



# 汽水と海水における重金属と不溶化資材による反応機構の解明

橋本洋平 1, 亀田健太郎 12, 平井恭正 3, 宮原英隆 3  
東京農工大学 1, 株式会社大林組 2, 石原産業株式会社 3

キーワード：重金属，不溶化，土壤汚染

## 1. 測定実施日

2017年9月14日 BL11S2 (2シフト)  
2017年11月29日 BL5S1 (2シフト)

## 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（FA資材）について、海水を模擬した塩分濃度の異なる溶液系の実験を行い、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。鉛とヒ素の除去率は、塩分濃度の上昇に伴って漸減したが、FA資材と両者の反応機構は、塩分濃度によらず主成分である酸化鉄鉱物への吸着が関与していることが明らかにされた。

## 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。土壤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、不溶化の前後で土壌中の重金属類の化学状態を把握することが、この技術を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。

近年の地球温暖化に伴う海水面の上昇や高潮等の発生、ならびに湾岸地域の再開発によって、沿岸部にある汚染土壌や自然由来の重金属を含む土壌、ならびにこれらを不溶化処理した現場が、海水に曝露される可能性がある。本研究では、酸化鉄と硫酸カルシウムを主成分とする重金属類の不溶化資材について、海水を模擬した塩分濃度が異なる溶液系で、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 (Kameda et al., 2017; 平井ら 2017)。

## 4. 実験内容

石原産業株式会社が開発した重金属類の不溶化資材（FA資材）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。吸着溶媒の塩分濃度は、人工海水をイオン交換水で希釈して 8 段階に設定し、塩分濃度 0 (イオン交換水), 0.07, 0.18, 0.36, 0.9, 1.8, 2.9, 3.6%とした。鉛 ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) またはヒ素 ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) を含む溶液に 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砕した。

元素の化学形態をビームライン BL5S1 ならびに BL11S2 にて X 線吸収微細構造分光 (XAFS) 法によって分析した。FA 資材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

塩分濃度の異なる Pb 溶液と不溶化資材の反応後の pH および固液分配係数 ( $\log K_d$ ) を図 1 に示した。溶液の pH は塩分濃度が大きくなるにつれて、pH 9.10 (塩分濃度 0%) から 6.99 (塩分濃度 3.6%) にまで低下した。固液分配係数は、値が大きいくほど固相への元素の分配が大きい (溶液中から鉛およびヒ素が除去された) ことを示す。Pb に対する固液分配係数は、低塩分濃度域 (0-0.36%) までには不規則に増加と減少を示し、最大で  $200 \text{ L g}^{-1}$  (塩分濃度 0.18%) となったが、塩分濃度の増加とともに減少し、塩分濃度 3.6%では  $56.1 \text{ L g}^{-1}$ となった。

塩分濃度の異なる As 溶液と FA 資材の反応後の pH は、塩分濃度が大きくなるにつれて、約 pH 8.4 (塩分濃度 0%) から低下し、塩分濃度が 0.5%以上になると pH7.9 付近で一定に推移した。As に対する固液分配係数は、塩分濃度の増加に伴って 209 から  $27.5 \text{ L g}^{-1}$ にまで低下し、Pb の場合とは異なり海水成分が FA 資材への As の吸着を大きく低下させることが判明した。

