

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13826

研究課題名(和文) 土壌凍結・加熱サイクルを用いた土壌中の重金属類除去法の開発

研究課題名(英文) Removal of heavy metals from contaminated soils using cooling and heating cycles to induce soil water freezing and evaporation

研究代表者

小島 悠揮 (KOJIMA, YUKI)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：70767475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では地盤を人工的に冷却・加熱した際に生じる地盤凍結融解現象と土中水の蒸発を利用した地盤中の重金属除去手法の開発に向けて、土中の氷量推定のためのセンサー開発と、地盤材料の種類や水分状態、冷却・加熱温度やその継続時間が地盤中の重金属移動に与える影響の解明に取り組んだ。ヒーターを内蔵した土壌水分センサを用い、凍結地盤を部分的に融解させることで氷量を推定する手法を開発した。数値解析手法によって重金属除去効率が高い地盤材料とその水分量、最適な冷却・加熱温度とその継続時間を明らかにした。模擬汚染土を用いた室内試験では実際に重金属を地盤中の一部に集積でき、本手法が実用化可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年顕在化している重金属類による土壌汚染に対して、従来法の原位置浄化法よりも効率的な手法として地盤を人工的に冷却・加熱した際に生じる水と重金属の移動現象を利用した重金属除去手法を提案した。この手法の実現に向けて、シミュレーションや室内実験を通して、土壌の種類や水分量、冷却・加熱時温度、そしてその継続時間が土壌中の重金属除去効率に与える影響を明らかにした。本研究結果から、適切な冷却・加熱方法や適用対象地盤の選定方法など、本手法の実用化に向けて重要な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We proposed a new method to remove heavy metals from contaminated soils using artificial soil cooling and heating cycles which induce dynamic soil freezing/thawing and soil water evaporation. In this study, we aimed 1) to develop a sensor for estimating soil ice contents and 2) to understand the effects of the soil type, moisture content, cooling/heating temperature, and cooling/heating duration on heavy metal migration in soils. We developed a method to estimate soil ice contents by partially thawing the frozen soil using a soil moisture sensor with a built-in heater. Numerical studies revealed the soil type, moisture content, soil cooling/heating temperature, and cycle duration to obtain the heavy metal's most efficient removal rate. Laboratory tests using lead-contaminated soil showed practical applicability of the proposed method.

研究分野：環境地盤工学，環境土壌物理学

キーワード：土壌汚染 土壌凍結 土中水蒸発現象 重金属移動

1. 研究開始当初の背景

近年鉛などの重金属による土壤汚染問題が顕在化している。例えば、射撃競技や訓練で使用される射撃場では、鉛による重度の土壤汚染が問題となっている。岐阜県でも鉛土壤汚染が発覚し閉鎖された射撃場跡地が存在するが、跡地内の沢水中の鉛除去のみが行われており、土壤汚染浄化に関する取り組みは現在されていない。こうした重度の重金属汚染現場では、高濃度の重金属によって植生が荒廃する問題や土地の再活用が困難となる問題が生じている。そのために原位置での重金属除去法の開発が求められている。原位置重金属除去法の一つとして、植物根による吸水を用いて土壤中に重金属を含む水の流れを発生させ、その水が植物根圏周囲に設置された吸着材を通過することで土壤重金属を除去する方法が提案されている(Katoh et al., 2016)。しかし、植物の吸水能によって生じる水分移動は限定的で、除染効果が小さいことが問題であった。Rui et al. (2019)は植物の代わりに土壤凍結現象を用いてより効率的に土中水の移動を誘発させる方法を提案した。これは、土壤が凍結すると極度の乾燥状態になり、凍結層に向かって未凍結土壤からの急激な水移動が生じることを利用したものである。しかし、この手法では一度の凍結で水分が吸着層側に移動してしまうため、繰り返しにより除染効果が低下する。そのため、強制的な排水と断続的な給水が必要となる。以上のことから長期間安定して効率良く除染できる原位置工法が未だに求められている。

