



汚染水や土壌に含まれる重金属類の 鉄酸化物資材による吸着機構解明

橋本洋平¹，宮原英隆²，森田一太²，平井恭正²

1 東京農工大学，2 石原産業株式会社

キーワード：重金属，不溶化，土壌汚染

1. 測定実施日

2019年8月30日 BL11S2 (1シフト)

2019年9月13日 BL11S2 (2シフト)

2019年10月16日 BL6N1 (1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、土壌中のヒ素の反応機構を XAFS 法を用いて明らかにすることを目的とした。土壌中のヒ素の水溶解性は、FA 資材の添加後に急減し、750 日以降まで低く推移した。土壌のヒ素は、鉄鉱物に結合した形態で存在していたが、FA 資材の添加後も、大きな変化は見られなかった。XAFS では特定できないヒ素の化学形態の変化が、溶出の抑制につながっていると考えられた。

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る。

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。本研究は、石原産業株式会社が開発した酸化鉄と石こうを主成分とする不溶化資材 (フィックスオール、FA 資材) が、土壌のヒ素の溶出を抑制する仕組みを 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、鉛とヒ素の汚染土壌に添加し、最長 750 日

間静置保存して定期的に土壌のヒ素の XAFS 分析と、鉛とヒ素の溶出試験を実施した。定期的に土壌を採取し、水を添加して溶出する鉛とヒ素の濃度を、誘導プラズマ発光分析装置を用いて測定した。

ヒ素の化学形態をビームライン BL11S2 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、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 SDD 検出器を用いた蛍光法 (土壌) 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

ヒ素と鉛の溶出

図 1 に土壌から水で抽出される鉛とヒ素の濃度の時間変化を示す。FA 資材を添加しない場合、鉛の溶出は期間全体を通じて 0.5mg/L 付近で推移した。FA 資材を土壌の質量の 3%添加した場合に、鉛の溶出が 0.01mg/L まで低下した。FA 資材を 10%添加した場合は、3%の場合よりも鉛の溶出が抑制された。鉛の溶出量は、時間の経過に伴って増加する傾向がみられた。ヒ素の溶出は、FA 資材を添加しない場合に 0.6mg/L から経時的に 0.3mg/L まで減少した。FA 資材を 3%および 10%添加した場合に、ヒ素の溶出が抑制された。鉛と同様に 10%の添加の方が、ヒ素の溶出が抑えられた。

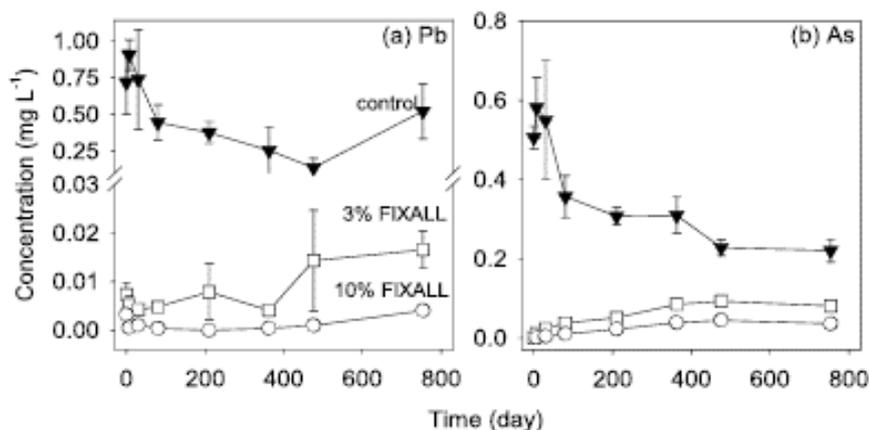


図 1 土壌からの鉛とヒ素の溶出

ヒ素の XAFS

図 2 に、試験開始後 2、476、754 日経過後に採取した土壌のヒ素の EXAFS スペクトルを示す。試験開始 2 日後の土壌のヒ素の EXAFS スペクトルは、全体的にアルミニウムおよび鉄と結合したヒ素のスペクトルと類似していた。LCF の結果、これらはそれぞれ 65%と 35%の割合で含まれていることが判明した。土壌のヒ素の EXAFS スペクトルの形状は、476 日および 754 日後もほとんど変化が見られず、LCF の結果にも変化が見られなかった。このことは、FA 資材を添加しても、土壌の大半のヒ素の化学形態は変化しないこと、ならびに XAFS で定量できないほど少ない割合で含まれている水溶解性のヒ素の溶出が抑制されることが分かった。ヒ素の溶出が抑制された要因としては、FA 資材に含まれる鉄 (フェリハイドライト) にヒ素が吸着して、取り込まれた可能性が高い。

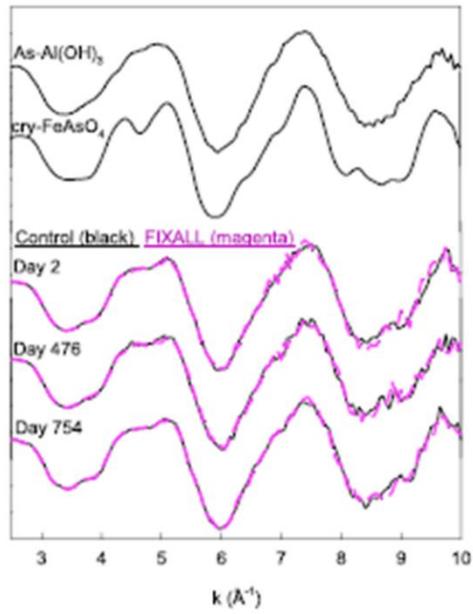


図2 土壌のヒ素のK吸収端EXAFS

6. 今後の課題

本研究の結果、FA資材が土壌の鉛とヒ素の溶出を抑制することが確認された。FA資材が長期的に土壌の鉛とヒ素の溶出を抑制する効果があることも確認された。今後は、ヒ素と鉛以外の元素について、FA資材をはじめとする不溶化資材の反応機構を明らかにすることに取り組む。