

重金属汚染土壌の不溶化処理：酸化マグネシウムによる不溶化効果の定量的モデリングおよび長期安定性に関する科学的知見の提供

Immobilization of heavy metals in soils using magnesium oxide-based materials: Quantificational modeling analysis and long-term evaluation

山口大学大学院 建設環境系専攻・准教授 鈴木 祐麻

（研究計画ないし研究手法の概略）

汚染土壌の作製，不溶化処理，および溶出試験

米国ジョージア産カオリナイトに針鉄鉱を混合した土壌とヒ素(V)水溶液を固液比1:5で混合することでヒ素(V)汚染土壌を作製した。混合後の上澄み液に含まれるヒ素(V)濃度から計算したヒ素(V)含有量をTable 1に示す。ヒ素(V)汚染土壌4gとMgO(宇部マテリアルズ(株)製)を十分に混合し、あらかじめ求めた飽和状態における含水比を踏まえて飽和状態になるよう蒸留イオン交換水を加えてから1週間暗所にて養生した。1週間後に105℃で4時間乾燥し、環境省告示第18号(平成15年3月6日)に定められる土壌溶出試験に基づき固液比1:10(4g:40ml)で溶出試験を行った。しかし、環境省告示第18号に定められている振とう時間6時間では平衡に達していないことが予備実験にて明らかになったため、本研究では振とう時間24時間以上のデータをモデリングの対象データとした。

カオリナイトあるいは針鉄鉱へのヒ素(V)吸着実験

8gのカオリナイトあるいは0.5gの針鉄鉱を硝酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液によりpH調節したヒ素(V)水溶液40ml(0.01mol/Lの硝酸ナトリウムを含む)と混合し、48時間に水相に含まれるヒ素(V)濃度を原子吸光分析法により測定した。得られた実験データをLangmuirの吸着等温式により解析し、最大吸着量 C_{max} ($\mu\text{mol/g}$)および平衡定数 K_L ($\text{L}/\mu\text{mol}$)を算出した。

MgOへのヒ素(V)吸着実験

1gのMgOを硝酸によりpHを調節した100mgAs/Lのヒ素(V)水溶液200mlと48時間混合した。48時間混合後、孔径0.1 μm のガラス繊維ろ紙でろ過することで得た固形物をアセトン20mlで洗浄し、固形物の表面の元素組成をX線光電子分光により測定した。また、水相に含まれるヒ素(V)濃度も原子吸光分析法により測定した。

MgOによるヒ素(V)不溶化効果の定量的モデリング

固液比1:10(4g:40ml)で行った溶出試験の際のヒ素(V)のマスバランスはEqu.1で表現される。

$$4.0 C_{\text{ini-s}} = 4.0 C_{\text{equ-s}} + 0.04 C_{\text{equ-w}} + 0.917/40.3 \times 10^6 m \alpha C_{\text{equ-MgO}} \quad (\text{Equ.1})$$

ここで $C_{\text{ini-s}}$ ($\mu\text{mol/g}$)は汚染土壌のヒ素(V)含有率(表1)、 $C_{\text{equ-w}}$ ($\mu\text{mol/L}$)は平衡状態におけるヒ素(V)の水相濃度、 $C_{\text{equ-s}}$ ($\mu\text{mol/g}$)は平衡状態におけるヒ素(V)の土壌中濃度、 $C_{\text{equ-MgO}}$ (atomAs/atomMg)はMgO粒子表面上のヒ素のマグネシウム相対濃度、0.917は本研究で使用したMgOの純度、40.3(g/mol)はMgOのモル質量、 10^6 はmolを μmol に変換するための係数、 m (g/4g-drysoil)はMgOの添加量、そして α は添加したMgOのうちヒ素(V)の吸着に使用されたMgOの割合である。さらに、平衡状態におけるヒ素(V)のカオリナイト中濃度 $C_{\text{equ-ka}}$ ($\mu\text{mol/g}$)および針鉄鉱濃度 $C_{\text{equ-Fe}}$ ($\mu\text{mol/g}$)を用いて $C_{\text{equ-s}}$ はEqu.2で表現される。

$$C_{\text{equ-s}} = f_{\text{Fe}} C_{\text{equ-Fe}} + (1 - f_{\text{Fe}}) C_{\text{equ-ka}} \quad (\text{Equ.2})$$

