

## 1. はじめに

本研究課題は、2005年B期SPRING-8戦略活用プログラムの採択課題として、下記の通り実施したものである。

- ① 実施課題番号：2005B0823
- ② 実施課題名：汚染土壌および地下水浄化のための有害金属類安定化メカニズムの解明
- ③ 実施責任者：樋口 雄一
- ④ 所属機関：大成建設株式会社
- ⑤ 使用ビームライン：BL01B1
- ⑥ ビームタイム：2005.11.6～2005.11.8（6シフト）

## 2. 課題の背景と目的

汚染土壌・地下水浄化ビジネスは近年環境ビジネスの中で注目を集める分野であり、2003年の土壌汚染対策法制定などもあり、今後も汚染の顕在化に拍車がかかっていくものと考えられる。民間シンクタンクの集計では、市街地の事業場や廃棄物不法投棄場所などを始めとして、わが国の潜在的な汚染箇所数は40万箇所を超えともいわれており、地盤環境汚染問題の解決に対する新規技術開発ニーズは高まっている。土壌・地下水浄化の対象となる有害物質のうち、ヒ素、鉛、カドミウムを始めとする重金属類は主要な規制対象物質であり、2000年度の時点で環境省が把握している574の土壌汚染事例のうち、70%以上のサイトに基準値の超過がみられている。しかしながら、重金属類に汚染された土壌の対策としては掘削搬出がとられることが多く、二次処理あるいは最終処分先でのあらたな環境負荷を招く恐れがあるのが現状である。このことは、重金属の原位置不溶化処理など掘削を伴わない対策手法の長期的な安定化機構が未解明で信頼性に欠けるという技術的な課題によるものである。

本研究では、汚染土壌中に含まれる微量な重金属類および不溶化剤によって安定化した重金属類の形態をXAFSにより分析することで、汚染土壌中からの重金属溶出メカニズムや不溶化技術の耐久性評価が可能となるデータを採取することを目的とする。これにより、汚染土壌の不溶化技術に対する長期的な信頼性を向上させ、環境負荷の少ない原位置対策技術の普及に役立てていく。

具体的には以下の3点を目的として今回のXAFS分析を実施する。

- 1) 金属還元剤による重金属の安定化メカニズムを把握し、透過性地下水浄化壁工法や不溶化工法へ適用した場合の耐久性評価のための基礎資料とする。
- 2) 実汚染土壌中に含まれる有害金属類の形態を測定することで、汚染土壌からの溶出挙動や土質条件などとの関係を評価する基礎資料とする。
- 3) 汚染土壌を不溶化した試料中の形態を測定することで、不溶化剤種別による安定化形態の違いや、不溶化後1年以上経過したサンプルを測定することで、安定化形態の経年変化を明らかにする。

### 3. 試験方法

#### 3.1 測定試料の準備

##### (1) 実験1：金属還元剤による有害金属類安定化形態の把握

バイアル瓶に鉄粉数 g を分取し、各汚染物質を含んだ模擬溶液を分注後に密栓して 24 時間振とうする。事前事後の液相濃度を測定して、鉄粉への吸着量を確認した後、遠心分離で上積み液を除去する。鉄粉は湿潤状態のままポリエチレン袋にとり、不活性ガス（窒素ガス）を充填した状態で密栓する。

サンプル中に含まれる重金属濃度の目安は、400～500mg/kg とした。

##### (2) 実験2：実汚染土壌中の有害金属類の形態

実汚染土壌は汚染サイトから搬入後に風乾し、篩い分け作業で 2mm ふるい通過分のみを分析試料として使用する。試料土壌は数 g を小さいポリエチレン袋に二重に封入し、サンプル名をラベリングした。

今回の実験に使用した実汚染土壌 3 種類の性状を以下にまとめる。土壌 1 および土壌 2 は同一サイトの鉛とヒ素の複合汚染土壌であるが、採取場所が異なるため土質性状や溶出の挙動に違いがある。土壌 3 は鉄含有量の多い土壌で、細粒分含有率は大きいものの比表面積が比較的小さい土壌であった。

