

(28) 3価のアンチモンで汚染させた土壤の 溶出特性と原子価の変化

颯田 尚哉^{1*}・日景 郁江²・福谷 哲³・紙谷 淳⁴

¹岩手大学農学部農林環境科学科 (〒020-8550 盛岡市上田3-18-8)

²国土交通省東北地方整備局 (〒010-0951 秋田市山王一丁目10-29)

³京都大学原子炉実験所 (〒590-0494 泉南郡熊取町朝代西二丁目)

⁴京都大学工学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

* E-mail: satta@iwate-u.ac.jp

アンチモンの溶出特性と原子価の変化を検討するために、3価のアンチモン(Sb_2O_3)を付与した模擬汚染土壤を用いて、精製水と1M塩酸による溶出実験を行った。汚染後3ヶ月の間に、精製水では全量のわずか0.1%、塩酸でも30%程度しか溶出しなかった。精製水への溶出濃度は極めて低く、 Sb_2O_3 の溶解度より2桁小さかった。アンチモンは土壤へ速やかに強く取着され、水に溶けにくい形態となる。溶出液の種類や初期土壤水分とは無関係に、溶出液中の存在形態はほとんどが5価のアンチモン(Sb(V))であった。

3年経過した Sb_2O_3 汚染土壤の溶出実験において、精製水で溶出する Sb(V) の濃度は明らかに増加し、溶出割合は0.5%であった。エージングは精製水に溶出する Sb(V) を増加させる機構のひとつである。

Key Words : leaching property, intentionally polluted soil, Sb(III) , extraction test, Sb(V) , aging effect

1. はじめに

日本では、アンチモン (Sb) を地金および三酸化アンチモン(Sb_2O_3)として、それぞれ8000tほど輸入している。そのほとんどは中国からであり、全世界の鉱石生産の80%以上を中国に依存している。日本では2004年において、アンチモン合金に約900t、 Sb_2O_3 に7300tが利用されている¹⁾。 Sb_2O_3 の大部分は、各種プラスチック、繊維、塗料、接着剤等の多種多様な消費財中に難燃助剤として含有されている。それらの廃棄並びに焼却処理にともない大気中へ放出され、アンチモンは周辺土壤を微量ながらも汚染していること²⁾が知られている。また、大都市の一般大気中におけるアンチモンの長期モニタリングから、自動車のブレーキパッドが汚染源として推定されている³⁾。水質環境基準ではヒ素やセレンが $10\mu\text{g/L}$ であるのに対し、アンチモンは要監視項目として $20\mu\text{g/L}$ の指針値が通知されている。水道水質管理目標値では、 $15\mu\text{g/L}$ である。このようにアンチモンは、使用量の多さと汚染物質としての重要度、環境中への放出源の多様ななどの面からみて環境中における動態を解明することが急務な

元素である。同族のヒ素についてよく知られているように、アンチモンは存在形態によって性質や毒性が異なり、可溶性アンチモン塩の毒性は、3価のものの方が5価よりも強い。したがってアンチモンについては、価数あるいは形態ごとに環境中における挙動について検討する必要がある。

酸化的な水環境中では、アンチモンのほとんどが5価アンチモンとして存在し、3価アンチモンも検出可能なレベルで共存していること^{4,5)}が知られている。アンチモン製錬工場周辺⁶⁾や廃鉱置き場⁷⁾の表層土壤固相中において、アンチモンは5価態で存在しているが、還元的雰囲気では、3価態も5価態に相当する量が安定して溶液中に存在している⁷⁾という実験結果もある。環境中に存在するアンチモンは、条件次第では3価態あるいは5価態へ変化すると考えられるが、その機構は未解明である。そこで本研究では、表層土壤環境におけるアンチモンの土壤からの溶出特性と原子価の変化を把握するため、3価のアンチモン(Sb_2O_3)を付与した模擬汚染土壤を調整し、その土壤から溶出する溶液中のアンチモン濃度を価数別に測定した。得られた結果より、アンチモンの土壤への取

脱着特性と存在形態の変化及び影響因子を検討する。

2. 実験方法

(1) 土壌及びその収着容量

土壌は、I県T村にあるY牧場の牧草地の法面土壌である。地元清掃工場から1km以上離れており、明確なアンチモン汚染源は近傍に存在しない。この地域の表土は黒ボク土であり、土壌中のSb濃度(1.32 mg/kg)は、ほぼ自然界中のバックグラウンド濃度である。風乾し、2 mmの篩いにかけてものを供試土壌とした。

酸化的で硫黄分のない水環境中において、5価態のアンチモンは陰イオン ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) で存在し、3価態のアンチモンは電気的に中性 ($\text{Sb}(\text{OH})_3$) で存在していること⁹⁾が知られている。このような存在形態のアンチモンの土壌中挙動を検討するためには、土壌の基本的な収着特性を把握する必要がある。土壌の収着特性は、陰イオン交換容量 (AEC) と陽イオン交換容量 (CEC) が良い指標となることから、それらを平衡法⁹⁾によって測定した。

AECとCECをそれぞれ図-1、図-2に示す。数値は同一条件で行った2回の測定結果の算術平均である。AEC (図-1) は、2~14 cmol/kgの値を示し、陰イオンをほとんど吸着しない一般的な土壌と比較するとかなり大きな値である。pHの低下とともに大きくなることやCEC (図-2) よりも小さな値を示すことは、一般的な土壌と同様の特性である。CECは30~50 cmol/kgの値を示し、農耕地土壌として十分に大きな値を示している。pH6までは、一般的な土壌と同様にpHの上昇とともに大きくなる傾向を示すが、明確ではない。

