

博士論文

酸化マグネシウム系不溶化材による  
汚染土壌中の重金属類の不溶化に関する研究

(Immobilization of heavy metals in soils by the addition of  
magnesium oxide-based materials)

2020年3月

中田 英喜

山口大学大学院創成科学研究科

# 目次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 汚染土壌からの重金属類の溶出	3
1.2.1 汚染土壌	3
1.2.2 重金属類	4
1.2.3 重金属類の溶出	5
1.3 重金属類の不溶化	13
1.4 本研究の構成と概要	17
1.5 参考文献	18
第2章 酸化マグネシウムによる鉛汚染土壌の不溶化	22
2.1 はじめに	22
2.2 実験方法	22
2.2.1 使用材料	22
2.2.2 模擬汚染土壌の作製	23
2.2.3 不溶化処理および溶出試験	24
2.2.4 逐次抽出法による鉛の収着形態分析	27
2.2.5 鉛の定量	28
2.2.6 pH測定	28
2.2.7 TEM-EDS解析	28
2.3 結果および考察	29
2.3.1 鉛汚染土壌の不溶化に及ぼす酸化マグネシウム添加の影響	29
2.3.2 逐次抽出法による鉛の収着形態	31

2.3.3	土壌の TEM-EDS 解析	34
2.3.4	鉛の不溶化プロセス	37
2.4	本章のまとめ	39
2.5	参考文献	39
第 3 章 酸化マグネシウムによるヒ素 (V) 汚染土壌の不溶化		40
3.1	はじめに	40
3.2	実験方法	40
3.2.1	使用材料	40
3.2.2	カオリナイトおよび酸化マグネシウムへのヒ素 (V) の収着実験	41
3.2.3	模擬汚染土壌の作製	42
3.2.4	不溶化処理および溶出試験	42
3.2.5	拡散セルを用いたヒ素 (V) の挙動把握	44
3.2.6	選択的連続抽出法によるヒ素 (V) の収着形態分析	46
3.2.7	ヒ素の定量	46
3.2.8	pH 測定	46
3.3	結果および考察	47
3.3.1	カオリナイトへのヒ素 (V) の収着	47
3.3.2	酸化マグネシウムへのヒ素 (V) の収着	49
3.3.3	溶出試験	50
3.3.4	ヒ素 (V) の不溶化プロセス	53
3.4	本章のまとめ	57
3.5	参考文献	58
第 4 章 酸化マグネシウムと鉄 (II) によるセレン (VI) 汚染土壌の不溶化		59
4.1	はじめに	59
4.2	実験方法	60

4.2.1	使用材料	60
4.2.2	模擬汚染土壌の作製	60
4.2.3	拡散セルを用いたセレンの挙動解析	61
4.2.4	セレンの定量	63
4.2.5	pH 測定	65
4.2.6	XAFS 分析	65
4.2.7	粉末 X 線回折による水和物解析	65
4.3	結果および考察	66
4.3.1	拡散セルによる実験精度	66
4.3.2	拡散セル実験によるセレンの溶出・収着挙動の把握	68
4.3.3	液相中のセレンの価数分析	69
4.3.4	固相中のセレンの価数分析	70
4.3.5	セレン (VI) の不溶化プロセス	73
4.4	本章のまとめ	76
4.5	参考文献	77
第 5 章 総括		78
謝辞		82



## 第1章 緒論

### 1.1 本研究の背景と目的

日本国土は多様な地質からなり火山や温泉が広く分布し、変質作用が及んでいることから自然由来の重金属類を含む土壌や岩石が存在する。道路・トンネル工事において、鉛やヒ素などの自然由来の重金属類を含む土壌や岩石が発生することがある<sup>14)</sup>。過去の日本の鉱山開発では足尾銅山、神岡鉱山、土呂久鉱山の鉱害問題が発生したことはよく知られている<sup>4-8)</sup>中、平成22年4月施行の改正土壌汚染対策法では自然由来重金属類を含む土壌が法の対象となった。平成23年度には地盤工学会に「21世紀の新しい地盤環境問題と解決方策に向けて」に関する研究委員会が設置され、自然由来重金属類については人類が新たに直面している地盤環境問題として取上げられた<sup>9)</sup>。自然由来重金属類は金属鉱床や泥質堆積物に含まれることがあり、黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )に代表される硫化鉱物の中に存在しやすい<sup>10-14)</sup>。硫化鉱物は還元環境下では分解することなく安定に存在するが、酸化環境下に曝されると水と酸素との反応により分解しやすくなり、重金属類を含む金属イオン、硫酸イオンおよび水素イオンを放出し、重金属類の溶出濃度が土壌溶出量基準を超過するケースがある。平成29年度の地下水質測定結果<sup>15)</sup>では、重金属類による土壌溶出量基準を超過した事例のうち84%が自然由来の重金属類によるものである。自然由来重金属類の中でもヒ素が溶出する事例が最も多く、またヒ素は鉛やセレンのような重金属類と複合的に溶出するケースがある<sup>2)</sup>。一方で、道路・トンネル等の建設工事において重金属類を溶出する土壌や岩石が大量に発生した場合には発注者がその対策費用を負担することがほとんど<sup>12)</sup>であり、公共工事では国民の税金で対応することになる<sup>16)</sup>。事業費用を圧迫せず、かつ工事を円滑に進めるための合理的でかつ経済的な処理方法が求められる<sup>12),17-18)</sup>中で、過不足のない対応をとることが肝要である<sup>16)</sup>。こうした中、持続可能な土壌汚染対策(Sustainable remediation)といった考え方<sup>19-21)</sup>があり、「解決に向けた未来設計」が必要であると提案されている<sup>9)</sup>。重金属溶出対策工法には遮水シート封じ込め工法、不溶化処理工法、吸着層工法といった工法がある<sup>1)</sup>が、この中で遮水シート封じ込め工法は溶出リスク

をゼロにできるものの、重金属類の溶出濃度が比較的低い場合には過剰な仕様となり経済的な工法とは言いづらい<sup>4)</sup>。これに対し、重金属類の溶出濃度を低減する不溶化処理工法<sup>22-25)</sup>や重金属類を敷設した吸着層で吸着・保持する吸着層工法<sup>26-28)</sup>は、重金属類の溶出濃度に応じて仕様を決定することができ、より合理的でかつ経済的な工法と言える。その中で、不溶化処理工法は比較的簡便に低コストで汎用な施工機械を用いて大量の処理が可能な工法として期待できる。平成22年度以降、不溶化材に関する研究発表<sup>29-39)</sup>が盛んになり、その中で酸化マグネシウムを不溶化材とする研究報告例<sup>30-34)</sup>が比較的多い。酸化マグネシウムが注目されている理由には、鉛、カドミウム、ヒ素、セレン、フッ素などの多種の重金属類の不溶化に効果があるためと報告されている<sup>30)</sup>。酸化マグネシウムによる重金属類の不溶化は、酸化マグネシウムの水和生成物による物理的な封じ込め、水和生成物の吸着作用、水酸化物の生成・沈殿や共沈、難溶性塩生成などの物理・化学的効果との相乗効果により重金属類全般に対して不溶化効果が高いという報告例もあるが、不溶化メカニズムは十分に明らかにされていないことが指摘されている<sup>30)</sup>。また不溶化処理土壌には重金属類が残存することから再溶出の不安などの不溶化効果の長期安定性（持続性）が懸念されている<sup>40-41)</sup>。これらの指摘については、解決に向けた研究が進められているものの、不溶化メカニズムおよび不溶化効果の長期安定性は未だに十分に明らかにされたとは言いづらい。

そこで本研究では、酸化マグネシウムを主成分とする不溶化材が汚染土壌中の鉛、ヒ素、セレンの不溶化に及ぼす影響を調べ、それらの不溶化プロセスをより明らかにするとともに、不溶化プロセスの解明を通して不溶化効果の長期安定性に関する知見を得ることを目的とした。なお、酸化マグネシウムに着目した理由は、その水酸化物イオン供給能および等電点が高いことから、鉛のようなカチオンとヒ素のようなアニオンともに不溶化しやすい材料として期待でき、それらの複合汚染土壌の不溶化に適応できると考えたためである。そして酸化マグネシウムはpH緩衝能が優れる材料であることから不溶化効果の長期安定性が期待されたためである。

## 1.2 汚染土壌からの重金属類の溶出

### 1.2.1 汚染土壌

汚染土壌は重金属類のような有害物質で汚染された土壌である。土壌は岩石から生成されるものであるが、土壌の化学組成や構造は岩石に比べて非常に複雑となりやすい<sup>11)</sup>。これは、岩石から土壌が生成する過程において、岩石が物理的に破砕されて細粒化する過程（物理的風化）と、細粒化した岩石が水との反応によって化学的に変質する過程（化学的風化）を経て、土壌が岩石の破片、その岩石に含まれていた鉱物粒子、岩石を構成していた鉱物の変質によって新たに生成した二次鉱物が集合したものであるからである。

一方、土壌汚染対策法は、土壌汚染による人への健康被害を防止することなどにより、国民の健康を保護することを目的としている（法第1条）。土壌汚染対策法では、土壌に含まれていた有害物質が人体に取り込まれる経路について、特定有害物質を含む土壌から移行した特定有害物質を含む地下水を飲用摂取する場合と、特定有害物質を含む土壌を直接経口摂取する場合を想定した2つの基準を定めている。前者は土壌溶出量基準、後者は土壌含有量基準として定められている。それらの基準を表1-1に示す。

表 1-1 土壌溶出量基準と土壌含有量基準

有害物質	土壌溶出量基準 (mg/L)	土壌含有量基準 (mg/kg)
カドミウム及びその化合物	0.01以下	150以下
六価クロム化合物	0.05以下	250以下
シアン化合物	不検出	遊離シアン 50以下
水銀及びその化合物	0.0005以下 アルキル水銀は不検出	15以下
セレン及びその化合物	0.01以下	150以下
鉛及びその化合物	0.01以下	150以下
ヒ素及びその化合物	0.01以下	150以下
フッ素及びその化合物	0.8以下	4000以下
ホウ素及びその化合物	1以下	4000以下

土壌溶出量基準は、土壌（重量）の10倍量（容量）の水で対象物質をpH 5.8～6.3に調製した蒸留水を溶媒として6時間振とうにより溶出させ、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過して、得られた溶出液中の濃度が地下水環境基準値以下であることを条件として定められている。これは土壌に含まれる有害物質が地下水に溶出し、体重50kgの人がその地下水を1日2L、一生涯（70年間）にわたり飲み続けても健康影響が現れない濃度に設定されている。測定対象となる土壌は、破碎することなく自然状態において2mm目のふるいを通過させて得た土壌となっている。建設工事では岩石・土壌は2mmより大きい粒径の粒子も含まれるが、土壌汚染対策法の対象外であり粒径2mmを超える礫や岩は自主的な調査になる。できる限り利用実態に応じた試験方法を定めて評価を行うことが望まれているが、現状は短期溶出試験では試料を2mm以下になるように粉碎調整されていることが多い。これらの問題については科学的合理性のある環境安全性の評価法の体系化が求められている<sup>17)</sup>。

## 1.2.2 重金属類

一般に重金属とは、金属単体の密度が4 g/cm<sup>3</sup>以上の金属元素を指す用語である。土壌汚染対策法ではカドミウム、六価クロム、シアン、水銀、セレン、鉛、ヒ素、フッ素、ホウ素およびそれらの化合物を第二種特定有害物質と定めている。土壌汚染対策法のような日本の環境関連法規における基準では、カドミウム、鉛、クロムおよび水銀などの重金属ほかに、ヒ素、ホウ素などの半金属、フッ素のような非金属およびシアンのような化合物も「重金属等」あるいは「重金属類」と一括して呼ばれることが多い<sup>8)</sup>。これは上述の半金属や非金属などは化学的挙動が有機塩素化合物や油などに比べて重金属と類似することから有害元素群として纏められやすいためと言われている<sup>47)</sup>。自然由来重金属とは、土壌汚染対策法の対象物質のうち、天然に存在する可能性がある8物質（カドミウム、鉛、水銀、六価クロム、ヒ素、セレン、フッ素、ホウ素）を指す。これら重金属類の存在度は表1-2のように整理される<sup>り</sup>。日本はヒ素の濃度が世界平均より高いなどの特徴がある。これは日本列島が大陸プレートと海洋プレートが押し合う境界にあつて、特定の金属が融点等の関係で集まりやすいためと説

明されている<sup>17)</sup>。なお、日本国内の重金属類の分布は産業技術総合研究所地質調査総合センターにより詳しく調べられており、参考文献<sup>42-43)</sup>を参照されたい。

表 1-2 自然界における重金属類の存在度 (mg/kg)<sup>1)</sup>

	Cd	Cr	Hg	Se	Pb	As	F	B
地殻の平均値 (クラーク数)	0.2	100	0.08	0.05	13	1.8	625	10
大陸地殻の元素量	0.098	185	0.08	0.05	8	1	625	10
日本列島の上部地殻の平均値	—	84	—	—	16.9	6.5-7.1	—	—
日本の河川堆積物の平均値	0.158	65.2	0.054	—	23.1	9.32	—	—

### 1.2.3 重金属類の溶出


国内の建設工事における自然由来の重金属類を含む土壌および岩石の対策事例を表 1-3 に示す<sup>2)</sup>。表 1-3 のように、重金属対象物質としてはヒ素が圧倒的に多く、その他には鉛やセレン等も見受けられ、またヒ素は鉛やセレン等と複合的に溶出するケースもある。次に岩石粉碎試料の溶出試験結果<sup>2)</sup>を表 1-4 に示す。その溶出量は岩石の種類によって異なり、重金属類の存在形態によって多様であることが示唆されている。

表 1-3 自然由来重金属類含有土の対策事例<sup>2)</sup>

No.	発注者	地域	工種	対象物質	対策土 (m <sup>3</sup> )	対策法
1	官公庁	関東地方	トンネル	As	—	海面埋立処分場
2	官公庁	関東地方	開削	As	—	海面埋立処分場
3	民間	—	道路工事, トンネル等	As	—	盛土
4	官公庁	北海道地方	トンネル	As, Pb	—	吸着層方式で盛立て
5	民間	中部地方	トンネル	As, F	—	山間廃棄物処分場
6	官公庁	関東地方	下水道, 雨水貯水池	Pb	約20,000	民間汚染土壌処理施設
7	民間	関東地方	郊外店舗建設	As, Pb	約10,000	掘削除去→対策盛土
8	官公庁	中部地方	トンネル	Se	約3,000	盛土
9	官公庁	北海道地方	トンネル	As, Pb, Se	約56,000	専用処分場
10	官公庁	関東地方	シールド (発進立坑)	As, Pb	約100	汚染土壌処理施設
11	官公庁	関東地方	造成・開削	As, Se	約4,000	汚染土壌処理施設
12	官公庁	中部地方	トンネル	As (黄鉄鉱)	約5,000	専用処分場
13	官公庁	山陰地方	造成	As	—	不溶化埋戻し, セメント製造施設
14	官公庁	東北地方	トンネル	As, Se	約45,000	不溶化後→盛土
15	民間	関東地方	造成・開削	As, Pb	約10,000	セメント製造施設
16	民間	関東地方	造成	As	約25,000	セメント製造施設
17	民間	関東地方	シールド	As	約11,000	セメント製造施設

表 1-4 岩石粉碎試料の溶出試験結果<sup>2)</sup>

項目	土壌溶出量基準 (mg/L)	泥質岩(13)		砂岩 (1)	凝灰岩 (3)	安山岩 (1)	変質岩 (6)	鉍山ずり (1)
		泥岩 (9)	砂岩・泥岩互層又は泥質砂岩 (4)					
カドミウム及びその化合物	0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001—0.006	
六価クロム化合物	0.05	<0.01	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	—
水銀及びその化合物	0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	—
セレン及びその化合物	0.01	<0.001—0.016	<0.001—0.011	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005—0.061	—
鉛及びその化合物	0.01	<0.001—0.015	<0.001	0.008	<0.005	0.005	<0.005—0.57	0.012
ヒ素及びその化合物	0.01	<0.001—0.037	<0.010—0.027	0.084	0.003—0.017	0.005	<0.005—1.7	2.1
フッ素及びその化合物	0.8	<0.08—0.4	<0.08—0.4	<0.1	<0.1—0.2	<0.1	<0.1	—
ホウ素及びその化合物	1	<0.1—0.3	<0.1—0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1—0.9	—

次に、 1-1 に酸化的な地球表層で安定な各元素のイオン半径 (r) と価数 (z) との関係<sup>4)</sup>を示す。図中の右下にあるグループ 1 と左上のグループ 3 に属する元素は水への溶解性が高い。グループ 1 のイオン半径の大きい金属イオンは、イオンの持つ静電ポテンシャル (= z/r, イオンポテンシャル) が小さく錯生成が弱いため、水によく溶けやすくなる。またグループ 3 に属する元素のイオンはイオンポテンシャルが極めて大きいため、単独のイオンでは存在せずオキソアニオンの形をとり、オキソアニオンになることで電荷密度が小さくなるため特定の化合物として沈殿せずに水和イオンのほうが安定であり、水によく溶けやすい。一方、グループ 2 はイオンポテンシャルが比較的大きい陽イオンが位置し、これらは電荷密度が大きく加水分解を受けて容易に沈殿するため水に溶けにくいと報告されている。この報告<sup>4)</sup>によれば、本研究の対象である鉛はイオン半径 (r) が大きいグループ 1 に、ヒ素 (V) とセレン (VI) は価数 (z) が大きいグループ 3 に位置し、いずれも水溶解性は高いものとして分類される。元素の溶存化学形態を制御する重要な因子としては、溶存する水の pH や酸化還元ポテンシャル (Eh)、温度、天然水が移動する媒体 (地層や土壌) に存在する固体の表面特性、配位子の存在度や種類、他の溶存陽イオンや陰イオン種と濃度などが取り上げ

られる。この中でも、元素の移動性や溶解度に直接かかわるのは pH と Eh である。以下にヒ素、セレン、鉛に関して、pH-Eh 平衡図と溶出形態について概説した。

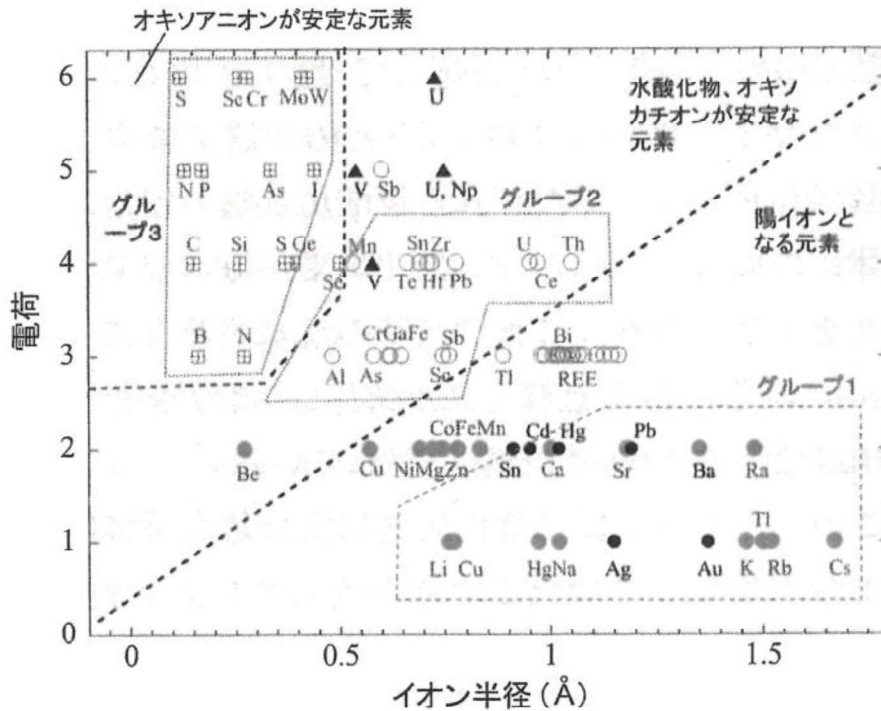


図 1-1 元素のイオン半径と価数との関係<sup>44)</sup>

### (1) ヒ素

ヒ素は周期表で第 15 族に属する元素であり、その化学的性質はリンに類似する。ヒ素は -3, -1, 0, +3, +5 の原子価をとり、水中では +5 価, +3 価, 0 価として存在する。上述のように、その存在割合は主として酸化還元電位 (Eh) と pH によって決まる。ヒ素の pH-酸化還元電位 (Eh) 平衡図<sup>13)</sup> を図 1-2 に示す。

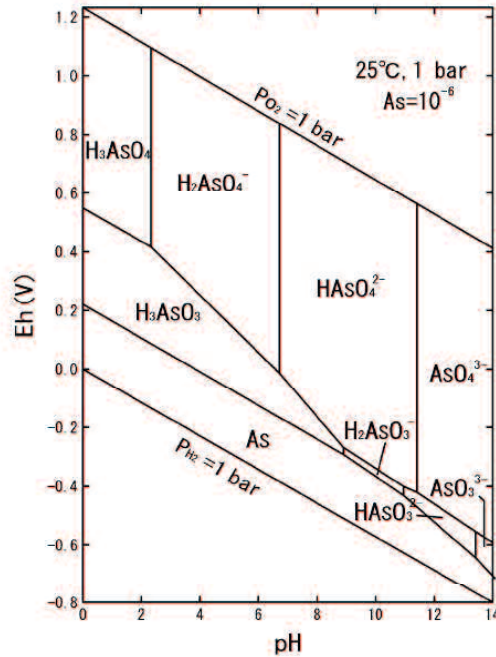


図 1-2 ヒ素を含む水 (As-H<sub>2</sub>O 系) の pH-Eh 平衡図<sup>13)</sup>

(25°C, 1 気圧下における水の安定領域内でのヒ素 (濃度: 10<sup>-6</sup> mol/L=0.075mg/L) の化学形態)

図 1-2 のように、通常環境下のヒ素はその大部分がオキソアニオン (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) として挙動する。またヒ素が鉄、硫黄と共存するときの pH-Eh 平衡図<sup>13)</sup>を図 1-3 に示す。図 1-3 のように、ヒ素は鉄と硫黄と共存すると、酸化環境下ではヒ素は鉄と結合してスコロド石 (FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) として存在するか、フェリハイドライト (Fe(OH)<sub>3</sub>) に吸着されて存在する<sup>13)</sup>。また、フェリハイドライトの領域内にシュベルトマナイト (Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>) · nH<sub>2</sub>O) が生じることがある。この鉱物は低結晶質の準安定相であるため、時間経過とともに脱水してゲーサイト (FeOOH)、そして赤鉄鉱 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) へと変化する。一方、還元環境下で硫黄が存在する環境では-1 価イオンとして硫黄と類似した挙動をとり、硫化鉱物に硫黄と一緒に取り込まれる<sup>45)</sup>。

次に、土壌や岩石に含まれる黄鉄鉱に含まれるヒ素の溶出メカニズムについて簡単に述べる。黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>) の場合では以下の反応式のように分解し、その酸化反応は



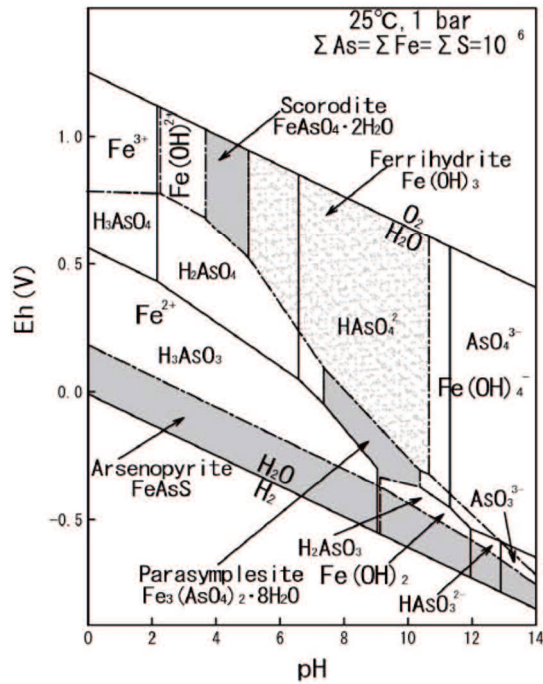
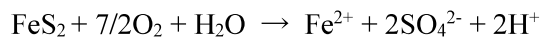


図 1-3 ヒ素・鉄・硫黄を含む水 (As-Fe-S-H<sub>2</sub>O 系) の pH-Eh 平衡図<sup>13)</sup>

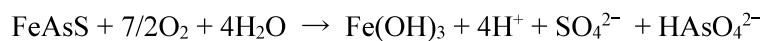
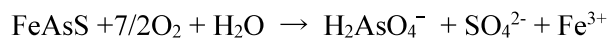
(ヒ素, 鉄および硫黄濃度は 10<sup>-6</sup>mol/L)

微生物の関与により速やかに進行する<sup>2)</sup>。黄鉄鉱に共存する鉱物としてヒ素が黄鉄鉱の硫黄の代わりに-1 価イオンとして鉄と結合している硫ヒ鉄鉱 (FeAsS) からヒ素が溶出することが知られている<sup>14)</sup>。なお、花崗岩からのヒ素の溶出については大山らの報告<sup>14)</sup>に、堆積物中のヒ素が地下水への溶出については吉村らの報告<sup>45)</sup>に詳しく記述されているので参照されたい。

(黄鉄鉱の分解)



(硫ヒ鉄鉱の分解とヒ酸の生成)



また、プロトンが鉱物との反応により消費されると中和され、鉄は水酸化第二鉄として沈殿し、ヒ素はヒ酸イオン ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) として溶出することもある<sup>14)</sup>。

## (2) セレン

セレンは周期表で第 16 族に属し、その化学的性質は硫黄やテルルと類似する。セレンは-2, 0, +4, +6 の原子価をとり、水中では+6 価, +4 価として溶け、オキソアニオンの化学形態をとる<sup>46)</sup>。セレンの pH-Eh 平衡図<sup>46)</sup> を図 1-4 に示す。ここではセレン濃度が  $10^{-6} \text{ mol/L} = 0.079 \text{ mg/L}$  の化学形態を示している。また、土壤中に鉄、硫黄、炭酸が共存イオンとして存在する場合の pH-Eh 平衡図<sup>47)</sup> を図 1-5 に示す。水中のセレンは酸化環境ではセレン酸 ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) が優勢で、還元環境では亜セレン酸 ( $\text{SeO}_3^{2-}$  または  $\text{HSeO}_3^-$ ) となる。また図 1-5 のように、セレンは還元環境ではセレン単体 [ $\text{Se}^0$ ] や鉄との化合物 ( $\text{FeSe}_2$ ,  $\text{FeSe}$ ) を形成し、通常環境で溶存する 4 価の亜セレン酸イオン ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) は 3 価鉄などに吸着しやすく、6 価のセレン酸イオン ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) は 4 価セレンと異なり吸着されにくい。セレンはセレン鉱物として存在することは稀であり、ヒ素と同様に黄鉄鉱の硫黄の代わりに Fe と結合しており、セレン酸 ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) として溶出することが多い。

