

数種類の土壌サンプルに鉛、カドミウムを添加して擬似的に汚染した土壌を調製し、廃石膏から合成した水酸アパタイト粉末を添加することによる重金属の固定化試験を行った。pH3.50～7.30の溶出試験液を用いて調べた結果、水酸アパタイトの添加により擬似汚染土からの重金属イオンの溶出量が抑えられることが確認された。化学量論組成の市販水酸アパタイトと比較すると、廃石膏から合成した非化学量論組成の水酸アパタイトの方が高い効果を示し、重金属イオンの溶出量は溶出試験液のpHと水酸アパタイトのCa/P比に依存した。また、50ppbの鉛イオンを含む水溶液を用いて水酸アパタイトによる鉛イオンの除去試験を行ったところ、粉末状水酸アパタイトの場合、鉛イオン濃度を1ppb以下まで低下させることができた。

1. はじめに

県内の陶磁器産業で問題となっている廃棄物のうち、陶磁器の成形に用いられる石膏型の使用済み廃材について、平成11年度から再資源化を試み、機能性材料のひとつである水酸アパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ への転化と応用を検討している。水酸アパタイトは、医療用の材料として利用が進んでいるほか、重金属イオンに対するイオン交換能¹⁻³⁾や蛋白質の吸着作用^{4,5)}など様々な特性を持っていることが知られており、広い分野における活用が期待されている。廃石膏から合成した水酸アパタイトの場合、有害重金属の除去や農業用資材のような環境保全分野への利用が期待される。

昨年度は主に水溶液中の鉛イオン、カドミウムイオンの除去特性を調べ、アパタイトのCa/P比や溶液のpHが、重金属除去性能に及ぼす影響について検討を行った。

重金属イオンの捕集特性を生かした水酸アパタイトの実際の利用法としては、汚染土壌中の有害重金属イオンの固定化や、鉛製の水道管から溶出する可能性のある低濃度鉛イオンの除去などが考えられる。

汚染土壌とは、化学工場の跡地などで有害な有機化合物や重金属などを含有している土壌である。平成15年1月から、有害物を含有する恐れのある土地を売買する際に土壌の分析と浄化を義務付けた「土壌汚染対策法」が施工されており、大手ゼネコン各社が土地浄化のビジネスに取り組んでいる。

また、国内では鉛製水道管からの鉛の溶出問題が指

摘されている。(財)水道技術研究センターの1999年の調査では全国の約850万世帯で鉛製水道管が残っているとされており、その後の統計資料はないものの、取替え作業はあまり進んでいないと言われている。その一方で、平成15年4月から水道水中の鉛イオンの基準値が50ppbから10ppbに引き下げられるなど、規制強化の動きもある。

本年度は、汚染土壌中の重金属イオンの固定化材としての水酸アパタイトの有用性を評価するとともに、水道水基準値付近の低濃度の鉛イオンに対する除去特性について試験を行った。

2. 実験方法

2.1 擬似汚染土中の重金属イオンの固定化

2.1.1 擬似汚染土の調製

擬似汚染土の材料には、佐賀県内で採取した真砂土、畑土、水田土の3種類の土壌を用いた。各土壌の鉱物組成をX線回折で調べたところ、いずれのサンプルも石英を主成分とし、各種長石系の鉱物を含んでいた。また、真砂土にはハロイサイト及びマシコバイト、水田土にはカオリナイト及びノントロナイト(スメクタイト属の粘土鉱物)など粘土成分を含有していることがわかった。畑土には粘土成分は認められなかったが、強熱減量が22.30%と大きく、有機成分を多く含有していると考えられる。

これら3種類の土壌各1kgに水道水1dm³を加え、1000ppmの鉛標準液100cm³及びカドミウム標準液50

cm³を添加して十分に攪拌し、乾燥機上で自然乾燥させることにより、土壌 1kg あたり鉛 100mg、カドミウム 50mg を含有している擬似汚染土を調製した。以降、真砂土、畑土、水田土から調製した擬似汚染土を、それぞれ M-Soil、F-Soil、RF-Soil と表記する。

