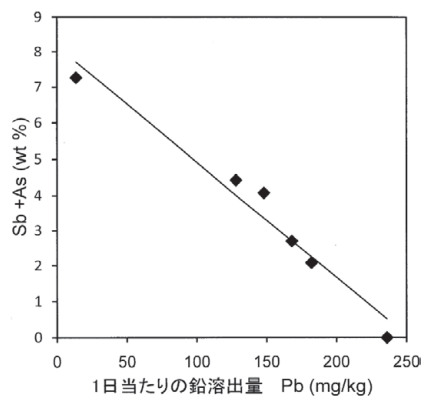


図-5 市販鉛弾の溶解速度と金属組成(Sb+As)との関係(環境省水・大気環境局¹³¹⁾)

Fig. 5 Relationship between the dissolution rate and the contents of Sb and As in lead shots on the market (Ministry of Environment, 2007).

7. 自然由来鉛による地下水汚染事例

7.1 自然由来鉛による地下水汚染の特徴

前述(3.4節)したように、地下水の鉛汚染事例は他の重金属等に比べて極めて少ない。これは、自然地層から溶出しにくいこと、また溶出してもコロイド(3.5及び5.2節)を作るために移動しにくいことによる。このことは、土壤試験において溶出量基準を超えても、ただちに地下水を汚染する可能性が低いことを示唆している。

7.2 土壤中の鉛全含有量の自然的レベル

土壤環境センター¹³⁹⁾によると、全国11都市の述べ193地点で土壤試料を採取・分析し、幾何平均値+3 σ を求めて、それを土壤中の重金属等の含有量の自然レベル上限値と定めている。鉛の場合の上限値は140 mg/kgである。この値を超えると人為的な作用が及んでいる可能性が高いと考えられていて、「土壤中の特定有害物質が自然的原因によるものかどうかの判定方法」として、環境省から都道府県知事・政令市長あてに通知(平成15年環水土第20号別紙1)がなされている。

ここでの値の求め方は統計解析によっていて論理的ではあるが、問題は試料の採取場所が偏っていて、しかも試料数が極めて少ないことである。たとえば日本の地球化学図の全国元素分布図を見ただけでも、はたして日本国内一律に同じ値で良いのかという疑問はだれもが抱く。その意味では、産業技術総合研究所が発行している精密地質汚染評価基本図(5万分の1)は評価できる。しかしながら、現在までに千葉県「姉崎」と宮城県「仙台」の2地域しか発行されていない。このような基本図は短期間で出来上がるものではない。そこで、せめてバックグラウンドレベルの設定の仕方を、試料採取法をも含めて、都道府県単位あるいは20万分の1地形図単位で求めることが出来るような「調査方法に関するマニュアル」の作成が早急に求められる。

8. トンネル掘削ズリにおける鉛溶出

8.1 鉱化変質帯中のトンネル施工事例

8.1.1 オレフレトンネル

山岳トンネルのルートが鉱化変質帯を貫通するように選定された場合、施工に当たっては、掘削ズリからの重金属溶出に伴う環境汚染が問題になる。オレフレトンネルは、土対法施行以前に掘削され、トンネル掘削ズリ中の重金属等を環境汚染の観点から検討した最初のケースである¹⁴⁰⁾。

このトンネルは北海道の洞爺湖と登別温泉を結ぶ観光ルート上の標高800 mに位置し、全長935 m、最大土被りは約130 mであった。トンネル区間の地質は新第三紀火山岩類(斜長流紋岩、同凝灰角礫岩、安山

岩質溶岩)からなる。付近には硫黄鉱床や褐鉄鉱床が分布し、火山性温泉も多いことから、火山岩類は広範に熱水変質作用を受け、変質鉱物の構成から、珪化帯、ミョウバン石帯、カオリン帯、モンモリロナイト帯等の変質帯に区分された¹⁴⁰⁾。

変質岩については、ヒ素、カドミウム、鉛、銅、亜鉛、鉄、硫黄の全含有量分析及びポット式溶出試験(環境庁告示第13号)が実施された。その結果、ヒ素をはじめ重金属類の溶出量が当時の環境基準を大幅に超過したので、トンネル全区間のズリが処理対象とされ、防水シートや吹付けコンクリートで完全遮水された状態で盛土内に密封された。この時の変質岩中の鉛の全含有量は 26.6 ± 67.9 mg/kg、溶出量は平均0.09 mg/Lであった¹⁴⁰⁾。硫黄鉱床の下部には硫化鉄鉱脈を伴うのが一般的であることから、また鉛の全含有量が最大564 mg/kgを示すことから、鉛の大部分は方鉛鉱として存在していたと思われる。

8.1.2 三豊・青葉トンネル

北海道において、有珠山噴火(2000年3月)により国道が被災したため、その復旧ルートとして建設された三豊トンネル(2 km長)及び青葉トンネル(1.7 km長)は、褐鉄鉱を採掘した旧虻田鉱山を抱える熱水変質帯に計画された。そのため、当初から重金属等の環境基準超過が危惧され、掘削ズリ対策が検討された¹⁴¹⁾。トンネルの地質は、第四紀更新世の安山岩類からなり、上記オレフレトンネルとほぼ同様な熱水変質作用を受けていた。鉛については、ボーリングコアの一部から溶出量が最大で0.034 mg/L、全含有量は最大8,610 mg/kgを示した。この調査・検討の途中で土対法が施行になったことから、鉛含有量については、全量分析(平成11年環境庁策定の「土壤・地下水汚染に係る調査・対策指針」によるもので、当時の全含有量参考値は600 mg/kg)から1規定塩酸抽出法(平成15年環境省告示第19号、含有量基準値150 mg/kg)へと、分析手法及び基準値の取り扱いの転換が余儀なくされた。そこで同一試料について、鉛の全含有量と含有量の対比を行った結果、後者は前者の5分の1以下になることが確認された。この一連の調査を経て、藤井ほか¹⁴¹⁾は次のような提言を行っている。「土対法やマニュアルに準拠した処理を行っても、必ずしも地域住民の同意を得られるとは限らない。したがって、地域住民との対話を重ね、理解を得たうえで工事を進めていくことが重要である。」

8.1.3 八甲田トンネル

東北新幹線八戸—新青森間にある八甲田トンネルは、建設前の段階から、その周辺に小規模ながら数多くの銅・鉛・亜鉛鉱脈鉱床が分布し、鉱化変質帯を伴っている地帯を通ることが判明していた。そのために、掘削ズリからの重金属等の浸出対策を考慮した調査方法が綿密に検討された。結果的には、先行して掘

削された作業坑でも、また本坑においても鉍脈に遭遇することは非常に少なく、管理型ズリとして処理されたのはほとんどが鉍化変質岩であった¹⁴²⁾。

トンネルの地質のうち、新第三紀（西黒沢階）四沢層及び和田川層の泥岩については、全岩化学組成と鉍物組成が太田ほか¹⁴³⁾によって分析・検討が行われた。それによると、泥岩中の鉛全含有量は170 mg/kg以下（平均数10 mg/kg程度）であった。

服部ほか¹⁴⁴⁾は、ボーリングコア及びトンネル掘削時に採取した切羽試料について、簡易溶出試験を長期（最大56日）にわたって行った。その結果、鉛は鉄と同じ傾向を示し、pHが5.0以下になると溶出量が急激に増加した。また、重金属等の全含有量と溶出量との間には明瞭な関係は認められないと述べている。これらのことから、鉛等の重金属の溶出は、黄鉄鉍の酸化分解に伴う硫酸の生成による岩石の酸性化によって生じるが、岩石（掘削ズリ）中の方解石、斜長石などのカルシウム鉍物による硫酸の消費（中和反応）がpH低下を抑制する場合は生じないと結論した。