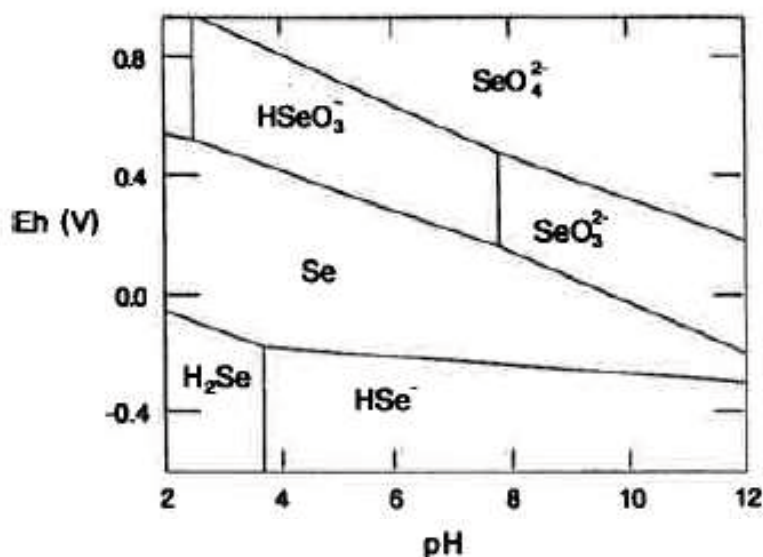


図 1-4 セレンを含む水 (Se-H<sub>2</sub>O 系) pH-Eh 平衡図<sup>46)</sup>

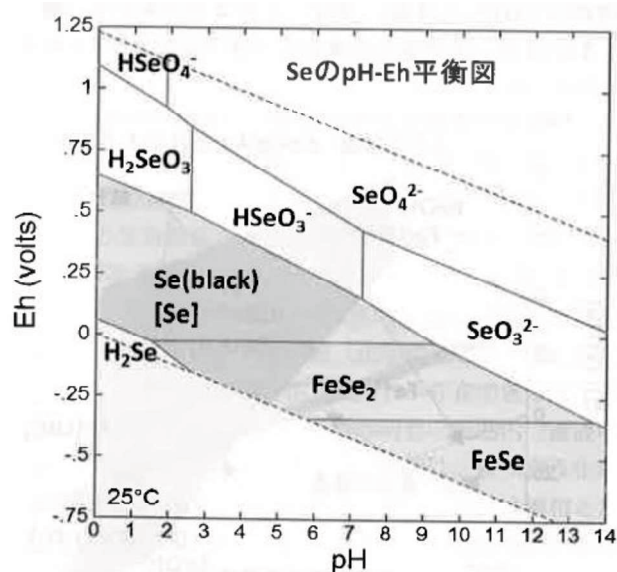


図 1-5 セレン・鉄・硫黄・炭酸を含む水 (Se-Fe-S-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系) pH-Eh 平衡図<sup>47)</sup>  
 (セレン濃度：約 1mmol/kg, 気圧：1atm, 温度：25°C, CO<sub>2</sub>分圧：0.034%, 鉄：10mmol/kg, SO<sub>4</sub>：10mmol/kg の条件で作成されたもの)

### (3) 鉛

鉛は周期表で第 14 族に属し、微量ながら自然界に広範囲に存在する元素である。鉛はおもに方鉛鉱 (PbS) から産出されるが、鉛は黄鉄鉱中の鉄の代わりに硫黄と結合していることがある<sup>10)</sup>。鉛は価数 0, +1, +2, +3, +4 価の酸化状態があるが、水溶性の鉛化合物は 2 価または 4 価の状態であり、通常は 2 価の陽イオン (Pb<sup>2+</sup>) として溶け、強アルカリ性になると Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>として溶解する。鉛およびその化合物の溶解度を表 1-5 に、鉛の pH-Eh 平衡図<sup>48)</sup>を図 1-6 に示す。図 1-6 (左) に示すように、炭酸濃度が希薄な水環境においては、鉛は強酸性では Pb<sup>2+</sup>, 中性付近では Pb(OH)<sup>+</sup>, 強アルカリでは Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>となって溶解し、弱アルカリでは水溶解性が比較的低い Pb(OH)<sub>2</sub> となって沈殿する。また図 1-6 (中央) に示すように、炭酸を含む環境下においては、中性または弱アルカリ性では炭酸鉛 (PbCO<sub>3</sub>) や塩基性炭酸鉛 (Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) のような鉛化

化合物として沈殿することが知られている<sup>48)</sup>。

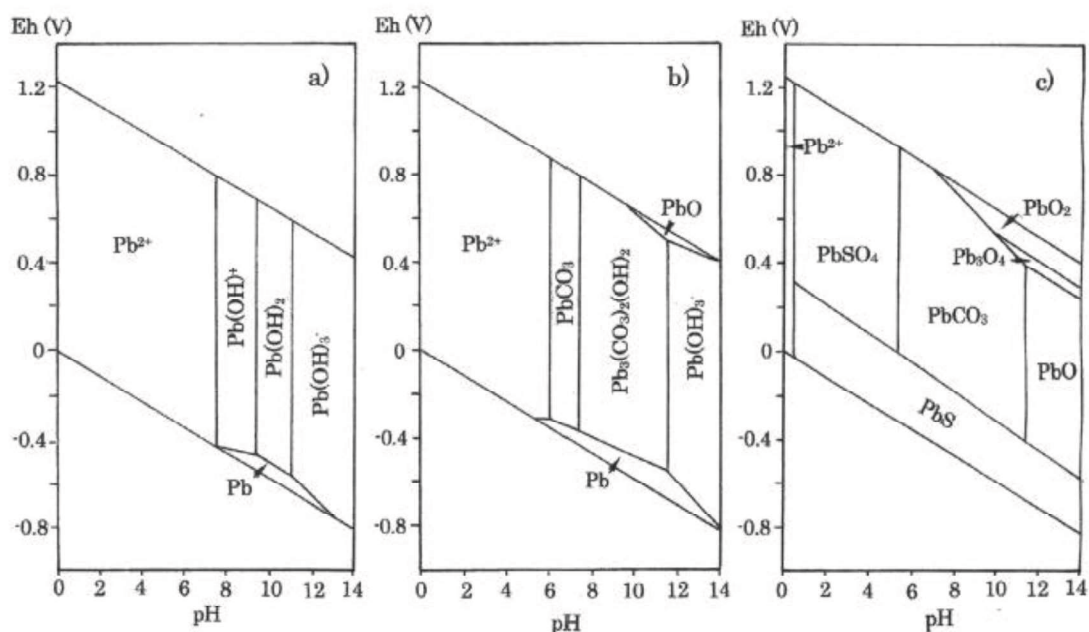


図 1-6 鉛の pH-Eh 平衡図<sup>48)</sup>

(左 : Pb-O-H 系, 中央 : Pb-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, 右 : Pb-S-C-O-H 系)

表 1-5 鉛およびその化合物の水に対する溶解度<sup>48)</sup>

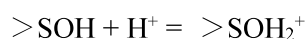
名称	化学式	溶解度 (Pb-mg/L)	温度 (°C)
硫化鉛	PbS	$3.7 \times 10^{-9}$	25
水酸化鉛	Pb(OH) <sub>2</sub>	0.029	25
炭酸鉛	PbCO <sub>3</sub>	0.058	25
塩基性炭酸鉛	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.083	25
リン酸鉛	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.11	20
鉛	Pb	0.31	24
酸化鉛	PbO	16	20
硫酸鉛	PbSO <sub>4</sub>	31	25
フッ化鉛	PbF <sub>2</sub>	66	25
塩化鉛	PbCl <sub>2</sub>	8,000	25
硝酸鉛	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	235,000	25

### 1.3 重金属類の不溶化

不溶化とは、土壌中の有害物質の水に対する溶解度を低下させる技術であり、つまり水溶解性が高く溶出しやすい重金属類の存在形態を水溶解性が低い存在形態に変換することである。不溶化には化学的不溶化処理と固型化処理がある。化学的不溶化処理とはアルカリによる水酸化物の生成、共沈や共通イオン効果による沈殿、吸着、難溶性塩や錯体の生成等の効果により、重金属類の溶出量を低減させる技術である<sup>40)</sup>。一方、固型化処理とは有害廃棄物処理で適用される「金属等を含む産業廃棄物の固型化に関する基準」（昭和52年環境庁告示第5号）が参考とされ、水硬性セメントを150kg/m<sup>3</sup>以上配合して固型化物とすることで物理・化学的に汚染物質の溶出量を低減させる技術である<sup>40)</sup>。既往の報告<sup>49)</sup>によると不溶化機構は表1-6のように整理される。重金属類の不溶化には、不溶化材の性能によって、「吸着」、「イオン交換」、「錯体形成」、「共沈・沈殿」、「酸化還元」、「固定」、「固化」などの機構が単独または複合的に活用される<sup>49)</sup>。なお、これらの機構を考慮せずに、重金属類の固体への取り込み現象は「収着」と呼ばれる。

一方で、汚染土壌中の重金属類の不溶化処理は重金属類を除去しないことから、不溶化効果の長期安定性（持続性）が非常に重要となる。表1-6に示した不溶化機構と脱着のしやすさとの関係を図1-7に示す<sup>49)</sup>。図1-7の位置関係は絶対的なものではなく大まかな関係を示すものとして解釈しなければならない。「イオン交換」によって収着された重金属類は比較的脱着しやすく長期安定性はそれほど高くなく、これに対して「固定」、「固化」および「鉱物化」という現象により収着された重金属類は脱着しにくく長期安定性に優れるとされている<sup>49)</sup>。不溶化効果の長期安定性に影響を与える要因としては不溶化材の種類および添加量、対象の重金属類の種類および化学形態によって異なると考えられる。本研究で用いる酸化マグネシウムのような鉱物表面へのイオン（アニオン）の吸着反応は、主に外圏型錯体と内圏型錯体に分類される<sup>50)</sup>。外圏型錯体は、水和したイオンがイオン交換反応を通して静電相互作用あるいは水素結合力によって鉱物表面に誘引された形態であり、鉱物表面と直接的に結び付いていない<sup>50)</sup>。これに対し、内圏型錯体は、イオンが配位子交換反応により鉱物の表面基と

直接的に結合した形態であり、内圏型錯体における化学的相互作用は外圏型錯体に比べて非常に強い<sup>50)</sup>。化学結合である内圏型錯体である場合は他の共存イオンの影響をさほど受けず、固相に安定に維持されるが、静電的な結合である外圏型錯体である場合は、共存イオンに容易に吸着サイトを奪われ溶液へ放出されることとなる<sup>51)</sup>。内圏型錯体と外圏型錯体を識別することは、イオン吸着後の固定化の程度を評価する上で重要となる<sup>50)</sup>。なお、アニオンの酸化物表面への吸着挙動は表面電荷特性および溶存アニオンのスペシエーションに強く依存する<sup>51)</sup>。**表 1-7**に各酸化物の等電点 (pH<sub>ZPC</sub>) の実験値<sup>51)</sup>を示す。酸化物によるイオンの吸着は、表面水酸基 (>SOH) と溶存イオンの表面錯体生成によると考えられており、表面水酸基は酸性条件において溶液中に存在する水素イオンを吸着し正に帯電する。



これに対して、アルカリ条件下においては、水素イオンを脱離することにより負に帯電する。表 1-7 のように、Periclase (MgO) の等電点は非常に高く、広い pH 領域で正に帯電しやすいことがわかる。



一方で、不溶化処理土壌から重金属類が溶出する条件としては、pH、酸化還元電位、微生物等の様々な要因があるが、pH が最も重要であると考えられ、不溶化処理土壌が酸あるいはアルカリに曝された場合を想定した、pH 変化に対する安定性の評価方法として硫酸添加溶出試験法および消石灰添加溶出試験法がよく知られている<sup>52)</sup>。硫酸添加溶出試験法とは、pH4.0 の酸性雨に 100 年間曝された場合を想定し、土壌試料と硫酸水溶液 (0.769mmol/L, pH 2.8) とを 1:10 (重量:体積) の割合で振とうさせる溶出試験である。一方の消石灰添加溶出試験法とは、コンクリート建築物に曝された場合を想定し、土壌試料と水酸化カルシウム水溶液 (3.85mmol/L, pH 11.9) とを 1:10 (重量:体積) の割合で振とうさせる溶出試験である。不溶化処理土壌の安定性を検討する際に利用することが望ましい<sup>52)</sup>。

表 1-6 不溶化の機構<sup>49)</sup>

<p>吸着</p>	<p>吸着現象は固液界面付近での溶質の蓄積とされ、大きく物理吸着と化学吸着に分けられる。物理吸着は、溶質が反対の電荷をもつ場合に生じる静電吸着やファンデルワールス力による比較的弱い吸着のことをいう。化学吸着は、固体表面の原子と溶出分子との間に化学結合がある場合をいい、物理吸着よりも化学吸着のほうが不可逆的な反応に近く、重金属類が再溶出しにくいと言える。なお、ある特定の機構によらない溶質の固体への取込み現象は「収着」と呼ばれる。</p>
<p>イオン交換</p>	<p>固体中に吸着されているイオンが溶液中の他のイオンと入れ替わる反応をイオン交換という。資材の表面に析出したカルシウムやマグネシウムなどの物質が液相中に溶解して重金属イオンが代わりに表面に吸着する場合や、粘土鉱物などの層間に収まっているカルシウムなどに代わって重金属類イオンが層間に収まる場合がある。層状複水酸化物ではインターカレーションと呼ぶ場合がある。</p>
<p>錯体形成</p>	<p>資材の表面に生成した結合によって、重金属類が吸着されることを錯体形成と呼ぶ。物理吸着により形成された錯体を外圏錯体、化学結合によって生じた吸着を内圏錯体と呼ぶ場合がある。</p>
<p>共沈・沈殿</p>	<p>溶液中のイオン濃度積が溶解度積よりも高い状態（過飽和）になると、難溶性の沈殿物が生成される。溶解度の差によって生成した沈殿はその系で非常に安定に存在し、沈殿を形成する際に本来その沈殿形成に関係がない他の元素を巻き込んで沈殿する場合があります、これを共沈と呼ぶ。pHをアルカリ性にし、重金属類イオンと水酸基との水酸化物沈殿を生成し、液相の濃度を低下させる方法もある。共沈・沈殿によって生じた重金属類を含む生成物は時間をかけて鉱物化する場合もある。</p>
<p>酸化還元</p>	<p>酸化還元は主に酸化還元電位の差により生じる反応で、濃度低減の対象となるイオンと他元素の間で電子の授受が生じる。酸化還元は主に鉄系資材で利用されており、鉄粉の溶解とそれに伴う酸化還元反応（電子の授受）により、対象とする重金属類の形態を変化させ鉄との反応性を高め、その後の吸着あるいは共沈という機構により液相から重金属類の濃度を低減させる。</p>
<p>固定</p>	<p>固定は分子レベルで小さな孔が空いている多孔質体の間隙にそのサイズに合った重金属類イオンが収まって、その状態で安定することによって液相中の重金属類イオン濃度を低下させる機構である。粘土鉱物などの層間に収まって安定化する場合（特異吸着）も固定と呼ばれる場合がある。</p>
<p>固化</p>	<p>固化は、セメント系資材（カルシウム系資材）により発現する作用で、セメントの水和反応により固化することにより、掘削土を集塊化し、水の侵入を物理的に遮断する機構である重金属類が溶出できる液相が周りに存在しないため掘削土から溶出する重金属類の移動性が物理的に低下する。</p>

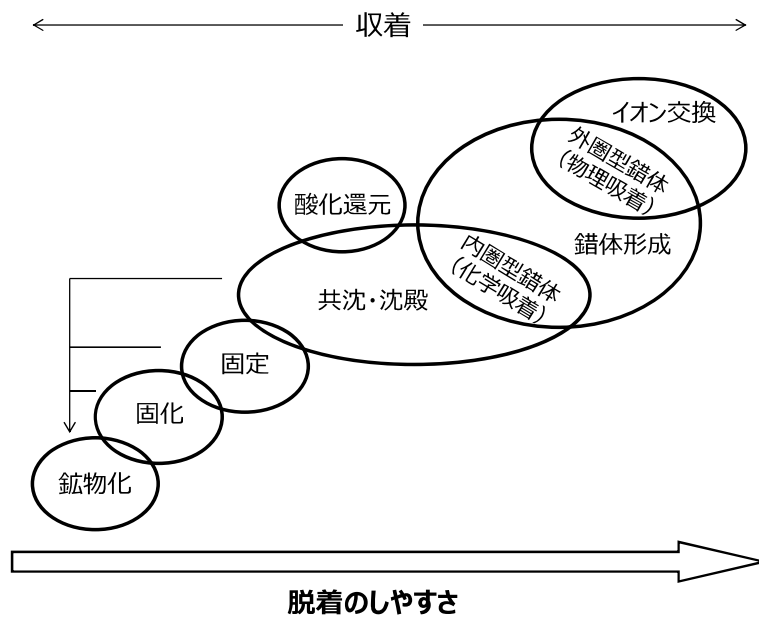


図 1-7 重金属類の不溶化機構と脱着のしやすさとの関係<sup>49)</sup>

(参考文献 49 に掲載される図を一部編集した)

表 1-7 等電点 (pH<sub>ZPC</sub>) の実験値<sup>51)</sup>

SOLID	pH <sub>ZPC</sub>
Magnetite	6.9
Rutile	5.4
Anatase	6.0
Goethite	9.2
HFO	7.9
Hematite	9.5
Kaolinite	4.5
Corundum	9.4
Periclase	12.4
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6
Gibbsite	10.0
Quartz	2.0
am,SiO <sub>2</sub>	2.2



## 1.4 本研究の構成と概要

本研究は、軽焼酸化マグネシウムを主成分とする不溶化材により鉛、ヒ素（V）およびセレン（VI）を不溶化させる場合に、その不溶化プロセスをより明らかにし、その不溶化プロセス解明を通して不溶化効果の長期安定性（持続性）に関する知見を得たものである。本学位論文の構成は5章で成り立ち、以下に各章の概要を述べる。

第1章は緒論であり、研究の背景および研究の目的を述べるとともに、重金属類の溶出および不溶化について概説した。

第2章では社団法人土壤環境センターの「重金属等の不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対評価方法」を参考にして、鉛の溶出に及ぼす溶媒pHの影響を調べ、鉛の不溶化に及ぼす酸化マグネシウムの添加効果を検証した。また酸化マグネシウムによる不溶化処理前後における鉛の収着形態を逐次抽出などにより解析し、その不溶化プロセスの解明を試み、それを通して不溶化効果の長期安定性を評価した。

第3章では酸化マグネシウムによるヒ素（V）汚染土壌の不溶化効果の確認を行うとともに、社団法人土壤環境センターの「重金属等の不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対評価方法」を参考に、不溶化効果の長期安定性を評価した。またヒ素（V）の水溶液を用いて土壌（カオリナイト）および酸化マグネシウムへのヒ素（V）の収着挙動を調べた。さらに拡散セル実験装置を用いてヒ素（V）汚染土壌と酸化マグネシウムを2相に分けた状態で溶出試験を行い、ヒ素（V）の溶出・収着挙動を解析することにより、その不溶化プロセスを明らかにした。

第4章では酸化マグネシウムと鉄（II）とを混合した不溶化材を用いてセレン（VI）汚染土壌の不溶化について検討した。第3章と同様に拡散セル実験装置を用いて汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出試験を行い、得られた液相と固相のセレンの濃度や価数を解析することによりその不溶化プロセスの解明を試みた。

第5章は総括であり、本研究で得られた結論を要約し、今後の研究課題について述べた。

## 1.5 参考文献

- 1) 国土交通省：建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版），（建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会，2010），pp.10-18
- 2) 独立行政法人 土木研究所・一般財団法人 土木研究センター 地盤汚染対応技術検討委員会：建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック，（大成出版社，東京，2015），pp.94-99
- 3) 丸茂克美：地盤工学会誌，Vol.65，No.3(2017)，pp.42-50
- 4) 奥村興平，桜井國幸，中村直器，森本幸男：地学雑誌，Vol.6，No.6（2007），pp.892-905
- 5) 馬場俊幸，江頭和彦：九大農学芸誌，Vol.59，No.2（2004），pp.203-216
- 6) 石川浩次，大野博之：Journal Japan Soc. Eng Geol.，Vol.50，No.6（2010），pp.362-373
- 7) 浅木洋祐：環境情報科学 学術研究論文集，Vol.30（2016），pp.1-6
- 8) 和田信一郎：地球環境，Vol.15，No.1（2010），pp.15-20
- 9) 佐藤研一：地盤工学会誌，Vol.63，No.1（2015），pp.3-5
- 10) 太田岳洋：地盤工学会誌，Vol.65，No.1（2017），pp.57-63
- 11) 丸茂克美：地盤工学会誌，Vol.64，No.10（2016），pp.29-36
- 12) 五十嵐敏文：地盤工学会誌，Vol.64，No.11/12(2016)，pp.52-57
- 13) 島田允堯：応用地質技術年報，No.29（2009），pp.31-59
- 14) 大山洋一，木佐貫浄治，宮本裕二，臼元直仁，島田，入佐純治，島田和彦：Journal Japan Soc. Eng Geol.，Vol.58，No.4（2017），pp.264-278
- 15) 環境省 水・大気環境局：平成 29 年度地下水質測定結果（2013），24
- 16) 品川俊介，阿南修司：地盤工学会誌，Vol.65，No.11-12（2017），pp.4-7
- 17) 勝見武：地盤工学会誌，Vol.65，No.1（2017），pp.1-3
- 18) 藤井治彦，福武健一，三浦俊彦，日野良太，日笠徹巳：第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集（2015 年），21<sup>th</sup> ROMBUN NO.S2-7，pp.131-134
- 19) 稲積真哉，束原純，保高徹生，田中誠：地盤工学会誌，Vol.63，No.1（2015），pp.30-33

- 20) 保高徹生, 張銘, 前川統一郎, 鈴木寿一, 古川靖英, グリーン・レメディエーション WG : 第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2017 年), 23<sup>th</sup> ROMBUN NO.S5-29, pp.678-681
- 21) 中島誠, 佐藤徹朗 : 第 25 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2019 年), 25<sup>th</sup> ROMBUN NO.S3-05, pp.238-243
- 22) 大山将 : 第 11 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 (2015), pp.347-354
- 23) 三浦俊彦, 日笠山徹巳 : 第 11 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集 (2015), pp.409-412
- 24) 大住学, 菱沼一充, 押山淳一, 守屋政彦, 松山祐介 : 第 19 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2013 年), 19<sup>th</sup> ROMBUN NO.S1-7, pp.26-29
- 25) 藤井啓史, 中田英喜, 鈴木祐麻, 新苗正和, 橋本秀久, 田村繁雄 : 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2014 年), 20<sup>th</sup> ROMBUN NO.S1-06, pp.122-127
- 26) 龍原毅, 直原俊介, 巽隆有, 五十嵐敏文 : 地盤工学ジャーナル, Vol.10, No.4 (2015), pp.635-640
- 27) 野崎史隆, 清水裕, 伊藤健一 : 第 19 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2013 年), 19<sup>th</sup> ROMBUN NO.S6-3, pp.529-533
- 28) 野崎隆人, 松山祐介, 杉山彰徳, 守屋政彦, 小向雄人, 長瀬孝宏 : 第 19 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2013 年), 19<sup>th</sup> ROMBUN NO.S1-3, pp.10-14
- 29) 星純也, 高橋真子, 酒井良枝, 中村謙吾, 保高徹生 : 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2014 年), 20<sup>th</sup> ROMBUN NO.S1-12, pp.51-54
- 30) 和田信一郎, 森下智貴 : 粘土科学, Vol.51, No.3 (2013), pp.107-117
- 31) 大山将 : 第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2015 年), 21<sup>th</sup> ROMBUN NO.S6-02, pp.528-531
- 32) 伊藤健一 : Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol.21 (2014), pp.68-76
- 33) 森下智貴, 和田信一郎 : 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集

- 会講演集 (2014 年), 20<sup>th</sup> ROMBUN NO.S2-04, pp.122-127
- 34) 佐藤努, 野澤笑子, 長谷東子, 木下久美子, 山本中一, 大竹翼: 第 23 回地下水・  
土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会講演集 (2017 年), 23<sup>th</sup> ROMBUN  
NO.S3-03, pp.287-288
- 35) 伊藤健一, 國西健史, 板谷裕輝, 鈴木勝: 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対  
策に関わる研究集会講演集 (2014 年), 20<sup>th</sup> ROMBUN NO.S3-06, pp.247-250
- 36) 石神大輔, 押田裕之, 渡辺哲哉, 伊藤久裕, 澤渡祥: 第 20 回地下水・土壌汚染と  
その防止対策に関わる研究集会講演集 (2014 年), 20<sup>th</sup> ROMBUN NO.S6-07,  
pp.589-593
- 37) 土光政伸, 平井恭正: 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会  
講演集 (2014 年), 20<sup>th</sup> ROMBUN NO.S3-04, pp.237-240
- 38) 津田健一郎, 加藤雅彦, 佐藤健: 第 19 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わ  
る研究集会講演集 (2013 年), 19<sup>th</sup> ROMBUN NO.S5-5, pp.426-429
- 39) 西川奈那, 金沢智彦: 第 25 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会  
講演集 (2019 年), 25<sup>th</sup> ROMBUN NO.S2-17, pp.15-18
- 40) 大山将, 三浦俊彦: 地盤工学会誌, Vol.63, No.9 (2015), pp.46-53
- 41) 鈴木義彦, 橋本正憲: 第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関わる研究集会  
講演集 (2015 年), 21<sup>th</sup> ROMBUN NO.S1-06, pp.22-26
- 42) 産業技術総合研究所地質調査総合センター: 日本の地球化学図 (2004)
- 43) 産業技術総合研究所地質調査総合センター: 海と陸の地球化学図 (2010)
- 44) 高橋嘉夫: 化学と工業, Vol.65, No.10 (2012), pp.744-766
- 45) 吉村尚久, 赤井純治: 新潟応用地質研究会誌, Vol.71 (2008), pp.9-20
- 46) K. Saeki, and S. Matsumoto: Environ., Sci.,Vo.5, No.2 (1992), pp.99-107
- 47) 伊藤健一: 地盤工学会誌, Vol.63, No.4 (2015), pp.39-46
- 48) 島田允堯: 応用地質技術年報, No.32 (2013), pp.1-27
- 49) 一般社団法人 北海道環境保全技術協会 技術委員会: 北海道環境保全技術協会技術  
レポート No.9 (2017), pp.14-19

