

(17) 土壌-水系における製錬工場周辺環境中のアンチモンの挙動に関する基礎的検討

Fundamental Study on Antimony Behavior in Soil-Water System around a Smelter

福谷 哲\*, 颯田尚哉\*\*, 西牧研壮\*\*

Satoshi FUKUTANI\*, Naoya SATTA\*\*, Kenzo NISHIMAKI\*\*

**ABSTRACT** ; Antimony concentrations in the environment around a smelter were determined and some basic elution tests from soils were carried out. The soil samples were collected around the antimony smelter which was known as a source of antimony pollution. Antimony concentration in the soil was measured by Instrumental Neutron Activation Analysis(INAA) and found very high concentration of ca.250mgSb/kg-soil. Elution tests ,with purified water or calcium chloride solution or tartaric acid for solvent, were performed in the laboratory. The liquid samples from elution tests were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS). It was found that the antimony amount which was eluted from the soil was small, and that the difference between with purified water and with calcium chloride solution was little.

**KEYWORDS** ; Antimony, Smelter, INAA, ICP-MS, Elution Test

1 はじめに

1.1 研究の背景

アンチモン(以後、Sb)は年間約 20,000t が生産および輸入されており<sup>1)</sup>、鉛蓄電池、ハンダ、塗料、難燃助剤などに広く大量に利用されている。一方、リサイクルルートの整備が十分でなく、使用量の大半が廃棄物として処分されることになる。処分場の一つである都市ごみ焼却処分場の焼却灰中には高い濃度の Sb が検出されているとの報告<sup>2)</sup>がある。Sb の急性毒性に関する LD<sub>50</sub> 値は 115~600mg/kg(ラット、経口)とされており、同族のヒ素(LD<sub>50</sub> 値;15~253mg/kg)に比べて毒性は低いと考えられてきたが、慢性毒性評価を重視した水道水質基準・水質環境基準では、ヒ素の 10 $\mu$ g/l に対して(要)監視項目という区分ながら指針値 2 $\mu$ g/l という厳しい基準が設けられるようになった。生産量が多量であること、基準値が厳しいことなどから Sb の環境中での挙動を解明することは非常に重要である。

1.2 本研究の目的

環境汚染を招く Sb の発生源の一つとして、清掃工場(都市ごみ焼却処理場)が社会的に重要であるが、周辺環境の汚染レベルは緊急の対策を必要とするレベルにあるとは考えにくい。本研究では、清掃工場のように大気中に放出された Sb がケミカルフォールアウトとして地表面に負荷される場合を想定し、同様の経路で過去に Sb 汚染が顕在化した<sup>3)</sup>Sb 製錬工場周辺環境を調査研究対象とした。この地域では既に土壌-作物系における Sb の基礎的な挙動が検討されており<sup>4)</sup>、土壌から作物への移行機構を解明するためにも土壌からの Sb の溶脱に関する知見の収集が待たれている。そこで、土壌-水系における現地調査及び溶出実験により、Sb 汚染状況の把握並びに土壌からの Sb 溶出特性を検討し、Sb 汚染土壌による地下水あるいは作物汚染の基礎的な機構の検討を行った。また、Sb 汚染が顕在化する恐れのある清掃工場周辺環境中 Sb の調査方法に関する基礎的な知見を得ることを目的としている。

\*京都大学大学院工学研究科環境工学専攻(Dept.of Environmental Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.)

\*\*京都大学原子炉実験所(Kyoto Univ. Research Reactor Institute)

## 2 現地調査及び室内実験

現地調査では、工場周辺の土壌中、土壌間隙水中、地下水中の Sb 濃度を測定する。土壌中の全 Sb 量の測定には機器的中性子放射化分析(Instrumental Neutron Activation Analysis;以後、INAA)を実施し、水溶液中の Sb は誘導結合プラズマ質量分析(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry;以後、ICP-MS)法で測定した。Sb は溶出や希釈操作によってクロスコンタミネーションを生じる可能性が小さく、ICP-MS を用いて高感度に分析することが可能である。

