

## 不溶化資材による海水・汽水条件下での有害金属の 安定化機構と反応速度の解明

### Mechanisms and Kinetics of Metal(loid) Stabilization by Immobilizing Agents in Seawater and Brackish Water

橋本 洋平<sup>a</sup>, 亀田 健太郎<sup>a</sup>, 平井 恭正<sup>b</sup>, 宮原 英隆<sup>b</sup>  
Yohey Hashimoto<sup>a</sup>, Kentaro Kameda<sup>a</sup>, Yasumasa Hirai<sup>b</sup>, Hidetaka Miyahara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京農工大学, <sup>b</sup>石原産業株式会社

<sup>a</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, <sup>b</sup>ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.

有害元素の不溶化資材を添加した汚染土壌に存在するヒ素について、還元的環境および海水が、溶解性および化学形態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。汚染土壌に酸化鉄・硫酸カルシウム混合系資材、または酸化マグネシウムを添加した後、イオン交換水または海水で湛水した。実験開始2日後の無資材区、57日後の無資材区および資材処理区のAs K-edge EXAFS スペクトルを最小二乗法によって解析した。海水で湛水した酸化鉄・硫酸カルシウム処理区のヒ素は、酸化鉄(フェリハイドライト)との吸着態およびヒ酸鉄として存在し、57日間海水に曝露してもこれらの化学形態に変化は生じなかった。一方、酸化マグネシウムを添加した場合には、土壌のヒ素がフェリハイドライトに代わり、水酸化アルミニウムと吸着した形態に変化していた。

キーワード： ヒ素, 不溶化処理, 海水, EXAFS, XANES

#### 背景と研究目的：

不溶化処理とは、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、重金属類の溶解性を低下させる土壌汚染対策である。従来より偏重されてきた掘削による汚染土壌の除去対策と比べて、不溶化処理は安価で迅速に大量の汚染土壌を処理することが可能である。しかし、重金属類をどのような化学形態で不溶化するのかという反応機構が明らかでないことが多く、科学的知見に基づく検討が不十分である[1]。不溶化処理の普及のためには、処理前後の土壌中の重金属類の化学形態の把握が必要不可欠である。

IPCC(2013)[2]の試算では、地球温暖化等の影響により2100年までに海面水位が最大で0.82 m上昇する可能性があることが予測されており、将来的に海水に浸出される地域の増加が懸念される。海水や汽水に影響を受けた汚染土壌中の重金属類の溶出挙動や不溶化処理した際の効果・効率の解明は急務であるが、それらに関する知見は未だに乏しい。本研究では、国内で普及している不溶化資材2種と国内の汚染報告件数が上位のヒ素を対象にして、不溶化処理に及ぼす海水の影響をXAFS法によって明らかにし、沿岸地域の土壌汚染対策としての不溶化処理の先行的な知見を提供することを目的とした。

#### 実験方法：

不溶化資材には酸化鉄・硫酸カルシウム混合系資材(鉄・硫カル)、酸化マグネシウム系資材(マグネシア)を用い、不溶化処理された土壌が還元的、または海水環境下に置かれることを想定した。鉛(10000 mg kg<sup>-1</sup>)およびヒ素(2000 mg kg<sup>-1</sup>)の複合汚染土壌に不溶化資材を質量比10%で混合した不溶化処理土500 gに対して、土壌の水分飽和度の300%に相当するイオン交換水または模擬海水(共にpH8.2)を添加し、暗条件の恒温器内で57日間の試験を行った。資材を添加しない試験区も設定した。定期的に酸化還元電位(Eh)、pHの測定、土壌溶液の採取を行い、溶液中のAs濃度を測定した。土壌中のAsの化学形態を解明するために、試験開始後2、57日目に土壌を採取し、XAFS分析に供した。試料の酸化を防ぐために、試料は窒素雰囲気下で小型のジップロック袋に詰め、分析まで-80°Cで凍結保存した。土壌試料はビームラインまで凍結させた状態で搬入し、分析の直前に自然融解させてからXAFS分析に供した。標準試料は透過法、他の試料は蛍光法と19素子検出による測定を行い、EXAFS領域までのスペクトルを得た。励起エネルギーには、K吸収