8.2 トンネル掘削ズリからの鉛溶出問題

従来トンネル掘削ズリの処理問題に関しては、トンネルの地質が岩石から構成されている場合、ボーリングコアまたは岩塊として試料を採取し、それを任意の方法で2 mm以下に粉碎して粉末試料とし、土対法で云う土壤に準拠するという指針¹⁴⁵⁾にしたがって取り扱われてきた。ただし、どのくらいの量（コア長）の岩石試料を粉碎するか、2 mm以下の粒度組成のどの粒度部分を試験に供するか等についての詳細は事業者任せであった。

そのために、たとえばボーリングコアを縦半分にて切断してある分析機関に試験を依頼し、結果が基準超過となった場合、残りの縦半分のコア試料を別の分析機関で試験すると、結果は基準未満となるようなことが生じた。このような岩石試料の処理の仕方によって生じる様々な問題点を整理し、今後の課題として取りまとめたのが土木研究所ほか¹⁴⁶⁾である。

平成22年4月に改正土対法が施行され、対象となる土壤は「粉碎することなく自然状態において2 mm目のふるいを通り得たもの」と再定義された¹⁴⁷⁾。この定義は、平成15年環境省告示第19号付表2に示されている「土壤含有量に係る試料の作成法」が基になっていて、これを土壤含有量試験だけでなく土壤溶出量試験にも係るとした点で注目に値する。このことは、岩石（コア）を粉碎した試料について得られた測定結果は、改正土対法による対象土壤の場合と同等に扱うべきではないと明言したに等しい。

山岳トンネルの場合、鉍化変質帯を貫通するような特殊なケースを除けば、一般に地質は堅硬な岩石からなり、地球化学的にも平均的な化学組成を示すことから、岩石コア試料を2 mm以下に砕いて試験しても鉛含有量が土壤含有量基準を越すことはない。さらに、

同じ粉碎試料について溶出量試験を行っても鉛が土壤溶出量を超えることはほとんどないが、まれに新鮮な岩石コアから基準（0.01 mg/L）を超える場合がある。この理由としては、黒色泥岩や緑色片岩には微細な黄鉄鉍が含む場合があり、さらに微量の黄銅鉍、閃亜鉛鉍などとともに方鉛鉍を伴うことがあるからである。

ところが、同じ岩石種であっても風化を受けた試料になると鉛が溶出することがない。これについては、小川ほか¹⁴⁸⁾による実験的研究が大いに参考になる。そこでは、風化レベルの違う3種類の粘板岩（未風化、弱風化、強風化岩）の粉碎試料について、水による多段階ろ過を行い、各フィルターを通過した3種の検液について化学分析を行っている。その結果、鉛をはじめ重金属等の元素は、未風化試料では各ろ過過程での濃度変化を示さないのに対して、弱風化及び強風化試料では濃度変化は顕著で、一番小さい粒度のフィルターを通過した溶液からは全く重金属類は検出されなかった。このことから、未風化粘板岩から溶出する鉛は大部分が溶存イオンであるのに対し、風化粘板岩から溶出する鉛はコロイド粒子として存在すると結論している。このコロイドは鉄やアルミニウムからなる非晶質物と思われ、この結果は、一般に河川水や湖水から鉛イオンが検出されないこと（3.5節参照）の良い傍証になっている。

鍋田ほか¹⁴⁹⁾は風化花こう岩に硝酸鉛溶液を添加し、土壤中に2年間埋設後、鉛の濃集箇所を透過電子顕微鏡等で詳細に検討した。その結果、鉛は雲母様粘土鉍物の一部に濃集していて、マンガン成分の分布と密接な関係があることを指摘した。この場合も、風化岩中では鉛イオンが微粒子に吸着・固定されることを示唆している。

9. 鉛による人為汚染とその対策

9.1 人為的原因による土壤・地下水汚染事例

すでに述べた（1章、図-1）ように、土壤鉛汚染の原因者はその70%以上が工場・事業所と特定されていて、業種としては多い順に金属等の製造業、小売業、印刷及びその関連業となっている。そのほかに、明らかに人為的な原因による鉛汚染に鉛弾による射撃場内の土壤汚染（6.4節）がある。

一方、鉛による地下水汚染事例は、新聞報道を取りまとめた「国内重金属関連ニュース（2009～2010年）」によると、毎年必ず2～3件あるが、そのほとんどが工場跡地内の地下水や廃棄物処分場内の観測井である。

9.2 鉛汚染土壤についての対策工法

一般的な重金属汚染に対する対策工法は、封じ込めと浄化の2つに大きく分けられる。封じ込め（固化、不溶化、遮断工、遮水工、溶融固化等）はさらに原位置

封じ込めと掘削後封じ込めに、また浄化は原位置浄化（分解、抽出）と掘削後浄化（置換、分離、分解、溶融）に細分される¹⁵⁰⁾。

鉛汚染土壌の対策も基本的には同じであり、溶出基準（0.01 mg/L）、第二溶出基準（0.3 mg/L）、含有基準（150 mg/kg）に基づいた適切な対策工法の選択が求められる。鉛の場合は、カドミウムの場合と同様に、安価で入手しやすい工業用硫化ナトリウム（ Na_2S ）を不溶化剤（硫化処理剤）として用いる。これは化学反応によって硫化鉛（ PbS ）を生成させ、その形態で封じ込めるためである^{151)・152)}。硫化鉛は還元的环境下では水に対して不溶（表-2参照）であるが、酸化环境下では不安定（図-3c）になり、分解して Pb^{2+} や可溶性の PbSO_4 を生じるので、例えば改良土によるキャッピング等によってシーリングを充分に行う必要がある。

一方、同じ封じ込めでも地化学的不溶化工法と呼ばれる方法に、関東ロームやゼオライト等の鉱物資源を用いる工法がある。これには、環境負荷が少なく通常の攪拌機械で施工できるという利点がある¹⁵²⁾。原理的には関東ローム中に含まれる粘土鉱物（アロフェン、イモゴライト、ハロイサイト等）の吸着特性、すなわち中性ないし弱酸性环境下で重金属イオンを選択的に吸着する性質（特異吸着）を利用したものである（5.2節参照）。

9.3 植物を用いた鉛汚染土壌の浄化

ヒトの体内に存在するミネラル分は、食材としている植物が根を通して地中から吸収・蓄積したものである。このような観点から、植物は「緑の坑夫」ともいわれる¹⁵³⁾。生育植物（植生）の吸収力を利用して、有害重金属等で汚染された土壌や廃水を浄化しようとする試みが、植物を利用した環境修復（ファイトレメディエーション）技術である。

この技術は、短期的な環境修復・浄化には不向きであるが大きなエネルギーを必要としないことから、従来の物理・化学的な手法に比べ低コストという利点を持つ。すでに重金属高蓄積植物（非蓄積性植物より100倍以上の蓄積能力がある植物種）として45科、約400種が発見されている¹⁵⁴⁾。最近の話題で興味深いのは、汚染土壌を用いたフィールド実験的件研究から、蓄積メカニズムの研究、さらに遺伝子組み換え技術によって超集積性の種を作出する研究など、幅広い研究分野へと進展しつつある点である。

鉛汚染土壌のファイトレメディエーションに適した植物としては、トラスピ・ロトウンディフォリウム（アブラナ科）¹⁵⁵⁾、トウロウソウ¹⁵⁶⁾、カラシナ^{157)・158)}、ハカラシナ¹⁵⁷⁾、シロクローバー、トウモロコシ、シバ¹⁵⁹⁾、ミゾソバ¹⁵⁸⁾、ヒマワリ¹⁵⁸⁾、ゼラニウム¹⁶⁰⁾、コバノツメクサ¹⁶¹⁾、信州オオソバ^{162)・163)}、ライムギ、エンバク、ファセリア¹⁶²⁾、アブラナ、ヘビノネゴザ、シシガシラ¹⁶⁴⁾などがある。西岡ほか¹⁶⁴⁾はシシガシラ