本研究では、従来の土壤凍結に加えて、土壤の加熱を組み合わせることにより、凍結と加熱を繰り返す冷却・加熱サイクルを用いた手法を提案する。これにより長期間安定して高効率で重金属を除染可能になると考えられる。熱交換装置を用いて地盤を人工的に冷却すると、冷却時の土壤凍結現象によって熱交換装置に土中水とそれに含まれる重金属類が移動する。水移動が収束したところで熱交換装置を加熱に切り替えると、今度は熱交換装置に集積した水は蒸発し、熱交換装置と反対側に移動する。この時、重金属はその場に取り残されるために移動しない。十分な量の水蒸気が移動した後に再度冷却に切り替えて熱交換装置への水移動を誘発させる。これを繰り返すことで熱交換装置付近に高濃度の重金属が蓄積することになり、その蓄積箇所を除去する事で浄化が可能となる。本手法の実現に向けては、いくつかの課題がある。まず、凍結地盤中の氷量を測定する手法が確立されておらず、凍結融解現象の定量的評価に基づく実験的解析ができない現状がある。また、本手法の実現性を評価するためには、土壤冷却・加熱時の温度、水分量、重金属濃度の変化を土壤中の熱・物質輸送論に基づいて解明する必要がある。更に地盤材料や土壤水分量、加熱・冷却の温度やその継続時間が熱・水・重金属移動に与える影響も解明が求められる。

2. 研究の目的

本研究では提案手法の実現に向け、(1)凍結地盤中の氷量の原位置測定法の開発、(2)数値解析手法による土壤冷却・加熱時の熱・水・重金属移動現象の解明と地盤材料や土壤水分量、冷却・加熱温度および継続時間が重金属除去効率に与える影響の評価、(3)模擬汚染土壤を用いた室内実験による実現性の評価、を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 凍結地盤中の氷量原位置測定法の開発

これまで提案された氷量の原位置測定法は、DHPH法と呼ばれるセンサで土壤に熱を加えた際の温度変化から土壤の熱特性を推定し、そこから氷量に換算する手法が主流であったが、それでは土壤の氷が融解しやすい $0^{\circ}\text{C} \sim -2^{\circ}\text{C}$ 程度の温度域で測定が困難となる問題があった(Tian et al., 2019)。そこで本研究では、ヒーター線を内蔵した TDR 式土壤水分センサを用い(図1)、凍土を部分的に溶解させ、その際の水分量を測定し、そこから氷量を計算する手法を開発した。この方法の性能評価実験を、豊浦砂と黒ボク土を用いて行った。様々な水分量に調整した試料をアクリル製の容器に充填し、そこにセンサを設置した。 -2°C の恒温で試料を凍結させ、測定を行った。この時、ヒーターによる加熱は両端のプローブ温度が 2°C に到達するまで行った。センサによって決定した氷量を質量より決定した氷量と比較して推定精度を評価した。

