

植物と廃石膏水酸アパタイトの併用下における有機酸が鉛不溶化に及ぼす影響

岐阜大学大学院 学生会員 ○牧村 明彦
 岐阜大学 正会員 加藤 雅彦 佐藤 健

1. 背景, 目的

鉛汚染土壌の修復方法の研究として不溶化資材（リン資材）を併用したファイトレメディエーションがある。植物とリン資材を併用することで、ファイトレメディエーションによる植物体への鉛集積、根近傍における鉛の拡散防止効果とリン資材による土壌鉛の不溶化が期待できる。加えて、植物根から分泌される有機酸は、土壌 pH を低下させ、リン資材の解離を促進するため¹⁾、鉛不溶化反応を促進することが期待される。一方で、リン資材単独よりも植物と併用することで、鉛溶出が増加することも報告されている²⁾。この両者の違いは、有機酸の種類によると考えられた。そこで本研究では、鉛不溶化に及ぼす有機酸の影響を検討し、有機酸の種類による鉛不溶化量の違いとその要因を明らかにすることを目的とした。

2. 材料および実験方法

2.1 供試試料

リン資材は、廃石膏より合成した廃石膏水酸アパタイト（以下、CHA）を用いた。有機酸は、植物根より主に分泌されるクエン酸、リンゴ酸、ギ酸を用いた（図1）。また対照として塩酸を用いた。

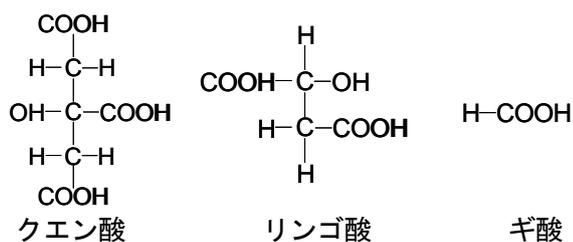


図1 有機酸の構造式

2.2 Pb 吸着等温線

5mM KNO₃ 溶液に Pb(NO₃)₂ を添加し、50–6000mg/L の Pb 溶液を作成した。作成した Pb 溶液を pH5 に調整し、有機酸と塩酸の濃度が 2mM となるようにそれぞれの酸を Pb 溶液に添加した。また、対照として何も酸を添加しなかった有機酸無添加を用意した。作成した溶液と CHA を液固比 400 : 1 で混合し、24hr 振とうした。振とう後 pH を測定し、0.45μm フィルターでろ過した溶液に含まれる各元素濃度 (Pb, Ca) を

ICP-AES(ULTIMA2,HORIBA)にて測定した。

2.3 鉛除去前後の CHA の結晶構造の解析

鉛除去前後の CHA の結晶構造を X 線回折により解析した。

3. 結果および考察

図2に CHA, 有機酸添加による Pb 除去量を示した。最大 Pb 除去量は塩酸>ギ酸>有機酸無添加>リンゴ酸>クエン酸であり、それぞれ約 1400, 1380, 1020, 890, 770mg/g-乾物であった。このことから、有機酸の種類によって鉛の不溶化量に違いが生じることが示され、クエン酸やリンゴ酸と CHA の併用で鉛不溶化反応が抑制されることが推察された。

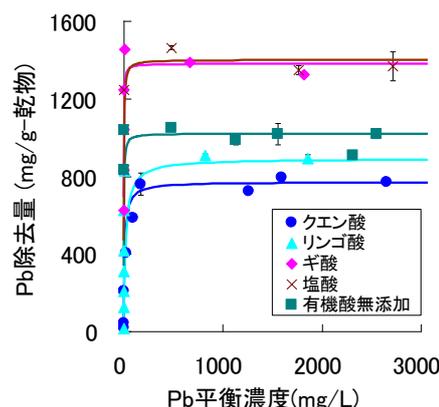


図2 CHA, 有機酸添加による Pb 吸着等温線

図3に Pb 除去量と Ca 溶出量の関係を示した。全ての区において Pb 除去量と Ca 溶出量とはおよそ 1:1 の正の直線関係が認められた。加えて、鉛除去量が少ない区ほど、Ca 溶出量も少なかった。これらのことから、有機酸は、CHA の溶解量を増減させ、その結果、鉛不溶化を促進あるいは抑制するものと推察された。

平衡後の pH は、Pb 初期濃度が高くなるほど、低くなる傾向であった（図4）。鉛初期濃度約 4000mg/L における平衡後 pH は、クエン酸<リンゴ酸<塩酸<ギ酸<有機酸無添加であり、有機酸無添加に比べ有機酸を添加した区で低かった。鉛除去量、Ca 溶出量が少なかったクエン酸、リンゴ酸の平衡後の pH は、有機酸無添加、ギ酸、塩酸よりも低かった。このことから、

