

(50) 5価のアンチモンで汚染させた土壌の 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

¹岩手大学農学部 (〒020-8550 盛岡市上田3-18-8)

²国土交通省東北地方整備局 (〒990-9580 山形市成沢西四丁目3-55)

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)

* 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、5価のアンチモン (KSb(OH)_6) を添加した模擬汚染土壌を用いて、精製水と1M塩酸による溶出実験を行った。5価態のアンチモン (Sb(V)) は土壌へゆっくりであるが強く収着され、水に溶けにくい形態となる。汚染後3ヶ月の間に、精製水への溶出量は全量の10%に低下し、塩酸では40%に上昇した。精製水への溶出濃度は、 KSb(OH)_6 の溶解度より3桁小さかった。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ほとんどが Sb(V) であった。

エージングは、塩酸に溶出する Sb(V) を増加させ、精製水で減少させる機構のひとつである。初期土壌含水比は、精製水と1M塩酸による溶出特性に影響を及ぼした。

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

1. はじめに

アンチモン (Sb) は有害な汚染物質として注目を集めはじめた元素であり、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⁾。鉱山²⁾や製錬工場^{3,4)}、鉛蓄電池工場⁵⁾、射撃場⁶⁾に由来する特定地域の環境汚染が報告されている。さらに Sb_2O_3 の大部分が、各種プラスチック、繊維、塗料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ことから、それらの廃棄並びに焼却処理にともなう大気放出により、アンチモンは周辺土壌を微量ながらも汚染している^{8,9)}。また、自動車のブレーキパッドが一般大気中におけるアンチモンの汚染源^{10,11)}として知られている。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 $20\mu\text{g/L}$ の指針値が設定されている。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さ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。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。このことは、同族のヒ素と同様である。アンチモンの環境中における挙動については、価数あるいは形態ごとに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^{12,13)}が知られている。廃鉱置き場³⁾やアンチモン製錬工場周辺³⁾の表層土壌固相中において、アンチモンは5価態で存在しているが、還元性雰囲気では、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³⁾という実験結果もある。環境中のアンチモンの挙動は、環境水への溶出特性に大きく影響され、実際の汚染土壌^{4,5,14,15)}や Sb_2O_3 を添加した模擬汚染土壌¹⁶⁾を用いた検討例がある。5価アンチモンについては、固相への収着特性^{17,18)}を検討している例はみられるが、土壌からの溶出特性は未解明である。そこで本研究では、表層土壌環境におけるアンチモンの土壌からの溶出特性と原子価の変化を把握するため、5価のアンチモン (KSb(OH)_6) を添加した模擬汚染土壌を調整し、その土壌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、アンチモンの土壌への収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り、 Sb_2O_3 で汚染させた場合の溶出特性は既に報告¹⁶⁾している。この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、2mmの篩いにかけたものを供試土壌とした。

土壌の収着特性として、中性から弱酸性領域でAECは2~14 cmol/kg、CECは30~50 cmol/kgである¹⁹⁾。鉄含有量は67700 mg/kgである。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¹³⁾が知られている。供試土壌はAECがかなり大きく、アンチモンを収着しやすい土壌である。

(2) アンチモン汚染土壌の調整

5価態のアンチモンの主要形態は、陰イオンの $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ である。土壌に付加するアンチモン化合物は、ヘキサヒドロキシアンチモン酸カリウム (和光純薬: $\text{KSb}(\text{OH})_6$) を使用し、5価態のアンチモンによる汚染土壌を調整した。住民への直接的な健康被害をもたらした製錬工場³⁾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5価態であること⁹⁾が分かっており、溶出しにくいこと⁹⁾が知られている。汚染機構としては、清掃工場^{8,9)}、自動車^{10,11)}、製錬工場³⁾、蓄電池工場⁹⁾等のように大気を経由するケミカルフォールアウトによる表層汚染土壌からの溶出を想定し、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、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ を2.158 g添加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/kg¹⁹⁾が、アンチモンの廃鉱石置場の表層濃度は数千 mg/kg³⁾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。混合した $\text{KSb}(\text{OH})_6$ 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。

$\text{KSb}(\text{OH})_6$ 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壌水分環境を想定し、風乾条件試料は乾燥した地表面の土壌水分環境を想定して含水比を設定した。模擬汚染土壌の調整方法は、 Sb_2O_3 で汚染させた場合¹⁰⁾と同様であり、実験結果を比較することが可能である。保存期間中の含水比の変化は、測定しなかった。混合後の土壌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壌を採取し、採取後は同様の方法でポリ袋中に閉鎖保管した。