2.1.2 水酸アパタイト粉末の合成

既報⁶⁾で報告した方法により、廃石膏粉末を原料として Ca/P 比が 1.49、1.56 及び 1.63 の水酸アパタイト粉末を合成した。併せて Ca/P 比が 1.67 の市販水酸アパタイト粉末も溶出試験に用いた。

2.1.3 溶出試験液の調製

汚染土壌が酸性雨に晒される可能性を想定し、pH の異なる 5 種類の溶出試験液を調製した。まず 5wt% の塩化ナトリウム水溶液 10dm³ に、硝酸 12cm³ と希硫酸 17.3cm³ を加え、水酸化ナトリウムと塩酸で pH を調整して pH3.50 の酸性雨試験液を得た。この試験液と水道水を混合することで、表 1 に示す 5 種類の溶出試験液を作成した。

表 1 溶出試験液の調製

| 水道水と酸性雨 試験液の混合比 | pH |
|--------------------|------|
| 10 : 0 | 7.30 |
| 9 : 1 | 6.12 |
| 7 : 3 | 5.03 |
| 5 : 5 | 4.05 |
| 0 : 10 | 3.50 |

2.1.4 溶出試験方法

3 種類の擬似汚染土 10g をポリビーカーに入れ、Ca/P 比が 1.63 の水酸アパタイト粉末を 0.1g、0.5g、1.0g の各量添加し、ガラス棒で軽く混合した後に土壌上面をならした。これに 7cm³ の水道水を土壌全面に行き渡るように降り掛けて加え、一昼夜馴染ませてから室温で

乾燥し、アパタイト処理土とした。次に 5C のろ紙をセットしたロートに未処理の擬似汚染土およびアパタイト処理した擬似汚染土をそれぞれ入れ、上から各溶出試験液 100cm³ を注いだ。ろ液中の鉛イオン及びカドミウムイオン濃度をフレイム原子吸光分析で測定し、水酸アパタイト処理によって擬似汚染土からの重金属イオンの溶出がどの程度抑制されるかを評価した。M-Soil については、Ca/P 比が 1.49、1.56 の合成水酸アパタイト及び Ca/P 比が 1.67 の市販水酸アパタイトを用いた同様の溶出試験を行い、重金属イオンの溶出抑制効果を比較した。

2.2 低濃度鉛イオン除去試験

2.2.1 鉛イオン水溶液の調製

1000ppm の鉛標準液を希釈し、50ppb の鉛イオン水溶液を調製した。

2.2.2 水酸アパタイトの調製

低濃度鉛イオンの除去試験には、粉末状およびブロック状の水酸アパタイトを用いた。まず既報⁶⁾にしたがい、Ca/P 比が 1.56 及び 1.63 の水酸アパタイト粉末を合成した。また Ca/P 比が 1.67 の市販水酸アパタイト粉末も併せて使用した。さらに、既報⁶⁾に示した方法で、廃石膏ブロックから直径約 3~4mm、5~8mm の水酸アパタイトブロックを合成した。水酸アパタイトブロックの気孔率は 77.21% で、図 1 に示すように、0.01~1 μm の間に幅広い気孔分布をもつ多孔体であった。

2.2.3 鉛イオン除去試験方法

5C のろ紙をロートにセットし、Ca/P 比が 1.56、1.63、1.67 の粉末状水酸アパタイト及び直径 5~8mm のブロック状水酸アパタイト 3.0g をそれぞれ入れ、50ppb の鉛イオン水溶液 100cm³ を上から注いでろ過し、ろ液中の鉛イオン濃度をフレイムレス原子吸光分析で調べた。