(2) アンチモン汚染土壌の調整

アンチモンは地金としての需要よりも、 Sb_2O_3 の需要

が1桁以上多いこと¹⁾から、土壌に付加するアンチモン化合物は、三酸化アンチモン (関東化学： Sb_2O_3) を使用し、3価態のアンチモンによる汚染土壌を調整した。汚染源としては、清掃工場²⁾、自動車³⁾、精錬工場⁶⁾、蓄電池工場⁹⁾等から大気への放出を想定し、ケミカルフォールアウトによる表層土壌汚染を模擬するため、試薬を土壌へ直接混合する。供試土壌1000 gをポリ袋に入れ、三酸化アンチモンを1.196 g付与した後よく攪拌混合した。この模擬汚染土壌のアンチモン濃度は1000 mg/kg (= 0.82 cmol/kg) となる。製錬工場周辺土壌のアンチモン濃度の上限として850 mg/kg¹⁰⁾が、アンチモンの廃鉱石置場の表層濃度は数千 mg/kg⁷⁾が報告され、1000 mg/kgは現実的な土壌汚染のレベル内である。住民への直接的な健康被害をもたらした製錬工場⁸⁾は、金属Sbと Sb_2O_3 を生産していたにもかかわらず、周辺土壌固相中のアンチモンは五価態であること⁶⁾が分かっており、溶出しにくいこと¹¹⁾も分かっている。 Sb_2O_3 は酸化されやすく、一般的な自然環境中において不安定であり、表層土壌と直接容易に反応して固定或いは不溶化される可能性がある。混合した Sb_2O_3 あるいは反応生成物質を溶出操作後、後述する原子価別測定法で検出するためには、模擬汚染土壌のアンチモン濃度を現実の汚染レベルの中で相対的に高濃度な条件にする必要がある。

土壌と混合後直接反応しない Sb_2O_3 の一部は、土壌中の水分と反応する。 Sb_2O_3 が水に溶解する場合は加水分解し、溶液中に H^+ と陰イオン態の $\text{Sb}(\text{SbO}_2^-)$ を放出する¹²⁾。本研究の供試土壌はAEC (図-1) を持つため、土壌に SbO_2^- は収着され得る。混合後土壌固相へ収着されたアンチモンの形態は不明であるが、土壌の収着容量 (図-1、2) はアンチモン濃度を上回っており、過剰な添加条件ではない。 Sb_2O_3 混合後の土壌を2等分し、一方に精製水を加えて含水比 (乾燥土壌あたりの水分量) を40%になるよう混合調整を行った (含水比調整試料)。もう一方

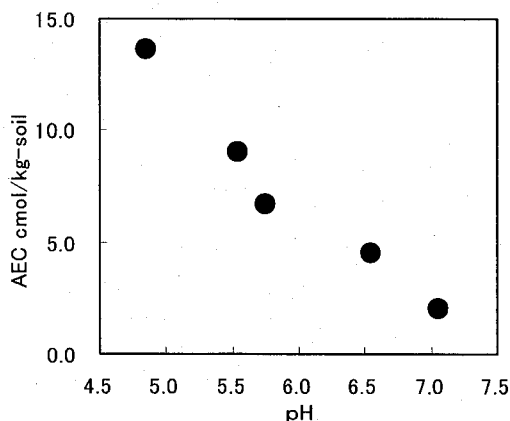


図-1 供試土壌の陰イオン交換容量 (AEC)

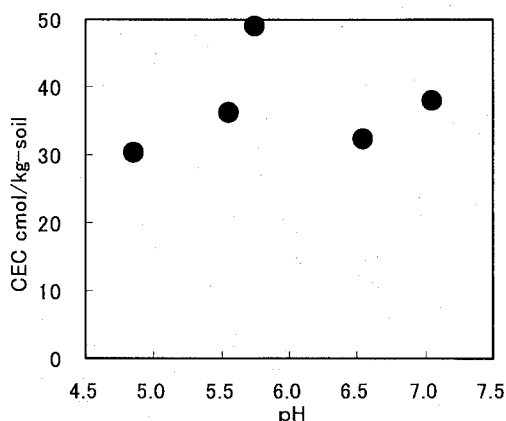


図-2 供試土壌の陰イオン交換容量 (CEC)

は、含水比の調整は行わず、風乾条件試料（含水比16%）とした。含水比調整試料は地表面下或いは降雨後の地表面における土壤水分環境を想定し、風乾条件試料は乾燥した地表面の土壤水分環境を想定して含水比を設定した。保存期間中の含水比の変化は、測定しなかった。混合後の土壤はポリ袋の口を結んで閉じ、それをより厚手のポリ袋へ入れて室温で保存した。所定の期日経過時に袋を開封して土壤を採取し、採取後は同様の方法でポリ袋中に閉鎖保管した。

(3) 土壤からのアンチモンの溶出方法

汚染土壤を調整した日を0日とし、所定の期日経過後（1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 85日）に溶出操作を行った。汚染土壤をそれぞれ3.00 g秤量し、遠心管（プラスチック製、容量50ml）に採取した。溶出液は、精製水と塩酸（1 M ; HCl）の2種類を使用した。精製水は降水による溶出を想定している。1M塩酸は Sb_2O_3 を精製水よりも多量に溶解でき、土壤汚染対策法では含有量試験に利用されることから、1M塩酸溶出量は溶出可能な土壤中Sb量の指標のひとつになると考えられる。

