射撃場土壌におけるリン資材によって溶出促進された Sb の含鉄資材との併用による不溶化

岐阜大学 学生会員 〇小川 翔平 岐阜大学 正会員 加藤 雅彦 岐阜大学 正会員 佐藤 健

1. 目的

全国に点在する射撃場の敷地土壌からは、弾丸由来の鉛(以下、Pb)とアンチモン(以下、Sb)が検出されており、その対策と処理が議論されている。このような、重金属類による汚染の対策には汚染土の掘削除去処理が一般的であるが、射撃場敷地は広大かつ低資産価値であり、敷地内全域の膨大な土壌の掘削除去処理は経済的ではない。そのため、経済的に Pb と Sb の拡散を同時に防止する対策として化学的不溶化処理の適用が検討されている。射撃場土壌で高濃度に存在する Pb の不溶化には、リン資材の施用が有効と考えられる。リン資材から溶解するリン酸イオンは、Pb と反応によって難溶性塩を形成し、Pb の移動性を低下させるためである。しかし、リン資材から溶解するリン酸イオンは、Pb の溶出を抑制する反面、同じオキソアニオン形態となる Sb と競合し溶出を促進することが指摘されている。そのため、リン資材単用では、Sb を不溶化できないと考えられる。Sb に有効な不溶化資材としては含鉄資材が挙げられる。含鉄資材表面の水酸基は一般的な土壌 pH 条件である弱酸性条件下で正に荷電し、Sb を収着するためである。したがって、射撃場土壌に両資材を併用することで、Sb の溶出も低減できると期待される。両資材の併用が Pb の不溶化に対しても有効であることは既知である 1)。そこで、本研究では射撃場土壌にリン資材と含鉄資材を単用または併用した場合の Sb 溶出と Sb 形態を比較し、両資材併用によって Sb の溶出が抑制されるかを評価した。

2. 供試材料

供試する土壌には、多治見市総合射撃場跡地から採取した土壌を用いた.供試土壌は Pb と Sb を全量としてそれぞれ 23100mg/kg、294mg/kg 含んでいた. リン資材には石膏廃材から作成した水酸アパタイト (以下、HAP)、含鉄資材には硝酸鉄 (III) 九水和物より生成した非晶質鉄酸化物 (以下、FH) を用いた. 供試土壌 50g に対し、資材を添加しない無添加区、HAP もしくは FH を 5%添加した HAP 単用区と FH 単用区、両資材を 5%ずつ添加した併用区の 4 種を設定した. 供試土壌は飽和度 60%に水分調整し、培養庫にて 25℃で 1 週間養生した. 各処理区で 3 反復の試料を作成し、培養後に試料を風乾して分析試験へ供試した.

3. 分析項目

3.1 異なる pH における Sb 溶出量

固液比が 1:100 となるように土壌 0.4g と塩酸および水酸化ナトリウムで pH3, pH6, pH9 に調整された各溶液 40ml をそれぞれ混合し、24 時間振とうした。振とう中の溶液の pH は塩酸および水酸化ナトリウムを用いてそれぞれ、pH3, pH6, pH9 に保った。振とう後、遠心分離とろ過により抽出液を回収し、ICP-AES にて抽出液の Sb 濃度,リン濃度,カルシウム濃度を測定し、溶出量を求めた。

3.2 逐次抽出試験による Sb 形態の分画

各処理区の試料に対し、Wenzel ら²⁾の逐次抽出試験法を参考に 5 種類の抽出操作を順次行った. 各操作の抽出液中の Sb 濃度を ICP-AES にて測定し、試料中の Sb を交換態、リン酸交換態、非晶質 Fe/Al 収着態、晶質 Fe/Al 収着態、残渣態にそれぞれ分画した.

4. HAP と FH の併用における Sb の溶出抑制とリン酸イオンの影響

図-1 には、異なる pH 条件での各処理区の Sb 溶出量を示した。HAP 単用区の Sb 溶出量は、pH6、pH9 に

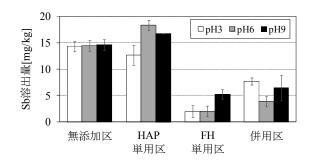


表-1 各処理区の P 溶出量と Ca 溶出量

	リン溶出量			カルシウム溶出量		
処理区	pH3	pH6	pH9	pH3	pH6	pH9
		[mg/kg]			[mg/kg]	
無添加区	2.5	5.8	5.7	3200	1030	118
HAP単用区	2440	76.5	27.7	11400	2140	391
FH単用区	1.8	3.6	6.6	3350	1140	122
併用区	1650	59.1	23.5	11300	2350	497

図-1 異なる pH 条件における Sb 溶出量

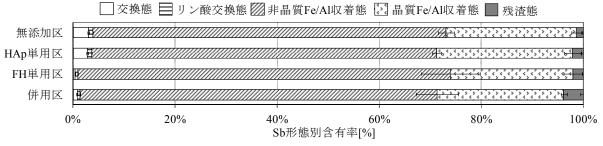


図-2 各処理区の Sb 形態別の含有率

おいて無添加区を上回っており、HAPのみでは Sb の溶出を安定的に抑制できなかった.一方、FH 単用区の Sb 溶出量は、いずれの pH 条件でも無添加区を下回り、特に pH3、pH6 の Sb 溶出量は pH9 よりも低かった.また、併用区の Sb 溶出量は、いずれの pH 条件でも無添加区、HAP 単用区より低かった.したがって、HAP と FH を併用することで、HAP の存在下でも Sb の溶出を抑制できることが示された.しかし、FH 単用区よりは Sb 溶出量が高く、特に pH3 の条件では顕著であった.併用区、HAP 単用区のリン、カルシウム溶出量は pH3 の条件で高かった(表-1).したがって、HAP の溶解によって溶出したリン酸イオンが FH への Sb 収着と競合したことが考えられた.

5. HAP と FH の併用における Sb の形態

逐次抽出試験によって算出された Sb 形態別の含有率を図-2 に示す。いずれの処理区においても Sb の形態は、非晶質 Fe/Al 収着態と晶質 Fe/Al 収着態が 90%以上を占め、鉱物酸化物に収着された形態が主要であった。溶解性が 5 つの画分の中でも比較的高い、交換態とリン酸交換態を合わせた比率は、無添加区と HAP 単用区でそれぞれ 3.9%と 3.7%であったが、FH 単用区と併用区ではそれぞれ 0.9%と 1.4%に減少した。これより、FH 単用区と併用区では溶解性の高い形態の Sb が減少したことによって溶出が抑制されたと推察された。また、併用区の両形態の割合は FH 単用区より高いため、併用区では FH 単用区よりも Sb が溶出しやすかったと考えられた。

6. まとめ

HAPとFHの併用によって溶解性の高いSbの形態が減少し、Sbの溶出を抑制できることが示唆された. しかし、低pH条件ではHAPから溶解するリン酸イオンによって、FH単用よりも多くのSbが溶出するため、HAPとFHの併用でPbとSbを同時に不溶化させるためには、土壌pHの維持が必要となる.

参考文献

- 1) 小川 翔平, 加藤 雅彦, 佐藤 健 (2012): 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, 土木学会 第 67 回年次学術講演会講演概要集, VII-161, pp.321-322
- 2) Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano D C (2001): Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, Analytica Chimica Acta, Vol. 436, Issue 2, pp. 309–323