

射撃場土壌へのアパタイト施用における含鉄資材の添加が鉛およびアンチモンの不溶化に与える影響

Effect of iron hydroxide amendment on lead and antimony immobilization in a shooting range soil amended hydroxyapatite

小川翔平¹, 加藤雅彦², 佐藤健²

1 岐阜大学大学院・工学研究科社会基盤工学専攻・q3121008@edu.gifu-u.ac.jp

2 岐阜大学・工学部社会基盤工学科

概要

射撃場土壌において飛散した散弾による鉛汚染が報告されている。同時に、鉛散弾の合金に用いられるアンチモンの溶出も確認されており、射撃場土壌では鉛およびアンチモンの溶出への対策が求められている。これまでに、溶液中においてアパタイトと含鉄資材を併用することで鉛とアンチモンの不溶化処理に対する有効性を確認した。本報告では、特に含鉄資材の添加率を変えた土壌の溶出試験および逐次抽出試験を行う事で、資材添加率による溶出抑制効果や不溶化形態への影響を検討した。

溶出試験の結果、射撃場土壌への含鉄資材の添加によって鉛およびアンチモンの溶出が抑制されることが認められた。また、含鉄資材の添加率が多いほど不溶化の効果が高く、アパタイトとの併用で鉛の溶出をさらに抑える事ができた。さらに、逐次抽出試験から含鉄資材の添加によって鉛およびアンチモンは鉄やマンガンに収着された形態の割合が増加する事が示唆された。

キーワード：鉛，アンチモン，アパタイト，含鉄資材，不溶化

1. はじめに

一種類の有害物質による土壌汚染事例のほか、複数の有害物質による複合的な土壌汚染も多数報告されている。なかでも、複数の重金属類による土壌汚染の事例は人為的・自然的原因に関わらず多い。射撃場土壌では、飛散した散弾によるアンチモンを伴った鉛汚染が顕在化し問題となっている。重金属類の汚染への対策は汚染土壌の掘削除去などが主流だが、射撃場のような山間部に位置する低資産価値の土地においては掘削を伴わない安価な原位置での処理技術が望まれている。特に、資材を用いた化学的不溶化処理は、ファイトレメディエーションなど他の対策との発展的応用も期待できる。

一般的な土壌 pH において、鉛（以下、Pb）は陽イオンとして溶存し、アンチモン（以下、Sb）は陰イオンとして存在することが知られている。そのため、陽イオン（Pb）と陰イオン（Sb）の重金属類による汚染土壌の不溶化処理は、両イオンの性質の違いにより化学的に安定な不溶化は困難であるといえる。一例として、Pb 汚染土壌に有効とされるアパタイトの添加が挙げられる。アパタイトの添加は、リン酸と Pb の低溶解性の化合物形成¹⁾が期待できる一方で、アパタイトの添加による土壌 pH の上昇により Sb の

移動性を増大させる可能性^{2),3)}が示唆されている。さらに、アパタイト中のリン酸イオンとアンチモン酸イオンとの収着競合⁴⁾によって Sb の溶出が増加する可能性も示唆される。また、Sb やヒ素などの不溶化処理には含鉄資材の添加が有効⁵⁾とされている。含鉄資材は、資材表面に陰イオンのみならず陽イオンも収着しうる。しかし、両イオンの収着は pH に依存したトレードオフの関係にある⁶⁾ため、両イオンに対して土壌 pH に対し化学的に安定な収着効果を得ることは理論上難しい。したがって、陽イオンと陰イオンの重金属類による複合汚染に対して単一の資材を添加した不溶化処理では対策が不十分と考えられる。

そこで、本研究は Sb を伴う Pb 汚染土壌に有効な対策としてアパタイトと含鉄資材を併用した不溶化処理を検討する。これまでに、溶液中でのアパタイトおよび含鉄資材の Pb, Sb の不溶化特性を明らかにし、資材の併用による不溶化反応への阻害がないことを確認した。本報告では、射撃場の汚染土壌に対して含鉄資材の添加率を変えアパタイトと共に併用し、不溶化反応後の溶出試験および逐次抽出試験を通して Pb, Sb の不溶化反応に与える影響を明らかにする。