$\text{KSb}(\text{OH})_6$ の水への溶解度は2.7 % (20°C)²¹⁾とされているが、溶解には数日を要し、溶解後のpHはほぼ中性である¹⁷⁾。溶解後は溶液中に K^+ と陰イオン態の $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ に解離すると考えられるが、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ のイオンペアの安定度定数は大きいと報告²²⁾されている。風乾条件でも土壌中の水分は、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ の溶解に理論上十分な量が存在する。本研究の供試土壌はAECを持つため、土壌に $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ は収着され得る。土壌の収着容量はアンチモン添加量を上回っており、過剰な添加条件ではない。

(3) 土壌からのアンチモンの溶出方法

汚染土壌を調整した日を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。汚染土壌を湿重量でそれぞれ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。土壌汚染対策法では1M塩酸が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壌中Sb量の指標のひとつになる。

汚染土壌を入れ溶出液を30mL加えた遠心管を、同一経過時間に対して2本用意する。乾燥固相に対する液相の比(mL/g)は、風乾土で12、水分調整土で17.3である。1分間手で攪拌した後、レンジプロ振盪機 (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2500~3000 rpm) 固液分離を行った後、0.20 μm 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。

表-1 模擬汚染土壌からの溶出実験条件

実験名	土壌含水比	Sb化合物	土壌分取日	土壌量 (g)	溶出液 30mL	振盪時間 (h)
RUN1	40%	$\text{KSb}(\text{OH})_6$	1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 85	3.00	1M HCl	12
RUN2	40%	$\text{KSb}(\text{OH})_6$	1, 5, 10, 20, 30, 85	3.00	H_2O	12
RUN3	16%	$\text{KSb}(\text{OH})_6$	1, 30, 85	3.00	1M HCl	12
RUN4	16%	$\text{KSb}(\text{OH})_6$	1, 30, 85	3.00	H_2O	12

(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、スチビン(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。

アンチモンを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: K0102にチオ尿素が規定されているが、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ため²⁾、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-ヒドロキシルキノリン溶液(1%)を添加するとともに、還元反応時間を20分とした。

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

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-1に1M塩酸で溶出した場合(RUN1)の溶出液中Sb濃度を示す。図-2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-1、図-2ともに5価態のアンチモン(KSb(OH)_6)を土壌へ添加したために、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-1)でおよそ9割を占め、精製水(図-2)では、およそ8

〜9割が Sb(V) として溶出した。一般的な土壌環境では、 Sb(V) は5価態のまま存在すると考えられる。

塩酸の Sb(V) 溶出濃度(図-1)において、1〜10日は濃度上昇傾向にあり、10〜85日はほぼ一定で変化のない傾向を示した。1〜7日の溶出濃度は、 Sb_2O_3 で土壌を汚染させた場合¹⁰⁾よりも低く、1M塩酸に対して KSb(OH)_6 は Sb_2O_3 よりも短期間では溶けにくいことを示している。

精製水の Sb(V) 溶出濃度(図-2)において、1〜85日で指数関数的に減少し、20〜85日での濃度変化は小さい。1日目は塩酸(図-1)よりも高濃度に溶出しており、ごく短期間では Sb(V) は塩酸よりも精製水のほうが溶けやすいことがわかる。 Sb_2O_3 で土壌を汚染させた場合の精製水への溶出濃度は極端に低くかつ経時的に濃度が上昇傾向にあること¹⁰⁾と非常に異なる結果を示している。 Sb(III) 濃度は Sb(V) と類似の濃度変化を示している。

総アンチモン溶出濃度(3価+5価)について、1M塩酸溶出(図-1)では経過日数に対して、増加傾向にあり、およそ30 mg/L程度を示している。精製水溶出(図-2)では、およそ40 mg/Lから10 mg/L未満へ調整後の時間経過とともに濃度が減少する。

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-3に示す。図-4には精製水で溶出した場合(RUN4)の溶出液中Sb濃度を示す。

塩酸溶出(図-3)では、土壌へ Sb(V) を添加したために、溶出したSbのおよそ9割を Sb(V) が占めている。経過日数に対して、 Sb(V) 濃度はほとんど変化がなかった。溶液中の形態は、含水比40%の場合と同様であるが、図-3に示す Sb(V) 濃度は図-1の1日目の濃度(10 mg/L)を超えることはなかった。

精製水(図-4)では、溶出したSbの中で Sb(V) がおおよそ8〜9割を占めている。1日目の Sb(V) 濃度は、含水比40%の場合(図-2)と同様に高く(40 mg/L)、それが30日目まで継続している。含水比40%の場合(図-2)の

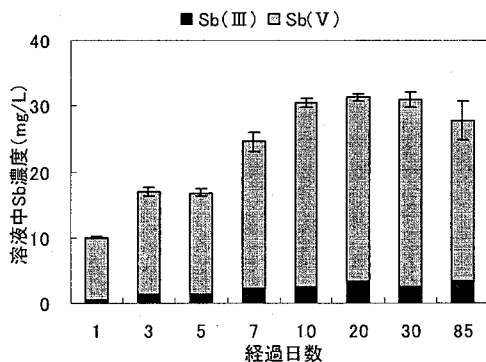


図-1 塩酸による土壌からの溶出濃度 (含水比 40%)