- 50) 森本和也, 佐藤 努, 米田哲朗 : 粘土科学, Vol.48 (2009), pp.9-17
- 51) 福土圭介 : 粘土科学, Vol.47 (2008), pp.93-103
- 52) 土壤環境センター : 重金属等不溶化処理土の pH 変化に対する安定性の相対的評価  
方法 解説

## 第2章 酸化マグネシウムによる鉛汚染土壌の不溶化

### 2.1 はじめに

本章では、社団法人土壌環境センターの「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する相対評価方法」を参考に、pH の異なる溶媒を用いて鉛の溶出試験を行い、酸化マグネシウムによる不溶化効果の確認および不溶化効果の長期安定性（持続性）の評価を行った。また、不溶化処理前後での鉛の収着形態を逐次抽出法にて解析するとともに、土壌中の鉛の挙動を TEM-EDS によって観察し、酸化マグネシウムによる鉛汚染土壌の不溶化プロセスの解明を試みた。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 使用材料

本章では、宇部マテリアルズ(株)製の軽焼酸化マグネシウムを不溶化材 (MgO と略記) として使用した。その化学組成と平均粒子径を表 2-1 に、SEM 像を図 2-1 に示す。なお、この MgO は海水中に存在するマグネシウムを強アルカリ条件下で水酸化マグネシウムとして析出させた後、低温で焼成することにより得られる軽焼酸化マグネシウムであり、特徴としては比表面積が比較的大きいことが挙げられる。

表 2-1 MgO の化学組成と平均粒子径

化学組成 (%)						平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
ig. loss	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
8.02	87.94	0.14	0.08	0.06	0.72	3.5

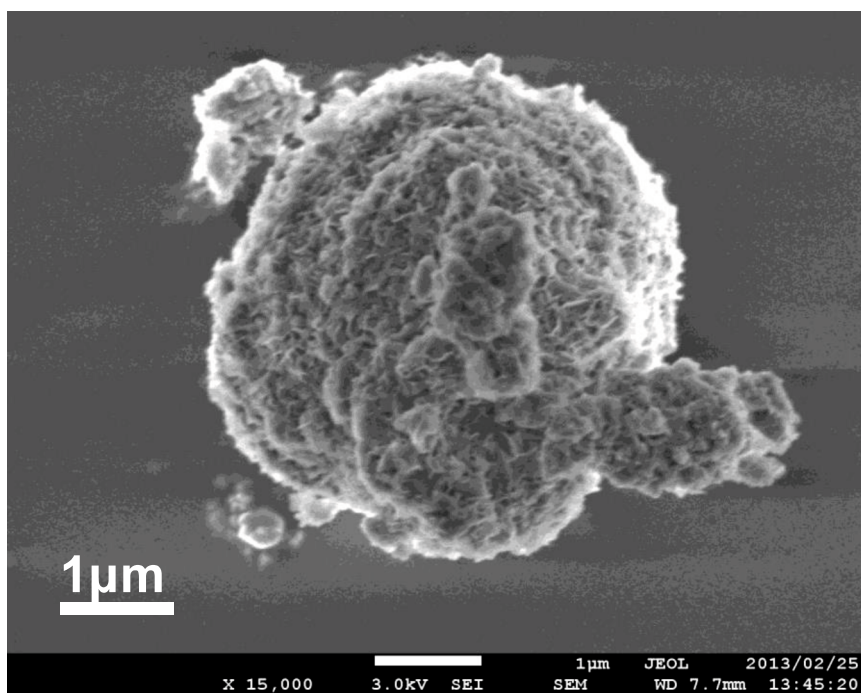


図 2-1 酸化マグネシウムの SEM 像

## 2.2.2 模擬汚染土壌の作製

模擬汚染土壌の作製では、(株)ニチカから購入したカオリナイト (Dixie Rubber Pit, SC, USA) を試料土として使用した。MgO で不溶化処理した土壌ではアルカリ環境になるため、土壌鉱物表面に生成した表面水酸基が脱プロトン化反応を生じることでマイナスに帯電することが多いことを踏まえて、pH 依存性を有するケイ酸塩鉱物としてカオリナイトを用いた。試料土の性状を表 2-2 に示す。表 2-2 に示すように、カオリナイトの主成分は  $\text{SiO}_2$  (44.88 %) および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36.55 %) で、その他の少量成分としては  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$  等が含まれていた (カオリナイトの理論化学組成:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )。次に、硝酸鉛  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ナカライテスク社製, 試薬特級) を溶解した水溶液 (166 mg-Pb/L) 400 mL にカオリナイト 90 g を加え、pH スタットにより pH 6.8 に保持しながら 24 時間攪拌混合することで鉛をカオリナイトに収着させた。その後、遠心分離で上澄み液を除き、さらに 105°C で 4 時間乾燥させて乾燥鉛汚染土壌を作製した。なお、24 時間の攪拌混合後の上澄み液に含まれる鉛濃度は 0.01 mg-Pb/L 以下であり、ほぼ 100% の

鉛がカオリナイトに収着していることが確認された。この結果から、カオリナイトの模擬汚染土壌の鉛濃度は 736 mg-Pb/kg-drysoil と計算された。なお、一部の実験では、鉛の収着挙動に及ぼす土質性状の影響を調査するために山口県の砂質土およびシルトも試料土として使用した。砂質土の主成分は SiO<sub>2</sub> (75.65 %) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.16 %) で、カオリナイトに比べると SiO<sub>2</sub> が比較的多く含まれていた。シルトの主成分は主成分は SiO<sub>2</sub> (65.24 %) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17.94 %) で、その他成分として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等が比較的多く含まれていた。次に、硝酸鉛 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (和光純薬工業, 試薬特級) の水溶液を所定量添加・混合した模擬汚染土壌の鉛濃度を実測すると、それぞれ 242 mg-Pb/kg—砂質土, 256 mg-Pb/kg—シルトであった。また、環境省告示第 18 号 (平成 15 年 3 月 6 日) の溶出試験による鉛溶出量は、砂質土の模擬汚染土壌では 0.069 mg-Pb/L, シルトの模擬汚染土壌では 0.027 mg-Pb/L であった。

表 2-2 試料土の性状

		カオリナイト	砂質土	シルト
Water content (%)		1.4	10.0	24.0
Chemical composition (%)	ig.loss	14.75	2.73	6.46
	SiO <sub>2</sub>	44.88	75.65	65.24
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.55	14.16	17.94
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.67	1.30	5.01
	CaO	0.02	0.13	0.18
	MgO	0.06	0.06	0.97
	SO <sub>3</sub>	0.03	0.01	0.01
	Na <sub>2</sub> O	0.02	1.21	0.85
	K <sub>2</sub> O	0.33	4.53	2.48
	TiO <sub>2</sub>	1.48	0.05	0.58
MnO	0	0.06	0.12	
有機炭素含有量(%)		0.073	0.036	0.147
pH		4.9	6.1	5.5

### 2.2.3 不溶化処理および溶出試験

#### (1) 不溶化未処理土壌

鉛汚染土壌を環境省告示第 18 号 (平成 15 年 3 月 6 日) に定められる土壌溶出試験



に基づき、乾燥鉛汚染土壌 1.0 g に 10ml のイオン交換水 (pH 5.8-6.3) を固液比 1:10 の重量体積比で 6 時間振とうすることで溶出試験を行った。また土壌の乾燥が鉛溶出量に与える影響を評価する目的として、飽和土壌を乾燥させない状態においても溶出試験を行った。本章では溶出液の pH が鉛の溶出量に与える影響を評価するために試験に使用する溶媒はイオン交換水だけでなく、社団法人土壌環境センターにより作成された「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対評価方法<sup>1)</sup>」を参考にして、初期 pH の異なる溶媒を用いて溶出試験を行った。本章で行った溶出試験条件を表 2-3 に示す。なお、試料液に微粒のカオリナイトが含まれていたため 0.2 μ m メンブレンフィルターを用いて固液分離した。まず、溶出試験 “Std” では、環境省告示第 18 号 (平成 15 年 3 月 6 日) に定められる土壌溶出試験に基づき、pH 5.8-6.3 のイオン交換水を溶出水として用いた。次に、溶出試験 “Acid” では、pH 4.0 の酸性雨に土壌が曝された場合を想定した溶出試験を行い、溶出試験 “Alkali” では、社団法人土壌環境センターにより作成された「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対評価方法<sup>1)</sup>」の消石灰添加溶出試験 I に準拠し、消石灰を含むコンクリート建築物により土壌がアルカリに曝された場合を想定した pH 11.9 の溶出液を用いた。そして、溶出試験 “Acid<sub>100</sub>” では、同じく「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対評価方法」の硫酸添加溶出試験 I に準拠し、pH 2.8 の溶出液を用いることで酸に対する不溶化効果の長期安定性を評価した。これは、pH 4.0 の酸性雨が年間降雨量 2,000 mm のペースで 100 年間降った雨に含まれる全酸量を 10 ml の溶出液に一度に供給していることに相当する。溶出試験 “Acidrain<sub>100</sub>” では酸に対する不溶化効果の長期安定性に加え、雨水に含まれる代表的な陽イオンに対する不溶化効果の長期安定性を評価した。日本の雨水に含まれる代表的な陽イオンであるナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよびアンモニウムイオンの日本国内平均濃度<sup>2)</sup>を用いて溶出液に含まれる陽イオンの濃度を決定した。溶出試験 “Acidrain<sub>100</sub>” で使用した溶出液に含まれる陽イオンの濃度を表 2-4 に示す。

表 2-3 溶出試験条件

溶出試験	溶出条件		
	固液比	溶出水の初期 pH	雨水中の陽イオン
Std (dry)	1:10 (w/v)	5.8–6.3	—
Std (wet)	1:10 (w/v)	5.8–6.3	—
Acid (dry)	1:10 (w/v)	4.0	—
Acid (wet)	1:10 (w/v)	4.0	—
Alkali (dry)	1:10 (w/v)	11.9	—
Alkali (wet)	1:10 (w/v)	11.9	—
Acid <sub>100</sub> (dry)	1:10 (w/v)	2.8	—
Acid <sub>100</sub> (wet)	1:10 (w/v)	2.8	—
Acidrain <sub>100</sub> (dry)	1:10 (w/v)	2.8	表2-4参照
Acidrain <sub>100</sub> (wet)	1:10 (w/v)	2.8	表2-4参照

表 2-4 溶出試験” Acidrain<sub>100</sub>” 溶出液に含まれる陽イオン濃度<sup>2)</sup>

陽イオンの種類	日本国内雨水の 平均濃度 <sup>2)</sup> (mg/L)	溶出液に含まれる 陽イオン濃度 (mg/L)
Na <sup>+</sup>	1.13	17.4
K <sup>+</sup>	0.12	1.85
Ca <sup>2+</sup>	0.32	4.33
Mg <sup>2+</sup>	0.16	2.46
NH <sup>4+</sup>	0.33	5.08

## (2) 不溶化処理土壌

乾燥鉛汚染土壌 10 g と所定量の MgO を十分に混合し、その混合土壌に 10 ml のイオン交換水を加えた飽和土壌を 1 週間暗所に放置した。1 週間後、環境庁告示 46 号（平成 3 年 23 日）に定められる土壌溶出量試験に基づいて、乾燥させた土壌を用いて溶出試験を行った。また土壌の乾燥が鉛溶出量に与える影響を評価する目的として、不溶化処理した後の飽和土壌を乾燥させない状態においても溶出試験を行った。なお、本

研究では、土壌と MgO を均一に混合するためには乾燥土壌を用い、不溶化処理を行う際には乾燥土壌 10 g と MgO を混合した後に蒸留イオン交換水を 10 ml 加えることで土壌を飽和状態にした。それに伴って本文では MgO 添加量を [ mg/g-drysoil ] 単位を用いて表記しているが、これを現場で不溶化処理を行う際に用いる単位体積あたりの添加量 [ kg/m<sup>3</sup> ] に換算した結果を表 2-5 に示す。乾燥カオリナイトの密度を 2.5 g/cm<sup>3</sup>、蒸留イオン交換水を加えて土壌を飽和状態にする時に土壌全体の体積が変化しないと仮定すると、20 mg/g-drysoil の MgO 添加量は 50 kg/m<sup>3</sup> に相当する。

表 2-5 MgO 添加量

mg/g-drysoil	kg/m <sup>3</sup>
5	12.5
20	50.0
35	87.5

#### 2.2.4 逐次抽出法による鉛の収着形態分析

土壌に収着している鉛の収着形態は Tessier ら<sup>3)</sup>によって提案された選択的連続抽出法を用いて分析し、各分画抽出された形態を溶出しやすい順に、イオン交換態、次いで炭酸塩態、鉄およびマンガンの水和酸化物結合態、有機物との結合態、そして最も溶出しにくいとされる残渣態の 5 グループに分画した。表 2-6 に逐次抽出法で用いた溶媒と抽出形態を示す。なお、本章では、イオン交換態は 1 mol/dm<sup>3</sup> の塩化マグネシウムで抽出し、鉄およびマンガンの水和酸化物との結合態は 0.04 mol/dm<sup>3</sup> のヒドロキシルアミンで抽出した。

表 2-6 逐次抽出法

分画	抽出溶媒	抽出形態	鉛の存在形態	溶出性
F1	1M 塩化マグネシウム溶液 (pH7)	イオン交換態	中性条件で容易に溶出する形態	↑ 易溶性 ↓
F2	1M 酢酸ナトリウム溶液(pH5.0酢酸)	炭酸塩態	弱酸で溶出する形態	
F3	0.04M 塩酸ヒドロキシルアミン-塩酸溶液 in 25vol% 酢酸	酸化物態	Fe-Mn酸化物と結合している形態	
F4	8.8M 過酸化水素水 (pH2.0硝酸) 3.2M 酢酸アンモニウム溶液 in 20vol%硝酸	有機物態	有機物と結合	
F5	フッ酸など	残渣態	結晶構造内に存在する 最も溶出しにくい形態	難溶性

### 2.2.5 鉛の定量

検液中の鉛の濃度は原子吸光装置（島津製作所株製，AA-7000F）によって定量した。なお，鉛の濃度が高濃度（0.1 mg/L 以上）のサンプルはフレイム法により，低濃度のサンプルはファーネス法により定量した。なお，試料土として砂質土およびシルトを用いた実験では，鉛の濃度はゼーマン電気加熱式原子吸光光度計（日立ハイテクサイエンス製，型式 ZA3000）により定量した。

### 2.2.6 pH 測定

水溶液の pH はポータブル pH 計（HM-30G，東亜ディーケーケー株）を用いて測定した。

### 2.2.7 TEM-EDS 解析

TEM-EDS 解析は JEOL JEM-2100 の透過型電子顕微鏡（加速電圧 200 keV）を用いて行った。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 鉛汚染土壌の不溶化に及ぼす酸化マグネシウム添加の影響

不溶化未処理土壌と MgO を 5, 20, 35 mg/g-drysoil 添加した不溶化処理土壌からの鉛の溶出量および溶出液の pH を表 2-7 に示す。また不溶化未処理の溶出試験を行った結果を図 2-2 に示す。表 2-7 および図 2-2 に示すように、溶出試験 “Std” の場合には、鉛の溶出量は土壌溶出量基準 (0.01 mg/L) を下回った。また溶出試験 “Alkali” においても、鉛の溶出量は土壌溶出量基準を満足していた。これに対して、初期 pH 4.0 の溶媒を使用した溶出試験 “Acid” では、鉛の溶出量が増加し土壌溶出量基準を超過するレベルとなった。また初期 pH 2.8 の溶媒を使用した溶出試験 “Acid<sub>100</sub>” および溶出試験 “Acidrain<sub>100</sub>” においては、鉛の溶出量はさらに増加していた。このように、MgO 無添加時では鉛の溶出量は溶出液の pH によって影響を受けやすく、溶出液の pH が低くなるほど増加することがわかった。

MgO 添加時の溶出液 pH の挙動を図 2-3 に示す。MgO を鉛汚染土壌に添加した場合には、その添加量の増加に伴い溶出液の pH は高くなることわかる。表 2-7 のように、MgO を添加した場合には、いずれの溶出試験においても不溶化処理土からの鉛の溶出量は土壌溶出量基準 (0.01 mg/L) を下回った。

表 2-7 鉛溶出量および溶出液 pH に及ぼす MgO の影響

MgO 添加量 (mg/g-drysoil)	上段：鉛溶出量 (mg/L) 下段：(溶出液のpH)									
	Std (dry)	Std (wet)	Acid (dry)	Acid (wet)	Alkali (dry)	Alkali (wet)	Acid <sub>100</sub> (dry)	Acid <sub>100</sub> (wet)	Acidrain <sub>100</sub> (dry)	Acidrain <sub>100</sub> (wet)
0	<0.01 (pH 7.8)	<0.01 (pH 7.9)	0.014 (pH 6.7)	0.076 (pH 7.5)	<0.01 (pH 11.1)	<0.01 (pH 11.1)	0.051 (pH 6.7)	0.217 (pH 5.1)	0.255 (pH 5.1)	0.293 (pH 4.41)
5	<0.01 (pH 9.6)	<0.01 (pH 9.6)	<0.01 (pH 9.3)	<0.01 (pH 9.6)	<0.01 (pH 11.2)	<0.01 (pH 10.6)	<0.01 (pH 7.8)	<0.01 (pH 8.4)	<0.01 (pH 8.4)	<0.01 (pH 7.3)
20	<0.01 (pH 9.9)	<0.01 (pH 9.9)	<0.01 (pH 9.9)	<0.01 (pH 10.3)	<0.01 (pH 11.0)	<0.01 (pH 11.7)	<0.01 (pH 9.6)	<0.01 (pH 9.1)	<0.01 (pH 9.5)	<0.01 (pH 9.5)
35	<0.01 (pH 10.1)	<0.01 (pH 10.1)	<0.01 (pH 10.1)	<0.01 (pH 10.3)	<0.01 (pH 11.1)	<0.01 (pH 11.6)	<0.01 (pH 10.3)	<0.01 (pH 10.1)	<0.01 (pH 10.2)	<0.01 (pH 10.2)

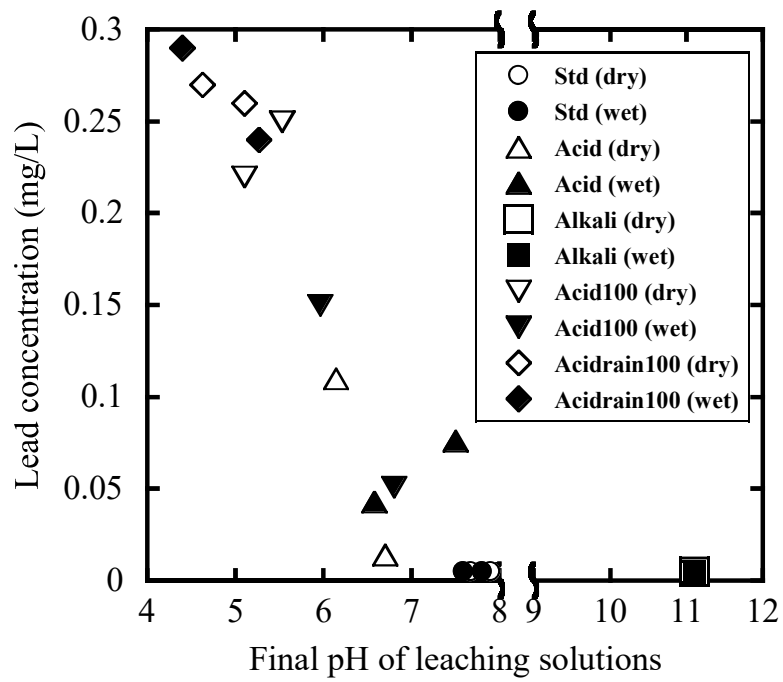


図 2-2 溶出液 pH と鉛溶出量との関係

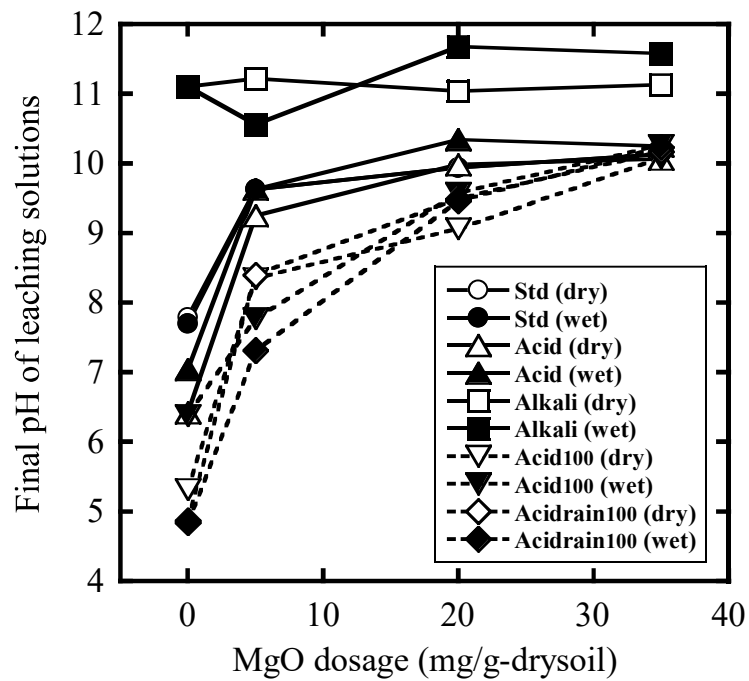


図 2-3 酸化マグネシウム添加時の溶出液の pH

## 2.3.2 逐次抽出法による鉛の収着形態

### (1) カオリナイト

逐次抽出法を用いて MgO 添加量を変えたときの土壌中の鉛の収着形態を解析した結果を図 2-4 に示す。図 2-4 のように、MgO 添加前の汚染土壌では約 10%の鉛がイオン交換態として収着し、約 15%の鉛が炭酸塩態として収着していた。これに対して、MgO を添加することによりイオン交換態として収着していた鉛が減少し、炭酸塩態として収着する鉛が増加していた。Fe-Mn 酸化物態、有機物態および残渣態として収着する鉛には大きな変化はなかった。この結果は MgO で不溶化処理した際に MgO の溶解により多量に供給される  $Mg^{2+}$  イオンがイオン交換態で収着していた鉛イオンを脱着させ、その後、脱着した鉛イオンは pH 5 の水溶液で抽出される炭酸塩態の鉛として再収着させたことを示唆している。この増加分の炭酸塩態としては、炭酸鉛 ( $PbCO_3$ ) とヒドロセルライト ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ) が含まれると推察された<sup>4)</sup>。なお、図 1-6 に示したように、炭酸鉛は pH 6~8 の中性領域で安定的であるが、pH がより高い条件下においてはヒドロセルライトがより支配的となることが知られている<sup>4)</sup>。

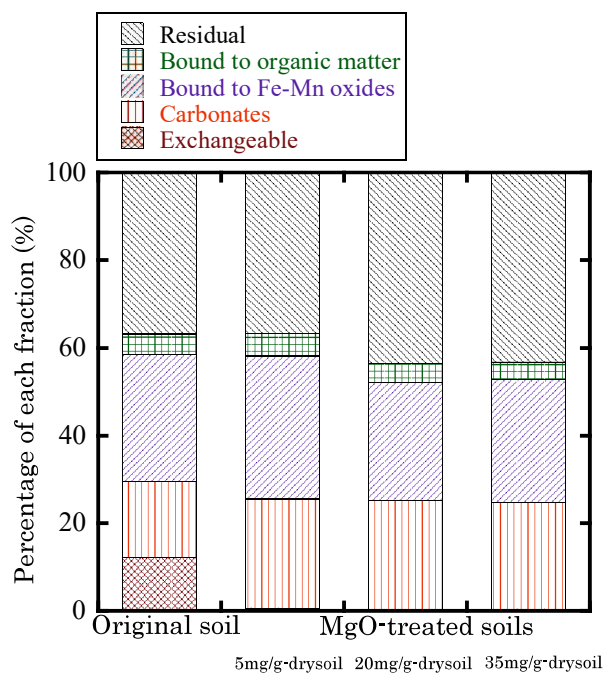


図 2-4 MgO による不溶化処理前後での鉛の収着形態 (カオリナイト)

## (2) 砂質土およびシルト

ここでは化学的および物理的性状が異なる鉛汚染土壌を用いた場合の鉛の収着挙動を把握することを目的とし、上述と同様に試料土を砂質土およびシルトに変えた場合の不溶化処理前後の鉛の収着形態を解析した<sup>5)</sup>。その結果を図2-5および図2-6に示す。まず砂質土の場合について述べる。図2-5に示すように、不溶化処理前ではイオン交換態として存在する鉛がカオリナイトの場合に比べて多いことがわかる。そのイオン交換態として収着していた鉛は不溶化処理することによって大きく減少した。この結果はカオリナイトの場合と同様であった。脱着した鉛は炭酸塩態と Fe-Mn 酸化物態として収着し、材齢1日から1年にかけて Fe-Mn 酸化物態として収着する鉛が増える傾向<sup>5)</sup>となり、鉛の吸着-脱着反応が進行した結果と推察された。