2. 供試材料

2.1 廃石膏水酸アパタイト (Ca₅(PO₄)₃OH) の作成¹⁾

1L ビーカーにリン酸水素二アンモニウムを主成分とする肥料を 77.600g 秤量し、純水を 500ml 添加後に 50℃、300rpm で攪拌した。さらに、廃石膏 86.080g と粉末状の水酸化カルシウム 24.840g をビーカーに投入し、90℃、500rpm で 5 時間攪拌した。攪拌後、30 分間静置し、沈殿した生成物を 5 回程度純水で洗浄してからろ過した。ろ紙に残留した生成物を 24 時間風乾させた後、破砕し乾燥機にて 50℃で 5 時間乾燥させた。乾燥後、乳鉢でさらに粉砕して 0.425mm 以下に篩別した。以上の操作で合成した廃石膏水酸アパタイト (以下、HAp) を供試資材として用いた。

2.2 非晶質鉄酸化物 (Fe(OH)₃, Fe₂O₃. etc) の作成⁷⁾

1L ビーカーに硝酸鉄(III) 九水和物を 40.100g 秤量し、純水を 800ml 添加して攪拌した。さらに、硝酸鉄溶液の pH が 7 程度になるまで 5M 水酸化ナトリウムを 4 時間かけて滴加した。pH の調整後、沈殿した生成物の上澄み液を捨て、生成物を純水で洗浄した。沈殿と洗浄を 5 回程度繰り返し、洗浄後に固液分離した生成物を凍結乾燥した。乾燥後、乳鉢で粉砕して 0.425mm 以下に篩別した。以上の操作で得られた生成した非晶質鉄酸化物 (以下、IrH) を供試資材として用いた。

2.3 供試資材の化学性

作成した HAp および IrH の化学性を表 1 に示す。HAp は純水中での pH が中性を呈し、IrH は酸性を呈した。作成した HAp および IrH の X 線回折装置で分析した X 線回折結晶構造を図 1 に示す。HAp の結晶構造から、水酸アパタイト (Ca₅(PO₄)₃OH) が同定された。また、IrH は回折ピークが現れず、非晶質な鉄酸化物にあたることを示唆された。

2.4 供試土壌

岐阜県多治見市総合射撃場跡地から採取した汚染土を粒径 2mm 以下に篩別し風乾させ、供試土壌とした。供試土壌の化学性を表 2 に示す。

3. 実験方法

3.1 設定処理区

供試土壌 50.000g に対する IrH の重量添加率を 0, 1, 3, 5% とし、それぞれに HAp を無添加の区と重量添加率で 5% 添加した区を設定した。資材添加後、供試土壌の最大容水量 (549g/kg-乾土) の 60% となるよう純水を加え、培養庫にて 25℃で 1 週間養生した。培養後、混合試料を風乾し分析試験に供試した。各処理区ともに 3 反復ずつ設けた。

3.2 分析方法

3.2.1 水溶出試験

試料の水溶出試験は環境省告示 18 号に準じて行った。固液比が 1:10 となるように土壌 2.000g と純水 20mL を 24 時間振とうした。振とう後、5000rpm で 5 分間遠心分離し、抽出液を 0.45μm メンブレンフィルタにてろ過した。ICP-MS にて液中の Pb 濃度と Sb 濃度を測定した。

3.2.2 逐次抽出試験

試料の逐次抽出試験は Tessier ら⁸⁾による方法を参考に行った。表 3 に Tessier らの逐次抽出における分類形態と使用する抽出溶液を示す。各段階の抽出液をろ過し、液中の Pb 濃度を ICP-AES にて測定した。

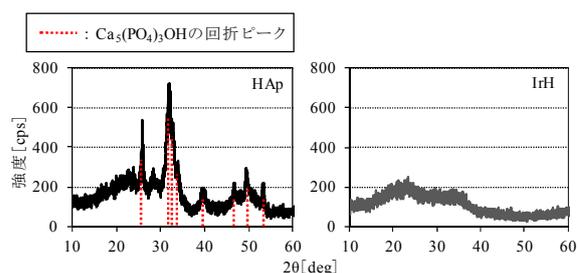


図 1 HAp および IrH の X 線回折結晶構造

表 1 供試資材の化学性

供試資材	pH(H ₂ O) (1:400)	全 Ca 量 [g/kg-乾物]	全 P 量 [g/kg-乾物]	全 Fe 量 [g/kg-乾物]
HAp	7.24	303	144	3.25
IrH	3.70	—	—	631

表 2 供試土壌の化学性

pH(H ₂ O) (1:10)	含水比 [%]	分析項目	全含有量 [g/kg-乾土]	溶出量 [mg/L]
7.18	2.47	Pb	18.4	9.57
		Sb	0.327	0.764
		Ca	6.82	—
		Fe	33.9	—
		P	0.396	—