汚染土壤を入れ溶出液を30ml加えた遠心管（液固比10）を、同一経過時間に対して2本用意する。1分間手で攪拌した後、レシプロ振盪機（TAITEC NR-10）を用い、振幅10cm、150回/minで12時間の振盪を行った。次に遠心分離機で15分程度（回転数2500~3000rpm）固液分離を行った後、0.20 μ mのろ紙（ADVANTEC DISMIC-25cs）で上澄み液のろ過を行ない、ろ液を測定試料とした。以上の操作は室温において行なった。以上をまとめた溶出条件を表-1に示す。

既報¹³⁾では、1~30日までの実験結果のみを報告しており、本研究では85日後のデータを加え、2章(5)で述べる汚染後3年経過した土壤からのアンチモンの溶出挙動についても検討を加えて報告する。

(4) アンチモンの原子価別測定方法

ろ過済み溶出液中のアンチモンの濃度を原子価別に測定するために、水素化物発生原子吸光度法を適用した。この方法は、試料溶液中の3価アンチモンを塩酸溶液中で水素化ホウ素ナトリウムと反応させることによって、スチピン(SbH_3)を発生させ、原子吸光度法により測定する方法である。水素化物発生装置にHGV-1（島津製作

所）を、原子吸光度計にAA-6200（島津製作所）を用いた。

原子価別に測定するには、試料溶液中の5価態のアンチモンを3価態のアンチモンへ還元して総アンチモン濃度を測定する必要がある。5価アンチモン濃度は、総アンチモン濃度から3価アンチモン濃度を差し引くことによって評価される。還元剤としてJIS : KO102にチオ尿素が規定されているが、20 μ g/Lの5価アンチモン溶液（ $KSb(OH)_6$ ）を用いて予備的な検討を行った結果、ヨウ化カリウムを還元剤として用いるほうが短い反応時間で適切な測定結果が得られること¹³⁾がわかった。本研究では還元剤としてヨウ化カリウム溶液（KI : 50%, L-アスコルビン酸 : 10%混合溶液）を用い、存在形態の安定化剤として8-ヒドロキシキノリン溶液（1%）を添加するとともに、還元反応時間を20分とした。

(5) 汚染後3年経過した土壤の概要

2章(2)(3)で調整し検討する土壤は、汚染後長くても3ヶ月しか経過しておらず、混合した Sb_2O_3 と土壤との反応の進行状況の把握は十分ではない。また、汚染後の時間経過がアンチモンの溶出特性に及ぼす影響の検討も十分ではない。そこで本研究では、汚染後3年経過した土壤についても溶出特性を検討した。この土壤は2章(1)に述べた土壤と同じであり、2章(2)で調整したのと同じ風乾条件のアンチモン汚染土壤（1000 mg/kg）を用いて、牧草のポット栽培実験¹⁴⁾を実施した後の土壤である。ポット栽培実験中は、 Sb_2O_3 を付与してから5ヶ月間に渡り、精製水をポット当たり累計8000 ml（453mm）加えており、土壤中の水分は十分にあった。ポット実験直後の土壤含水比は24~33%であり¹⁴⁾、その後ポットに入れたまま数ヶ月放置し、ビニール袋に入れて閉鎖後室温で保管していた。汚染土壤調整後ポット実験を経て、2章(3)の方法による溶出操作まで3年ほど経過しており、本研究では汚染後3年経過した土壤（以下ポット土壤）として位置づける。溶出実験は同じ条件で2回行い、アンチモンの分析は2章(4)の方法で行った。

3. 実験結果と考察

(1) 溶出液の相違がアンチモンの溶出挙動に及ぼす影響

表-1 模擬汚染土壤からの溶出実験条件

実験名	土壤含水比	Sb化合物	土壤分取日	土壤量 (g)	溶出液 30mL	振盪時間 (h)
RUN1	40%	Sb_2O_3	1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 85	3.00	1M HCl	12
RUN2	40%	Sb_2O_3	1, 5, 10, 20, 30, 85	3.00	H_2O	12
RUN3	16%	Sb_2O_3	1, 30, 85	3.00	1M HCl	12
RUN4	16%	Sb_2O_3	1, 30, 85	3.00	H_2O	12

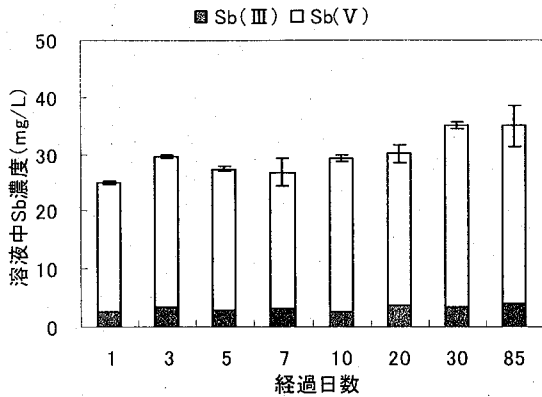


図3 塩酸による土壌からの溶出濃度 (含水比40%)

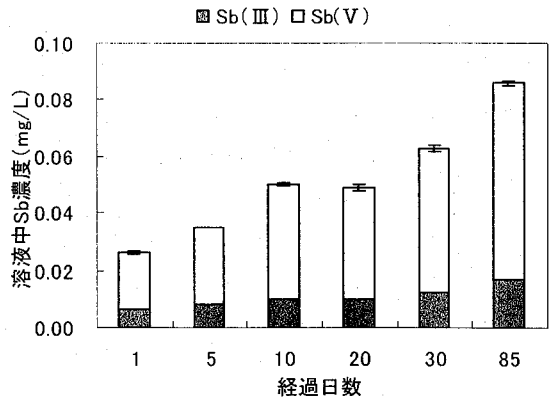


図4 精製水による土壌からの溶出濃度 (含水比40%)