地上部の熱処理による鉛の不溶化実験にも成功している。現在、世界のファイトレメディエーションは科学技術としての成長だけでなく、すでに産業としても成長している。日本では、わが国の環境に適した研究開発及び事業化への進展が今後の課題である¹⁶⁵⁾。

9.4 植物性資材による鉛の捕集除去

水質浄化する方法には、一般にイオン吸着方式や凝集沈殿方式、膜分離方式等があるが、詳しくは専門書に譲り、ここでは植物性資材（または生物質材料）を用いて重金属類の捕集除去するための基礎的な研究例について述べる。

この種の研究はすでに1980年代から知られており、例えば、アメリカ杉、落花生¹⁶⁶⁾、玉ねぎの皮¹⁶⁷⁾、緑茶¹⁶⁸⁾、麦茶、タバコ¹⁶⁹⁾等を用いて溶液中の重金属類を捕集し除去する試みがなされている。

最近、安田ほか¹⁷⁰⁾はコーヒー殻（抽出済のコーヒー豆殻）が重金属類、特に鉛に対して除去率が90%を超えることを見出した。さらに室内実験から、鉛除去率の最適条件を定め、同時にその原因はコーヒー殻に含まれる不溶性高分子ポリフェノールが鉛と結合するためと結論した。コーヒー殻は飲料メーカーなどから大量に廃棄されていることから、その再利用に新たな道が開かれようとしている。

9.5 最終処分場における鉛の挙動

最終処分場とは不要品のうちでリユース、リサイクルが困難なものを処分するための施設である。排出者の違いにより一般廃棄物最終処分場と産業廃棄物最終処分場に区分される。最終処分場内では、雨水の浸透や埋立土壌中の微生物の活動によって廃棄物は分解され、熱やガス、溶質を出しながら化学反応が進行して安定化する。その様子を知る目的から水位と水質のモニタリングが義務づけられている。

ところがモニタリングによって、最終処分場内の観測井から鉛が基準値を超えて検出されることがある。その原因は、ごみ処理施設から搬入される焼却残渣に水溶性の鉛化合物（主に酸化鉛）が含まれているからだと思われる。それならば、焼却残渣中の鉛をより溶解度が低い化合物（表-2の炭酸鉛、水酸化鉛）に変えれば、浸出液中の鉛濃度は下がると思われるが、最終処分場内の廃棄物の種類は多様であり、覆土がされ、場合によっては薬剤処理も行われているため、場内の温度や酸化還元電位、pH、そして浸出液の化学組成等によって鉛化合物の溶解度は変化するので、対策は簡単ではない。

焼却残渣には、燃え残りとしての主灰（ボトムアッシュ）と排ガス中に飛散したダストを捕集した飛灰（フライアッシュ）の2種類がある。酒井¹⁷¹⁾によれば、一般廃棄物の焼却残渣の鉛の平均含有量は主灰で1,000 mg/kgなのに対し、飛灰では3,000 mg/kgと高く、しかも飛灰の方がその溶出性が高い。

長谷川¹⁷²⁾は、ある都市ごみ焼却施設の主灰と飛灰についての鉛の溶出試験を行った。その結果、飛灰からの溶出が焼却灰に比べ2桁も高かった。この場合の飛灰には排ガス中の塩化水素を除去するために、多量に加えた消石灰やその未反応生成物である酸化カルシウムが含まれていたため、水による溶出試験では溶液が強アルカリ性(pH 12~13)になり、酸化鉛の溶解度が大幅に上がったことが原因であった。したがって、廃棄物埋立地からの浸出水が中性付近であれば、鉛の溶出に関しては問題ないが、外的要因によりpHが極端に低くなったり高くなったりすると溶出する可能性がある。

最近、高橋ほか¹⁷³⁾はある焼却場で採取された一般廃棄物の飛灰中の鉛の化学形態と溶出特性について、pH依存性試験結果を報告した。それによると、鉛は飛灰中では主に酸化態(44.5%)として存在し、そのほか残留物態、炭酸塩態、有機物態を伴う。溶出試験の結果、酸性条件でのみ13~31%の鉛が溶出したが、中性ないしアルカリ性ではほとんど溶出しなかった。後者のpH条件下での不溶性鉛は、飛灰中の酸化物態や有機物態であった鉛が大部分炭酸塩態へと変化していた。

ところで、廃棄物中の鉛の由来としてはどのようなものが多いのだろうか。鈴木ほか¹⁷⁴⁾によると、京都市による調査事例では、焼却ごみを細かい製品種類に分別して各細目別に鉛濃度を測定した。その結果、ごみ1トン中に鉛は平均149g含まれ、その鉛の由来はチューブ(51%)、ガラス・陶器(37%)、はんだ(3%)、プラスチック(3%)、金属製品(2%)、顔料(2%)であった。このデータにはバッテリーは考慮されていないので、別途鉛の濃度分布を基にモデル計算を行ったところ、焼却灰中の鉛のおよそ2/3から1/3程度はバッテリー(自動車、自動二輪車、家電用シール電池)によると見なされた¹⁷⁴⁾。

長谷川¹⁷²⁾は、近年プラスチック製品の生産量の急増に伴って一般廃棄物中へのプラスチックの混入割合が増加していることから、そのプラスチック中に多量に含まれている鉛が問題であると述べている。プラスチックの中でも塩化ビニルには、熱及び光に対する安定性を持たせるために鉛白、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛等が3~10%程度含まれている。

一方、レジ袋やごみ袋に含まれる鉛も問題視されている。日本国内で消費されるレジ袋は、2008年度で400億枚に達している。関ほか¹⁷⁵⁾は日本と韓国のレジ袋やごみ袋119種類について鉛の全含有量を蛍光X線分析によって調べた。その結果、色つきレジ袋の47%、ごみ袋の31%に100mg/kg以上の鉛を含むものが見つかった。

一般廃棄物焼却飛灰は、鉛をはじめ有害性重金属等を高濃度を含むことが多いので、重金属等の物理的不溶化(セメント固化や熔融処理等)や化学的不溶化(キレート処理や無機系薬剤処理等)が施された後に

埋立処分されている¹⁷²⁾。しかし、これらの処理はエネルギーコストの負担が大きいため、コストを低減した不溶化・無害化処理の開発が求められている。吉田ほか¹⁷⁶⁾は最近、紫外線照射による都市ごみ焼却主灰の鉛不溶化について技術開発をすすめていて、その不溶化のメカニズムが光触媒反応によることを明らかにしつつある。今後の発展が期待される。

従来から使われてきたテレビのブラウン管には大量の鉛が使われている¹⁷⁷⁾。そのため使用済みテレビのブラウン管は、家電リサイクル法の下で回収され、リサイクルされている。しかし、2011年7月のアナログ波からデジタル波への切り替えにともなって、テレビはブラウン管方式から液晶方式やプラズマ方式等への買い替えが急速に進んでいることから、リサイクル製品の需要はもはや望めない。そこでこれを最終処分場に廃棄することになるが、廃棄物に関する溶出量基準(昭和48年環境庁告示13号)を満たすことは難しいので、鉛溶出を抑制するための新たな技術開発が求められている。

