

アパタイトと含鉄資材を併用した鉛とアンチモンの不溶化

岐阜大学 学生会員 ○小川 翔平
 岐阜大学 正会員 加藤 雅彦
 岐阜大学 正会員 佐藤 健

1. 背景

重金属による土壤汚染の対策には掘削処理の適用事例が多いが、低資産価値の土地においては掘削を伴わない安価な原位置での処理技術が望まれている。原位置での処理が望まれる事例として、鉛散弾による射撃場敷地の鉛（以下、Pb）、アンチモン（以下、Sb）汚染が全国的に報告されている。岐阜県内でも多治見市総合射撃場跡地など数か所の射撃場土壌において Pb, Sb 汚染が報告されている。Pb は重金属による土壤汚染のうち最も多くの発生例が報告されており、環境基本法などによって土壌、水域共に基準値が設定されている。Sb は Pb に比べ土壌汚染の報告事例が少なく、土壌挙動に関する化学的知見も少ない。これら重金属の原位置処理技術の一つに、土壌に薬剤を施用することで重金属を化学的に安定な状態へ変化させ拡散や溶出を防ぐ不溶化技術がある。Pb の不溶化には式(1)と式(2)のプロセスに示すようにアパタイトの施用が効果的¹⁾だが、アパタイトの施用は Sb の移動性を増大させる可能性が懸念される²⁾。一方、Sb の不溶化は含鉄資材の施用によって効果が期待できる³⁾。しかし、イオン化した Pb と Sb は表面水酸基との表面錯体形成が pH に依存するトレードオフの関係にあり、両元素の複合汚染に対して含鉄資材を単用した対策では不十分と考えられる。そこで本研究は、射撃場土壌の Pb, Sb の不溶化対策としてアパタイトおよび含鉄資材を併用した対策を検討した。そのために、射撃場土壌に対しアパタイトと含鉄資材を施用し、水溶出試験による不溶化効果の評価と逐次抽出試験による施用後の Pb の形態変化の解明を行った。

2. 供試試料

供試する土壌は多治見市総合射撃場跡地から採取した Pb, Sb 汚染土を用いた。供試土壌に対する Pb の不溶化資材として、石膏廃材から作成した水酸アパタイト（以下、HAp）を用いた。また、Sb の不溶化資材として、硝酸鉄(III)九水和物より生成した非晶質鉄酸化物（以下、IrH）を用いた。供試土壌 50.000g に対し資材の添加は重量添加率で 5%とし、処理区として無添加区、HAp 単用区、IrH 単用区および両資材を 5%ずつ添加した併用区の 4 種を設定した。供試土壌と資材の混合試料の最大容水量が 60%となるよう純水を加え、培養庫にて 25℃で 1 週間養生した。各処理区の反復数は 3 回とした。培養後、混合試料を風乾し分析試験に供試した。

3. 試験方法

3.1 水溶出試験

試料の水溶出試験は環境省告示 18 号に準じ行った。固液比が 1:10 となるように土壌 2.000g と純水 20mL を 24 時間振とうした。固液分離した後、ICP-MS にて抽出液の Pb 濃度と Sb 濃度を測定した。

3.2 逐次抽出試験

試料の逐次抽出試験は Tessier ら⁴⁾による方法を参考に行った。表 1 に Tessier らの逐次抽出における分類形態と使用する抽出溶液を示す。各段階の抽出液をろ過し、液中の Pb 濃度を ICP-AES にて測定した。

表 1 Tessier らの逐次抽出における Pb の分類形態と抽出溶液

HAp の解離から低溶解性の緑鉛鉱形成のプロセス	抽出順	形態	溶解性	抽出溶液
	第1段階	交換態	高い	塩化マグネシウム(pH7)
$Ca_5(PO_4)_3OH + 6H^+ \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + OH^- \dots(1)$	第2段階	炭酸塩態	↑	酢酸ナトリウム(pH5)
$5Pb^{2+} + 3H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons Pb_5(PO_4)_3OH + 6H^+ \dots(2)$	第3段階	Fe-Mn酸化物吸着態		塩化ヒドロキソアンモニウム
	第4段階	有機物複合態	↓	過酸化水素、酢酸アンモニウム
	第5段階	残渣態	低い	濃硝酸、濃塩酸

キーワード 重金属, 不溶化, Pb, Sb, アパタイト, 含鉄資材

連絡先 〒501-1131 岐阜県岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学工学部 社会基盤工学科 環境地盤工学研究室 TEL : 058-293-2426

