

鉛汚染土壌への有機酸添加によるリン酸-鉛結合不溶化の促進と限界

岐阜大学大学院 ○吉田孝敏 正会員 佐藤 健

1. 諸言

典型 7 公害の一つである土壌の汚染の中で、鉛による土壌汚染は最も報告事例が多い¹⁾。その中でも射撃場で発生する鉛汚染は、土壌鉛含有量 10000 mg-Pb/kg-soil に及ぶ高濃度の汚染となる²⁾。鉛散弾は風雨の影響によって、次第に溶解度の高い交換態鉛や炭酸塩態鉛へと形態を変化させ³⁾周辺の環境に拡散する危険性を持つために、これらを物理的に除去したり、拡散の防止を図らなければならない。

この問題に対して多くの研究者が植物浄化能力に着目し、低コスト、低環境負荷型の技術として研究がなされてきたが、射撃場などの高濃度に及ぶ鉛汚染土壌では適用に限界となり得ることも示唆されている⁴⁾。

植物浄化能力では主に土壌からの鉛重金属の吸収を目的としていたが、これに対比する技術として化学的な重金属の不溶化が挙げられる⁵⁾。鉛-リン酸塩は極めて溶解度が低いことが知られており、土壌や廃棄物中にリン酸塩を施用することで緑鉛鉱 $Pb_5(PO_4)_3X$ ($X=Cl, OH, F$) への形態変化が報告されている⁶⁾。また、古田ら⁷⁾によれば、緑鉛鉱への形態変化は反応水溶液の pH に依存し、酸性条件において鉛、リン酸共に溶解度が上昇することでリン-鉛結合が促進すると報告されている。

しかし他の報告によれば⁸⁾、中性領域でも緑鉛鉱は形成されると指摘されている。多くの報告は擬似的に用意した汚染土壌にリン酸塩を施用、不溶化の程度や形態変化を評価したもので、実際の汚染土壌を用いて土壌中の鉛の溶解度を高め、リン酸との結合力を促進させた報告は少ない。そこで本研究では、鉛の溶解度を高めるために土壌中に有機酸を添加、不溶化の目的でリン酸を施用し、鉛とリン酸の溶解再析出を促進させることで、土壌鉛の大部分を不溶化形態である緑鉛鉱 $Pb_5(PO_4)_3X$ ($X=Cl, OH, F$) へ変化させることを目的とした。また、近年問題となりつつある鉛散弾中のアンチモン Sb の溶出挙動⁹⁾にも着目した。

2. 材料および方法

供試土壌には岐阜県多治見市営総合射撃場跡地の土壌を用いた。土壌は風乾させ、土壌の化学性が評価されやすいよう 0.425 mm に篩別した。リン酸塩には溶解度の高いリン酸二カリウム K_2HPO_4 (関東化学製、以下 KP) を用い、緑鉛鉱の化学式から鉛とリン酸の理論比は $Pb/PO_4=5/3$ であることから 5/X と置き、 $X=0$ (リン酸施用無し)、1, 3, 5, 7, 9, 11 になるよう各添加割合に施用した。土壌は PS 製のチューブに 15 ± 0.01 g ずつ秤量した。有機酸には鉛の溶解度を高める酸として、酢酸 CH_3COOH (関東化学製、以下 HOAc) を用いた。酢酸もそれぞれ 0 (H_2O)、0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mol/L の濃度を用意した。これらの溶液を 5 mL ずつ添加し、含水比 33.3% に調整 3 日間湿潤状態に室温で静置後、4 日間風乾させた。それらの土壌から 3.000 ± 0.001 g ずつ土壌を採取し、環境省告示第 18 号水抽出法¹⁰⁾に準じて pH 6 の水を用い、24 h の振とう試験を行った (土壌: 溶液 = 1:10)。試験溶液は ICP-AES (堀場製作所 ULTEMA2) を用い、鉛 Pb、リン P、アンチモン Sb を定量した。これらは統計的に平均値を出すため、試料を繰り返し 3 とした。

3. 結果と考察

3. 1 供試土壌の物理化学性¹¹⁾

供試土壌の pH は 6.3 であった。水抽出法¹⁰⁾による鉛溶出量は、2 ppm であり、環境基準の 200 倍の鉛が溶出する土壌であった。土壌有機物も比較的多い土壌であることがわかった。0.425 mm 以下に篩別された土壌で強酸分解 ($HCl-HNO_3$) を行なったところ、鉛含有量が 30000 mg/kg-soil となった。

表 1 土壌の物理化学性

pH	水溶出量	鉛含有量	Fe	Al	有機物
	mg / L	— mg / kg-soil —			%
6.32	2.16	29970.1	32000	21000	8.5

3. 2 鉛の溶出挙動

図1に、鉛の溶出挙動を示した。粒径を 0.425 mm にした場合、HOAc や KP を施用しない土壌でも 6.8 mg/L の鉛が溶出した。HOAc 施用のみ土壌での溶出挙動は、0 ~ 1.5 mol/L までは 6.8 ~ 840 mg/L と著しい溶出増加傾向を示し、1.5 ~ 2.5 mol/L では緩やかに 900 mg/L まで増大した。HOAc と鉛が反応して酢酸鉛となり、溶解度を高めていることが考えられる。KP 施用のみ土壌での鉛溶出挙動は、KP 施用によって 150 mg/L まで鉛溶出量が増加した。試験終了時の溶液 pH と紫外部吸光度 UV260 との相関が 0.96 であったことから、カリウムによる土壌溶液のアルカリ化に伴い土壌有機物が溶出し、有機物錯体の鉛が溶出したことが強く示唆された。HOAc 及び KP の同時施用によって、施用量の増加に伴い、鉛溶出量は 1.4 mg/L まで低下した。一時的に溶解度を高めた鉛がリン酸と反応し、不溶化されていると考えられた。