10. 鉛の基準超過における対応と課題

10.1 指定基準の設定根拠

土壌溶出量基準は、地下水の水質汚濁に係る環境基準や水道水質基準と同じ値であり、その設定根拠は環境省ホームページで見ることができる。しかし、鉛についての説明は専門的でわかりにくい。引用すると次の通り。「JECFA(国連食糧農業機関と世界保健機関による合同食品添加物専門家会議による安全性評価)において幼児に対するPTWI(暫定週間耐容摂取量)として0.025mg/kg/weekが設定されており、これに基づきTDI(耐容一日摂取量)相当量0.0035mg/kg/dayが算出される。水の寄与率50%、幼児体重5kg、飲用水量0.75L/dayとして設定して基準値0.01mg/L以下とした」。要するに、最も健康被害を受けやすい幼児に対する安全な摂取量を算出し、それを基に設定したと理解される。

一方、鉛についての土壌含有量基準は、土壌の含有量リスク評価検討会報告書¹⁷⁸⁾の別添資料3(個別重金属等の要措置レベルの算定)に記されている。それによると、汚染土壌からの鉛の摂取量が長期目標としての水道からの理論最大値と同程度となる算定すると、150mg/kgになるという。

10.2 指定基準の意味と対応

土壌溶出量基準は環境基準や水道水質基準と同じレベルであり、毎日2リットルを生涯にわたって連続的に飲み続けても人の健康に害を及ぼさない水準を基にしている。したがって、鉛が一時的に基準値をある程度超えて検出されても、直ちに健康上の問題に結びつくものではない¹⁷⁹⁾ので、このことを念頭においた冷静で総合的な判断と適切な対応が求められる。

10.3 土壤溶出量試験における課題

現行の土壤溶出量試験は、硫化物を含む試料や有機物が多い試料では検液が強酸性になるので、重金属等の溶出が促進されるが、そのような特殊な閉じた系での状態は試験室のフラスコ中に限られるのであって、即座に中和緩衝作用が働く自然界では存在しない。また、鉛がたとえ土壤から溶出してもコロイドをつくるので、ろ過時にフィルター (0.45 μm) が目詰まりする。このこと一つをとっても試験法自体に問題がある。一方、公定法における固液比の比率は自然現象とかけ離れたものになっている可能性がある³⁾。

わが国でも、かつては土壤汚染調査に全量分析を行っていた (8.1.1 節参照)。この方法にはどのような不都合があったのか、今一度再検討してみる必要がある。丸茂¹⁸⁰⁾ は、現行の土対法による土地の一律評価を批判している。欧米では土地の利用形態別に基準値が設定され、サイト毎にリスク評価を行うが、その場合、多くの試料を効果的に分析する手段として蛍光 X 線法による全量分析が普及しているので、この方法を日本でも検討すべきであると述べている。

10.4 井戸材 (塩化ビニル管) からの鉛溶出

土壤・地下水汚染調査及び対策時に井戸材として塩化ビニル管 (以下、塩ビ管) を用いることが多い。たとえば、地下水をモニタリングするための観測井、土壤汚染対策用の真空井戸、薬液注入などの汚染対策等においてである。

塩化ビニル管は熱や紫外線に弱く分解して塩化水素を発生しやすいため、多くは分解を防ぐために硫酸鉛等の重金属が添加されている。この鉛の添加による塩化鉛の生成が、塩化ビニル管の安定化効果をもたらすためである^{181)~183)}。しかし、塩化鉛の水に対する溶解度は高い (表-2) ことから汚染問題を引き起こす可能性がある。

大悟法ほか¹⁸³⁾ は 3 種類の塩ビ管 (A 水道用硬質塩ビ管、B 硬質塩ビ管、C 再生管) について、鉛の全含有量分析及び浸出試験 (JIS による水道用器具一浸出性能試験法による) を行った。ここで、A は JIS 規格 (K6742) 製品で主に飲料用水道管に使用、B は JIS 規格 (K6741) 製品 (VP、VU タイプ) で主に農業用水や工業用水用排水管に使用、C は下水配管用でホームセンター等で容易に入手できるものである。試験の結果、鉛の全含有量は A:10 mg/kg 未満、B:350~940 mg/kg、C:8,600~9,100 mg/kg、また鉛の溶出量は A:0.005 mg/L 未満、B:0.010~0.060 mg/L、C:0.11 mg/L を示した。これらの結果から、B 及び C は土壤・地下水汚染調査や対策工事には不適当なことが分かる。なお、環境調査用塩ビ管という仕様の井戸材は A とほぼ同じ試験結果であった。一方、調査用の採水器 (ペイラー) や吸引ポンプ用チューブはコンタミネーションが少ないテフロン仕様のものが普通であるが、事前の材質確認は肝要である。

11. まとめ

1. 日本列島の地殻における鉛の全含有量は 16.9 mg/kg である。岩石別では、頁岩や花こう岩で 15~20 mg/kg とやや高く、砂岩や石灰岩、火山岩類で 0.5~9 mg/kg と低い。非汚染土壤では 17.2 mg/kg (平均)、河川堆積物では 20.7 mg/kg (中央値)、海底堆積物では 18.6 mg/kg (中央値) を示す。
2. 河川水中の平均鉛濃度は溶存態で 0.1 ng/L (= 0.1×10^{-6} mg/L) であるが、懸濁態では 100 ng/L と 1,000 倍も高い。降水や降雪の鉛濃度は河川水懸濁態よりさらに一けた高い。
3. 身近な河川水や地下水での鉛化学種は、酸化還元状態には影響されないが、pH 依存性は高い。すなわち酸性水では Pb^{2+} が優勢種であり、中性から弱アルカリ性の水では懸濁態としての炭酸鉛種が安定である。
4. 土壤中の鉛は鉱物結晶格子態が多く、その他酸化鉱物結合態、有機態、吸着態、イオン交換態として存在する。これらと全く異なる形態 (金属鉛、硫化鉛、酸化鉛、硫酸鉛等) で存在する場合、その鉛の起源は人為的汚染と特定できる。
5. 重金属等による土壤汚染事例中では、鉛及びその化合物による件数が最も多い。この原因は、工場・事業所及び廃棄物に由来する人為汚染によるが、これは鉛が多くの用途に、しかも多量に使われているためである。
6. 鉛の人為汚染と自然由来との区別には、バックグラウンド濃度から求める方法、鉛の化学態による方法、鉛同位体比による方法がある。
7. 現行の土壤溶出量試験では、溶存態だけでなく、粘土鉱物や水酸化鉄等の微粒子に吸着した懸濁態 (コロイド) までもが必然的に含まれる。後者は、たとえ土壤から溶出しても地下水では移動しないので、鉛の溶出量試験結果を評価するうえで充分考慮されねばならない。

謝辞

磯部敏幸九州大学名誉教授 (無機化学) には溶解度計算に関してご教示を賜った。富山大学大学院丸茂克美教授にはこの総説の粗稿を読んでいただき数々の貴重なご助言をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局 (2011):平成 21 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果。 <www.env.go.jp/water/report/h22-02/index.html> [accessed

