

(S4-03) 不溶化剤による鉛・カドミウムの吸着及び脱着試験

○呉 懿奇¹・榊原 努¹・梅田 敦¹・清水 創²・加藤雅彦³¹(株)メイホーエンジニアリング・²岐阜大学(現 東海旅客鉄道株式会社)・³明治大学

1. はじめに

土壌汚染対策法(2003年施行、2010年改正)では、人体に摂取されることで健康被害をもたらす恐れのある物質を特定有害物質と定め、その土壌溶出量および含有量基準が設けられている。特定有害物質は揮発性有機塩素化合物類(VOC類)、重金属類、農薬等の3種が定められている。2015年の報告¹⁾によると、これらの基準超過件数はVOC類44件、重金属類393件、農薬類0件、複合汚染43件と報告され(図-1)、特に重金属による基準超過例が極めて多く、早急な対策が求められている。

重金属類汚染土壌からの拡散防止技術の一つとして、化学的不溶化処理(以下、不溶化)が挙げられる。不溶化は汚染土壌に不溶化剤を添加、混合することで、土壌中の重金属類を難溶性の化学形態に変化させ、溶出量基準に適合させる原位置対策である。施工が容易であること、所定の場所に搬出する方法に比べ安価であること等から、面積が広く資産価値の低い土地においても適用可能と考えられる。しかし、不溶化は土壌の汚染強度による処理効果のばらつきや、酸性雨等による土壌化学条件変化に伴った長期安定性への懸念が残る。そこで、筆者らは昨年度、環境基準を超過するヒ素汚染土壌に対して不溶化処理の検討を行った。その結果、風乾重量比3%の不溶化剤添加により、溶出量を基準値以下まで低減させる効果を確認した²⁾。本報ではヒ素と性質が異なり、重金属類の中で最も汚染事例が多い鉛(Pb)と、化学的性質が鉛に類似するカドミウム(Cd)を対象を移し、バッチ式の溶液吸着試験および脱着試験による検討を行った。異なる濃度の溶液中での鉛とカドミウムの吸着性とpH変化に起因した吸着後不溶化剤からの脱着性を調査し、溶出抑制効果および処理後の長期安定性について考察した。

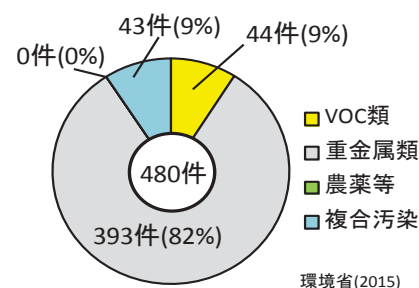


図-1 H25年度 特定有害物質別 基準超過件数

2. 試験方法

2.1 供試材料

供試 Pb 溶液は粉末試薬の塩化鉛(PbCl₂)を超純水に溶解させ、1000 mg-Pb/L となるよう調整したものを使用した。供試 Cd 溶液は 1000 mg-Cd/L 硝酸カドミウム標準溶液を使用した。不溶化剤は鉄系とカルシウム系を主成分とした懸濁状態のものを 50°Cで炉乾燥させ、固形分を乳鉢で 0.425 mm 以下に粉碎したものをを用いた(図-2)。以上の材料を用いて吸着試験および脱着試験を行った。

2.2 吸着試験

1000 mg/L の Pb、Cd 溶液を 250、150、50、25、10、1、0.1 mg/L となるように超純水で希釈し、塩酸または水酸化ナトリウムにより pH6 に調整した。固液比 1:400 となるように不溶化剤 0.1 g と各濃度の吸着溶液 40 mL を 50 mL 容コニカルチューブに加え、室温で 24 時間振とうした。振とう後、チューブを遠心分離し(5000 rpm、5 分)、上澄みを 0.45 μm メンブレンフィルターにてろ過し、ろ液の pH をマルチ水質計(MM-60R、DKK-TOA Co.)で、Pb、Cd 濃度を ICP-AES (ULTIMA2、HORIBA)により測定した。試験前後の溶液中 Pb、Cd 濃度の差分から、不溶化剤による吸着量と吸着率を算出した。



図-2 鉄系不溶化剤(固形)

Adsorption and desorption tests of lead and cadmium by immobilizing agent

Wu yiqi¹, Tsutomu Sakakibara¹, Atsushi Umeda¹, Soh Shimizu², Masahiko Katoh³¹(MEIHO ENGINEERING Inc. , ²Gifu University(currently Central Japan Railway Company), ³Meiji University)

