

自然由来の砒素で汚染されたシールド掘削土の浄化技術の開発 (その1) キレート剤を用いた湿式洗浄の基礎的検討

金沢大学

学生会員 ○澤井 光

池邊 祐哉, 長谷川 浩

西松建設株式会社

正会員

石渡 寛之

1: 緒言 自然土壌においてヒ素(As)は、鶏冠石(realgar: As_4S_4) ; 勇黄(orpiment: As_2S_3) ; 硫砒鉄鉱(arsenopyrite: $FeAsS$) ; 砒華(arsenolite: As_2O_3) ; スコロド石(scorodite: $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)などの酸化物, 硫化物鉱物として普遍的に存在する。自然由来, 人為起源を問わず高濃度でヒ素を含む土壌からは地下水, 粉塵等の形態でヒ素が逸出し, ヒトを含む生物に重大な健康上のリスクをもたらす。我が国におけるヒ素暴露のリスク評価は, 土壌汚染対策法により規定される土壌からのヒ素溶出量, 含有量(指定基準)の分析によって行われている。指定基準を超過する汚染土壌に対しては, 汚染土の入換え, 薬剤によるヒ素洗浄や不溶化处理等の適用によって環境へのヒ素暴露を防ぐ必要があるが, 一方で高コスト, 長期の処理期間といった従来処理の抱える問題点を解決する必要がある。キレート剤と呼ばれるある種の化学薬剤は, 水溶液中で鉄などの金属イオンと反応することで, ヒ素を吸着/吸蔵している鉱物表面の溶解を促し, 副次的にヒ素を土壌から水へ除去する働きが期待される。またアスパラギン酸などのアミノ酸から合成される生分解性のキレート剤は, 土壌中で微生物による代謝を受けて分解するため, 土壌の二次汚染が起こらないという利点を有する。そこで演者らは, 低コスト・低環境負荷のもとで活用できるヒ素汚染土壌の処理技術として, 生分解性のキレート剤を用いた湿式洗浄に注目した。本研究では, 自然由来ヒ素を高濃度に含有する自然土壌の湿式洗浄に化学薬剤による洗浄を適用し, ヒ素の除去効果を検討した。

2: 実験操作 **1) 試料・試薬**: ヒ素汚染土壌試料には, Table 1 で示したヒ素, 鉛の指定基準を超過する自然土壌を用いた。土壌は 2 mm 以下の粒径に篩い分けし, 105 °C, 3hr 乾燥させた。キレート剤には, 合成アミノカルボン酸系(薬剤 1)およびアスパラギン酸系(薬剤 2)を用いた。洗浄後の土壌処理には, ポリ塩化アルミニウム (PAC) およびアニオン性高分子凝集剤を用いた。

2) 土壌のキレート洗浄: 土壌試料 1 g に 10 mmol/L のキレート剤の水溶液 10 mL を添加し, ポリプロピレン製試験管内で混合した。25 °C,

試験管を毎分 200 回で振盪させて土壌を洗浄し, その後 1820×g, 30 min の遠心分離で固液分離した。土壌洗浄液の上澄みからメンブレンフィルター(混合セルローズエステル製)を用いた吸引ろ過によって径 0.45 μm 以上の粒子を除き, 誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)によって上澄みに含まれるヒ素濃度を測定した。

3) 逐次的化学抽出法による土壌中ヒ素の形態別分析: 土壌試料 1 g に対して Tessier ら²⁾の方法を適用し, 化学的逐次抽出法に基づいて土壌中ヒ素(鉛を i)交換態(pH 7, 1 M $MgCl_2$ 抽出態); ii)炭酸態(pH 5, 1 M CH_3COONa 抽出態); iii)鉄-マンガン酸化物態(0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ in 25 % CH_3COOH 抽出態); iv)有機物態(30 % H_2O_2 , HNO_3 抽出態)および v)残渣態($HCl/HNO_3/HF$ 抽出態)の化学形態毎に分画した。

4) 洗浄後試料のヒ素溶出抑制処理と指定基準の評価: 湿式洗浄後の土壌に対して超純水 4.5 mL; PAC 600 mg/L; アニオン性高分子凝集剤 60 mg/L を添加し, 振盪によりフロックを形成させた。1820×g, 30 min の遠心分離によって固液分離を行い, 得られた沈殿物に対しては, 平成 15 年環境省告示 18 号および同 19 号に従ってヒ素の溶出量, 含有量を評価した。

Table 1: 本研究で用いた土壌試料
(採集地:北海道,性状:砂状)

	ヒ素	鉛
濃度 [mg/kg]	180±30	510±90
溶出量* [mg/L]	0.29±0.02	0.02±0.02
含有量† [mg/kg]	119±3	200±20

指定基準: *, 0.01 mg/L; †, 150 mg/kg

キーワード ヒ素汚染土壌; 汚染除去; 湿式洗浄; 生分解性キレート剤; 高分子凝集剤

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学 理工研究域 物質化学系 TEL: 076-234-4792

3:結果と考察 1) キレート剤による湿式洗浄の効果: キレート剤を用いた湿式洗浄による土壤中のヒ素除去は、弱酸(pH 3)および弱アルカリ性(pH 11)でともに促進された。またヒ素や鉛等の重金属の除去率は、洗浄剤の添加量に比例して大きくなる傾向が示された。このことからヒ素の洗浄は、酸性の増加や薬剤の効果により土壤中ヒ素の保持体として働く酸化鉄 Fe₂O₃ や硫砒鉄鉱などの溶解が進行し、ヒ素がヒ酸イオン等の形態で溶液中に溶出することで進行するものと考えられる。キレート剤によるヒ素の洗浄は、薬剤2では時間経過に応じて除去率が増加した(Figure 1)。24 hrにおけるヒ素の除去率は、薬剤2 (25 mg/kg) > 薬剤1 (8 mg/kg)であったが、一方で鉛に対しては薬剤1 (60 mg/kg) > 薬剤2 (40 mg/kg)であった。

