

(70) 製錬工場周辺表層土壌中におけるアンチモンの溶出挙動に及ぼす共存物質の影響

Effect of Competing Substances on Antimony Elution from Surface Soil around a Smelter

颯田尚哉*, 堀内将人**, 福谷哲***, 森田真史****, 森澤真輔*****
Naoya SATTA*, Masato HORIUCHI**, Satoshi FUKUTANI***,
Shinji MORITA****, Shinsuke MORISAWA*****

ABSTRACT: To evaluate the dynamic behavior and health risk of Antimony(Sb) in water-air-soil-plant systems, Sb concentrations in surface soil and soil pore solutions around a smelter were determined. Through a field survey, competing substances in the pore-water solution were also analyzed, and basic elution experiments with different kinds of competing substance were performed in the laboratory. The soil samples were collected from agricultural land and their pore-water solution had high nutrient concentrations.

Sb concentration in pore water became higher with increased total Sb in soil, and with both decreasing pH and increasing pH. This indicates that Sb is an amphoteric compound in soil solutions. Non-linear correlation coefficients between the Sb concentration and co-existing substances were examined. Negative correlations were found for the major nutrient ions (NO_3 , SO_4^{2-} , Mg, Ca) and pH, which were considered competing substances for Sb elution. From the elution tests, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ strongly decreased Sb concentration in supernatants, and prevented dissolution of Sb. It was found that adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to surface soil is a promising method for mitigation.

KEYWORDS: Competing Substances; Antimony Elution; Surface Soil; a Smelter; adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$

1. はじめに

わが国のアンチモン(以下 Sb)の年間生産・輸入量は約 8700 t¹⁾、工業的需要の殆どは難燃助剤(三酸化アンチモンとして約 1 万 t, 1997 年)¹⁾、塗料、顔料、鉛蓄電池、触媒等に使われている。使用後のリサイクルルート及び方法が確立しておらず、最終的には廃棄物中に含有されたまま大半が焼却処分されている。水質環境基準では、Sb は(要)監視項目という区分ながら指針値 $2 \mu\text{g/L}$ という最も厳しい基準が近年まで設けられていたことがある(現在、指針値なし)。水道水質基準では、(要)監視項目として $2 \mu\text{g/L}$ の指針値が設定されているが、平成 15 年 3 月 11 日の厚生科学審議会生活環境水道部会で、水質管理目標設定項目として $15 \mu\text{g/L}$ の目標値が提案されている。このように Sb は使用量の多さ、基準値の厳しさ、人体への影響の不明確さ等の面から、環境中での動態を解明することが急務な元素である。

著者らは、清掃工場周辺において大気から降下沈着した Sb が土壌表面に蓄積していること²⁾を明らかに

* 岩手大学農学部農林環境科学科 (Dept. of Environmental Sciences, Iwate University)

** 大同工業大学都市環境デザイン学科 (Dept. of Civil Engineering and Environmental Design, Daido Institute of Technology)

*** 京都大学原子炉実験所 (Research Reactor Institute, Kyoto University)

**** 大阪市水道局 (Sewerage Bureau, City of Osaka)

***** 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (Dept. of Urban and Environmental Sciences, Kyoto University)

し、このことは都市（人口）の規模やゴミの焼却処理方式に関わりなく共通して観測されている^{3,4)}。土壤汚染レベルとしてはバックグランド値(1 mg/kg)の数倍程度であり、緊急の対策を必要とするほどではないが、Sb の各種材料への需要と消費は今後も高まることが予想され、環境への Sb 負荷量が増大し、Sb 汚染土壤の増加を予想することは容易である。

Sb がケミカルフォールアウトとして沈着し地表面汚染を招くものに清掃工場や Sb 製錬工場があり、それらの周辺における Sb 汚染土壤の修復や人間或いは生態系に及ぼす Sb の悪影響の低減化に必要とされる基礎的な知見を収集しておく必要がある。本研究では、過去に Sb による環境汚染を顕在化させた Sb 製錬工場⁵⁾周辺土壤を対象にして、野外土壤間隙水中の Sb 濃度とそれに影響を及ぼす共存物質を把握するとともに、土壤中の共存物質が Sb の土壤からの溶出に及ぼす影響を実験的に検討した。

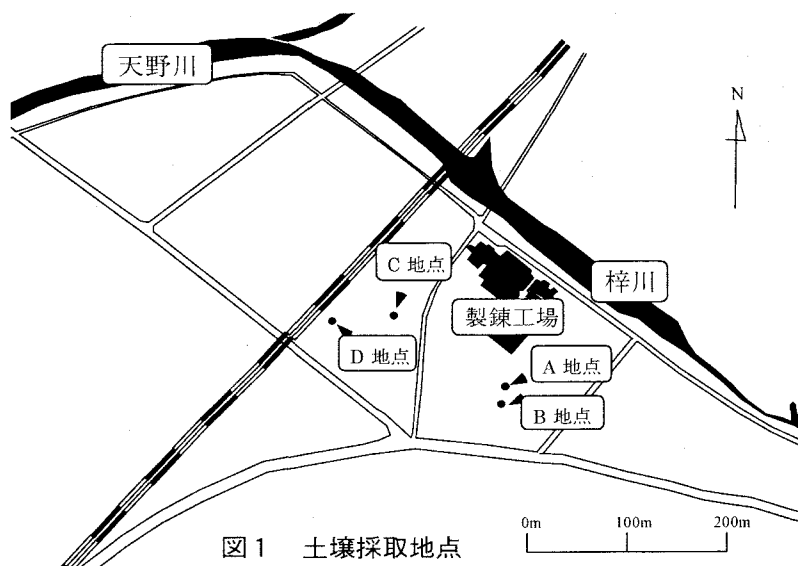


図1 土壤採取地点

2. 製錬工場周辺表層土壤中におけるアンチモン及び共存物質濃度

Sb 製錬工場(T 産業(株))は、滋賀県 S 郡 M 町に位置している。T 産業の前に操業していた H 金属工業は 1967 年から 1981 年(倒産)まで Sb を製錬し、市場占有率は 6~7 割を占め、日本最大の Sb 精錬工場であった。この地域に重篤な Sb 汚染を引き起こしたのは、H 金属工業であり、Sb は土壤中に高濃度で 20 年以上も保持されたままである。この周辺には近隣住民の管理する農地が広がっており、人為的な攪乱(耕耘)や物質の供給(施肥)を継続的に受けている。本研究では、畑土壤 4 ヶ所(A,B,C,D)について Sb 汚染土壤試料を採取した。