また、各サイズのブロック状水酸アパタイト 10g を 5C または 5B のろ紙に入れてロートにセットし、同様に 50ppb の鉛イオン除去試験を行った。このとき、ろ紙の底に針で穴をあけることで流速を変化させ、流速

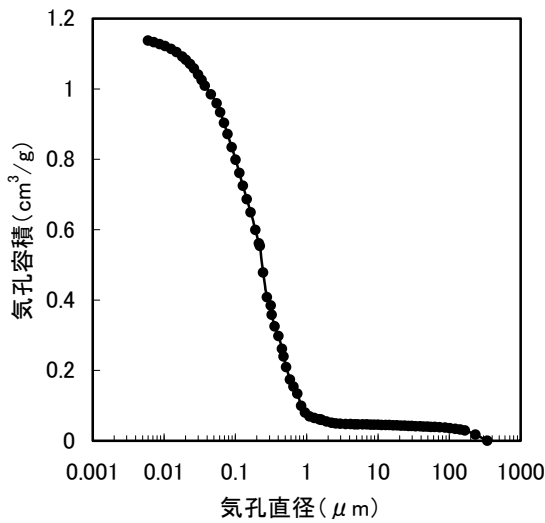


図 1 鉛イオン除去試験に用いたブロック状水酸アパタイトの気孔分布

と除去率の関係について調べた。流速は、ろ過が終了した時点でろ液の量を、ろ過に要した時間で除して求めた。

3. 結果と考察

3.1 擬似汚染土中の重金属イオンの固定化試験

3.1.1 アパタイト未処理の擬似汚染土からの重金属イオンの溶出挙動

1回の溶出試験に用いた擬似汚染土 10g 中の鉛イオン、カドミウムイオンの量は、2.1.1 で述べた配合量からそれぞれ 1mg、0.5mg と計算できる。したがって、擬似汚染土中の重金属イオンが 100%溶出した場合、ろ過後の溶出液中の鉛イオン、カドミウムイオンの濃度はそれぞれ 10ppm、5ppm となる。

各溶出試験液に対するアパタイト未処理擬似汚染土からの鉛イオン、カドミウムイオンの溶出量を図 2、図 3 に示す。鉛イオンの場合、未処理の擬似汚染土においても溶出量が非常に少なく、M-Soil の系で pH3.50 の溶出試験液に対しても 0.26ppm という結果となった。これは擬似汚染土中に存在する鉛イオンがすべて溶出した場合のわずか 2.6% である。F-Soil、RF-Soil の系では溶出量がさらに抑えられ、フレイム原子吸光分析での検出限界以下となった。この理由としては、アパタイ