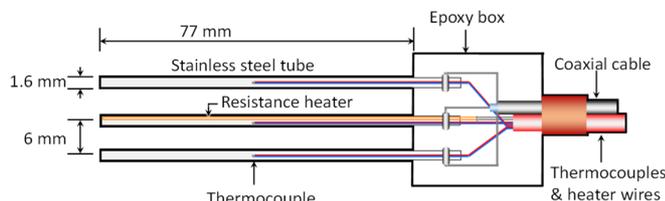


図1 開発したヒーター内蔵土壤水分センサ

(2) 数値解析による冷却・加熱サイクル下での土壌中の熱・物質移動現象の解明

凍結・加熱サイクル下における地盤中の熱・物質移動解析には、Flerchinger and Saxton (1989)が開発した Simultaneous Heat and Water (SHAW) モデルを使用した。SHAW モデルは、土壌中の 1 次元熱・水・溶質移動の有限差分解析ソフトで、土中水の相変化（即ち凍結や蒸発）を考慮することができるという特徴がある。長さ 1 m の水平土壌カラムを想定し、2 cm 毎にノードを設定した（図 2(a)）。土壌は砂とシルト質壤土を想定し、文献より得た粒径分布、乾燥密度、水理特性を使用した。カラム左端の境界条件において、温度を一定時間毎に凍結温度と加熱温度で変化させ、冷却・加熱サイクルを再現した。カラム右端の境界は温度 20°C で一定とした。また両境界において水・溶質の流入、流出はないものとした。凍結温度は -25°C と -5°C の 2 通り、加熱温度は 40, 60, 80, 100°C の 4 通りで計算した。また凍結時間と加熱時間をそれぞれ 12, 24, 36 h と変化させた。初期条件は、体積含水率を 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 m³ m⁻³ の 4 通りで計算した。温度の初期条件は 20°C とし、溶質濃度は塩素イオンを想定し、0.005 mol kg⁻¹ で土中に均一に存在すると仮定した。土粒子への溶質の吸着はないと今回は仮定し、分配係数は 0 とした。計算期間は 10 サイクルで、凍結・加熱サイクルを 10 回行った際の結果から、土中水と溶質の挙動を評価した。また、同様の設定で、左端の境界から 10 cm の箇所に厚さ 2 cm の重金属吸着層を想定した分配係数 60 の層を設置して、追加計算を行った（図 2(b)）。これにより吸着層と冷却・加熱サイクルの併用によって重金属の除去効率が向上するかを評価した。

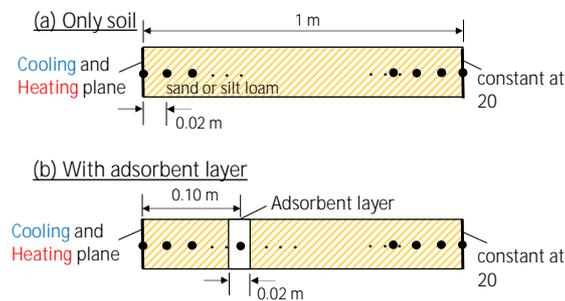


図 2 数値解析の模式図。(a)土壌のみを想定した場合と(b)吸着材の併用を想定した場

(3) 模擬汚染土壌を用いた室内実験による実現性の評価

室内試験装置の概要を図 3(a)に示した。内径 10 cm、長さ 30 cm の PVC カラムに、鉛含量が 1,000 mg kg⁻¹ になるように硝酸鉛を添加した珪砂 9 号もしくは 7 号を充填した。カラム両端には熱交換装置を取り付け、熱交換装置を恒温水槽に接続した。恒温水槽から溶媒を熱交換装置内に循環させることでカラム両端の温度を制御した。カラムには 7 本の TDR 土壌水分計と 16 本の熱電対を一定間隔で挿入した。土壌水分量は 1 時間ごとに、温度は 15 分毎に測定した。冷却・加熱サイクルには、数値解析の結果を参考にして、36 時間温度 -10°C で冷却し、12 時間温度 60°C で加熱するものを選んだ。数値解析上加熱温度は 100°C が望ましいことが明らかになっていた（後述）が、実現可能性を考慮して 60°C を採用した。土壌カラムはケース A ~ F まで用意し、それぞれ吸着層の有無、初期含水率、粒径分布、キレート剤（EDTA）の添加有無とその濃度が異なるように設定した。各ケースの詳細を表 1 に示す。尚、全 6 ケースの内 5 ケースにおいて吸着層が設置されているが、これらのカラムでは吸着層としてカラム左端から 10 cm の箇所に 0.5 cm の厚さのアパタイトの層を作成した。10 回の冷却・加熱サイクル完了後に土壌カラムを解体し、2 cm 毎に鉛の溶出量を ICP-AES で測定した。また吸着材の鉛含有量も同様に ICP-AES によって測定した。これらの鉛量から本手法の実現性と効率的に重金属除去が可能な条件について評価した。