表-3.1 重金属溶出および含有濃度

汚染土壌	抽出液 pH	重金属溶出濃度 [mg/L]		重金属含有量 [mg/kg]	
		Pb	As	Pb	As
土壌 1	10.3	0.001	0.133	1300	330
土壌 2	5.9	0.830	0.042	1400	460
土壌 3	8.7	0.000	0.287	800	140

表-3.2 土壌の性状

汚染土壌	炭素含有量 [%]			陽イオン交換容量 [cmol <sub>c</sub> /kg]	陰イオン交換容量 [cmol <sub>c</sub> /kg]	細粒分 (<75 μm) 含有率 [%]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]
	無機態	有機態	全				
土壌 1	0.49	0.87	1.36	10.40	< 0.1	11.4	17.44
土壌 2	<0.01	0.57	0.57	1.36	< 0.1	9.1	3.82
土壌 3	0.37	1.02	1.39	3.95	< 0.1	27.7	6.12

表-3.3 蛍光 X 線分析による元素組成

汚染土壌	化学組成 [%]								
	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
土壌 1	n. d.	1.1	9.8	42.6	3.0	3.6	16.7	0.7	21.9
土壌 2	1.4	n. d.	7.2	77.4	1.2	7.7	1.5	0.4	2.6
土壌 3	n. d.	0.8	5.0	32.3	1.3	1.2	4.6	0.9	53.5

### (3) 実験3：不溶化剤による有害金属類安定化形態

実汚染土壌（土壌1）に対し、所定の含水調整と不溶化剤を添加して混練したものを24時間養生した後に数g分取し、小さいポリエチレン袋に二重に密閉してサンプル名をラベリングする。経年変化させたサンプルについては、そのまま数gを分取し、同じように小さいポリエチレン袋に二重に密閉してサンプル名をラベリングする。

土壌の不溶化剤の仕様を表-3.4に示す。不溶化1の薬剤組合せは、従来の不溶化対策で使われる薬剤の組合せであり、不溶化2は酸化マグネシウム主体の鉱物原料の不溶化薬剤単独での処理を施したものである。

表-3.4 土壌不溶化薬剤の添加量

	Na <sub>2</sub> S	FeCl <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub>	セメント	MgO 主体
不溶化1	1.0	1.0	5.0	0.5	
不溶化2					10

(土壌風乾試料重量に対する重量%)

### (4) 標準試料の準備

標準試料は、窒化ほう素をベースとして標準試薬を添加し、メノウ乳鉢で均一になるまで20分程度混合した後、ディスク状に成型したうえでポリエチレン袋に入れて持参した。加圧成型用治具は内径31mm、断面積は7.55cm<sup>2</sup>のものを使用した。

## 3.2 SPring-8での分析

XAFS装置の使用に関しては、基本的にBL01B1のマニュアルに準拠した。また、対象元素の含有量の高い標準試料については透過法による測定を、濃度の薄い実試料については19素子SSDを使用した蛍光法による測定を実施した。

## 4. 試験結果

### 4.1 実験1：金属還元剤による有害金属類安定化形態の把握

#### (1) 鉛およびカドミウムに対する試験結果

鉛およびカドミウムは二価の陽イオンの形態で作成した蒸留水ベースの検疫中で鉄粉と反応させた。そのため、存在する安定化形態としては水酸化物もしくは金属体にまで還元されることが予想された。図-4.1および図-4.2にそれぞれ鉛とカドミウムに関するXANESスペクトルを示す。図には測定サンプルのスペクトルと、同時に測定した標準試料のスペクトルを併記した。

鉛に関しては13059eV付近の金属鉛(Pb Metal)に特徴的なピークが見られ、パラメータフィッティングした結果からも、およそ85%が金属態にまで還元されて安定化されることがわかった。カドミウムに関しては、酸化鉄主体の多孔質材料で安定化した場合はほぼ