表 3 Tessier らの逐次抽出における分類形態と抽出溶液

抽出順	抽出形態	溶解性	抽出溶液
第 1 段階	交換態	高い	塩化マグネシウム (pH7)
第 2 段階	炭酸塩態	↑	酢酸ナトリウム (pH5)
第 3 段階	Fe-Mn 酸化物吸着態		塩化ヒドロキシルアンモニウムなど
第 4 段階	有機物複合態	↓	過酸化水素、酢酸アンモニウムなど
第 5 段階	残渣態	低い	濃硝酸、濃塩酸

4. 結果および考察

4.1 IrHの添加によるPbの溶出抑制と反応形態

図2にHAp無添加区におけるIrH添加によるPb溶出量を示す。また、図3にHAp無添加区におけるIrH添加率ごとのPb形態別の含有率を示す。Pbの溶出はIrHの添加率が高いほど抑制される傾向にあった。IrHの5%添加時においては、IrH無添加のPb溶出の約1/30まで溶出を抑制した。

反応後のPbの形態は、IrHの添加率の増加に伴いFe-Mn酸化物吸着態の割合が増加した。反対に交換態や炭酸塩態は減少する傾向にあり、IrHの添加によって炭酸塩態など溶解度の比較的高い形態のPbがFe-Mn酸化物吸着態に変化し、溶出の抑制につながったと推察された。また、土壌pHには顕著な差がみられなかったが、IrHの添加によって緩やかに低下する傾向がみられた。

4.2 HApの施用時におけるIrHの添加によるPbの溶出抑制と反応形態への影響

図4にHAp5%添加区におけるIrH添加によるPb溶出量を示す。また、図5にHAp5%添加区におけるIrH添加率ごとのPb形態別の含有率を示す。HApの添加によるPbの溶出抑制効果はIrHに比べ極めて高く、HAp5%添加区におけるIrH0%のPb溶出はHAp無添加区のIrH0%における溶出量の1/100以下まで抑制されていた。図3におけるIrHを5%単用した場合のPb溶出量は資材無添加の約1/30であったため、HApの方が優れたPb溶出の抑制効果を示すことが確認された。

さらに、HAp5%添加区においてIrHを添加することでPbの溶出をより低濃度に抑える事ができた。HAp5%添加区においてIrHの1%の添加でPb溶出はHApを単用時の半量以下に抑える事ができた。IrHの3%以上の添加ではPb溶出量に差はほとんどなく、溶出量基準値の0.01mg/Lまで抑制できる可能性が示唆された。

Pbの形態はHApの添加によって顕著に交換態や炭酸塩態の割合が減少し、残渣態の割合が増加した。これは、HApの添加による低溶解性のPb化合物形成によるものと推察される。また、HAp5%添加区のPb形態はIrHを3%添加時でFe-Mn酸化物吸着態の割合が約20%に及んだ。しかし、IrHを5%添加時でも20%程度にとどまった。HAp無添加区のIrHを5%添加時では25%程度のFe-Mn酸化物吸着態が確認されているため、資材併用時の不溶化反応はIrHとPbよりもHApとPbが優先的に反応することが示唆された。また、併用時の土壌pHはIrHの添加率に伴い低くなる傾向があったが、HApを添加することでIrH単用時より低下が緩和された。

4.3 IrHの添加によるSbの溶出抑制と反応形態

図6にHAp無添加区におけるIrH添加によるSb溶出量を示す。また、図7にHAp無添加区におけるIrH添加率ごとのSb形態別の含有率を示す。Sbの溶出もPbと同様

にIrHの添加率が高いほど抑制される傾向があった。IrHを1%添加時においては、IrH無添加時のおよそ半量、IrHを5%添加時においては約1/20までSb溶出が抑制された。

反応後のSbの形態は、残渣態が60%から70%を占める割合となった。さらに、Pbの形態ほど顕著ではないがIrHの添加によって無添加時よりSb形態のFe-Mn酸化物吸着態の割合が増加した。