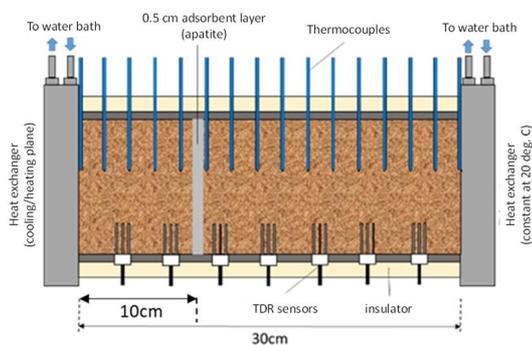


図 3 室内試験で用いたカラムの概要図

表 1 各土壌カラム（ケース A ~ F）の設定内容

	Case A	Case B	Case C	Case D	Case E	Case F
adsorbent layer	no	yes	yes	yes	yes	yes
water content (m ³ m ⁻³)	0.15	0.15	0.30	0.15	0.30	0.30
soil sample	silica sand #9	silica sand #9	silica sand #9	silica sand #7	silica sand #9	silica sand #9
solution	water	water	water	water	EDTA solution (0.05 mol L ⁻¹)	EDTA solution (0.15 mol L ⁻¹)

4. 研究成果

(1) 凍結地盤中の水量原位置測定法の開発

図4に本研究で開発したヒーター内臓土壌水分センサによる凍結土壌中の水量推定結果を示す。開発した手法によって決定された水量は、豊浦砂、黒ボク土双方において質量より求めた水量と一致した。その推定精度は非常に高く、二乗平均平方根誤差(RMSE)は豊浦砂で $0.02 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ 、黒ボク土で $0.03 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ だった。また、従来困難とされていた凝固点近傍でも精度よく測定ができたことから、本手法は今後土壌の凍結融解現象に関連した諸問題の理解に大きく貢献できると考えられる。

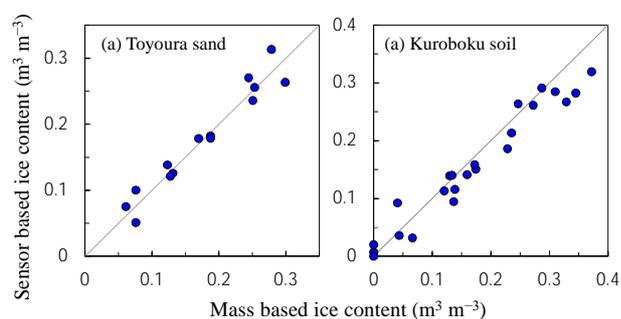


図4 質量から決定した水量とセンサから推定した水量の比較。(a) 豊浦砂と(b) 黒ボク土。

(2) 数値解析による冷却・加熱サイクル下での土壌中の熱・物質移動現象の解明

体積含水率 $0.40 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ のシルト質壤土を用いて、冷却温度 -5°C で24時間、加熱温度 100°C で24時間のサイクルを与えた際の1サイクル目、5サイクル目、10サイクル目の冷却、加熱時間終了時の温度分布、体積含水率分布、鉛濃度分布を図5に示した。数値解析の結果、冷却・加熱面から5cm付近まで冷却時に凍結し、それに伴い土中水が集積している様子が確認できた。また加熱時には水蒸気移動によって水分分布が初期条件に近い均一な状態に戻っていることもわかった。重金属濃度を見ると、冷却・加熱面から5cm付近において大幅な上昇が見られた。このことから、提案手法が理論的には機能することが明らかになった。

重金属の冷却・加熱面への集積効率を評価した結果、土壌水分量が比較的高い場合に重金属の冷却・加熱面付近への集積効率が高かった。これは水移動の制限要因となる透水係数が大きいことに起因していると考えられる。また、土壌の種類による違いは殆ど見られなかった。冷却・加熱サイクルについては、冷却温度は余り重金属の修正に影響を与えないこと、加熱温度は高ければ高いほど(今回の結果では 100°C)良いことが示された。また冷却時間を延長し、加熱時間を短縮すると集積効率が増加することが明らかになった。これは土壌の凍結期間が集積効率に最も影響することを示している。吸着層を設置した場合の計算結果では、吸着層の設置に伴い重金属の集積箇所が2カ所に増え、その影響で汚染土壌からの除去効率は上昇することが示された。このことから実用化に向けては吸着層の併用が望ましいと考えられる。