端(11.867 eV)を用いた。また、XANES 領域のピーク位置によって、土壌中の As の酸化数を特定した。

**結果：**

イオン交換水で湛水させた処理区間において、資材を添加しない土壌(以下、Ctrl-IEW)の Eh(初期値 400 mV 付近)は、約 140 mV、鉄・硫カル処理区では 270 mV 程度まで低下した。マグネシア処理区は低い Eh(6 mV)を示したが、前述の 2 処理区(pH6.5-7)に比べて pH が非常に高い(pH10)ために Eh が低値となっており、実質的には還元的な環境には変化していないと思われる。土壌溶液中の As 濃度(Fig.1)は、Ctrl-IEW で最大であり、12 日目までは増加傾向(200-1400  $\mu\text{g L}^{-1}$ )を示し、以降は 860  $\mu\text{g L}^{-1}$  程度まで低下した。資材を添加することによって、Ctrl-IEW よりも As 濃度は低下した(鉄・硫カル:0.7-40  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; マグネシア:2.6-125  $\mu\text{g L}^{-1}$ )。一方、海水を添加した処理区では、ヒ素が溶出する傾向がみられたが、資材を添加した場合には溶出が低下することが確認された(無資材区:141-189  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 鉄・硫カル:2.7-20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; マグネシア:6.18-48  $\mu\text{g L}^{-1}$ )。

各処理区の 57 日後の土壌中 As の XANES 領域のピーク位置から、いずれの処理区でもヒ素は 5 価であり、As の溶出は、土壌中の  $\text{As}^{5+}$  がより移動性の高い  $\text{As}^{3+}$  に還元されたために生じたわけではないことが明らかとなった。試験開始 2 日後の Ctrl-W と、57 日後の各処理区の EXAFS スペクトル(Fig.2)を最小二乗法によって解析した結果、57 日目の海水を添加した鉄・硫カル区では、土壌中の As の 50-70% はフェリハイドライト吸着態、30-50% はヒ酸鉄であり、海水や資材の添加は、土壌中の主要な As の化学形態には大きく影響しないことが示唆された。試験開始から 57 日後の海水添加・マグネシア処理区では、フェリハイドライト吸着態に代わり、水酸化アルミニウム吸着態が 70% を占めていたことが確認された。

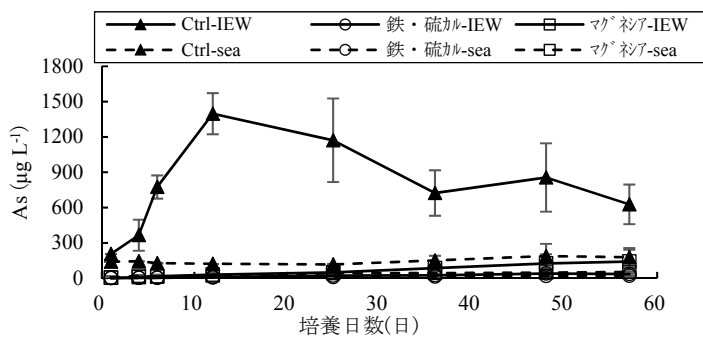


Fig.1. イオン交換水(IEW)および海水で湛水した不溶化処理土壌から採取した土壌溶液中の As 濃度の推移

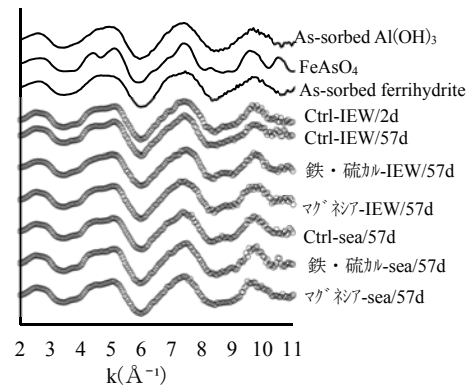


Fig.2. イオン交換水(IEW)および海水に曝露した不溶化処理土壌中の As の K-edge EXAFS スペクトル

**参考文献：**

- [1] Hashimoto, Y., M. Takaoka, and K. Shiota. 2011. Enhanced transformation of lead speciation in rhizosphere soils using phosphorus amendments and phytostabilization: XAFS spectroscopy investigation J. Environ. Qual. 40:696-703.
- [2] IPCC, 2013. Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.