2.1 試料採取および測定方法

(1) 野外土壤試料の採取

畑土壤は、別報⁶⁾で使用した採土器により、深さ 20cm までコア状に採取した。間隙水の採取直前に採土器を分解し、コア状土壤を 5cm 毎に 4 層に分割し、小石を目視にて除去したものを土壤試料とした。土壤採取地点を図 1 に示す。地表面の植生は、A 地点が無作物の畑、B 地点が草地であるが栗の木の傘下、C 地点が白菜畑、D 地点が大根畑であった。

(2) 土壤及び土壤間隙水の分析

畑土壤試料は遠心分離法(コクサン,H-1400pF)により、土壤間隙水を採取した。分離条件は、8700rpm(pF4.2)で 1 時間を 2 回行い、2 回の抽出水を合わせて土壤間隙水とした。土壤は最終的に炉乾燥し、

抽出した間隙水量を加えて乾燥土壌当たりの含水比を評価した。遠心法で得られた土壌溶液は、土壌微細粒子による濁りが多少あるため、 $0.45\mu\text{m}$ のフィルタでろ過し、ろ液を水質の測定に供試した。多量含有成分のうち、陰イオン(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})はイオンクロマトグラフ法(横河北辰電気, IC-500p)により、陽イオン(Na , K , Mg , Ca)は原子吸光法(島津製作所, AA-646)により、pH は電極法(HORIBA, TwinpH)により測定した。微量含有成分について、間隙水中の Sb , Al , Mn 濃度(横河 A.S., HP-4500)と土壌中総 Sb 濃度(熱中性子放射化分析)を測定した。

2.2 調査結果および考察

各地点の深さごとの測定数値のみは既に報告しており、次のような結果が得られている。畑土壌間隙水中の多量含有成分は、肥培管理や土地利用形態の差異のため、濃度値は調査地点毎に大きく異なり、施肥の影響が顕著である。電解質濃度は表面(0~5cm)で高く深さ方向に減少している。C, D 地点では陽・陰イオンバランスは保たれているが、A, B 地点では誤差がかなり大きくなっている。畑土壌の場合、間隙水が低 pH を示す一因として、高い Al 濃度が関与していることが分かった。

微量含有成分である Sb の土壌中総濃度は、 $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ の順に高く、精錬工場に近い A, B 地点の方が、C, D 地点よりも高い値を示した。各地点の深さ方向の濃度変動は非常に小さくほぼ一定であった。土壌間隙水中 Sb 濃度は、どの地点でも上部で小さく下方が大きい深さ分布を示した。調査地点の土壌含水比を表 1 に示す。含水比は概ね 20~25%程度であり、深さ方法の変動は小さいと考えられる。

土壌間隙水に注目すると、多量含有成分の濃度深度分布が上部から下方にかけて濃度が減少するのにたいして、 Sb 濃度はどの地点でも上部から下方に濃度が上昇する深さ方向の分布を示し、相違する分布形状を示している。このように、明確な物質の深度分布を示すことから、野外環境における畑土壌では環境条件次第では、 Sb の溶出が抑制され下層部への物質移動が抑制される機構も期待できる。本研究では、この結果をより詳細に検討するため、土壌中 Sb の間隙水への溶出挙動に関わる因子を把握する。また、実験室レベルでは土壌から水溶液への Sb の溶出は、 CaCl_2 の存在によって促進されないという報告⁸⁾があるが、野外環境において多量含有成分である電解質が Sb の間隙水への溶出を抑制する可能性について検討する。

(1) 土壌中の Sb 濃度

今回採取した土壌中の Sb 濃度は、最小でも 60 mg/kg を越えており、非汚染土壌の Sb 濃度(およそ 1 mg/kg ^{3,4)}と比べると Sb によって強く汚染していることがわかる。土壌中の総 Sb 濃度と間隙水中の Sb 濃度の関係を図 2 に示す。個々の地点では土壌中の総 Sb 濃度はほぼ等しく、間隙水中濃度との間に特別な相関はみられないが、全試料からは、土壌中 Sb 濃度の増加にともない間隙水中 Sb 濃度も増加する傾向にあることがわかる。同一製錬工場周辺の草地土壌のデータを追加して検討した結果⁹⁾では土壌中 Sb 濃度と間隙水中の Sb 濃度の相関は強まり($r = 0.93$)、土壌からの Sb の溶出は、土壌中 Sb 総濃度に主として依存すると考えられる。

ここで固液分配比(L/k_g)を土壌中総 Sb 濃度を間隙水中 Sb 濃度で除して評価し、土壌中総 Sb 濃度と Sb

表 1 各地点の深さごとの含水比 %

地点 深さ cm	A	B	C	D
0-5	19.9	44.0	20.6	24.7
5-10	20.6	25.4	21.0	25.2
10-15	22.1	18.0	22.5	25.7
15-20	21.8	18.8	25.3	25.5

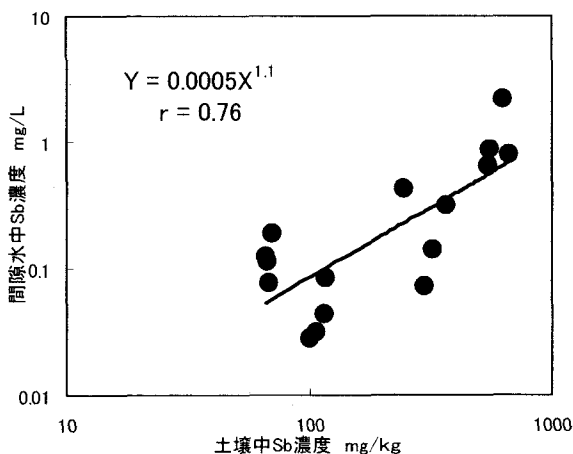


図 2 土壌中 Sb 濃度と間隙水中 Sb 濃度の比較

固液分配比を図3に示す。土壤中 Sb 濃度と固液分配比の間に特別な相関関係はなく、土壤中 Sb 濃度に対して一定とはいえないが、固液分配比は1000前後の安定した値を示している。比較的強く Sb で汚染された土壌では、土壌からの Sb の溶出に関わる固液分配比は、土壤中 Sb 濃度に依存せず比較的狭い範囲に収まる可能性がある。