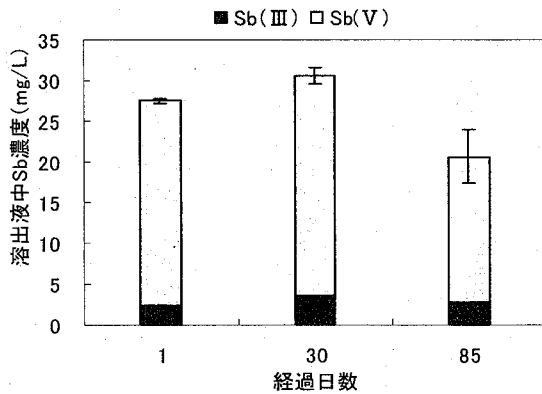


図5 塩酸による土壌からの溶出濃度 (含水比16%)

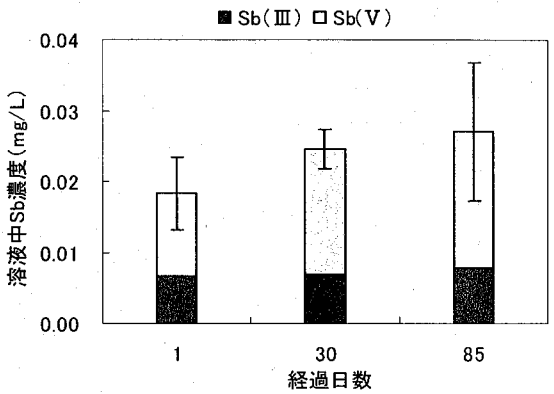


図6 精製水による土壌からの溶出濃度 (含水比16%)

a) 含水比を40%に調整した場合

含水比40%の汚染土壌について、図-3に1M塩酸で溶出した場合 (RUN1) の溶出液中Sb濃度を示す。図-4には精製水で溶出した場合 (RUN2) の溶出液中Sb濃度を示す。図-3、図-4ともに土壌へ3価態のアンチモン (Sb₂O₃) を付与したにも関わらず、溶出したうちのほとんどが5価態のアンチモン (Sb(V)) である。Sb(V)は、塩酸 (図-3) でおおよそ9割を占め、精製水 (図-4) では、おおよそ8割がSb(V)として溶出した。

精製水 (図-4) では土壌からのSbの溶出濃度は極めて低く、溶出濃度は塩酸 (図-3) の500~1000分の1であった。Sb(III)とSb(V)ともに、精製水に溶解しにくい形態で存在しているか、または精製水では溶脱しないほど強く土壌に吸着していると考えられる。

総アンチモン溶出濃度 (3価+5価) について、汚染土壌調整後の経過日数に対して、塩酸溶出 (RUN1) では、やや増加する傾向がみられるが、おおよそ30 mg/L程度を示している。精製水溶出 (RUN2) では、おおよそ0.03 mg/Lから0.08 mg/Lへ微量ながらも調整後の日数が経過すると、Sb(V)濃度が数倍上昇した。

b) 土壌含水比を調整しない場合

含水比16%の汚染土壌 (風乾条件) について、1M塩

酸で溶出した場合 (RUN3) の溶出液中Sb濃度を図-5に示す。図-6には精製水で溶出した場合 (RUN4) の溶出液中Sb濃度を示す。

図-5 (塩酸溶出) では、土壌へSb(III)を付与したにも関わらず、溶出したSbのおよそ9割をSb(V)が占め、経過日数に対して、やや減少する傾向がみられた。溶液中の形態は、含水比40%の場合と同様であるが、溶出濃度の経時変化は逆の傾向である。

図-6 (精製水溶出) では、Sb(V)としておおよそ6~7割が溶出しており、濃度および経過日数に対する増加傾向も含水比40%の場合よりも小さくなっている。アンチモンの総溶出濃度は、おおよそ0.02 mg/L程度であり、数値変動の範囲が重なることから経過日数に対して明確な傾向は断定できない。

塩酸に対して精製水では、土壌からのSbの溶出濃度が極めて低いことは、含水比40%の場合と同様である。

(2) アンチモンの溶出挙動に及ぼす土壌水分の影響

土壌含水比が40%の場合、調整後の日数が経過するにしたがい、濃度が上昇する傾向が溶出液の種類に関わらずみられ、精製水で顕著であった。土壌含水比が16%の場合、塩酸溶出では日数の経過により濃度が低下する傾

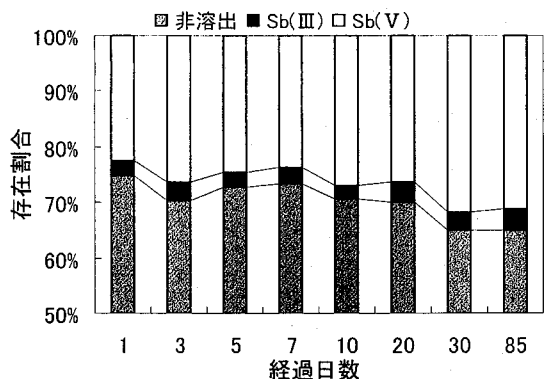


図-7 塩酸による土壌からの溶出割合 (含水比 40%)