また室内実験では、溶出溶媒として精製水、酒石酸(1mol/L)、塩酸(pH2)及び  $\text{Ca}^{2+}$  溶液を用い、Sb の汚染土壌から液相への溶解特性ならびにイオン交換反応による脱離特性を検討する。

### 2.1 環境試料

#### (1)土壌試料

実験に用いた土壌は 2 種類であり、そのうちの 1 種類は S 県 M 町の Sb 製錬工場から約 100m 離れたところに位置する畑(当時無作物)の表層から採取したもの(以後、FA-Soil)で、2mm メッシュのふるいにかけて風乾したものである。もう 1 種類の土壌は、同製錬工場横を流れる AZ 川の河川敷においてコアサンプラーを用いて深さ 29cm まで採取したものである。これを上部から 0-11、11-17、17-23、23-29cm の 4 層に分割した(以後、順に AZ1、2、3、4-Soil)ものである。製錬工場と試料採取地点との位置関係を Fig.1 に示す。

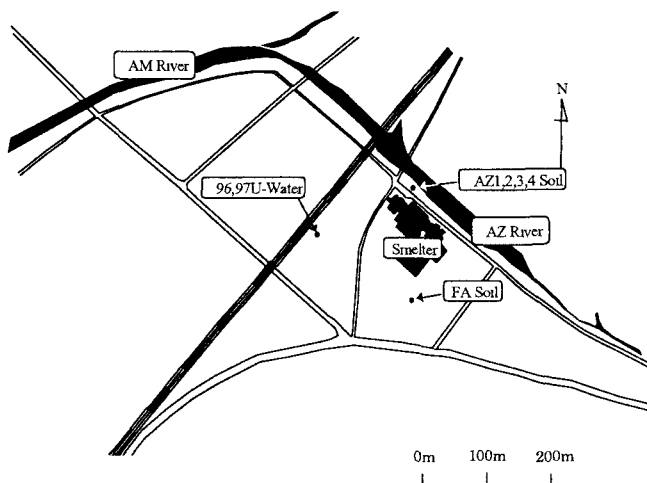


Fig.1 Map of Sampling Point around Smelter

#### (2)地下水試料

採取した地下水は主に作地の灌漑用に用いられているものであり、地下約 8m 深さから動力ポンプ(1996 年 11 月 22 日)あるいは手押しポンプ(1997 年 10 月 31 日)で汲み上げた。動力ポンプで汲み上げたものは、そのまま  $0.45\mu\text{m}$  のシリンジフィルター(ADVANTEC:DISMIC-25)でろ過して測定試料(以後、96U-Water)としたが、手押しポンプで汲み上げたものは、鉄さびと考えられる粒子が混入していたため遠心分離後、上澄みを同フィルターでろ過して測定試料(以後、97U-Water)とした。

#### (3)土壌間隙水試料

間隙水の抽出に用いた土壌は AZ1、2、3、4-Soil であり、超高速遠心分離器(コクサン:H-1400pF)を用いて採取した。分離条件は 10000rpm(pF4.3)、90 分間であり、1 回の遠心分離で得られた抽出水を土壌間隙水とした。また、遠心分離はローター室を  $4^{\circ}\text{C}$  程度に冷却しながら行った。得られた土壌間隙水(以後 AZ1、2、3、4-Water)は、土壌微細粒子による濁りが多少あるため、 $0.45\mu\text{m}$  のシリンジフィルターでろ過し、ろ液を ICP-MS 測定と pH 測定(ガラス電極法;Orion:EA920)に供した。

### 2.2 溶出溶媒

溶出溶媒には高度精製水(Organo:Puric-MX)、 $\text{Ca}^{2+}$  溶液(2meq/l; $\text{CaCl}_2$ )、酒石酸(1mol/l)を用いた。pH はそれぞれ 5.5、5.6、2.0 であった。また、溶出に及ぼす pH の影響を検討するために酒石酸の pH と等しい pH2 の塩酸(電子工業用 EL 級;関東化学)でも溶出を行った。

