



AichiSR

不溶化資材による有害元素の化学反応機構の解明

橋本洋平¹， 亀田健太郎¹， 平井恭正²， 宮原英隆²
東京農工大学¹， 石原産業株式会社²

1. 測定実施日

2016年12月15日 10時 – 18時30分 (2シフト) ， BL5S1
2016年12月16日 10時 – 18時30分 (2シフト) ， BL5S1

2. 概要

重金属類によって汚染された土壌の対策技術の一つに、不溶化による処理がある。本研究では、石原産業株式会社によって開発された重金属類の不溶化資材について、鉛およびヒ素との反応機構を XAFS 法によって明らかにすることを目的とした。鉛については初期濃度によって、FA 資材の反応機構が異なるが、ヒ素については濃度に依存しないことが XAFS 法で明らかにされた。

3. 背景と研究目的

汚染土壌の対策のほとんどは、掘削・除去によって処理場へ搬送される手法が採用されている。この方法は、莫大なコストがかかるうえに、汚染を別の場所へ移動して現場を除染することを目的としているため、根本的な対策となっていない。土壌汚染対策法によって推奨されている対策は、原則として「不溶化処理」のように、現場内において有害元素の溶解性を低下させることによって、リスクを低減することを目的とした措置である。不溶化処理には、重金属類を吸着・沈殿させる効果を有する資材を、土壌に添加して混合する工法が採用されている。この技術は掘削除去による方法と比較して、安価かつ迅速に実施可能であるにも関わらず、普及が進んでいない。その決定的な理由としては、不溶化処理後に土壌中の重金属類がどのような化学状態に転換されて不溶化するのかという反応機構が明らかにされていないためである。不溶化処理後の汚染土の重金属類の化学状態（酸化数・結合状態）を明らかにするためには、シンクロトロン光源の XAFS 分析が必要不可欠であり、これ以外の分析では解決できない。

本研究で対象とする重金属の不溶化による汚染対策は、資材を添加して重金

属類の溶解性を低下させて、汚染の拡散リスクを低減させるという技術である。現在普及している不溶化資材の性能は、重金属の最大吸着量や除去量などの量的（濃度）指標で一律に評価されており、資材に含まれる元素と重金属の反応や生成物の種類に着目した不溶化の機構についての検討がなされていない。不溶化処理では、重金属の存在量を減らすことを目的としていないため、不溶化の前後で土壤中の重金属類の化学状態を把握することが、この技術の評価するために必要不可欠といえる。XAFS 法による化学状態分析の知見を提供することが、不溶化対策の技術的な向上や信頼性を付与し、汚染対策技術としての普及につながる。

本研究では、すでに普及している重金属類の不溶化資材について、鉛およびヒ素との反応機構を XAFS 法によって明らかにすることを目的とした。

4. 実験内容

石原産業株式会社が開発した重金属不溶化資材（FA）を、水溶液中で鉛およびヒ素と反応させたあと、試料を回収・凍結乾燥後し、XAFS 分析に供試した。鉛またはヒ素を低濃度（5 mg L⁻¹）および高濃度（1200ppmPb, 43 ppmAs）含む溶液（pH6）に FA 資材を添加し、24 時間振とうした。振とう後、遠心分離によって上澄み液を取り除き、残渣をイオン交換水で 3 回洗浄した。残渣を真空乾燥してメノウ製のすり鉢で粉碎した。

元素の化学形態をビームライン BL5S1 にて X 線吸収微細構造分光（XAFS）法によって分析した。FA と反応後の鉛とヒ素の化学形態を判定するために、それぞれの標準物質についても同様に測定した。標準物質として測定したものは、酸化鉛、硫酸鉛、ヒ酸ナトリウムなど市販の化学物質の他、酸化物鉱物等に吸着した鉛やヒ素についても実験室で合成して測定した。測定は透過法（標準試料）と 19 素子検出器を用いた蛍光法（FA と反応した鉛とヒ素）を適用して実施した。

XAFS データの処理および解析には、Athena ソフトウェアを用いた。XAFS 分析によって得たスペクトルから鉛およびヒ素の化学形態を同定するにあたり、最小二乗法（Linear Combination Fitting, LCF）による解析を行った。

5. 結果および考察

Fig.1 に鉛およびヒ素と反応させた後の FA 資材の SEM-EDX 画像を示した。反応後の資材の粒子の形状は、低濃度と高濃度とで明らかな違いが見られ、高濃度で反応させた場合に、粒径が大きくなる傾向がみられた。EDX による表面の元素分布は、鉛・硫黄・鉄、およびヒ素・鉄・カルシウムが同じ位置に存在していたことが確認されたことから、鉛ならびにヒ素はこれらの元素と化合物あるいは吸着して存在していることが示唆された。

