

鉛散弾からの鉛の溶出特性について

山崎康廣 海老原昇* 原 雄

(*: 現産業振興課)

1 はじめに

鉛散弾を構成する金属鉛は天水と大気に晒されると容易に風化することが原らりにより観察された。この過程において金属鉛の表面には Hydrocerussite 及び Cerussite からなる白色皮膜 (以下「風化殻」という。) を生じる。

本稿では使用前鉛散弾及び射出済みの風化鉛散弾から環境中に遊離する鉛を評価するために実施した溶出試験結果について報告する。

2 試料 (鉛散弾) について

実験には使用前及び射撃場管理地内の 2 地点 (R5 地点, T8 地点) から表土と共に任意量回収した射出済みクレー射撃用鉛散弾を使用した。なお、回収地点は目視から風化殻の割合が異なる地点を選定した。回収した試料は恒温槽内において 30℃, 65 時間乾燥後、手選別により表土から分離した。これら実験に用いた鉛散弾の実態顕微鏡下における特徴は以下のとおりである。

2・1 使用前鉛散弾について

径 2mm± の真球に近く黒色優勢の灰色で、金属光沢を示す。

2・2 R5 地点から採取した鉛散弾について

径は 2mm± であり、射出時の衝撃により散弾にへこみが生じているものもある。鉛散弾全体及び一部が風化殻により覆われているもの、表面の金属光沢が失われ白濁したものなど様々である。風化殻の形状は散弾ごとに異なっている。

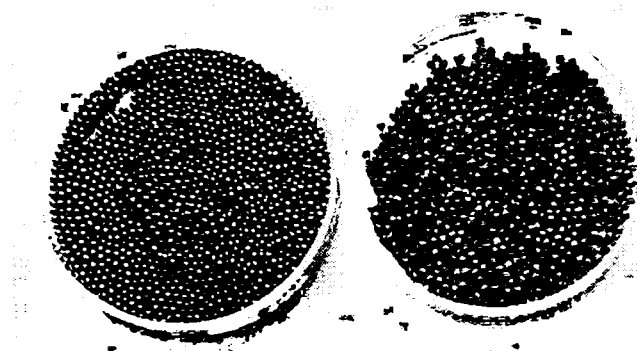


図 1 使用前鉛散弾(左)と射出済みの鉛散弾(右)

2・3 T8 地点から採取した鉛散弾について

観察される形状は R5 地点試料と同様であるが、風化殻を持つ鉛散弾の割合は R5 地点試料より少なく、風化殻の発達度も低い。

3 実験

3・1・1 ICP 発光分光分析法

試料溶液中の鉛濃度を測定するために ICP 発光分光分析法を用いた。

試料溶液 50ml について硝酸で加熱分解後超純水で定容し、セイコー電子工業㈱製 ICP 発光分光分析装置 SPS1500VR で測定を行った。試料の測定時には 1mg/l の濃度になるようにイットリウムを試料と検量線溶液に添加し、内部標準法による補正を行った。硝酸は和光純薬工業㈱製の有害金属測定用試薬を使用し、ICP 標準液 (鉛及びイットリウム標準液、共に 1000mg/l) も和光純薬工業㈱製の原子吸光分析用試薬を使用した。

表 1 ICP 測定条件

ICP-AES SPS1500VR(セイコー電子工業㈱)	
Frequency	27.12MHz
RF Power	1.3kW
Plasma gas	14l/min
Auxiliary gas	0.1l/min
Carrier gas (wet)	0.36l/min
Observation height in plasma	14.6min
Analytical lines	Pb:220.353 Y :371.030

3・1・2 粉末 X 線回折法

粉末試料の成分を分析するために粉末 X 線回折法を用いた。

試料は恒温槽内において 105℃, 1 時間乾燥後、めう乳鉢で粉末にし、理学電機㈱製 X 線回折装置 RINT-Ultima+ で分析を行った。

表2 粉末X線回折の測定条件

X線 : Cu-K_α (40Kv/30mA)

