

○ 鉛弾の水への溶解性

鉛弾は水に溶ける。しかし、pH 調整により抑制は可能。

- ・ 静置した状態で、鉛散弾が水（蒸留水）にどの程度溶けるかを調べるため、5 種類の散弾試料の約 5g(60 粒余り)を 20ml 容のビーカーに取り、10ml の蒸留水を加えて室内に放置した。鉛散弾から生成した沈澱を写真 1 に示す。溶解試験を 44-66 日継続した結果（表 1）より、WinchesterAA の場合を除いて、1 日に散弾 1g から 100~200 μg の鉛が溶けた。従って、1t の散弾があり、それらが水に触れているとすれば、1 日に 100~200g、1 年では 36~73kg の鉛が溶け出す換算になる。

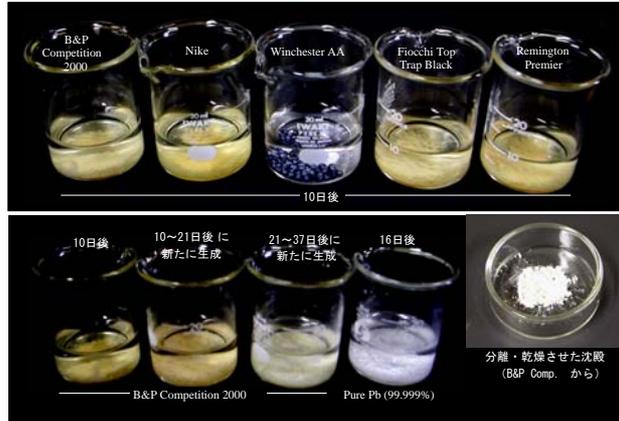


写真1 蒸留水中での鉛散弾から生成した沈澱

表 1 鉛弾の溶解速度（重量減少速度）

試料	浸漬日数 (日)	初期重量 (g)	浸漬後重量 (g)	減量 (g)	溶解量 (mg/日)	g当たり溶解量 (mg/g/日)	Sb+As 量 (%)
B&P Competition 2000	66	5.058	5.0019	0.0561	0.850	0.168	2.71
Nike	66	5.012	4.9697	0.0423	0.641	0.128	4.43
Winchester AA	66	5.0228	5.0183	0.0045	0.0682	0.0136	7.27
Fiocchi Top Trap Black	66	5.0098	4.9608	0.049	0.742	0.148	4.08
Remington Premier	66	5.0735	5.0126	0.0609	0.923	0.182	2.09
釣り 7号ガン玉	45	5.0735	5.0314	0.0421	0.936	0.184	—
純Pb (99.999%)	44	4.9635	4.912	0.0515	1.170	0.236	0.00

- ・ 水と空気共存下での鉛の溶解反応は、 $2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO$; $PbO + HCO_3^- \rightarrow PbCO_3 + OH^-$; $3PbCO_3 + 2H_2O \rightarrow Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + H_2CO_3$ の逐次反応で進み、 OH^- の放出によって溶液は次第にアルカリ性になるが、液のpHが 6~8 の範囲にある時には、反応は 2 段階目までで止まって $PbCO_3$ が沈澱する。しかし、液がさらにアルカリ性(pH8-10)になると、3 段階目の反応が進んで $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ が沈澱してくる。
- ・ 図 1 は、 $Pb-CO_2-H_2O$ 系での鉛の溶解平衡を示したpH-Ehダイアグラムである。pH8 前後を境に優先沈澱種が変わるのが分かる。

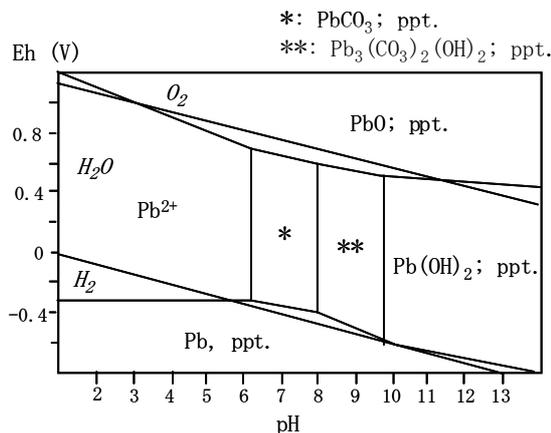


図1 $Pb-CO_2-H_2O$ 系における pH-Ehダイアグラム
条件：
イオン強度 = 5×10^{-3}
 $CO_2 = 1 \times 10^{-3}$ mol/L
 $Pb = 1 \times 10^{-6}$ mol/L