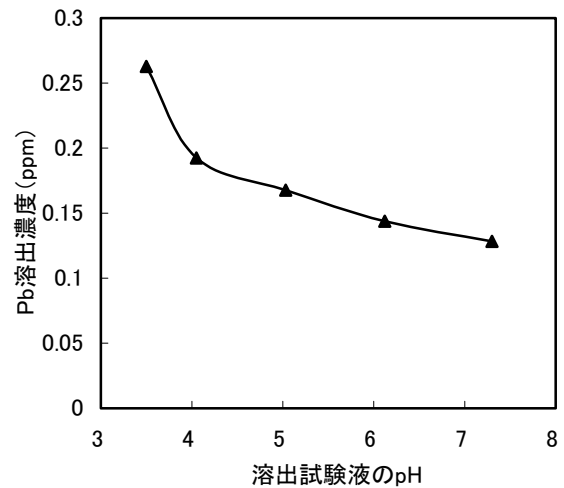


図 2 溶出試験液の pH を変化させたときの M-Soil からの鉛イオンの溶出量変化

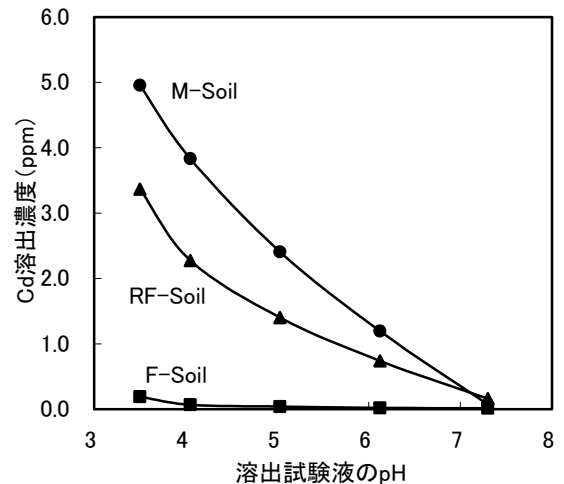


図 3 溶出試験液の pH を変化させたときの各種擬似汚染土からのカドミウムイオンの溶出量変化

ト未処理の土壌においても、土壌に含まれる粘土成分によって鉛イオンが固定化されている可能性が示唆される。F-Soil に関しては粘土成分をほとんど含んでいないが、土壌中に有機物の含有量が多いことから、何らかの有機成分によって鉛イオンが捕捉されているのではないかと推測される。一方、カドミウムイオンの場合、RF-Soil の系で pH が 3.50 の溶出試験液に対して約 5ppm の溶出量となり、土壌中のカドミウムイオンがほとんど溶出してしまったとみなすことができる。M-Soil、F-Soil ではカドミウムイオンの溶出量はこれより少なく、特に F-Soil の系では 0.2ppm 以下と極めて小

さな値となった。この理由としては土壌に含まれる有機成分にカドミウムイオンが取り込まれやすい可能性が考えられるが、詳細は明らかでない。またいずれの擬似汚染土の系でも、溶出試験液の pH が中性に近づくほどカドミウムイオンの溶出量は少なくなり、pH7.30 の溶出試験液に対しては0.2ppm 以下であった。

以上のように、重金属の種類、土壌の種類によって溶出挙動が異なり、鉛イオンはカドミウムイオンと比較して、土壌そのものに捕捉されやすいものと推察される。

3.1.2 アパタイト処理した擬似汚染土からの重金属イオンの溶出挙動

M-Soil を Ca/P 比1.63 の水酸アパタイトで処理した系における異なる pH の溶出試験液に対する鉛イオンの溶出量を図 4 に示す。アパタイト未処理の場合でも鉛イオンの溶出量は少ないが、水酸アパタイトの添加によりさらに溶出量は抑えられ、1.0g 添加では pH3.50 の溶出試験液に対しても約 0.05ppm の溶出しか認められなかった。

次に、各擬似汚染土を Ca/P 比 1.63 の水酸アパタイトで処理した系において、溶出試験液の pH を変化させたときのカドミウムイオンの溶出量の変化を図 5~7 に示す。いずれの場合も、溶出試験液の pH が酸性側にな