ここで f_{Fe} (-)は土壌中の針鉄鉱の重量割合である。Equ.1およびEqu.2において、 C_{equ-s} および $C_{equ-MgO}$ は2.2節および2.3節で記述したバッチ実験の結果を用いて C_{equ-w} の関数として表現できる。つまり、Equ.1において未知の変数は C_{equ-w} および α である。本研究ではまず、土壌Bの溶出量 C_{equ-w} を用いて α を計算した。そして、ヒ素(V)含有量および土壌成分に α は依存しないと仮定し、土壌Bの溶出量 C_{equ-w} を用いて得た α の値を土壌Aおよび土壌Cに適用することでこれらの土壌の溶出量 C_{equ-w} を予測し、実測値との比較を行った。

(実験調査によって得られた新しい知見)

【不溶化効果の定量評価について】

カオリナイト, 針鉄鉱, およびMgOへのヒ素(V)吸着実験

Table 1. Soil composition and As(V) content in artificially contaminated soils used in this study.

Soil composition		As(V) content	
		(mgAs/kg)	Cs-ini ($\mu\text{mol/g}$)
Soil A	Georgia kaolinite	48.6	0.65
Soil B	Georgia kaolinite	144	1.93
Soil C	Georgia kaolinite 98 wt.% + goethite 2 wt. %	245	3.27

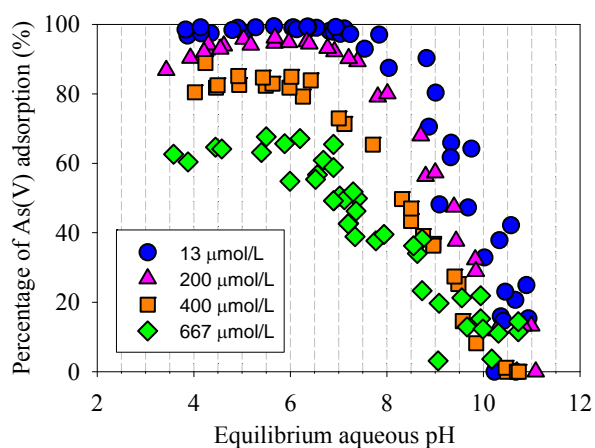
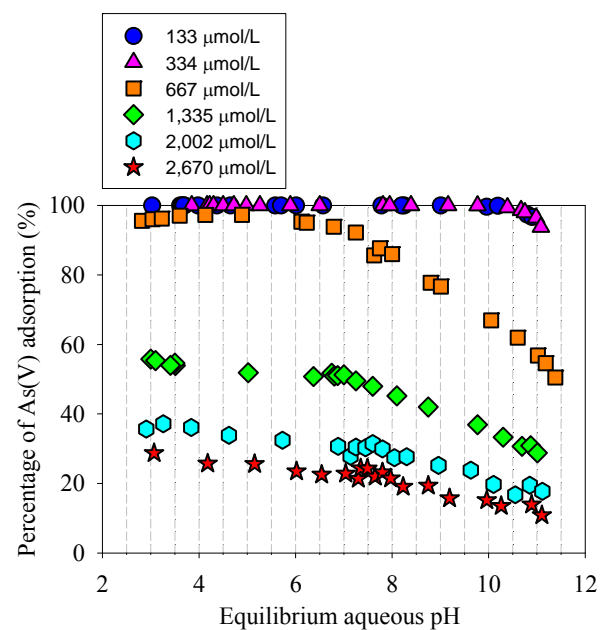


Fig.1 Percentage of adsorbed As(V) onto kaolinite (left) and goethite (right) as a function of the final pH for different As(V) initial concentrations.