走査角 : 5~65°

走査速度 : 2° /min

3・2 鉛散弾から溶出される鉛成分に関する溶出挙動について

鉛散弾から溶出される鉛成分に関する溶出挙動を調査するため、環境庁告示第46号に準拠した溶出試験を行うこととした。なお、本著では孔径0.45μmのセルロースアセテートタイプのメンブランフィルターを通過する鉛成分を溶解性鉛、通過しない鉛成分を懸濁性鉛と定義した。そして両者を併せたもの(溶出試験により溶液に溶出した鉛成分全て)を溶出鉛と定義した。

3・2・1 実験方法

試料ごとに試料10gと超純水100mlを1000mlのデュラン瓶に入れ、蓋をした状態で200振とう数分、6時間の振とうを行った。振とう後、溶液中の鉛散弾は2mm目の篩で分取し、溶液の一部を検液1(溶出鉛溶液)とした。残った溶液は孔径0.45μmのセルロースアセテートタイプのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、検液2(溶解性鉛溶液)とした。これらについては鉛濃度とpHを測定した(pHは検液2のみ測定)。また、ろ過残渣として得られた懸濁性鉛成分を粉末X線回折法で分析した。

3・2・2 結果

表3に結果を示す。いずれの試料も振とう後の溶液は灰色を示し、懸濁していた。また、風化の進行が進んでいるものほど鉛溶出量は多かった。

溶出鉛濃度中に占める溶解性鉛の割合はどの試料も7%以下であった。従って溶出した鉛成分のほとんど

鉛散弾(使用前又は風化散弾)と超純水(10g/100ml)

↓
振とう(6 hour)

→鉛散弾を2mm目のふるいで除去

→検体1→ICP

↓
ろ過

→ろ過残渣→X線回折

↓
検体2→ICPとpH

図2 実験方法(実験3・2・1)

が懸濁性鉛として存在していることになる。ろ過残渣成分は全試料ともHydrocerussiteが主成分として検出されたが金属鉛は検出されなかった。但し使用前散弾にのみLithargeが確認された。なお、振とう後の鉛散弾の風化殻は消失し、その表面は使用前鉛弾と同様の黒色優勢の灰色を示した。

著者らが調査した限りにおいては、鉛散弾中にHydrocerussiteの存在は確認されなかった。しかし、使用前鉛散弾から溶出された鉛の主成分はHydrocerussiteであったことから、このHydrocerussiteは①風化殻から剥離されたもの、②鉛散弾や風化殻から溶出した溶解性鉛が酸素、二酸化炭素、水と反応して生成されたものの混合物と考えられる(但し使用前散弾の場合は②のみ)。

3・3 鉛散弾から溶出される鉛成分に関する溶出挙動について(2)

実験3・2ではデュラン瓶の蓋を開めた状態での実験だったため、酸素、二酸化炭素の供給が不足してこれらと反応できなかった溶解性鉛が残っている可能性がある。そこで次の実験を試みた。

表3 溶出試験結果(実験3・2・2)

		使用前	T8	R5
検体1 (mg/l)	①	1289	2173	6212
検体2 (mg/l)	②	88	145	140
比率(%)	②/①	6.8	6.7	2.3
pH*		10.4	10.7	10.7
溶出液及びろ過残渣の色		灰色(黒色優勢)	灰色	灰色(白色優勢)
懸濁性鉛の主成分		Hydrocerussite Litharge	Hydrocerussite	Hydrocerussite

※ 超純水のpH : 6.3

表 4 溶出試験結果(実験 3・3・2)

	使用前	T8	R5
検体 1 (mg/l) ①	465	1966	6192
検体 2 (mg/l) ②	0.39	4.5	80.1
比率 (%) ②/①	0.08	0.23	1.3
pH*	7.1	6.8	6.5
溶出液及びろ過残渣の色	灰色(黒色優勢)	灰色	灰色(白色優勢)
懸濁性鉛の主成分	Hydrocerussite	Hydrocerussite	Hydrocerussite