連絡先: 〒500-8326 岐阜県岐阜市吹上町 6-21 (株)メイホーエンジニアリング

TEL 058-253-8811 FAX 058-253-8812 E-mail t_sakakibara@meihoeng.co.jp

2.3 脱着試験

2.3.1 吸着態の作製

1000 mg/L の Pb、Cd 溶液を超純水で 250 mg/L に希釈し、塩酸または水酸化ナトリウムにより pH6 に調整した。不溶化剤 1 g と各溶液 100 mL を 250 mL 容 PP 製容器に加え(固液比 1:100)、室温で 24 時間振とうした。振とう後、容器の内容物を 50 mL 容コニカルチューブに移し、遠心分離(5000 rpm、5 分)およびろ過を行った。その後、ろ液の pH をマルチ水質計で、Pb、Cd 濃度を ICP-AES にて測定し、試験前後の差分から不溶化剤による Pb、Cd 吸着量と吸着率を算出した。コニカルチューブ内に残った残渣は凍結乾燥した後、乳鉢で 0.425 mm 以下に粉碎し、Pb、Cd 吸着態とした。

2.3.2 試験手順

超純水に塩酸および水酸化ナトリウムを添加し pH4、6、8、10、12 に調整した水溶液と Pb、Cd 吸着態を固液比 1:400 となるように 50 mL 容コニカルチューブに加え、振とうを開始した。振とうによって pH が不安定となるため、開始後数時間おきに pH を測定し、変化が生じた場合は所定の pH(4、6、8、10、12)に調整した。24 時間後、遠心分離(5000 rpm、5 分)およびろ過を行い、ろ液の pH をマルチ水質計で、液中の Pb、Cd 濃度を ICP-AES によりそれぞれ測定した。吸着態の Pb、Cd 吸着量と脱着試験後溶液の Pb、Cd 濃度から、各 pH 条件における脱着量と脱着率を算出した。

3. 結果と考察

3.1 吸着試験

表-1 に供試吸着溶液の初期 Pb、Cd 濃度を示した。吸着溶液の初期濃度は 0.1、1 mg/L の低濃度域を除き、設定濃度とほぼ同等であった。

吸着試験による Pb、Cd の吸着量を図-3、図-4 にそれぞれ示した。Pb 溶液平衡濃度 0.2 mg/L から 8.6 mg/L、Cd 溶液平衡濃度 0.3 mg/L から 9.9 mg/L までは、平衡濃度上昇に伴い吸着量が増加し(8.6 mg/L 時 Pb:103.7 mg/g、9.9 mg/L 時 Cd : 55.5 mg/g)、両金属とも同様の吸着挙動を示した。また、不溶化剤の添加量に対する吸着量の割合である吸着率も初期溶液濃度 10~150 mg/L において 93.4~99.8%であったことから(データ省略)、本不溶化剤が Pb と Cd に対して極めて高い吸着効果を発揮することが確認された。しかし、平衡濃度が高くなると、Pb と Cd で吸着挙動が変化した。Pb は平衡濃度が上昇するに伴って、吸着量が増加している。一方、Cd は平衡濃度 9.9 mg/L と平衡濃度 96.5 mg/L 時の吸着量が 55.5 mg/g と 57.9 mg/g になり、漸近している傾向があった。したがって、Cd の最大吸着量は 58 mg/g 付近と推測された。

吸着試験後の pH は Pb、Cd ともに平衡濃度 1 mg/L までは 11 付近で維持されたが、その以降は急激に下降した(図-5、図-6)。特に Cd は平衡濃度 9.9 mg/L で pH8、平衡濃度 96.5 mg/L では pH7 まで急落していた。

Pb 溶液平衡濃度 0.2 mg/L から 8.6 mg/L、Cd 溶液平衡濃度 0.3 mg/L から 9.9 mg/L において pH はアルカリ領域であったことから、本不溶化剤による Pb、Cd の主な不溶化機構としては、炭酸塩や水酸化物の形成によることが考えられた。しかしながら、平衡溶液濃度が高まることで、pH が中性領域に近づいても、Cd 吸着量は減少せず、Pb 吸着量は増加したことから、炭酸塩等の形成以外のメカニズムによっても Pb、Cd が吸着されたと推察された。本試験の不溶化剤は鉄系を中心とした成分構成であり、重金属類に対する不溶化機構として不溶化剤の表面官能基による表面錯体形成に起因した吸着も考えられた³⁾。

表-1 供試吸着溶液の Pb/Cd 濃度

設定溶液濃度 (mg/L)	測定溶液濃度(mg/L)	
	Pb	Cd
0.1	0.06	0.01
1	0.35	0.77
10	10.0	8.7
25	23.2	23.5
50	51.4	49.7
150	162.8	148.6
250	267.8	241.4