カオリナイトおよび針鉄鉱へのヒ素(V)吸着実験の結果をFig.1に示す。Fig.1から、これらの吸着剤へのヒ素(V)の吸着特性はヒ素(V)初期濃度およびpHに大きく依存し、ヒ素(V)初期濃度が高くなると吸着率が低下すること、そしてヒ素(V)の吸着性がアルカリ条件下では低下することが分かる。これらの結果は、MgOの添加により土壌pHが上昇した際には土壌からヒ素(V)が脱着することを意味している。Fig.1に示したLangmuirの吸着等温線を用いて解析し、最大吸着量 C_{max} ($\mu\text{mol/g}$)および平衡定数 K_L ($\text{L}/\mu\text{mol}$)を算出した。その結果、針鉄鉱のヒ素(V)吸着能はカオリナイトに比べて高く、特にアルカリ条件下ではカオリナイトのヒ素(V)吸着能が著しく低下することから針鉄鉱がヒ素(V)の土壌中挙動に大きな影響を及ぼすことが推測された。また、MgOによるヒ素(V)の収着実験の結果、pH9.5-10.4の範囲ではpHはヒ素(V)の収着性

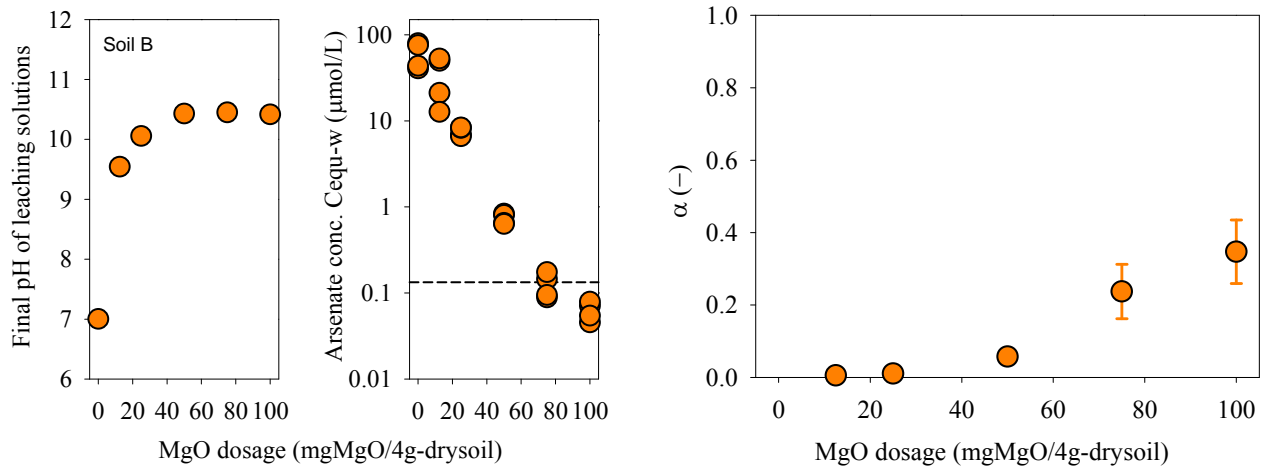


Fig.2 (left) Experimental results of leaching tests for Soil B. The dashed line represents the environmental water quality standard for a leaching test in Japan (0.01 mg/L or 0.13 $\mu\text{mol/L}$). (right) The fraction of the MgO involved into As(V) sorption (α) as a function of dosage for Soil B.