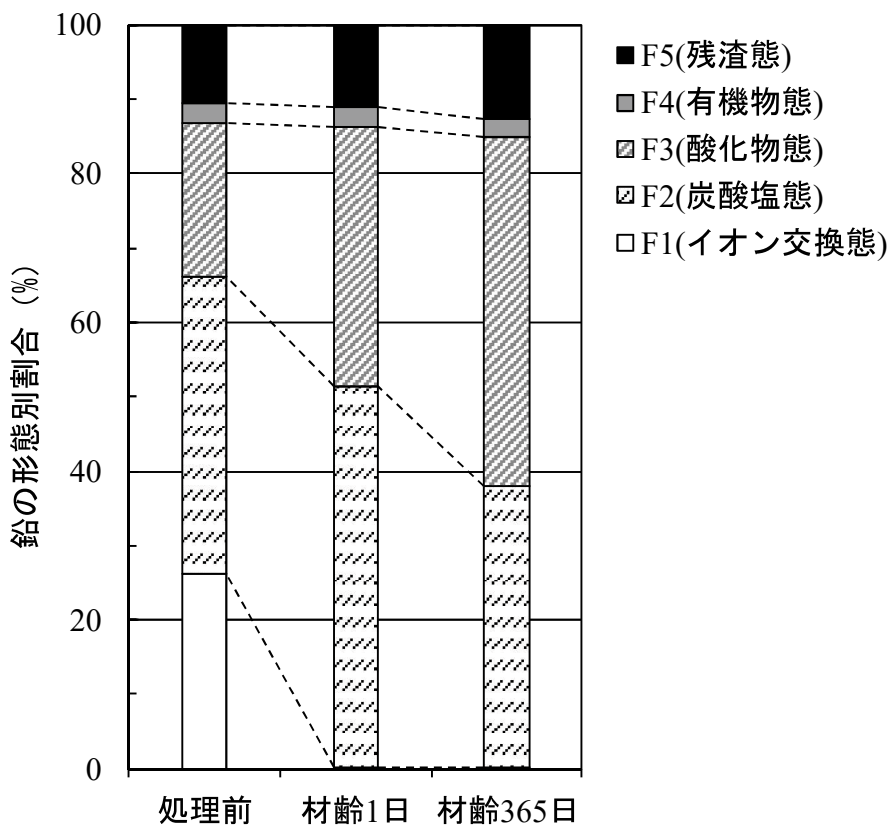


図 2-5 MgO による不溶化処理前後での鉛の収着形態 (砂質土)<sup>5)</sup>



次に、シルトの場合では、イオン交換態および炭酸塩態として収着する鉛の割合はカオリナイトと同様であったが、Fe-Mn 酸化物態が比較的多いことが特徴的であった。これは、本研究で使用したシルトにはカオリナイトや砂質土に比べて鉄やマンガンが多く含まれているためであると考えられる。不溶化処理土壌では、上述と同様にイオン交換態の鉛は減少し、材齢 1 日では炭酸塩態として収着し、材齢 1 年にかけて炭酸塩態としての鉛は減少し、鉛は Fe-Mn 酸化物態や有機物態として収着する結果となった<sup>5)</sup>。

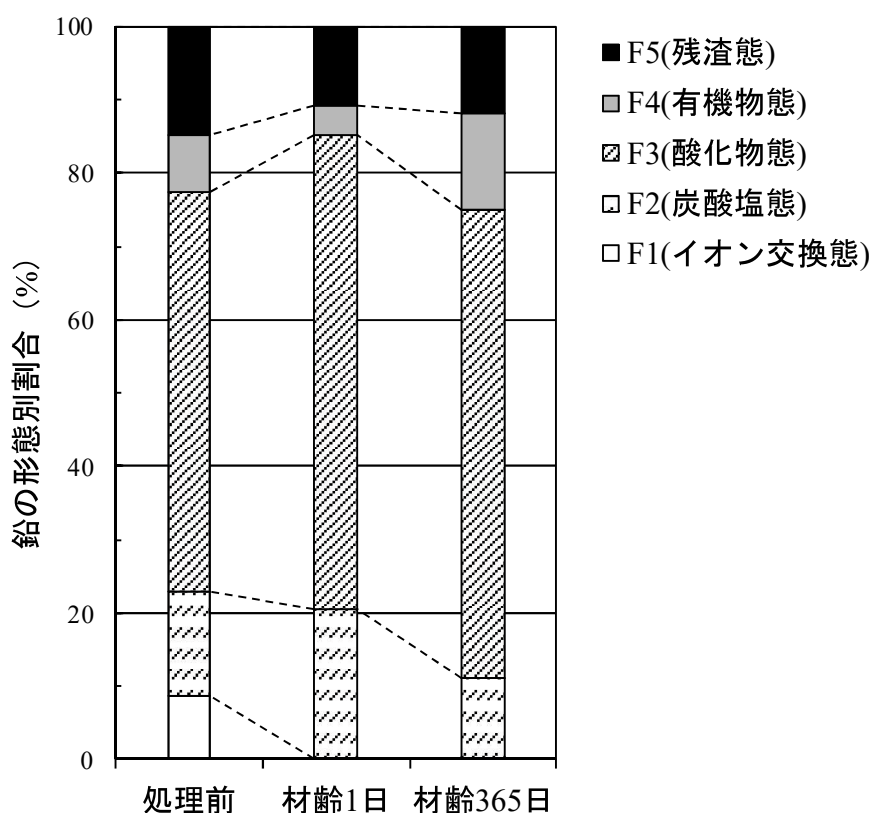


図 2-6 MgO による不溶化処理前後での鉛の収着形態 (シルト)<sup>5)</sup>

このように、土の化学的および物理的性状によって鉛の収着形態は異なることはあるが、汚染土壌中のイオン交換態として存在する鉛は MgO で処理すると脱着し、脱着した鉛は処理後初期では炭酸塩態として収着しやすく、時間の経過とともに Fe-Mn 酸化物態の形態で収着されていくものと考えられた。

### 2.3.3 土壌の TEM-EDS 解析

未処理のカオリナイトの TEM-EDS 解析結果を図 2-7 に示す (左上: TEM 像, 右上: 電子回折像, 下: EDS マッピング像)。EDS マッピング像では, カオリナイトには Al と Si が検出され, その Al/Si 原子比は概ね 1.0 (=1.0/0.97) であり, 理論化学組成に近いことが確認された (理論化学組成:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )。

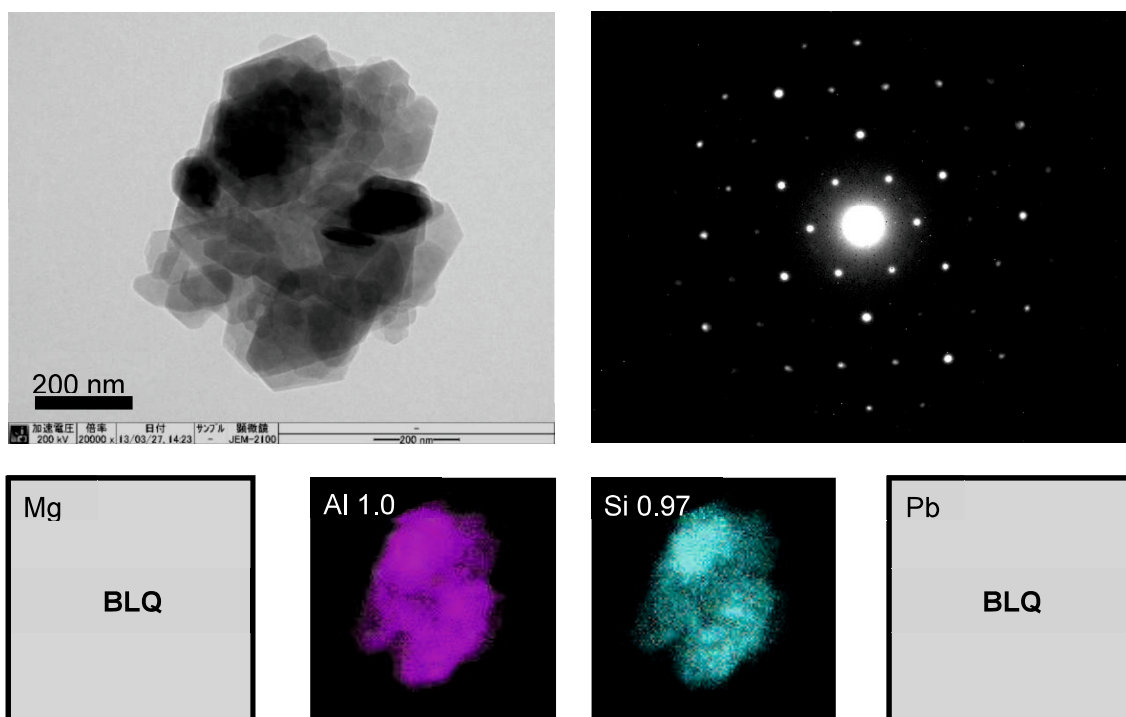


図 2-7 カオリナイトの TEM-EDS 解析結果

(左上: TEM 像, 右上: 電子線回折像, 下: EDS マッピング像)

次に, カオリナイトを試料土とする鉛汚染土壌の TEM-EDS 解析結果を図 2-8 に示す (上: TEM 像, 下: EDS マッピング像)。ここでは鉛濃度が 736 mg-Pb/kg の汚染土壌を使用した。図 2-8 の TEM 像の(a)と(c)では Al/Si 原子比が 1.0 であるカオリナイトであるが, 鉛は検出されなかった (定量限界以下)。これに対して, TEM 像の(b)では鉛がカオリナイト中に含まれる不純物の鉄 (表 2-2) と一緒に検出された。その鉛は EDS マッピング像に示すように鉄に収着していることがわかる。また TEM 像の(d)の

ように鉛の析出物が検出されたが、その組成を同定することはできなかった。いずれにしても、鉛はカオリナイト粒子全体に分布しており、鉛濃度 736 mg-Pb/kg の汚染土壌を使用した場合には定量限界以下となり、不溶化プロセスに関する考察を加えることはできなかった。

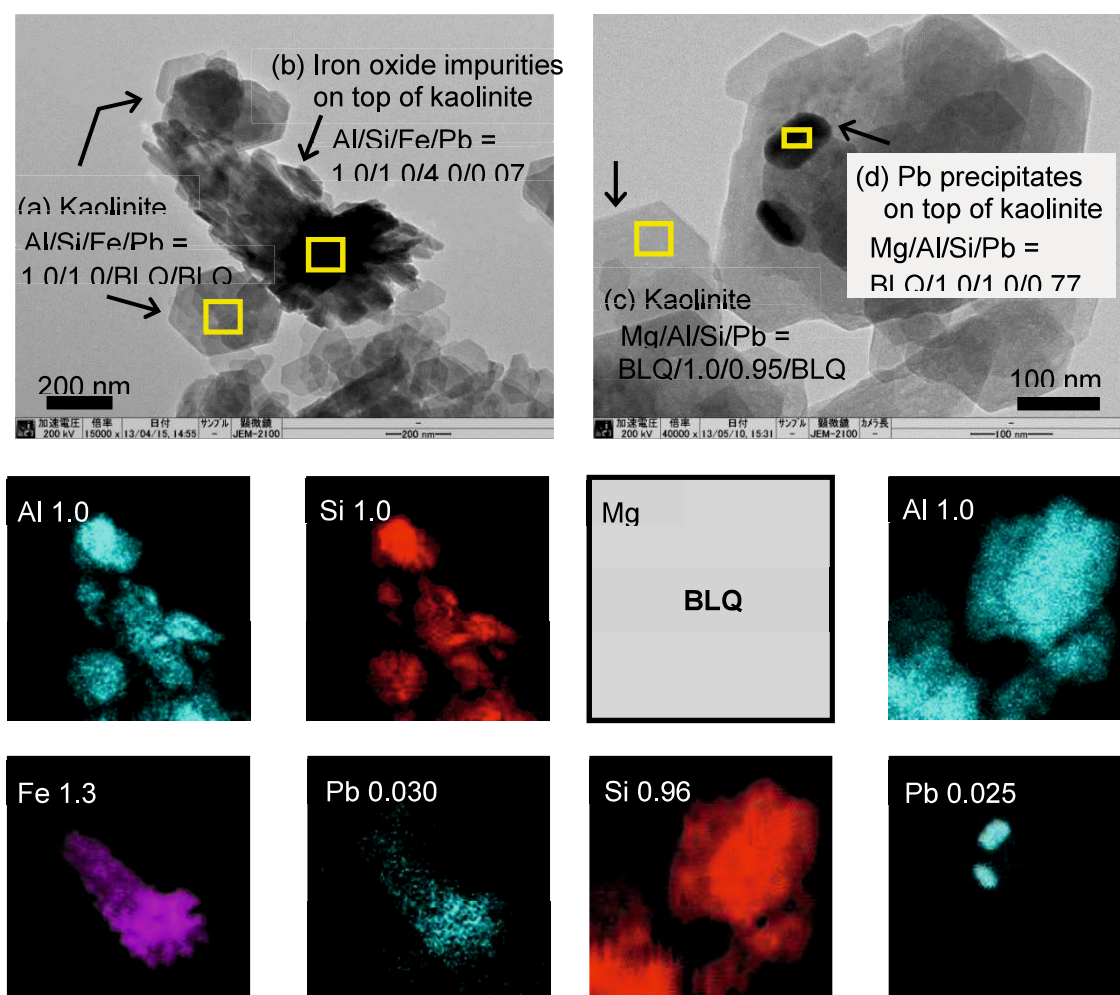


図 2-8 TEM-EDS 解析結果

(鉛濃度 : 736mg Pb/kg-dry soil, いずれも MgO 添加前)

そこで、カオリナイト中の鉛濃度を 20 倍に高めた 14720 mg-Pb/kg の汚染土壌を使用し、MgO による不溶化処理前後の TEM-EDS 解析を行った。その解析結果を図 2-9 に

示す（左上：不溶化処理前の TEM 像，右上：不溶化処理後の TEM 像）。EDS マッピング像から，不溶化処理前では鉛はカオリナイト粒子表面に一様に収着していることが確認された。これに対して，不溶化処理後ではカオリナイト粒子表面には鉛は検出限界以下であり，また不溶化材から供給されるマグネシウムはカオリナイト全体に分布していることが確認された。不溶化処理前後の TEM-EDS 解析結果は，2.3.2 で述べたように，MgO の溶解により多量に供給される  $Mg^{2+}$  イオンがイオン交換態として収着している鉛を脱着させていることを支持するものである。

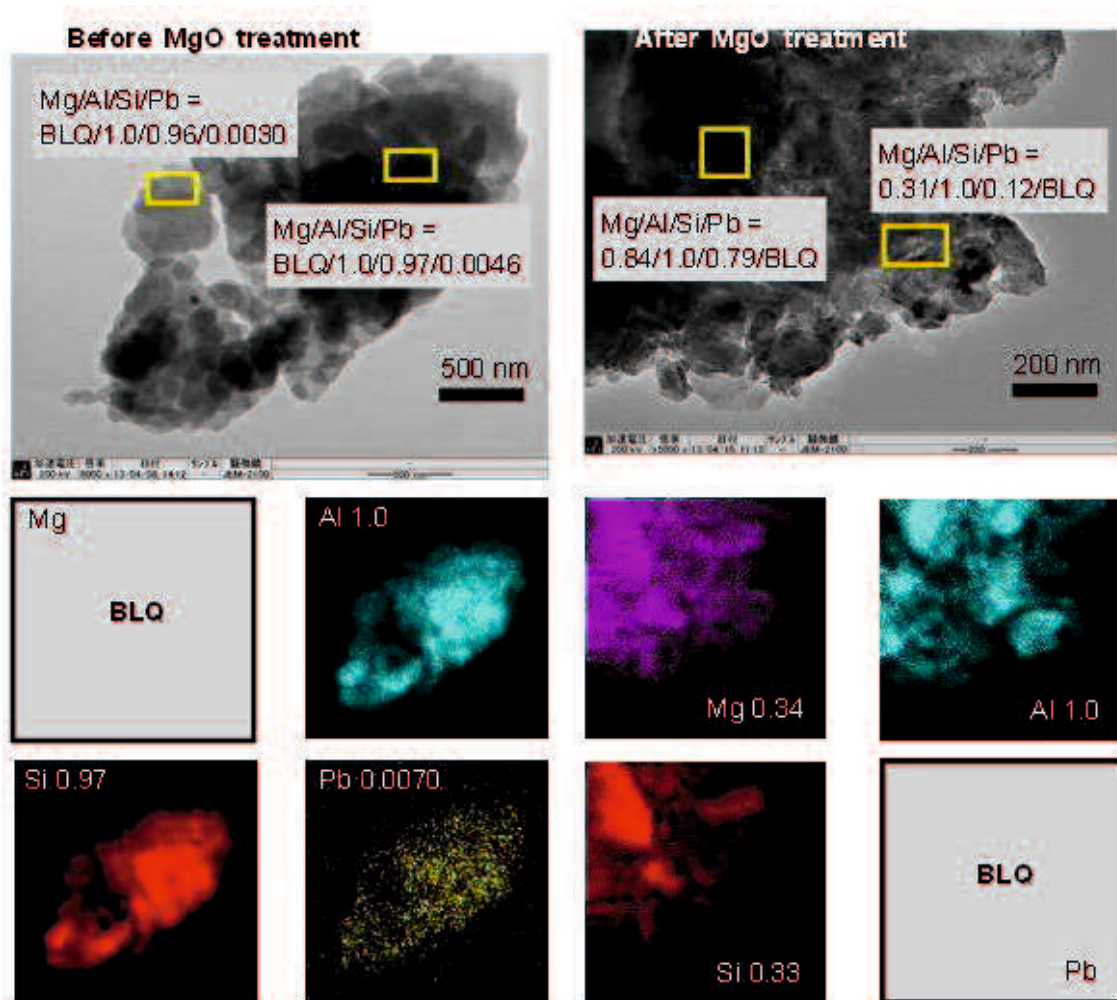


図 2-9 TEM-EDS 解析結果

(鉛濃度：14720mg Pb/kg-dry soil，左：MgO 添加前，右：MgO 添加後)

### 2.3.4 鉛の不溶化プロセス

ここでは、上述の逐次抽出法による鉛の収着挙動解析の結果に加え、TEM-EDS 解析結果を考慮して鉛の不溶化プロセスについて考察する。

MgO を添加することによる鉛の不溶化は、①MgO の溶解に伴う  $Mg^{2+}$  イオンの供給、②供給された  $Mg^{2+}$  イオンによる鉛の脱着（イオン交換反応）、③脱着した鉛は炭酸塩態として収着（時間経過とともに Fe-Mn 酸化物態などに収着）のステップを経て進行すると考えられる。土壌中に存在する鉄の酸化物鉱物や水酸化物鉱物は、土の主成分である層状ケイ酸塩鉱物よりも微細な構造を有し、その鉱物表面は反応性に富むヒドロキシ基で覆われており、鉛イオンなどとの表面錯形成反応が生じることが報告されている。また、土壌中に存在する腐植物質（例えば、フミン酸）は、その構造中に多くのカルボキシル基をもち、重金属に対して高い錯体形成能を有しており、鉛イオンを選択的に吸着することが報告されている<sup>6-7)</sup>。さらに、フミン酸による鉛の吸着能は pH に依存しやすく、pH が高くなるにつれて吸着量が増加することが報告されている<sup>8)</sup>。MgO による鉛汚染土壌の不溶化処理土では、高濃度に供給される  $Mg^{2+}$  によってイオン交換態として存在する鉛イオンが脱着（イオン交換）し、土壌に含まれる鉄 ( $Fe_2O_3$ ) や土壌有機物（有機炭素含有量）などによって鉛イオンとの表面錯体の形成が促されると考えられる。その結果として、汚染土壌中の鉛は、MgO による不溶化処理後に F3（酸化物態）や F4（有機物態）との結合態の割合が増加し、鉄や有機物による表面錯体として安定な存在形態となり、鉛の溶出量が安定しているものと推察された。

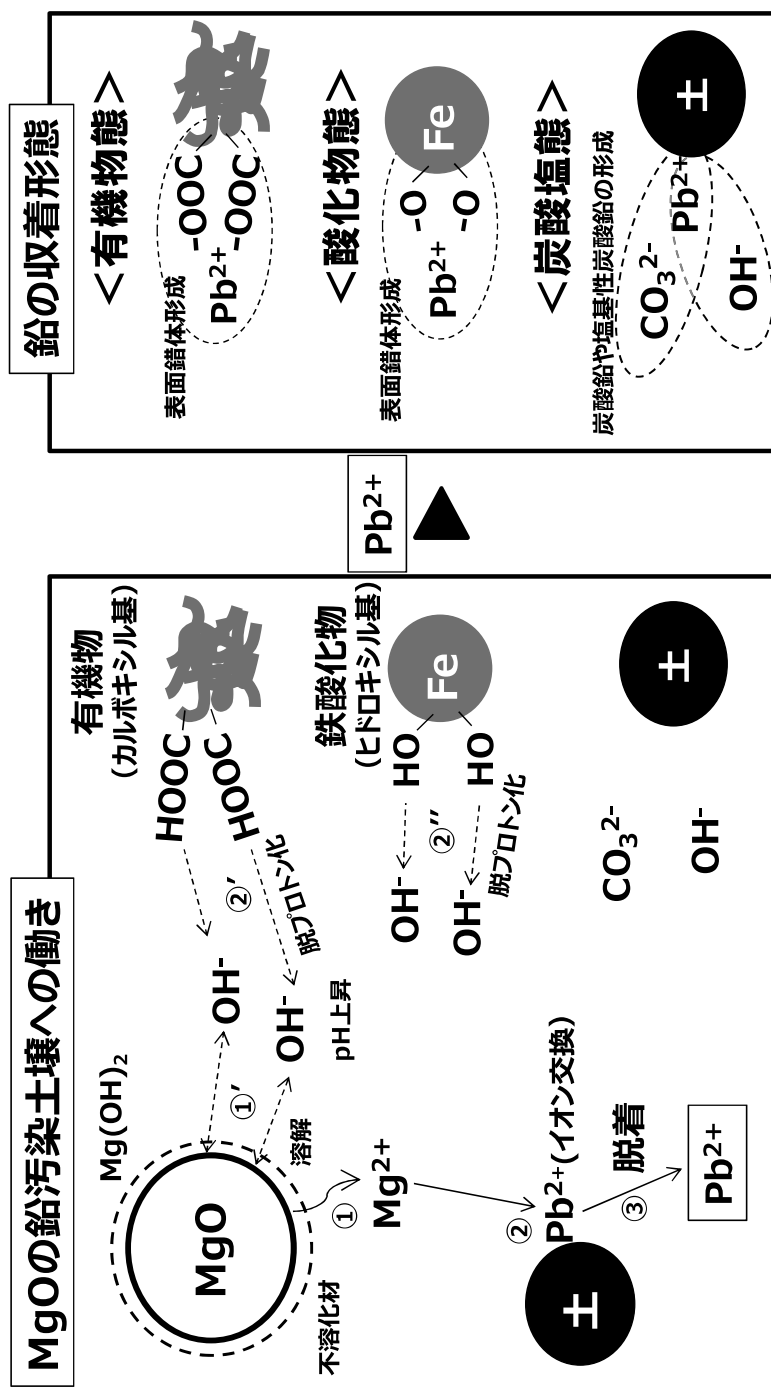


図 2-10 酸化マグネシウムによる鉛汚染土壌の不溶化プロセス

## 2.4 本章のまとめ

本章で得られた知見を以下にまとめた。

汚染土壌中の鉛は pH に影響を受けやすく、酸性雨のような低 pH 条件下では鉛の溶出量が増加し、土壌溶出量基準を超過しやすくなることが確認された。これに対して、MgO で不溶化処理された土壌では低 pH 条件に曝されても鉛の溶出量は土壌溶出量基準を満足した。逐次抽出法によって MgO 添加前後における汚染土壌中の鉛の存在形態を調査した結果、MgO で不溶化処理すると、イオン交換態として収着していた鉛は減少し、炭酸塩態や Fe-Mn 酸化物態の鉛が増加することがわかった。これは、MgO で不溶化処理された土壌では  $Mg^{2+}$  イオンによりイオン交換態として収着していた鉛が脱着し、脱着した鉛は水溶解性がより低い炭酸塩態や Fe-Mn 酸化物態として収着するためと考察された。また MgO を鉛汚染土壌に添加すると、酸性雨に 100 年間曝されても鉛の長期安定性を維持されることが示唆された。

## 2.5 参考文献

- 1) 土壌環境センター：GEPC 技術標準 重金属等不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法，硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法（2008）
- 2) H. Hara : Precipitation chemistry in Japan. Journal of the Chemical Society of Japan., Vol.11(1997), pp.733-748
- 3) A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson : Anal. Chem. , Vol.51 (1979) , pp.844-851.
- 4) X. Cao, L. Q. Ma, M. Chen, D. W. Hardison, W. G. Harris : J. Environ. Qual., Vol. 32 (2003) , pp.526-534
- 5) 藤井啓史，田坂行雄，中田英喜，中村哲，鈴木祐麻，新苗正和：地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集（2013），19th，ROMBUNNO.S4-4.
- 6) 和田信一郎：地球環境，Vol.15，No.1 (2010)，pp.15-20
- 7) Mukedes ABDURISHIT, 貫上佳則，水谷聡：環境技術，Vol.39,No.4(2010)，pp.222-228
- 8) Kerndorf, H, Schnizer,M. (1980) : Geochimica et Cosmochimica Acta44, pp.1701-1708



## 第3章 酸化マグネシウムによるヒ素（V）汚染土壌の不溶化

### 3.1 はじめに

本章では、社団法人土壌環境センターの「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する相対評価方法」を参考に、pH の異なる溶媒を用いてヒ素（V）の溶出試験を行い、酸化マグネシウムによる不溶化効果の確認および不溶化効果の長期安定性（持続性）の評価を行った。また、ヒ素（V）を含む水溶液を用い、土壌へのヒ素（V）の収着挙動および酸化マグネシウムへのヒ素（V）の収着挙動を調べた。さらに拡散セル実験装置を導入して汚染土壌から溶出するヒ素（V）が水相、土壌および酸化マグネシウムに分配される割合を調べ、不溶化プロセスの解明を試みた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 使用材料

不溶化材は、宇部マテリアルズ(株)製の軽焼酸化マグネシウムを不溶化材（MgO と略記）として使用した。その化学組成と平均粒子径を表 3-1 に、SEM 像を図 3-1 に示す。

表 3-1 MgO の化学組成と平均粒子径

化学組成 (%)						平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
ig.loss	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
8.02	87.94	0.14	0.08	0.06	0.72	3.5



