

パイライトと土壤有機物を用いた汚染土中 Cr(VI)の無害化

九州大学大学院生物資源環境科学府 学生会員 ○磯山真宏
九州大学農学研究院 正会員 和田信一郎

1. はじめに

現在までに、重金属汚染土の修復技術が数多く開発されてきたが、どのタイプの汚染土にも満足のいく効果を発揮する万能の修復技術はない。そのため、更に多種にわたる修復技術を開発し、その選択肢を広げていくことが求められている。著者らは Cr(VI)汚染土の新しい安定化法を提案することを目的として実験を行った。これまで、Cr(VI)汚染土に対しては、還元剤として Fe(II)塩を用いた化学的処理が最も多く適用されているようである。本研究では、Cr(VI)汚染土に、還元剤として腐植物質を比較的多く含む土(以下腐植含有土と略記)およびパイライトを添加し、それぞれの効果について検討した。同時に、還元反応の結果生じる Cr(III)の不溶化剤としてのスメクタイト鉱物の効果を調査するため、添加土には、スメクタイト鉱物を多く含有するものを選択した。

2. 材料と方法

浄化実験では、Cr(VI)汚染土 130 g を入れた反応容器に腐植含有土 20.8 g を加えた。そこに、0.24, 1.0, 2.5, 5.0 または 10 g のパイライト鉱物を加え混合した。土の水分率は、脱イオン水により 30 % に調整した。反応容器の口を通気性のある低密度ポリエチレン膜で覆い、25 °C の恒温条件で放置した。同様に、パイライトを加えないものも用意し、同じ条件で実験を行った。用いた腐植含有土の性質を表-1 に、汚染土の初期形態別 Cr 濃度を表-2 に示す。処理中は、一定時間経過後に処理土の一部を取り出し、風乾後、粉碎して以下に示す分析に供した：

- 1) 土の pH : 1:5 水抽出溶液の pH を測定し、これを土の pH とした。
- 2) 酸段階抽出 : 処理土に、固液比 0.1 となるように脱イオン水または 0.05 および 0.1 mol L⁻¹ の HCl を加え、6 時間連続振とう後、ろ過した。そのろ液の全 Cr 濃度と pH を、フレイム原子吸光法により測定した。
- 3) Cr 形態別濃度 : 処理土に固液比 0.1 の条件で脱イオン水を加え、6 時間連続振とう後、ろ過した。そこで得られたろ液について、全 Cr および Cr(VI)濃度をそれぞれフレイム原子吸光法およびジフェニルカルバジド吸光光度法により測定し、それらの差し引きから Cr(III)濃度を算出した。ここで得られた成分をそれぞれ水溶態 Cr(VI) および Cr(III)とした。処理土中の全 Cr(VI)は、炭酸ナトリウム緩衝液抽出法により抽出され、原子吸光光度計により測定された。全 Cr(III)含量は、全 Cr 量から全 Cr(VI)量を差し引くことで求めた。ここで、全 Cr(VI)および Cr(III)から、それぞれ水溶態 Cr(VI)および Cr(III)を差し引いたものを吸着態 Cr(VI)および Cr(III)とした。ただし、吸着態 Cr(III)には、水酸化物沈殿も含まれることとなる。

3. 結果と考察

図-1 に Cr(VI)の形態別濃度と pH の経時変化を示す。パイライト添加の有無に関わらず、時間経過に伴う Cr(VI)の減少が観察され、処理 15 日までに含有量基準値以下となった。式[1]の反応により、有機物の酸化に伴い Cr(VI)が還元されたためと考えられる($2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{C} + 16\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ [1])。図から分かるように、パイライトを添加した時のほうが、早い段階でより多くの Cr(VI)が減少しており、パイライトが Cr(VI)還元を促進する効果を持つことは明らかであった。パイライトの酸化反応は式[2]で表される($\text{FeS}_2 + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [2])。この反応により生じた H⁺により、還元反応(式[1])が促進されたことが考えられる。同時に、Fe(II)による還元も生じた可能性がある。全 Cr(VI)濃度は、処理 60 日まで速く、それ以降緩慢に減少する傾向があった。これは、土に残存する水溶性 Cr(VI)の減少に対応しているように見える。特に、パイライト 10 g を加えた実験では、Cr(VI)のほぼ全てが吸着態となった 60 日以降は、Cr(VI)含有量はほぼ一定のままであった。これらの結果は、吸着態 Cr(VI)が、水溶態のものよりも還元されにくいことを示唆している。

キーワード：土壤汚染, 六価クロム, パイライト, 土壤有機物, 無害化

連絡先：(住所)〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1 土壤学研究室 (Tel・Fax)092-642-2845

パイライトを添加しない時の土の pH は、上昇し続けた。これは、主に還元反応(式-1)により酸が消費されたためと考えられる。一方、パイライト添加実験では、処理 15 日までは、土の pH は上昇したが、それ以降は、減少傾向を示した。その減少幅は、パイライト含量の多いものでより大きかった。土の pH の低下は、Cr(VI)の還元を促進する意味では有意義であるが、過度の酸性化は問題となるため注意が必要である。