2.3 溶出実験方法

ポリプロピレン製 50ml 容量の遠沈管に 土壌 1.0g と溶出溶媒 10ml とを入れ、振とう器で所定の時間振とうした。その後遠心分離器で 3000rpm、10 分間遠心分離を行い、上澄み液を 0.45μm の シリンジフィルターでろ過し、測定試料とした。試料は 100 倍に希釈しマトリクスの影響を低減化した。測定は

ICP-MS(横河 A.S.:HP4500)法で行った。この時、高周波パワーを上限近くに設定し共存有機物が元素のイオン化に及ぼす影響も低減化させて測定を実施した。また、Sb は質量数 121(存在率 57.25%)の同位体で評価したが同時に質量数 123(同 42.75%)の同位体も測定し、分子イオンによる干渉が測定結果に影響しないことを確認した。両者の差異は 1%程度であり、測定結果は適正であった。断続溶出実験(Run 6,7,8,9,10)では、遠沈した後上澄み液を 8ml 採取し、新たに溶出溶媒を 8ml 遠沈管に加えるという操作を繰り返した。実験は主に 20~25℃に空調した実験室で行ったが、長期間にわたる溶出実験(Run 9,10)では 25℃に設定した恒温槽を用いて実験を行った。恒温槽を用いた実験では振とう器が使用できないため、1 日に 1~2 回程度遠沈管を手で振って攪拌した。各 Run ごとの実験条件を Table 1 に示す。また、溶出実験の各 Run は同条件で 2 回実施し、再現性の確認を行った。

2.4 INAA による測定

Sb の全量を測定するため放射化分析に供した試料は 2.1 に示した FA-Soil と AZ-Soil である。両試料とも 60℃で 2 昼夜乾燥させた後 50mg を秤量して京都大学原子炉実験所の KUR(出力 5MW;中性子密度束約  $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ )において 1 時間の照射を行い、約 1 ヶ月の冷却後測定した。Sb 定量のために標準試料として BCR-CRM 176(City Waste Incineration Ash ; Sb の certified value:412ppm ) を用いた。

3 結果と考察

3.1 土壌中及び地下水中の Sb 濃度

INAA で得られた各土壌試料中の Sb 濃度と ICP-MS で測定した地下水中 Sb 濃度を Table 2 に示す。非汚染であると考えられる土壌中の Sb 濃度値は、0.13~0.91mg/kg-drySoil(北海道、福島、静岡、佐賀の計 25 点;6M 塩酸加熱溶出-原子吸光法)<sup>5)</sup>、2mg/kg-drySoil(京都府美山町;INAA 法)<sup>6)</sup>と報告されており、それらに比べこの製錬工場周辺の Sb 濃度はかなり高い値であると言える。また AZ-Soil を縦方向に見ると、深部でも表層部と同程度の Sb が検出されている。一方、地下水中 Sb 濃度では 2 つのサンプル間に 1 桁以上の違いがあった。前述したように 97U-Water には鉄さびと考えられる粒子が混入しており、この粒子に Sb が付着していることが考えら

Table 1 Condition of Experiment

| Run No. | Soil     | Solvent                     | Contact Time | Shaking | Repeat |
|---------|----------|-----------------------------|--------------|---------|--------|
| Run 1   | FA-Soil  | P.W.                        | 6hours       | ○       | 1      |
| Run 2   | FA-Soil  | Tartaric Acid               | 6hours       | ○       | 1      |
| Run 3   | FA-Soil  | HCl                         | 6hours       | ○       | 1      |
| Run 4   | AZ1-Soil | P.W.                        | 6hours       | ○       | 1      |
| Run 5   | AZ3-Soil | P.W.                        | 6hours       | ○       | 1      |
| Run 6   | FA-Soil  | P.W.                        | 3hours       | ○       | 4      |
| Run 7   | FA-Soil  | Ca <sup>2+</sup> -Solution. | 3hours       | ○       | 4      |
| Run 8   | FA-Soil  | P.W.                        | 3hours       | △       | 4      |
| Run 9   | FA-Soil  | P.W.                        | 7days        | △       | 18     |
| Run 10  | FA-Soil  | P.W.                        | 30days       | △       | 4      |