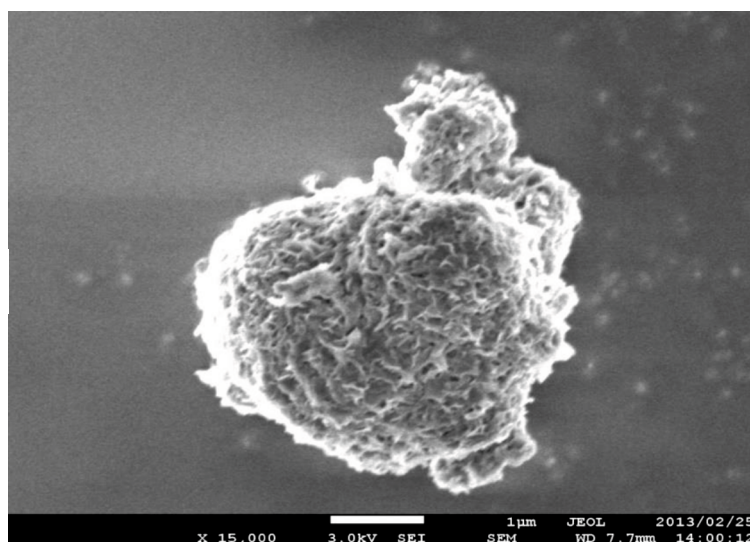


図 3-1 酸化マグネシウムの SEM 像

### 3.2.2 カオリナイトおよび酸化マグネシウムへのヒ素 (V) の収着実験

試料土には(株)ニチカから購入したカオリナイト (Dixie Rubber Pit, SC, USA) を使用した。第 2 章と同様に, MgO で不溶化処理した土壌ではアルカリ環境になるため, 土壌鉱物表面に生成した表面水酸基が脱プロトン化反応を生じることでマイナスに帯電することが多いことを踏まえて, pH 依存性を有するケイ酸塩鉱物としてカオリナイトを用いた。表 2-1 に示したように, カオリナイトの主な成分は  $\text{SiO}_2$  (44.9%) および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36.6%) であり, その他の成分として  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.67%) や  $\text{TiO}_2$  (1.48%) 等が含まれていた。また, 蒸留イオン交換水と 1 : 2.5 の重量体積比で混合した際の土壌 pH は 4.0-4.1 である。ヒ酸水素二ナトリウム七水和物 ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) を溶かすことにより 10 mg-As/L のヒ素 (V) 水溶液を調整し, このヒ素 (V) 水溶液 10 ml を, 塩酸または水酸化ナトリウムを用いて pH を調節した後に容量 50 ml のプラスチック容器に入れた。そして, カオリナイトを 1.0 g 加えてから恒温振とう水槽 (NTS-4000B, 東京理化器械 (株)) を用いて 160 rpm で 24 時間振とうした。その後, 水相を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のニトロセルロースメンブレンフィルター (日本ミリポア (株)) を用いてろ過し, ろ液の pH およびヒ素 (V) 濃度を測定した。MgO へのヒ素 (V) の収着実験は, カオリナイトへの収着実験と同様に容量 50 ml のプラスチック容器を用いて行った。プラスチ

ック容器に所定量の MgO を測り取り、100 mg-As/L のヒ素 (V) 水溶液を 20 ml 加えて 24 時間振とうした後、固液分離により得られたろ液の pH およびヒ素 (V) 濃度を測定した。

### 3.2.3 模擬汚染土壌の作製

カオリナイトと 10 mg-As/L のヒ素 (V) 水溶液 (水酸化ナトリウムにより pH を 10 に調節) を 1 : 10 の重量体積比で 24 時間混合することでヒ素 (V) をカオリナイトに収着させた。また、この際、混合開始から 12 時間経過後に pH を測定し、カオリナイトにより酸性側に傾いた混合溶液の pH を水酸化ナトリウムを用いて 6.8 に調節した。24 時間後に 1,220 ×g で 30 分間遠心分離 (CT4, 日立工機 (株)) した後に上澄みを捨て、得られた飽和汚染土壌を 105 °C で 4 時間乾燥することで乾燥模擬汚染土壌を作製した。なお、遠心分離後の上澄みの pH は  $6.7 \pm 0.1$  であり、カオリナイトへのヒ素 (V) の収着率は  $97.9 \pm 0.5 \%$  であった。よって、乾燥模擬汚染土壌のヒ素 (V) 含有量は  $97.9 \pm 0.5 \text{ mg-As/kg-drysoil}$  と計算できる。

### 3.2.4 不溶化処理および溶出試験

模擬汚染土壌 10 g とあらかじめ決められた量の MgO を葉さじで十分に混合した。本実験で使用したカオリナイトの飽和状態における含水比が 100 %であることを踏まえ、その混合土壌に 10 ml のイオン交換水を加えた飽和土壌を 1 週間暗所に放置することで不溶化処理を行った。1 週間の養生期間を経た後、乾燥させた土壌と溶出液を 1 : 10 の重量体積比 (1.0 g の土壌と 10 ml の溶出液) で 6 時間振とうすることで溶出試験を行った。本研究で溶出試験に用いた 4 種類の溶出液を表 3-2 に示す。まず、溶出試験 "Std" では、環境省告示第 18 号 (平成 15 年 3 月 6 日) に定められる土壌溶出試験に基づき、pH 5.8-6.3 のイオン交換水を溶出水として用いた。次に、溶出試験 "Alkali" では、社団法人土壌環境センターにより作成された「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対評価方法<sup>1)</sup>」の消石灰添加溶出試験 I に準拠し、消石灰を含むコンクリート建築物により土壌がアルカリに曝された場合を想定した pH 11.9 の溶

出液を用いた。そして、溶出試験 "Acid<sub>100</sub>" では、同じく「重金属等の不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対評価方法」の硫酸添加溶出試験 I に準拠し、pH 2.8 の溶出液を用いることで酸に対する不溶化効果の長期安定性を評価した。これは、pH 4.0 の酸性雨が年間降雨量 2,000 mm のペースで 100 年間降った雨に含まれる全酸量を 10 ml の溶出液に一度に供給していることに相当する。最後に、溶出試験 "Acidrain<sub>100</sub>" では、酸に対する不溶化効果の長期安定性に加え、雨水に含まれる代表的な陰イオン成分に対する不溶化効果の長期安定性を評価した。日本の雨水に含まれる代表的な陰イオンである塩化物イオン、硫酸イオン、そして硝酸イオンのそれぞれの日本国内平均濃度<sup>2)</sup>を用いて、酸と同様の計算方法により溶出液に含まれる陰イオンの濃度を決定した。溶出試験 "Acidrain<sub>100</sub>" にて使用した溶出液に含まれる陰イオンの濃度を表 3-3 に示す。

表 3-2 各種溶出試験条件

溶出試験	溶出条件		
	固液比	初期 pH	雨水中の陰イオン
Std	1:10 (w/v)	5.8-6.3	-
Alkali	1:10 (w/v)	11.9	-
Acid <sub>100</sub>	1:10 (w/v)	2.8	
Acidrain <sub>100</sub>	1:10 (w/v)	2.8	表3-3参照

表 3-3 溶出試験 "Acidrain<sub>100</sub>" 溶出液に含まれる陰イオン濃度

陰イオンの種類	日本国内雨水の平均濃度 (mg/L)	溶出液に含まれる陰イオン濃度 (mg/L)
Cl <sup>-</sup>	2.25	34.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.14	33.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.87	13.4

本研究では飽和状態の土壌を対象として MgO により不溶化効果を検討したが、不溶化処理を行う際には乾燥模擬汚染土壌 10 g と MgO を混合した後に蒸留イオン交換水を 10 ml 加えることで土壌を飽和状態にした。この手順を選択した理由は、土壌と MgO を均一に混合するためには乾燥土壌を用いることが必要であったからであるが、それに伴って本文では MgO 添加量を[ mg/10 g-drysoil ]単位を用いて表記した。乾燥カオリナイトの密度を 2.5 g/cm<sup>3</sup>、そして蒸留イオン交換水を加えて土壌を飽和状態にする時に土壌全体の体積が変化しないと仮定すると、100 mg/10 g-drysoil の MgO 添加量は 25 kg/m<sup>3</sup>に相当する。そして、今回の実験条件下にて pH 4.0 の酸性雨に曝されても 100 年間はヒ素 (V) の溶出量を溶出量基準の 0.01 mg-As/L 以下に抑えることができることが示唆された 350 mg/10 g-drysoil は 87.5 kg/m<sup>3</sup>に相当する。

### 3.2.5 拡散セルを用いたヒ素 (V) の挙動把握

本実験で用いた拡散セルの模式図を **図 3-2** に示す。左側のセル(a)と右側のセル(b)は孔径 25 nm のニトロセルロースメンブレン、そしてニトロセルロースメンブレンに機械的強度を与えるための孔径 20  $\mu\text{m}$  のナイロン製ボルテイングクロスによって区切られている。よって、過飽和した水酸化マグネシウムのセル a における沈殿 (Equ.2) を無視できると仮定すると、カオリナイト粒子および粒径が約 3  $\mu\text{m}$  の MgO 粒子(図 3-1) はそれぞれセル a およびセル b に留まる一方で、ヒ素 (V) イオン、マグネシウムイオン、そして水酸化物イオンなどのイオンはニトロセルロースメンブレンに妨げられることなく両セル間を自由に移動できると考えられる。事実、予備実験により、本実験条件における両セル間のイオン濃度差は最大 10 %と小さく、イオン濃度は両セル間でほぼ等しいとみなせることを確認済みである。

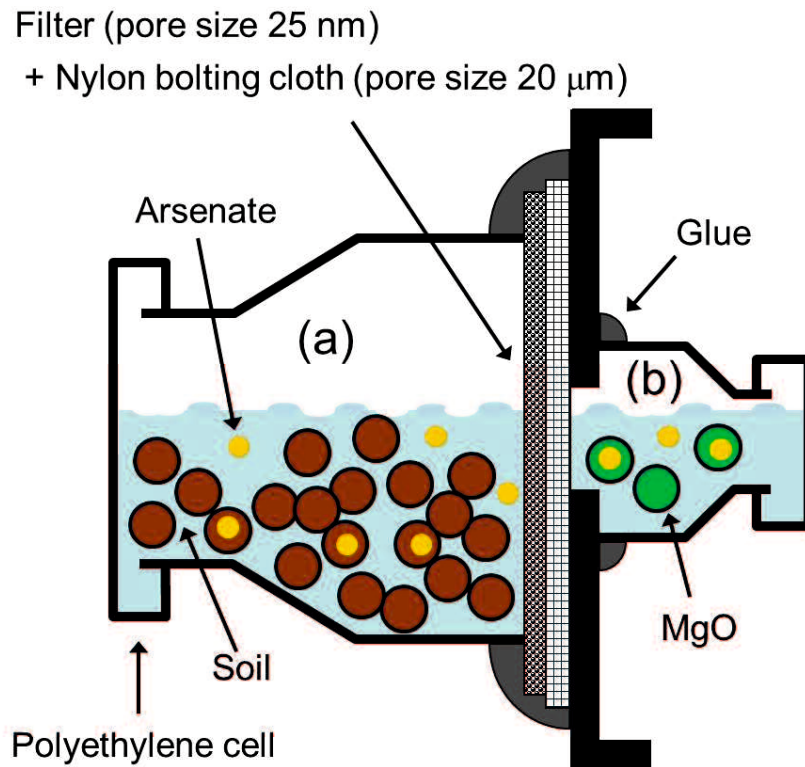


図 3-2 拡散セルの模式図

拡散セルを3つ用意し、セル a には乾燥汚染土壌 10 g と 20 ml の蒸留イオン交換水を入れ、セル b には 350 mg の MgO と 5 ml の蒸留イオン交換水を入れた。そして、あらかじめ決められた時間激しく振とう（振とう幅 40 mm, 振とう数 300 rpm）した。振とう後、セル b から MgO と水の混合物を採取して迅速にろ過を行い、得られたろ液のヒ素 (V) 濃度を測定した。また、セル a からカオリナイトと水の混合物を採取し（混合物 A）、乾燥前後の重量変化から含水比を求めた。次に、その乾燥カオリナイトを水酸化ナトリウムにより pH 13 に調節した塩化ナトリウム水溶液（1 mol/L）と 1 : 10 の重量体積比で 48 時間振とうしてカオリナイトからヒ素 (V) を抽出し、抽出液のヒ素 (V) 濃度を測定することにより乾燥カオリナイトに含まれるヒ素 (V) の重量を求めた。そして、実験によって求めた水相中のヒ素 (V) 濃度および含水比から混合物 A の水相中に存在するヒ素 (V) の重量を計算し、それを乾燥カオリナイトに含まれる

ヒ素（V）の重量から差し引いた後に、乾燥させる前の（セル a にて湿潤状態にあった状態の）カオリナイトに収着していたヒ素（V）濃度を算出した。

### 3.2.6 選択的連続抽出法によるヒ素（V）の収着形態分析

カオリナイトに収着しているヒ素（V）の収着形態は、Hall ら<sup>3)</sup>によって提案され、Mihaljević ら<sup>4)</sup>によって一部改良が加えられた選択的連続抽出法によって分析を行った。ここではその抽出法の概要のみを示す。まず、酢酸により pH 5 に調整した酢酸ナトリウム水溶液によって抽出された画分をイオン交換態・炭酸塩態とした。次に、0.25 mol/L の塩酸を含んだ 0.25 mol/L の塩化ヒドロキシルアミン水溶液により、非晶質のオキシ水酸化鉄および酸化マンガンを収着しているヒ素（V）を抽出し、さらに 25 % の酢酸ナトリウムを含んだ 1 mol/L の塩化ヒドロキシルアミン水溶液により、結晶質のオキシ水酸化鉄に収着しているヒ素（V）を抽出した。そして最後に、過酸化水素と硝酸の混合水溶液および酢酸ナトリウムにより硫化物態および有機物態のヒ素（V）を抽出した。なお、残渣態の割合は、含有量から各画分の合計を差し引くことで求めた。各画分を抽出する際の詳細な条件（抽出試薬の濃度、抽出液の容量、温度、時間など）は文献<sup>3), 4)</sup>を参考にされたい。

### 3.2.7 ヒ素の定量

低濃度 (< 0.5 mg-As/L) のヒ素（V）の定量は原子吸光分光光度計（AA-7000 シリーズ、島津製作所（株））を用いたファーンネス分析により行った。また、その際には、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウムを 33 mg-Pd/L となるように添加した。高濃度 (> 0.5 mg-As/L) のヒ素（V）の定量は、紫外可視分光光度計（UV-2550、島津製作所（株））を用いた比色分析により行った。

### 3.2.8 pH 測定

pH はポータブル pH 計（HM-30P、東亜ディーケーケー（株））を用いて測定した。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 カオリナイトへのヒ素 (V) の収着

カオリナイトへのヒ素 (V) の収着実験の結果を図 3-3 に示す。ヒ素 (V) の収着率は pH<8 においてはほぼ 100 %に近い収着率を示し、pH>9 では収着率は徐々に低下し、pH 11.5 付近では収着率は 30 %程度にまで低下した。このことから、カオリナイトへのヒ素 (V) の収着はアルカリ条件下では抑制されることが分かる。

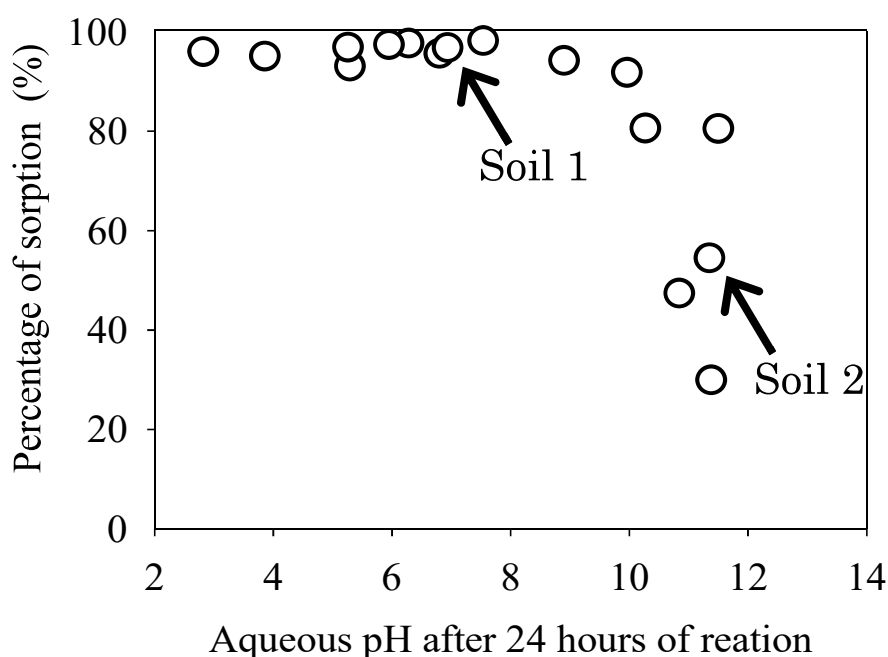


図 3-3 カオリナイトへのヒ素 (V) の収着

次に、図 3-3 の 2 つの矢印で示した土壌サンプルを選択的連続抽出法により分析し、ヒ素 (V) の土壌収着形態を調べた結果を図 3-4 に示す。土壌 pH が 6.9 および 11.4 の両方の場合において、ヒ素 (V) の多くは“非晶質のオキシ水酸化鉄および酸化マンガ”に収着した形態で存在していた。本研究で使用したカオリナイトには酸化鉄が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 1.67 %含まれ、酸化マンガが含まれていないことを考慮すると、ヒ素 (V) の多くは土壌中にて非晶質のオキシ水酸化鉄に収着した状態で存在していると推察さ

れる。この推察は、オキシ水酸化鉄や酸化鉄が内圏錯体を形成することでヒ素 (V) を効果的に収着し、その結果、これらの化合物が土壌中におけるヒ素 (V) のシンクとなっていること<sup>5)9)</sup>、図 3-3 に示した pH 依存性が酸化鉄 (ヘマタイト) およびオキシ水酸化鉄 (フェリハイドライト, ゲータイト) によるヒ素 (V) の収着を検討した文献<sup>10)13)</sup>に示された pH 依存性に類似していること、そして図 3-3 においてヒ素 (V) の収着能の低下が始まる pH (8-9 付近) が非晶質水酸化鉄 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) の等電点である  $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 8.5$ <sup>14)</sup>とよく一致しており、等電点より高い pH 領域においては  $\text{HAsO}_4^{2-}$ などのアニオンとして存在するヒ素 (V) との電气的反発が起こることなどからも支持される。これらのことから、本研究で不溶化処理に用いた模擬汚染土壌中においては、多くのヒ素 (V) は非晶質のオキシ水酸化鉄に収着していると結論づけることができる。

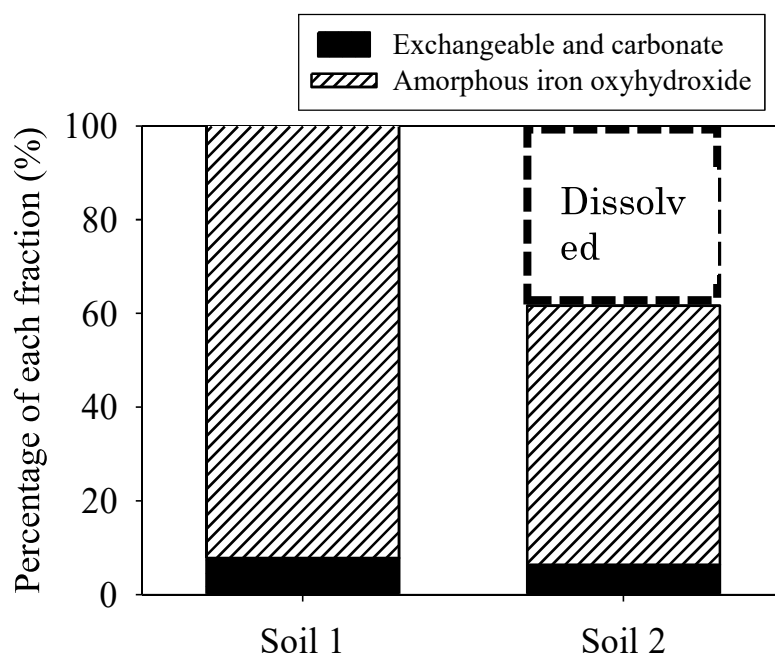


図 3-4 カオリナイト中のヒ素 (V) の存在状態



### 3.3.2 酸化マグネシウムへのヒ素 (V) の収着

MgO へのヒ素 (V) の収着実験の結果を図 3-5 に示す。図 3-5 のように、水相中のヒ素 (V) 濃度は MgO の添加量を増加するに伴い初期濃度の 100 mg-As/L から着実に減少し、MgO 添加量 20 mg/20 ml で溶出量基準の 0.01 mg-As/L を下回った。そして、25 mg/20 ml の添加量で定量限界の 0.001 mg-As/L を下回った。このことから、MgO は水相からのヒ素 (V) の収着除去に非常に有効であることが分かる。また、その収着メカニズムについては、ヒ素 (V) イオンが配位子交換反応により MgO 粒子の表面基と直接結合する内圏錯体の形成であることが報告されている<sup>15)</sup>。内圏錯体は外圏錯体に比べて選択的かつ強い相互作用を示す。つまり、MgO はヒ素 (V) を効果的にかつ比較的溶出しにくい形態で収着していると言える。

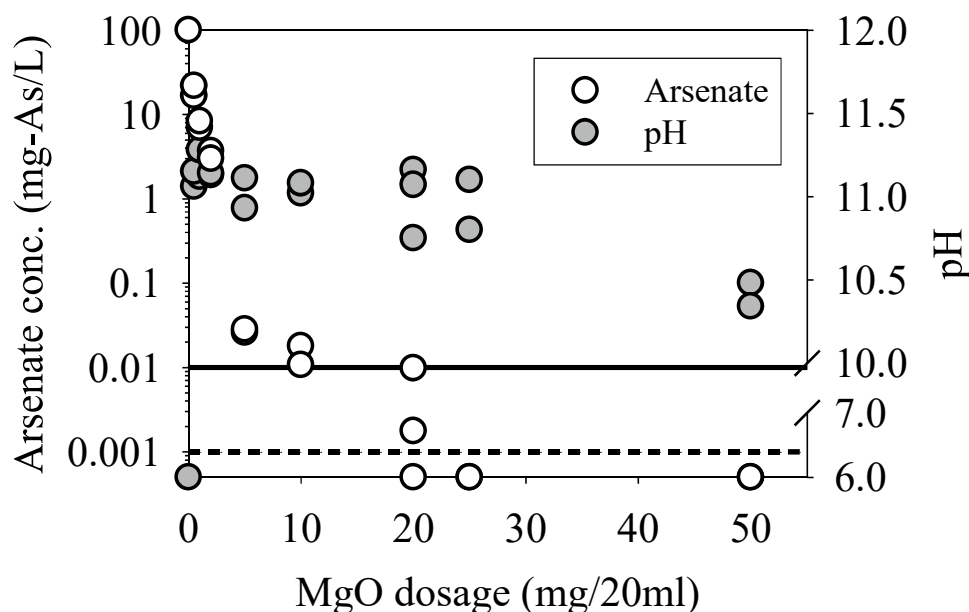
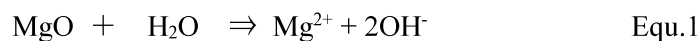


図 3-5 MgO によるヒ素 (V) の収着除去

次に、MgO を添加することによる水相 pH の変化について述べる。初期水相の pH は 6.0 であったが、1.0 mg/20 ml の MgO を添加することにより pH は 11.3 まで大きく上昇した。しかし、MgO の添加量を増加するにつれて pH は徐々に低下し、50 mg/20 ml

の MgO を添加した際の pH は約 10.4 であった。この結果は、MgO の溶解 (Equ.1) および過飽和状態にあるマグネシウムイオンと水酸化物イオンからの水酸化マグネシウムの形成 (Equ.2) により説明することができる。



まず, Equ.1 に示すように, MgO の溶解に伴い水酸化物イオンが供給されるため, MgO を添加することで水相 pH は上昇する。次の段階として過飽和状態となったマグネシウムイオンと水酸化物イオンが水酸化マグネシウムとして沈殿するが, MgO の添加量が少ない場合 (例えば 1.0 mg/20 ml) は沈殿に必要な核が少ないために Equ.2 に示した沈殿形成反応が遅く, その結果, 24 時間では反応が平衡に至らない。一方, MgO の添加量が十分多い場合 (例えば 50 mg/20 ml) は沈殿に必要な核が十分に存在するために水酸化マグネシウムが効果的に形成され, その際に水酸化物イオンが水相から除去されるために pH が低下したと考えられる。実際, イオン強度を考慮せず (活量係数=1.0), さらに初期水相のアルカリ緩衝能が十分に小さいと仮定すると ( $\text{Mg}^{2+}:\text{OH}^- = 1:2$  と仮定すると), 水酸化マグネシウムの溶解度積  $pK_{sp} = 10.7^{16)}$  を用いて計算される平衡水相 pH は 10.4 となり, これは MgO 添加量が十分多い場合 (50 mg/20 ml) の pH とよく一致している。このことから, MgO の添加量が少ない場合は Equ.2 にの平衡反応が起こらず, マグネシウムイオンと水酸化物イオンが過飽和の状態にあることが分かる。

### 3.3.3 溶出試験

先に示した 4 種類の溶出実験 (表 3-2) を行った結果を **図 3-6** に示す。溶出実験はそれぞれ 3 回行い, その平均値と標準偏差を示した。また, **図 3-6(b)** には, 汚染土壌のヒ素 (V) 含有量が  $97.9 \text{ mg-As/kg-drysoil} = 0.0979 \text{ mg-As/g-drysoil}$  であること, そして溶出試験を行った際の固液比が 1:10 (1.0 g の乾燥汚染土壌と 10 ml の溶出液) であることを踏まえて計算した, 土壌からヒ素 (V) が 100 %脱着した場合の水相濃度も記し