○ 土壌の種類により、鉛の吸着能力や鉛直方向への移動は異なる

土壌の中には鉛を強く吸着するものがある。しかし、吸脱着能は pH の影響を強く受ける。

- ・ 表 2 は、4 種の土壌および市販火山灰質資材（鹿沼土、赤玉）の鉛初期濃度 0.1mmol/L における吸着容量を推定した結果を示した。土壌や各種火山灰質資材における鉛吸着容量は溶液 pH が高くなるに従い急激に上昇し、且つ、黒ボク土や火山灰質資材で高い吸着容量を示した。
- ・ ただし、図 2 に示したように、溶液 pH がさらに上昇し pH7~8 付近を越えるあたりから、溶液中鉛濃度と吸着態鉛濃度の分配係数は徐々に増加し始める。すなわち、鉛が溶け易くなり始める。特に、黒ボク土や褐色森林土などの土壌中の有機物含量の高い土壌でその傾向が顕著なことからも明らかのように、鉛の高 pH 領域での可溶化には土壌中の有機物が関与している。従って、散弾や土壌からの鉛の溶出や可溶化を抑制するためには、土壌 pH をおおよそ 6~8 の範囲に管理することが望ましい。しかし、土壌中の有機物含量が極めて少ない場合には、pH8 を越えて多少アルカリ性になっても問題ないが、pH11 を越えて過度にアルカリ性になると、鉛はアニオン (PbO_2^{2-} や PbO_2H^-) として溶けやすくなるので注意が必要である。また、強アルカリ性の環境下では、アンチモンやヒ素の移動性も増大する可能性がある。

表 2 溶液—土壌間の分配係数から推定される鉛吸着容量と平衡 pH および粘土含量、リン酸吸収係数との関係（初期鉛濃度 0.1mmol/L 条件）

	粘土含量 (%)	リン酸吸収係数 (g kg^{-1})	推定吸着容量 (mg kg^{-1})			
			pH5.0	pH5.5	pH6.0	pH6.5
黒ボク土	26.4	21.4	137	404	1,196	3,536
褐色低地土	16.3	9.8	175	384	846	1,862
褐色森林土	23.2	11.1	131	282	608	1,310
砂丘未熟土	1.1	1.4	14	29	59	119
市販鹿沼土	22.8	22.2	16	100	616	3,787
市販赤玉	12.5	23.8	83	320	1,231	4,741