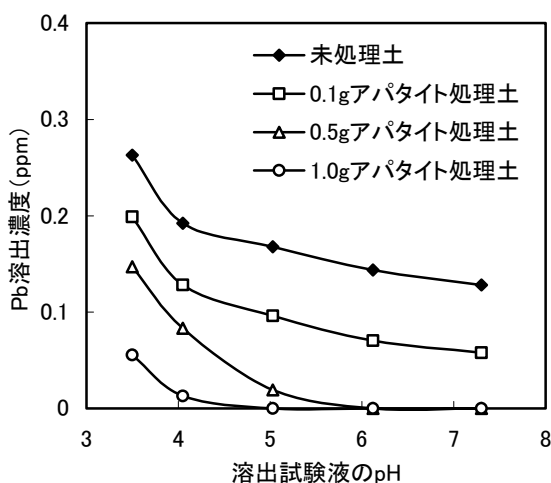


図 4 Ca/P 比=1.63 の水酸アパタイトを添加したときの M-Soil からの鉛イオンの溶出量の変化

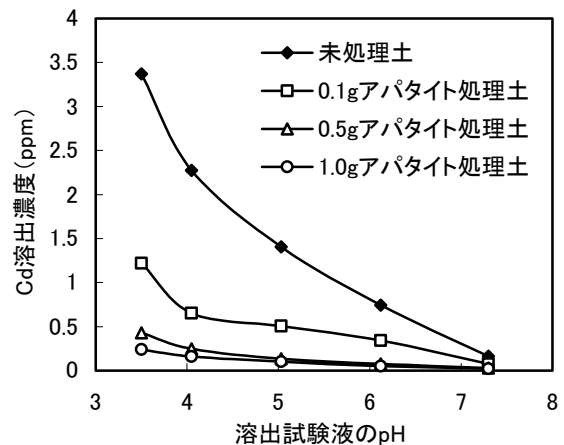


図 5 Ca/P 比=1.63 の水酸アパタイトを添加したときの M-Soil からのカドミウムイオンの溶出量の変化

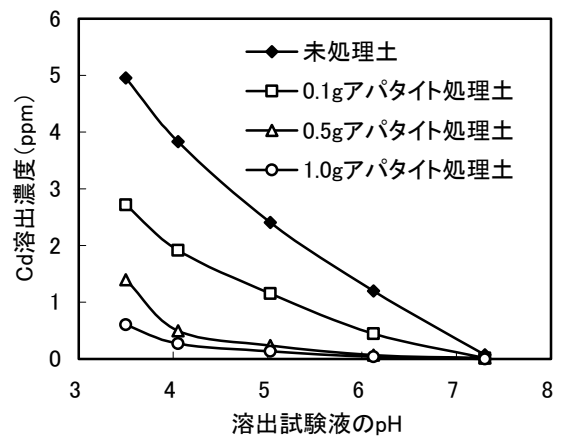


図 6 Ca/P 比=1.63 の水酸アパタイトを添加したときの RF-Soil からのカドミウムイオンの溶出量の変化

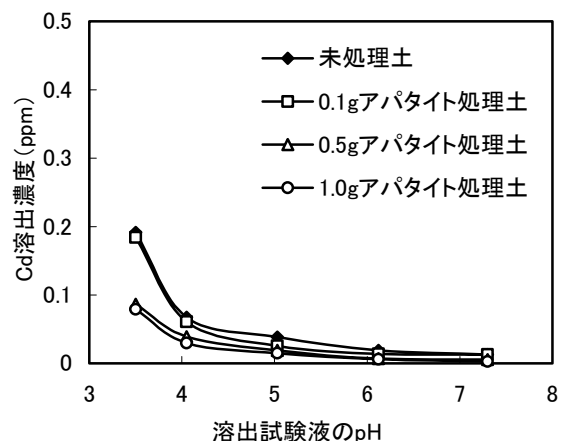


図 7 Ca/P 比=1.63 の水酸アパタイトを添加したときの F-Soil からのカドミウムイオンの溶出量の変化

るほど重金属イオンの溶出量が多いが、水酸アパタイト処理することで溶出量は抑制された。擬似汚染土の種類によって未処理土からのカドミウムイオンの溶出量に違いはあるものの、添加した水酸アパタイトの量が多いほど溶出量が抑えられるという傾向は同じであった。未処理土からのカドミウムイオンの溶出量が最も多かった M-Soil の系においても、水酸アパタイトを 1.0g 添加することによって、pH3.50 の試験液に対するカドミウムイオンの溶出濃度は 0.3ppm 以下にとどまった。このように擬似汚染土に水酸アパタイトを添加することにより、重金属イオンが水酸アパタイトに固定化され、酸性の試験液に対しても溶出を抑制することがわかった。