P.W.:Purified Water

△:hand shaking

Table 2 Sb Concentration in Soil and Underground Water

| Sample               | Sb(mg/kg-drySoil) |
|----------------------|-------------------|
| FA-Soil              | 252               |
| AZ1-Soil             | 39.1              |
| AZ2-Soil             | 32.8              |
| AZ3-Soil             | 46.4              |
| AZ4-Soil             | 35.1              |
| Sample               | Sb(μg/l)          |
| 96U-Water            | 27                |
| 97U-Water            | 1.6               |
| 97U-Water (with HCl) | 26                |

れる。そこで測定試料を採取した後の遠沈管(残存量約 35ml)に 36%塩酸(電子工業用 EL 級;関東化学)を 1ml 加え、約 1 ヶ月間静置した。静置後の沈殿量は視覚的に確認できるほど減少しており、この状態で測定した結果を Table 2 に示す。Sb 濃度は 96U-Water とほぼ同じと考えられる値まで増加しており、沈殿粒子に Sb が付着していたと考えられる。また非汚染地区と考えられる地域(静岡県浜松市)の地下水中 Sb 濃度を測定したところ 0.04 $\mu$ g/l という値が得られた。このことから本地点の地下水中 Sb 濃度はかなり高く、また、水道水質基準・水質環境基準の指針値 2 $\mu$ g/l の 10 倍以上の値であるので地下水の利用には注意が必要であると言える。

### 3.2 土壌間隙水中 Sb 濃度

各間隙水試料の採取量(重量ベースで測定したものを比重 1.0 として換算)、土壌中全水分に対する遠心抽出水の割合(抽出率)、間隙水中の Sb 濃度を Table 3 に示す。また pH と固液分配比も同表に示す。ここで固液分配比とは土壌中 Sb 濃度と間

| Sample    | Vol.(ml) | Ex.Rate(%) | Sb( $\mu$ g/l) | pH  | Ratio(l/kg) |
|-----------|----------|------------|----------------|-----|-------------|
| AZ1-Water | 4.57     | 32.1       | 26.9           | 6.2 | 1.5E+03     |
| AZ2-Water | 4.23     | 36.0       | 26.1           | 6.5 | 1.3E+03     |
| AZ3-Water | 4.68     | 37.9       | 31.6           | 7.1 | 1.5E+03     |
| AZ4-Water | 5.09     | 40.4       | 36.2           | 7.2 | 9.7E+02     |

Ex.Rate=Extracted Water(g)/Water Content in Soil(g) $\times$ 100

Ratio=Sb Conc. in Soil(mg/kg)/Sb Conc. in Soil Pore

隙水中 Sb 濃度との比であり、土壌中濃度には INAA で得られた値(Table 2)を用いた。Sb<sup>3+</sup>標準溶液を用いて測定した結果、ICP-MS 法と INAA 法との測定値の差異は 5%以下であり、測定法の相違が評価結果に及ぼす影響は無視できると考えられる。土壌中 Sb 量に比べ間隙水中 Sb 量は 1%以下であるため、分配比算出の際に間隙水中の Sb 量の補正は必要ないと考えられる。間隙水中 Sb 濃度は土壌深さが増すにつれやや大きくなる傾向が見られ、また抽出率、pH 値も同様に深さ方向に大きくなっている。間隙水中 Sb 濃度が深さ方向に増加することは他にも報告例<sup>7)</sup>がある。この AZ 河川敷の間隙水では数値的には地下水濃度とほぼ同じと考えられる値であるが、土壌中濃度が高い地点での間隙水中濃度は 1~2 桁高い値も報告されており<sup>6)</sup>、間隙水中濃度と地下水中濃度の関係については今後とも検討が必要である。

### 3.3 溶出実験の結果

Run 1、2、3、4、5 の結果を Table 4 に、Run 6、7、8 の結果を Fig.2 に、Run 9、10 の結果を Fig.3 に示す。Table 4 には固液分配比、Sb の溶出率も示す。Fig.2、3 では横軸に経過時間、縦軸にその回に新たに溶出したと計算される Sb 量をとった。結果は全て各 Run の 2 回の平均値で示した。2 回の測定値に対する RSD は最大 11%であり、再現性は良好であったと考えられる。