(2) 土壌間隙水中の Sb 濃度と pH

Sb に限らず土壌からの重金属の溶出に大きく寄与する水質項目に pH がある。調査地点の間隙水の pH は、地点ごと深さごとに大きく異なっており(4.0~7.7)、土壌からの Sb の溶出に大きな影響を与えている可能性がある。土壌間隙水中の Sb 濃度と間隙水中 pH の関係を Al とともに図4に示す。

Sb は pH6 を極小値として、低 pH になるほど或いは高 pH になるほど間隙水中濃度が上昇する傾向があり、塩基性側より明瞭である。Sb は両性酸化物をつくる金属であり、酸・塩基双方と反応することが再確認できる。土壌からの Sb の溶出量は、酸性側、塩基性側双方で高まる可能性がある。同じ両性酸化物をつくる金属である Al は、pH5 を境界として、低 pH になるほど間隙水中濃度が上昇する傾向はみられるが、高 pH 側での間隙水中 Al 濃度の上昇はみられなかった。

2.3 土壌間隙水中の Sb 濃度と共存物質

(1) 土壌間隙水のイオン強度

土壌間隙水中における主要な物質は Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} であり、これらはほとんどイオン態として存在していると考えられる。そこで主要成分として共存するイオンが Sb の土壌からの溶出に影響を及ぼす可能性がある。共存する全イオン濃度をイオン強度として評価し、間隙水中における Sb 濃度とイオン強度との非線形回帰(累乗)式への単相関を検討した。結果を図5に示す。イオン強度の上昇につれて Sb 濃度が減少する負の相関関係を示している。全イオン濃度つまり電解質濃度は、土壌からの Sb の溶出を抑制する機構に寄与している可能性がある。実験室レベルでは土壌から水溶液への Sb の溶出は、中性の塩 (CaCl_2) の存在によって明確に抑制されることはなく⁸⁾、野外環境において多量含有成分

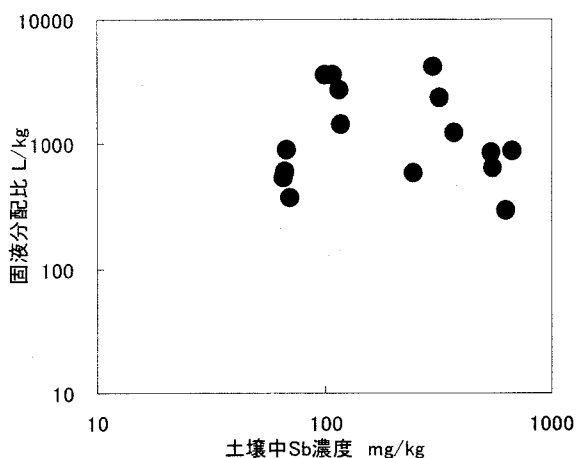


図3 土壌中 Sb 濃度と固液分配比の比較

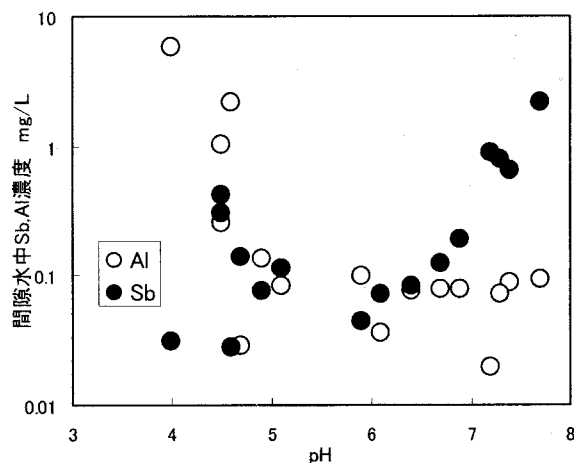


図4 土壌間隙水中 Sb 濃度に及ぼす pH の影響

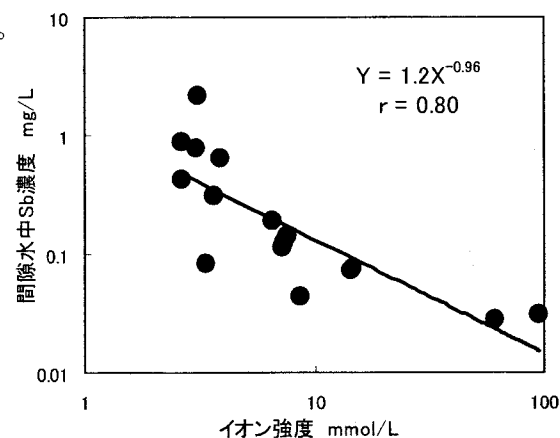


図5 土壌間隙水中 Sb 濃度とイオン強度の関係

表2 間隙水中 Sb 濃度と共存物質濃度との相関係数

NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	OH ⁻	K	Mg	Ca	Al	Mn
0.80	0.84	0.63	0.50	0.85	0.64	0.41	0.54

である電解質が Sb の間隙水への溶出を抑制する機構は複雑で未解明である。

(2) 土壌間隙水中 Sb と共存物質

土壌からの Sb の溶出に及ぼす個別の共存物質の影響を把握するために、間隙水中における Sb 濃度と共存物質濃度(NO₃⁻, SO₄²⁻, OH⁻, K, Mg, Ca, Al, Mn)との非線形回帰(累乗)式への単相関を検討した。Cl と Na は他の主要イオンよりも濃度値と濃度変動範囲が小さく、土壌からの Sb 溶出への寄与は他のイオンよりも小さいと考え検討しなかった。OH⁻は pH から濃度を算定した。