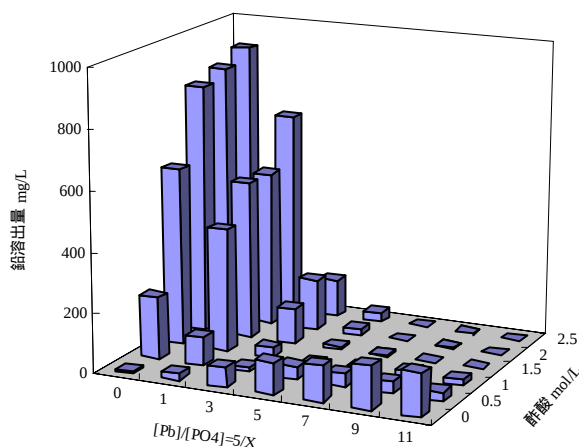


図1 HOAc, KP 施用による鉛溶出挙動

3. 3 アンチモンの溶出挙動

図2に、アンチモンの溶出挙動を示した。施用なし土壌でのアンチモン溶出量は、1.0 mg/Lであった。HOAc処理のみ場合、鉛溶出量が増大してもアンチモンの溶出は増大しないことが確認された(<0.2 mg/L)。対称的に、KP施用のみでは著しいアンチモン溶出が確認された(~19 mg/L)。土壌中のアンチモンが有機物(フミン質など)と結合して存在していることが示唆された。また、鉛-リン酸反応から余剰したと考えられるリン酸の溶出と挙動が似ており($R^2=0.85$)、同族であるリン酸によってアンチモンがイオン交換され、溶出が促進されていることが考えられた。

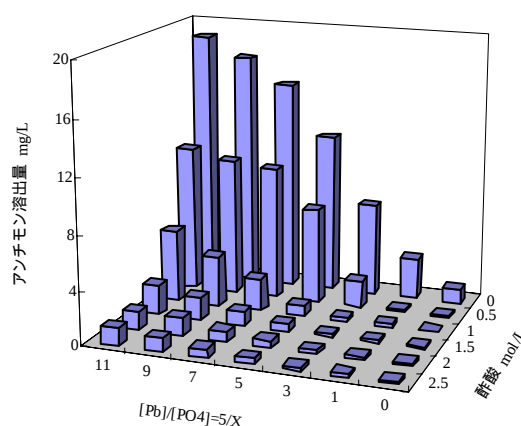


図2 HOAc, KP 施用によるアンチモン溶出挙動

4. 結言

リン酸処理によって鉛溶出を抑制することは確認されたが、環境基準値 0.01 mg/L 以下に抑制することはできなかった。水溶液中において、極微量では鉛とリン酸は共存可能元素であり、共存元素の多い土壌溶液中からの鉛除去は難しいと考えられる。さらに、リン酸の施用によってアンチモンの溶出の促進が確認され、今後の不溶化技術への参考になる結果が得られた。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局：平成 17 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果，2007,10
- 2) 佐藤健，その他：植物機能を活用した射撃場鉛汚染の現位置浄化と拡散防止，地下水技術，第 45 巻第 8 号，pp.33-43，2003
- 3) 中西 準子，その他 共著：詳細リスク評価書シリーズ 9 鉛 NEDO 技術開発機構，産総研化学物質リスク管理センター 共編，丸善株式会社出版，ISBN 4-621-07749-X
- 4) 松古 浩樹：鉛汚染土壌に対するファイトレメディエーションの適用に関する研究，岐阜大学大学院工学研究科，博士後期過程卒業論文，2008,1
- 5) Xinde Cao, et. al.: Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions Environmental Pollution 152 pp.184-192，2008
- 6) 古川清治，その他：リン酸処理した溶融飛灰の重金属の溶出挙動と処理灰中の生成物，廃棄物学会論文誌，Vol.10，No5，pp.276-283，1999
- 7) Sachiko Furuta, et. al.: Removal of Lead Ions Using Porous Hydroxyapatite Monoliths Synthesized from Gypsum Waste Journal of Ceramic Society of Japan Vol.108 No.3 pp315-317，2000
- 8) Kirk G. Scheckel and James A. Ryan; Effects of Aging and pH on Dissolution Kinetics and Stability of Chloropyromorphite Environmental Science & Technology Vol.36 No.10 pp.2198 - 2204，2002
- 9) 環境省：射撃場に係る鉛汚染対策ガイドライン及び巻末資料，2007，3
- 10) 日本土壌肥料学会 監修 「土壌環境分析法」 博友社
- 11) 吉田孝敏，橋本洋平，佐藤健：廃棄物を利用したリン資材による鉛の不溶化と、微生物生態系の修復 土壌肥料学会中部支部ポスター発表，2007