

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：2006B0195
- ② 実施課題名：汚染土壌浄化技術高度化のための汚染物中ヒ素の化学形態
および加熱処理時の挙動解明
- 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¹⁾。しかしながら、2005年に茨城県神栖市において住民の健康被害から発覚した有機ヒ素による地下水汚染では、これまでに例のない有機ヒ素が検出され話題となった。ここで検出された主な有機ヒ素は、フェニル系の化合物である DPAA、PAA であった。周辺土壌の調査の結果、被害を受けた住民の居住地域から有機ヒ素によって汚染されたコンクリート様の塊が出土し、汚染源として特定された。現在の見解では、1990年代に何者かによってセメントと共に土壌中に流し込まれたものと見られている。またこれらのフェニル系有機ヒ素は自然界には存在しないため、旧日本軍の毒ガスに起因するものとの見方もある²⁾。

一般的に無機ヒ素化合物の毒性は $\text{As(III)} > \text{As(V)}$ となっており、さらに自然界に存在する有機ヒ素であるメチル系の化合物はこれら無機ヒ素に比べて毒性はきわめて低い。しかしながら、今回の汚染で発見された DPAA、PAA は無機ヒ素に匹敵する毒性を持つとされ、現に発育や言語に障害が見られるなどの被害が出た²⁾。

そこで我々は、この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に着手した。具体的な処理方法として、有機ヒ素汚染物を加熱処理することにより、総じて知見の多い無機化合物とする方法に着目した。2006年度上期に実施した試験では、DPAA または PAA によって模擬的に汚染した土壌の加熱処理後試料の XAFS 分析を行い、汚染土壌中のフェニル系有機ヒ素化合物が加熱処理によって無機化し、さらに DPAA および PAA の熱分解により生成した As_2O_5 が土壌中の主構成化合物と化合してヒ酸アルミニウムまたはヒ酸カルシウムになることがわかった（戦略活用プログラム、2006A0147）。今回の課題では、加熱無害化処理の高度化をねらいとして、加熱処理時の雰囲気および加熱処理後試料の不溶化処理を施した試料について XAFS 分析を行い、主に溶出試験結果とヒ素の化合状態との対応を試みた。

2 実験方法

2.1 模擬汚染試料の作成

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 μ m 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 はエタノール、PAA はメタノールをそれぞれ用いた。

2.2 加熱処理試験

2.1 で作成した DPAA 模擬汚染土または PAA 模擬汚染土を、大気雰囲気または窒素雰囲気下の管状炉内で常温から 850 $^{\circ}$ C まで約 17 $^{\circ}$ C/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。この加熱後試料を XAFS 分析に供したが、一部は環境省告示第 46 号に準拠した方法により溶出試験を実施した。

2.3 不溶化処理試験

PAA 模擬汚染土を 2.2 で示した方法（大気雰囲気下のみ）により加熱した試料に対し、Ca(OH)₂ を 0.1% または 1% 添加することにより pH を調整し、2.2 と同様の溶出試験を実施した。またポリ硫酸第二鉄を 5% 添加の後、Ca(OH)₂ を 1%、1.25%、3% 添加することにより pH を調整し、溶出試験を実施した。

2.4 XAFS 測定

以上の 2.1~2.3 で作成した試料と複数の標準物質に対して XAFS 分析を実施した。対象試料の一覧を Table 1 に示す。なお、標準物質のヒ酸アルミニウムについては、西村ら³⁾の報告したヒ酸塩の作成方法をもとに、Na₂HAsO₄·7H₂O と Al₂(SO₄)₃ 各水溶液の混合により得られる沈殿を回収し、粉末 X 線回折によりその存在を予備的に確認した。

XAFS 測定は SPring-8 のビームライン BL01B1 にて行い、Si(111)の 2 分光器を用いて単色化した X 線を 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。標準試料については、X 線吸収端前後の吸収量の差 $\Delta\mu$ 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。またその他の実験試料については、粉末あるいは含水状態のまま約 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、スペ

Table 1 XAFS 測定試料一覧

試料	加熱条件	加熱後添加物		対応項	試料番号
		Ca(OH) ₂	ポリ硫酸第二鉄		
		%	%		
DPAA 模擬汚染土壌	-	0	0	2.2	1
	Air 850 $^{\circ}$ C	0	0		2
	N2 850 $^{\circ}$ C	0	0		3
PAA 模擬汚染土壌	-	0	0		4
	Air 850 $^{\circ}$ C	0	0		5
	N2 850 $^{\circ}$ C	0	0		6
PAA 模擬汚染土壌	Air 850 $^{\circ}$ C	0.1	0	2.3	7
		1	0		8
		0	5		9
		1	5		10
		1.25	5		11
		3	5		12
標準試料	DPAA、PAA、ヒ酸Ca、ヒ酸Al、KH ₂ AsO ₄ 、亜ヒ酸、As(単体)				