※ 超純水のpH: 6.4

3・3・1 実験方法

実験 3・2 と同様。但し酸素、二酸化炭素の供給を十分行うため、デュラン瓶の蓋を開放して振とうした。

3・3・2 結果

表 4 に結果を示す。ろ過残渣の主成分は Hydrocerussite で溶解性鉛濃度の割合は 0.08~1.3% と実験 3・2 より低い値を示した。従って鉛弾から溶出した溶解性鉛は酸素、二酸化炭素が十分に供給されればその大部分が Hydrocerussite として懸濁性鉛化されることが証明された。また、二酸化炭素の溶解により検液 2 の pH が中性域を示した。

試料の様子は使用前散弾のろ過残渣から Litharge が確認されなかったことを除けば実験 3・2 と同様であった。

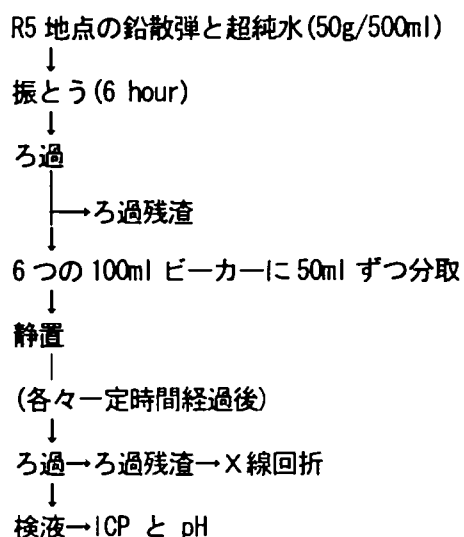


図 3 実験方法(実験 3・5・1)

ここで、実験 3・2 の検液 2 の pH がアルカリ性側に傾いた原因を探るため、次の実験を試みた。

3・4 鉛標準品を用いた溶出試験

pH がアルカリ性に傾いた原因が鉛成分の溶出に起因するものか如何を確認するために、鉛標準品を用いて実験 3・2 と同じ方法で実験を行った。なお、鉛標準品は和光純薬工業(株)製の 99.999% 粒状を使用した。

3・4・1 実験方法

実験 3・2 と同様。

3・4・2 結果

検液の pH は 10.6 を示し、実験 3・2 とほぼ同程度であった。従って pH がアルカリ性に傾く原因は鉛成分の溶出であることが分かった。なお、溶出鉛濃度は 3047mg/l であった。

一方、ろ過残渣は白黄色を示した。主成分は Litharge, Massicot, Hydrocerussite の 3 形態であった。この結果から著者らは溶出液の pH がアルカリ性側に傾いた理由は酸化鉛の強い酸化力により水分子が酸化されて水酸化物イオンが生じたものと推測した。

ところで、この実験と実験 3・2 で得られた検液 2 については大気に晒して放置していたところ、時間の経過と共に白色微粒子が析出してきた。この成分等を調査するため次の実験を行った。

3・5 検液 2 中に析出した白色微粒子について

白色微粒子の成分と反応速度を調べるため、次の実験を行った。

3・5・1 実験方法

1000ml のデュラン瓶に R5 地点の試料 50g と超純水 500ml を加え、実験 3・2 と同じ条件で振とうした。得られたろ液は 6 つの 100ml ビーカーそれぞれに 50ml ずつ分取し、所定時間ごとに孔径 0.45 μm のセ

表 5 溶解性鉛濃度の経時変化

時間 (h)	0	1	3	6	12	24	36
pH	10.2	10	9.9	8.5	6.9	6.3	6.3
溶解性鉛 (mg/l)	98.7	59.1	30.3	7.3	5.3	4.8	5.2
比率 (%対0時間値)	100	59.9	30.7	7.4	5.4	4.9	5.3

ルロースアセテートタイプのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、ろ液中の鉛濃度と pH を測定した。また、ろ過残渣を粉末 X 線回折法で分析した。