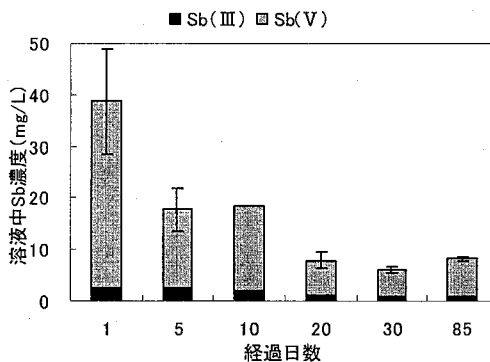


図-2 精製水による土壌からの溶出濃度 (含水比 40%)

30 日目は、濃度が大きく低下しており大きな相違点である。85 日目の Sb(V) 濃度 (92 mg/L) は、含水比 40% の場合 (図-2 : 74 mg/L) よりもわずかに高いがほぼ同程度の濃度である。 Sb(III) 濃度は Sb(V) と類似の濃度変化を示している。

総アンチモン溶出濃度について、塩酸 (図-3) では経過日数に対して、ほとんど変化はなくおよそ 6 mg/L 程度を示している。精製水溶出 (図-4) では、およそ 40 mg/L から 10 mg/L 程度へ 30~85 日の間で濃度が減少した。

(2) アンチモンの溶出挙動に及ぼす土壌水分の影響

溶出液中の大部分が Sb(V) であることから、アンチモンの存在形態 (原子価) の変化に対して初期土壌水分の影響がほとんど無いことがわかった。

濃度の経時変化に及ぼす土壌水分の影響は、溶出液の種類により大きく異なった。1M 塩酸に対して含水比 40% の場合 (図-1), Sb(V) は時間経過とともに濃度増加を示したが、含水比が低い場合 (図-3) には、時間が経過しても溶出濃度は低いままであった。精製水に対して含水比 40% の場合 (図-2), Sb(V) は時間経過とともに濃度低下を示し、20 日程度で収束したが、含水比が低い場合 (図-4) 濃度低下は 30 日後ではみられず、85 日目

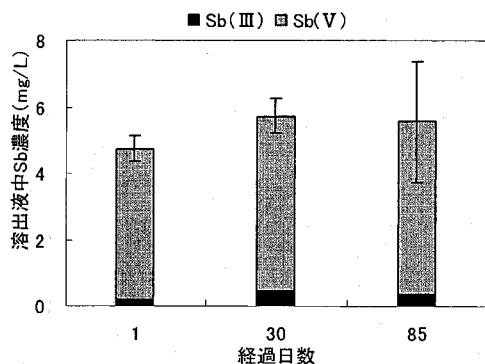


図-3 塩酸による土壌からの溶出濃度 (含水比 16%)

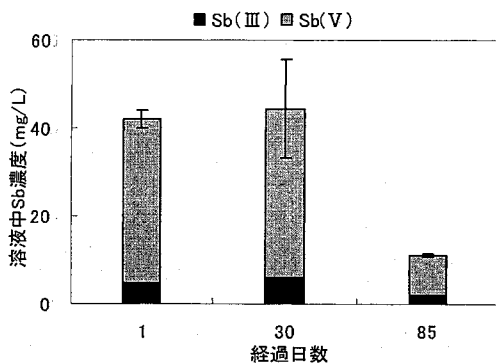


図-4 精製水による土壌からの溶出濃度 (含水比 16%)

に低い濃度を示した。風乾土壌の場合 (図-4) は、含水比 40% の場合 (図-2) に比べ含有する水分量が少なく、 KSb(OH)_6 の溶解や土壌との反応が十分に進行せず、時間遅れが生じている可能性が考えられる。しかしながら単純な反応の時間の遅れであれば、精製水での Sb(V) 濃度の溶出が低下した 85 日目に、塩酸溶出では溶出濃度が上昇するはずであるが、溶出濃度は低いままであり原因は不明である。今後は初期土壌水分が溶出挙動に及ぼす影響について、詳細に検討する必要がある。

(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-1) から、土壌中 Sb 濃度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-5 に示す。同条件で行った 2 回の算術平均濃度と液相体積 (312 mL) の積より溶出量を計算し、それを遠心管内の初期 Sb 量 (2.14 mg) で除して評価した。塩酸による土壌からの溶出割合は、1 日後で 15% を示し 10 日後で 40% を超えるまで増加を示し、その後の変化はほとんどない。およそ 55% は非溶出であり、溶出量は増加するものの Sb(V) の半分以上が溶出しにくい形態である。 Sb(III) の溶出量は Sb(V) の溶出量に応じて変化しており、10 日以降で 5% 程度である。