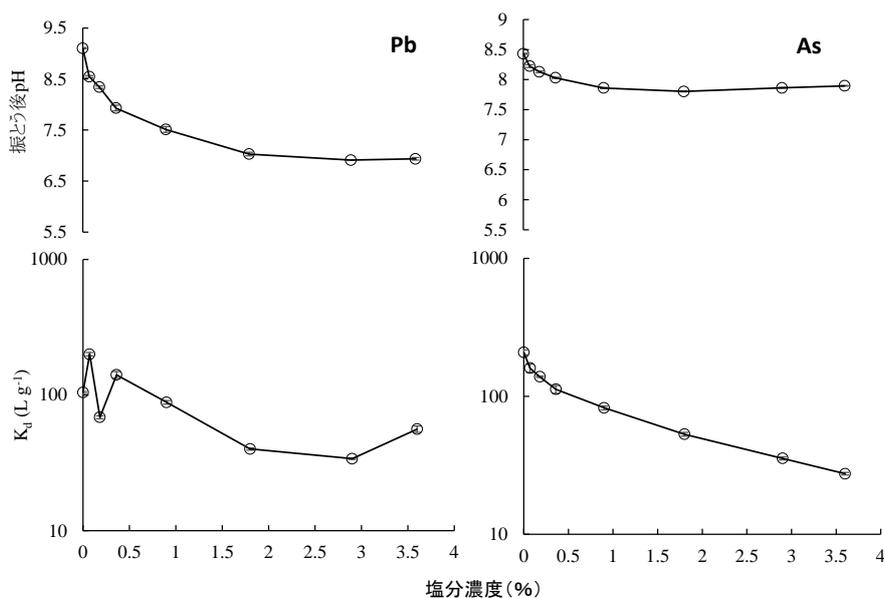


図 1 異なる塩分濃度における FA 資材と振とう後の溶液の pH と鉛およびヒ素の分配係数

図 2 に XAFS 分析により得られた塩分濃度 0.36% および 3.6% 溶液中で Pb 吸着後の資材の LIII 吸収端 Pb の EXAFS スペクトルを示した。塩分濃度 0.36% (汽水) および 3.6% (海水) 溶液におけるスペクトルと、環境水を模擬した 0.1 M NaNO<sub>3</sub> 溶液におけるスペクトルの形状に違いはなく、3.7, 5.8 Å<sup>-1</sup> 付近の上に凸の形状、ならびに 6.5 Å<sup>-1</sup> 付近における下に凸といった形状は、FA 資材の主成分であるフェリハイドライトと吸着した鉛 (Pb-HFO) の特徴とよく一致した。EXAFS スペクトルの LCF 解析の結果、いずれの溶液条件でも除去された Pb は、95%以上が Pb-HFO であった。

ヒ素については、塩分濃度条件に問わずスペクトルの形状に違いはなく、5, 7.5, 9.8 Å<sup>-1</sup> 付近のピーク位置など全体的にフェリハイドライトに吸着したヒ素 (As-HFO) と似ていた。LCF による解析の結果、塩分濃度によらず As-HFO が主要な不溶化形態であることが判明した。0.1 M NaNO<sub>3</sub> 溶液においては、除去された As の化学形態の 83%を As-HFO, 17%をスコロド石 (cry-FeAsO<sub>4</sub>) が占めていた。汽水 (0.36%) 溶液では、As の化学形態の 91%を As-HFO, 9%を Mg<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が占め、海水溶液 (塩分濃度 3.6%) では、As-HFO の割合がわずかに低下し (84%), cry-FeAsO<sub>4</sub> が 9%, Mg<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が 7% を占めた。塩分濃度によらず As の除去は HFO への吸着反応であることが確認された。

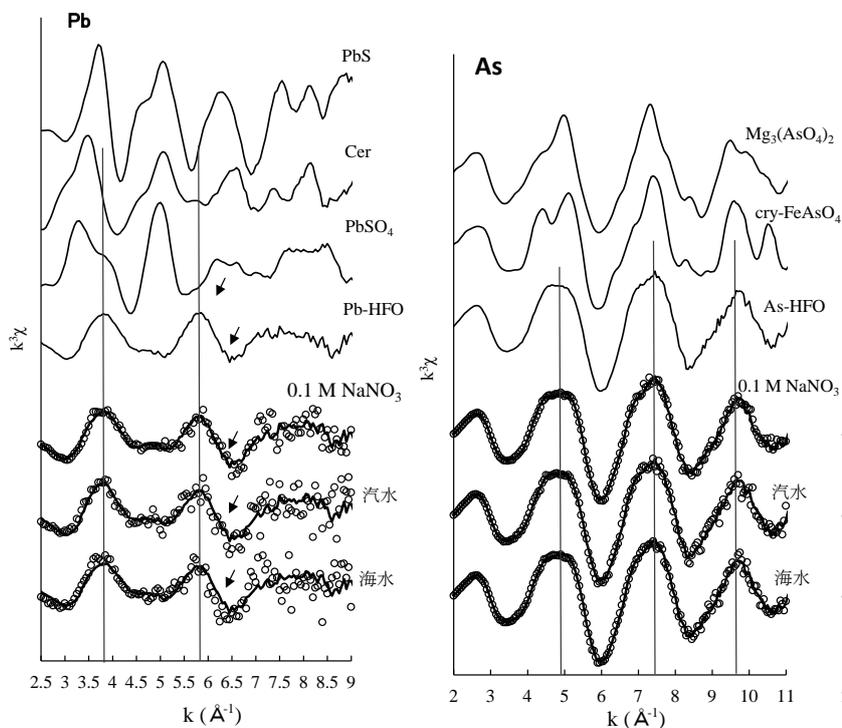


図 2 Pb LIII 吸収端および As K 吸収端の FA 資材と標準試料の XAFS スペクトル。

## 6.今後の課題

本研究の結果、FA 資材による溶液中の鉛ならびにヒ素の除去率は、塩分濃度によって低下することが判明した。FA による溶液中の鉛ならびにヒ素の除去は、塩分濃度にほとんど関係なく、主成分であるフェリハイドライトへの吸着が主要な反応機構であることが 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

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.

平井恭正・宮原英隆・橋本洋平・亀田健太郎・酸化鉄資材によるヒ素・鉛の不溶化機構の解明・2017・第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会