

原田浩希^{*}・浜野修史^{*}・家山一夫^{*}・高岡昌輝^{**}

^{*} 日立造船株式会社 事業・製品開発センター

^{**} 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

- ① 実施課題番号：2006A0147
- ② 実施課題名：ヒ素汚染物の加熱処理時におけるヒ素の化学形態の解明
- ③ 実験責任者所属機関および氏名：日立造船株式会社 原田浩希
- ④ 使用ビームライン：BL01B1
- ⑤ 実験結果：以下に記載

1 背景と目的

従来のヒ素による環境汚染の形態は、鉱山近辺における鉱脈からの地下水への溶出が付近住民の慢性中毒を引き起こす事例が主であり、それらのほとんどが無機ヒ素による汚染であった。しかしながら、2005年に茨城県神栖市で発覚した有機ヒ素による地下水汚染では、周辺土壌から有機ヒ素によって汚染されたコンクリート様の塊および汚染土壌が出土し、先例のない形態の汚染物に対応できる無害化処理技術の確立が望まれることとなった。

以上の背景から我々は、有機ヒ素汚染物を加熱処理によって無機化し、総じて知見の多い無機ヒ素化合物として処理することをねらいとして、有機ヒ素含有汚染物の加熱処理におけるヒ素の挙動、すなわちヒ素化合物の加熱時の分解・揮散の挙動や、加熱後残渣の不溶化処理におけるヒ素溶出抑制効果について検討を進めてきた。その中で、加熱処理時の温度や雰囲気、時間などの因子が処理物の組成や溶出特性に及ぼす影響や、加熱処理残渣に添加する薬剤量と溶出抑制効果等について明らかにしつつある。しかしながら、数百 mg/kg という微量のヒ素化合物の形態分析方法がないために、汚染土壌などの固体中に存在する有機ヒ素が加熱処理によって変化した形態は不明となっているほか、不溶化処理を行った加熱処理残渣中のヒ素の化学形態と溶出特性との関係も明らかになっていない。

そこで本課題では、加熱処理時におけるヒ素化合物の分解・生成挙動から処理技術を確実なものとするために、また不溶化処理物の環境安全性を確保するという観点からも、放射光分析による汚染物と処理物中の微量ヒ素の化学形態分析に着目した。今回の利用では、放射光分析の適用性も含めた以下の基礎的な点について調べることを目的とし、SPring-8 において X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定を試験的に実施した。

- ① 本研究の対象となる試料中ヒ素の化学形態の相違と XAFS スペクトルの形状
- ② 加熱処理による汚染土壌中の有機ヒ素の無機化
- ③ 無機化したヒ素の価数および化学形態
- ④ 汚染土壌もしくは汚染セメント中の有機ヒ素が PAA または DPAA である場合の生成物の相違

2 実験方法

2.1 試料の作成

(1) 標準試料 (グループ 1(G1))

試薬級のヒ素化合物の中で、神栖市の汚染現場で検出された主な有機ヒ素化合物であるジフェニルアルシン酸 (DPAA)、フェニルアルソン酸 (PAA)、その他の無機化合物としてヒ酸 Ca (いずれも和光純薬工業製) を測定した。加えて As、As₂O₃、KH₂AsO₄、Na₂HAsO₄ のスペクトルも入手し、以上 7

種の試料を標準スペクトルとして後の解析に供した。

(2) 調製標準試料（実験室で作成した試料、グループ 2(G2)）

土壌中に含有されるヒ素の形態をより正確に表現するため、予想される化合物で入手困難なヒ酸 Al を調製し、自作の調製標準試料とした。ヒ酸 Al の作成は、西村ら¹⁾の報告したヒ酸塩の作成方法に
ならい、5 価のヒ酸源として溶解度の高い $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と、アルミニウム源として $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ をそれぞれ蒸留水中に溶解させ、60℃で 2 h 攪拌した後に 24 h 放置し、ろ過および洗浄、乾燥の各工程を経て作成した。さらに得られたヒ酸アルミニウムは水和物であることが予想されたため、大気雰囲気下の 850℃で 30 分間焼成し無水化とした。なお得られたヒ酸 Al は粉末 X 線回折によりその存在を予備的に確認した。

(3) 模擬汚染物（グループ 3(G3)）

先述の神栖市の汚染現場付近から非汚染土壌を採取し、常温の大気中で約 50 h 風乾後、目の開きが 425 μm の篩にて分画し細粒分を土壌の母材とした。この母材に DPAA または PAA を溶解させた溶液を添加して混練し、再び前述と同様の条件で風乾させ、As 濃度を約 2000mg/kg とした。模擬的汚染に用いた溶媒には、DPAA および PAA が溶解し、かつ母材の構成成分が溶解しにくくなるべく性状の変化を防げるものとして、DPAA はエタノール、PAA はメタノールをそれぞれ用いた。