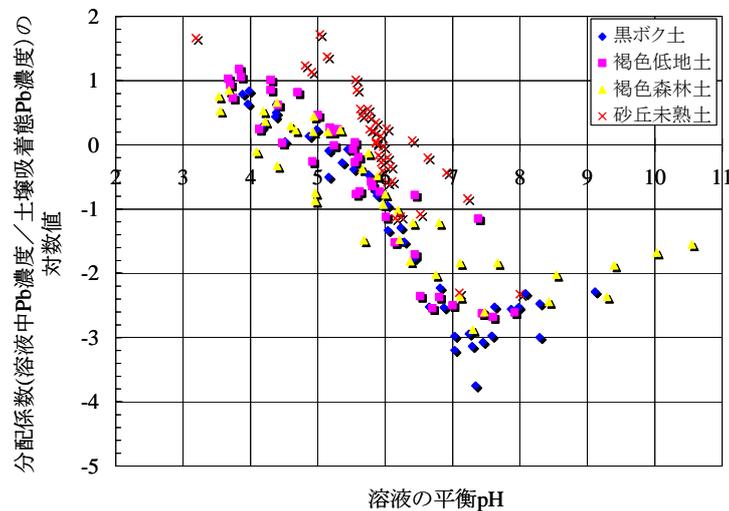


図2 溶液pHと土壌溶液中Pb/吸着態Pbの分配係数との関係

- ・ 4 種類の土壌についてカラム試験による鉛の下方浸透実験を実施した結果を図 3、図 4 に示した。カラムは約 1 年 4 ヶ月間野外環境に順化させた後に、3.32mg の鉛を土壌表面から添加した。図 3 は、1 年 5 ヶ月の試験期間にカラムから溶出した鉛の総量を降雨による負荷量とともに示したものである。褐色森林土、低地土、及び砂丘未熟土からの溶出はほぼ同レベルであったが、黒ボク土ではかなり低く他の 3 土壌の 1/3 程度であった。いずれの土壌でも、酸可溶態^{注1}や EDTA 可溶態^{注2}の鉛は溶存態^{注3}よりかなり多かったが、これは鉛の一部が、土壌コロイドに吸着したり、 PbCO_3 や $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ などの微細沈澱を生成したりして、粒子状で溶出したことを示唆

している。

- ・ 図4は、芝地に設置した土壌カラムに添加した鉛の1年3ヶ月後の鉛直プロファイルである。鉛は全ての土壌で最表層に最も多く蓄積しているが、低地土や砂丘未熟土では一部が明らかに下層に移行している。そこで、添加鉛が最表層(0-2cm)に保持された割合を、 $100 \times (\text{最表層中の鉛濃度} \times \text{最表層の土壌重量}) / \Sigma (\text{次層以深各層の鉛濃度} \times \text{各層の土壌重量})$ から求めて比較した結果、最表層保持率は、黒ボク土(62.7%) > 褐色森林土(46.5%) > 砂丘未熟土(40.9%) > 低地土(24.3%)の順となった。
- ・ 鉛は黒ボク土で最も動き難く、低地土で最も動き易かったと考えられる。

注1：試料とした水に硝酸を1～2%添加して1週間放置した後ろ過して分析した。この条件下では、炭酸鉛や塩基性炭酸鉛の沈殿が溶解するとともに、土壌の無機・有機コロイドに吸着した鉛が可溶化されるので、この画分には、溶存態に加え、微小沈殿や土壌コロイドとして存在した不動態鉛が含まれる。