図-2 は、水溶性 Cr(VI)の相対濃度の自然対数値を時間に対してプロットしたものである。図から分かるように、パイライト無添加実験では、それらの間にほぼ完全な線形性が認められた。このことは、有機物による水溶性 Cr(VI)の還元が、Cr(VI)濃度に関して、一次反応であることを示している。パイライト添加実験においても、処理 15- 60 日までは線形性が認められた。しかし、それ以降、還元速度が低下しているため、全体としては一次反応と言えない。還元速度が低下した原因としては、パイライト濃度の減少やその結果生じる Fe(III)の影響などが考えられる。水溶性 Cr(VI)の平均還元速度は、パイライト添加量が多い順に大きかった。パイライト 10 g 添加時では、処理 150 日までに、Cr(VI)溶出量は基準値以下まで減少した。その他の実験においても、遅くとも一年程度で溶出量基準を達成できると推察される(図-2)。

表-3 に処理 150 日後の Cr(III)の形態別濃度を示す。いずれの実験においても、土の pH に関係なく、Cr(III)のほとんどが吸着態として存在していた。これは、Cr(III)の処理ゾーン外への拡散を防ぐ意味で大変有意義である。

表-4 に処理 150 日後の土での酸段階抽出試験の結果を示す。酸添加量の増加に伴い、全 Cr 溶出量は増加した。0.5 と 1.0 mol kg⁻¹の酸添加により、いずれの実験でも、pH 値はそれぞれ約 1.5 と 1.1 の強酸性であった。それにもかかわらず、最大でも全体の 1 割程度の Cr しか溶出されなかった。これより、Cr(III)保持の点で、処理後の土が酸に対し強い耐性を持ち、自然条件下で生じる程度の酸性条件では、Cr(III)の地下水への流出はほとんどないといえる。陽イオン交換シミュレーションを行った結果、このような強い Cr(III)の保持には、スメクタイト鉱物への吸着や水酸化物沈殿だけでなく、還元剤として加えた土壌有機物と Cr(III)の複合体の形成が関与した可能性が考えられた。

pH	Organic Carbon g kg ⁻¹	Clay	ECEC / cmol _c kg ⁻¹	Major ion adsorbers
5.1	70	593	43	Organic matter, Smectite

表-1 腐植含有土の鉱物学および化学的性質

water soluble Cr(VI)	adsorbed Cr(VI)	water soluble Cr(III)	adsorbed Cr(III)	total
/ mg kg ⁻¹				
419	85	5	516	1024

表-2 汚染土中の初期形態別 Cr 濃度

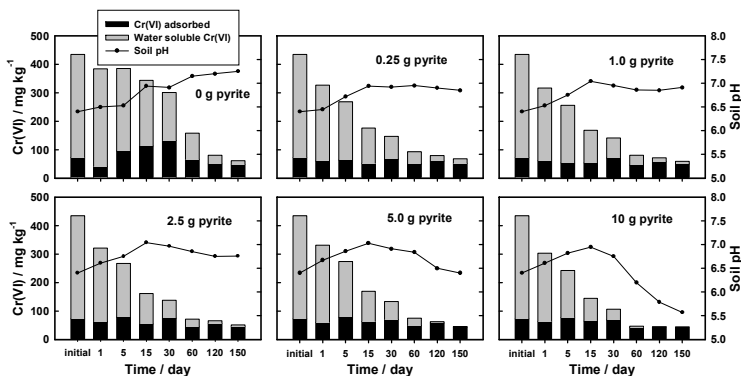


図-1 土の pH および形態別 Cr(VI)濃度の経時変化

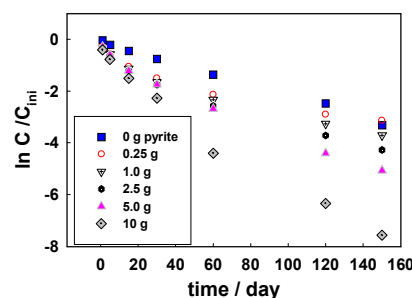


図-2 水溶性 Cr(VI)の相対濃度の自然対数値と時間の関係

pyrite added / g	Cr(III) adsorbed	Water soluble Cr(III)
	/ mg kg ⁻¹	
0	810	12
0.25	806	9.1
1	815	8.4
2.5	822	8.6
5	829	8.1
10	835	2.1

表-3 処理 150 日後の形態別 Cr(III)濃度

pyrite added / g	H added / mol kg ⁻¹					
	0		0.5		1.0	
	pH	Cr / mg kg ⁻¹	pH	Cr / mg kg ⁻¹	pH	Cr / mg kg ⁻¹
0	7.25	24.6	1.49	55.8	1.11	85.4
0.25	6.91	24.6	1.52	63.6	1.10	95.6
1	6.91	17.1	1.48	63.0	1.10	94.0
2.5	6.76	13.4	1.48	65.2	1.09	94.0
5	6.40	10.1	1.46	67.4	1.09	97.1
10	5.57	2.14	1.45	54.1	1.08	79.6

表-4 処理 150 日後の土における酸段階抽出試験の結果

4. おわりに

パイライトは、第三紀層に多く存在する天然鉱物である。これは、時に農用地において、作物の生育障害を引き起こす原因となるため、客土処理の対象となる。本研究では、このような鉱物を用いて天然資源のみで汚染土中の Cr(VI)を無害化する手法を提案し、実証することができた。