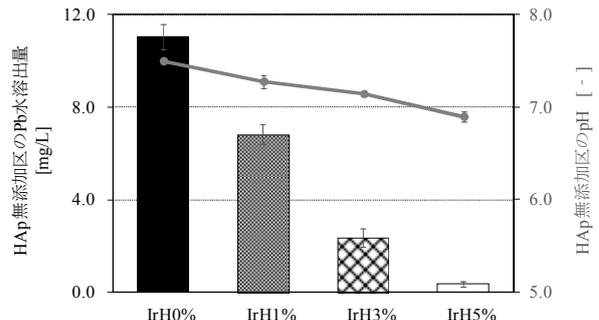


図2 HAp無添加区におけるIrH添加率ごとのPb溶出量

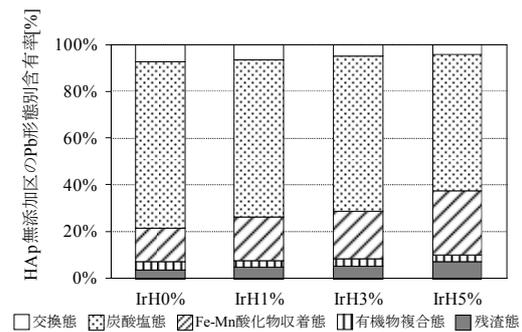


図3 HAp無添加区におけるPb形態別含有率[%]

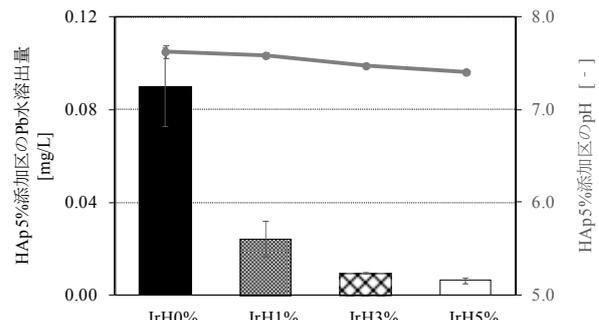


図4 HAp5%添加区におけるIrH添加率ごとのPb溶出量

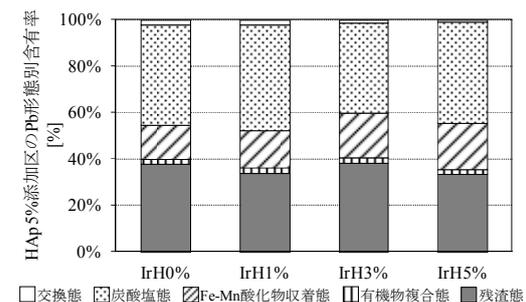


図5 HAp5%添加区におけるPb形態別含有率[%]

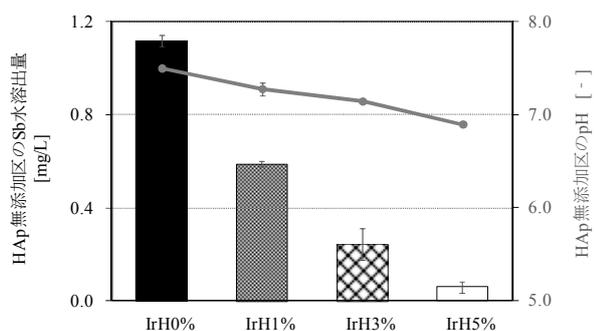


図 6 HAp 無添加区における IrH 添加率ごとの Sb 溶出量

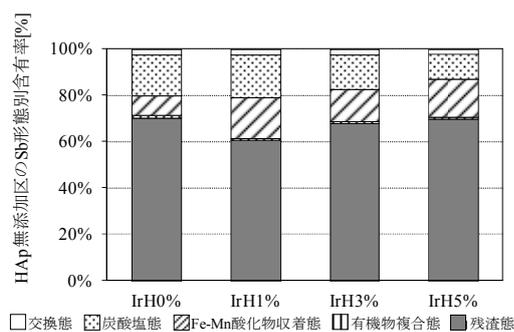


図 7 HAp 無添加区の Sb 形態別含有率 [%]

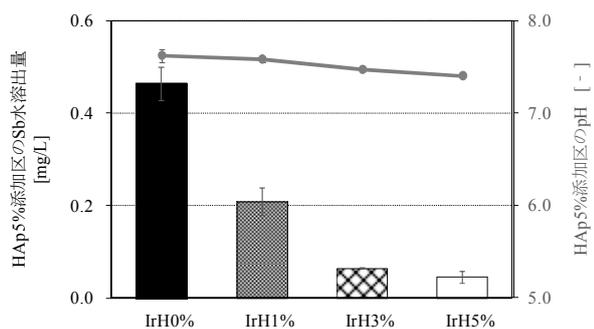


図 8 HAp5%添加区における IrH 添加率ごとの Sb 溶出量

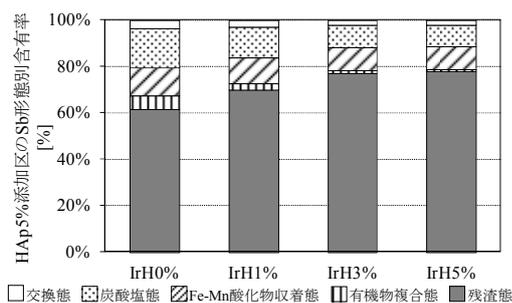


図 9 HAp5%添加区の Sb 形態別含有率 [%]