- Apr. 1, 2011].
- 2) 島田允堯(2009):自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質:ヒ素. 応用地質技術年報, **29**, 31-59.
 - 3) 島田允堯(2011):自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質:フッ素. 応用地質技術年報, **30**, 3-29.
 - 4) 島田允堯(2011):自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質:水銀. 応用地質技術年報, **30**, 33-61.
 - 5) 長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋・岩村 秀・佐藤文隆・久保亮五(編)(1998):岩波理化学辞典. 第5版, 1854p., 岩波.
 - 6) 松本哲一・平尾良光・富樫茂子(1993):地質調査所岩石標準試料の鉛同位体比測定. 地調月報, **44**, 649-657.
 - 7) 向井人史・吉永 淳(1995):ICP-MSによる環境・生物試料の同位体比分析. 環境化学, **5**, 789-798.
 - 8) Yoshinaga, J. (1996): Isotope ratio analysis of lead in biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Tohoku J. Exp. Med.*, **178**, 37- 47.
 - 9) 加田平賢史・森脇 洋・山本 攻・鶴保謙四郎・新矢将尚(2005):ICP-MSを用いた鉛同位体分析における補正法の検討. 生活衛生, **49**, 288-296.
 - 10) Perroud, P. (2009): Athena Mineralogy. Department of Mineralogy, Faculty of Earth Science, University of Geneva.<<http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>> [accessed Oct. 14, 2010]
 - 11) 櫻井欽一博士還暦記念事業会(1973):櫻井鉞物標本. 177p.
 - 12) 中西準子・小林憲弘・内藤 航(2006):鉛. 詳細リスク評価書シリーズ, **9**, 17-18, 丸善.
 - 13) 井上尚英・田中昭代・原田 章(1994):鉛中毒. 金属中毒の健康管理, 45-59, 産業医学振興財団.
 - 14) NHK 教育テレビ(2005):新日曜美術館(平成17年8月21日放映).
 - 15) ジョン・レニハン, 山越幸江訳(1991):証人席の微量元素. 165-185, 地人書館.
 - 16) 中島信久(2007):歴史シリーズ—鉛(1)—. 金属資源レポート, 2007-9, 473-483.
 - 17) ジョン・エムズリー著, 渡辺 正・久村典子訳(2008):毒性元素—謎の死を追う. 427p., 丸善.
 - 18) 永田桂子(1984):鉛筆. 平凡社大百科事典.
 - 19) 内山巖雄・東 賢一(2009):環境中の鉛による健康影響について. モダンメディア, **55**, 91-98.
 - 20) 馬淵久夫(1994):鉛. 元素の事典, 244-247, 朝倉書店.
 - 21) Hong, S., Candelone, J-P., Patterson, C. C. and Boutron, C. F. (1994): Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*, **265**, 1841-1843.
 - 22) Reddy, A. and Braun, C. L. (2010): Lead and the Romans. *J. Chem. Educ.*, **87**, 1052-1055.
 - 23) 井上尚英・藤代一也・森 晃爾(1994):四エチル鉛. 金属中毒の健康管理, 60-70, 産業医学振興財団.
 - 24) Li, L.Y. ・大坪政美(2004):高速道路沿いの土壤の鉛汚染—カナダブリティッシュコロンビア州での事例—. 土と基礎, **52**, (4), 20-22.
 - 25) 箕口義重(1978):市販皮蛋の鉛汚染事例. 聖徳栄養短期大学紀要, **9**, 68-70.
 - 26) 中室克彦(2005):土壤・地下水汚染における環境リスクのとらえ方—鉛化合物および水銀化合物—. 地下水技術, **47**, (1), 23-36.
 - 27) 日本水道協会(2005):鉛製給水管布設替促進方策検討委員会報告書. 39p.
 - 28) 経済産業省(2002):製品に含有される物質について(例), 資料8-1, 鉛のライフサイクルの用途.<http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/admin_info/committe/h02/h0208.pdf> [accessed Oct. 14, 2010].
 - 29) Krauskopf, K. B. (1979): *Introduction to Geochemistry*. p. 552, McGraw-Hill.
 - 30) 日本化学会(2004):固体の溶解度. 化学便覧, 改訂5版, 基礎編 II, 149-155, 丸善.
 - 31) Marani, D., Macchi, G. and Pagano, M. (1995): Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: Testing of thermodynamic predictions. *Wat. Res.*, **29**, 1085-1092.
 - 32) 全国公害研協議会(2003):第3次酸性雨全国調査報告書(平成11~13年度まとめ). 全国環境研究会誌, **28**, 126-185. S858
 - 33) 井上勝也・高井 雄(1996):水のなかの有害元素. 171p., 研成社.
 - 34) 環境省(2009):鉛及び鉛化合物. リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート(2008年版), 672-676.
 - 35) 厚生労働省(2009):ミネラルウォーター類の原水基準の取扱いについて(案). 薬事・食品衛生審議会, 食品衛生分科会食品規格部会(平成21年6月2日開催), 資料2-3.
 - 36) 向井人史・田中 敦・藤井敏博(1999):降雪中の鉛同位体比と汚染の長距離輸送との関係. 大気環境学会誌, **34**, 86-102.
 - 37) 日置 正・中西貞博・向井人史・村野健太郎(2008):降水中微量金属元素濃度比と鉛同位体比による長距離輸送と地域汚染の解析. 大気環境学会誌, **43**, 100-111.
 - 38) 北村洋子・高橋正人・佐久間隆・小泉俊一・木戸一博・中村栄一・加賀谷秀樹(2006):宮城県にお

- る降水中の鉛同位体比について. 宮城県保健環境センター年報, No. 24, 88-90.
- 39) 室住正世・中村青次・吉田勝美 (1982) : 空中塵の鉛の自然生態系に対する影響. 日本化学会誌, **1982**, 1479-1484.
- 40) Sakino, H., Hashimoto, A., Uchimura, Y., Tateishi, S. and Akiyama, T. (1980) : Note on heavy metal concentration in the aquatic environment of the Kitakyushu district in Japan, 1976-1977. *Water Res.*, **14**, 1233-1237.
- 41) Iriye, T. (1984) : Distribution of minor metallic elements in river water of Green Tuff Region, Yamagata Pref. *Jap. J. Limnol.*, **45**, 260-268.
- 42) 平尾良光・越川雅之・本田美幸・島一男・草津敬・福田悦子・木村幹 (1984) : 多摩川における鉛分布. 地球化学, **18**, 1-13.
- 43) Mohiuddin, K. M., Otomo, K., Ogawa, Y. and Shikazono, N. (2012) : Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan. *Environ. Monit. Assess.*, **184**, 265-279.
- 44) 野尻幸宏 (1992) : 陸水中の微量金属成分. 季刊化学総説, No. 14, 陸水の化学, 45-55.
- 45) 環境省水・大気環境局 (2010) : 平成21年度公共用水域水質測定結果. 114p.
- 46) 国立天文台 (2008) : 理科年表, 平成20年. p. 944.
- 47) 国立天文台 (2009) : 環境年表, 平成21・22年. p. 157, 丸善.
- 48) 北野康 (1995) : 新版 水の科学. 254p., NHK ブックス.
- 49) Murozumi, M. (1981) : Isotope dilution surface ionization mass spectrometry of trace constituents in natural environments and in the Pacific. *Bunseki Kagaku*, **30**, S19-S26.
- 50) Flegal, A. R. and Patterson, C. C. (1983) : Vertical concentration profiles of lead in the Central Pacific at 15° N and 20° S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 19-32.
- 51) Lee, J-M., Boyle, E. A., Echevoyen-Sanz, Y., Fitzsimmons, J. N., Zhang, R. and Kayser, R. A. (2011) : Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitrilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **686**, 93-101.
- 52) Flegal, A. R. (1986) : Lead in tropical marine systems : A review. *Sci. Total Environ.* **58**, 1-8.
- 53) 環境省水・大気環境局 (2011) : 平成21年度地下水質測定結果. 87p.
- 54) Barnes, H. L. and Langmuir, D. (1978) : Geochemical prospecting handbook for metals and associated elements. In D. Langmuir, 1997, *Aqueous Environmental Geochemistry*, 304-308, Prentice Hall.
- 55) 竹野直人 (2005) : Eh-pH 図アトラス—熱力学データベースの相互比較. 産業技術総合研究所地質調査総合センター研究資料集, No. 419.
- 56) Scheetz, C. D. and Rimstidt, J. D. (2009) : Dissolution, transport, and fate of lead on a shooting range in the Jefferson national forest near Blackburg, VA, USA. *Environ. Geol.*, **58**, 655-665.
- 57) Brookins, D. G. (1988) : *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. 176p., Springer-Verlag.
- 58) Goldschmidt, V. M. (1954) : *Geochemistry*, A. Muir (ed.), 730p., Clarendon Press.
- 59) Taylor, S. R. (1964) : Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 60) Bowen, H. J. M. (1979) : *Environmental Chemistry of the Elements*. 333p., Acad. Press.
- 61) Mason, B. and Moore, C. B. (1982) : *Principles of Geochemistry*. 4th ed., 344 p., John Wiley & Sons.
- 62) Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985) : *The Continental Crust : Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rock*. 312p., Oxford & Palo Alto.
- 63) Faure, G. (1991) : *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*. 626p., MacMillan Pub. Co.
- 64) Wedepohl, K. H. (1995) : The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 65) Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1995) : The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, **33**, 241-265.
- 66) Krauskopf, K. B. and Bird, D.K. (1995) : *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., 647p., McGraw-Hill.
- 67) Ivanov, V. V. (1996) : In R. Salminen et al. eds. (2004) : *Geochemical Atlas of the Eastern Barents Region*. Elsevier, 548p.
- 68) Li, Y. H. (2000) : In B. Sherwood Lollar ed., 2005, *Environmental Geochemistry*, p. 70, Elsevier.
- 69) Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T. and Murata, Y. (2000) : Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **1**, (11), 1049-1082.