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-6 に示す。精製水による土壌からの溶出割合は、1 日後で 50% 以上を示し 20 日後で 10% 程度まで低下し、その後の変化はほとんどない。土壌に添加した KSb(OH)_6 は、精製水に溶出しにくい形態へ時間とともに変化してゆくことがわかる。土壌中のアンチモンのおよそ 90% は精製水に非溶出の形態に変化する。 Sb(III) の溶出量は Sb(V) の溶出量に応じて変化しており、20 日以降で 1% 程度である。

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-3) から、土壌中全 Sb 濃度に対する各アンチモ

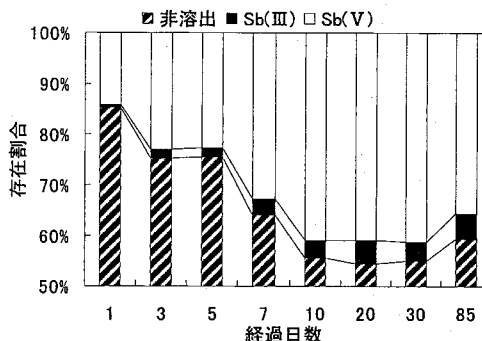


図-5 塩酸による土壌からの溶出割合 (含水比 40%)

ン成分の存在割合を算出して図-7に示す。液相体積30.48 mL, 遠心管内の初期Sb量を3.00 mgとして評価した。塩酸による土壌からの溶出割合は5~6%程度であり、およそ95%が非溶出である。含水比40%の場合(図-5)に比べ少ない溶出量であり、経時的に増加する傾向も実験期間中はみられない。30日と85日後で溶出割合が低いままであることが大きな特徴である。

精製水で溶出した場合を図-8に示す。1~30日はSb(V)が38%程度、Sb(III)は5%程度溶出し、溶出割合は塩酸(図-5)よりもかなり大きい。アンチモンはこの期間で土壌に60%程度非溶出の形態で残存するが、その後非溶出成分が増加する。85日目の非溶出成分の割合は、含水比40%の場合(図-6)と同程度である。土壌に添加したKSb(OH)₆は、精製水に溶出しにくい形態へ時間とともに変化すると考えられる。

精製水溶出条件において初期土壌水分が低い場合(図-8)は、初期土壌水分が高い場合(図-6)と比較して、85日目の溶出率はほぼ等しいが、30日目の溶出率は大きく異なる。含水率が低い場合は、土壌への収着が起こりにくい、つまり混合したKSb(OH)₆がそのまゝの形態で土壌中に存在している可能性が考えられる。しかしながら、未溶解のKSb(OH)₆が存在すると仮定すると85日目も30日目と同程度の溶出が期待されるが、実験では急激に溶出率が低下している(図-8)。KSb(OH)₆の水への溶

解度は2.7 % (20℃)²⁾と大きく、溶出濃度は高い場合

(図-2)でも水への溶解度より3桁小さい。土壌への収着を考えないと溶出率が低くなること(図-6, 8)を説明できない。混合したKSb(OH)₆がそのまゝの形態で、土壌中に大量に存在しているのではなく、収着反応がゆっくりと進行していると考えの方が合理的である。汚染土壌から精製水によるアンチモンの溶出量が経時的に低下するのは、KSb(OH)₆の土壌水への溶解がゆっくり進行し、溶解して生成する成分が土壌にゆっくりと収着されることで、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。このためSb(V)の溶出率の減少が時間の経過に伴って観察されると考えられる。また、精製水による溶出では、含水比が高い方が溶出率が早く低下して収束する(図-6)。汚染時に土壌水分が高いこと或いは汚染直後に土壌水分が増加することは、その後の溶出を抑制する可能性がある。

(4) KSb(OH)₆の土壌への収着と溶出特性

本研究では、固液混合系において水相から土壌粒子表面への吸着と土壌粒子内部への吸収さらに難溶性塩の沈殿を含む固相中濃度の増加を収着反応とする。Tigheら¹⁸⁾は、KSb(OH)₆を用いた土壌への収着実験で、土壌には75%以上のアンチモンが収着し、pH6.5未満では80%~100%が収着されることを示しており、収着に係わる土壌成分は、フミン酸と非晶質の鉄水酸化物であることを指摘している。落合¹⁷⁾は、Fe₂O₃によってKSb(OH)₆溶液中のアンチモンを12時間以内に99.9%以上収着することを示している。Leuzら²⁰⁾は、KSb(OH)₆を用いたゲータイトへの収着実験において、pH3~6でゲータイトに96%以上のアンチモンが収着することを報告している。土壌構成成分の中で鉄化合物は、KSb(OH)₆の土壌への収着において重要な役割を果たしている。黒ボク土は一般的に鉄化合物を多量に含有しており、日本の農耕地の黒ボク土中铁含有量の算術平均値は、56800 mg/kg (n=35)である²¹⁾。本研究の供試土壌は黒ボク土であり、鉄含有量(67700 mg/kg)は相対的に大きい。