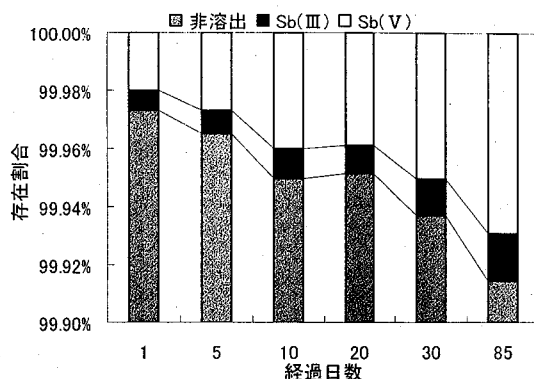


図-8 精製水による土壌からの溶出割合 (含水比 40%)

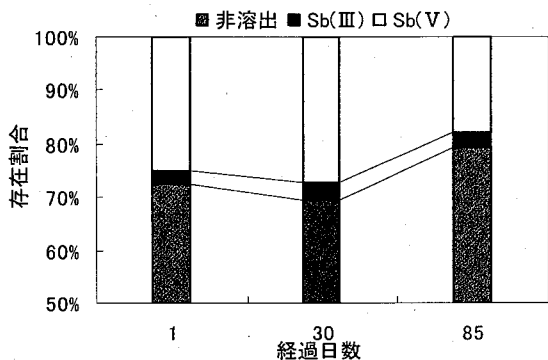


図-9 塩酸による土壌からの溶出割合 (含水比 16%)

向がみられ、精製水では濃度上昇が不明確であった。土壌の水分は、土壌とアンチモンの収脱着機構に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

しかしながら、Sb(III)を付与したにも関わらず溶出したうちの大部分がSb(V)として溶出することから、アンチモンの存在形態(原子価)の変化に対する初期土壌水分の影響はほとんど無いと考えられた。

(3) 土壌中のアンチモンの収支

a) 含水比を40%に調整した場合

汚染土壌(含水比40%)における塩酸溶出液の価数別測定結果(図-3)から、土壌中Sb濃度(1000 mg/kg)を全量としたときの各アンチモン成分の存在割合を算出して図-7に示す。同条件で行った2回の算術平均濃度と溶出液体積(30 mL)の積より溶出量を計算し、それを遠心管内の初期Sb量(3.00 mg)で除して評価した。塩酸による土壌からの溶出割合は30%前後を示し、およそ7割が非溶出である。Sb(III)の溶出量に大きな変化はなく、Sb(V)の溶出量は時間の経過とともにわずかに上昇する傾向がみられる。

精製水で溶出した場合の土壌中全Sb濃度に対する各アンチモン成分の存在割合を、図-8に示す。精製水による土壌からの溶出割合は、Sb(V)、Sb(III)ともに極めて低

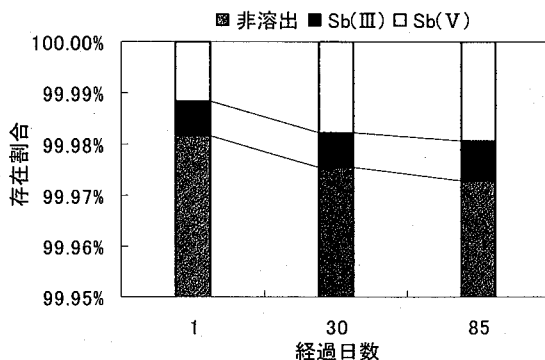


図-10 精製水による土壌からの溶出割合 (含水比 16%)

く、アンチモンは土壌に99.9%以上非溶出の形態で残存し、土壌中のアンチモンはほとんど溶出しないことがわかる。Sb(V)の溶出割合は経過日数とともに増加した。

製錬工場周辺におけるアンチモンの土壌間隙水濃度と土壌中濃度の線形関係(傾き0.0005)¹⁹⁾から、アンチモンの分配比を評価すると2000 L/kgである。落合⁶⁾は、本研究の土壌に対する3価アンチモンの分配係数として2500 L/kgを示している。図-8から評価される分配比は数万であり、本研究の実験条件では、見かけ上アンチモンは非常に強く土壌に収着されている。汚染土壌からアンチモンが精製水へ溶出しないのは、土壌に強く収着することが理由のひとつである。

b) 土壌含水比を調整しない場合

風乾状態の汚染土壌(含水比16%)を塩酸で溶出した結果(図-5)から、土壌中全Sb濃度に対する各アンチモン成分の存在割合を算出して図-9に示す。塩酸による土壌からの溶出割合は20~30%程度であり、およそ7割が非溶出である。含水比40%の場合(図-7)と同程度溶出するが、85日後の溶出割合がかなり低下することが大きな相違である。塩酸を溶出液に用いると、土壌へSb(III)を付与してもほとんどがSb(V)として溶出する(図-7、図-9)。土壌の水分は、塩酸で溶出するアンチモンの存在形態にはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

精製水で溶出した場合の結果(図-6)から、土壤中全Sb濃度に対する各アンチモン成分の存在割合を算出して図-10に示す。Sb(V)、Sb(III)ともに溶出割合は極めて低く、アンチモンは土壤に99.95%以上非溶出の形態で残存し、含水比40%の場合(図-8)よりも低い溶出割合であった。土壤中のアンチモンはほとんど溶出しなことがわかる。