2種のキレート剤は、1hr以内では交換態や炭酸塩態に分画される比較的弱い吸着形態のヒ素の減少に寄与し、その後は Fe-Mn 酸化物態ヒ素の減少をもたらした(Figure 2)。重金属の鉛は、薬剤1では交換態、炭酸塩態、Fe-Mn 酸化物態が1hr以内に迅速に溶解したが、一方で薬剤2による化学洗浄では緩やかに Fe-Mn 酸化物態が除去された。鉛などの金属は、薬剤の種類により異なる溶解挙動を示したが、ヒ素は、1hr以内に起こる交換態の放出と緩慢な鉱物表面の溶解と共に抽出が進行するものと考えられる。以上から、鉱物表面と薬剤の迅速な反応がヒ素の洗浄除去に重要なプロセスであると考えられる。

2) キレート洗浄による土壤中ヒ素の溶出挙動への影響と凝集処理による固定化: 薬剤2を用いた洗浄後の土壤では、含有量試験において溶出するヒ素量が 119 mg/kg から 129 mg/kg に増加した。また溶出量試験に対して指定基準値以上のヒ素溶出が認められた。鉛においても同様の傾向が認められ、キレート洗浄によって土壤中におけるヒ素、鉛の存在状態が変化し、易溶性のヒ素、鉛が土壤に残存した可能性がある。PAC と高分子凝集剤を用いた洗浄後土壤の凝集処理により、ヒ素と鉛の溶出量は低下した。たとえば洗浄、凝集後の土壤におけるヒ素の含有量、溶出量はそれぞれ指定基準以下の 23 mg/kg および 0.005 mg/kg であった(Figure 3)。溶液中で負電荷をもつオキソ酸として溶存しているヒ素は、無機凝集剤の正電荷と強い相互作用を呈し、土壤に固定化されたものと考えられる。

4:参考文献

- Kim EJ., Yoo J-C., Baek K.: Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: sequential extraction and mineralogical investigation. *Environ Pollut.* Vol. 186, pp.29-35, 2014.
- Tessier A., Campbell PGC.: Bisson M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal Chem.* Vol. 51, pp. 844-851, 1979.

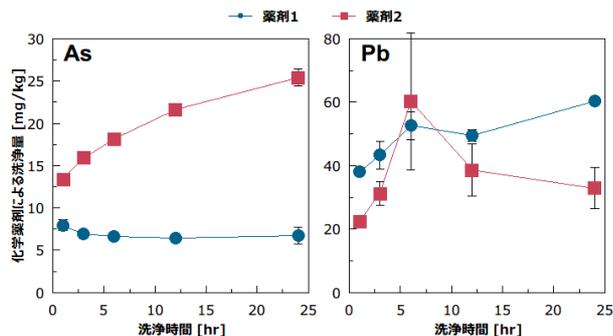


Figure 1: 化学薬剤によるヒ素/鉛の湿式洗浄

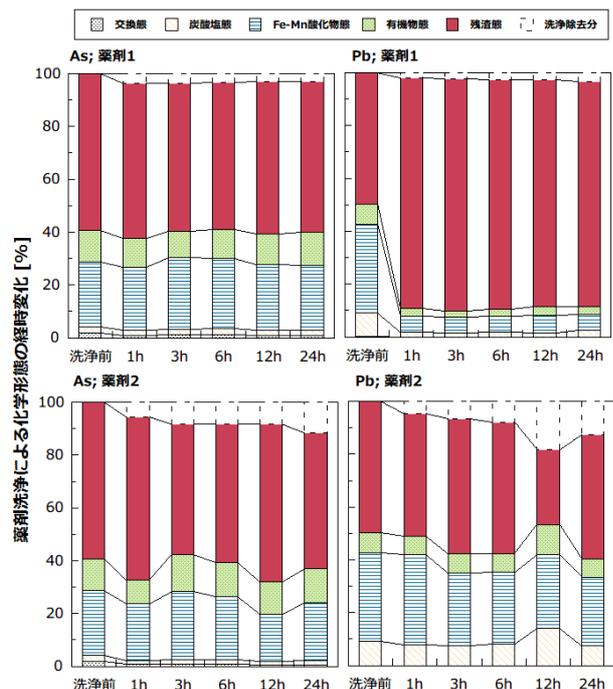


Figure 2: 洗浄後のヒ素/鉛の化学形態

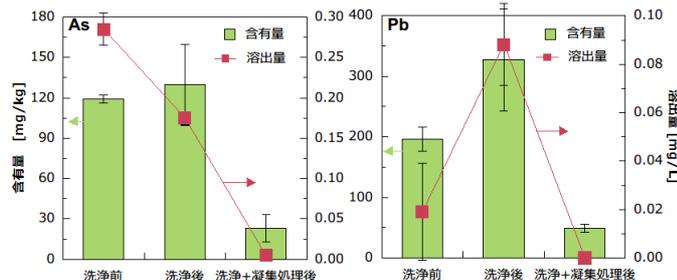


Figure 3: キレート洗浄後のヒ素/鉛の溶出量, 含有量