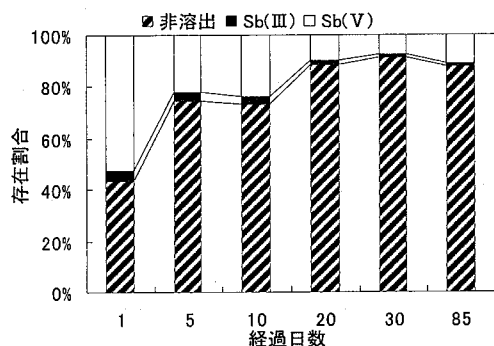


図-6 精製水による土壌からの溶出割合 (含水比 40%)

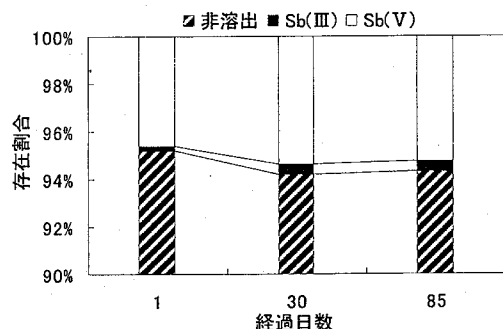


図-7 塩酸による土壌からの溶出割合 (含水比 16%)

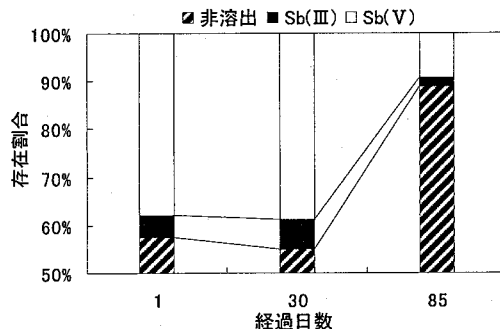


図-8 精製水による土壌からの溶出割合 (含水比 16%)

KSb(OH)₆の溶解には数日の時間を要する¹⁷⁾ことをふまえると、精製水での溶出実験にみられる不溶化の経時的進行(図-2.6)は、土壤中でKSb(OH)₆の溶解に時間を要すること、溶解してもK⁺とSb(OH)₆⁻への解離が緩やかで、有機物や鉄化合物などの土壤固相とSb(OH)₆⁻との収着反応に時間を要することで理解される。落合¹⁷⁾は本研究で供試した法面土壌とSb(OH)₆⁻との収着反応がほぼ平衡に到達するのに7日を要することを示している。Leuzら²⁰⁾もゲータイトとSb(OH)₆⁻との平衡収着反応条件に7日を採用している。土壤固相とSb(OH)₆⁻との収着平衡反応に時間を要することが、エージングの影響の一つとしてあらわれると考えられる。図-6において、Sb(V)の不溶化(Sb(V)の土壌への収着)が定常(平衡)になるのに20日以上を要しているが、これは土壤水分が低いためと考えられる。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⁷⁾という報告があり、難溶性の塩の生成も不溶化の促進因子である。Ca(OH)₂が土壌からのアンチモンの溶出を抑制することを示唆する報告⁹⁾もある。

汚染後1日目では、含水比に関わりなく1M塩酸(溶出量5~15%)よりも精製水への溶出量(45~55%)が多い。土壌中の水分そのものが大きくない(含水比16~40%)こと、KSb(OH)₆の水への溶解には時間を要することから、未溶解のKSb(OH)₆成分が土壌中に多く残留していると考えられる。1日目では溶出液の添加により、KSb(OH)₆の溶解は進行するが、1M塩酸では精製水ほどには溶解が進行しないことを示している。この原因は不明である。アンチモンで強く汚染した土壌間隙水において、イオン強度が大きくなると間隙水中Sb濃度は小さくなり、共存イオンが土壌からのSbの溶出に影響することが報告⁹⁾されている。1M塩酸は精製水よりもイオン強度は極端に大きく、汚染初期において精製水よりも1M塩酸でKSb(OH)₆の溶解が進行しないのは、イオン強度が影響している可能性がある。

塩酸での溶出実験にみられる可溶化の経時的進行(図-1.5)は、1M塩酸に溶解する固相(有機物や鉄化合物など)成分へSb(OH)₆⁻の収着量が経時的に増加していることが原因と考えられる。Ca[Sb(OH)₆]₂のような難溶性の塩の溶解もアンチモン濃度の上昇因子として働くと考えられる。