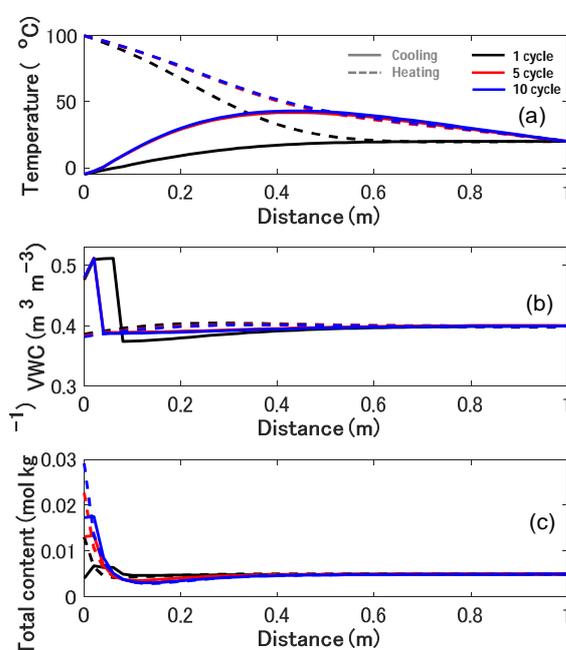


図5 数値解析による冷却・加熱サイクル時の(a) 温度、(b)体積含水率、(c)溶質濃度の分布。

(3) 模擬汚染土壌を用いた室内実験による実現性の評価

室内実験を通して得られた土壌カラム中の温度分布、水分分布、重金属濃度分布は概ね数値解析と同様の結果となった。これにより、実際の土壌と熱交換装置を用いた場合でも土中水及び重金属が熱交換装置表面付近に集積することが確認でき、本手法の実現性が示された。また、本手法が効率的に機能すると考えられる条件について実験結果に基づいて整理した。図6には10サイクル終了時の鉛溶出量分布を、図7には吸着層の鉛含有量を示した。吸着層の設置により、土壌カラム全体の鉛溶出量が大きく減少した。これにより吸着材を冷却・加熱サイクルと併用することで鉛の除去効率が上昇することが示された。数値計算の結果とは異なり、水分量が高い場合において鉛の熱交換装置周辺への集積が減少した。これは高い水分量に応じて冷却・加熱時の温度変化が比較的緩やかになったことに起因すると考えられる。冷却・加熱時の温度変化が緩やか

になると、それによる水・水蒸気移動の駆動力が減少する。しかし、水分量が高い方が透水係数は大きいので、水分量が重金属移動に与える影響の正負は温度変化による水移動の駆動力変化と透水係数変化のトレードオフによって決定されると考えられる。これは地盤材料毎にその性質がことなることを示している。土粒子径の影響を考えると、珪砂9号と珪砂7号では珪砂7号の方が粒子が荒いが、珪砂7号では鉛の集積量が減少した。これは珪砂7号の保水性の低さに起因すると考えられる。今回加熱は実用化を想定して比較的低い60°Cで行ったが、保水性が低い土では60°Cで加熱した際に溶解した土中水が蒸発する前に液状水としてカラム右端側へ流出してしまう可能性がある。キレート剤の添加によって鉛の機動性が向上し、より多くの鉛が熱交換装置付近に集積した一方、吸着層への集積量は減少した。またキレート剤濃度が鉛集積効果に与える影響は殆ど見られなかったため、低濃度の添加でも十分な効果を得られることが明らかになった。これらの知見は、本手法の適用対象地盤の選定や重金属除去効率の最大化などに活用できる。

