



酸化物資材を用いた土壌の重金属類の不溶化に関する研究

橋本洋平¹，森田一太²，宮原英隆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

2020年10月6日 BL5S1 (2シフト)

2020年10月7日 BL6N1 (2シフト)

2021年1月27日 BL6N1 (2シフト)

2. 概要

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 (MT-V3 資材) について、溶液中のセレンの反応機構を XAFS 法を用いて明らかにすることを目的とした。鉄粉とマグネタイトを主体とする MT-V3 は、溶液中のセレンを除去することが確認された。MT-V3 によって、6 価のセレン酸は実験開始から 100 分が経過した時点で、濃度が急減し、検出限界値まで低下した。一方、4 価の亜セレン酸は、反応開始直後から MT-V3 による除去が始まり、100 分後には溶液中の濃度が検出限界値まで低下した。Se K-edge XANES 測定の結果、MT-V3 は溶液中のセレン酸を 4 価ならびに 0 価に還元して吸着すること、ならびに溶液中の亜セレン酸の一部を 0 価に還元して吸着する機構を有することがわかった。

3. 背景と研究目的

土壌汚染対策の有効な工法として、汚染土壌に不溶化資材を添加し、地下水への重金属の溶出を防止する不溶化工法がある。不溶化工法は、汚染物質である重金属が原位置に残るため敬遠されやすく、汚染土壌の掘削除去に偏重している。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。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。

土壌汚染対策法が規制する重金属類の一つにセレンがある。セレンは-2、0、+4、+6 価の化学形態をとり、自然界では+4、+6 価の形態で存在する。+4 価の場合は平面的な構造で酸化鉄等による吸着処理が可能であるが、+6 価は正四面体構造のため吸着処理が難しい。石原産業株の「マグネタイトと鉄粉を主成分とする不溶化資材 (MT-V3)」は、高い還元能を有しており、塩素系揮発性有機化合物の還元分解や多種の重金属吸着処理効果を有している。この資材がセレンの吸着除去における有効性を検証することにした。本研究は、MT-V3 のセレンの吸着機構を Se K-edge XAFS 測定から明らかにすることを目的とした。

4. 実験内容

模擬汚染水として、6 価セレンおよび 4 価セレン (初期濃度：1 mg/L) を調製した。MT-V3 の添加量は 10 g/L とした。窒素雰囲気下、溶液の pH を 7 に調整した。反応時間 200 分間において、定期的に溶

液を採取し、ICP-MS によって溶液中のセレンの濃度を測定した。同時に、溶液の酸化還元電位も測定した。

反応終了後の MT-V3 を、イオン交換水で洗浄し、余剰なセレンを取り除いたあと、試料を乾燥させた。試料に含まれているセレンを、ビームライン BL11S2 において Se K-edge XAFS を測定した。測定は検出器 SDD を用いた蛍光法で実施した。MT-V3 に含まれるセレンの酸化数を明らかにすることに重点を置き、異なる酸化数を有するセレン化合物（例、セレン酸ナトリウムなど）も測定した。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。

5. 結果および考察

1) MT-V3 の性質

MT-V3 は鉄粉（単体の Fe および一部酸化した鉄）とマグネタイト（ Fe_3O_4 ）を質量比 1:2 で混合した吸着材である。図 1 に MT-V3 を構成する材料である鉄粉とマグネタイトを主成分とする資材（MT-V0）の X 線回折パターンを示す。鉄の含有量が 70%、そのほかにマンガンが 1%、硫黄が 0.3%程度含有する。