間隙水中 Sb 濃度と間隙水中共存物質濃度との相関係数を表 2 に示す。間隙水中の陰イオンのうち NO₃⁻と SO₄²⁻は、濃度の増加につれて間隙水中 Sb 濃度は減少する負の相関関係を示した。相関係数は 0.8 以上を示し、土壌からの Sb の溶出抑制に NO₃⁻と SO₄²⁻は、何らかの影響を及ぼすと考えられる。OH⁻はより弱いながらも正の相関関係(r=0.63)を示した。間隙水中の陽イオンのうち Mg, Ca は、負の相関を示し、相関係数は 0.6 以上であった。土壌からの Sb の溶出抑制に Mg, Ca も何らかの影響を及ぼすと考えられる。Mg は Ca より強い相関関係を示した。Sb と同様の間隙水中の微量含有成分である Al, Mn 及び K は相関係数が小さく、土壌からの Sb の溶出に影響を及ぼす可能性は小さいと考えられる。

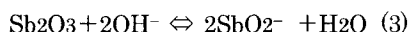
(3) 土壌間隙水中の Sb の存在形態

調査対象の製錬工場では、Sb₂O₃ 等の酸化アンチモンを製造しており、周辺土壌中の Sb の存在形態は Sb₂O₃ を親化合物とする化合物が支配的であると予想される。Sb の保持形態は、不動態が占める割合が大きいことが報告¹⁰⁾されている。溶出特性からは Sb₂O₃ と同様の特性を示すことから Sb₂O₃ 形態の存在が推定されている^{8,10)}が、放射光を利用した土壌固相中 Sb の X 線分析からは Sb₂O₅ という結果¹¹⁾が得られており、未だに不明な点が多い。Sb はヒ素(As)と同族であり、As についてはⅢ価の As がⅤ価の As よりも毒性が強く、土壌中での移動性が高いこと¹²⁾が知られている。特に水田のような還元状態では As(Ⅴ)から As(Ⅲ)へ還元され、土壌から溶出しやすくなる¹³⁾。As と同様に Sb はⅢ価の化合物はⅤ価よりも毒性が強いことが知られているが、土壌中での移動性については十分な知見は得られていない。堀内ら¹⁴⁾が、本研究と同じ D 地点の土壌を超純水で溶出し、溶出液中の Sb の原子価を APCDT 抽出法¹⁵⁾により検討した結果において、溶出液中で Sb はⅢ価よりもⅤ価で存在している割合が大きいことを報告している。しかしながら、Ⅲ価またはⅤ価として Sb の原子価を評価できたのは、溶出液中全 Sb の 40%程度であり、なお溶出溶液における半量の原子価は不明である。このように土壌から溶出した Sb の原子価と酸化還元反応については未解明な点が多いこと、表 1 に示すように土壌中の水分も比較的小さく深さ方向にはほぼ均一であり、土壌中において還元状態を想定しにくいことより、本研究では原子価の観点からの検討には踏み込まないこととする。

原井¹⁶⁾は、Sb₂O₃ 溶液と D 地点の土壌を超純水で溶出した溶液を用いて山砂への取着実験を行った結果、Sb₂O₃ 溶液と土壌溶出液中の Sb の形態は同じであることを示唆していることから、本研究では Sb₂O₃ と水との相互作用を中心に検討するが、Sb の価数をⅢ価のみであると限定しているわけではない。Sb₂O₃ は水溶液中で、次の反応式(1)



に従って解離する¹⁷⁾。酸性溶液や塩基性溶液中では、次の反応式(2),(3)



に従って溶解する¹⁷⁾とされている。酸性溶液では Sb は陽イオン態であり、塩基性溶液では Sb は陰イオン態が支配的な存在形態であると考えられる。式(1)によれば Sb₂O₃ は水溶液中で陰イオンのみとして存在す

ることになるが、イオン交換樹脂を用いた吸着実験⁹⁾からは、陽イオン、陰イオン双方の形態があることが示唆されている。ヒ素の場合、As(Ⅲ)もAs(V)も水溶液中で陰イオン態であるが、Sb(Ⅲ)の場合は陽イオン、陰イオン双方の形態があり、挙動が複雑で単純でないことがわかる。調査対象のSb汚染土壌の主成分がSb₂O₃であるとする、中性から弱塩基性溶液では式(1),(3)の反応が右に進行し、陰イオン態のSb濃度が増加する。中性から弱酸性溶液では式(1),(3)の反応が左に進行し、陰イオン態のSb濃度が減少するとともに式(2)の反応が右に進行し陽イオン態のSb濃度が増加する。図4はこの傾向と定性的によく一致している。土壌のpHを制御することで土壌からのSbの溶出を抑制できる可能性がある。

(4) 土壌間隙水中のSb濃度と陰イオン濃度

土壌間隙水中のSb濃度と間隙水中SO₄²⁻濃度の関係を図6に示す。SO₄²⁻濃度の上昇につれてSb濃度が減少する負の相関関係を示している。SO₄²⁻は土壌からのSbの溶出を抑制する可能性がある。土壌間隙水中の水素イオン濃度は間隙水中SO₄²⁻濃度と正の相関(非線形回帰で $r=0.62$)の関係を示し、SO₄²⁻濃度の上昇は水素イオン濃度の上昇と連動する。水素イオン濃度が上昇すると、式(1),(3)の平衡反応が左に進行し、陰イオン態のSb濃度が減少することが、図6の相関関係を示す一因と考えられる。pHから評価したOH⁻がSbと正の相関関係を示すことも、化学平衡が移動することを支持している。

土壌間隙水中のSb濃度と間隙水中NO₃⁻濃度の関係を図7に示す。NO₃⁻濃度の上昇につれてSb濃度が減少する傾向を示している。土壌間隙水中の水素イオン濃度は間隙水中NO₃⁻濃度と正の相関(非線形回帰で $r=0.77$)の関係を示し、NO₃⁻濃度の上昇は水素イオン濃度の上昇と連動する。水素イオン濃度が上昇すると、式(1),(3)の平衡反応が左に進行し、陰イオン態のSb濃度が減少することが、図7の相関関係を示す一因と考えられる。

