

酸化マグネシウム系不溶化剤による鉛汚染土壌の不溶化

宇部興産（株） 正○藤井啓史 非 中田英喜 正 田坂行雄
山口大学 非 中村哲 非 鈴木祐麻 非 新苗正和

1. はじめに

重金属汚染土壌の対策として、掘削除去が選択されるケースが多い中で、合理的な選択肢の一つとして、不溶化処理技術の重要性が指摘されている¹⁾。不溶化処理では、重金属は土壌中にとどまるため、その長期安定性を評価する上では pH 変化に対する安定性や収着形態などに関する情報が不可欠である。そこで、本研究では、鉛汚染土壌を対象に、酸化マグネシウム系の不溶化剤を用いて不溶化処理した土壌中の鉛の pH 変化に対する安定性と収着形態に関する知見を得ることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 鉛汚染土壌の作成

本研究では、鉛濃度が $8.0 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$ となるように $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ （試薬特級）を溶解した水溶液 400cm^3 にカオリナイト 90g を加え、pH スタットにより pH6.8 に保持しながら 24 時間攪拌混合することで鉛をカオリナイトに収着させ飽和鉛汚染土壌を作成した。その後、遠心分離で上澄みと土壌を分離し、分離した土壌を 105°C で 4 時間乾燥させることにより乾燥鉛汚染土壌を作成した。なお、遠心分離した上澄み液に含まれる鉛の濃度は 0.01mg/L 以下であり、ほぼ 100%の鉛が土壌に収着していることが確認された。このことから、鉛汚染土壌の鉛含有量は 736mg/kg-drysoil と計算された。

2.2 使用した酸化マグネシウム系不溶化剤

本研究では、酸化マグネシウム系の不溶化剤（宇部興産㈱製、以下、 MgO と略記）を使用した。なお、 MgO は海水中に存在するマグネシウムを強アルカリ条件下で水酸化マグネシウムとして析出させた後に、低温焼成することにより得られる軽焼マグネシアである。

2.3 不溶化実験および溶出試験

乾燥鉛汚染土壌にイオン交換水を用いて加水調整した飽和鉛汚染土壌に対して、 MgO を 50kg/m^3 、 87.5kg/m^3 添加・混合し、1 週間暗所で養生を行った後、土壌溶出試験を環境庁告示 46 号法（平成 3 年 8 月 23 日）に基づいて行った。なお、本研究では、溶媒としてはイオン交

換水だけでなく、各種溶媒を用いて溶出試験を行った。また、試料液に微粒のカオリナイトが含まれていたため、 $0.2 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過し、ろ液に含まれる鉛は原子吸光装置を用いて定量した。

表 1 に溶出試験に用いた溶媒の種類を示す。イオン交換水に硫酸又は水酸化カルシウムの水溶液を添加し、pH2.8～pH11.9 の溶媒を調製し、pH の違いによる溶出量への影響を調査した。さらに、溶出試験Ⅳでは、雨水に含まれる陽イオンによる影響を考慮して、陽イオン (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+) を加えた溶出試験を行った。

表 1 溶出試験に用いた溶媒

溶出試験Ⅰ	イオン交換水	pH5.8
溶出試験Ⅱ	イオン交換水＋硫酸	pH4.0
溶出試験Ⅲ	イオン交換水＋硫酸	pH2.8
溶出試験Ⅳ	イオン交換水＋硫酸＋陽イオン	pH2.8
溶出試験Ⅴ	イオン交換水＋水酸化カルシウム	pH11.9

2.4 選択的連続抽出法による鉛の収着形態の分析

土壌に収着している鉛の収着形態は Tessier ら²⁾によって提案された選択的連続抽出法を用いて分析し、各分画抽出された形態を溶出しやすい順に、イオン交換態、次いで炭酸塩態、鉄およびマンガンの水和酸化物結合態、有機物との結合態、そして最も溶出しにくいとされる残渣態の 5 グループに分画した。なお、本研究では、イオン交換態は 1mol/dm^3 の塩化マグネシウムで抽出し、鉄およびマンガンの水和酸化物との結合態は 0.04mol/dm^3 のヒドロキシルアミンで抽出した。

3. 実験結果

3.1 溶出試験結果

表 2 に溶出試験結果を示す。

3.1.1 溶出試験Ⅰ（イオン交換水）

MgO 無添加と MgO 添加の場合ともに、鉛の溶出量は少なく、いずれも 0.01mg/L 未満であった。なお、無添 MgO 無添加の場合で 0.01mg/L 未満となったのは、溶出後 pH が 7.84 と比較的高く、この pH では鉛が安定してカオリナイト表面に収着しているためと考えられる。