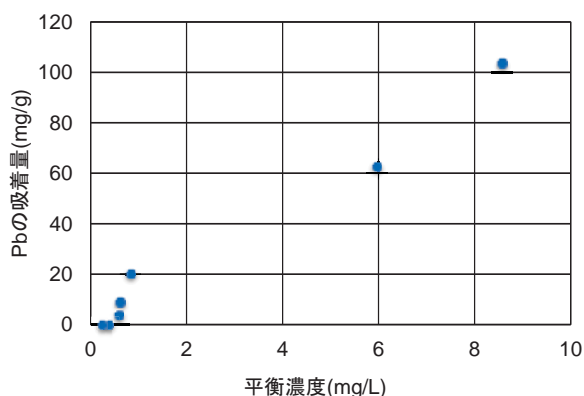


図-3 平衡濃度におけるPbの吸着量

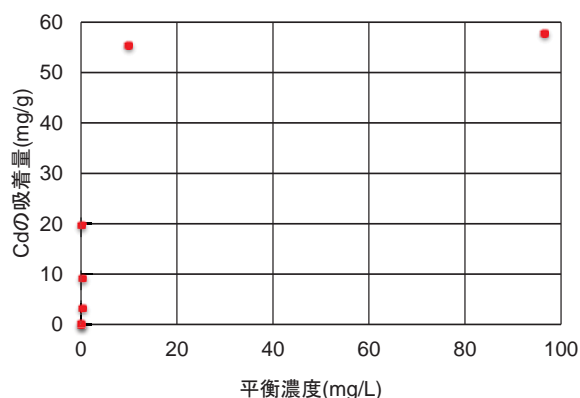


図-4 平衡濃度におけるCdの吸着量

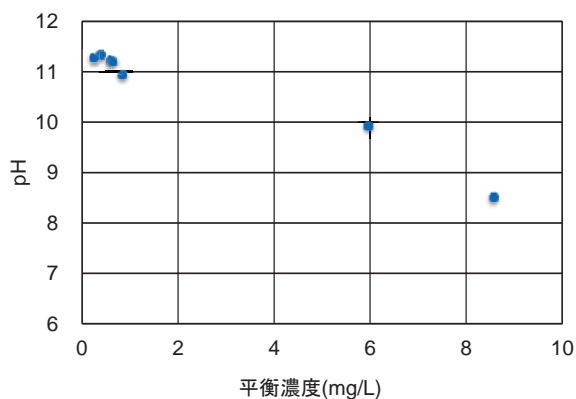


図-5 平衡濃度におけるpH変化(Pb)

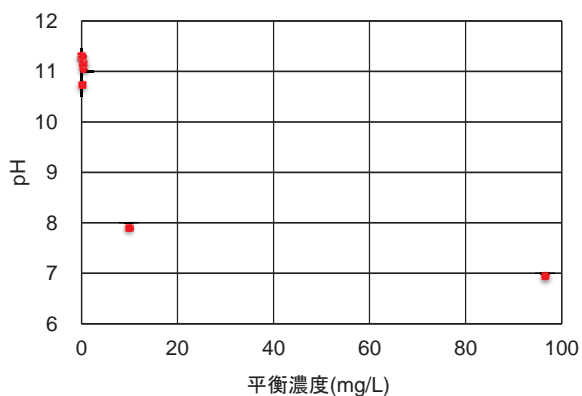


図-6 平衡濃度におけるpH変化(Cd)

3.2 脱着試験

脱着試験供試用のPb、Cd吸着態の吸着量と吸着率を表-2に示した。脱着試験用の吸着態はPb、Cdともに吸着率95%以上で、脱着挙動の考察に十分な量のPb、Cdを吸着していることが確認された。

脱着試験による各pH条件でのPb、Cd脱着率を図-7に示した。脱着率は、Pb、Cdともに全てのpHで1%以下に抑えられた。特にPbは安定性が高く、pH4~10の領域では検出されず、検出のあったpH12でも脱着率0.06%であった。CdはpH4では0.65%の脱着率であったが、pHの上昇に伴い脱着率は低下し、pH12では検出下限以下となった。したがって、一度不溶化剤によって吸着されたPb、Cdは、pH変化による影響をほとんど受けず、極めて安定な形態として存在すると考えられた。