CHA の溶解, 鉛不溶化反応は, pH の低下のみで反応の促進あるいは抑制を説明することができず, 有機酸の種類に強く依存することが示唆された。

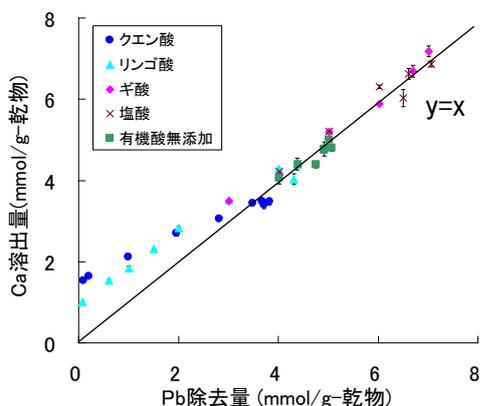


図3 Pb 除去量と Ca 溶出量の関係

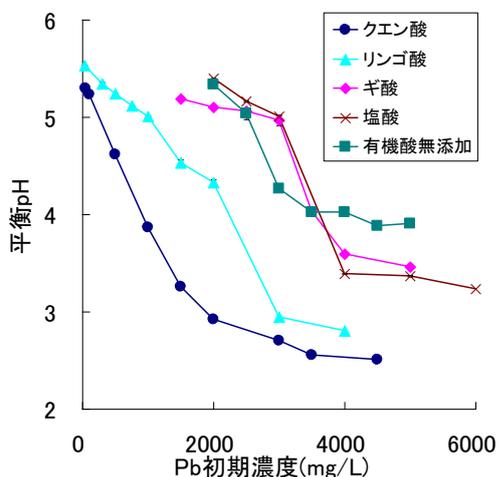


図4 Pb 初期濃度と平衡 pH の関係

X線回折による Pb 除去前後の CHA の結晶構造の変化を図5に示した。全ての区において溶解度の低い緑鉛鉱($Pb_5(PO_4)_3OH$)の生成が確認された。クエン酸, リンゴ酸のピークは, ギ酸, 塩酸, 有機酸無添加と比較して低く, 加えてブロードしていた。クエン酸, リンゴ酸が CHA の表面に吸着し, X線回折結果のピークがブロードしたものとされた。

以上のことから, 有機酸の種類によって, CHA の溶解量に変化し, その結果として鉛の不溶化を促進あるいは抑制する場合があることが明らかとなった。有機酸は, pH を低下させるため, CHA の溶解を促進させる働きがあると考えられるが, クエン酸やリンゴ酸のようなトリカルボン酸・ジカルボン酸は, モノカルボン酸よりも CHA 表面に吸着されやすく, 鉛の不溶化反応を抑制することが示唆された。したがって, 植物

とリン資材を併用した原位置修復技術を適用するためには, 利用する植物の種類を選定に注意する必要がある。

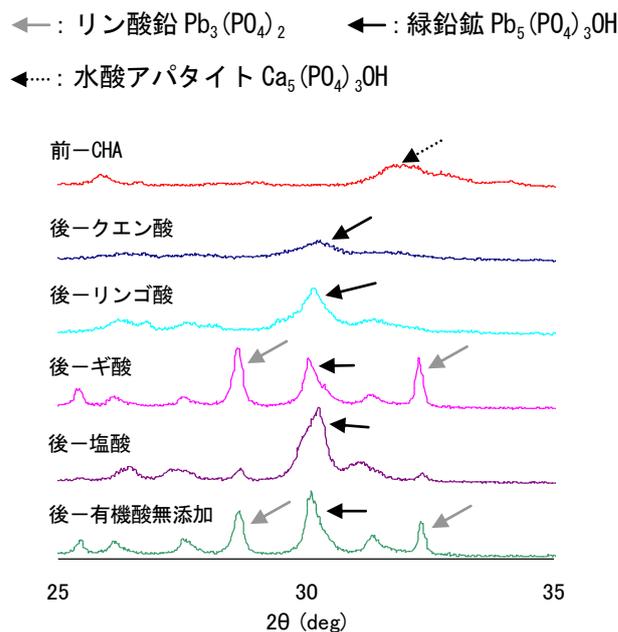


図5 Pb 除去前後の CHA の結晶構造の変化

4. 結論

廃石膏アパタイトによる鉛不溶化に及ぼす有機酸の影響を検討した結果, 以下の知見が得られた。

(1) 有機酸の種類によって鉛除去量が増加あるいは減少することが明らかとなり, ギ酸は有機酸無添加を上回り 1380mg/g-乾物であった。クエン酸, リンゴ酸は有機酸無添加を下回り, それぞれ 890, 770mg/g-乾物であった。

(2) 鉛除去量の違いは, 有機酸による pH 低下のみで説明できず, 有機酸による CHA の溶解量に大きく依存することが明らかとなった。有機酸によって CHA の溶解量が異なる要因としては, 有機酸の CHA 表面への吸着によることが示唆された。しかし, このことについては, 更なる検討が必要である。

以上のことから, 植物とリン資材を併用した原位置修復技術を適用するには, 利用する植物の種類を選定に注意する必要がある。

参考文献

- 1) K.Kpombekou-A and M.A.Tabatabai : Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rock. Soil Science, Vol.158, No.6, 1994.
- 2) 北原亘, 牧村明彦, 岩城詞也, 加藤雅彦, 佐藤健: 根圏における植物を併用した鉛不溶化に関する研究, 土木学会第 65 回年次学術講演会要旨集, VII-211, 2010.