以上よりKSb(OH)₆が土壌に直接添加された場合、経時的に土壌間隙水への溶解と固相への収着が生じる。Sb(V)は固相中に強く保持されるが、その進行速度は土壌の水分状態と経過時間の影響を受ける。溶出する場合は5価態のアンチモンとして溶出する。

(5) Sb₂O₃汚染土壌とKSb(OH)₆汚染土壌との相違

表-2 汚染源の異なる模擬汚染土壌(含水比 40%)からの 85 日目におけるアンチモンの総溶出割合

溶出溶液	Sb ₂ O ₃ 汚染土壌 ¹⁶⁾	KSb(OH) ₆ 汚染土壌	主要な溶出 形態
1M HCl	50%	41%	Sb(V)
H ₂ O	0.10%	10%	Sb(V)

本研究で供試した土壌をSb₂O₃で汚染させた場合(含水比40%)のアンチモンの溶出挙動¹⁶⁾と本研究の結果を85日目について表-2に示す。文献16)の実験方法は本研究と同じであるが、遠心管に充填した風乾土壌(含水比16%)の初期Sb濃度からSb量を3.00 mgとしてアンチモンの溶出割合を全ての実験条件に対して計算しており、含水比調整土壌(含水比40%)の計算に誤りがある。土壌試料の重量は湿重量として測定しており、水分調整をしない風乾土壌の場合のSb量は誤りでないが、含水比調整土壌の場合のSb量は2.14 mgとなる。液相量も添加した30 mLを使用した。厳密には土壌の水分を加える必要があり、風乾土壌の場合液相は30.48 mL、含水比調整土壌の場合は31.2 mLを採用すべきであった。表-2に示す文献16)の総溶出割合は、再計算した結果である。

土壌から溶出する場合、溶液中のアンチモンのほとんどが5価態であることは、汚染源がSb₂O₃、KSb(OH)₆どちらも同じである。1M塩酸に溶出する割合も汚染源がSb₂O₃、KSb(OH)₆どちらであっても調整後3ヶ月程度であれば大きな差はなかった。精製水に溶出する割合は、汚染源がSb₂O₃の場合非常に小さいが、KSb(OH)₆の場合2桁大きな溶出割合を示した。これはSb₂O₃が水に溶けにくく直接土壌固相へ速やかに収着する¹⁶⁾のに対して、KSb(OH)₆は水に可溶で解離後の陰イオン態のSb(OH)₆⁻が土壌固相へ収着する反応が支配的であり、収着機構が大きく異なるためと考えられる。精製水に対する溶出割合に大きな差はあるが、汚染源に関わりなくどちらも大部分が不溶態である。

模擬汚染土壌の精製水に対する溶出特性の大きな相違が、時間依存性にも示されている。Sb₂O₃で汚染させ含水比を調整した土壌の場合について¹⁶⁾、各アンチモン成分の存在割合の経時変化を表-2と同様に再計算して図-9に示した。時間の経過とともにSb(V)の溶出濃度や総溶出割合は小さいながらも増加する。総溶出割合は85日まで漸次増加して0.1%であり、3年後には0.5%(溶出Sb濃度507 μg/L、液相量30.48 mL、初期土壌中Sb量3.00 mgより計算)ほどになる。アンチモンと土壌を接触させて時間を経過させるエージングは、精製水への溶出量の増加の要因となる¹⁶⁾。これに対して、KSb(OH)₆の場合、時間の経過とともにSb(V)の溶出濃度や溶出割合が減少し、85日まで漸次減少して10%程度を示した(図-6)。この場合エージングの効果は、精製水への溶出量の減少の要因となり、Sb₂O₃で汚染させた場合と逆の効果を示してい

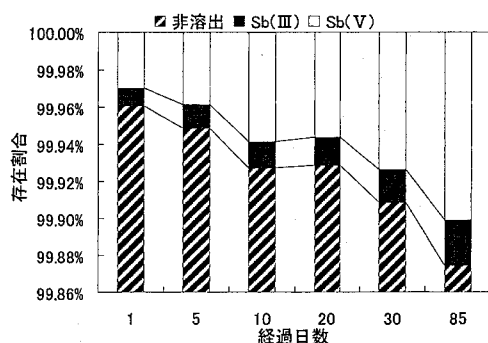


図-9 Sb_2O_3 で汚染させた場合の精製水による土壤からの溶出割合 (含水比40%) (文献16) より再計算)

る。IM塩酸への溶出量は経時的に増加することから、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ の土壤への収着反応の時間依存性には、土壤中のIM塩酸可溶成分が大きく関わっている。