3・5・2 結果

結果を表 5 及び図 4 に示す。ろ過直後のろ液の鉛濃度は 98.7mg/l、pH は 10.2 を示した。静置してから 6 時間後には pH は 8.5 まで下がり 92.6% の溶解性鉛が懸濁性鉛として析出した。12 時間後には pH は 6.9 と中性域まで低下し、94.6% が懸濁性鉛として析出した。なお、懸濁性鉛成分の主成分は Hydrocerussite であった。従って Hydrocerussite は中性～アルカリ性領域で生成・析出され、中でも特に概ね pH8.5～10.2 の範囲は析出速度が大きいといえる。

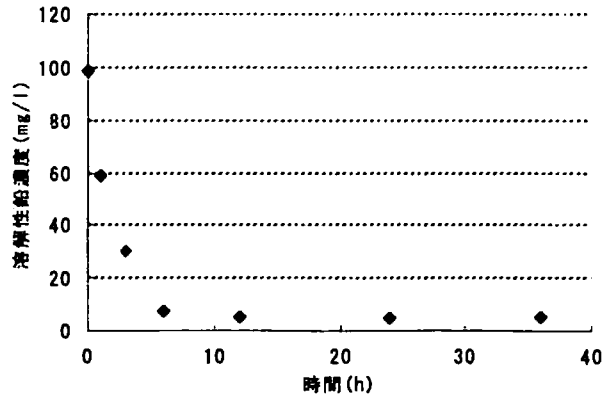


図 4 溶解性鉛濃度 (経時変化)

3・6 使用前鉛散弾からの経時的な鉛溶出傾向について

実験 3・2 及び 3・3 において射出済み鉛散弾よりも使用前の鉛散弾からのほうが鉛の溶出が少ないことが確認されている。そこで、この傾向を調査するために次の実験を実施した。

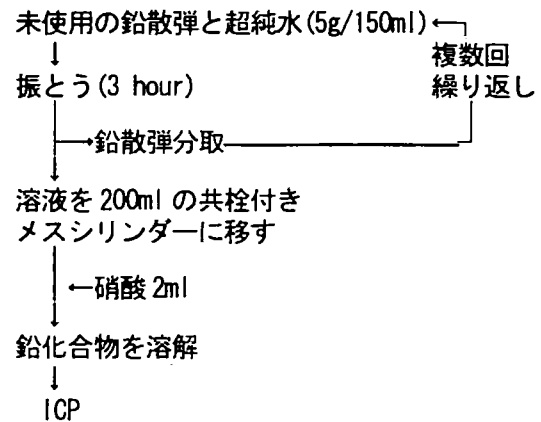


図 5 実験方法 (実験 3・6・1)

3・6・1 実験方法

1000ml のデュラン瓶に使用前の鉛散弾 5g と超純水 150ml を加え、200 振とう数/分で 3 時間振とうを行い、得られた溶液中から鉛散弾を取り除いた後溶液を 200ml の共栓付きメスシリンダーに入れた。なお、更にデュラン瓶に残った鉛溶液も超純水で数回共栓付きメスシリンダーに洗い流し、最後に超純水で全量を 200ml とした。その後硝酸 2ml を加え、鉛化合物を溶解し、その溶液中の鉛濃度を ICP で測定した。この後、実験に使用した鉛散弾を用いて複数回同様の操作を繰り返した。