注2：試料とした水に少量のEDTAを添加して1週間放置した後、ろ過して分析した。可溶化される鉛画分は注1の酸添加の場合とほぼ同様である。

注3：試料とした水を0.45μmのメンブランフィルターでろ過して分析した(溶存態鉛)。

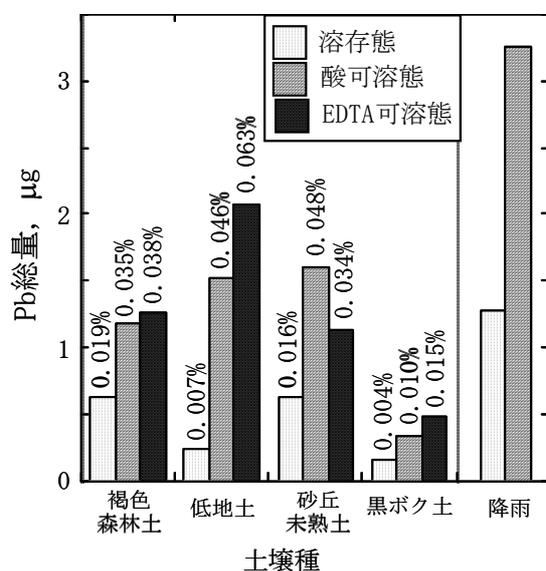


図3 Pb添加後1年5ヶ月間にカラムから溶出したPb総量と同一期間に降雨によって負荷されたPb総量. 棒グラフ上の数値は添加量に対する割合

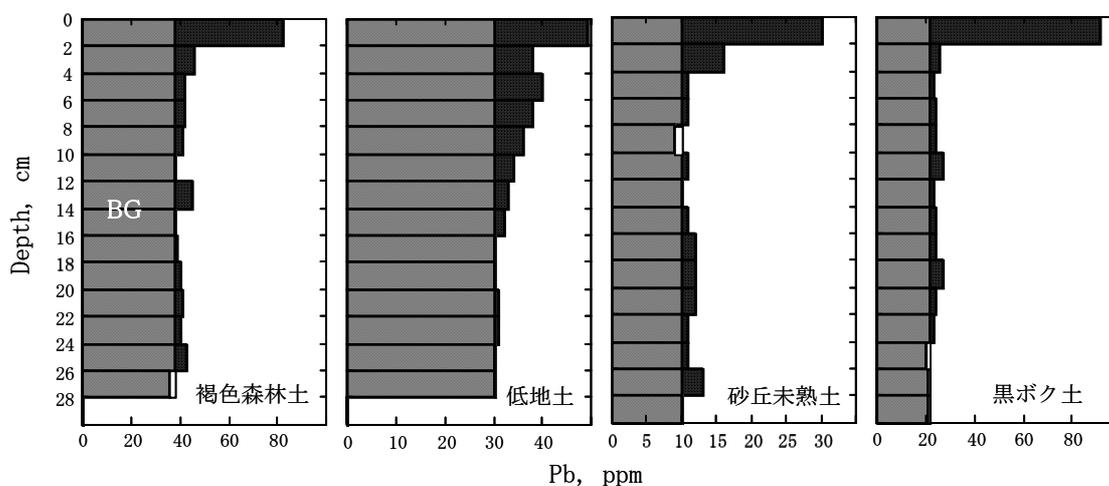


図4 カラム土壌中のPbの分布. BG: カラム内で最も低い濃度を示した5層の平均値; 褐色森林土 (38 ppm)、低地土 (30 ppm)、砂丘未熟土 (10 ppm)、黒ボク土 (22 ppm)。

○ リン酸の共存下で鉛弾の溶解性は低下する

鉛弾の溶解は溶液中にリン酸が共存することで抑制可能。ただし、土壤中に放出された鉛の溶出抑制効果は期待できない。

- ・ 写真2は、約5gの散弾（B&P Competition）を水及び1~100 ppm-P（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から調製）の溶液に23日間浸漬した時の沈殿生成の状況を示したものである。また、表3にはその時の上澄み液（孔径0.45 μm フィルターで濾過）中の鉛濃度を示した。リン酸濃度が増加すると溶解が抑えられ、P濃度が100 ppm程度になると、沈殿生成も殆ど認められなくなった。また、100 ppm-Pの溶液に23日間浸した散弾表面（B&P Competition）のX線回折スペクトルから、不溶性の $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ の沈殿が表面に析出していることを確認した。この沈殿が表面を被覆して溶解を抑えたと考えられる。
- ・ 図5に各種土壌の鉛吸着量におよぼすリン酸添加処理の影響を示した。実験条件は、モル比でリン酸が鉛の5倍相当となるように添加した。図5より、溶液が酸性である場合は明らかにリン酸添加区は無添加区に比べみかけの鉛吸着量を顕著に増大させたが、pH6以降ではいずれの土壌においてもその効果は認められない。さらに、褐色森林土や黒ボク土など、土壌有機物含量の高い土壌ではpHの上昇に伴い、リン酸が有機物の可溶化を促進し、それに伴い有機錯体化した鉛が可溶化するため、むしろ無添加区よりもみかけの鉛吸着量が減少する。
- ・ 従って、リン酸添加処理においてはpHのコントロールに細心の注意を要する。その上、散弾表面のみの不溶化を促す場合と異なり、一旦生成した炭酸鉛や鉛イオンの不溶化対策としてリン酸を施用する場合には、多量のリン酸資材の施用を必要とすることや、pH6以上ではほとんどその効果が極めて小さいことなどから、射撃場でのリン酸施用は推奨しがたい。さらに、リン酸はアンチモンやヒ素の移動性を増大させる可能性もある。

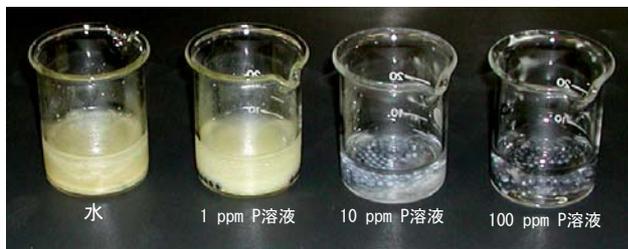


写真2 リン酸溶液に浸漬した散弾の溶解状況 (23日後)