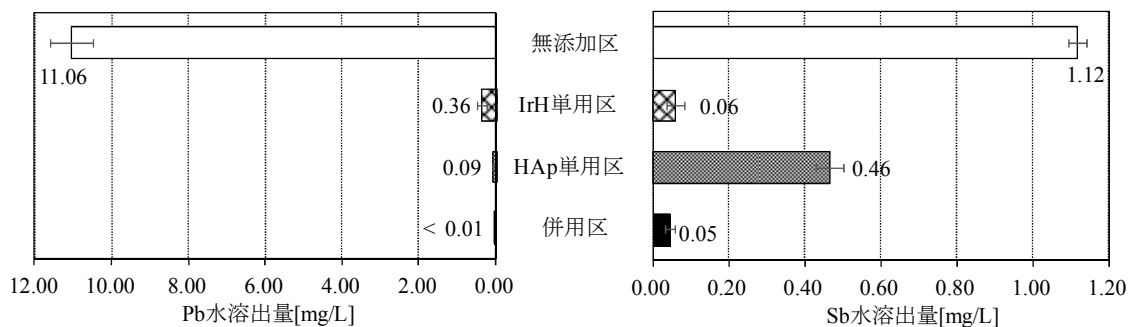


図1 各処理区の Pb 水溶出量と Sb 水溶出量

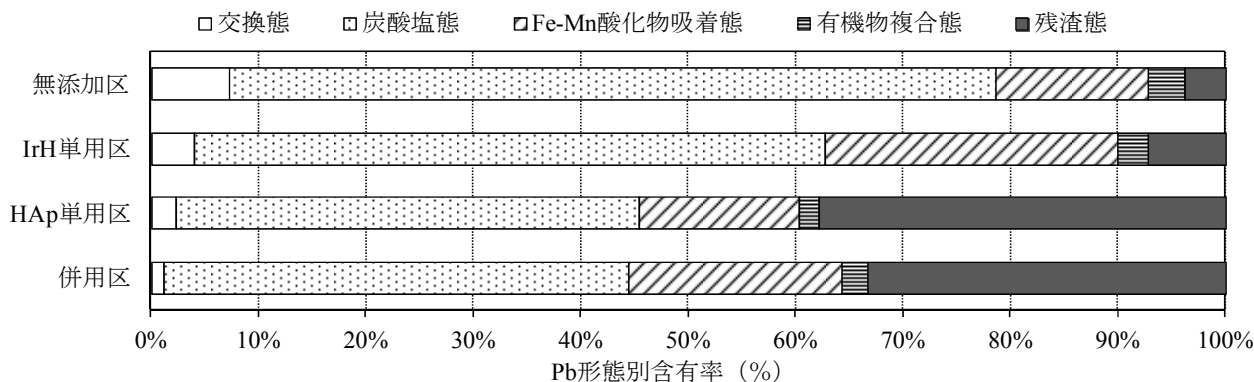


図2 各処理区の Pb の形態別含有率

4. HAp と IrH の施用による Pb と Sb の不溶化効果

水抽出における Pb 溶出量と Sb 溶出量を図1に示す。Pb の溶出量は IrH の単用より HAp を単用した場合が少なく、さらに併用区が最も少なかった。Sb の溶出量は HAp の単用より IrH を単用した場合が少なかった。よって、IrH は Sb に対して、HAp は Pb に対して選択的に不溶化効果を発揮すると示唆された。また、併用した場合の Sb 溶出量も IrH 単用区を下回り、Pb も Sb いずれも資材の併用によって、より高い不溶化効果を期待できることが推察された。

5. HAp と IrH の施用後の Pb の不溶化形態

逐次抽出による Pb の形態別含有率を図2に示す。無添加区と比較し IrH 単用区の Pb 形態は溶解性の高い交換態や炭酸塩態の割合が少なくなり、Fe-Mn 酸化物吸着態の割合が多い傾向にあった。また、HAp 単用区は無添加区に比べ Pb の形態の残渣態が顕著に増加しており、低溶解性の緑鉛鉱 ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) が形成されていると思われた。さらに、併用区の Pb の形態は IrH の添加で阻害されることなく低溶解性の残渣態へ移行することが推察された。

6. まとめ

以上より Pb、Sb 汚染土壌への資材の施用は IrH が Sb を、HAp が Pb を選択的に溶解性の低い形態へ移行させ、溶出を抑制することが推察された。また、資材の併用によって両元素とも単用時より高い不溶化効果を期待できることが明らかになった。今後の展望として、射撃場土壌に対する効果的な資材混合割合の検討や資材併用により不溶化した土壌の再溶出について評価する試験を予定している。

参考文献

- 1) Furuta S, Katsuki H, Komarneni S (2000) : Removal of Lead Ion Using Porous Hydroxyapatite Monoliths Synthesized from Gypsum Waste, *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol.108, No.3, pp.315-317
- 2) 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
- 3) 高橋嘉夫, 板井哲明, 光延聖, 谷水雅治 (2008) : X 線吸収微細構造を用いたヒ素及びアンチモンの水-土壌系での分配挙動に関する研究, *Photon Fact News*, Vol.25, No.4, pp.23-28
- 4) Tessier A, Campbell P G C, Bisson M (1979) : Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, Vol.51, No.7, pp.844-851