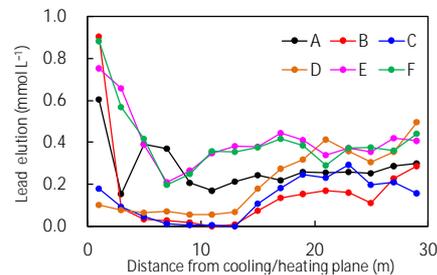


図6 10サイクル終了後の各ケースの土壤中の鉛溶出量分布。

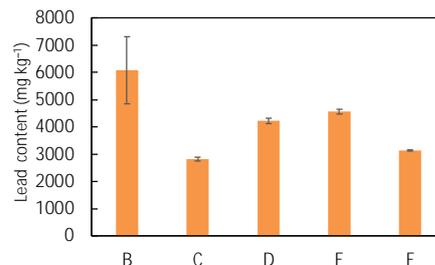


図7 10サイクル終了後の各ケースの吸着層の鉛含有量。

< 引用文献 >

- 1) Katoh, M., Hashimoto, K., Sato, T., 2016. Lead and antimony removal from contaminated soil by phytoremediation combined with an immobilization material. CLEAN Soil, Air, Water, 44(12), 1717-1724.
- 2) Rui, D., Wu, Z., Ji, M., Liu, J., Wang, S., Ito, Y., 2019. Remediation of Cd- and Pb- contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing. Journal of Hazardous Materials, 369, 87-95.
- 3) Tian, Z., Kojima, Y., Heitman, J.L., Horton, R., Ren, T., 2019. Advances in thermo-time domain reflectometry technique: measuring ice content in partially frozen soils. Methods of Soil Analysis, 4, 190003.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kojima, Y., Nakano, Y., Kato, C., Noborio, K., Kamiya, K., Horton, R.	4. 巻 174
2. 論文標題 A new thermo-time domain reflectometry approach to quantify soil ice content at temperatures near the freezing point	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cold Region Science and Technology	6. 最初と最後の頁 103060
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.coldregions.2020.103060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kojima, Y., Nakano, Y., Flerchinger, G.N., Kamiya, K., Horton, R.
2. 発表標題 A numerical study of contaminant accumulation using soil cooling and heating to induce soil water freezing and evaporation
3. 学会等名 Soil Science Society of America annual meeting（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kojima, Y., Nakano, Y., Kato, C., Noborio, K., Kamiya, K., Horton, R.
2. 発表標題 A new thermo-time domain reflectometry approach to quantify soil ice content at temperatures near the freezing point
3. 学会等名 Symposium on Freezing and Cold Region Phenomena
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島悠揮, 中野雄太, Gerald N. Flerchinger, 神谷浩二, Robert Horton
2. 発表標題 土壌の冷却・加熱サイクルを用いた汚染物質除去法の数値解析的検討
3. 学会等名 土壌物理学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kojima, Y., Terada, H., Katoh, M., Kamiya, K.
2. 発表標題 Evaluating improvement techniques for phytosuction separation method to remove heavy metals from contaminated soils
3. 学会等名 Japan Geoscience Union annual meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島悠揮, 中野雄太, 神谷浩二
2. 発表標題 数値解析による人工地盤凍結・加熱サイクル下での土壌中の熱・物質移動現象の解明
3. 学会等名 地盤工学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島悠揮, 中野雄太, 加藤千尋, 登尾浩介, 神谷浩二, Robert Horton
2. 発表標題 サーモTDR を用いた凝固点近傍の温度域における凍土氷含有量の新たな測定法
3. 学会等名 農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺田 隼大, 小島 悠揮, 小谷 映輔, 神谷 浩二
2. 発表標題 冷却・加熱サイクルを利用した土壌中重金属除去法の室内試験による検討
3. 学会等名 土壤物理学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 社本 凜太郎, 小島 悠揮, 神谷 浩二
2. 発表標題 射撃場跡地の鉛汚染土壌における粒径別性質の評価
3. 学会等名 土壌物理学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kojima, Y., H. Terada, K. Kamiya
2. 発表標題 A laboratory test of heavy metal accumulation by using soil cooling and heating technique inducing dynamic soil water freezing and evaporation
3. 学会等名 Japan Geoscience Union annual meeting
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------