- 70) 寺島 滋・石原舜三(1983):日本の花崗岩類中の銅, 鉛, 亜鉛, ヒ素と硫黄—(1)北上山地と阿武隈高地. 地質調査所月報, **34**, 443-453.
- 71) 寺島 滋・石原舜三(1984):日本の花崗岩類中の銅, 鉛, 亜鉛, ヒ素と硫黄—(2)西南日本内帯. 地質調査所月報, **35**, 127-145.
- 72) 木村龍男(1993):石炭中の微量元素の地球化学. 資源地質, **43**, 187-204.
- 73) Díaz-Somoano, M., Kylandr, M. E., López-Antón, M. A., Suárez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M. R., Ferrat, M., Kober, B. and Weiss, D. J. (2009): Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1078-1085.
- 74) 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家)真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩(2004):日本の地球化学図. 209p., 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 75) Hirao, Y., Mabuchi, H., Fukuda, E., Tanaka, H., Imamura, T., Todoroki, H., Kimura, K. and Matsumoto, E. (1986): Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochem. J.*, **20**, 1-15.
- 76) 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家)真澄・岡井貴司・立花好子・池原 研・片山肇・野田 篤・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃(2010):海と陸の地球化学図. 207p., 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 77) 浅見輝男・久保田正亜・南沢 究(1988):土壤中のカドミウム, アンチモン, ビスマスなどの重金属元素の自然界値. 土壤肥料学会誌, **59**, 197-199.
- 78) 寺島 滋・今井 登・太田充恒・岡井貴司・御子柴真澄(2004):関東平野南部における土壤の地球化学的研究—土壤地球化学図の基礎研究(第5報)総括—. 地質調査研究報告, **55**, 1-18.
- 79) Takeda, A., Kimura, K. and Yamasaki, S. (2004): Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma*, **119**, 291-307.
- 80) 織田久男(1997):微量元素. 岩田進午ほか編, 土の環境圏, 186-195, フジ・テクノシステム.
- 81) 丸茂克美(2002):自然由来の砒素・鉛汚染のメカニズム. 第1回人工地層と自然地層の境界=人自不整合問題シンポジウム:重金属を含む有害地層と重金属による境界汚染地層の問題, 25-29, 日本地質学会環境地質研究委員会.
- 82) 斎藤信幸・宮崎 章(1972):日本のペグマタイトの長石中の鉛同位体比. 地質雑, **78**, 341-346.
- 83) Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (2001): *Rock-forming Minerals*. **4A**, *Silicates – Feldspars*, 135-137, Geol. Soc. London.
- 84) Kabala, C. and Singh, B. R. (2001): Fractionation and mobility of copper, lead, zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.*, **30**, 485-492.
- 85) 上田英弘・廣田敏郎・松原英隆(2001):土壤からの鉛の溶出とフミン質の効果. 福岡市保健環境研報, No. 26, 95-97.
- 86) 石山 高・八戸昭一・佐坂公規・長森正尚・高橋基之(2007):埼玉県における鉛汚染土壤調査事例と鉛溶出量に影響を及ぼす因子. 環境化学, **17**, 59-68.
- 87) 藤縄克之(1990):汚染される地下水. 126p., 共立出版.
- 88) 飯村康二(1993):土壤中での重金属の形態と挙動. 土壤の物理性, (67), 19-27.
- 89) 成田春蔵・相馬盛雄・加藤 正・櫻田 哲・今 智之・岩谷 斉(1987):リング園における重金属塩類の蓄積とその影響. 青森県りんご試験場報告, **24**, 49-82.
- 90) 福岡県県南地域地下水汚染原因等検討委員会(1995):福岡県県南地域地下水汚染原因等調査報告書. 106p., 福岡県.
- 91) 江口さやか・薄元志帆・山本沙織・芳村 碧・上野正博・益田玲爾・山下 洋・山本義和(2010):京都府舞鶴湾の一部における鉛汚染追跡調査—生物試料, 底泥, 土壤を用いた汚染評価法—. 環境技術, **39**, 238-245.
- 92) Katahira, K., Ishitake, M., Moriwaki, H., Yamamoto, O., Fujita, T., Yamazaki, H. and Yoshikawa, S. (2009): Statistical analyses of metal concentrations in a sediment core to reveal influences of human activities on atmospheric environment for 200 years. *Water Air Soil Pollut.*, **204**, 215-225.
- 93) 加田平賢史(2010):堆積物コア中鉛同位体比を用いた環境鉛汚染の歴史的な由来の識別. 生活環境, **54**, 193-203.
- 94) 田籠久也・川村秀久・松岡信明・田脇紳次(1999):鉛同位体比を用いた石炭火力発電所周辺環境影響評価. 環境と測定技術, **26**, (4), 20-24.
- 95) 丸茂克美(2005):自然的原因・人為的原因による土壤の鉛汚染の識別法. 土壤環境ニュース, No. 42, 1-5.
- 96) Chow, T. J. and Johnstone, M. S. (1965): Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science*, **147**, 502-503.
- 97) 山崎一雄・室住正世(1976):鉛の同位体比による産地分析の試み, 本邦出土の青銅鏡ならびに古