また神栖市における汚染時に出土したコンクリート様の塊の加熱処理も想定し、PAA を溶解させた水を用いて、最終的な濃度が約 2000mg/kg になるように調製したセメントを作成し、模擬汚染セメントとした。

さらに、これらの 3 種の試料を大気雰囲気下の管状炉内で常温から 850℃まで約 17℃/min で昇温し、30min 保持した後に徐冷した加熱残渣を加熱後の試料とした。

以上の内容で作成した試料の一覧を Table 1 に示す。

Table 1 測定試料リスト

グループ	試料				測定法
	有機 /無機	試料	前処理	略記	
G1 (標準試料)	有機	DPAA(ジフェニルアルシソ酸)	-	DPAA	透過法
		PAA(フェニルアルソソ酸)	-	PAA	透過法
	無機	As	-	As	透過法
		As ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃	透過法
		ヒ酸Ca	-	ヒ酸Ca	透過法
		KH ₂ AsO ₄	-	KH ₂ AsO ₄	透過法
		Na ₂ HAsO ₄	-	Na ₂ HAsO ₄	透過法
G2 (調製標準)	無機	ヒ酸Al	Air 850℃	ヒ酸Al	透過法
G3 (模擬汚染物)	不明	DPAA模擬汚染土壌	-	DPAA模擬土	蛍光法
		PAA模擬汚染土壌	-	PAA模擬土	蛍光法
		PAA模擬汚染セメント	-	PAA模擬セメント	蛍光法
	不明	DPAA模擬汚染土壌	Air 850℃	DPAA模擬土(加熱後)	蛍光法
		PAA模擬汚染土壌	Air 850℃	PAA模擬土(加熱後)	蛍光法
		PAA模擬汚染セメント	Air 850℃	PAA模擬セメント(加熱後)	蛍光法

2.2 測定および解析方法

XAFS 測定は SPring-8 のビームライン BL01B1 にて実施した。Si(111)の 2 分光器を用いて単色化した X 線のエネルギーを As-K 吸収端近傍のエネルギー範囲で連続的に変化させて試料に照射し、試料の X 線吸収量の変化を測定した。

2.1 で示した試料のうち、G1 および G2 の試料は X 線吸収端前後の吸収量の差 $\Delta\mu t$ が約 1 になるように試料の厚みを計算し、適量の窒化ホウ素を添加してメノウ鉢でよく混合しディスク状に成型して、検出器としてイオンチャンバーを用いる透過法で測定した。また G3 の試料は、粉末のまま約 500mg をポリエチレン製の袋に密封し、多素子 SSD を用いる蛍光法にて測定を行った。

得られた吸収スペクトルは、バックグラウンドを除去後に各スペクトル間で吸収量を規格化し、吸収端の位置および吸収端からおおよそ 50eV の範囲における XANES 領域の形状を比較した。形状の比較は目視で行うとともに、G3 の各スペクトルとその他のスペクトルを一对一で比較し、以下の式に示す R 値を算出して類似の度合いを評価した。この場合、R 値は 0 に小さいほど両スペクトルは類似していることを表す。

$$R = \frac{\sqrt{\sum_{\text{解析範囲}} (\text{試料の吸収量} - \text{標準試料の吸収量})^2}}{\sqrt{\sum_{\text{解析範囲}} (\text{試料の吸収量})^2}}$$

3 実験結果および考察

本実験で測定した全ての As-K 吸収端スペクトルを Figure に示す。図中最上部の DPAA から Na_2HAsO_4 までの標準試料のスペクトル (G1) は価数によって吸収端の現れる位置が異なるほか、有機ヒ素である DPAA および PAA は、他の 5 価の無機化合物に比べて吸収端の立ち上がりが緩やかであるという明瞭な相違が認められた。

G3 のうち加熱前の試料である DPAA 模擬土、PAA 模擬土、PAA 模擬セメントの形状から、これらの 3 種の試料中のヒ素は模擬汚染時に使用した各有機ヒ素化合物のままの形態であることが推測された。

一方、G3 のうち加熱後の試料である DPAA 模擬土 (加熱後)、PAA 模擬土 (加熱後)、PAA セメント (加熱後) の吸収端の立ち上がり部分の形状は、無機物質特有のものに変化していることがわかった。

さらに試料中 As の化学形態をより客観的に推定するために、2.2 に既述の方法で R 値を算出した。G3 の各スペクトルを解析対象とし、これと他のスペクトルとのあらゆる組合せにおいて R 値を求め、以下に示した範囲に分類して、形状の類似性を四つの段階で評価した。なお G1 のうち、試料との形状に明瞭な違いの認

