

## 海水・汽水の影響下にある汚染土壌からの重金属類の溶出と不溶化による対策

### Impact of Seawater on Metal Solubility and Immobilization in Soils

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.

実際の汚染土壌中の土壌溶液に近い低濃度の Pb 溶液系における鉛の不溶化形態, ならびに不溶化に及ぼす海水影響を XAFS 法によって明らかにすることを目的とした. 酸化鉄・硫酸カルシウム混合系資材と反応後の鉛の EXAFS スペクトルより, Pb 濃度が高い場合には PbSO<sub>4</sub> としての沈殿, 低い場合には酸化鉄(フェリハイドライト)による吸着が主な不溶化機構であることが確認された. 海水, 汽水中で資材と反応させた鉛の EXAFS スペクトルは, 0.01 M NaNO<sub>3</sub> をバックグラウンドとした Pb 溶液中で反応させた場合のスペクトルと形状が似ており, 鉛の不溶化形態に及ぼす海水および汽水の影響は少ないことが示唆された.

**キーワード:** 鉛, 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加え, 重金属類の溶解性を低下させる土壌汚染対策である. この対策は, 安価かつ迅速に大量の汚染土壌を処理することが可能であるが, 処理後に重金属類が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. 東京オリンピックの開催地である東京ベイエリアの開発では多量の汚染土の発生が予想され, 全ての汚染土の搬出は現実的に不可能であることから, 不溶化処理のような現場内での処理技術の必要性は高い. また, 地球温暖化に伴う海面上昇によって多くの沿岸地域は海水の浸出を受けることが懸念されている. 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, 現在普及している不溶化資材と土壌汚染の報告件数が上位の鉛を対象にして, 実汚染土壌に近い低濃度の溶液系における不溶化形態, ならびに不溶化に及ぼす海水の影響を XAFS 法によって明らかにすることを目的とした.

#### 実験方法:

##### ① 低・高濃度の溶液中における鉛の不溶化形態

不溶化資材は主成分として酸化鉄・硫酸カルシウム混合系資材を用いた. 硝酸鉛を用いて 1 mg L<sup>-1</sup>(低濃度)ならびに 1200 mg L<sup>-1</sup>(高濃度)の水溶液(pH6)を調整し, 溶液と資材を固液比 1:1000 で混合し, 24 時間の振とう実験を行った. 反応後の資材を風乾し XAFS 分析に供した.

##### ② 海水および汽水条件下での不溶化処理の評価

海水および汽水条件下において, 各資材による鉛の不溶化効果にどのような影響が生じるかを調査するために, 海水, 汽水中で前項①と同様の溶液系での実験を行った. 鉛の濃度を 500 mg L<sup>-1</sup>, バックグラウンド溶液を模擬海水(塩分濃度 3.6%), 汽水(0.9-2.9%), ならびにイオン交換水(塩分濃度 0%として扱う)とし, 24 時間振とうして吸着実験を行った. 次に, 海水および汽水が不溶化形態に及ぼす影響を明らかにするために, 鉛の濃度を 5 mg L<sup>-1</sup>, バックグラウンド溶液を模擬海水および汽水(塩分濃度 0.36%)として, 48 時間振とうして吸着実験を行い, 反応後の資材を風乾後, XAFS 分析に供した.

### ③ XAFS による鉛の化学状態分析

各種試料は、XAFS 分析時まで乾燥、または凍結させた状態を維持し、凍結試料は分析の直前に保冷箱から取り出して自然融解させてから XAFS 分析に供した(BL14B2). 鉛は  $L_{III}$  吸収端(13035 eV)の励起エネルギーを用い、モノクロ結晶面方位は Si(111)を用いた. 標準試料と一部の試料は透過法、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比較した. 分析ならびに解析方法の詳細は、論文[2]を参考にした.

#### 結果：

##### ① 低・高濃度溶液中における鉛の不溶化形態

低および高濃度の鉛溶液で反応後の酸化鉄系資材の EXAFS スペクトルは、それぞれ異なる形状を示したことから、濃度によって酸化鉄系資材による鉛の不溶化機構が異なることが確認された(図 1). 鉛の標準試料と EXAFS スペクトルを比較すると、低濃度条件では鉛-フェリハイドライト吸着態、高濃度条件では硫酸鉛  $PbSO_4$  と形状が似ていることがわかった. 鉛が低濃度の場合には、表面錯体を形成した吸着反応、高濃度の場合には資材に含まれる硫黄と沈殿を形成する反応が優先することが示唆された.

##### ② 海水および汽水が不溶化処理に及ぼす影響

海水および汽水条件の鉛吸着実験( $500 \text{ mg Pb L}^{-1}$ )の結果、酸化鉄系資材では塩分濃度によって鉛の吸着量に大きな差がみられなかった(図 2a). 海水および汽水条件下における各種資材に吸着した鉛の XAFS スペクトルは、塩分を含まない溶液条件( $0.1 \text{ M NaNO}_3$ )で反応させた場合の形状(フェリハイドライト吸着態)に似ていたことから、海水・汽水が低濃度の鉛の不溶化形態には影響しないことが示唆された(図 2b).

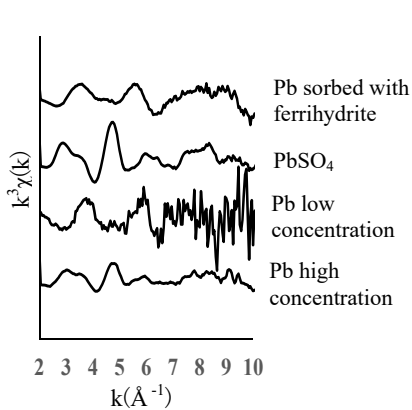


図 1. 低・高濃度溶液中で資材と反応後の Pb- $L_{III}$ EXAFS スペクトル

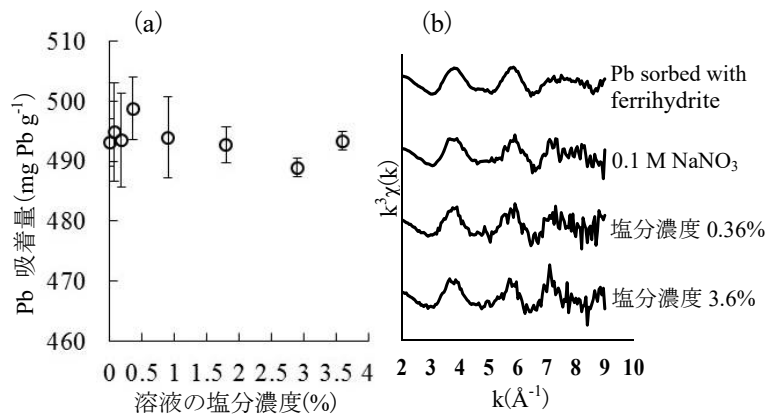


図 2. 酸化鉄資材による鉛吸着に対する塩分濃度の影響 (a)各塩分濃度における吸着量、(b) $0.1 \text{ M NaNO}_3$ , 汽水, 海水条件で資材と反応後の Pb- $L_{III}$ EXAFS スペクトル

#### 参考文献：

- [1] Y. Hashimoto, M. Takaoka, K. Shiota., 2011a. Enhanced transformation of lead speciation in rhizosphere soils using phosphorus amendments and phytostabilization: XAFS spectroscopy investigation J. Environ. Qual. 40:696-703.
- [2] Y. Hashimoto et al., 2011b. EXAFS speciation and phytoavailability of Pb in a contaminated soil amended with compost and gypsum. Sci. Tot. Environ. 409:1001-1007.