水酸化カドミウムのスペクトルと一致し、金属鉄で安定化した場合には一部金属カドミウムにまで還元されていることがわかった。パラメータフィッティングした結果、金属態にまで還元される割合は37%であった。

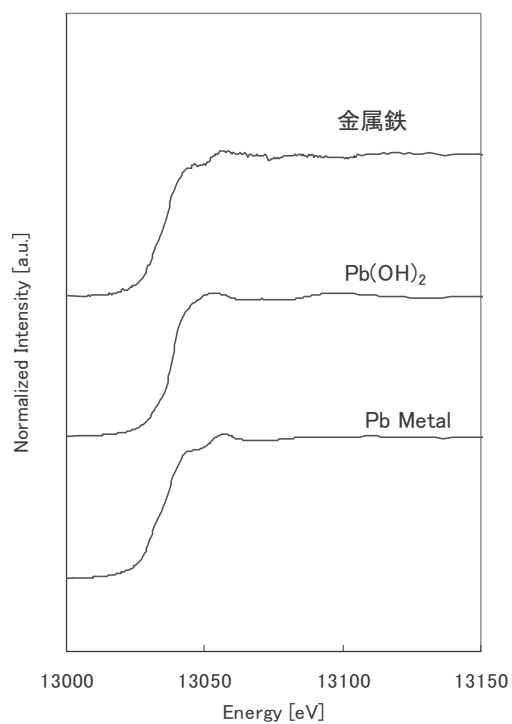


図-4.1 Pbに対するXANESスペクトル

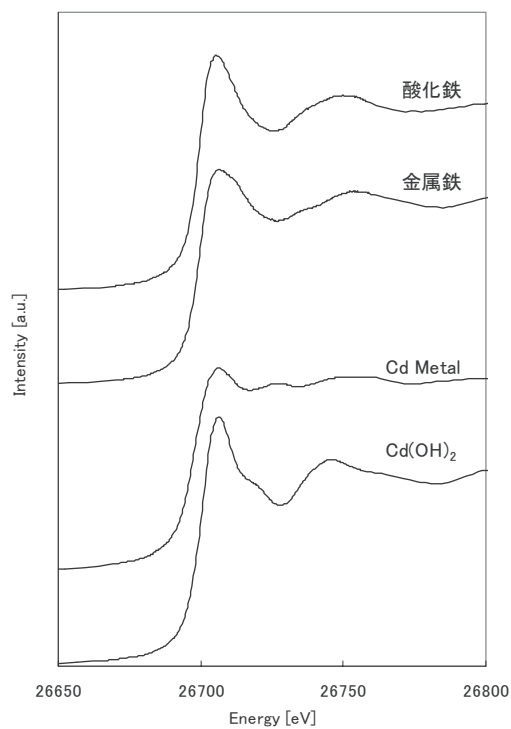


図-4.2 Cdに対するXANESスペクトル

## (2) ヒ素およびクロムに対する試験結果

ヒ素に関しては三価のヒ素である亜ヒ酸溶液に対して、零価の金属鉄および酸化鉄主体の浄化剤で安定化したものである。図-4.3 に標準物質および測定試料の XANES スペクトルを示す。酸化鉄主体の浄化剤では五価のヒ素が主な形態となっており、80%以上を占める結果となった。このことは、水酸化鉄と共沈するだけでなく、酸化的な吸着により五価ヒ素として安定化しているものと考えられる。また、零価の金属鉄で安定化した場合には、金属ヒ素まで還元されたものと、三価および五価の形態で安定化しているものに分配されて安定化されていた。

クロムに関しては六価のクロム酸溶液に対して、零価の金属鉄を添加して安定化したものである。図-4.4 に標準物質および測定試料の XANES スペクトルを示す。測定試料では、六価クロム ( $\text{CrO}_3$ ) に特徴的な 5992eV 付近のピークが消えており、金属態 (Cr Metal) と似たスペクトルが得られた。