である。まず、MgO 無添加の土壌では、公定法 (“Std”) を含む 4 種類の溶出試験の全てにおいて溶出量基準の 0.01 mg-As/L を上回る濃度のヒ素 (V) が溶出した。そして、溶出試験 “Std”, “Acid<sub>100</sub>”, “Acidrain<sub>100</sub>” においては、最終 pH が大きく異なるにも関わらず同程度のヒ素 (V) が溶出したのに対し、最終 pH が 10.0 以上であった溶出試験 “Alkali” は 1 mg-As/L 程度の高濃度のヒ素 (V) が溶出した。これらの結果は、図 3-3 および図 3-4 に示したヒ素 (V) のカオリナイトへの収着特性により説明することができる。図 3-3 から分かるように、カオリナイトのヒ素 (V) 収着能は pH 3-8 の範囲でほぼ一定である。つまり、溶出試験 “Std” における最終 pH は 7 付近、溶出試験 “Acid<sub>100</sub>” および “Acidrain<sub>100</sub>” における最終 pH は 5 付近と大きく異なるが、この pH 範囲においてはカオリナイトのヒ素 (V) 収着能がほぼ一定であるために同程度のヒ素 (V) が溶出したと解釈することができる。一方、溶出試験 “Alkali” において溶出したヒ素 (V) 濃度 (約 1 mg-As/L) は、カオリナイトに収着していたヒ素 (V) の 10% が脱着したことに相当すると考えられる。図 3-3 にて pH 10 付近におけるヒ素 (V) の収着率は約 90% であり、このことから約 10% のヒ素 (V) が脱着した溶出試験 “Alkali” の結果は妥当であると考えられる。

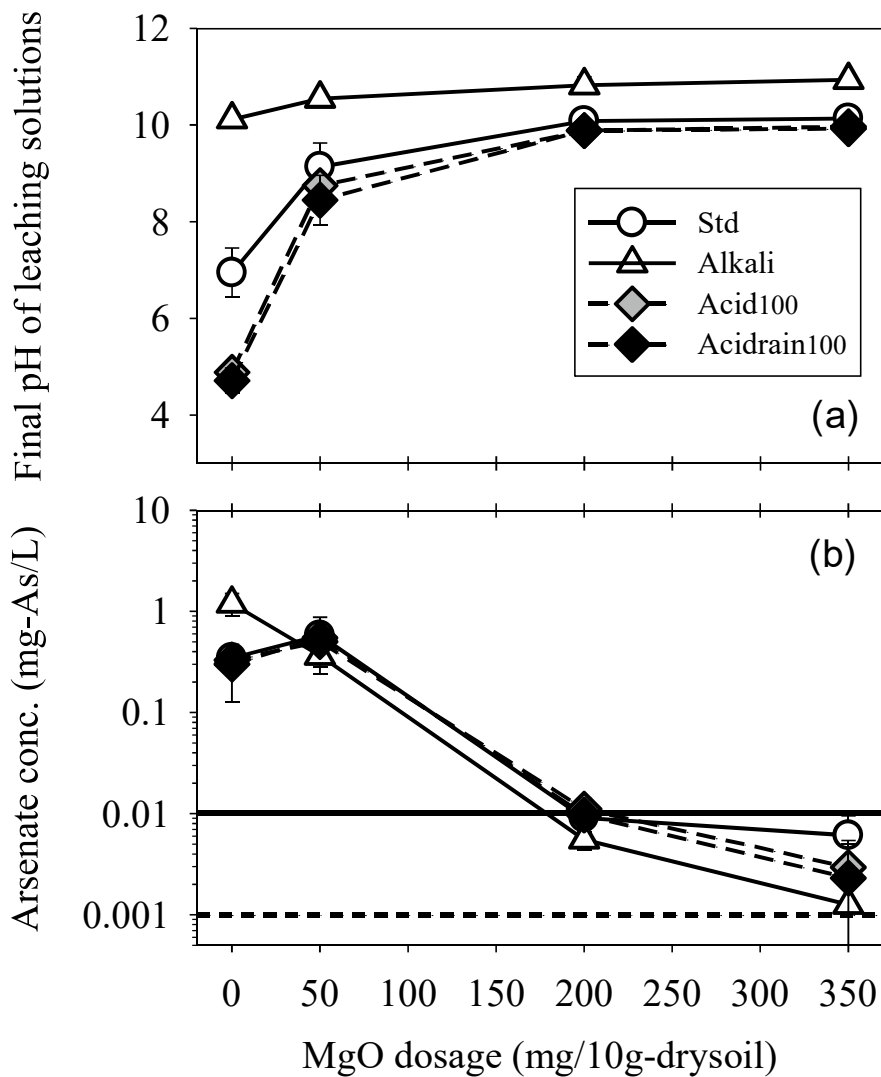


図 3-6 ヒ素 (V) の溶出量および溶出液 pH に及ぼす MgO 添加の影響

そして、雨に含まれる陰イオンを溶出液に添加してもヒ素 (V) の溶出量には大きな影響がなかったという溶出試験 "Acid<sub>100</sub>" および溶出試験 "Acidrain<sub>100</sub>" から得られた結果も、ヒ素 (V) の大部分が内圏錯体としてオキシ水酸化鉄に収着しており、選択的連続抽出法にて分析を行った際に高濃度の酢酸イオンによって溶出したヒ素 (V) は少なかったこと (図 3-4) を踏まえると理解できる。

次に、MgO 処理を行った土壤について考察する。MgO 無添加の土壤において約 1

mg-As/L のヒ素 (V) が溶出した溶出試験 "Alkali" では、MgO の添加量を増加することによりヒ素 (V) の溶出量は徐々に減少し、200 mg/10 g-drysoil の添加量で溶出量基準の 0.01 mg-As/L を下回った。これは、200 mg/10 g-drysoil の MgO を添加すれば、カオリナイトから水相へと脱着したヒ素 (V) を MgO が効果的に収着して水相におけるヒ素 (V) 濃度を 0.01 mg-As/L 以下に抑えることができることを意味している。その一方で溶出試験 "Std", "Acid<sub>100</sub>", そして "Acidrain<sub>100</sub>" においては、50 mg/10 g-drysoil の MgO を添加することでヒ素 (V) の溶出量は一旦増加し、その後、より多くの MgO を添加することでヒ素 (V) の溶出量は減少した。そして、350 mg/10 g-drysoil の添加量で溶出量基準の 0.01 mg-As/L を下回った。MgO 添加量が 50 mg/10 g-drysoil の時に示したこの“負の不溶化効果”は、MgO を添加することにより (pH が 8 以上に上昇することにより) 一部のヒ素 (V) がカオリナイトから脱着したものの、50 mg/10 g-drysoil の MgO 添加量ではこれらの脱着したヒ素 (V) を十分に水相から収着除去できなかったことに起因すると考えられる。

### 3.3.4 ヒ素 (V) の不溶化プロセス

図 3-6 に示した溶出試験の結果を踏まえると、MgO を添加することによるヒ素 (V) の不溶化は、①MgO の添加に伴う pH の上昇 (Equ.1), ②ヒ素 (V) のカオリナイトからの脱着 (図 3-3), その後に③カオリナイトから脱着したヒ素 (V) の MgO への収着 (図 3-5) の 3 つのステップを経て進行すると考えられる。また、不十分な量 (50 mg/10 g-drysoil) の MgO を添加した場合は、①と②の段階は十分に進行するものの③のステップが十分に進行せず、その結果、ヒ素 (V) の不溶化に負の影響を与えることが示唆された (図 3-6(b))。しかし、これらの溶出試験に用いた土壌はカオリナイトと MgO を完全に混合した状態で不溶化処理を行っているため、カオリナイトおよび MgO に収着しているヒ素 (V) 濃度を別々に測定することは困難である。また、不溶化の養生期間として設定した 1 週間の間に①-③のステップがどの程度の速さで進行し、さらにどのステップが律速となっているのかを把握することは、十分な不溶化効果が得られるまでの時間を把握するためにも重要である。

これらのことを踏まえ、拡散セル（図 3-2）を用いて水-カオリナイト-MgO 系におけるヒ素（V）の溶出・収着挙動を調べた。なお、本研究で検討した 4 種類の溶出試験全てにおいて溶出量基準を満たした MgO 添加量が 350 mg/10 g-drysoil の場合(図 3-6(b))を想定し、10 g の汚染カオリナイトと 350 mg の MgO をそれぞれセル a とセル b に入れて実験を行った。その実験結果を図 3-7 に示す。なお、カオリナイトのデータポイントの上を示した数値は pH 値である。図 3-7 に示すように、実験開始から 30 分後には pH が 10.3 にまで上昇し、それに伴って約 20 %のヒ素（V）がカオリナイトから脱着していることが分かる。しかし、30 分以降はヒ素（V）の脱着がほとんど進行しておらず、このことから pH の上昇に伴うカオリナイトからのヒ素（V）の脱着は比較的速いことが分かる（MgO による水相からのヒ素（V）の収着除去は 30 分以降も進行しているため、厳密にはカオリナイトからのヒ素（V）の脱着も少しずつ進行していると考えられる）。脱着した約 20 %のヒ素（V）の大部分は速やかに MgO により水相から除去され、水相中に残ったヒ素（V）の割合は最大でも 0.15 %（30 分後）と非常に少なかった。しかし、溶出量基準である 0.01 mg-As/L を下回るまで十分にヒ素（V）を収着するためには 30 分間では不十分であり、1 時間を要することが分かる。これらのことから、上記の①-③の不溶化の初期ステップにおいては“③カオリナイトから脱着したヒ素（V）の MgO への収着”が律速段階となっているものの、全体として比較的速やかにヒ素（V）の高い不溶化効果が得られることが示唆された。本研究で得られた一連の実験結果を踏まえて、ヒ素（V）を溶出する汚染土壌を酸化マグネシウムで処理した場合の不溶化プロセスを図 3-8 に示す。

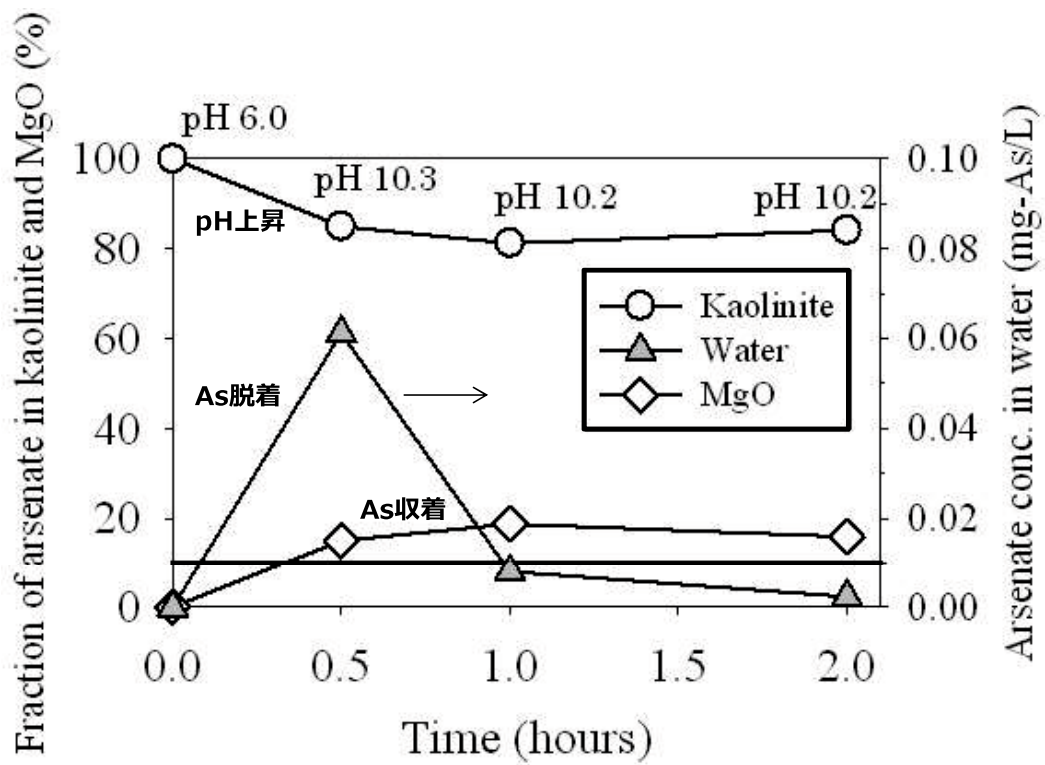


図 3-7 拡散セルを用いた水-カオリナイト-MgO 系におけるヒ素 (V) の挙動

十分なMgOが添加された場合 (例 : 350mg / 10g-drysoil, pH10)

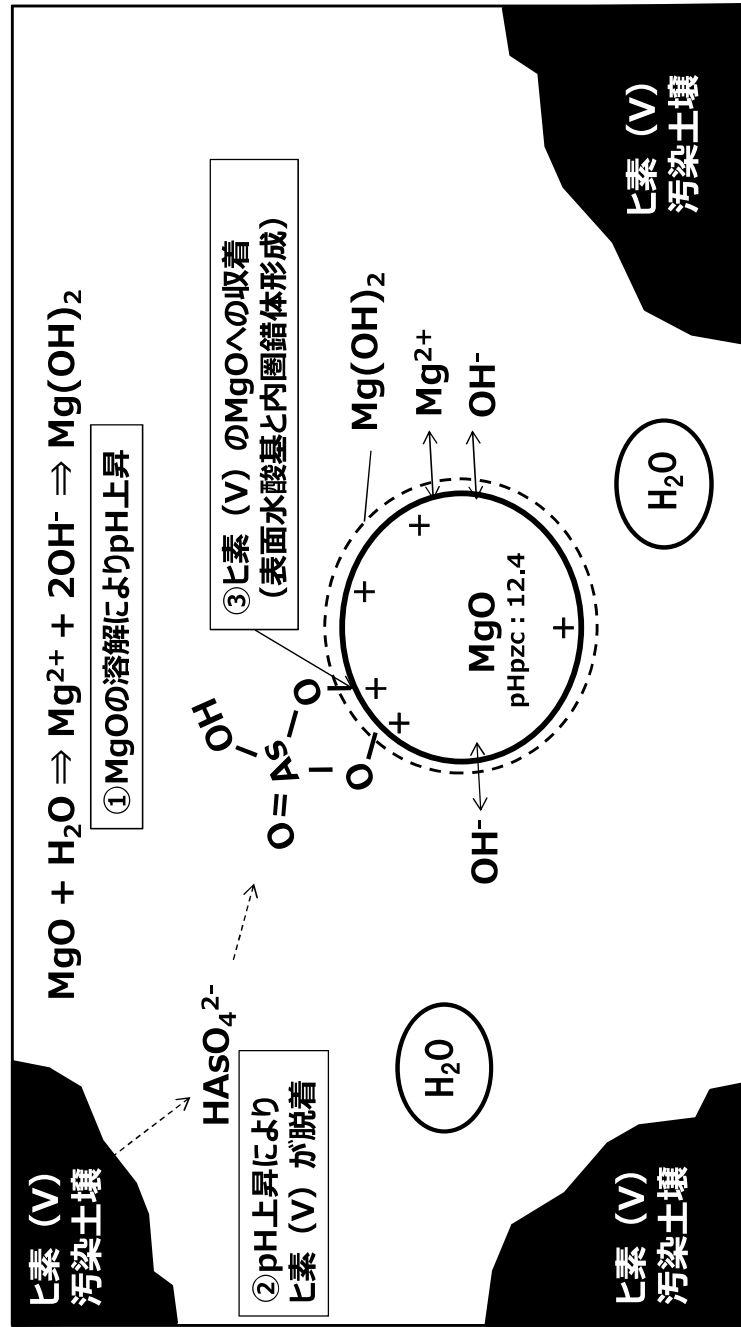


図 3-8 酸化マグネシウムによるヒ素 (V) 汚染土壌の不溶化プロセス



### 3.4 本章のまとめ

酸化マグネシウムによる不溶化効果の確認およびそのプロセスの解明を通して、不溶化処理の長期安定性に関する知見を得ることを目的とした。得られた知見を以下にまとめた。

カオリナイトへのヒ素 (V) の収着はアルカリ条件下にて抑制されるため、酸化マグネシウムの添加による pH の上昇に伴いカオリナイトからヒ素 (V) が脱着し、カオリナイトから水相に脱着したヒ素 (V) を十分に収着除去できる量の酸化マグネシウムを添加しなければ、酸化マグネシウムの添加はヒ素 (V) の不溶化に負の影響を及ぼすことがわかった。一方、十分な量の酸化マグネシウム (今回の実験条件下では 350 mg/10 g-drysoil) を添加した場合は、pH4.0 の酸性雨に曝されても 100 年間はヒ素 (V) の溶出量を溶出量基準の 0.01 mg-As/L 以下に抑えることができることが示唆された。十分な量の酸化マグネシウム (350 mg/10 g-drysoil) を添加した場合、酸化マグネシウムの添加に伴いカオリナイトから脱着したヒ素 (V) は速やかに酸化マグネシウムにより水相から収着除去され、酸化マグネシウムを添加することにより速やかに高いヒ素 (V) の不溶化効果を得ることができるとわかった。

### 3.5 参考文献

- 1) 土壤環境センター：GEPC 技術標準 重金属等不溶化处理土壤の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法，硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法（2008）
- 2) H. Hara : Journal of the Chemical Society of Japan.Vol. 11 (1997) , pp.733-748.
- 3) G. E. M. Hall, J. E.Vaive, R. Beer, M. Hoashi : Journal of Geochemical Exploration. Vol.56 (1996), pp.59–78
- 4) M. Mihaljevič, M. Poňavič, V. Ettler, O. Šebek : Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol.377 (2004), pp.723-729
- 5) R. J. Bowell : Applied Geochemistry. Vol.9(1994) , pp.279-286
- 6) E. Smith, R. Naidu, A. M. Alston : Advances in Agronomy, Vol.64(1998) , pp.150-195
- 7) T. Pichler, M.J. Hendry, G.E.M. Hall : Environmental Geology, Vol.40(2001), pp.495-506
- 8) J.C. Nóvoa-Muñoz, J.M. Queijeiro, D. Blanco-Ward, C. Alvarez-Olleros, E. García-Rodeja, A. Martínez-Cortizas : Science of the Total Environment, Vol.378(2007) , pp.18-22
- 9) E. Moreno-Jiménez, R. Manzano, E. Esteban, J. Peñalosa : Journal of Soils and Sediments, Vol.10(2010) , pp.301-312
- 10) K. P. Raven, A. Jain, R. H. Loeppert : Environmental Science and Technology, Vol.32 (1998), pp.344-349
- 11) A. Jain, R. H. Loeppert : Journal of Environmental Quality, Vol.29(2000), pp.1422-1430
- 12) J. Giménez, M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro : Journal of Hazardous Materials, Vol.141 (2007), pp.575–580
- 13) Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, M. Roméo : Comptes Rendus Chimie., Vol.12(2009), pp.876-881
- 14) MWH; revised by J. Crittenden : *Water Treatment: Principles and Design, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2005)
- 15) 森本和也, 佐藤 努, 米田哲朗 : 粘土科学, Vol.48(2009), pp.9-17
- 16) V. L. Snoeyink, D. Jenkins, Water chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980)

## 第4章 酸化マグネシウムと鉄(II)によるセレン(VI)汚染土壌の不溶化

### 4.1 はじめに

本章では、セレン(VI)汚染土壌の不溶化について検討した。掘削ずりからの溶出濃度が土壌溶出量基準値を超過する場合には硫化鉱物に含まれる低い価数のセレンが掘削された後に酸化環境下に曝されてセレン(VI)になっていることが多い。酸化マグネシウム単独ではセレン(VI)の不溶化が困難であったため、酸化マグネシウムにセレン(VI)より酸化還元電位の低い水溶性の鉄塩(II)を還元剤として混合し、セレン(VI)を水溶解性が低い存在形態に変換する不溶化プロセスに着目した(図4-1,  $\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$   $E_0 = 0.031 \text{ V}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$   $E_0 = -0.556 \text{ V}$ )。第3章と同様に汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出試験を行うことにより、その不溶化プロセスを考察した。拡散セルにより汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出実験を行い、液相と固相のセレンの濃度や価数を解析することによりセレン(VI)の不溶化プロセスについて理解を深めることを目的とした。

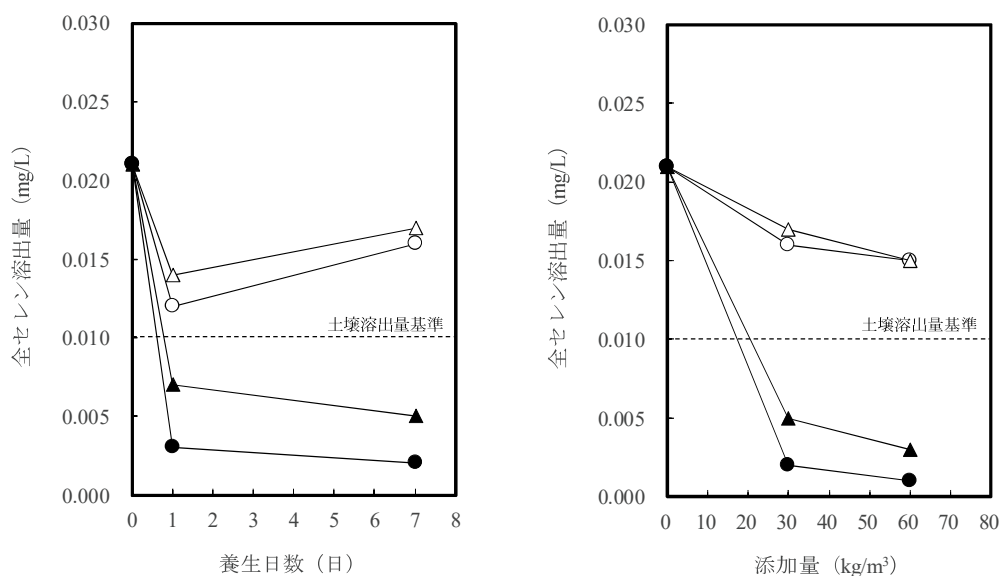


図4-1 セレン(VI)模擬汚染土壌の不溶化試験結果

(○: MgO, △: MgO+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50wt%), ▲: MgO+FeSO<sub>4</sub> (50wt%), ●: MgO+FeCl<sub>2</sub> (50wt%))

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用材料

本章では酸化マグネシウム粉末に2種類の鉄塩(II)を配合組成した不溶化材(不溶化材1, 不溶化材2)を使用した。

不溶化材1: 酸化マグネシウム+塩化第一鉄

不溶化材2: 酸化マグネシウム+硫酸第一鉄

酸化マグネシウム粉末は宇部マテリアルズ(株)製の軽焼酸化マグネシウム(以下 MgO と略記, MgO 含有量 87%)を使用した。その化学組成と平均粒子径を表 4-1 に示す。塩化第一鉄は4水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 富士フィルム和光純薬(株)製, 純度 99.0%以上)を, 硫酸第一鉄は7水和物( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 富士フィルム和光純薬(株)製, 純度 99.0%以上)を供した。

不溶化材の配合組成は, 不溶化材1では MgO と  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (分子量 198.81) との比率は質量比で 1:1 とした。不溶化材2では MgO と  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (分子量 278.01) との比率は質量比で 1:1.40 (=278.01/198.81) とした。これは, 不溶化材に含まれる MgO と Fe のモル比を不溶化材1と不溶化材2で一定にするためである。

表 4-1 MgO の化学組成と平均粒子径

化学組成 (%)						平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
ig. loss	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
3.46	87.27	4.82	0.58	0.57	1.85	29

### 4.2.2 模擬汚染土壌の作製

模擬汚染土壌の作製では, 山口県山口市産の硬質砂岩(含水比 0.50%, pH 9.9, セレンは不検出)をジョークラッシャーとブラウンミルを用いて粗砕した後, 目開き 0.045 mm と 2 mm の篩によって粒径 0.046~2 mm に分級したものを試料土として使用

した。環告 18 号の溶出試験による全セレン溶出量が自然由来の汚染土壌からのおおよそそのセレン溶出量である 0.02~0.03 mg/L の範囲になるように、セレン酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬(株)製, 純度 97%) の水溶液を調製し, 前記の試料土をソイルミキサーで攪拌しながら調製したセレン酸ナトリウム水溶液を添加した。そしてこの混合物をポリエチレン袋に入れ, 温度 20°C で湿度 90% の湿気箱内で 6 日間密封養生した後, 20°C で 1 日間風乾することにより模擬汚染土壌を作製した。模擬汚染土壌の性状を表 4-2 に示す。得られた模擬汚染土壌(風乾土) 0.5 g を圧力容器内でフッ酸(片山化学工業(株)製)と硝酸(関東化学(株)製)を用いて 180°C で 2 時間溶解し, 電気加熱原子吸光法(株日立ハイテクサイエンス社製, 型式: Z-2710)によって模擬汚染土壌中の全セレン含有量を実測したところ 0.8 mg/kg であった。また, 環告 18 号の溶出試験による全セレン溶出量は 0.022 mg/L であった。

表 4-2 模擬汚染土壌の性状

Water content (%)		10
Wet density (g/cm <sup>3</sup> )		1.948
Total-Se content (mg/kg-dry soil)		0.8
Leached total-Se concentration (mg/L)		0.022
Chemical composition (%)	ig.loss	2.13
	SiO <sub>2</sub>	63.83
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.81
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.48
	CaO	4.35
	MgO	1.69
	SO <sub>3</sub>	0.09

#### 4.2.3 拡散セルを用いたセレンの挙動解析

本研究で作製した拡散セルの模式図を図 4-2 に示す。図 4-2(a)のように, 拡散セルは振とう実験中に外部から酸素が入らないように密閉型とした。左側のセル A と右側のセル B は孔径 1 μm のナイロンメッシュ(直径 25 mm)と孔径 3 μm のメンブレンフィ

ルター（直径 25 mm）で区切った構造とした。土粒子および MgO 粒子はそれぞれセル A およびセル B におおむね留まり、土壌や不溶化材から溶解する各種溶存イオン、例えば 6 価のセレン酸イオン ( $\text{SeO}_4^{2-}$ )、4 価の亜セレン酸イオン ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )、マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )、鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$  または  $\text{Fe}^{3+}$ )、塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ )、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) および水素イオン ( $\text{H}^+$ ) 等はナイロンメッシュおよびメンブレンフィルターによって通過が妨げられることなく両セル間を移動できるようになっている (図 4-2(b))。なお、上述したように本研究で用いた MgO 粒子の一部は  $1\ \mu\text{m}$  より小さいためにフィルターを通過してセル B からセル A に移動すると考えられたが、無視することとした。