間隙水中の水素イオン濃度との相関関係では、NO₃⁻濃度のほうが良い相関を示したが、Sb濃度とはSO₄²⁻濃度のほうがやや良い相関を示し

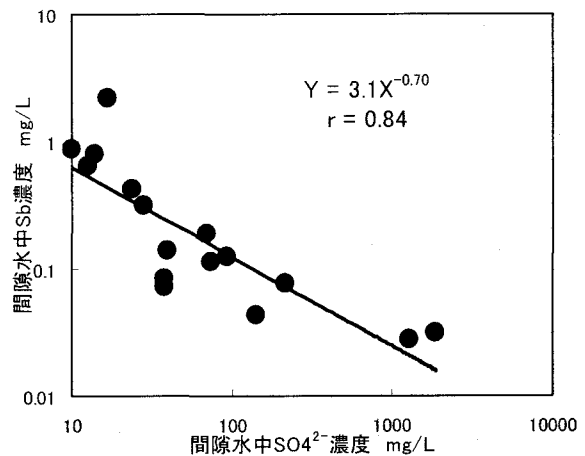


図6 間隙水中Sb濃度とSO₄²⁻濃度の関係

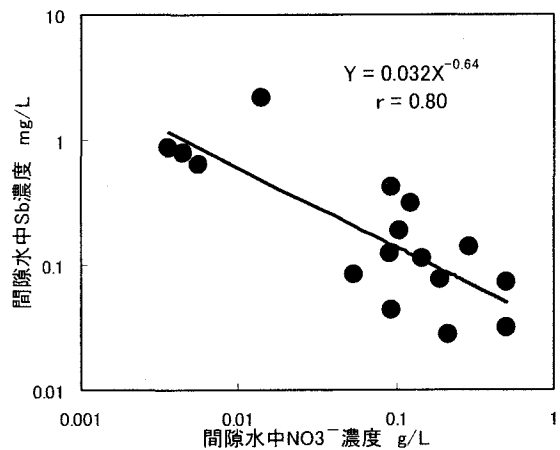


図7 間隙水中Sb濃度とNO₃⁻濃度の関係

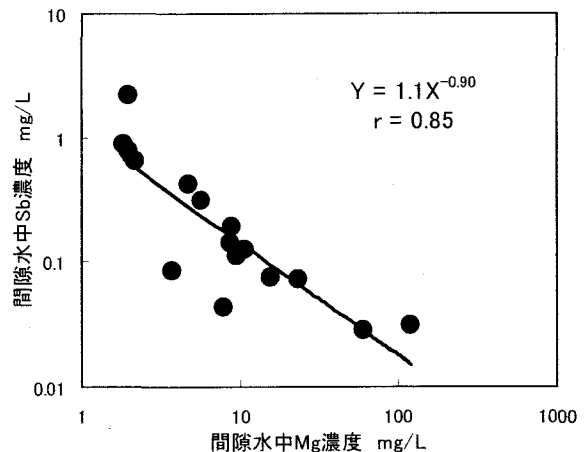


図8 間隙水中Sb濃度とMg濃度の関係

ている。SO₄²⁻によるSb溶出抑制は、土壌間隙水中のpH変動以外のメカニズムも働いている可能性がある。

(5) 土壌間隙水中のSb濃度と陽イオン濃度

土壌間隙水中のSb濃度と間隙水中Mg濃度の関係を図8に示す。Mg濃度の上昇につれてSb濃度が減少する負の相関関係を示している。相関係数は検討対象とした共存物質の中で最も大きく、Mgは土壌からのSbの溶出を抑制する機構と非常に密接に関係していると考えられる。土壌間隙水中のMg濃度は間隙水中SO₄²⁻濃度と正の相関(非線形回帰で $r=0.94$)の関係を示している。

土壌中のSb酸化物は、式(1),(3)に示すように水溶液中において陰イオン態で存在する可能性がある。

Mgは土壌間隙水中でほとんどが陽イオンとして存在しており、アンチモン酸と難溶性の塩を形成する可能性をSbの溶出抑制作用の観点から検討してみる必要がある。

土壌間隙水中のSb濃度と間隙水中Ca濃度の関係を図9に示す。Ca濃度の上昇につれてSb濃度が減少する負の相関関係を示している。相関の度合いはMgよりも弱い、CaはMgよりも一桁程度濃度が大きく、Sbの溶出抑制に関わる支配的な影響因子のひとつと考えられる。土壌間隙水中のCa濃度は間隙水中SO₄²⁻濃度と正の相関(非線形回帰で $r=0.81$)の関係を示している。Caについてもアンチモン酸と難溶性の塩を形成する可能性をSbの溶出抑制の観点から検討する必要がある。

(6) 野外土壌における沈殿生成と凝集作用

Sbの溶出抑制に関わる影響因子として、共存するNO₃⁻,SO₄²⁻,Mg,Caの濃度とpHが作用していることがわかった。NO₃⁻,SO₄²⁻,Mg,Caは全て肥料の主成分であり、調査地が畑であるため施肥のような営農上の管理行為が、土壌間隙水中のSb濃度の低減化に大きく役立っていることが明らかとなった。特に土壌間隙水中においてCa濃度が高いこと、NO₃⁻,SO₄²⁻濃度もともに高いことから、石灰(Ca(OH)₂)と硫酸((NH₄)₂SO₄)の散布を容易に推定することが可能である。また、野外環境において土壌や土壌間隙水のpHに大きく影響する因子には、二酸化炭素と炭酸塩の存在がある。

このような物質組成と環境条件により、調査地ではCaCO₃,Ca(OH)₂,Mg(OH)₂,MgCO₃,CaSO₄のような難溶性塩を生成して、沈殿している可能性がある。実際にC地点の上部(0~10cm)では、CaとSO₄²⁻のイオン積(9.9×10^{-5} , 4.6×10^{-5})が溶解度積(2.27×10^{-5})¹⁸⁾を上回っており、沈殿の生成を否定できない状況にある。リン酸肥料も施用しているとすると難溶性塩の種類はさらに増えることになる。

一方Sb₂O₃の溶解度¹⁷⁾には、13mg/L(15℃),7mg/L(25℃)というデータがある。土壌間隙水中のSb濃度の最高値は、およそ2mg/Lであり、溶解度を超えないものの濃度的には高く分子態として存在している割合も高いことが期待される。難溶性塩の沈殿生成反応には凝集作用が期待できるため、間隙水中のSbを共沈させ、間隙水中のSb濃度を低減する可能性がある。土壌間隙水中のSbと共存するNO₃⁻,SO₄²⁻,Mg,Caの濃度が強い相関を示す原因として、このような土壌中での沈殿生成反応と凝集作用を考えることができる。