#### (1)溶媒の影響

Table 4 より、精製水で溶出したものの(Run 1,4,5)では Sb の溶出率は 0.7%前後の低い値であり、畑土壌と河川敷土壌とには溶出率に差はないと考えられる。これら土壌中の Sb は水相中に溶出し難い形態で存在し、Sb による汚染は長期にわたる可能性が高い。また、FA-Soil の土壌中 Sb 濃度は AZ-Soil

| Run No. | Sample    | Sb( $\mu$ g/l) | Ratio(l/kg) | Rate(%) |
|---------|-----------|----------------|-------------|---------|
| Run 1   | FA-Soil   | 184            | 1.4E+03     | 0.73    |
| Run 2   | FA-Soil   | 5.85E+03       | 3.3E+01     | 23      |
| Run 3   | FA-Soil   | 223            | 1.1E+03     | 0.88    |
| Run 4   | AZ 1-Soil | 25.2           | 1.6E+03     | 0.65    |
| Run 5   | AZ 3-Soil | 34.7           | 1.3E+03     | 0.75    |

Ratio=Sb Conc. in Soil(mg/kg)/Sb Conc. in Liquid Phase(mg/l)

Rate=Sb in Liquid Phase(mg)/Sb in Soil(mg) $\times$ 100

よりも 5~6 倍高いにもかかわらず溶出率はほぼ同じ値を示し、土壌中から液相への Sb の溶出機構は土壌中濃度にはあまり影響されないと考えられる。しかし、溶出率が低くても土壌中 Sb 濃度が高ければ Sb 溶出量も大きくなると考えられ、注意が必要である。分配比では Run 1、4 の実験室で得られた分配比と Table 3 に示した実環境中での分配比とはほぼ同じ値であるが、同地区の畑土壌の間隙水を 4 地点 $\times$ 4 深さでサンプリングし測定した報告<sup>7)</sup>では、Sb の分配比は 300~4000 の間でばらついており、溶出実験で得られる分配比と野外データの分配比との関係にはさらなる検討が必要である。

1mol/l の酒石酸で溶出した実験 (Run 2)の結果では Sb の溶出率が 23%と精製水で行ったものに比べ非常に多くの Sb が溶出されている。一方、酒石酸と同程度の pH の塩酸によって行った対照実験 (Run 3)では、溶出率が 0.9%程度であり、精製水で行ったものよりわずかに高い程度であった。よって酒石酸を用いた時に溶出量が増加した原因としては酸(H<sup>+</sup>)の作用よりも、酒石酸自身の作用の方が大きいと考えられる。精製水よりも酒石酸によって溶出量が増加することから、この工場周辺土壌中の Sb の一部は Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態と考えられる。

Run 7(Fig.2)ではイオン交換反応による土壌からの Sb の脱離を意図して電解質(CaCl<sub>2</sub>)液を利用したが、1 回目の接触での溶出量は精製水を利用した Run 6 よりも減少し、Run 6 の 70%以下であった。つまり、本実験系での Sb の土壌固相から水相への移行は、電解質の存在によって溶出量が増加する通常のイオン交換反応ではなく、水溶液への溶解反応が主要な機構であると考えられる。あるいは、同族のリン酸イオン、ヒ素酸イオンにみられる特異的なイオン吸着・交換反応である可能性もある。固液比を 1:50で行った実験の既報<sup>9)</sup>では、電解質の有無によって Sb の溶出量に差がない結果が得られているが、今回の 1:10 の実験系では電解質の存在によって Sb の溶

出量は減少している。また、2 回目以降の溶出量は電解質の有無に関わらず同様の溶出特性を示し、この段階では、電解質は Sb の溶出に影響を与えないと考えることもできる。野外間隙水データでは、電解質濃度が高い地質の Sb 濃度は低いという報告<sup>7)</sup>もあり、溶液中の電解質濃度と Sb 溶出量との関係は今後とも検討していく必要がある。