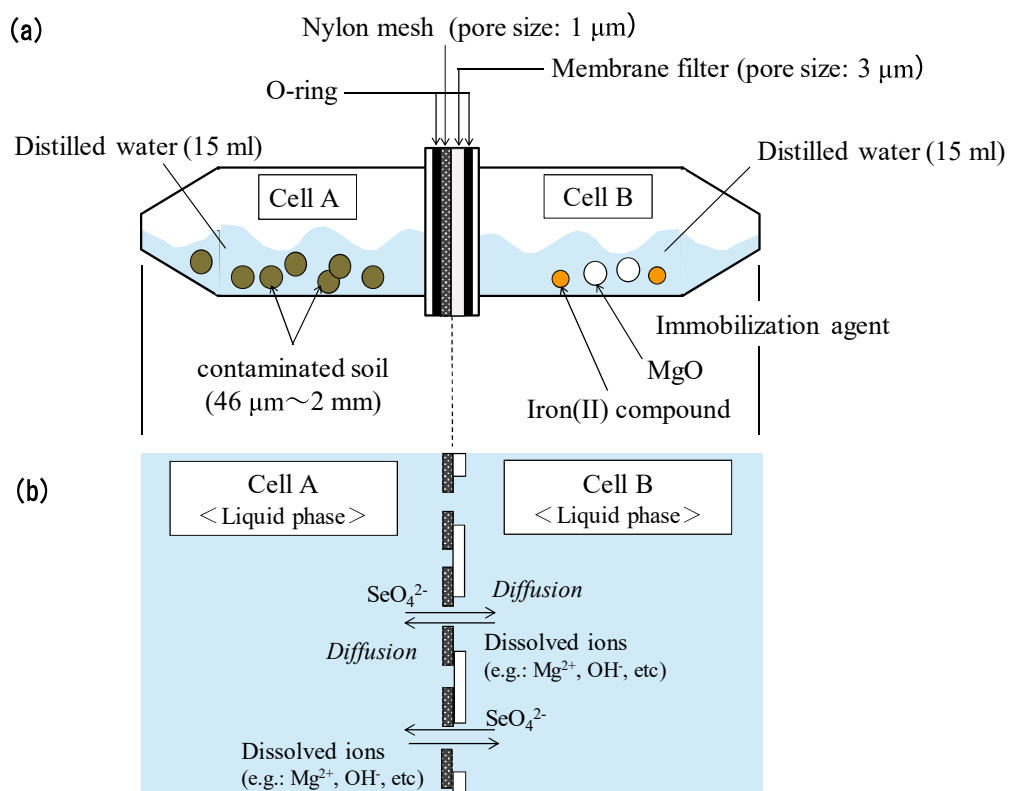


図 4-2 拡散セルの模式図

セル A に蒸留水 15 ml と模擬汚染土壌 3 g を入れ、セル B に蒸留水 15 ml と所定量の不溶化材を入れた後、溶出振とう試験装置 (MW-YS 型, 宮本理研工業(株)製) を用いて 1~7 日間振とう (振とう幅: 50 mm, 振とう数: 200 rpm) した。セル A およびセル B に仕込んだ模擬汚染土壌と蒸留水の量は、環告 18 号に基づく溶出試験と同様に固液比 1:10 にした。なお、使用した蒸留水の溶存酸素濃度は制御せずにフリーとし、不溶化材は外割で添加した。その実験条件を表 4-3 に示す。いずれの条件においても、模擬汚染土壌 3 g から持ち込まれるセレン (Se) の量は、 $0.8 \text{ mg/kg} \times 0.003 \text{ kg} = 0.0024 \text{ mg}$  ( $3.040 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ ) で一定とし、Fe/Se モル比はおおよそ 4,220 倍あるいは 8,360 倍となるように不溶化材の添加量を設定した。なお、これら不溶化材の添加量を土の単位体積あたりの添加量に換算すると、不溶化材 1 の  $0.017 \text{ g/g}$ -風乾土は  $30 \text{ kg/m}^3$  に相当し、不溶化材 2 の  $0.020 \text{ g/g}$ -風乾土は  $36 \text{ kg/m}^3$  に相当する。また、予備試験においてセル A に土壌を入れずにセル B に不溶化材のみを入れた場合で振とうを行った結果、セル A では鉄水酸化物特有の着色は見られず析出物を全溶解しても鉄は不検出であった。この結果から、振とう開始後に生成する鉄水酸化物の大部分はセル B 内またはナイロンメッシュおよびメンブレンフィルター表面に留まり、セル A に移動しないことが確認できた。

表 4-3 実験条件

Run-No.	Immobilization agent	Cell A	Cell B	Immobilization agent dosage (g/g-dry soil)	Fe amount of immobilization agent(mg)	Fe: Mg mol ratio	Fe/Se mol ratio	Shaking time (day)
		Contaminated soil (g)	Immobilization agent (g)					
1	None	3	—	—	—	1.9:8.1	—	1, 3, 7
2	Agent 1		0.051	0.017	7.16		4220	
3			0.101	0.034	14.19		8357	
4	Agent 2		0.061	0.020	7.17		4223	
5			0.121	0.040	14.18		8356	

#### 4.2.4 セレンの定量

セル A およびセル B で得られた混合物を孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで固液分離した後に、液相中の全セレン濃度は JIS K0102 (2016) -67.3 に準拠して水素化

物発生 ICP 発光分光分析（株日立ハイテクサイエンス製，型式：PS3520UVDDII）を用いて定量した。液相中のセレン（IV）の測定には共沈法を採用した。まず，亜テルル（IV）酸カリウム（富士フィルム和光純薬株製）をセレン除去のため蒸留精製して調製したテルル（IV）を担体として選択的に共沈させて，孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター（ADVANTEC 社製，セルロースアセテート製）でろ過し，硝酸（関東化学株製）で溶解した後，水素化物発生 ICP 発光分光分析にて定量した。そして，セレン（VI）の濃度は，全セレン濃度からセレン（IV）濃度を差し引いて求めた。セレン濃度はセル A とセル B のそれぞれで定量し，その平均値を求めた。なお，全セレン濃度の定量限界は 0.0005 mg/L で，セレン（IV）濃度の定量限界は 0.001 mg/L であった。

一方，不溶化材に収着したセレン濃度は，セル B から混合物を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで固液分離し，固相を蒸留水で洗浄した後，20°C で風乾し 50 wt% 硫酸 50 ml で 50°C，12 時間溶解し，その溶液中の全セレン濃度を上述同様に定量することで算出した。なお，固相を蒸留水で洗浄することによって固相からのセレンの脱着はないことを確認している。

これらの測定結果を用いて，液相，不溶化材および土壌中に存在するセレンの割合を Equ.1～Equ.4 に基づいて求めた。なお，Equ.4 に示すように，土壌中のセレンの存在割合は，汚染土壌から持ち込まれた全セレン量から液相および不溶化材中に存在するセレン量を差し引いて算出した。

#### Equ. 1

$$\text{汚染土壌から持ち込まれる全セレン量 (mg)} = \text{汚染土壌中の全セレン含有量 (mg/kg)} \times \text{セルAの汚染土壌使用量 (kg)}$$

#### Equ. 2

$$\text{液相中のセレンの存在割合 (\%)} = \frac{\text{セルA, Bで得られた液相中の全セレン濃度 (mg/L)} \times \text{セルA, Bでの蒸留水使用量 (L)}}{\text{汚染土壌から持ち込まれる全セレン量 (mg)}}$$

#### Equ. 3

$$\text{不溶化材中のセレンの存在割合 (\%)} = \frac{\text{セルBで得られた不溶化材中の全セレン濃度 (mg/L)} \times \text{全溶解させた硫酸水溶液 (L)}}{\text{汚染土壌から持ち込まれる全セレン量 (mg)}}$$

#### Equ. 4

$$\text{土壌中のセレンの存在割合 (\%)} = \text{拡散セル内に持ち込まれるセレン (100\%)} \\ - \text{液相中のセレン存在割合 (\%)} - \text{不溶化材中のセレン存在割合 (\%)}$$



#### 4.2.5 pH 測定

所定の振とう時間経過後，セル A およびセル B で得られた液相と固相を回収し，孔径  $0.45\ \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターにて固液分離し，液相の pH をガラス電極式 pH 計（東亜ディーケーケー製，マルチ水質計 MM-60R）を用いて測定した。

#### 4.2.6 XAFS 分析

セル A およびセル B から回収した固相は，蒸留水で洗浄し  $20^{\circ}\text{C}$  で風乾した後に XAFS 測定装置に供した。不溶化材および土壌に収着したセレンの解析は，高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設フォトンファクトリー（KEK-PF）のビームライン BL-9A（Se K 吸収端： $12.658\ \text{keV}$ ，室温，大気中）を用いて行った。標準物質には， $-2$  価のセレン化鉄（株高純度化学研究所製）， $0$  価の金属セレン（富士フィルム和光純薬製，純度  $99.0\%$ ）， $4$  価の亜セレン酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬製，純度  $97\%$ ）， $6$  価のセレン酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬製，純度  $97\%$ ）の 4 種類を用いた。検出器は不溶化材水和物では蛍光法（多素子半導体検出器（19 素子 SSD））を使用し，標準物質は透過法で測定した。また，不溶化材には多量の鉄（Fe）度を除去するフィが含まれ，さらにセレン濃度が低くセレンからの蛍光が弱くなるために，鉄の X 線強ルターとしてアルミ箔を使用した。また弾性散乱 X 線が検出器に入ることを防ぐために砒素（As）のフィルターを使用した。蛍光法では光軸に対し，サンプルは  $45$  度傾け，検出器は光軸に対し  $90^{\circ}$  とした。データ解析は汎用ソフト Athena を使用して行った。

#### 4.2.7 粉末 X 線回折による水和物解析

拡散セル装置を用いて所定期間振とうし，セル B で回収された不溶化材 1 および不溶化材 2 の水和生成物をアセトンによる水和停止を行い，常温で風乾した後に減圧乾燥し，粉末 X 線回折装置（Bruker 製，型式 D2 PHASER 2<sup>nd</sup> Gen）を用いて解析した。

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 拡散セルによる実験精度

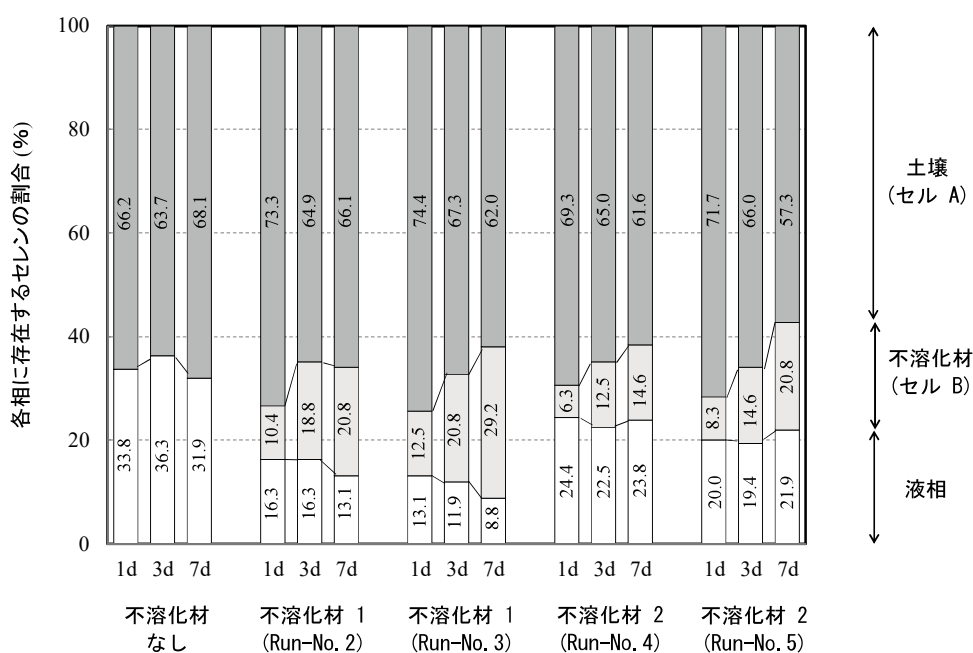
拡散セルがセレンの溶出・収着挙動の調査に適用できるか否かを調べるために、まず拡散セルによる振とう溶出試験の再現性、そして長時間振とう時のナイロンメッシュ等の目詰まりおよび破損によるセルAB間での全セレン濃度やpHの差異を振とう溶出試験の繰返し試験で確認した。ここでは不溶化材1および不溶化材2において、振とう時間を変えたときのセルAとセルBの全セレン濃度およびpHのばらつき（標準偏差 $\sigma$ ）を調べた。その結果を表4-4に示す。表4-4から分かるように、全ての試験条件において標準偏差は小さく、本システムを用いた実験結果の高い再現性が認められた。また、拡散セルを用いた不溶化試験での液相中のセレン濃度は、不溶化材1のほうが不溶化材2に比べて低くなる傾向を示した。この結果は、別に実施した模擬汚染土壌と不溶化材とを混合した場合の不溶化試験結果と同じ傾向を示した<sup>7)</sup>。セルAB間での液相の全セレン濃度には若干の差異はあったものの大きな差異は認められず、セルAで土壌から脱着したセレンはセルBに移動し、ナイロンメッシュ等の目詰まりはないことが確認できた。さらに、振とう時間による標準偏差の差異も小さいことから、本研究で作製した拡散セル装置を用いたセレンの溶出・収着挙動の調査は可能と考えられた。一方、セルBに不溶化材を入れた場合では、不溶化材を入れなかった場合に比べて、セルAB間でのpHはセルBのほうがセルAに比べて高くなる傾向を示した。この原因は十分に精査できていないものの、振とう試験後においてセルBに残存するMgOの溶解が進み、pH測定に至るまでの実験操作（固液分離にかかる時間など）が影響しているものと考えられた。ただ、セルAB間の全セレン濃度に大きな違いが見られなかったことから、その溶出・収着挙動を考察する上では無視できる範囲であると思われた。

表 4-4 拡散セル実験の精度

Type of immobilization	Addition amount of immobilization agent (g/g-dry soil)	Shaking time (day)		Total-Se concentration(mg/L)			pH	
				Liquid phase of Cell A	Liquid phase of Cell B	Immobilization of Cell B	Cell A	Cell B
None (Run-No.1)	-	1	X <sub>1</sub>	0.028	0.027	—	9.2	9.1
			X <sub>2</sub>	0.022	0.024	—	9.2	9.1
			X <sub>3</sub>	0.027	0.027	—	9.3	9.4
			Average( $\mu$ )	0.026	0.026	—	9.2	9.2
			$\sigma$	0.0026	0.0014	—	0.0	0.1
			2 $\sigma$	0.005	0.003	—	0.1	0.3
			$\mu \pm 2\sigma$	0.021~0.031		—	9.1~9.3	8.9~9.5
		7	X <sub>1</sub>	0.024	0.025	—	9.0	8.8
			X <sub>2</sub>	0.026	0.025	—	9.2	9.2
			X <sub>3</sub>	0.029	0.031	—	9.0	9.0
			Average( $\mu$ )	0.026	0.027	—	9.1	9.0
			$\sigma$	0.0021	0.0028	—	0.1	0.2
			2 $\sigma$	0.004	0.006	—	0.2	0.3
			$\mu \pm 2\sigma$	0.021~0.033		—	8.9~9.3	8.7~9.3
Agent 1 (Run-No.2)	0.017	1	X <sub>1</sub>	0.014	0.013	0.004	9.1	9.9
			X <sub>2</sub>	0.012	0.012	0.005	9.1	10.0
			X <sub>3</sub>	0.013	0.013	0.005	9.1	9.8
			Average( $\mu$ )	0.013	0.013	0.005	9.1	9.9
			$\sigma$	0.0008	0.0005	0.0005	0.0	0.1
			2 $\sigma$	0.002	0.001	0.001	0.1	0.2
			$\mu \pm 2\sigma$	0.011~0.015		0.004~0.006	9.0~9.2	9.7~10.1
		7	X <sub>1</sub>	0.006	0.009	0.010	9.0	9.1
			X <sub>2</sub>	0.011	0.011	0.010	8.9	9.2
			X <sub>3</sub>	0.010	0.011	0.010	9.1	9.5
			Average( $\mu$ )	0.009	0.010	0.010	9.0	9.2
			$\sigma$	0.002	0.0009	0.000	0.1	0.2
			2 $\sigma$	0.004	0.002	0.000	0.2	0.3
			$\mu \pm 2\sigma$	0.006~0.014		0.010	8.8~9.2	8.9~9.5
Agent 2 (Run-No.4)	0.020	1	X <sub>1</sub>	0.017	0.016	0.003	9.1	10.0
			X <sub>2</sub>	0.020	0.019	0.003	9.2	10.1
			X <sub>3</sub>	0.021	0.019	0.004	9.3	10.1
			Average( $\mu$ )	0.019	0.018	0.003	9.2	10.0
			$\sigma$	0.002	0.001	0.001	0.1	0.0
			2 $\sigma$	0.003	0.003	0.001	0.2	0.1
			$\mu \pm 2\sigma$	0.016~0.022		0.002~0.004	8.9~9.4	9.9~10.1
		7	X <sub>1</sub>	0.020	0.019	0.007	9.2	9.5
			X <sub>2</sub>	0.020	0.020	0.006	9.3	9.6
			X <sub>3</sub>	0.019	0.019	0.007	9.4	9.8
			Average( $\mu$ )	0.020	0.019	0.007	9.3	9.6
			$\sigma$	0.000	0.000	0.0005	0.1	0.1
			2 $\sigma$	0.001	0.001	0.001	0.2	0.2
			$\mu \pm 2\sigma$	0.019~0.021		0.006~0.008	9.1~9.5	9.4~9.8

### 4.3.2 拡散セル実験によるセレンの溶出・収着挙動の把握

拡散セルによる振とう溶出試験結果と Equ.1～Equ.4 によって求めた各相（液相，不溶化材，土壌）に存在するセレンの割合を **図 4-3** に示す。不溶化材なしの場合 (Run-No.1) においては，模擬汚染土壌から拡散セル内に持ち込まれたセレンの 35%程度が液相中に溶出し，その残りの 65%程度が土壌に留まっていた。そしてその存在比率は，拡散セルの振とう期間 1 日から 7 日にかけて大きな違いはなかった。また，この時の液相 pH は大きく変化することなく 9.2～9.4 に保たれていた。この結果から，不溶化材を添加なし場合の土壌と液相の 2 相の系では，土壌からのセレンの脱着は 1 日で十分に平衡に達していることがわかった。



**図 4-3** 拡散セルを用いた土壌－水－不溶化材系におけるセレンの挙動

次に，不溶化材を添加した場合（Run-No.2～No.5）について述べる。図 4-2 のように，不溶化材を添加した場合には，不溶化材なしの場合に比べて，液相中のセレンの存在割合は減少し，固相（土壌と不溶化材）に収着したセレンの割合が増加した。また，土壌と液相の 2 相の系では吸脱着反応が 1 日で平衡に達したのに対して，不溶化

材を添加した場合には 1 日では反応が平衡に達さず、7 日にかけて不溶化材により多くのセレンが収着され、それに伴い土壤に収着するセレンの割合が減少することがわかった。これは、時間経過とともに、未反応 MgO の水和に伴い水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) が液相に供給されることにより土壤表面に収着していたセレンが液相に一旦脱着した後、不溶化材中の MgO の水和や鉄塩 (II) から生成する鉄水酸化物の形態変化などの影響を受け、土壤に存在していたセレンが不溶化材に移行したためではないかと考えられる<sup>8-9)</sup>。

次に不溶化材の種類の影響について考察すると、鉄塩 (II) に塩化第一鉄を使用した不溶化材 1 では、不溶化材 2 に比べると不溶化材に収着したセレンが比較的多く、その結果、液相中のセレンの割合が少なくなった。これに対して、硫酸第一鉄を使用した不溶化材 2 では、塩化第一鉄の場合に比べて、不溶化材に収着されるセレンの割合は少なく、液相中のセレンはそれほど減少していなかった。これらの結果は、鉄 (II) の対イオンとして共存している Cl<sup>-</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの違いがセレンの溶出・収着挙動に影響を与えることを意味している。既往の研究<sup>10)</sup>によると、セレン酸イオンと構造などがよく類似する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの共存はセレン酸イオンの吸着媒体への吸着を阻害することや、セレン酸イオンの還元反応を阻害する可能性があることが報告されており、本研究においても同様に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンが共存する不溶化材 2 では吸着阻害または還元阻害が生じたものと推察された。

#### 4.3.3 液相中のセレンの価数分析

拡散セル装置で 7 日間振とうした後液相中に存在するセレンの価数を分析した結果を図 4-4 に示す。不溶化材なしの場合では、液相の全セレン濃度 (T-Se) は 0.029 mg/L であったが、その大部分 (0.026 mg/L) がセレン (VI) であった。これは、外圏錯体として収着するセレン (VI) は内圏錯体として収着するセレン (IV) に比べて土壤粒子への収着性が低く、容易に脱着する<sup>8),11-13)</sup>ことが要因と考えられる。一方、不溶化材を添加した場合 (Run-No.2, Run-No.4) においては、不溶化材なしの場合に比べて、いずれの場合も全セレン濃度は低下していたが、その挙動は不溶化材の種類、すなわち

鉄塩 (II) の種類によって異なっていた。硫酸第一鉄を配合した不溶化材 2 では、塩化第一鉄の場合 (不溶化材 1) に比べて、液相中に還元されなかったセレン (VI) の濃度が高かった (図 4-4)。これは、鉄 (II) の対イオンとして共存している  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンがセレン (VI) の還元反応に負の影響が及ぼしているためと推察された。

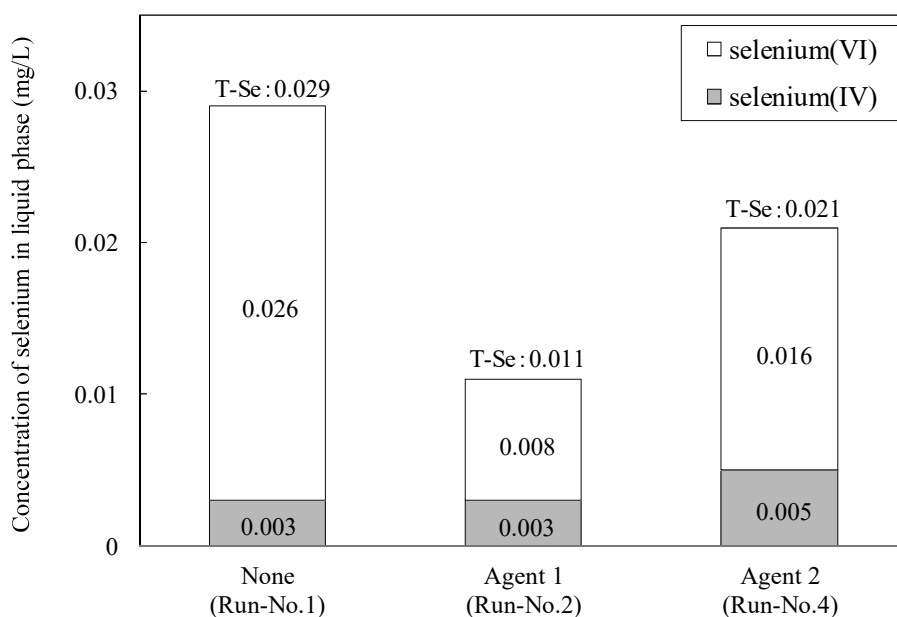


図 4-4 液相中に存在するセレン濃度

#### 4.3.4 固相中のセレンの価数分析

拡散セル装置を用いた振とう溶出試験で固相に収着したセレンの価数に関する情報を得るために、セル A およびセル B から土壌および不溶化材を回収して Se K 吸収端における XANES スペクトルを測定した。その結果を図 4-5 に示す。不溶化材 1 および不溶化材 2 とともに、セル B の不溶化材に収着したセレンは標準物質の亜セレン酸ナトリウムのスペクトルの形状と類似しており、いずれの場合もセレン (IV) で収着していることがわかった。さらに、セル A の土壌に微量に収着しているセレンについても、スペクトルの S/N 比が低いものの、主にセレン (IV) であると考えられる。これらの結果から、模擬汚染土壌から持ち込まれたセレン (VI) は土壌から液相に脱着 (遊

離) し, セレン (IV) に還元された後, 不溶化材粒子あるいは土壤に再度収着したと考えられた。次に, セル B から回収した不溶化材の粉末 X 線回折パターンを **図 4-6** に示す。不溶化材 1 および不溶化材 2 とともに, 鉄塩 (II) の水和および酸化によって低結晶質の水酸化第二鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  および/またはオキシ水酸化鉄  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  が生成していた。また,  $\text{MgO}$  の水和生成物として  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の回折線 ( $2\theta = 18.6 \text{ deg}$  および  $38 \text{ deg}$  付近) および Fe-Mg 系ハイドロタルサイト<sup>14)</sup> ( $2\theta = 10 \text{ deg}$  付近) が検出され, 不溶化材 1 と不溶化材 2 を比較すると液相中のセレン濃度が低かった不溶化材 1 (図 4-3) のほうが Fe - Mg 系ハイドロタルサイトの回折線が強く検出された (図 4-6)。なお, 不溶化材中のセレン (IV) の EXAFS 解析を実施したものの, セレン (IV) の結合状態を解析するのに十分な測定精度は得られなかった。