3. 土壌からのSb溶出に及ぼす共存物質の影響に関する実験的検討

精製水により土壌から溶出される形態のSbは、作物や地下水に移行する可能性が最も大きい形態の一つであると考えられる。このような成分の溶出を抑制する因子を見つけだすことは、Sbの汚染浄化対策や健康

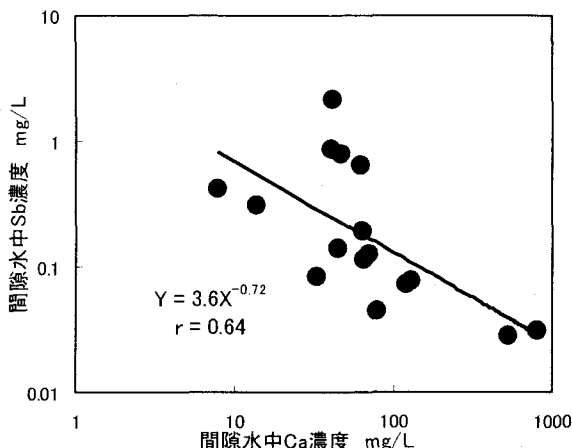


図9 間隙水中Sb濃度とCa濃度の関係

リスク低減において重要な意味を持つことになる。ここでは、土壌中の共存物質の種類と存在量が、Sbの土壌からの溶出抑制に及ぼす効果について検討するために、化合物を添加した溶出実験を行った。溶出 Sb 濃度のみを報告¹⁴⁾しているが、前章の結果を踏まえて再検討する。

3.1 土壌及び実験方法

(1) 供試土壌

実験に用いる Sb 汚染土壌は、D 地点周辺の畑から採取した(図 1)。土壌水分量、土壌 pH、全炭素量 (TC; SHIMADZU 製、TOC-5000A)、粒径分布、Sb 濃度を定量し、その結果を表 3 に示す。以下の実験では、Sb 汚染土壌を 60℃の乾燥器内で 48 時間乾燥させ、2 mm のふるいにかけて礫等を取り除いたものを使用した。

表 3 Sb 汚染土壌の特性

水分 [%]	pH		TC [%]	Sb 濃度 [mg/kg]
	pH(H ₂ O)	pH(KCl)		
16.2	4.4	3.3	1.7	57.6

(2) 添加物質

前章 2 で検討したように Sb の溶出が、土壌間隙水中の共存イオンによってのみ決まるのであれば、溶出抑制のための添加物質として、中性の水溶性の塩類を添加すればよいことになる。しかしながら、土壌から水溶液への Sb の断続的な溶出特性は、CaCl₂(Ca:1mmol/L、固液比 1:10)が存在しても 2 回目以降はほぼ等しいという結果⁸⁾や CaCl₂(Ca:2mmol/L、固液比 1:50)の有無によって Sb の溶出量に差がないという結果¹⁹⁾を得ており、Sb の溶出抑制効果は、土壌間隙水中の共存イオン(溶液側の条件)によってのみ決まるとは考えにくい。また、中性の水溶性の塩類では、降雨により流亡しやすいため、溶出抑制効果があったとしても長期的な効果が期待できない。そこで Sb 溶出抑制のための添加物質としては、Sb と相互作用する可能性と土壌中に残留する効果を期待して MnO₂、Fe₂O₃、Ca(OH)₂ の 3 種類の化合物を選定した。

表 2 に示すように調査地点全体では土壌間隙水中の Mn 濃度と Sb 濃度は必ずしも明瞭な相関関係を示さなかったが、Mn 濃度が高くなると Sb 濃度が低くなるという大まかな傾向がみられた。個別地点では強い負の相関を示す地点もあった。また Mn の(水)酸化物はアンチモンを特異的に収着するという報告²⁰⁾もある。MnO₂が土壌表層で比較的安定であること、MnCO₃、Mn(OH)₂は難溶性の塩であることから、溶液中の Sb が Mn 化合物と相互作用する可能性を検討するために、MnO₂(二酸化マンガ(IV):ナカテスク製)を添加物質に選定した。

本研究では、土壌間隙水中の Fe 濃度と Sb 濃度の相関関係を検討していないが、Fe は Al と並んで土壌中でありふれた金属である。間隙水中の Al 濃度と Sb 濃度は相関を示していない(表 2)が、既報⁸⁾では、地下水中の Sb が鉄サビ粒子に吸着される可能性を示している。また Fe₂O₃ が土壌表層で安定であること、Fe(OH)₃、FeCO₃は難溶性の塩であることから、溶液中の Sb が Fe 化合物と相互作用する可能性を検討するために、Fe₂O₃(酸化鉄(III):ナカテスク製)を添加物質に選定した。

土壌に石灰をまいて土壌の pH を高める(酸性土壌を中和する)ことは農業の基本であり、また重金属の作物への吸収を抑え、生育を改善する手法としても既に銅で実用化されている²¹⁾。Sb は親銅元素である²²⁾ので、この手法が Sb にも適用できる可能性がある。事実前章 2 で検討したように、土壌間隙水中の Ca 濃度と Sb 濃度は負の相関関係を示し、Ca 濃度が高くなると Sb 濃度が低くなる傾向が明らかである。石灰を添加して土壌の pH を高めることにより、水溶性 Sb の成分を低減させることを再確認するために、Ca(OH)₂(水酸化カルシウム(消石灰):ナカテスク製)を添加物質に選定した。

(3) 実験方法

100 mL コニカルビーカーに Sb 汚染土壌を 5 g 加え、上記の化合物を加える。一つの試料につき 1 種類のみ加える。化合物の量はそれぞれの試薬について 0.1 g、0.5 g の二段階とする。コニカルビーカーを軽く振とうし、土壌と試薬を攪拌する。超純水 50 mL を加え、振とう器で 1 時間、200 rpm で攪拌した後、孔径 0.45 μm の濾紙で濾過し、pH を測定後 10 倍希釈し、ICP-MS で溶液中の Sb 濃度を測定した。比較のために、試薬を加えないものについても同様の操作を行い溶液中の Sb 濃度を測定した。