- 銭について(予報). 考古学と自然科学, No. 9, 53-58.
- 98) 新井 宏(2001):青銅器の鉛産地推定(3). *BOUNDARY*, 2001. 7, 45-49.
- 99) Ault, W. U., Senechal, R. G. and Erlebach, W. E. (1970) : Air quality and lead. *Environ. Sci. Tech.*, **4**, 305-313.
- 100) Chow, T. J. (1970) : Lead accumulation in roadside soil and grass. *Nature*, **225**, 295-296.
- 101) Rabinowitz, M. B. and Wetherill, G. W. (1972) : Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environ. Sci. Tech.*, **6**, 705-709.
- 102) Chow, T. J., Bruland, K. W., Bertine, K., Soutar, A., Koide, M. and Goldberg, E. D. (1973) Lead pollution : records in southern California coastal sediments. *Science*, **181**, 551-552.
- 103) Gulson, B. L., Tille, K. G., Mizon, K. J. and Merry, R. H. (1981) : Use of lead isotopes in soils to identify the source of lead contamination near Adelaide, South Australia. *Environ. Sci. Tech.*, **16**, 691-696.
- 104) Sturges, W. T. and Barrie, L. A. (1987) : Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature*, **329**, 144-146.
- 105) Mukai, H., Furuta, N., Fujii, T., Ambe, Y., Sakamoto, K. and Hashimoto, Y. (1993) : Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Tech.*, **27**, 1347-1356.
- 106) Erel, Y., Veron, A. and Halicz, L. (1997) : Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4495-4505.
- 107) Zhu, B-Q., Chen, Y-W. and Peng, J-H. (2001) : Lead isotope geochemistry of the urban environment in the Pearl river delta. *Applied Geochem.*, **16**, 409-417.
- 108) 神 和夫(2001):野生生物等における内分泌攪乱の実態の解明—長寿命生物における内分泌攪乱の実態の解明(鳥類). 国立環境研究所「内分泌攪乱物質による生殖への影響とその作用機構に関する研究」研究成果.
- 109) 丸茂克美・江橋俊臣・氏家 亨(2003):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**, 125-146.
- 110) 丸茂克美・竹内美緒・江橋俊臣・楡井 久(2003):土壌・地質汚染評価基本図「5万分の1姉崎」. CD-ROM 版, 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 111) Moraes, R. P., Figueiredo, B. R. and Lafon, J-M. (2004) : Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, south-eastern Brazil. *Terra*, **1**, 26-33.
- 112) 平島邦人・深澤達矢・橋 治国・柴田英昭・野村睦・高木健太郎(2004):中の峰平湿原における土壌中金属成分の鉛直分布. 衛生工学シンポジウム論文集, **12**, 48-52.
- 113) Dolgoplova, A., Weiss, D. J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T. F. D., Coles, B. and Stanley, C. J. (2006) : Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia) *Applied Geochem.*, **21**, 563-579.
- 114) Itoh, Y., Noguchi, K., Takahashi, M., Okamoto, T. and Yoshinaga, S. (2007) : Estimation of lead sources in a Japanese cedar ecosystem using stable isotope analysis. *Applied Geochem.*, **22**, 1223-1228.
- 115) Oskierski, H. C., Sindern, S., Lima, R. F. S. and Petta, R. A. (2009) : Geogenic and anthropogenic lead isotope signatures in the urban environment of Natal (NE-Brazil) . *Environ. Geol.*, **58**, 1811-1817.
- 116) Cunha, B. C. A., Rocha, D., Geraldés, M. C., Pereira, S. D. and Almeida, A. C. (2009) : Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon : Anthropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba Bay (SE-Brazil) *Jour. Coast. Res.*, Spec. Issue, **56**, 797-801.
- 117) Iglesia, M., Sánchez, M., Queralt, I., Hidalgo, M. and Marguí, E. (2010) : Sequential extraction combined with isotopic analysis as a tool for studying lead contamination from mining activity. *Int. J. Environ. Waste Manag.*, **5**, 64-78.
- 118) Cumming, G. L. and Richards, J. R. (1975) : Ore lead isotope ratios in a continuously-changing Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 155-171.
- 119) Sakai, H. and Sato, K. (1958) : Isotopic composition of the common lead of Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **15**, 1-5.
- 120) 倉沢 一(1969):玄武岩の成因と Sr・Pb 同位体—火山岩類の成因を含めて—. 地質学論集, No. 5, 43-68.
- 121) Tatsumoto, M. and Knight, R. Y. (1969) : Isotopic composition of lead in volcanic rocks from central Honshu - with regard to basalt genesis. *Geochem. J.*, **3**, 53-86.
- 122) Shimizu, N. (1970) : Lead isotopic studies on

- granitic rocks of the Abukuma and Sidara areas in the Ryoke-Abukuma metamorphic belt, central Japan. *J. Fac. Sci., Univ. Tokyo*, Sec. 2, **17**, 445-484.
- 123) Miyazaki, A., Sato, K. and Saito, N. (1973) : Lead isotopes of granitic rocks from the Hida metamorphic belt and some isotopic features of igneous rocks in Japan. *Geochem. J.*, **7**, 231-244.
- 124) Sato, K. (1975) : Unilateral isotopic variation of Miocene ore leads from Japan. *Econ. Geol.*, **70**, 800-805.
- 125) 山崎一雄・室住正世・中村精次・日向 誠・湯浅光秋 (1978) : 日本産方鉛鉱および考古遺物中の鉛同位体比. 日本化学会誌, **1978**, 1112-1117.
- 126) 谷 博之 (2004) : 鉛弾の全面禁止に関する質問主意書. 第159回国会 (平成16年6月15日参議院). <<http://www.sangiin.go.jp/japanese/johol/kousei/syuisyo/159/syuh/s159035.htm>> [accessed Oct. 25, 2010].
- 127) 西日本新聞 (2000) : 射撃場鉛検出 - 県が土壤調査へ. (2000年9月14日朝刊記事).
- 128) 朝日新聞 (2000) : 周辺の水・米「安全」 - 射撃場鉛汚染, 県教育委が検査. (2000年10月21日朝刊記事).
- 129) 日経 BP 社 (2001) : 射撃場に散る鉛弾180tを分別回収. 日経コンストラクション, 2001.8., 24号, 50-52.
- 130) 永淵 修 (2003) : ため池底泥の鉛汚染 (射撃場) における起源推定法. プラズマ分光分析研究会第57回講演会講演要旨集, 23-24.
- 131) 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. 77p. <www.env.go.jp/info/iken/result/h190124b/b_2_1.pdf> [accessed Oct. 25, 2010].
- 132) Sorvari, J., Antikainen, R. and Pyy, O. (2006) : Environmental contamination at Finnish shooting ranges - the scope of the problem and management options. *Sci. Total Environ.*, **366**, 21-31.
- 133) Turpeinen, R., Salminen, J. and Kairesalo, T. (2000) : Mobility and bioavailability of lead in contaminated boreal forest soil. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5152-5156.
- 134) Lin, Z. (1996) : Secondary mineral phases of metallic lead soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden. *Environ. Geol.*, **27**, 370-375.
- 135) Vantelon, D., Lanzirrotti, A., Scheinost, A. C. and Kretzschmar, R. (2005) : Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-X-ray fluorescence and absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4808-4815.
- 136) Dermatas, D., Cao, X., Tsaneva, V., Shen, G. and Grubb, D. G. (2006) : Fate and behavior of metal (loid) contaminants in an organic matter-rich shooting range soil : Implication for remediation. *Water, Air, Soil Pollution : Focus*, **6**, 143-155.
- 137) Ma, L. Q., Hardison Jr, D. W., Harris, W. G., Cao, X. and Zhou, Q. (2007) : Effect of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air Soil Pollut.*, **178**, 297-307.
- 138) Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Hardison, D. W. and Harris, W. G.. (2003) : Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. *Sci. Total Environ.*, **307**, 179-189.
- 139) 土壤環境センター (2003) : 土壤汚染対策法に基づく調査及び措置の技術的手法の解説 Appendix 3_1-3_5.
- 140) 原田勇雄 (1989) : オレフレトンネルの設計施工 - 鉛化変質帯のトンネル施工例. 土と基礎, **37**, (380), 101-104.
- 141) 藤井正明・荒野 広・坪西国夫 (2003) : 一般国道230号復旧工事で遭遇した「重金属含有土砂の対応」について. 国土交通省第47回北海道開発局技術発表, 8p.
- 142) 服部修一・蓼沼慶正・太田岳洋・木谷日出男 (2002) : 八甲田トンネルにおける鉛化変質岩の評価法の検討. 応用地質学会研究会講演論文集, 2002, 45-48.
- 143) 太田岳洋・木谷日出男・服部修一 (2000) : トンネルから発生する泥岩掘削残土の溶出特性. 応用地質学会研究発表会講演論文集, 2002, 49-52.
- 144) 服部修一・太田岳洋・木谷日出男 (2003) : 酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討 - 鉛山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法 -. 応用地質, **43**, 359-371.
- 145) 土木研究所 (2004) : 建設工事で遭遇する地盤汚染対策マニュアル (暫定版). 149p., 鹿島出版会.
- 146) 土木研究所・応用地質(株)・大成建設(株)・三信建設工業(株)・住鉄コンサルタント(株)・日本工営(株) (2007) : 建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル (暫定版). 岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書, 整理番号第358号, 91p.
- 147) 環境省水・大気環境局長 (2010) : 土壤汚染対策法の一部を改正する法律による改正後の土壤汚染対策法の施行について. 環水大土発第100305002号, 79p.
- 148) 小川泰正・原 淳子・土屋範芳・丸茂克美・駒井