また、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ のイオンペアの安定度定数²⁰が大きいことは、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ のイオンへの解離を経てから $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ と土壤固相の収着反応が進行するという2段階反応の存在を示唆し、図-6にみられる収着量の経時的増加の一因と考えられる。

(6) アンチモンの土壤中における挙動

アンチモン鉱石の代表は、 Sb_2S_3 であり、製錬製品の代表は Sb_2O_3 である。採鉱・製錬場周辺のアンチモン汚染は $\text{Sb}(\text{III})$ による初期土壤汚染を想定可能である。採鉱・製錬場周辺のアンチモン汚染土壌 (705 mg/kg) を用いた精製水による溶出実験において、2時間の接触時間では溶出率は、2%と報告¹⁹されている。製錬工場周辺のアンチモン汚染土壌 (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⁹されている。現実には存在する汚染土壌中のアンチモンは溶出しにくいことが知られているが、わずかながら溶出することも事実である。アンチモンによる表層土壌汚染では、降水に伴う溶脱による修復浄化は期待できず長期に渡って汚染が継続するものの、汚染の拡散リスクはあまり大きくないと考えられる。

$\text{Sb}(\text{III})$ による初期汚染土壌を精製水で溶出した場合、 $\text{Sb}(\text{V})$ が主要な存在形態として溶出する^{14, 19}。製錬工場⁹や鉱山²⁰周辺汚染土壌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。土壤固相中アンチモンの原子価が5価であることは、 $\text{Sb}(\text{III})$ で汚染された土壌中でも、固相中において $\text{Sb}(\text{V})$ に変化して保持されることを支持している。土壤固相中において大部分が5価態であるため、 $\text{Sb}(\text{V})$ が主要な存在形態として溶出すると考えられる。

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)⁹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¹⁷は、本研究の供試土壌に対する3価アンチモンの分配係数として2500 L/kgを示している。 Sb_2O_3 で汚染させた場合¹⁹では数万L/kgである。図-6から評価される85日目の分配比は130 L/kgであり、本研究の実験条件ではみかけ上のアンチモンの土壌への収着は、実汚染土壌や $\text{Sb}(\text{III})$ で評価される場合よりも弱い。 $\text{Sb}(\text{V})$ は $\text{Sb}(\text{III})$ よりも土壌から脱離しやすく、通常の水環境中で $\text{Sb}(\text{V})$ がほとんどであることの理由のひとつと考えられる。

本研究は、 $\text{Sb}(\text{V})$ による初期土壌汚染を想定しており、 $\text{Sb}(\text{V})$ が主要な存在形態として溶出することがわかった。現実の汚染土壌からの溶出のほとんどが $\text{Sb}(\text{V})$ であるため、表層土の Sb 汚染に起因する地下水汚染や底質の Sb 汚染に起因する河川水や湖沼水の汚染のようなアンチモンによる汚染の拡散問題や人間への健康リスク影響を考える場合に本研究の知見は役立つと考えられる。

アンチモンによる土壌汚染に対して多くの知見が蓄積されつつある^{12, 19}が、 $\text{Sb}(\text{V})$ の土壌への収着特性や溶出特性に関する知見は不十分である。pH やイオン濃度 (強度) やイオン種の変化などの溶液側の条件や土壌との収着反応など固相側の条件や機構について、今後さらなる検討が必要である。

本研究では、相対的に高濃度な条件で $\text{KSb}(\text{OH})_6$ 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こともあり、 $\text{Sb}(\text{V})$ から $\text{Sb}(\text{III})$ への形態変化はほとんどみられなかった。土壌中の水分や酸素、有機物量の条件によっては、還元反応が生じる可能性があり、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。

4. まとめ

本研究では、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ を直接混合した模擬汚染土壌を調整し、表層土壌が $\text{KSb}(\text{OH})_6$ で汚染された場合のアンチモンの溶出特性と原子価の変化を検討した。以下に本研究で得られた成果を示す。

- (1) 一般的な土壌水分状態 (含水比40%) の場合、IM塩酸でアンチモンは汚染直後15%が溶出するが、経時的に溶出量が増加し、3月後は全量の4割程度が溶出した。 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ の5割程度はIM塩酸にも溶出されないほど土壌に強く収着されることがわかった。
- (2) 精製水でアンチモンは汚染直後50%が溶出するが、経時的に溶出量が減少し、3ヶ月後は全量の1割程度の溶出となり9割程度が非溶出成分になる。また溶出したアンチモン濃度は、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ の溶解度よりも3桁ほど低か

った。土壌水への $\text{KSb}(\text{OH})_6$ の溶解や解離して生成した成分の土壌へ吸着が経時的進行し、水に溶けにくい或いは脱離しにくい形態になると考えられる。