## (2)固液接触回数・時間の影響

Run 6 では、1 回目の固液接触(3 時間)で約  $1.6 \times 10^{-3}$ mg の Sb が溶出しているが、これは 6 時間接触 (Run 1)の約 90%である。つまり、少なくとも 6 時間のうちの前半 3 時間に Sb の大部分が溶出しており、短時間に溶出する成分の存在を示唆している。次の 3 時間の接触では溶出量は半分以下に減少しているが、Run 6 の 1 回目、2 回目計 6 時間接触の Sb 溶出量は  $2.2 \times 10^{-3}$ mg となり、Run 1 の溶出量

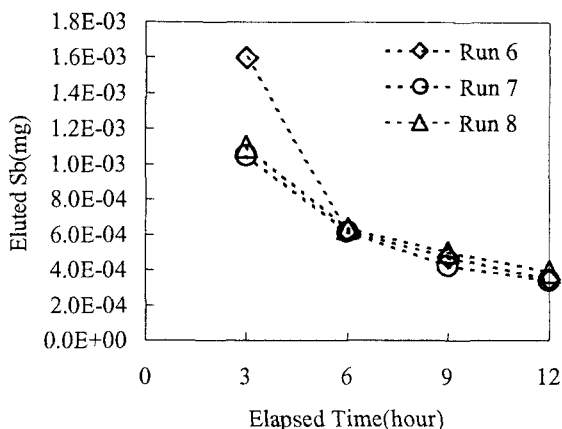


Fig.2 Results of Run 6,7,8

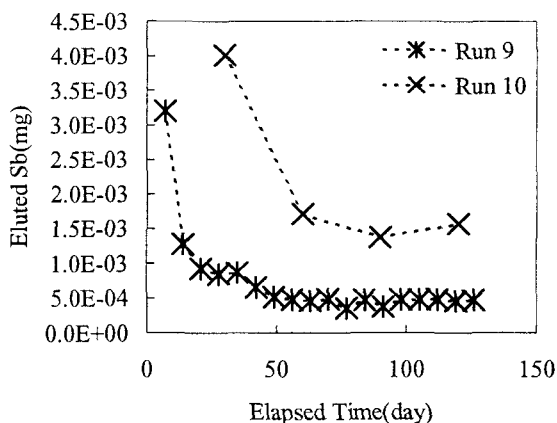


Fig.3 Results of Run 9,10

よりも約 1.2 倍多くなっている。以後の接触でも、溶出量は徐々に減少しているが毎回新しく溶出しており、Sb 汚染の影響が長期にわたる可能性を示唆している。

次に Run 8 をみると、振とうを行った Run 6 よりも 1 回目 Sb の溶出量は少なくなっているが、1 回目に最大の溶出が生じている。2 回目以降は Run 6 と同じであり、振とう操作は溶出量に影響していない。Run 7 も含め、2 回目以降はどの実験系でも Sb の溶出量がほぼ同じであることから、1 回目と 2 回目以降では溶出する Sb の土壤中での存在形態が異なり、水に比較的溶解しやすい Sb が一部存在する可能性が考えられる。

Run 8 の 1 回目の溶出量として易溶性の Sb を評価すると土壌 1g あたり  $1 \times 10^{-3}$  mg 程度となる。

Run 9 では溶出を 7 日間のサイクルで振とう操作無しで行った。1 回目の接触で 6 時間振とう (Run 1) の 1.7 倍もの Sb が溶出している。振とうを行わなかった Run 8 の 1 回目と比較すると 3 倍近い Sb が溶出している。逆に考えると、約 1/50 の時間で 1/3 の量の Sb が溶出されていることになり、前述の考察も併せると、本研究の Sb 汚染土壌には、時間的に早く溶出する Sb 成分 (易溶出成分) とゆっくりと溶出する成分 (難溶出成分) があると考えられる。Run 9 では 7 日間接触させたが、2 回目の溶出量は 1 回目に比べかなり少なくなっている。49 日後 (7 回目) から溶出量がほぼ一定になっていると考えられ、126 日後 (18 回目) でも溶出量はほぼ等しい。Run 9 の最終回 (18 回目) は  $4.8 \times 10^{-4}$  mg であり、これは難溶出成分の 7 日間の溶出量と考えられ、1 回目溶出量からこの量を差し引くと易溶出成分は、 $2.7 \times 10^{-3}$  mg と評価される。