表3 散弾（B&P comp.）のリン酸溶液への溶解

溶液	Pb	P
	ppm	
水	24.5	0.0006
1-ppm Pの PO_4^{3-} 溶液	0.100	0.0002
10-ppm Pの PO_4^{3-} 溶液	0.085	0.0005
100-ppm Pの PO_4^{3-} 溶液	0.017	(80)*

※参考値：浸漬期間：23日間

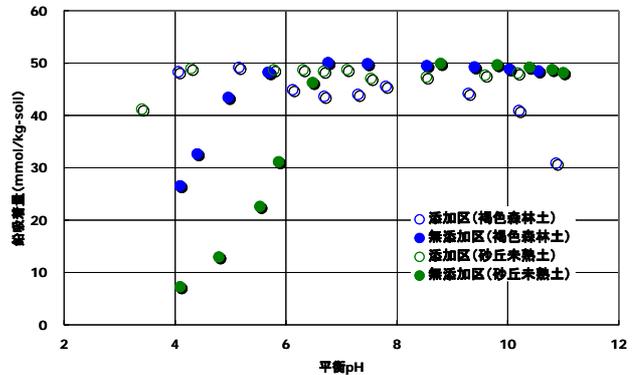
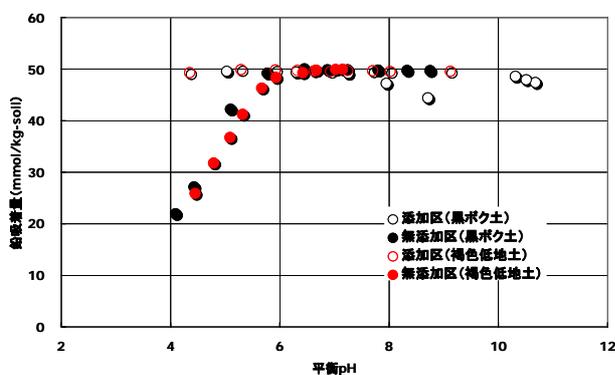


図5 リン酸添加処理の有無における各種土壌に対するPb吸着量の変化と溶液pHとの関係 (PO_4^{3-} :Pb モル比5:1)

○ 植物根や地下茎は鉛弾や鉛を含む土壌間隙水を地下方向へ拡散させる

植物の存在は鉛汚染を物理的に拡散させ、且つ、不連続な土壌汚染を引き起こす。

- ・ 汚染鉛の土壌中分布は、特別な移動経路（バイパス）が無ければ、通常表層で高く下層に行くに従って次第に減少するパターンを示す。しかし、イタドリなどの植物が繁茂する場所では、表4のように特異的に下層で高い鉛濃度を示す層位が確認された。
- ・ 土壌コア試料の観察から、鉛濃度が特異的に高かった層位ではしばしば中型ないし大型の植物根が存在していた（写真3）。イタドリ根周辺土壌の鉛濃度を分析し、対照部分（バルク）の値と比較した結果、鉛濃度が特異的に高かった層位には必ず根が分布し、また、根が分布した土壌層位内では分析した4例中3例で根周辺土壌の鉛濃度が対照部分の濃度より明らかに高かった。
- ・ イタドリのように中型ないし大型の根を深く張る植物が繁茂する場所では、それらが枯れると土壌中にトンネルを形成し、鉛を含む土壌間隙水や鉛弾そのものを地中深く拡散させる可能性がある。
- ・ また、植物根は根表面で有機酸を分泌するため、このような植物由来の有機酸が鉛の可溶化を根近傍で促進させた可能性もある。



コアサンプラー挿入で切断された生根

表4 A射撃場より採取した土壌コアのイタドリ根周辺土壌のPb濃度

地点	深度, cm	イタドリ根有無	全量Pb, ppm
3	15-20		24
	25-30		15
	35-40		16
	45-50		16
	55-60		15
	65-70		14
	75-80	+	56
	85-90		16
5	6-11		3834
	16-21		83
	26-31	+	40
	36-41	+	271
	46-51		32
	56-61	+	25
	66-71		25
	76-81		17