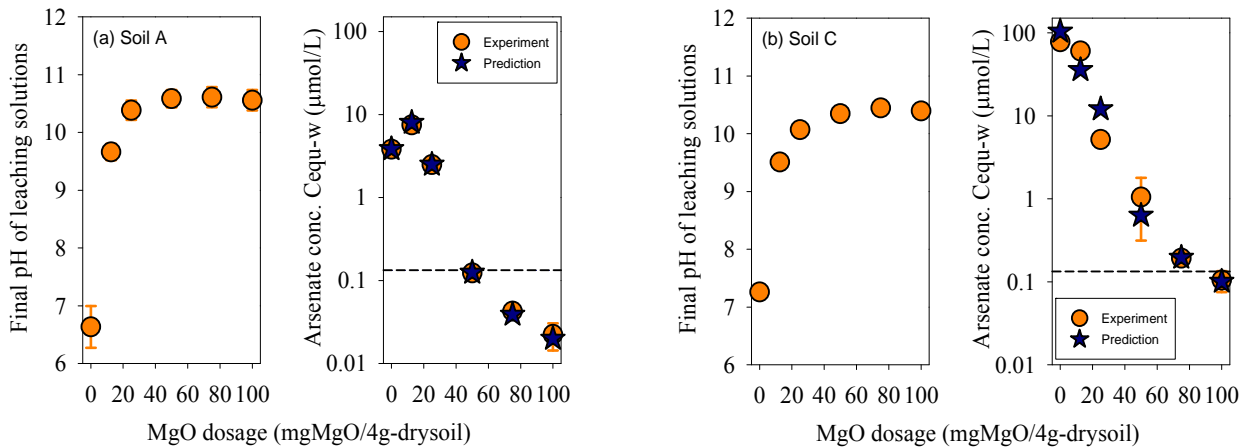


Fig.3 Experimental and predicted results of leaching tests for Soils A and C. (left) experimentally measured final pH of the leaching solutions and (right) comparison of leached As(V) concentration between experimental results and prediction. The dashed line in the right figure represents the environmental water quality standard for a leaching test in Japan (0.01 mg/L or 0.13 $\mu\text{mol/L}$).

に影響を与えず、 $C_{\text{equ-MgO}} = 0.164 C_{\text{equ-w}}$ の直線関係が得られた。

土壤Bの溶出量データを用いた α の算出

土壤Bに対して溶出試験を行った際の結果をFig.2(left)に示す。より多くのMgOを添加するにつれてヒ素(V)の溶出量は減少し、75mgMgO/dg-drysoil以上の添加量では溶出基準である0.01 mg/Lを下回ることが分かる。次に、Fig.2(left)に示したデータおよび上述のバッチ実験の解析結果を用いて、Equ.1から α を算出した結果をFig.2(right)に示す。MgOの添加量が少ない時には α は0.01以下であるが、添加量が増加するにつれて α も徐々に増加し、100mgMgO/dg-drysoilの添加量では約35%のMgOがヒ素(V)の収着に関与していることが分かる。

土壤Aおよび土壤Cのヒ素(V)溶出量の予測および実測値との比較

土壤Bの溶出量データから算出した α (Fig.2(right))を用いて土壤Aおよび土壤Cのヒ素(V)溶出量を予測した結果をFig.3に示す。針鉄鉱が含まれている土壤Cは土壤Bよりヒ素(V)含有量が高いにも関わらず、ヒ素(V)溶出量は同程度であることが分かる。これは、Table 2に示した結果からも分かるように、pHが10より高い領域ではカオリナイトはヒ素(V)をほぼ吸着しないのに対して針鉄

鉍はヒ素（V）吸着剤として機能するため、土壌CではMgOに加えて針鉄鉍もヒ素（V）の溶出量の低減に寄与していることが要因である。Fig.3から分かるように、予測値と実測値はよく一致している。この結果は、土壌Aおよび土壌Cの場合も土壌Bと同様に24時間の振とう時間で平衡に達していること、そしてヒ素（V）含有量や針鉄鉍の有無に関わらず土壌A-Cが同様の α を有するという本研究の仮定の妥当性を証明する結果である。

【不溶化効果の長期安定性について】

Mg²⁺およびOH⁻が全てMg(OH)₂から供給される（Mg²⁺/OH⁻=0.5）と仮定すると、その溶解度積pK_{so} = 10.7からpHは10.4になると計算される。実際、Fig.2およびFig.3に示したように、MgOを十分に添加した際には、土壌の種類によらずpHは10.4程度となっていることが分かる。つまり、溶出試験の際のpHが10.4付近にまで上昇していればMg²⁺/OH⁻=0.5が成立しており、言い換えるとMg(OH)₂が十分に残存していると考えることができる。このことを踏まえ、一般社団法人土壌環境センターが提案する長期安定化手法を用いて、MgOにより土壌を不溶化した際の酸性雨に対する長期安定化を評価した。その結果、75 mgMgO/dg-drysoil以上MgOを添加すれば、少なくとも200年はpH4.0の酸性雨に晒されてもMgOが十分に残存していることが示唆された。

（発表論文）

特に無し