このことは Run 10 でも示されている。1 回目溶出量から難溶性成分の溶出量と考えられる 4 回目の溶出量を差し引くと易溶出成分は、 $2.4 \times 10^{-3}$  mg と評価される。Run 10 では難溶性成分の平均溶出速度は、 $0.5 \times 10^{-4}$  mg/g-soil/day、Run 9 では難溶性成分の平均溶出速度は、 $0.7 \times 10^{-4}$  mg/g-soil/day、となり難溶性成分の平均的な溶出速度は溶出回数によらずほぼ等しいと考えられる。若干 Run 9 のほうが大きいのは、溶媒の交換回数が多く Run 10 よりも低濃度の溶液に接触していることが原因と考えられる。両実験系において、Run 9 では 119 日目、Run 10 では 120 日目までの Sb の溶出量を合計すると、それぞれ  $1.3 \times 10^{-2}$  mg、 $8.7 \times 10^{-3}$  mg となり、Run 9 の方が多くなる。このことは、液相側が、例えば土壌から溶出し液相に移った Sb あるいはその他の物質が、土壌からの Sb の溶出を制限している可能性がある。

Run 8、9、10 より固液接触時間が 3 時間、168 時間 (7 日間)、720 時間 (30 日間) 時の液相側の Sb 濃度を Fig.4 に示す。溶出の増加量の傾きは 3 時間から 7 日間に比べて 7 日間から 30 日間の方が緩くなっており、約 400  $\mu$ g/l 程度がこの系の平衡値である可能性が高い。この時の分配比は 600 程度であり、Table 3 に示された野外実データの分配比よりも小さくなっている。また、溶出率を計算すると 1.6% 程度と Run 1 で得られた値の 2 倍以上になるが、これは難溶性の Sb の寄与が大きいためと考えられる。

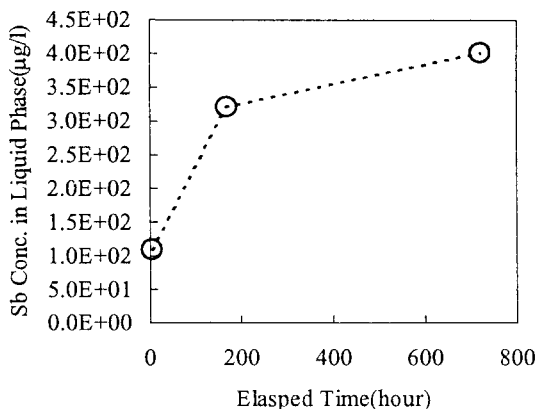


Fig.4 Variation of Eluted Sb Conc. with Elapsed Time

#### 4 まとめ

本研究では、Sb 製錬工場付近を対象として、土壌中、土壌間隙水中、地下水中の Sb 濃度を測定し、また工場付近の土壌を用いて基礎的な溶出実験を行った。以下に結果をまとめ総合的な考察も加える。

1)製錬工場周辺の土壌中 Sb 濃度を INAA 法で測定した結果、畑土壌の表層で 200mg/kg 以上、河川敷の表層で約 40mg/kg と、非汚染土壌に比べてかなり高い値が検出され、今後とも注視していくことが必要である。また、河川敷では土壌を深さ方向に 4 点採取したが、最深部(23-29cm)でも表層部と同程度と考えられる Sb 濃度を示していた。この河川敷の土壌は不攪乱状態であると考えられるが、仮に不攪乱であった場合、土壌深部の Sb は製錬工場の排気系などから大気由来で土壌表層に沈着した Sb が雨水の浸透等の作用により土壌深部へ移動したものだと思える事が可能である。しかし実験室で行った溶出実験では、土壌から液相への Sb の移動は短時間では起こりにくいと考えられる結果が得られており、Sb の環境中の挙動についてはさらなる研究が必要である。