精製水溶出条件において土壤水分が低い場合(図-10)は、土壤水分が高い条件場合(図-8)と同様に時間の経過につれてSb(V)の割合が増加するが、増加率は小さく3価から5価への形態変化が起こりにくい、つまり混合したSb₂O₃がそのままの形態で土壤中に存在している可能性が考えられる。しかしながら、Sb₂O₃の水への溶解度(13 mg/L (15°C), 7 mg/L (25°C))¹²⁾は大きくはないが、精製水への溶出濃度(図-6)よりも2桁高いことから、混合したSb₂O₃がそのままの形態で、土壤中に大量に存在しているとは考えられない。アンチモンが精製水によって汚染土壤から溶出しなことは、Sb₂O₃が土壤と混合後直接容易に反応して収着されること、Sb₂O₃が土壤水と反応して生成した成分が土壤に収着されることで、水に溶けにくい或いは脱離しにくい形態になっていることが考えられる。

また、30日、85日後と比較すると溶出液の液性に関係なく含水比が低い方が溶出量は小さくなっている。汚染時に土壤水分が高いこと或いは汚染後に土壤水分が増加することは、土壤中に残存するSb(III)や土壤に収着されたアンチモンが、Sb(V)へ変化し溶出することを促進する可能性がある。

(4) Sb₂O₃の土壤への収着と溶出特性

土壤に収着されたアンチモンは、精製水ではほとんど溶出せず、1M塩酸でも全量の3割程度しか溶出しなことがわかった。常温・常圧において表層土壤がSb₂O₃で直接汚染された場合、アンチモンは土壤に強く収着されることがわかった。アンチモンによる表層土壤汚染では、降水に伴う溶脱による修復浄化は期待できない。長期に渡って汚染が継続することになり、アンチモン製錬工場周辺は好例^{6, 10, 11, 15, 17)}である。

Sb₂O₃で汚染された表層土壤から溶出する場合、溶液中のアンチモンはほとんどが5価態であることがわかった。製錬工場周辺の表層土壤について超純水で溶出した場合、5価のアンチモンが主要な存在形態として溶出すること¹⁷⁾は、本研究と同様である。このことは、水環境中のアンチモンについてのこれまでの報告^{4, 9)}と矛盾しない。また、表層土壤へ放射光を用いて検討したアンチモンの存在形態は5価であった^{6, 7)}。由来の異なるアンチモンで汚染された表層における土壤固相中アンチモンの原

子価が5価であることは、3価のアンチモン(Sb₂O₃)で汚染された土壤中でも、固相中においてSb(V)に変化して保持されることを支持すると考えられる。土壤固相中において大部分が5価態であるため、Sb(V)が主要な存在形態として溶出すると考えられる。

アンチモン汚染土壤に対する純水の溶出特性の報告はほぼ一致するのに対して、イオン濃度やイオン種の変化がアンチモンの溶出に及ぼす影響は複雑である。土壤間隙水の調査から、イオン強度の上昇につれてアンチモン濃度が減少する負の相関関係を把握し、イオン種のなかでもカルシウムが土壤からのアンチモンの溶出を抑制する可能性を示唆する報告¹⁹⁾がある。一方で、中性の塩(1 mmol/L CaCl₂)やpH2の塩酸によって溶出は明確に抑制されないという報告¹⁰⁾もある。Ca[Sb(OH)₆]₂の溶解度積が小さく、アンチモンの溶出を抑制するという報告¹⁸⁾もあり、今後さらなる検討が必要である。

以上よりSb₂O₃は土壤に速やかに収着され、表層環境では固相中で速やかに5価態へ変換し、溶出する場合は5価のアンチモンが主要な存在形態として溶出すると考えられる。Sb(III)の収着とSb(V)への酸化に非晶質の鉄やマンガが、大きな役割を果たしているという報告¹⁹⁾もこのことを支持している。熱力学的な平衡論では、酸化条件下においてSb(V)として存在すること⁹⁾が知られているが、本研究では溶出液のpHやORPを測定しておらず断定できない。

(5) 汚染後3年経過した土壤からのアンチモンの溶出特性

製錬工場周辺のアンチモン汚染土壤(252 mg/kg)を用いた精製水による溶出実験において、6時間の接触時間では溶出率0.7%、30日間の接触時間では溶出率1.6%と報告¹¹⁾されており、土壤中のアンチモンのほとんどが溶出しなことは、本研究と一致している。しかしながら、本研究の精製水による溶出率(図-8)は、高々0.1%であり非常に小さな値を示している。製錬工場周辺土壤は、汚染後長期間経過しているのに対して、2章(2)(3)で調整検討した土壤は汚染後3ヶ月しか経過しておらず、溶出率にはエージングの影響もあると考えられる。

エージングとは、Sb₂O₃と土壤を接触させて時間を経過させることであり、反応速度の遅い反応は時間が経過するほど進行することになる。模擬汚染土壤を精製水で溶出した場合(図-8)、時間の経過とともにSb(V)の溶出濃度や溶出割合が、土壤の含水比に関わらず増加している。汚染土壤におけるSb(III)からSb(V)への反応速度が遅い場合には、エージングの影響を強く受けることになる。ここでは、前節までと同じ土壤でありながら、汚染後3年経過した土壤(ポット土壤)について、溶出特性を把握し、エージングの効果を検討した。