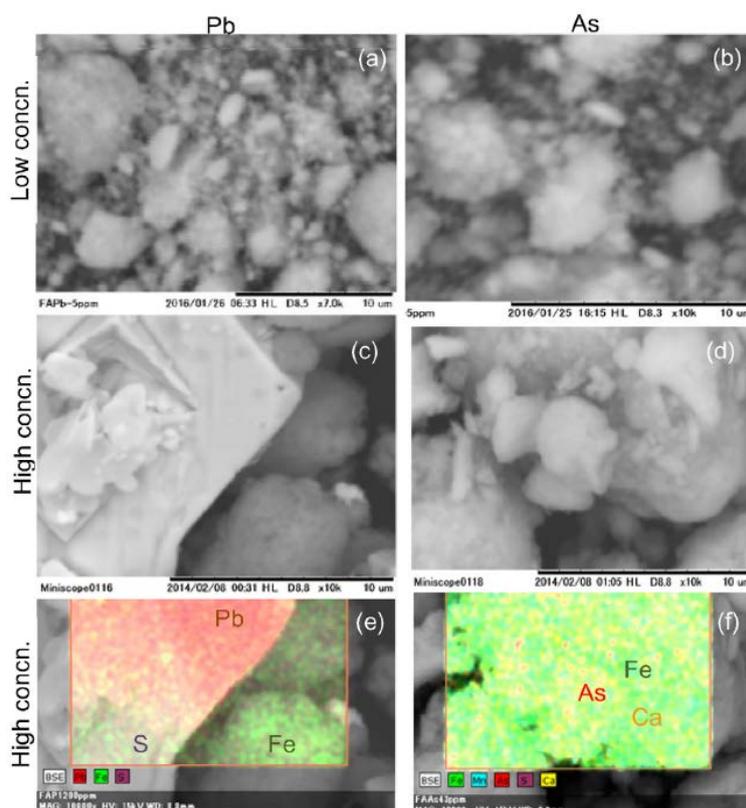


Fig.1 鉛およびヒ素と反応後の FA 資材の SEM-EDX 分析. 低濃度 (a,b), 高濃度 (c,d), 高濃度で反応した後の EDX

Fig.2 に鉛およびヒ素と反応させた FA 資材の XAFS スペクトルを示した。鉛の XAFS スペクトルは、低濃度と高濃度で反応させた場合に顕著に異なることから、これらの鉛の化学状態が異なることが示唆された。低濃度の場合には、標準試料として分析した鉛とフェリハイドライト表面錯体(Pb-HFO)の XAFS スペクトルと形状が似ていた。一方、高濃度の場合には、硫酸鉛の XAFS スペ

クトルと類似していた。これらの結果から、FA 資材による鉛の反応は、低濃度と高濃度で異なる機構が存在することが示された。

ヒ素については、濃度によって XAFS スペクトルの形状に顕著な変化は見られなかった。LCF の結果、FA 資材とヒ素は、その 60%以上がフェリハイドライトに吸着した形態で存在することが確認された[1]。

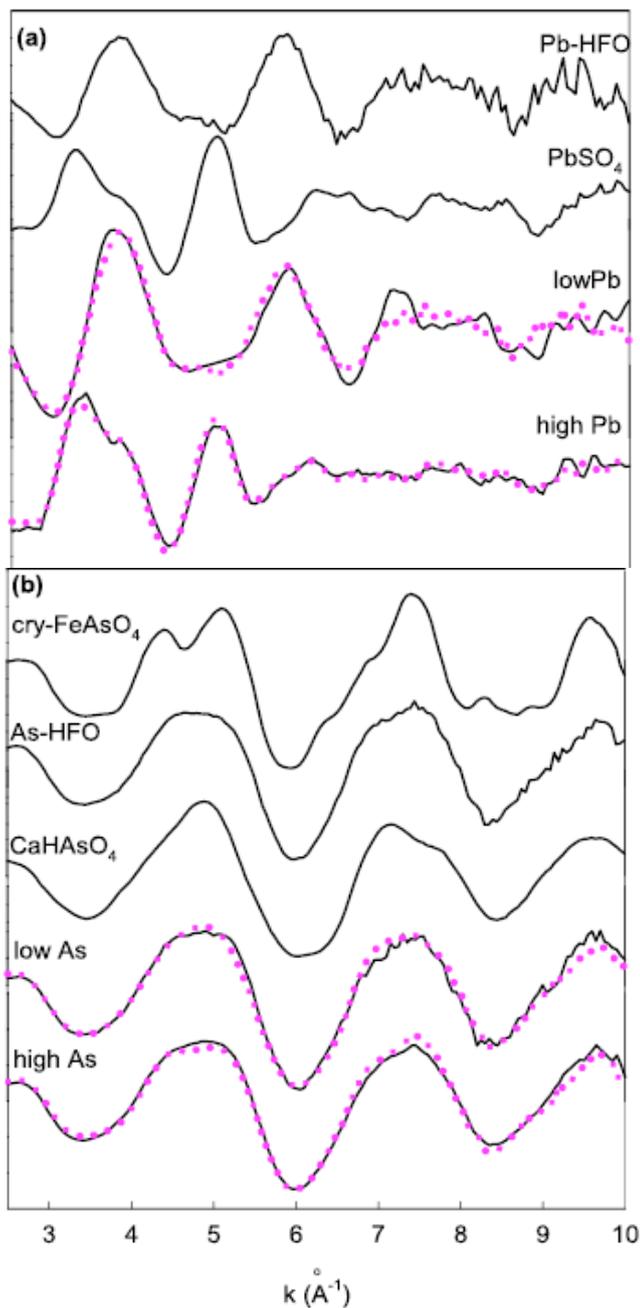


Fig.2 Pb LIII 吸収端(a)および As K 吸収端(b)の FA 資材と標準試料の XAFS スペクトル。

6. 今後の課題

本研究の結果、鉛については初期濃度によって、FA 資材の反応機構が異なるが、ヒ素については濃度に依存しないことが XAFS 法で明らかにされた。今後は、ヒ素と鉛以外の元素について、FA 資材との反応機構を明らかにすることや、汚染土壌を用いた不溶化現象の解明が課題として挙げられる。

7. 参考文献

[1] Kameda, K., Y. Hashimoto, S.-L. Wang, Y. Hirai, and H. Miyahara. 2017. Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil by a ferrihydrite-gypsum sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 327:171-179.