3.2 共存物質が溶出率に及ぼす影響

化合物を添加した場合の Sb の溶出濃度を化合物無添加の場合の溶出 Sb 濃度(234 μ g/L)で除して、溶出率を計算した。実験結果を図 10 に示す。これを見ると、いずれの化合物を添加しても溶出液中 Sb 濃度は減少し、添加量が多いものほど Sb 濃度の減少も大きい。また、MnO₂、Fe₂O₃ を加えたものは溶出液中 Sb 濃度が 10~15% しか減少しないのに対し、Ca(OH)₂ を加えた場合、溶出液中 Sb 濃度は約 1/15 となり、溶出率は 6% 程度を示した。Ca(OH)₂ を添加する場合には、大きな Sb 溶出抑制効果がみられた。

MnO₂ については、溶出率が若干低下していること、添加量を増やすと溶出率がより低下することから、Sb の土壌からの溶出を抑制する何らかの効果を持っていることが考えられる。しかしながら、その効果は Ca(OH)₂ による溶出抑制効果には遠くおよばない。

Fe₂O₃ について添加量が少ない場合、MnO₂ と同程度の溶出率の低下がみられた。添加量を増やすと、MnO₂ よりもやや大きな溶出率の低下がみられたが、Ca(OH)₂ による溶出抑制効果には遠くおよばない。Fe₂O₃ については、溶液中 Sb の Fe₂O₃ 表面への吸着を想定して実験を行ったが、今回の実験では吸着に必要な Fe₂O₃ と溶液との接触時間が不十分であった恐れがある。Sb の鉄サビへの吸着が考えられた既報⁸⁾は、試料採取後数日以上、鉄サビとの混合状態のまま保管されていた試料であるが、本実験では 200 rpm の攪拌を行いながら 1 時間固液接触させたに過ぎない。また、実験の際行った攪拌操作は、表面への吸着に関してはかえって逆効果(一旦吸着した Sb を脱離させる)になる恐れもある。鉄化合物による溶液中 Sb の効果的な除去をめざすためには、化合物の選定も含め実験条件の再検討が必要である。

図 9 に示すように土壌間隙水中の Ca 濃度と Sb 濃度の間の相関関係は非常に強いとはいえないが、野外土壌間隙水中において Ca 濃度が高くなると Sb 濃度が低くなるという事実を図 10 は支持している。CaCl₂ を用いた断続溶出実験⁹⁾でも、1 回目の溶出量は精製水を用いた場合の 70% 程度であり、Ca に何らかの Sb の濃度を低下させる要因がある可能性が示唆されている。図 5 に示したイオン強度に対する Ca の寄与率を考えると、最低は 15% であるが、16 個のデータのうち 13 個で Ca の寄与率が 40% を超えている。図 5 は Ca を中心とするイオン群の効果と考えることも可能である。

3.3 溶出抑制機構

Ca(OH)₂ を加えることにより、溶液 pH が塩基性となる。溶液 pH の実測値は 0.1 g 添加時で pH 13.1、0.5 g 添加時で pH 14 超であった。試験地土壌が塩基性の場合には、図 4 に示すように Sb 濃度が増加すると考えられる。NaOH によって塩基性を高めた溶液では、Sb 溶出(溶解)量が増加すること^{14,16,17)}が知られている。富永ら²³⁾は模擬 Sb 汚染土壌を用いた溶出実験において、塩基性側で Sb 溶出量の大幅な増加を把握し、溶出の支配因子として土壌有機物と溶媒の pH を指摘している。これらの結果は、強塩基性の溶液であっても土壌からの溶出が大きく阻害されるという本実験の結果とは相反するものである。Ca の存在は、pH のみの効果(溶出増加)を拮抗させるだけでなく、溶出を抑制するように作用すると考えられる。

Ca(OH)₂ を加えた場合、Sb 溶出率の大幅な低下が認められたが、このような溶出抑制効果がみられる原因のひとつとして、Ca(OH)₂ の持つコロイド粒子の凝集作用によるものが考えられる。実験時においても、MnO₂、Fe₂O₃ を加えたものは攪拌終了後も懸濁状態が続いたのに対し、Ca(OH)₂ を加えたものについては、

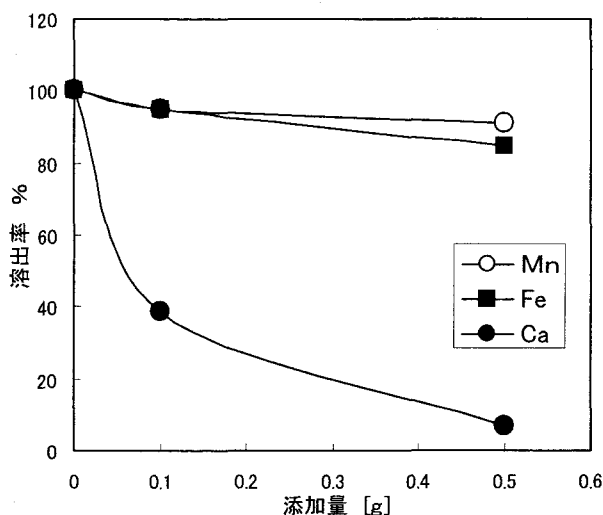


図 10 化合物の添加が Sb の溶出率に及ぼす影響

攪拌終了後しばらく静置することにより上澄み液と沈殿とに分離した。また、同じ供試土壌に対して精製水による抽出液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた凝集実験を行った結果、Sb 濃度が3割低下すること¹⁴⁾もわかっている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ には凝集沈殿作用により、溶液中の Sb 濃度を低下させる作用があると考えられる。今後、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による土壌からの Sb 溶出抑制機構や溶液中 Sb の除去機構を解明するためには、さらに実験的、理論的な検討が必要である。

以上の結果より、Sb 汚染土壌からの Sb の溶出防止に適用可能な技術あるいは健康リスク低減化方策のひとつとして、表層土壌に石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を付加することが有効であることがわかる。この方法では土壌中 Sb の全量濃度は変化しないものの、土壌からの Sb の溶出が抑制され、農作物や地下水への Sb の移行は少なくなるものと考えられる。ただし、石灰は土壌の pH を高めるため、農地への不要な散布が作物の生育等に影響を与えるたり、周辺環境水にも影響を与えてしまう(pH に関する水質基準は 5.8~8.6)可能性がある。実際に石灰を Sb 汚染土壌に適用する際には、それぞれの現場に応じた注意が必要である。