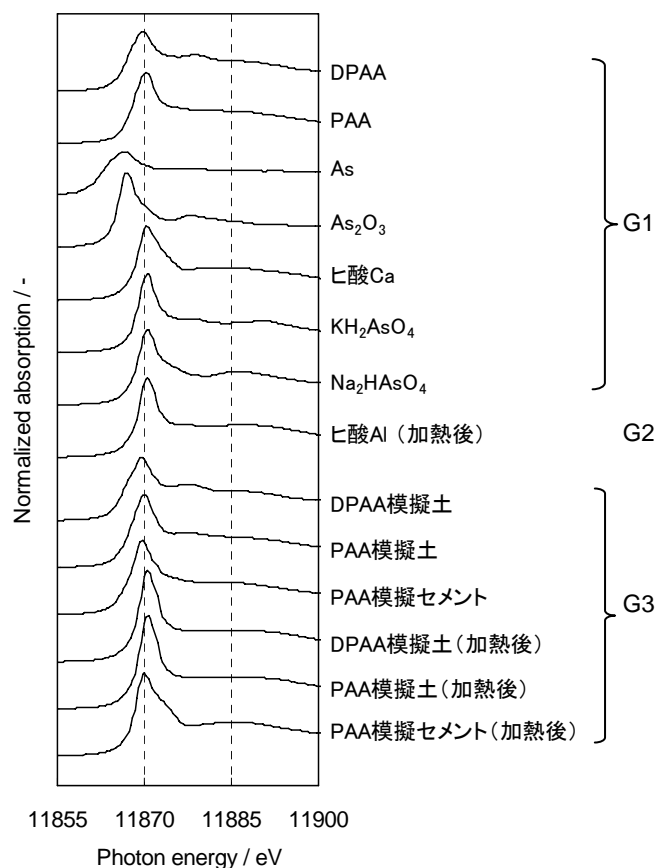


Figure As-K 吸収端における XANES スペクトル

められた As と As₂O₃ は解析の対象外とした。

- ◎ : 0 < R ≤ 0.06
- ○ : 0.06 < R ≤ 0.09
- △ : 0.12 < R ≤ 0.15
- 空白 : R > 0.15

結果を Table 2 に示す。各スペクトルの形状比較から得られた所見のとおり、加熱前の模擬汚染物は、DPAA および PAA に近い形態で存在していた。

DPAA 模擬土 (加熱後) と PAA 模擬土 (加熱後) のスペクトルは酷似しており、さらにこれらはヒ酸 Al がもっとも確からしい形態であった。また PAA 模擬セメント (加熱後) はヒ酸 Ca に最も近い形状であった。

以上より、DPAA と PAA によって模擬的に汚染した土壌を加熱すると、加熱後の生成物は同じであり、さらにヒ素はマトリクス中に含まれる主要な元素、すなわち土壌の場合は Al₂O₃ など、セメントの場合は Ca 化合物とそれぞれ焼結することによって、ヒ酸塩を生成することが推測された。またこれらの化合物は水に対して不溶性または難溶性²⁾であり、有機ヒ素汚染物の加熱処理によるヒ素の環境中への溶出抑制効果が期待される。

4 まとめ

有機ヒ素を含有する汚染物の加熱処理前後におけるヒ素の形態について放射光を用いた XAFS 分析を実施し、以下の点を明らかにした。

- (1) 標準物質、調製標準試料の分析結果から、無機ヒ素と有機ヒ素間において XANES スペクトルの立ち上がり方に明瞭な違いがあり、また各種化合物間においてもその形状に違いが認められた。
- (2) 各汚染物中の有機ヒ素は 850℃以上の加熱処理により熱分解して無機化し、加熱前の有機ヒ素の種類に関わらず加熱後は同様の形態になることがわかった。
- (3) 加熱後に無機化した汚染物中のヒ素は、土壌またはセメント中の主構成化合物と焼結し、不溶性または難溶性の 5 価のヒ酸塩を生成することがわかった。

参考文献

- 1) 西村忠久, 戸沢一光 “ヒ酸鉄, ヒ酸カルシウム, ヒ酸マグネシウムの溶解度積について” 日本鉱業会誌, 34, 1, 19-26 (1978)
- 2) 化学大辞典編集委員会 “化学大辞典” 共立出版, 7, 334-335 (1993)

謝辞

本課題を実施するにあたり、JASRI の二宮利男様、西野潤一様、谷田肇博士、宇留賀朋哉博士にご指導を賜りました。また日立造船株式会社の山本常平様、奥村諭様、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻武田研究室の方々にご協力を賜りました。ここに記して謝意を表します。

Table 2 各試料のスペクトル形状の類似性

	G1				G2	G3					
	DPAA	PAA	ヒ酸Ca	KH ₂ AsO ₄	Na ₂ HAsO ₄	ヒ酸Al (加熱後)	DPAA模擬土	PAA模擬土	PAA模擬セメント	DPAA模擬土 (加熱後)	PAA模擬土 (加熱後)
G3	○	○					-	-	-	-	-
	△	○					△	-	-	-	-
	△	◎					△	◎	-	-	-
				△		○				-	-
						○				◎	-
			○		△						

注
 ・「-」印…重複する組合せ
 ・網掛け部…低R値が期待できない(有機試料-無機試料間の)組合せ