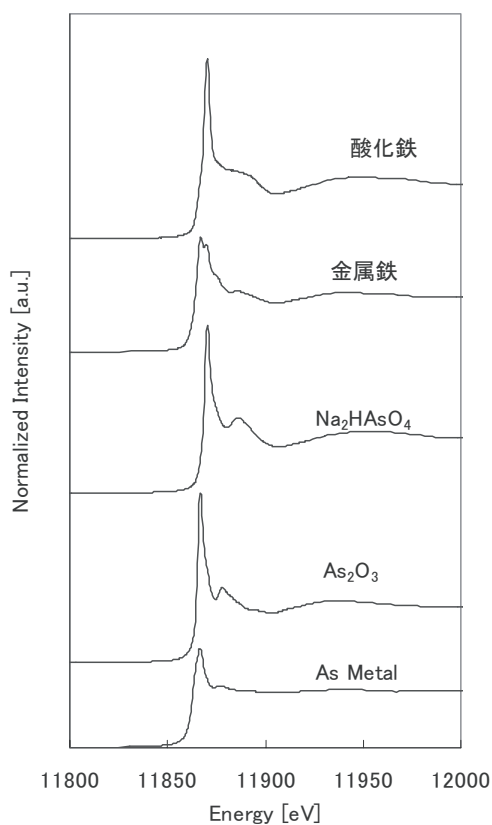


図-4.3 As に対する XANES スペクトル

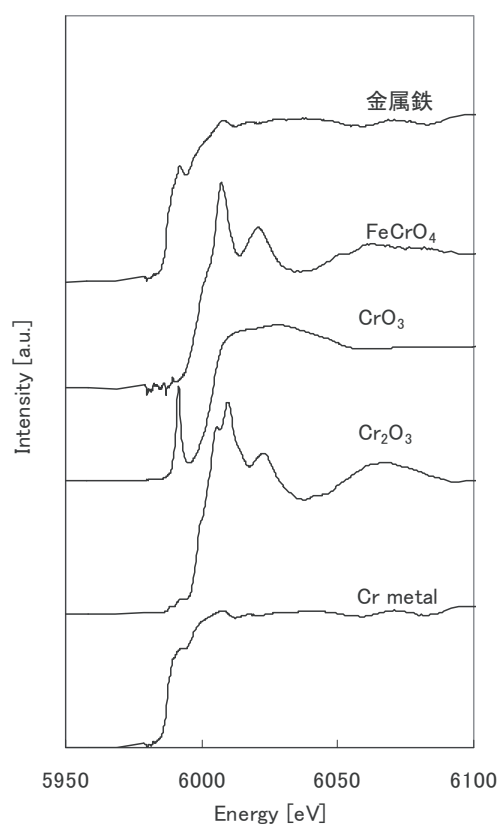


図-4.4 Cr に対する XANES スペクトル

## 4.2 実験2：実汚染土壤中の有害金属類の形態

### (1) 汚染土壤中の鉛の形態

3種類の異なる実汚染土壤に対する鉛の XANES スペクトルを図-4.5 に示す。土壤2および土壤3からはほぼ同様のスペクトルが得られ、炭酸態 ( $\text{PbCO}_3$ )、水酸化物 ( $\text{Pb(OH)}_2$ )、および表-3.3 に示した元素組成の結果も考え合わせて硫化物 ( $\text{PbS}$ ) の存在が示唆された。土壤1については、吸収端直後に現れる最初のピーク (13048eV 付近) が小さくなっており、水酸化物の形態が支配的であった。

土壤1と土壤2で同等の鉛含有レベルでありながら溶出濃度に著しい差異が生じていたが、このことは鉛の化学形態よりも土壤の持つ陽イオン交換能の大小に起因するものと考えられた。

### (2) 汚染土壤中のヒ素の形態

3種類の異なる実汚染土壤に対するヒ素の XANES スペクトルを図-4.6 に示す。ヒ素については、いずれの土壤においても五価の形態をとっているものと考えられた。