不溶化後の長期安定性に関して、処理土壌がpH4の酸性雨にさらされる条件を想定し検討した²⁾。図-8に示すようにpH4の酸性雨が1m³の土壌に対し1年間降り注いだ際の浸透水素イオン量は0.172 mol/m³と計算される。固形の不溶化剤は懸濁液状態の1/7の量であるため、不溶化剤添加率を3%とすると、土壌1m³当たりの不溶化剤添加量は5.57 kgとなる。降り注いだ雨が均等に土壌内に浸透したとすると、水素イオンの不溶化剤(固形)への作用量は7.36×10⁻⁴ molとなり、不溶化剤(固形)1 kgあたりでは1.32×10⁻⁴ mol/kgと計算される。pH4での脱着試験では、溶液が0.04 Lなので、水素イオン量は4.0×10⁻⁶ molとなり、供試した不溶化剤(固形)の重量0.1 gから、不溶化剤(固形)1 kgあたり得水素イオン作用量は0.04 mol/kgと計算される。以上の計算より、脱着試験で不溶化剤(固形)にさらされた水素イオン量は、酸性雨に303年間さらされた場合の水素イオン量に相当すると試算された。pH4におけるCd脱着率は0.65%、Pbは未検出であったため、不溶化処理された土壌は、長期にわたってpH4の酸性雨にさらされても、再溶出の可能性は極めて低いと推察される。昨年度のヒ素脱着試験では、pH4での脱着率が3%であったことから、PbやCdはヒ素よりも安定的に保持されると考えられた。

表-2 脱着試験用吸着態のPb/Cd吸着量および吸着率

元素	吸着量 (mg/g)	吸着率 (%)
Pb	25.8	96.4
Cd	23.1	95.8

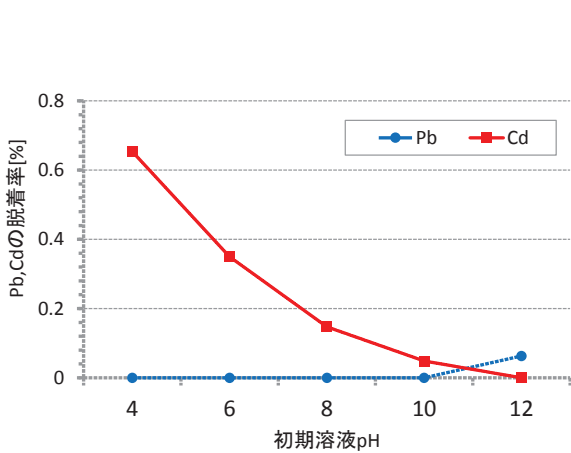


図-7 pH変化に伴う不溶化後のPb/Cdの脱着率

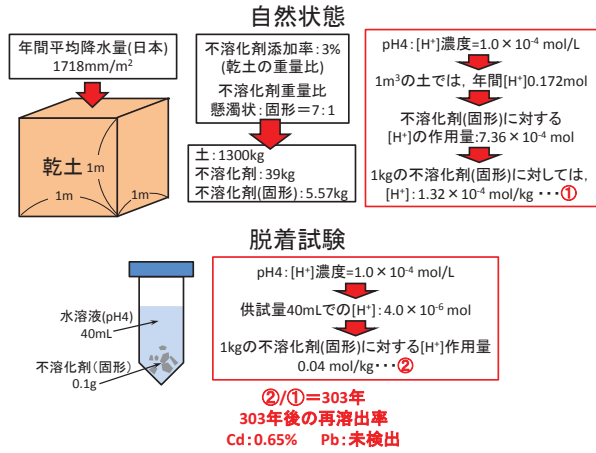


図-8 不溶化処理後の長期安定性の検討

4. まとめ

本報で得られた結果を以下にまとめる。

- ① 吸着試験では、10～150 mg/Lの高濃度Pb、Cd溶液に対し不溶化剤を0.25%(固液比1:400)添加することで、93%以上が吸着された。
- ② 吸着試験では、PbとCd溶液平衡濃度の上昇に伴って、吸着量は増加した。pHが中性領域になっても吸着量は減少しないことから、炭酸塩等の形成以外のメカニズムによってもPb、Cdが吸着されたと推察された。
- ③ 脱着試験により、pH4～12の範囲では、不溶化剤に吸着されたPb、Cdの再溶出率は1%以下であることが明らかとなった。

5. 今後の課題

本報では、溶液中でのPb、Cdの吸脱着挙動について考察した。次回は土壌を使用した不溶化試験を行い、土壌成分の影響や現場適用性についてさらに検討を行いたい。また、鉄系不溶化剤を使用した不溶化処理でのpHの重要性が再確認された。pH条件によって適する重金属種が異なるため、その性質に合わせた不溶化剤の配合を検討していきたい。

参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局 土壤環境課(2015) 平成25年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果
- 2) 呉懿奇, 榊原努, 梅田敦, 加藤雅彦(2015) 不溶化剤のヒ素吸着及び脱着試験, 第21回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp221-223
- 3) 平館俊太郎, 足立泰久, ルーク・コパル(2000) 土のコロイド現象の基礎と応用 - 土壤のイオン吸着反応 -, 農業土木学会誌, Vol.68, No.6, pp.597-603