2)地下水中 Sb 濃度は 20 $\mu$ g/l 以上であり非汚染地区の地下水中濃度よりも 500 倍以上高かった。また、これは水道水質基準・水質環境基準の指針値 2 $\mu$ g/l の 10 倍以上の値である。現在この地下水は飲料水には用いられていないが、その利用には注意が必要である。この地下水は約 8m の深さのものであり汚染経路としては、表層付近の Sb が浸透した、あるいは例えば工場の排水系から直接流入した等のことが考えられるが、さらなる汚染の防止のために汚染経路の解明が急務であると考えられる。

3)河川敷の土壌間隙水を採取して測定した結果、間隙水中 Sb 濃度は 30 $\mu$ g/l 前後であり、深さ方向に増加していく傾向が見られた。分配比は 1000~1500 程度であった。

4)6 時間という短時間溶出実験の結果、Sb 汚染土壌からの Sb の溶出率は 0.7%前後と低く、30 日という長期間の固液接触でも Sb の溶出率は 1.6%程度であり、土壌中の Sb のほとんどは液相へ溶出し難い形態をしているものと考えられる。

5)酒石酸で溶出した実験の結果、Sb の溶出率は 23%と大きく増加する。塩酸で溶出したものの溶出率は精製水の場合とほぼ等しく、Sb が酒石酸と特異的に反応したと考えられる。精製水では溶出されにくく酒石酸では比較的多く溶出されることから、この地域の土壌中 Sb は少なくとも一部分は Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態をとっていると考えられる。酒石酸は天然に存在する有機酸であり、この地域に酒石酸が存在していれば Sb の溶出、移動に寄与する可能性もあり、今後の検討が必要である。

6)電解質(CaCl<sub>2</sub>)溶液で溶出した実験の結果から、電解質によって Sb の溶出が促進されることはないと考えられる。このことより、Sb の溶出は通常のイオン交換的なものではなく、溶解反応あるいは特異的な交換反応を主要な機構として進行していると考えられる。

7)断続溶出実験の結果、Sb 溶出量は最初の固液接触の時が最も多く、2 回目以降の溶出量はその半以下に減少し、Sb 汚染土壌には時間的に早く溶出する Sb 成分（易溶出成分）とゆっくりと溶出する成分（難溶出成分）があると考えられた。易溶出成分は、最大で 2.7 $\times 10^{-3}$ mg と評価され、土壌中全存在量の 1%程度を占めている。難溶性成分の平均溶出速度は、0.5 $\times 10^{-4}$ mg/g-soil/day 程度と評価され、本研究の土壌中 Sb の全量が溶出するには、かなりの年月がかかると考えられる。

## 謝辞

堀内将人助教授(大同工業大学)にはサンプリング及び INAA 測定においてお世話になりましたので、ここに記して感謝いたします。

## 参考文献

- 1)11691 の化学商品：化学工業日報社(1991)
- 2)渡辺信久ら；都市ごみ中のアンチモンⅡ：第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.363-365(1995)
- 3)京都大学災害研究グループ；日比野金属による環境汚染 中間報告-1975-；災害研究雑誌第 2 号(1975)
- 4)森田真史ら；製錬工場周辺環境における土壌-作物系でのアンチモンの動態と健康リスク：環境工学研究論文集、第 34 巻、pp.9-16(1997)

- 5)浅見輝男ら；土壤中のカドミウム、アンチモン、ビスマスなど重金属の自然界値：日本土壌肥科学会誌、第 59 巻第 2 号、pp.197-199(1988)
- 6)隅谷純子；製錬工場周辺におけるアンチモンの濃度分布とその動態に関する実験的考察：京都大学工学部特別研究、p11(1996)
- 7)颯田尚哉ら；表層土壌間隙水中の物質分布に関する一考察：環境衛生工学研究、第 11 巻第 3 号、pp.195-200(1997)
- 8)福谷哲ら；製錬工場周辺土壌からの Sb の抽出特性に関する考察：第 5 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会論文集、pp.161-166(1997)