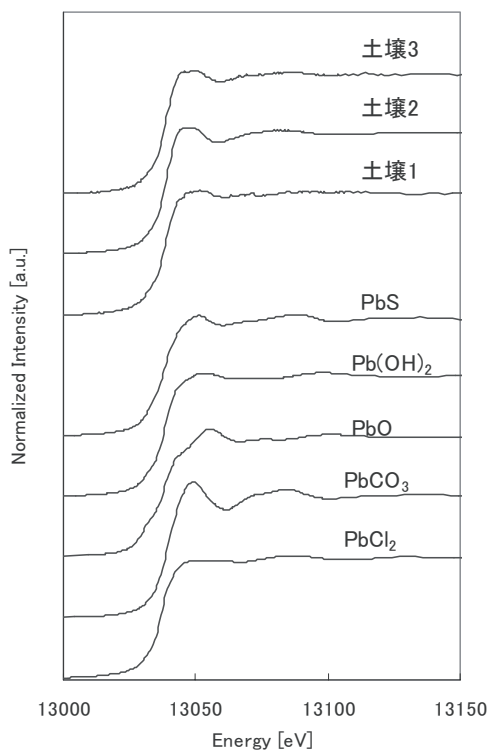


図-4.5 土壤中の鉛に関する XANES スペクトル

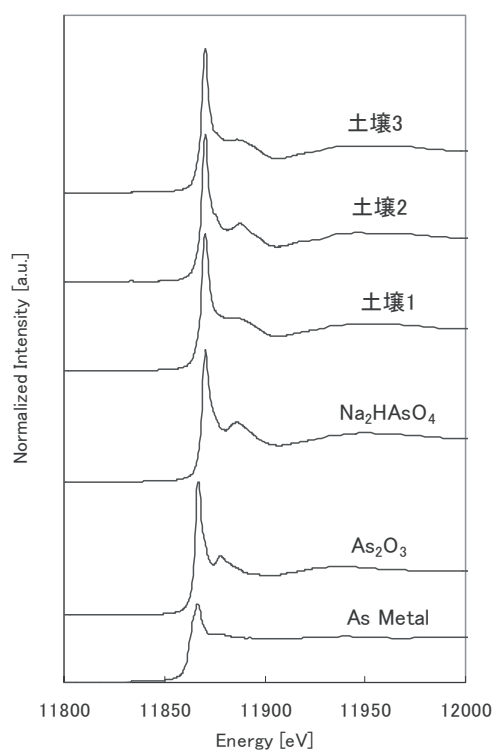


図-4.6 土壤中のヒ素に関する XANES スペクトル



#### 4.3 実験3：不溶化剤による有害金属類安定化形態

汚染土壌1を使用し、不溶化薬剤で処理した直後と12ヶ月間恒温室内で養生したサンプルについて、土壌中の鉛およびヒ素の形態を分析した。表-4.1に不溶化試験の結果を示す。鉛についてはいずれの不溶化薬剤を使用した場合でも、溶出量の差異は見られなかったが、ヒ素については従来の鉄系薬剤を使用した不溶化1の方が、直後と12ヶ月経過後ともに溶出濃度が高くなった。

表-4.1 不溶化試験結果

対象重金属	不溶化仕様	初期土壌の性状			不溶化後24時間		不溶化後12ヶ月	
		溶出液pH {-}	含有量 [mg/kg]	溶出量 [mg/L]	溶出液pH {-}	溶出量 [mg/L]	溶出液pH {-}	溶出量 [mg/L]
Pb	不溶化1	10.3	1300	0.001	8.7	0.001	8.3	0.002
Pb	不溶化2				10.9	0.001	10.8	0.002
As	不溶化1		330	0.133	8.7	0.007	8.3	0.024
As	不溶化2				10.9	0.004	10.8	0.012

##### (1) 鉛の形態分析結果について

図-4.7に示したXANESスペクトルから、従来型の鉄系の不溶化薬剤を主体とした不溶化1では、元土壌と比較して最初のピーク位置が若干前にシフトしていた。このことは、土壌中pHが低下(10.3→8.7)して間隙水中の炭酸イオン強度などが増加することにより、若干炭酸化の傾向が確認できた。一方、酸化マグネシウム主体の不溶化2では、元土壌と比較して最初のピーク位置が若干後方にシフトしていた。このピークトップの位置は13056eVでPb(OH)<sub>2</sub>と一致しており、パラメータフィッティングの結果からも炭酸態の割合が減少していた。