なお本研究は Sb についてのみ検討した結果であり、Sb と他の重金属に同時に汚染されている他のサイトに石灰散布を無条件に適用するのは危険である。清掃工場周辺土壌では、Sb の形態が SbCl_3 である可能性もあり、この形態の Sb についてはさらに基礎的な知見を収集する必要がある。Sb はその形態により生体毒性、土壌からの溶出のしやすさ、溶液中での挙動が大きく異なる。本研究の Sb 分析法では、これらの形態の変化は全く反映されないため、今後、リスク評価を前提にして環境中 Sb 濃度を測定する際には、全量濃度と同時に形態別濃度を把握する必要がある。

4. まとめ

以下に本研究で得られた成果を要約する。

- (1) Sb 製錬工場周辺における土壌中の Sb 濃度と間隙水中の Sb 並びに共存物質濃度を調査した。Sb 汚染土壌では、土壌中 Sb 濃度の増加にともない間隙水中 Sb 濃度も増加した。土壌間隙水中の Sb は、pH6 を極小値として低 pH になるほど或いは高 pH になるほど間隙水中濃度が上昇し、塩基性側より明瞭であった。野外土壌環境中においても Sb は両性酸化物をつくる金属の特徴を示している。
- (2) 土壌からの Sb の溶出に及ぼす共存物質の影響を把握するために、間隙水中における Sb と共存物質単相関を検討した。その結果、間隙水中のイオン強度は、数値の増加につれて間隙水中 Sb 濃度が減少する負の相関関係を示した。土壌からの Sb の溶出は、共存イオンの影響を受けていると考えられる。
- (3) 間隙水中の陰イオンのうち NO_3^- と SO_4^{2-} は、濃度の増加につれて間隙水中 Sb 濃度は減少する負の相関関係を示した。 OH^- はより弱いながらも正の相関関係を示した。間隙水中の陽イオンのうち Mg, Ca は負の相関を示した。Sb の溶出抑制に関わる影響因子としてこれらの物質が直接・間接的に作用すると考えられる。
- (4) Sb 汚染土壌に3種の化合物を添加して Sb の溶出実験を行った結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を土壌に添加すると溶液相への Sb の溶出が大幅に減少することが確認された。Ca が共存する場合は、強塩基性の溶液であっても土壌からの溶出が大きく阻害される。Ca 濃度と pH 値が Sb の土壌からの溶出と溶液中における挙動に大きな影響を与えている。溶液中から Sb を除去する機構として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は水溶液中の Sb と凝集あるいは沈殿生成反応をすることが考えられた。
- (5) 野外土壌の調査と室内実験から、Sb による土壌汚染の悪影響の低減・緩和法として、表層土壌に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を付加することは有効な方法のひとつであると考えられた。

謝辞

本研究の一部は、鉄鋼業環境保全技術開発基金の研究助成金(平成 11~13 年度)の補助を受けて行われた。研究をまとめるに当たり、貴重な助言を賜りました京都大学原子炉実験所の西牧研壮教授、Sb の測定におい

てご協力いただいた京都大学原子炉実験所の高田實彌助手、川本圭造助手、京都大学の故長尾正悟技官、川村正純技官、ならびに貴重な試料を提供いただいた地元住民の皆様に深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁長官官房鉱業課監修：鉱業便覧、平成 11 年度版、1999
- 2) 西牧研壯ら：有害物質の環境動態に関する研究、～微量元素(Zn,Se,¹⁴C)等の汚染源及び環境中分布に関する研究～、京都大学原子炉実験所第 30 回学術講演会報文集、pp.347-358、1996
- 3) 颯田尚哉ら：清掃工場周辺における土壤中アンチモン分布、平成 13 農業土木学会大会講演会講演要旨集、pp.760-761、2001
- 4) 颯田尚哉ら：清掃工場周辺土壌におけるアンチモンによる土壌汚染、第 8 回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集会講演集、Vol.8、pp.261-264、2002
- 5) 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—災害研雑誌、第 2 号、1975
- 6) 颯田尚哉ら：不攪乱土壌中の過剰の ²¹⁰Pb 移動速度の簡易推定法、保健物理、Vol.28、pp.23-30、1993
- 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、Vol.11、No.3、pp.195-200、1997
- 8) 福谷哲ら：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、環境工学研究論文集、Vol.35、pp.153-160、1998
- 9) 福谷哲：土壌環境中におけるアンチモンの挙動に関する基礎的研究、京都大学博士論文、2000
- 10) 隅谷純子：製錬工場周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論文、1996
- 11) 高岡昌輝：私信
- 12) Joan E. Mclean and Bert E. Bledsoe : Behavior of Metals in Soils ; EPA Ground Water Issue
- 13) 山根忠明：水稻におけるヒ素被害の発生機構と対策、島根県農業試験場研究報告、No.24、pp.1-95、1989
- 14) 堀内将人ら：製錬工場周辺におけるアンチモンの存在形態と汚染対策に関する検討、第 1 回環境技術研究会年次大会研究発表会要旨集、Vol.1、pp.107-112、2001
- 15) W. M. Mok and C. M. Wai : Simultaneous Extraction of Trivalent and Pentavalent Antimony and Arsenic Species in Natural waters for Neutron Activation Analysis, Anal. Chem. Vol.59, pp.233-236, 1987
- 16) 原井信明：存在形態に注目した土壌中アンチモンの挙動に関する基礎的研究、京都大学工学研究科修士学位論文、2000
- 17) 内海誓一郎：アンチモン、丸善株式会社、1954
- 18) 日本化学会：化学便覧基礎編Ⅱ、1975
- 19) 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論文集、Vol.5、pp.161-166、1997
- 20) P. Thanabalasingam and W. F. Pickering : Specific Sorption of Antimony(Ⅲ) by the Hydrous Oxides of Mn, Fe and Al, Chemistry Department, University of Newcastle, N. S. W., Water Air and Soil Pollution Vol.49, pp.175-185, 1990
- 21) 小山雄生：土の危機、読売新聞社、1990
- 22) 久保田正垂 他：安中市未復元水田土壌のカドミウム、アンチモン、ビスマスなど有害元素含有率、人間と環境、Vol.14、No.2、pp.2-10 1988
- 23) 富永衛ら：汚染土壌からの Mo,Sb,Ni の溶出挙動、資源と環境、Vol.6、No.5、pp.377-385、1997