クトルの微分曲線が吸収端付近で最大となる点を吸収端の位置とした。さらに吸収端からおよそ 50eV の範囲における XANES のスペクトルの形状を比較した。

3 実験結果および考察

3.1 加熱雰囲気の影響

標準試料および試料 1~6 の吸収端位置の解析結果を Fig.1 に、XANES スペクトルを Fig.2 にそれぞれ示す。Air 雰囲気中で加熱処理した試料（試料 2、5）のヒ素の吸収端位置は、加熱前（試料 1、4）に比べ高エネルギー側にシフトした。標準試料との比較から、Air 雰囲気での加熱処理においては、土壌中の有機ヒ素化合物はほぼ 5 価の無機ヒ素化合物に変化することが示唆される。またそれら加熱後試料（試料 2 と 5）は互いに酷似していることから、土壌中 DPAA と PAA は加熱後の形態がほぼ同一であることがわかる。一方それらのフィッティング解析では、今回までに用いた標準試料の中ではヒ酸 Al に最も近いという結果であった。これらの結果は前回の試験（2006A 期戦略活用プログラム）結果

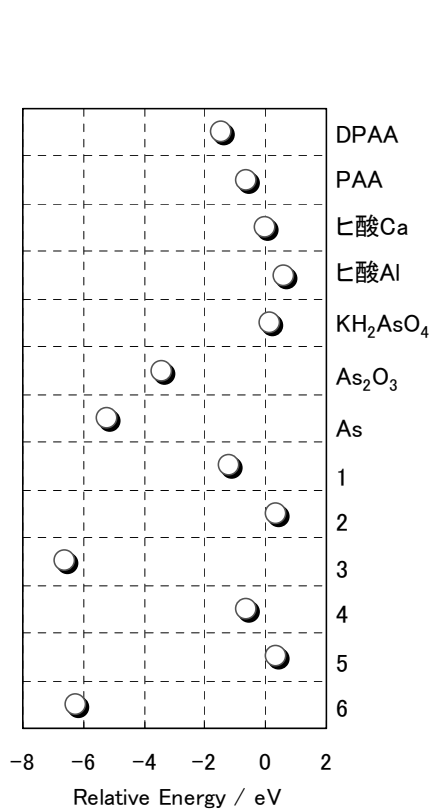


Figure 1 雰囲気の違いによる吸収端位置の変化

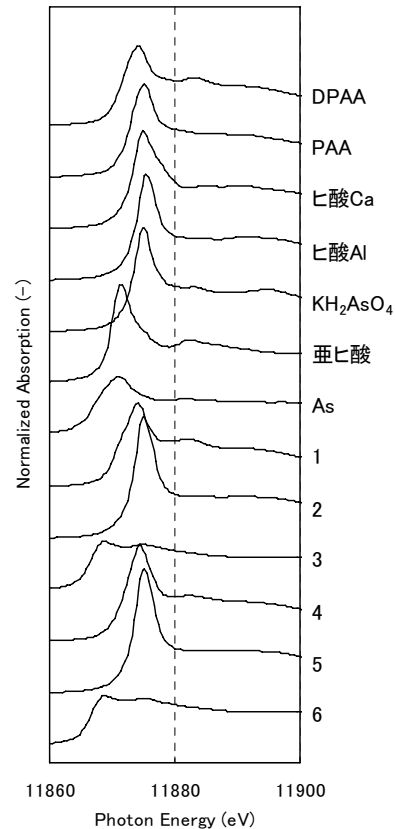


Figure 2 雰囲気の違いと XANES スペクトル

を支持する。窒素雰囲気中で加熱した試料（試料 3、6）の吸収端の位置は、Air 雰囲気のものとは反対に低エネルギー側にシフトし、それらは 0 価である単体のヒ素よりも低いエネルギー位置であった。また Air 雰囲気の場合と同様に窒素雰囲気においても土壌中 DPAA および PAA の加熱後の形態はほぼ同一であった。窒素雰囲気における加熱試料のフィッティング解析では、加熱処理

Table 2 雰囲気の違いと溶出液濃度

試料	雰囲気	試料番号	溶出試験	
			濃度 mg/L	pH
DPAA 模擬汚染土壌	-	1	130	6.4
	Air	2	9.6	7
	N2	3	7	7.3
PAA 模擬汚染土壌	-	4	130	6.1
	Air	5	8.5	6.3
	N2	6	7	7.7