また、経時変化については土壌溶出挙動やスペクトルの形状などから、明確な差異は確認できなかった。

##### (2) ヒ素の形態分析結果について

図-4.8に示したXANESスペクトルから判断すると、いずれの不溶化薬剤を用いた場合でも形態変化はほとんど見られないと考えられる。

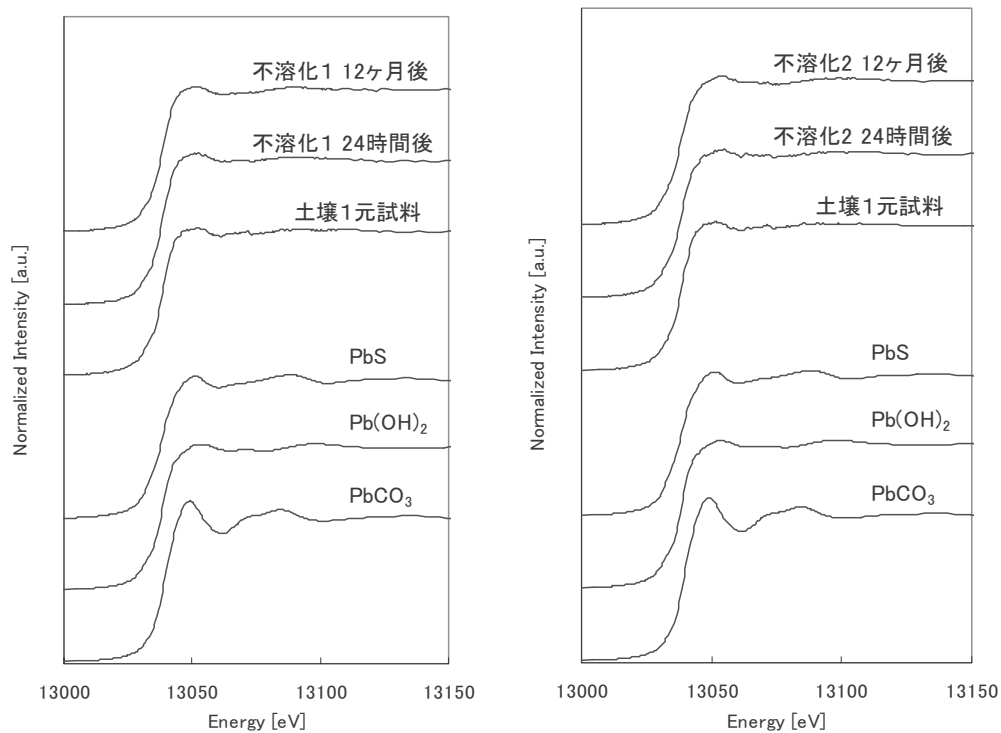


図-4.7 鉛不溶化前後の XANES スペクトル変化 (左：不溶化1，右：不溶化2)