4.4 HAp の施用時における IrH の添加による Sb の溶出抑制と反応形態への影響

図 8 に HAp5%添加区における IrH 添加による Sb 溶出量を示す。また、図 9 に HAp5%添加区における IrH 添加率ごとの Sb 形態別の含有率を示す。HAp の添加では、同量の IrH 添加に及ばないが資材無添加時の半量程度まで Sb 溶出が抑制された。HAp と Sb の不溶化反応には、HAp が持つ官能基への収着や解離したカルシウムイオンとの反応による沈殿などが考えられる。

また、HAp5%添加区においても IrH の添加は効果的であり、IrH の添加率が高いほど多くの Sb の溶出が抑制された。HAp から解離したリン酸イオンなどが、併用することで IrH への Sb 収着と競合する懸念があったが、競合による溶出の促進は確認されなかった。

Sb の形態は、IrH の添加が多いほど炭酸塩態、交換態の割合が減る傾向にあった。しかし、IrH 単用時と異なり Fe-Mn 酸化物収着態の増加は見られず、残渣態の割合が増加した。Tessier らの逐次抽出法では Sb 形態の大部分を占める残渣態の分画ができないため、より適切な逐次抽出を行う必要性が露見した。

5. まとめ

本研究では、Pb と Sb の複合汚染に有効な対策として HAp と IrH を併用した不溶化処理を検討した。本報告は、IrH の添加率を変え HAp と共に土壌へ併用し、溶出試験および逐次抽出試験を通して、資材添加率による溶出抑制効果や不溶化形態への影響を検討した。実験により得られた知見を以下にまとめる。

- (1) Pb と Sb が共存する土壌間隙水中で資材を併用した場合、Pb は HAp との不溶化反応が優先的と推察された。また、Sb は IrH との不溶化反応が優先的だが、HAp との間にも不溶化に関わる反応がみられた。
- (2) HAp と IrH の併用は単用時よりも低濃度に Pb と Sb の溶出を同時に抑えることができると確認され、両者を併用することで、Pb、Sb 複合汚染土の不溶化処理を資材単用よりも効果的に行えることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Furuta S, Katsuki H, Komarneni S : Removal of Lead Ion Using Porous Hydroxyapatite Monoliths Synthesized from Gypsum Waste, Journal of Ceramic Society of Japan, Vol.108, No.3, pp.315-317, 2000
- 2) 環境省 水・大気環境局 土壌環境課：射撃場に係る鉛汚染調査・対策ガイドライン，巻末資料，pp.A1-A6 2007
- 3) 吉田孝敏，加藤雅彦，佐藤健：射撃場鉛汚染土壌に対するリン酸二カルシウムと酢酸の併用による鉛不溶化の促進，土木学会論文集 G（環境），Vol. 67, No.2, pp.93-100, 2011
- 4) 中丸康夫：セレンおよびアンチモンの土壌中における収着挙動と植物への可給性についての研究，日本土壌肥科学雑誌，Vol.81, No.5, pp.463-464, 2010
- 5) 高橋嘉夫，板井哲明，光延聖，谷水雅治：X 線吸収微細構造を用いたヒ素及びアンチモンの水-土壌系での分配挙動に関する研究，Photon Fact News, Vol.25, No.4, pp.23-28, 2008
- 6) 和田信一朗：土砂中の自然由来重金属対策，ベース設計資料，No.146, 土木編，pp.35-37, 2010
- 7) Mitsunobu S, Sakai Y, Takahashi Y : Characterization of Fe(III) (hydr)oxides in arsenic contaminated soil under various redox conditions by XAFS and Mössbauer spectroscopies, Applied Geochemistry, issue 11, Vol.3, pp. 3236-3243, 2008
- 8) Tessier A, Campbell P G C, Bisson M : Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical Chemistry, Vol.51, No.7, pp.844-851, 1979