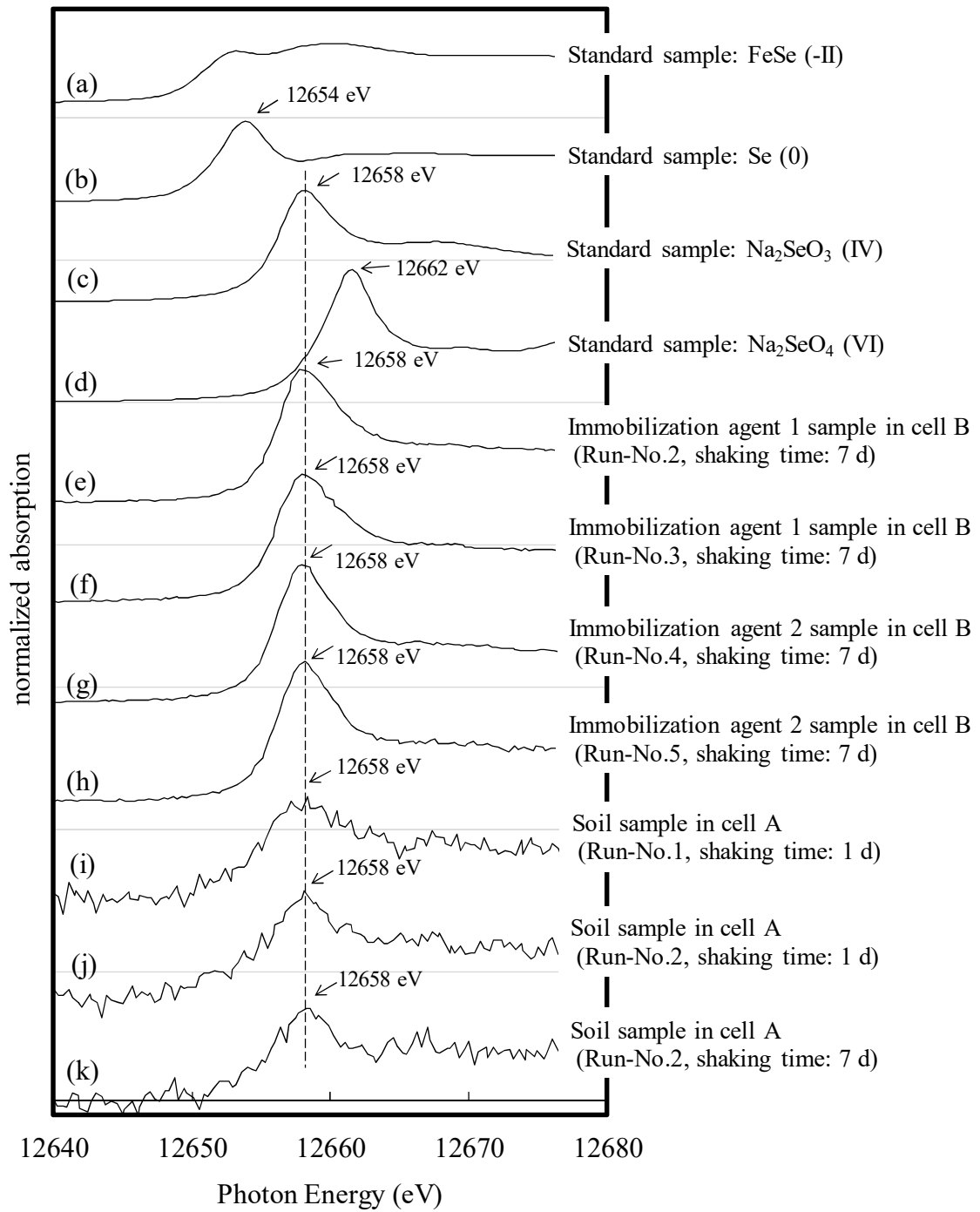


図 4-5 不溶化材に収着したセレンの XANES スペクトル (セル B)



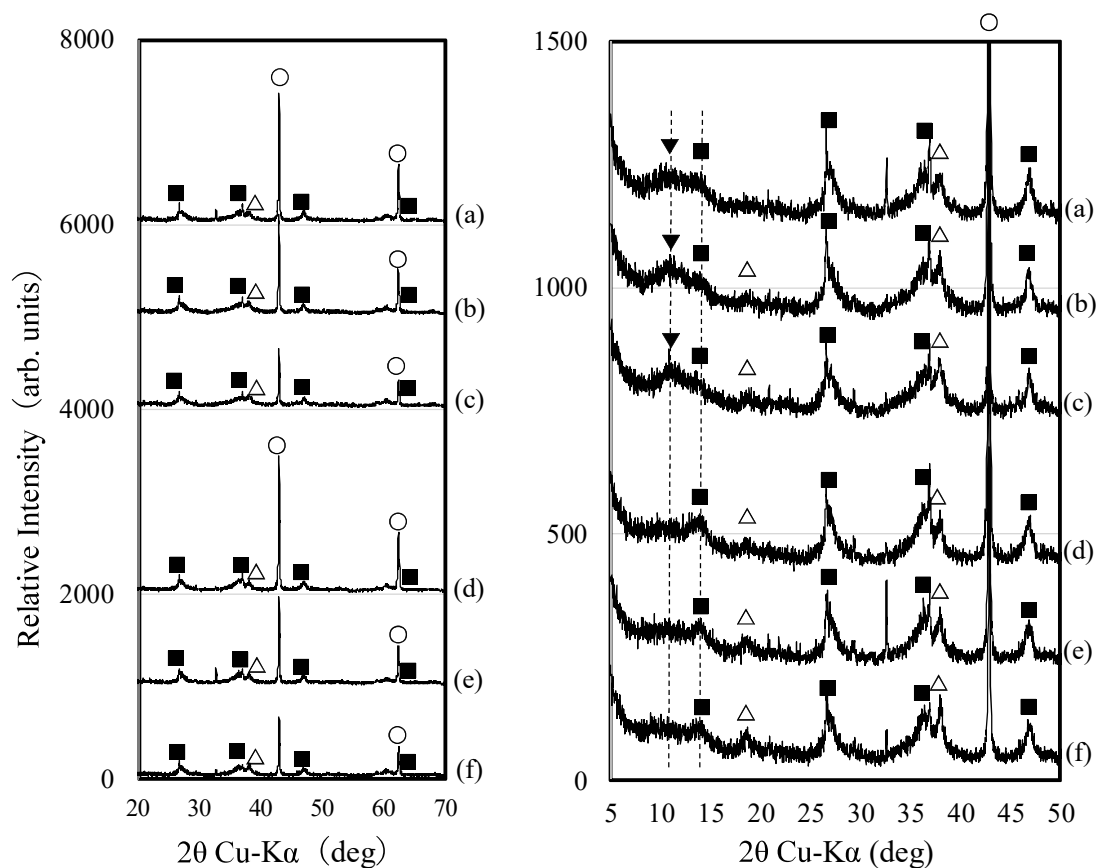


図 4-6 セル B で回収した不溶化材の粉末 X 線回折パターン

(○ : MgO, △ : Mg(OH)<sub>2</sub>, ■ : Fe(OH)<sub>3</sub> and/or γ-FeO(OH), ▼ : Fe-Mg 系ハイドロタルサイト)

#### 4.3.5 セレン (VI) の不溶化プロセス

ここまでに得られた一連の実験結果をもとに、セレン (VI) を溶出する汚染土壌を酸化マグネシウムと鉄塩 (II) から成る不溶化材で処理した場合のセレン (VI) の不溶化プロセスを考察した。その結果を図 4-7 に示す。セレン (VI) 汚染土壌が水に接すると、土壌からセレン (VI) が脱着し、液相に溶出する。一方、不溶化材が水に接すると、MgO 粒子表面から Mg<sup>2+</sup>と OH<sup>-</sup>の溶解および Mg(OH)<sub>2</sub>の析出が始まるとともに、鉄塩 (II) の溶解により Fe<sup>2+</sup>と、その対イオンである Cl<sup>-</sup>や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が液相に供給される。液相 pH は MgO の溶解により比較的短時間で 9~10 に上昇し、溶存している Fe<sup>2+</sup>イオンは OH<sup>-</sup>イオンと反応し、直ちに緑色を呈する水酸化物として析出した後に、赤

褐色を呈する  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  および／または  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  の 3 価の低結晶質な水酸化鉄に酸化・生成されていく (図 4-6)。また、3 価の鉄は  $\text{MgO}$  粒子から供給される  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{OH}$  との反応によるハイドロタルサイト様化合物の生成に消費される。これらの 3 価の水酸化鉄等への酸化反応が起こる際に、液相中に遊離しているセレン (VI) がセレン (IV) に還元され、生成したセレン (IV) は土壌粒子の鉱物表面や不溶化材粒子表面に収着されると考えられる。還元されなかったセレン (VI) は土壌や不溶化材に収着されにくく、その大部分が液相に残存する。これは、液相 pH が 9~10 のアルカリ条件下においてはセレン (VI) が収着されにくいためと考えられる<sup>8)</sup>。

セレン (VI) とセレン (IV) の吸着特性の違いを調べた既往の研究においても、セレン (VI) は静電的な引力によって生じる外圏錯体を形成するため液相に分配されやすく、セレン (IV) は表面水酸基と配位子交換反応によって生じる内圏錯体を形成しやすいため固相に分配されやすいという報告例は多い<sup>8),11-13)</sup>。そして、セレン (IV) の内圏錯体の形成は 2 つのステップを経ること、つまり外圏錯体が先に形成され、その後内圏錯体がゆっくりと形成されていくことが報告されている<sup>12)</sup>。これは、セレン (IV) は土壌中の正に帯電した酸化物鉱物表面に静電的に一旦吸着し、最終的には例えば鉄に配位した水酸化物イオンを置換して鉄原子に直接結合するように吸着すると推測されている<sup>8)</sup>。これらの内圏錯体形成プロセスを踏まえて本研究にて得られたセレン (IV) の土壌および不溶化材への収着について考察すると、不溶化材の水和初期では水和生成物量が少ないため、セレン (IV) は多量に存在する土壌粒子の正に帯電する鉱物表面に収着されやすいものと考えられる。また、不溶化処理の初期段階ではセレン (IV) は内圏錯体ではなく水溶解性の高い外圏錯体として収着されており、その結合は弱いため pH や共存イオンの種類および濃度などの液相条件に影響を受けやすく、吸脱着反応が平衡に達していない結果を支持していると考えられる。図 4-3 に示したように、セレン (IV) は時間経過とともに不溶化材の水和生成物により多く収着されていく結果であったが、不溶化材中の未反応  $\text{MgO}$  の溶解により液相に  $\text{OH}$  が供給されることにより、土壌の鉱物表面に収着していたセレン (IV) が液相に一旦脱着された後、不溶化材へ収着 (吸着) されながら、その吸脱着反応は不溶化材の水

和反応とともに平衡に達していくものと推察される。本研究においても外圏錯体として土壌粒子表面に一旦収着していたセレン（IV）が3価の水酸化鉄と内圏錯体を形成しながら化学的に結合し、不溶化されていくものと推察している。ただし、図4-3から分かるように、不溶化材中のFe量を2倍に増やした場合（Run-No.3とRun-No.5）において、不溶化材に収着されるセレンの割合はFe量に相当するほど増えていなかった。この結果は、セレン（IV）は3価の水酸化鉄だけに収着されるのではなく、不溶化材に含まれるその他の成分に収着されている可能性を示唆している。森本ら<sup>15)</sup>により、オキシ陰イオンとブルーサイト表面との吸着性はオキシ陰イオンのイオンポテンシャル（ $=z/r$ ,  $z$ :イオンの価数,  $r$ :イオン半径）の大小に依存しやすく、イオンポテンシャルの小さいオキシ陰イオンはブルーサイト表面の水酸基と配位子交換反応を生じて結合（内圏錯体形成）していると考えられると報告されている。セレン（IV）はセレン（VI）と違ってイオンポテンシャルが大きくないことが知られている<sup>11)</sup>が、土壌の鉱物表面から液相に脱着したセレン（IV）が等電点の高いMgO（ $\text{pH}_{\text{ZPC}}: 12.4$ ）<sup>16)</sup>の粒子表面に静電的に収着（吸着）されながら、MgOの水和反応の進行とともに、最終的にMg(OH)<sub>2</sub>等の水和生成物にも内圏錯体として取り込まれて、不溶化されている可能性があると考えられる。以上の実験結果および考察から、酸化マグネシウムと鉄塩（II）から成る不溶化材で処理した場合のセレン（VI）の不溶化は、鉄塩（II）の水酸化鉄（III）への酸化反応時に汚染土壌から液相に脱着したセレン（VI）が水溶解性の低いセレン（IV）に還元された後、土壌あるいは不溶化材に収着されていると考えられる。不溶化処理の初期段階ではセレン（IV）は土壌粒子に外圏錯体として収着され、時間経過とともに不溶化材中の3価の水酸化鉄およびMgO水和生成物に内圏錯体として収着されながら、長期的には水溶解性が低い存在形態に変換されて不溶化されていくものと考察される。

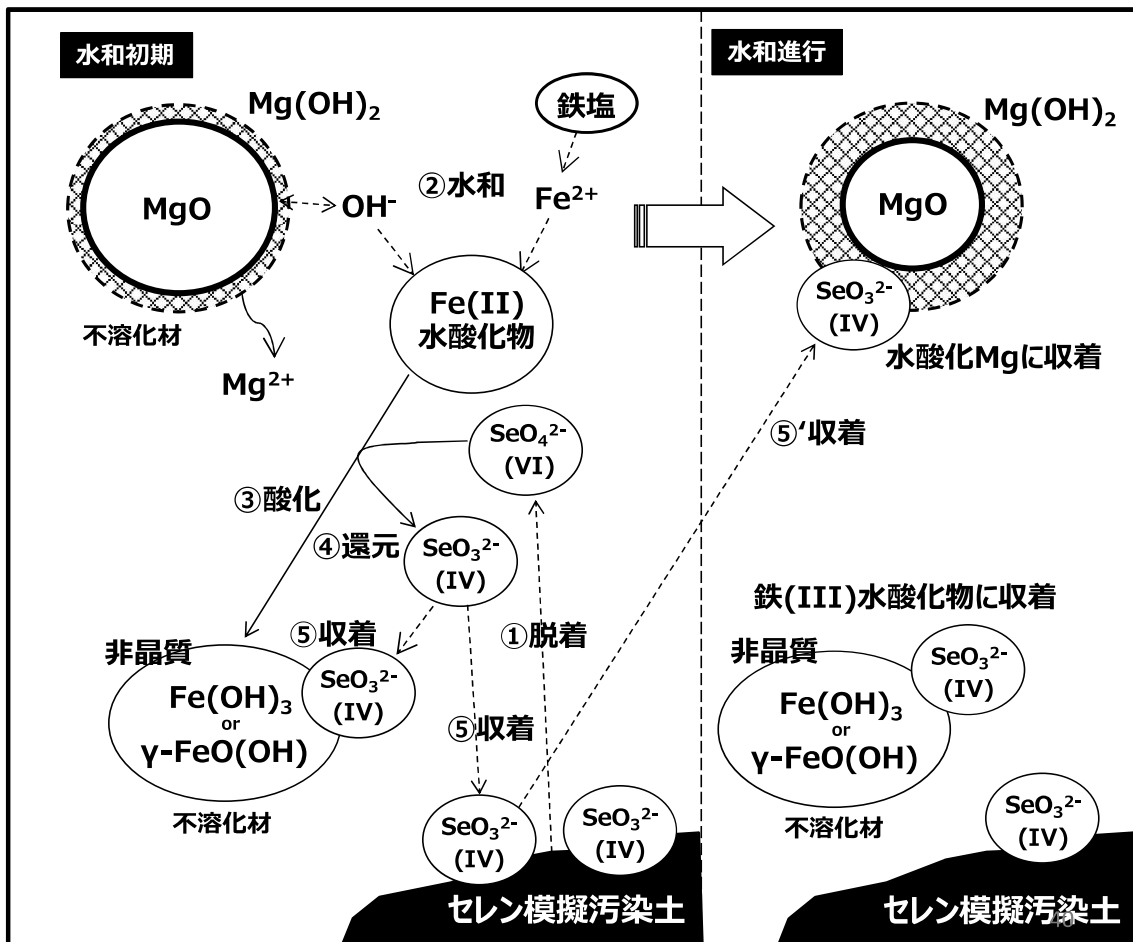


図 4-7 酸化マグネシウムと鉄 (II) によるセレン (VI) 汚染土壤の不溶化プロセス

#### 4.4 本章のまとめ

本章では、酸化マグネシウムと鉄塩 (II) によるセレン (VI) 汚染土壤の不溶化プロセスを考察した。セレン (VI) は鉄塩 (II) の水和・酸化反応が起こる際にセレン (IV) に還元され、生成したセレン (IV) として土壤や不溶化材に収着され、不溶化されていることがわかった。その不溶化プロセスにおいては、不溶化材の水和反応に伴い、不溶化材の水和生成物により多く収着されていくことが明らかになった。また、セレンの収着挙動は共存する陰イオンの種類 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) によって異なり、共存す

る  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンがセレン (VI) の還元反応に負の影響をもたらし、その結果として不溶化材の水和生成物に収着されにくいものと考えられた。

#### 4.5 参考文献

- 1) 太田岳洋：地盤工学会誌，Vol.65，No.1(2017)，pp.57-63.
- 2) 和田信一郎，森下智貴：粘土科学，Vol.51，No.3(2013)，pp.107-117.
- 3) 横島美香，藤井啓史，上田陽一，中田英喜：地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集(2016)，22th ROMBUN NO.S4-07，pp.334-348.
- 4) 横島美香，上田陽一，中田英喜：第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集(2017)，23th ROMBUN NO.S6-12，pp.730-734.
- 5) 横島美香，上田陽一，中田英喜：第 24 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集(2018)，24th ROMBUN NO.S5-15，pp.529-531.
- 6) 諸富弘樹，阿部幹也，須江健太郎，鈴木祐麻，新苗正和，横島美香，中田英喜：日本海水学会若手会第 10 回学生研究発表会講演集(2019)，発表番号 G-10.
- 7) T.Suzuki, K. Sue, H. Morotomi, M. Niinae, M. Yokoshima and H. Nakata, Journal of Environmental Chemical Engineering, accepted(2019).
- 8) 和田信一郎：地下水学会誌，Vol.45，No.2(2003)，pp.179-188.
- 9) 大橋優子，亀屋隆志，小林剛：水環境学会誌，Vol.31，No.9(2008)，pp.533-539.
- 10) 川辺能成，菊池英治，梁瑞録，坂本宏，千田侖：資源と素材，Vol.117(2001)，pp.282-287.
- 11) 高橋嘉夫：放射光，Vol.21，No.4(2008)，pp.204-212.
- 12) K.Saeki and S. Matsumoto：Environ, Sci., 5(1992)，pp.99-107.
- 13) Y.Kang, N.Inoue, M.M Rashid and K. Sakurai：Environ, Sci., 15(2002)，pp.173-182.
- 14) 本田賢一，神崎愷，阿部光雄：日本イオン交換学会誌，Vo.16，No.1(2005)，pp.41-48.
- 15) 森本和也，佐藤努，米田哲朗：粘土科学，Vol.48，No.1(2009)，pp.9-17.
- 16) 佐藤努，福士圭介，米田哲朗：Journal of MMIJ，Vol.123(2007)，pp.132-144.

## 第5章 総括

道路工事やトンネル工事において、鉛、ヒ素、セレンなどの自然由来重金属類を含む土壌や岩石からこれらの重金属類が溶出するケースがある。それらの対策工事を円滑に進めるために合理的でかつ経済的な処理方法の一つとして不溶化技術の発展が期待されており、その中で酸化マグネシウムを不溶化材とする研究報告例が比較的多いものの、酸化マグネシウムによる重金属類の不溶化メカニズムは十分に明らかにされていないことが指摘されている。さらに不溶化処理土壌には重金属類が残存することから再溶出の不安などの不溶化効果の長期安定性（持続性）が懸念されている。不溶化メカニズムおよび不溶化効果の長期安定性に関する研究は十分とは言いづらい。

本研究では、酸化マグネシウムを主成分とする不溶化材が汚染土壌中の鉛、ヒ素、セレンの不溶化に及ぼす影響を調べ、それらの不溶化プロセスをより明らかにするとともに、不溶化プロセスの解明を通して不溶化効果の長期安定性に関する知見を得ることを目的とした。

第1章 「緒論」では、研究の背景および研究の目的などを述べた。

第2章 「酸化マグネシウムによる鉛汚染土壌の不溶化」では、汚染土壌からの鉛の溶出に影響を及ぼしやすい要因として pH を取上げ、pH の異なる溶媒を用いて鉛の不溶化に及ぼす酸化マグネシウムの添加効果を検証した。また酸化マグネシウムによる不溶化処理前後での鉛の収着形態を解析することによりその収着挙動および不溶化プロセスを考察するとともに、不溶化効果の長期安定性を評価した。

汚染土壌からの鉛の溶出挙動は pH に影響を受けやすく、酸性雨のような低 pH 条件下では鉛の溶出量は増加し、土壌溶出量基準を超過しやすくなることが確認された。これに対して、酸化マグネシウムで不溶化処理された土壌では低 pH 条件に曝されても鉛の溶出量は土壌溶出量基準を満足し、不溶化効果の長期安定性は維持されることが示唆された。これは、酸化マグネシウムで不溶化処理された土壌では  $Mg^{2+}$  イオンに

よりイオン交換態として収着していた鉛がイオン交換（脱着）され、脱着した鉛は水溶解性がより低い炭酸塩態や Fe-Mn 酸化物態として収着するためであることを明らかにした。炭酸塩態としては炭酸鉛 ( $\text{PbCO}_3$ ) やヒドロセルライト ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) として収着しているものと推察された。不溶化処理後の時間経過に伴い、炭酸塩態として収着していた鉛はより水溶解性が低い酸化物態として収着されていることがわかった。

第3章 「酸化マグネシウムによるヒ素（V）汚染土壌の不溶化」では、酸化マグネシウムによるヒ素（V）汚染土壌の不溶化効果の確認を行うとともに、拡散セルを用いることで汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出試験を行い、その不溶化プロセスおよび不溶化処理の長期安定性について述べた。

酸化マグネシウムで不溶化処理された土壌では、ヒ素（V）は酸化マグネシウム添加による pH の上昇に伴い土壌から水相に脱着した後、脱着したヒ素（V）は酸化マグネシウムにより水相から収着除去され、不溶化されていることがわかった（十分な量の酸化マグネシウム（350 mg/10 g-drysoil）を添加した場合）。十分な量の酸化マグネシウムを添加した場合は、pH 4.0 の酸性雨に曝されても100年間はヒ素（V）の溶出量を土壌溶出量基準以下に抑えることができることが示唆された。一方、酸化マグネシウム添加量が不十分な場合は、土壌から水相に脱着したヒ素（V）を収着できず、酸化マグネシウムの添加はヒ素（V）の不溶化に負の影響を及ぼすことが明らかとなった。

第4章 「酸化マグネシウムと鉄（II）によるセレン（VI）汚染土壌の不溶化」では、酸化マグネシウム単独ではセレン（VI）の不溶化が困難であったため、酸化マグネシウムにセレン（VI）より酸化還元電位の低い水溶性の鉄塩（II）を還元剤として混合した不溶化材を用い、第3章と同様に汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出試験を行うことにより、その不溶化プロセスを考察した。

酸化マグネシウムに水溶性の鉄塩（II）を混合した不溶化材で処理された土壌では、

セレン (VI) は鉄塩 (II) の水和・酸化反応が起こる際にセレン (IV) に還元され、生成したセレン (IV) として土壌や不溶化材に収着することで、不溶化されていることがわかった。その不溶化プロセスにおいては、不溶化材の水和反応に伴い、不溶化材の水和生成物により多く収着されていくことが明らかになった。

以上のように、本研究では酸化マグネシウムを主成分とする不溶化材が鉛、ヒ素 (V)、セレン (VI) の不溶化に及ぼす影響を調べ、それらの不溶化プロセスをより明らかにするとともに、また不溶化プロセスを通して不溶化効果の長期安定性に関する知見を得ることができた。

一方で、本研究で得られた知見は模擬汚染土壌を用いた場合の不溶化に関するものであり、硫化鉱物等に含まれる自然由来重金属類の溶出・収着挙動とは一部相違することがあると考えられる。例えば、土壌や岩石が掘削後に大気に曝されることにより硫化鉱物中の硫黄の酸化・溶解に伴い硫酸イオンが生成するため、ヒ素やセレンのようなオキソアニオンの不溶化材等への収着挙動は模擬汚染土壌の場合とは一部相違することが想定される。また硫化鉱物からは鉄の酸化・溶解も生じ、酸化マグネシウムとの反応により生成する水酸化鉄の影響も考慮する必要がある。今後は、本研究で得られた知見を活かしながら、自然由来重金属等の不溶化プロセスや長期安定性に関する理解をより深めることが課題であると考えている。

#### 【第2章との関連文献】

Tasuma Suzuki, Akira Nakamura, Masakazu Niinae, Hideki Nakata, Hiroshi Fujii, Yukio Tasaka : Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials : Immobilization mechanism and long-term evaluation, Chemical Engineering Journal, Vol.232 (2013) , pp.380-387

#### 【第3章との関連文献】

鈴木祐麻, 中村哲, 片山ひとみ, 新苗正和, 中田英喜, 藤井啓史, 田坂行雄 : 酸化マ



グネシウム系不溶化剤によるヒ素（V）汚染土壌の不溶化処理, *Journal of MMIJ*,  
Vol.129 (2013), pp.650-656

【第4章との関連文献】

中田英喜, 横島美香, 鈴木祐麻, 新苗正和: 酸化マグネシウムと鉄（II）によるセレン（VI）汚染土壌の不溶化プロセス, *Journal of MMIJ*, Vol.135 (2019), pp.101-108

## 謝辞

本論文は、2011年度から2013年度にかけて国立大学法人 山口大学と宇部興産株式会社との包括的連携協力の一環として行われた共同研究の成果、ならびに2017年度から2019年度までに山口大学大学院 創成科学研究科 環境共生系専攻 社会人博士後期課程に在籍時の研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行から論文への取りまとめに至るまで、終始懇切なご指導とご助言を賜りました山口大学大学院 創成科学研究科 環境共生系専攻 新苗正和教授、鈴木祐麻准教授に心から感謝の意を表します。

山口大学大学院 創成科学研究科 小松隆一教授、今井剛教授、樋口隆哉教授には、本論文の審査にあたり、有益なご指導とご助言を頂きました。深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、新苗研究室の学生の皆様にはご協力を頂きました。感謝申し上げます。

山口大学との共同研究ならびに同大学院の社会人博士後期課程への入学の機会を与えて下さいました宇部興産株式会社 建設資材カンパニー 前プレジデント 松波正様、プレジデント 小山誠様、生産・技術本部長 伊藤芳明様をはじめ、幹部の方々に厚く感謝申し上げます。本研究の遂行にあたり、技術開発研究所 前々所長 松永篤様、前所長 高橋俊之様、所長 大西利勝様、セメント開発部長 小西和夫様をはじめ、関係の方々には多々ご配慮を頂きました。厚く御礼申し上げます。実験の実施には藤井啓史様（現 品質保証部）、横島美香様（現 研究開発本部）、米田修様、上田陽一様をはじめ、環境技術グループの皆様のご協力を頂きました。深く御礼申し上げます。また重金属類の分析では、品質試験グループの関係の方々のご協力を頂きました。感謝申し上げます。さらに本論文の取りまとめにあたり、宇部マテリアルズ株式会社の関係者の皆様にご配慮を頂きました。深く御礼申し上げます。

本論文を完成するにあたり、これらの方々に深く感謝の意を表し、本論文の謝辞とさせていただきます。