のスペクトルは他のどの標準物質あるいは実験試料とも一致せず、また複数のスペクトルを用いてフィッティングを試みたが、良い一致を示す組合せも見当たらず、明確な化合形態は推定されなかった。

一方、各実験試料の溶出試験結果 (Table 2) より、土壌中の有機ヒ素は、大気・窒素の両雰囲気共に加熱処理に大幅にその溶出量が低減していることが認められた。雰囲気の違いについては、窒素雰囲気の方が若干の pH の上昇と溶出量の低減が認められたものの、その差は加熱処理前後の差に比べて非常に小さい。

3.2 不溶化処理条件の影響

実際の無害化処理では処理物が溶出量基準 (埋立て基準 : 0.3mg/L、環境基準 : 0.01mg/L) を満足する必要がある、Fig.3 に示した溶出試験結果より基準を満足するものは、全てポリ硫酸第二鉄を使用した後に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調整を施した条件のみであった (試料 10、11、12)。一般に、無機ヒ素化合物の不溶化は消石灰や Fe (III) 塩の添加で達成できる。本実験により有機ヒ素由来の焼成物に対しても本方法が有効であることがわかった。また、当処理においては 0.01mg/L 以下となる条件もあったことから、易溶性である有機ヒ素化合物は加熱処理によりかなりの確度で無機化されることが、この溶出試験からも支持される。しかしながら、XAFS 測定の結果 (Fig.4 および Fig.5) から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみ (試料 7、8)、あるいはポリ硫酸第二鉄と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の両方を用いた条件 (試料 9~12) において不溶化したヒ素の吸収端の位置は、pH の増加に対してエネルギーの微減が認められ、不溶化の差異のある試料間でスペクトルに有意な差は見られなかった。

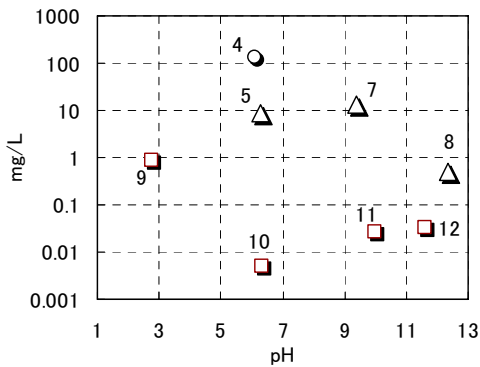


Figure 3 不溶化処理と溶出液濃度

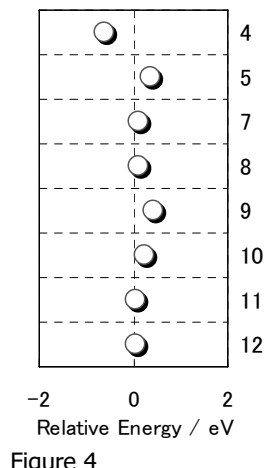


Figure 4 不溶化処理と吸収端位置

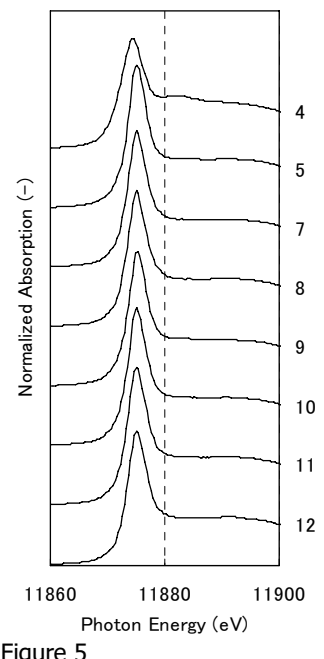


Figure 5 不溶化処理と XANES スペクトル

3 まとめ

有機ヒ素汚染物処理の高度化を目的として、加熱処理時の雰囲気および不溶化処理条件が溶出特性に与える影響の機構を XAFS 測定によって明らかにすることを試みた結果、雰囲気は溶出特性ではなく形態に著しい影響を及ぼし、また逆に不溶化処理は形態に大きな影響を及ぼさないことが明らかになった。またヒ素の溶出特性は pH 依存性が強く、必ずしもその機構が XAFS によって得られる化合形態と結びつかない可能性も踏まえて、今後、窒素雰囲気下での処理物の溶出特性や、不溶化処理を施した汚染物の EXAFS 解析などのさらなる検討の余地がある。

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氏、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。

※ 参考文献

- 1) S. Bang, M. Patel, L. Lippincott and X. Meng: *Chemosphere* **60** (2005) 389
- 2) 環境省ホームページ: <http://www.env.go.jp/>
- 3) 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)