試料	全量Pb, ppm
Fe酸化物様物質	27
根周辺土	87
Fe酸化物様物質	21
対照部分	21
根周辺土	121
Fe酸化物様物質	85
対照部分	89
根周辺土	248
Fe酸化物様物質	22
対照部分	18
根周辺土	22



土壌中の枯死根



枯死根は中空になっている

写真3 土壌コア試料中の植物根および枯死根

○ 植物が分泌する有機酸や土壌有機物は鉛の可溶化を促進させる

溶液 pH が高いほど、これらの有機物は可溶化しやすく、鉛も可溶化が促進される

- ・ 植物の存在や植物根表面から分泌される有機酸の効果については前述した。
- ・ 図6にA射撃場における全量鉛濃度と水抽出鉛濃度を示した。プロットは2グループに分かれ、抽出液の溶存態有機炭素濃度（TOC）が低い土壌層試料は概ね A グループに、TOC 濃度の高い試料は B グループに分類された。
- ・ また、水抽出鉛と抽出液の TOC との関係を見ると（図7）、TOC の増大にともなって鉛が増えている。
- ・ これらの結果は、有機物の溶出が水抽出鉛を増大させる要因であることを示唆している。
- ・ また、石灰成分を含むクレーの落下地点などは、土壌がアルカリ性になりやすいため（A 射撃場 5 地点中 pH が最も高い；抽出液 pH: 地点 1 (5.7)、地点 2—クレー落下地点 (6.8)、地点 3 (6.6)、地点 4 (6.2)、地点 5 (5.3))、有機物が溶け易くなって、有機物と結合した鉛も一部可溶化したと考えられる。

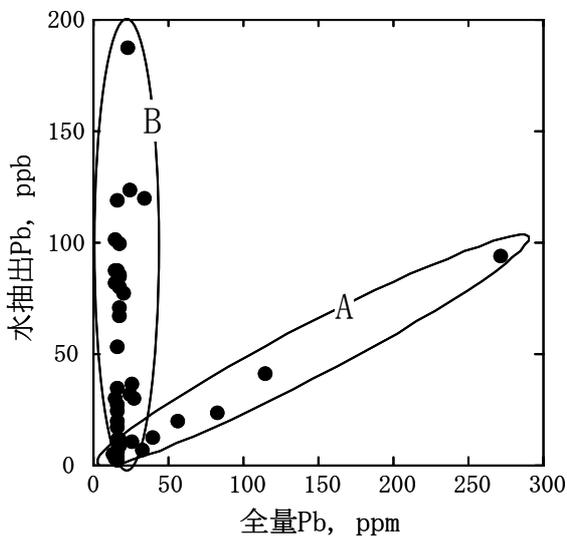


図6 A射撃場ロング土壌コア試料中の全量Pbと水抽出Pbの関係。A:比較的溶存態全炭素濃度(TOC)の低い土壌、B:比較的TOC濃度が高い土壌

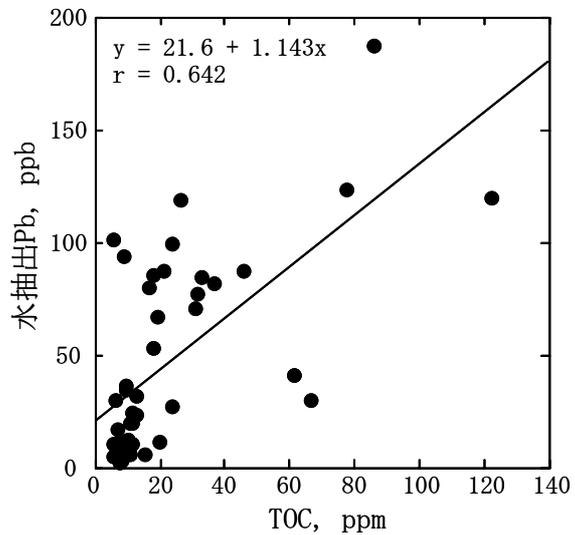


図7 水抽出Pb濃度とTOC濃度との関係。いずれも検液中濃度で示す。