キーワード 汚染土壌 鉛 不溶化 酸化マグネシウム 収着形態 選択的連続抽出法

〒755-8633 山口県宇部市大字小串字沖の山 1-6 宇部興産㈱技術開発研究所 藤井啓史 TEL 0836-22-6185

表 2 溶出試験結果

MgO 添加量 (kg/m³)		溶出試験Ⅰ		溶出試験Ⅱ		溶出試験Ⅲ		溶出試験Ⅳ		溶出試験Ⅴ	
		溶出量 (mg/L)	溶出後 pH	溶出量 (mg/L)	溶出後 pH	溶出量 (mg/L)	溶出後 pH	溶出量 (mg/L)	溶出後 pH	溶出量 (mg/L)	溶出後 pH
無添加	0	<0.01	7.84	0.014	6.73	0.051	6.78	0.255	5.09	<0.01	11.05
添加	50	<0.01	9.94	<0.01	9.98	<0.01	9.57	<0.01	9.49	<0.01	11.04
	87.5	<0.01	10.13	<0.01	10.06	<0.01	10.26	<0.01	10.17	<0.01	11.13

3.1.2 溶出試験Ⅱ（イオン交換水＋硫酸）

MgO 無添加の場合では、鉛の溶出量は溶出試験Ⅰに比べて多くなり土壌溶出量基準を超過した。一方、MgO 添加の場合、鉛の溶出量は溶出試験Ⅰと同様に、土壌溶出量基準未満であった。

3.1.3 溶出試験Ⅲ（イオン交換水＋硫酸）

MgO 無添加の場合では、鉛の溶出量は溶出試験Ⅱに比べて多くなり土壌溶出量基準を超過した。一方、MgO 添加の場合、鉛の溶出量は溶出試験Ⅰ・Ⅱと同様に、土壌溶出量基準未満であった。

3.1.4 溶出試験Ⅳ（イオン交換水＋硫酸＋陽イオン）

MgO 無添加の場合では、鉛の溶出量は土壌溶出量基準を大きく超過した。これは、共存する陽イオンの影響によりカオリナイト表面に収着していた鉛が溶出したためと推察された。一方、MgO 添加の場合、溶出試験ⅠからⅢと同様に、土壌溶出量基準未満であった。

3.1.5 溶出試験Ⅴ（イオン交換水＋水酸化カルシウム）

MgO 無添加と MgO 添加の場合ともに、鉛の溶出量は土壌溶出量基準未満であった。pH がアルカリ側になると、鉛は水酸化鉛イオン (Pb(OH)₃) として溶出しやすくなると予測されたが、溶出量の増加はなかった。

このように、一連の溶出試験結果では、MgO 無添加では、pH が酸性側になると、土壌中の鉛は溶出しやすくなる傾向にあった。これに対して、MgO を添加した場合では、土壌中の鉛は pH 変化に対する安定性は高く、鉛の溶出量に大きな変動は見られなかった。

3.2 鉛の収着形態

表 3 に MgO 無添加の場合と MgO 添加の場合における鉛の収着形態を示す。

3.2.1 MgO 無添加の場合

表 3 に示すように、MgO 無添加の場合では、約 12% の鉛がイオン交換態（例えば Pb²⁺）として収着していた。土壌中の pH が酸性側になると、鉛は鉛イオン (Pb²⁺) として遊離しやすくなるものと推察された。また、MgO 無添加の汚染土壌では、陽イオンの流入により、イオン交

換態として存在している鉛は陽イオン交換によって溶出されやすくなることが予想される。

3.2.2 MgO 添加の場合

一方、MgO 添加の場合では、イオン交換態として存在する鉛は 1% 未満と極めて少なく、溶出しやすい鉛の割合は減少していることが判った。これに対して、炭酸塩態の割合が MgO 無添加の場合に比べて増加していた。これは、MgO で不溶化処理した場合、高濃度に供給されたマグネシウムイオンによりイオン交換態として収着していた鉛イオンが脱着し、その後、pH10 付近(表 2)で安定して存在する炭酸塩態として再収着するものと推察された。炭酸塩態としては、炭酸鉛 (PbCO₃) のみならず、アルカリ環境下では水酸化物(Pb(OH)⁺)と炭酸イオン (CO₃²⁻) の複合体も含まれると考えられる。

表 3 鉛の収着形態

MgO 添加量 (kg/m³)		溶出しやすい ←————→ 溶出しにくい				
		イオン 交換態 (%)	炭酸 塩態 (%)	Fe および Mn の水和酸化物 結合態(%)	有機物と の結合態 (%)	残渣態 (%)
無添加	0	12.3	17.2	29.1	4.5	36.9
添加	50	0.3	24.8	27.0	4.4	43.5
	87.5	0.4	24.4	27.9	3.9	43.3

4. まとめ

鉛汚染土壌に酸化マグネシウム系不溶化剤を添加すると、pH が低い酸に曝された場合でも酸化マグネシウム系不溶化剤の pH 緩衝効果によって土壌 pH が高く保たれ、鉛の溶出量を抑制できることが確認された。また、汚染土壌中にイオン交換態として存在する鉛の割合が減少することが判った。

参考文献

- 1)和田信一郎,地球環境,vol.15(1),15-20(2010)
- 2)Tessier,A.,P.G.C.Campbell and M.Bisson(1979) Sequential extraction procedure for the speciation of paiculate trace metals.*Analytical Chemistry*.51,844-851.