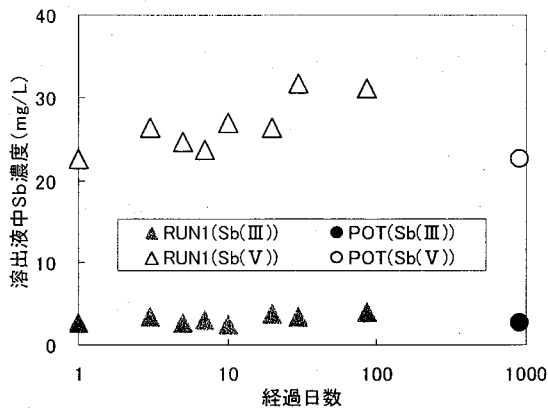


図-11 塩酸によるポット土壌からの溶出濃度

ポット土壌（2章(5)参照）について、塩酸で溶出した場合の溶出液中のSb(III)とSb(V)の濃度を、RUN1の結果とともに図-11に示した。図-12には精製水で溶出した場合の溶出液中濃度をRUN2の結果とともに示した。結果は同一条件で行った2回の算術平均値である。汚染後3ヶ月経過した土壌の溶出結果と同様に、土壌へ3価態のアンチモン（ Sb_2O_3 ）を付与したにも関わらず、溶出したうちのほとんどが5価態のアンチモン（Sb(V)）である。溶出液によらず、およそ9割をSb(V)が占めることや、精製水では塩酸に比べ溶出濃度が極端に低下することは、3章の検討結果とほぼ一致している。

ポットから採取したとき土壌は風乾状態であったが、 Sb_2O_3 と接触後十分な水分が存在した状態が5ヶ月は継続し、その後徐々に風乾状態に移行したと考えられたため含水比40%の場合と比較可能である。塩酸で溶出した場合（図-11）、85日後までSb(V)はやや増加する傾向がみられ、3年後にはみかけ上下するものの、1日後と同程度の溶出濃度であった。Sb(III)濃度はほぼ一定である。ポット土壌は、植物への吸収や溶脱を経て履歴が複雑であり、塩酸溶出成分について、エージングの影響は不明確である。精製水で溶出した場合（図-12）、Sb(V)濃度は増加する傾向がみられ、3年後の濃度上昇がかなり大きい。Sb(III)も増加する傾向がみられる。ポット土壌は植物根の存在や含水比履歴も変化に富むため、Sb(V)溶出濃度が増加するメカニズムは不明であるが、エージングは精製水に溶出する成分を増加させる機構のひとつであることがわかる。

ポット土壌中Sb濃度（1000 mg/kg）を全量としたときの溶出したアンチモンの割合（溶出率）は、塩酸溶出の場合25.3%、精製水溶出の場合0.5%であった。ポット土壌は、植物への吸収や溶脱を経て調整時の濃度よりも低下していることは確実であり、評価した溶出率は最低値と考えるべきである。短期汚染土壌の塩酸溶出率は、30%程度で増加傾向（図-7）であることから、塩酸溶出

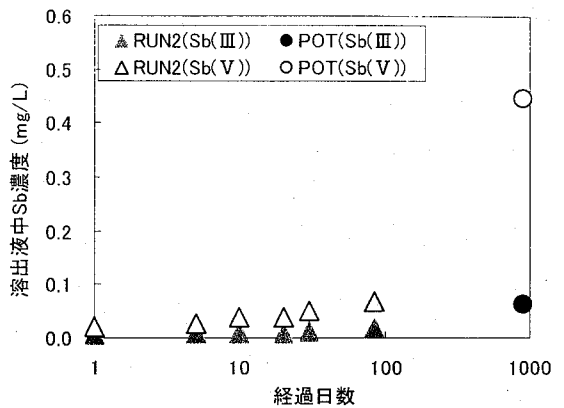


図-12 精製水によるポット土壌からの溶出濃度

成分について、エージングの影響は不明である。精製水に溶出する成分は、エージングによって明確に増加することがわかる（図-12）。しかしながら、精製水を用いた製錬工場周辺汚染土壌の長期（30日）溶出実験では、溶出率1.6%と報告¹¹⁾されており、精製水に溶出する成分には上限がある可能性がある。

4. まとめ

以下に本研究で得られた成果を要約する。

Sb_2O_3 で直接汚染させた土壌からの溶出液中のアンチモン濃度を価数別に測定した結果、アンチモンは精製水ではほとんど溶出せず（3ヶ月後で0.1%、3年後でも0.5%）、1M塩酸でも全量の3割程度しか溶出しなかった。 Sb_2O_3 は土壌に強く吸着されることがわかった。

汚染土壌中アンチモンの精製水への溶出濃度は、 Sb_2O_3 の溶解度よりも極めて低かった。 Sb_2O_3 が土壌と混合後直接吸着されること、 Sb_2O_3 が土壌水と反応して生成した成分が土壌に吸着されることで、水に溶けにくい或いは脱離しにくい形態になっていると考えられる。このため降雨による溶脱は期待できず、 Sb_2O_3 による表層土壌汚染は長期に渡って続く恐れがある。

溶出液の種類や初期土壌水分とは無関係に、溶出液中の存在形態はおよそ9割が5価のアンチモンであった。汚染後3年経過してもこの傾向は変わらず、 Sb_2O_3 は速やかに土壌に吸着後、酸化されてSb(V)となり溶出する。人が生活する環境において、汚染土壌からの汚染の広がりや人間への健康リスクを考える場合、5価態のアンチモンの挙動に注目する必要がある。

風乾水分条件よりも土壌水分が多くなると、汚染後同じ時間が経過した場合、Sb(V)の溶出量が大きくなる傾向がみられた。土壌水分の増加は、土壌中に残存するSb(III)や土壌に吸着されたアンチモンが、Sb(V)へ変化