M-Soil を Ca/P 比が 1.67 の市販水酸アパタイトで処理した系におけるカドミウムイオンの溶出量の変化を図 8 に示す。水酸アパタイトの添加処理によってカドミウムイオンの溶出量は少なくなっているが、Ca/P 比 1.63 の合成水酸アパタイトを用いた図 5 の結果と比較すると水酸アパタイトの添加効果が小さいことがわかる。この理由としては、理論組成よりカルシウム不足である Ca/P 比 1.63 の水酸アパタイトの方が、擬似汚染土に混合したときに結晶構造が緩みやすく、カルシウムイオンが容易に放出されてイオン交換しやすいので、より重金属イオンを固定化しやすかったのではないかと推察される。

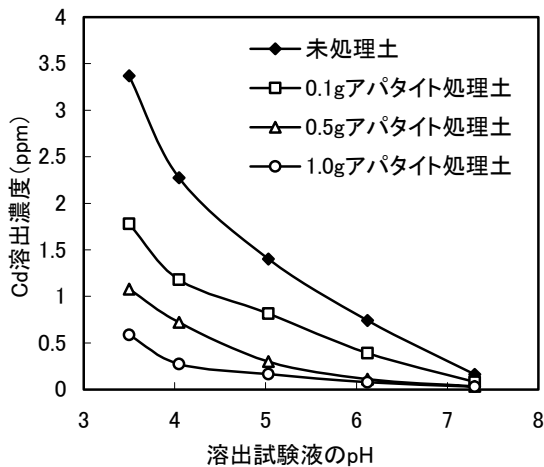


図 8 Ca/P 比=1.67 の水酸アパタイトを添加したときの M-Soil からのカドミウムイオンの溶出量の変化

図 9、10 に、M-Soil の系において異なる Ca/P 比の水酸アパタイトで処理したときの、各溶出試験液に対するカドミウムイオン溶出量の変化を示す。水酸アパタイトの添加量が 0.1g、1.0 g のいずれの場合においても、