3・6・2 結果

結果を表 6 と図 6 に示す。振とう実験回数が 4 回目で鉛の溶出量が急激に増え、6 回目の振とう実験で溶

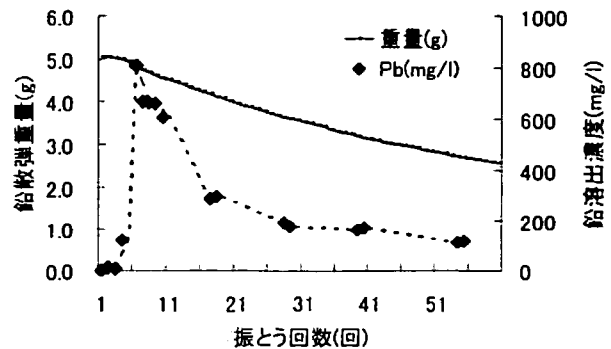


図 6 鉛散弾繰り返し振とう実験結果

表6 鉛散弾繰り返し振とう実験結果

振とう回数(回)	1	2	3 ¹⁾	4 ²⁾	5	6	7	8	9	10
重量(g)	5.03	5.03	5.02	5	4.93	4.78	4.73	4.68	4.61	4.55
Pb(mg/l)	0.27	12	9.1	124	—	807	669	664	659	604
振とう回数(回)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
重量(g)	4.51	4.45	4.41	4.33	4.29	4.23	4.18	4.12	4.08	4.02
Pb(mg/l)	—	—	—	—	—	—	290.3	298.4	—	—
振とう回数(回)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
重量(g)	3.96	3.92	3.88	3.84	3.79	3.74	3.69	3.64	3.61	3.57
Pb(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	191	177	—
振とう回数(回)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
重量(g)	3.54	3.50	3.46	3.43	3.35	3.31	3.28	3.24	3.19	3.15
Pb(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	163	173
振とう回数(回)	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
重量(g)	3.13	3.10	3.06	3.03	3.00	2.98	2.95	2.92	2.88	2.85
Pb(mg/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
振とう回数(回)	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
重量(g)	2.83	2.80	2.76	2.73	2.70	2.68	2.65	2.61	2.59	2.57
Pb(mg/l)	—	—	—	113	117	—	—	—	—	—

注 1: 振とう後の溶液に白濁化を確認。以後同様。
 2: 鉛散弾表面の金属光沢の消失を確認。以後同様。
 3: “—”は測定していないことを示す

出量はピークをむかえた。これらの時の鉛散弾の様子を観察してみると、振とう実験回数が3回目までは鉛散弾表面には金属光沢が確認されたが4回目以降は金属光沢が消失していた。また、振とう実験回数が3回目の時点で振とう後の溶液の白濁化が確認された。従って、鉛散弾においてはその表面に金属光沢を有している状態ではそこからの鉛の溶出は少ないものの、水や大気中の成分の影響により金属光沢が失われてからは鉛の溶出傾向は増加することが明らかになった。

4 まとめ

今回の実験で判明したことは以下のとおりである。

- 酸素、二酸化炭素の供給が十分な状態で鉛散弾を超純水と共に振とうした結果、いずれの試料溶液中にも懸濁性鉛が98%以上の割合で存在した。
- 懸濁性鉛の主成分はHydrocerussiteであった。
- このHydrocerussiteは風化殻が削げ落ちたものと、鉛散弾から溶出した溶解性鉛が化学変化を起こしたものである。
- 溶解性鉛からHydrocerussiteへの反応は溶液のpHが中性から弱アルカリ性領域のとき進み易い。
- 溶液中に生成された酸化鉛は水を酸化するため溶液がアルカリ性に傾く傾向がある。そのことによりHydrocerussiteは生成・析出しやすくなる。
- 鉛散弾からの鉛の溶出量は鉛散弾表面の金属光沢が消失してから多くなる。

5 文献

- 1) 原 雄, 海老原 昇, 山崎康廣: 環境中における散弾の風化. 第11回環境地質学シンポジウム論文集, 71-76 (2001)
 山崎康廣, 海老原 昇, 原 雄: 風化散弾からの鉛の溶出特性. 第11回環境地質学シンポジウム論文集, 77-82(2001)
- 2) P.Taylor and V.J.Lopata: Stability and solubility relationships between some solids in the system PbO-CO₂-H₂O, Can. J. Chem, 62, 395-402(1984).
- 3) S.S.Jorgensen and M.Willems: The Fate of Lead in Soils: The Transformation of Lead Pellets in Shooting-Range Soils, Ambio, Vol.16, No.1, 11-15(1987)