し溶出することを促進する可能性がある。

1M塩酸によるSb(V)の溶出濃度は、汚染1日後と3年後において同程度であり、精製水では明らかに時間の経過とともに増加した。エージングは精製水に溶出するSb(V)を増加させる機構のひとつである。

本研究では、相対的に高濃度な条件でSb₂O₃汚染土壌からの価数別のアンチモンの溶出特性を検討している。近年の分析技術の進展により、極低濃度条件におけるアンチモンのイオン種について同定定量(例えばHPLC-ICP-MS)が可能となっており、模擬汚染土壌中のSbを低濃度にした条件における溶出特性の検討も行う必要がある。

謝辞：本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号12680560)を受けて行われた。落合明日香氏(現山形県庁)には、土壌の化学特性の分析にご協力いただいた。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material_flow_frame.html.
- 2) 颯田尚哉, 堀内将人, 福谷哲, 森澤真輔: 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会講演集, Vol. 8, pp. 261-264, 2002.
- 3) 古田直樹, 酒井和宏, 飯島明宏, 神戸亜希子: 大都市東京における粒径別大気粉塵に含まれる主成分元素及び微量元素濃度の長期モニタリング及びアンチモンの発生源の解明, 中央大学理工学研究所論文集, 第10号, pp.73-83, 2004.
- 4) Montserrat F., Nelson B. and Yu-Wei Chen: Antimony in the environment: a review focused on natural waters, I. Occurrence, *Earth-Science Reviews*, Vol.57, pp. 125-176, 2002.
- 5) Montserrat F., Nelson B. and Yu-Wei Chen: Antimony in the environment: a review focused on natural waters, II. Relevant solution chemistry, *Earth-Science Reviews*, Vol.59, pp. 265-285, 2002.
- 6) Takaoka M., Fukutani S., Yamamoto T., Horuchi M., Satta N., Takeda N., Oshita K., Yoneda M., Morisawa S. and Tanaka T.: Determination of Chemical Form of Antimony in Contaminated Soil around a Smelter Using X-ray Absorption Fine Structure, *Analytical Sciences*, Vol. 21, No. 7, pp. 769-773, 2005.
- 7) Mitsunobu S., Harada T., Hoshino K. and Takahashi Y.: X-ray Absorption Study on the Dominance of Sb(V) as Secondary Antimony Species in Soil, *Chemistry Letters*, Vol. 34, No. 12, pp.1656-1657, 2005.
- 8) 土壌環境分析法編集委員会編: 土壌環境分析法, 博友社, 1997.
- 9) 浅見輝男, 本間慎, 久保田正重: 鉛蓄電池製造工場周辺の鉛, アンチモン, カドミウムなどによる土壌汚染, 人間と環境, Vol. 10, No.2, pp. 3-8, 1984.
- 10) 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, 京都大学工学部卒業論文, 1996.
- 11) 福谷 哲, 颯田 尚哉, 西牧 研壮: 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.
- 12) 内海誓一郎: アンチモン, 丸善株式会社, 1954.
- 13) 颯田尚哉, 日景郁江, 福谷哲, 紙谷淳: 模擬汚染土壌からのアンチモンの溶出特性, 第12回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究会講演集, Vol. 8, pp. 261-264, 2006.
- 14) 颯田尚哉: 清掃工場周辺の酪農地域における有害元素降下物の同定とそのリスク評価, 文部科学省科学研究費補助金報告書, 課題番号12680560, 2003.
- 15) 颯田尚哉, 堀内将人, 福谷哲, 森田真史, 森澤真輔: 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, 環境工学研究論文集, Vol. 40, pp. 647~657, 2003.
- 16) 落合明日香: 土壌中におけるアンチモンの吸着及び形態変化に関する実験的研究, 岩手大学農学部卒業論文, 2005.
- 17) 堀内将人, 森田真史, 原井信明, 颯田尚哉, 森澤真輔: 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.
- 18) Johnson C. A., Moench H., Wersin P., Kugler P. and Wenger C.: Solubility of Antimony and Other Elements in Samples taken from Shooting Ranges. *J. Environmental Quality*, Vol.34, pp. 248-254, 2005.
- 19) Nelson B., Yu-Wei C. and Zijian W.: Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides, *Chemical Geology* Vol. 174, pp. 379-387, 2001.

(2006. 5. 26 受付)

Leaching Property and Valence Change of Antimony (III) from Intentionally Polluted Soil

Naoya SATTA¹, Ikue HIKAGE², Satoshi FUKUTANI³ and Atsushi KAMIYA⁴

¹Dept. of Environmental Science, Iwate University

²The Tohoku Regional Bureau, Minist. of Land, Infrastructure and Transport

³Research Reactor Institute of Kyoto University

⁴Graduate School of Engineering, Kyoto University

To observe the leaching property and its change in valence from the soil intentionally polluted with trivalent antimony (Sb_2O_3), extraction tests were performed with pure water and 1M hydrochloric acid (HCl). After three months from the pollution, extracted fractions of Sb were only 0.1 % in pure water and at most 30 % in 1M HCl, respectively. Sb concentrations in pure water leachate were two orders of magnitude lower than solubility of Sb_2O_3 . These results indicated that the antimony was sorbed by soil rapidly and strongly, changed their form into insoluble. Irrespective of leaching solution and initial soil moisture, Sb(V) was the predominant species in soluble fractions.

After three years, Sb(V) concentration in pure water clearly increased, and soluble fraction increased to 0.5 %. The results indicated that aging is one of effective factors on promoting water soluble Sb(V).