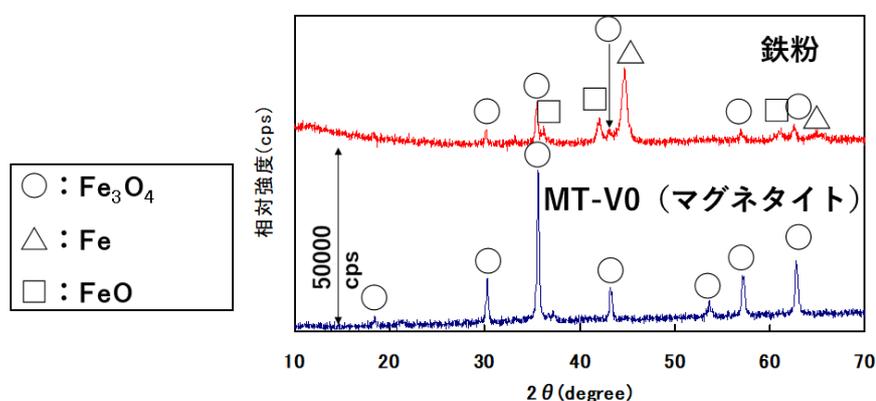


図1 MT-V3 を構成する鉄粉とマグネタイトを主成分とする資材（MT-V0）の XRD

2) セレンの模擬汚染水を用いたセレンの除去

図 2 に模擬汚染水からの MT-V3 によるセレンの除去実験の結果を示す。4 価と 6 価のセレンを用いてそれぞれ試験した。MT-V3 によって、6 価のセレン酸は実験開始から 100 分が経過した時点で、濃度が急減し、検出限界値まで低下することが確認された。このときに、溶液中の酸化還元電位も併せて低下することが分かった。一方、4 価の亜セレン酸は、反応開始直後から MT-V3 による除去が始まり、100 分後には溶液中の濃度が検出限界値まで低下した。このとき、6 価のセレン酸の除去でも見られたように、溶液の酸化還元電位が低下した。

MT-V3 による溶液中のセレンの除去は、6 価のセレン酸よりも 4 価の亜セレン酸の方が効果が大きいことが判明した。セレン酸ならびに亜セレン酸の除去には、溶液中の酸化還元電位の低下が関与していることが示唆された。MT-V3 に含まれている鉄粉（単体の Fe）が、溶液の酸化還元電位を低下させ、セレン酸および亜セレン酸を酸化数の小さいセレン化合物に変化させたと考えられた。

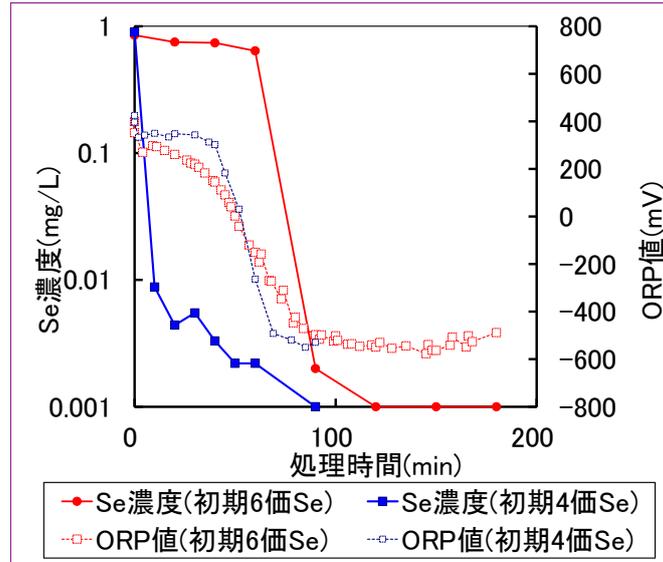


図2 MT-V3 添加による溶液中の4価と6価のセレンの濃度と酸化還元電位（ORP）の経時変化

3) Se K-edge XANES

セレン酸および亜セレン酸を含む溶液中で反応後のMT-V3のSe K-edge XANESを測定した(図3)。標準試料として、酸化数が0、4、6のセレン化合物を測定した。これらの吸収端のエネルギー値が異なる特性を利用して、MT-V3に含まれるセレンの酸化数を同定した。亜セレン酸(4価)の溶液で反応したMT-V3に含まれているセレンの多くは、0価および4価で存在していることがわかった。同様に、6価のセレン酸溶液で反応後のMT-V3にも、セレンが0価および4価で存在することが確認された。これらのことから、MT-V3は溶液中のセレン酸を4価ならびに0価に還元して吸着すること、ならびに溶液中の亜セレン酸の一部を0価に還元して吸着する機構を有することがわかった。

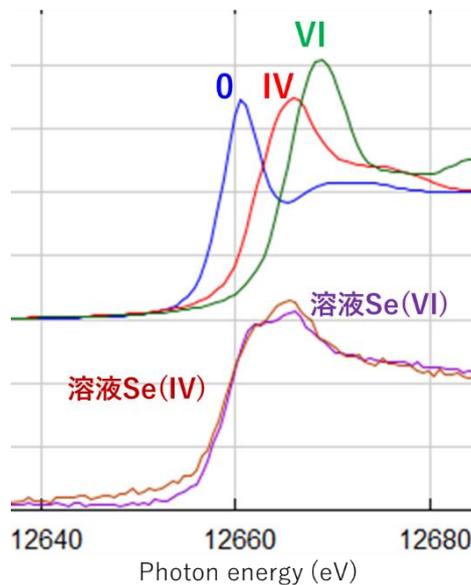


図3 標準試料およびMT-V3に保持されたセレンのSe K-edge XANES スペクトル

6. 今後の課題

本研究の結果、MT-V3資材による溶液中のセレンの除去に関する仕組みが明らかになった。今後汚染土壌を用いた実験を実施して、土壌中のセレンの吸着機構や反応機構を明らかにすることに取り組む。