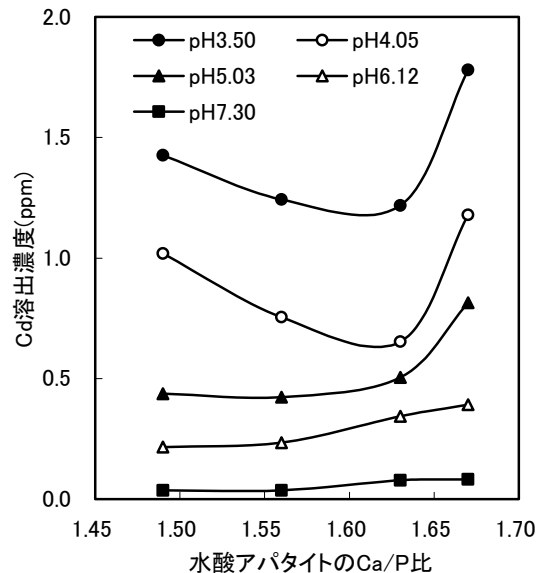


図 9 種々の Ca/P 比の水酸アパタイト 0.1g で処理した M-Soil からの、pH3.50~7.30 の溶出試験液に対するカドミウムイオン溶出量

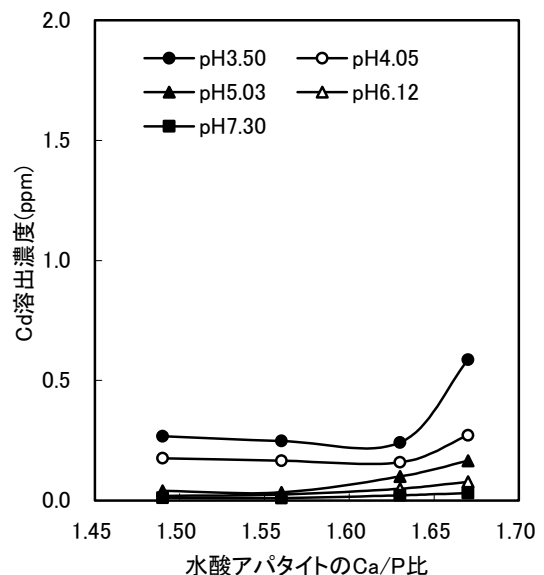


図 10 種々の Ca/P 比の水酸アパタイト 1.0g で処理した M-Soil からの、pH3.50~7.30 の溶出試験液に対するカドミウムイオン溶出量

溶出試験液の pH が 5.03~7.30 の領域では、水酸アパタイトの Ca/P 比が小さくなるほどカドミウムイオンの溶出量が少ない。ところが試験液の pH が 3.50~4.05 と酸性側に傾いてくると、Ca/P が 1.60~1.63 の付近でカドミウムイオンの溶出量は最小となり、これより Ca/P 比が小さくなると却って溶出量が増加する傾向が認められた。これは Ca/P 比の低下に伴って水酸アパタイトの溶解度が大きくなるため、水酸アパタイトが特に溶けやすい酸性領域においては、カドミウムイオンを固定化したアパタイトの結晶そのものが溶解しやすくなったためではないかと考えられる。

以上のように、水酸アパタイト処理した擬似汚染土からの重金属イオンの溶出挙動は、添加した水酸アパタイトの Ca/P 比と溶出試験液の pH に依存し、中性付近の試験液に対しては Ca/P 比が小さいほどカドミウムイオンの溶出が少なくなるが、低 pH 領域の試験液に対しては、Ca/P 比 1.60~1.63 付近の水酸アパタイトが最もカドミウムイオンの溶出抑制効果が高いことが明らかとなった。

3.2 低濃度領域での鉛イオン除去試験

Ca/P 比が 1.56、1.63、1.67 の粉末状水酸アパタイト及び直径 5~8mm のブロック状水酸アパタイト 3.0g をそれぞれ入れたろ紙の上から 50ppb の鉛イオン水溶液 100cm³ を注いでろ過したときの、ろ液中の鉛イオン濃度を図 11 に示す。ろ液の量とろ過に要した時間から算出した流速は、約 3cm³/min であった。粉末状水酸アパタイトを用いた場合、ろ液中の鉛イオン濃度は約 1ppb 以下となり、特に Ca/P 比が非化学量論組成のものについて高い除去性能を示した。

浄水システムとしての実用性を考えると、粉末状ではなくブロック状での使用が現実的であると考えられるが、ブロック状水酸アパタイトの場合、粉末状アパタイトと比較すると、溶液中で鉛イオンと接触する表面積が小さくなる分、鉛イオンの除去率は小さく、この実験条件では約 12ppb までの除去にとどまった。