- 武(2007):多段階ろ過からみた風化粘板岩からの元素溶出挙動. 資源地質, **57**, 15-24.
- 149) 鍋田敏之・湊 秀雄・森本辰雄・木暮敏博(2008):風化花崗岩(マサ土)における鉛イオンの固定メカニズムーFIB-TEMによる解析ー. 粘土科学討論会講演要旨集,(52), 256-257.
- 150) 木暮敬二(1999):地盤汚染と浄化技術の現状と課題. 基礎工, **27**(2), 2-6.
- 151) 地盤工学会(2002):土壌・地下水汚染の調査・予測・対策. 11-12, 丸善.
- 152) 片岡昌裕・大橋貴志(2005):油・鉛等で汚染された土壌・地下水の浄化技術. 防衛施設と技術, **15**(1), 44-52.
- 153) 蒲池浩之(2010):植物を利用した環境浄化ーファイトレメディエーションー. 富山大学環境報告書, 2010, 17p.
- 154) 王 効拳・李 法雲・岡崎正規・杉崎三男(2003):ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復. 埼玉県環境科学国際センター報,(3), 114-123.
- 155) 高野博幸・丸田俊久(2000):Phytoremediation:植物利用による環境修復技術. 太平洋セメント研究報告,(138), 73-80.
- 156) 中川 啓・松尾浩一(2001):トウロウソウ(*Bryophyllum pinnatum* Lam. Oken)による鉛汚染土壌修復の検討. 土木学会第56回年次学術講演会講演要旨集, VII-272, 544-545.
- 157) 松尾浩一・江頭和彦(2002):ハカラシナによる鉛除去へのファイトレメディエーション. 日本土壤肥料学雑誌, **73**, 769-771.
- 158) 永島玲子・久保田洋・佐竹英樹・矢島 聡・近藤敏仁・谷 茂(2004):事例紹介・重金属高集積植物のスクリーニング調査. 土壤環境センター技術ニュース,(9), 36-39.
- 159) 佐藤 健・木村 努・酒井 崇・本田宗央・高見澤一裕・加藤公夫・田村英生・日比野陽子・小島淳一(2003):植物機能を活用した射撃場鉛汚染の現位置浄化と拡散防止. 地下水技術, **45**(8), 33-43.
- 160) 渡邊浩一郎・小野靖夫(2005):カラシナおよびゼラニウムによる鉛ファイトレメディエーションに対するエチレンジアミン四酢酸の影響. 帝京科学大紀要, **1**, 67-71.
- 161) 吉田光毅・秋吉美穂・藤原 靖(2005):ファイトレメディエーションの現状と課題. 大成建設技術センター報,(38), 06-1~06-4.
- 162) 松古浩樹・本田宗央・武藤淳司・田村英生・小島淳一・佐藤 健(2007):現地実証試験における植物による鉛汚染土壌の浄化と拡散防止効果. 土木学会論文集 G, **63**, 51-57.
- 163) 環境省水・大気環境局土壌環境課(2007):植生を利用した鉛汚染の拡散抑制技術. 射撃場に係る鉛汚染調査・対策ガイドライン, 巻末資料 I, I-1~I-2.
- 164) 西岡 洋・村松康司・末広省吾・寺田靖子(2009):鉛蓄積性植物の探索と評価. *BIOINDUSTRY*, **26**(11), 7-14.
- 165) 王 効拳・李 法雲・杉崎三男(2004):ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復の現状と展望. 全国環境研会誌, **29**, 85-94.
- 166) 木村 優(1983):生物質材料による水中の重金属類の捕集除去. 公害と対策, **19**, 341-346.
- 167) Kumar, P. and Dara, S. S. (1981): Binding heavy metal ions with polymerized onion skin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 397-402.
- 168) 木村 優・山下博美・駒田順子(1986):緑茶を吸着剤として用いる水中の各種重金属類の捕集除去法. 分析化学, **35**, 400-405.
- 169) 青野 求・高木 亮(1999):植物性資材による重金属の捕集除去法. 日本土壤肥料学会講演要旨集,(45), 424.
- 170) 安田みどり・尊田民喜・長谷川のふみ・熊川景子(2003):コーヒー及びコーヒー殻を用いた重金属の除去. 日本家政学会誌, **54**, 827-832.
- 171) 酒井伸一(1998):ゴミと化学物質. 233p., 岩波新書.
- 172) 長谷川信夫(1995):都市ごみ焼却飛灰中の鉛と埋立処分地での浸出特性に関する研究. 廃棄物学会論文誌, **6**, 149-156.
- 173) 高橋史武・叶 琢磨・島岡隆行(2010):pH 依存性試験に供した一般廃棄物飛灰残渣中の鉛の化学形態変化と溶出特性. 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **21**, 197-198.
- 174) 鈴木靖文・高月 紘・酒井伸一(1995):焼却灰の鉛濃度分布を用いた鉛の由来の推定(要旨). 廃棄物学会第5回研究発表会.
- 175) 関 智賢・浅利美鈴・酒井伸一(2009):レジ袋やゴミ袋に含まれる鉛についての日韓比較調査. 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **20**, 74-75.
- 176) 吉田英史・藤川拓朗・肴倉宏史・藤森 嵩・佐藤研一(2010):紫外線照射による一般廃棄物焼却飛灰中の鉛の不溶化とその化学形態変化. 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **21**, 190-191.
- 177) 肴倉宏史・杉田 創・井本由香利・駒井 武・山下勝・赤井智子(2009):ブラウン管ガラスからのPb溶出量に対する微細粒子の影響. 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **20**, 266-267.
- 178) 環境省環境管理局水環境部土壌環境(2001):土壌の含有量リスク評価検討会報告書「土壌の直接摂取によるリスク評価等について」.<www.env.go.jp/water/report/h13-01/index.html> [accessed Apr. 1, 2009].

- 179) 厚生労働省(2002):現行の水質基準の考え方について. 第2回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, (4), 2. <www.mhlw.go.jp/shingi/2002/09/s0904-4c1.html> [accessed Apr. 1, 2009].
- 180) 丸茂克美(2006):自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題の現状と対策. 地質と調査, 2006. 2, 2-7.
- 181) 野田倫一・井滝忠一・小宮山昌幸(1970):塩化ビニール管から溶出する鉛について. 水道協会雑誌, (435), 141-142.
- 182) Wong, M. K., Gan, L. M., Koh, L. L. and Lum, O. L. (1990): Some further studies on factors affecting the leaching of lead from unplasticized poly (vinyl chloride) pipe. *Water Res.*, **24**, 451-455.
- 183) 大悟法弘充・山本 勇・檜山知代(2004):土壌・地下水汚染調査および対策に使用する井戸材質からの鉛溶出. 資源環境対策, **40**, (12), 112-116.