(3)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およそ9割が5価のアンチモンであった。

3価態への変化はほとんど無いかごくわずかである。汚染後3月経過してもこの傾向は変わらず、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ は土壌に吸着後、 $\text{Sb}(\text{V})$ として溶出する。

(4)汚染後同じ時間が経過した場合、風乾水分条件よりも土壌水分が多くなると、1M塩酸に可溶で水に不溶な $\text{Sb}(\text{V})$ が時間の経過とともに増加した。エージングは1M塩酸に溶出する土壌成分への $\text{Sb}(\text{V})$ の吸着を増加させ、精製水に溶出する $\text{Sb}(\text{V})$ を減少させる機構のひとつである。

(5)土壌中の1M塩酸可溶成分は、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ の土壌への吸着反応の時間依存性に大きく関わっていることが示唆された。

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。紙谷淳氏（現京都大学大学院）には、アンチモンの分析にご協力いただいた。放射線医学総合研究所の石川奈緒博士には、黒ボク土についてご助言をいただいた。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) Mitsunobu S., Harada T., Hoshino K. and Takahashi Y.: X-ray Absorption Study on the Dominance of $\text{Sb}(\text{V})$ as Secondary Antimony Species in Soil, *Chemistry Letters*, Vol. 34, No. 12, pp.1656-1657, 2005.
- 3) Takaoka M., Fukutani S., Yamamoto T., Horiuchi 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.
- 4) 福谷 哲, 蛭田 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.
- 5) 蛭田尚哉, 堀内将人, 福谷哲, 森田真史, 森澤眞輔: 製錬工場周辺表層土壌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.
- 6) 浅見輝男, 本間慎, 久保田正亜: 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.
- 7) Johnson C. A., Moench H., Wersin P., Kugler P. and Wenger C.: Solubility of Antimony and Other Elements in Samples taken from Shooting Ranges. *Journal of Environmental Quality*, Vol.34, pp. 248-254, 2005.
- 8) 蛭田尚哉, 堀内将人, 福谷哲, 森澤眞輔: 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集会講演集, Vol. 8, pp. 261-264, 2002.
- 9) 蛭田尚哉: 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.
- 10) 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.
- 11) Iijima A., Sato K., Yano K., Tagoa, H., Katoa, M., Kimura H. and Furuta N.: Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, *Atmospheric Environment*, in press, 2007.
- 12) 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..
- 13) 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.
- 14) 堀内将人, 森田真史, 原井信明, 蛭田尚哉, 森澤眞輔: 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.
- 15) Vojte'h Ettler a, Martin Mihaljevic'a, Ondr'ej S'ebek b, Zbys'ek Nechutny: Antimony availability in highly polluted soils and sediments - A comparison of single extractions, *Chemosphere*, Vol. 68 pp. 455-463, 2007.
- 16) 蛭田尚哉, 日景郁江, 福谷哲, 紙谷淳: 3 価のアンチモンで汚染させた土壌の溶出特性と原子価の変化, 環境工学研究論文集, Vol. 43, pp. 227-235, 2006.
- 17) 落合明日香: 土壌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.
- 18) Tighe M., Lockwood P. and Wilson, S.: Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid, *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 7 pp. 1177-1185, 2005.
- 19) 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.
- 20) Leuz A.K., Moench H. and Johnson C.A.: Sorption of $\text{Sb}(\text{III})$ and $\text{Sb}(\text{V})$ to goethite: influence on $\text{Sb}(\text{III})$ oxidation and mobilization, *Environmental Science Technology*, Vol. 40, pp. 7277-7282, 2006.
- 21) 関東化学: 製品安全データシート(MSDS); ヘキサヒドロキソアンチモン(V)カリウム, No.32388, 2006.
- 22) 蛭田尚哉, 日景郁江, 福谷哲, 紙谷淳: 模擬汚染土壌から

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

Naoya SATTA¹, Ikue HIKAGE² and Satoshi FUKUTANI³

¹Dept. of Environmental Science, Iwate University

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

³Research Reactor Institute of Kyoto University

To observe the leaching property and its change in valence from the soil intentionally polluted with pentavalent antimony (KSb(OH)_6), extraction tests were performed with pure water and 1M hydrochloric acid (HCl). It was showed that the antimonate was sorbed by soil gradually and strongly, changed their form into insoluble with pure water. After three months from the pollution, extracted fractions of Sb were decreased to 10 % in pure water and increased to 40 % in 1M HCl, respectively. Sb concentrations in pure water leachate were three orders of magnitude lower than solubility of KSb(OH)_6 . Irrespective of leaching solution and initial soil moisture, Sb(V) was the predominant species in soluble fractions.

The results indicated that aging is one of effective factors on increasing 1M HCl soluble Sb(V) and decreasing water soluble Sb(V). Initial soil moisture influenced on extractabilities of these two solutions.