次に異なる粒径のブロック状水酸アパタイト 10g を用い、ろ過流速を変化させたときの 50ppb の鉛イオン

の除去率の変化を図 12 に示す。いずれの粒径のアパタイトを用いたときも、流速が大きくなるにしたがって鉛イオンの除去率は低くなったが、5~8mm 粒では約

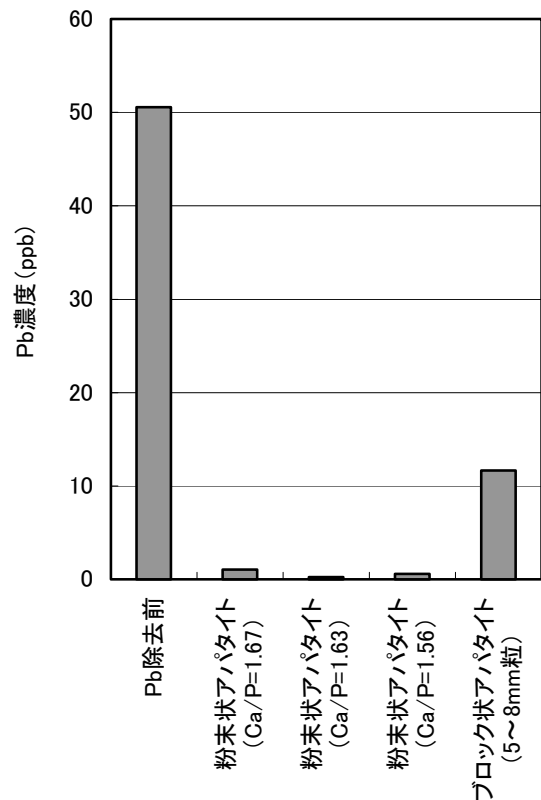


図 11 50ppb の鉛イオン水溶液 100cm³を、粉末及びブロック状水酸アパタイト各 3g に 3cm³/min で通過させたときの鉛イオン濃度の変化

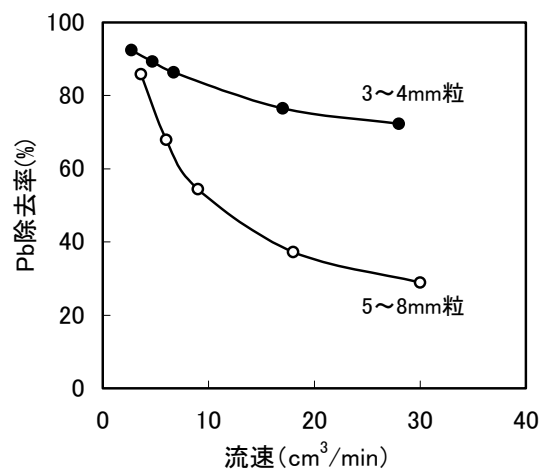


図 12 ブロック状水酸アパタイトの粒径とろ過流速を変化させたときの、50ppb の鉛イオンの除去率の変化

30cm³/min 時に 25%程度まで除去率が低下しているのに対し、3~4mm 粒を用いたときは約 70%程度の除去率を保っている。図 12 のグラフから、流速が約 12cm³/min 程度までは、約 80%の除去率を維持できるものと推定される。しかしながら、実生活中での水道水の使用条件では、これより遥かに流速が大きい場合がほとんどである。したがって水酸アパタイトを利用した鉛除去システムを考えた場合、水酸アパタイト基材に水を単純に通過させるだけではなく、一定時間滞留させて基材との接触時間を長くするなどの方式が現実的であると思われる。

4. まとめ

汚染土壌中の重金属イオンの固定化材としての水酸アパタイトの有用性を評価するとともに、水道水基準値付近の低濃度の鉛イオンに対する除去特性について試験を行った。

擬似汚染土を用いた重金属イオンの溶出試験では、水酸アパタイトの添加により擬似汚染土からの重金属イオンの溶出量が抑えられることが確認され、重金属イオンの溶出量は溶出試験液の pH と水酸アパタイトの Ca/P 比に依存することがわかった。

また 50ppb の鉛イオンを含む水溶液を用いて粉末状水酸アパタイトによる鉛イオンの除去試験を行ったところ、鉛イオン濃度を 1ppb 以下まで低下させることができた。ブロック状水酸アパタイトでは粉末状ほどの除去率は見られなかったが、粒径が小さいものほど高い除去率を維持することができた。

参考文献

- 1) T.Suzuki et al., Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 1059 (1981)
- 2) S.Suzuki et al., J. Am. Ceram. Soc., 76, 1638 (1993)
- 3) J.Reichert et al., J. Mater. Sci., 31, 1231 (1996)
- 4) T.Akazawa et al., J. Mater. Sci., 33, 1927 (1998)
- 5) E.C.Moreno et al., J. Colloid Interface Sci., 168, 173 (1994)
- 6) 古田祥知子, 平成11年度佐賀県窯業技術センター業

務報告書, 70 (2000)

- 7) 古田祥知子, 平成 14 年度佐賀県窯業技術センター業務報告書, 98 (2003)