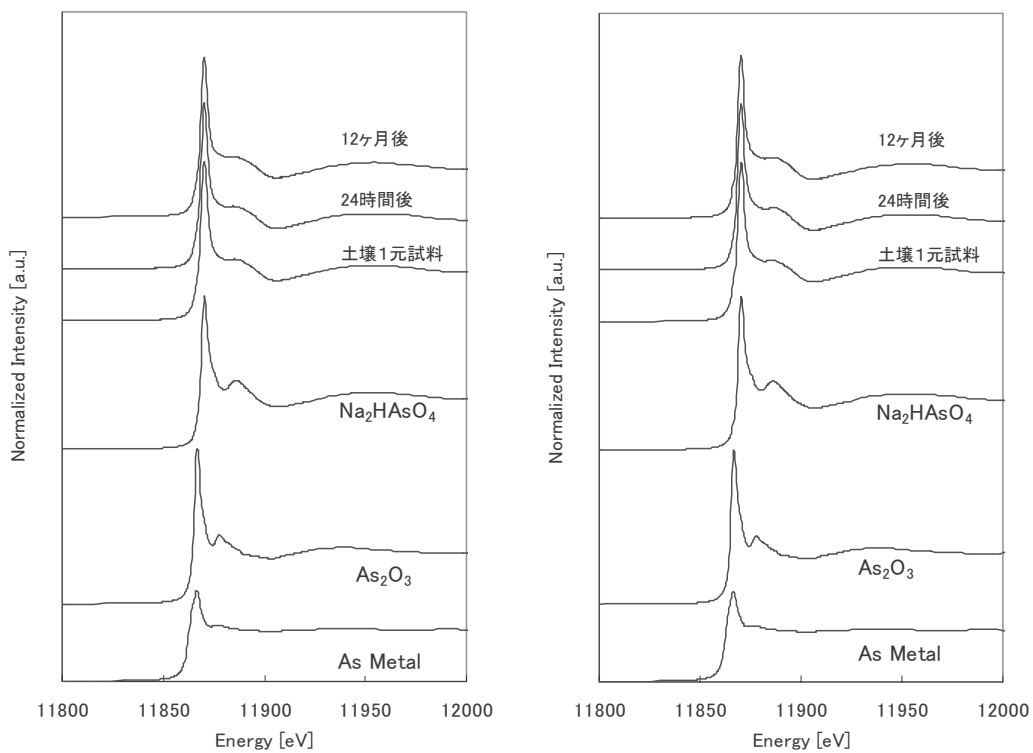


図-4.8 ヒ素不溶化前後の XANES スペクトル変化 (左：不溶化1，右：不溶化2)



## 5. まとめと今後の課題

汚染土壤中あるいは鉄粉や不溶化薬剤で安定化した重金属の形態に関する XAFS 分析結果における XANES 領域の解析結果から、以下の知見が得られた。

- (1) 零価の金属鉄粉により、鉛、カドミウム、ヒ素、クロムなどは部分的に金属態まで還元されながら安定化されていた。
- (2) ヒ素に関しては、酸化鉄主体の浄化剤を使用することで、三価のヒ素が五価に酸化されつつ安定化することがわかった。五価ヒ素の安定性次第ではあるが、毒性が強く移動性が高い三価のヒ素の処理に関しては、酸化鉄系材料の使用が適していると考えられる。
- (3) 実汚染土壤中の鉛は、炭酸鉛や水酸化鉛が主体と考えられた。含有量の異なる土壤の溶出挙動については、対象元素の化学形態よりも土壤自体のイオン交換能などが支配的であると考えられた。
- (4) ヒ素については、いずれの土壤中においても五価のヒ素が主体であった。
- (5) 鉛に関して、不溶化薬剤による若干のピーク変化は見られたものの、溶出挙動に大きな変化はなかった。
- (6) ヒ素に関しては、不溶化薬剤の種類や経時変化によるピーク形状の変化はなく、現時点で形態分析結果と溶出挙動の変化（ヒ素については長期的に溶出濃度の上昇傾向）を説明できる結果が得られなかった。

今回の試験結果から、金属還元剤による有害金属類の安定化形態については存在形態などに関する一定の知見が得られた。一方で、汚染土壤中の存在形態や不溶化薬剤による安定化形態などに関しては、測定自体は問題なかったが、土質性状や溶出挙動と関連付けられる知見までは得られていない。今後さらに、多数の実汚染土壤に関する有害金属の存在形態を把握し、溶出量、含有量、土質性状との相関性を検討するためのデータの蓄積が必要である。また、薬剤処理した汚染土壤の経年変化に関しては、今回は12ヶ月間の不飽和状態・室温養生であったが、明確な形態変化を追跡するには、より促進的な条件でのサンプル作成など、実験上の工夫が必要であると考えられる。