

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310056

研究課題名(和文) 生分解性キレート剤を活用した有害金属汚染土壌に対する高度洗浄技術の開発

研究課題名(英文) Remediation of toxic metal contaminated soils by washing with biodegradable chelants

研究代表者

長谷川 浩 (HASEGAWA, Hiroshi)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：90253335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有害金属汚染土壌を対象として、キレート剤を主成分とする洗浄液を用いて土壌中に含まれる重金属含有量を環境負荷の無いレベルまで低減する技術を開発した。キレート洗浄では、洗浄後の土壌に残留したキレート剤による環境汚染を防ぐために、新たにアミノ酸型生分解性キレート剤を活用した。また、従来困難であったキレート溶液中の有害金属を完全に分離除去する技術として、超分子型固相抽出材の新しい機能を発掘した。

研究成果の概要(英文)：We developed a new remediation method of chemical washing for removal of toxic metals from contaminated soils. This proposed chemical process consists of the following steps: extraction of toxic metals from the contaminated soils using biodegradable chelants washing solution, and separation of the toxic metals from the washing solution with a solid phase extraction system based on supramolecule interaction.

研究分野：環境化学、分析化学

キーワード：土壌汚染 有害金属 キレート抽出 生分解性キレート剤 固相抽出 超分子型固相抽出材 土壌洗浄
環境修復技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 国土と資源に乏しい日本において廃棄物の再利用・減量化と土地利用率の向上は重要である。工場跡地や廃棄物処分場等における土壤汚染対策法の基準を超過した重金属汚染、また最近では福島原発事故に由来する放射性セシウムの除染等、土壤汚染対策は社会において欠かせない課題となっている。一方、将来のエネルギー枯渇や CO₂ 問題、更には、汚染土壤の浄化促進のためには、汚染土壤に対する低エネルギー低コスト型の無害化処理技術と、最終処分量を削減する減量技術の開発が必須の課題である。

(2) 有害金属に対する現在の環境修復技術では、中・低レベル汚染土壤に対して、経済性を満たした有効な対策技術は少ない。高レベル汚染土壤については、熔融処理が廃棄物最終処分場への埋立てが実施されるが、投入コストが高く大量の汚染土壤への適用は難しい。一方、低レベル汚染土壤については、化学的相互作用を利用した重金属の不溶化技術が実用化されている。本研究グループの長谷川、水谷らも、土壤等に対して金属酸化物を添加して有害金属を不溶化する技術開発、都市ゴミ焼却飛灰、熔融飛灰から重金属溶出を抑制するキレート剤処理やセメント固化に関する研究を行ってきた。また、研究レベルでは、有害金属の回収に植物や微生物を利用するファイトレメディエーションやバイレメディエーションも広く取り組まれている。更に、汚染土壤を粒子サイズで分級したり水洗浄や電解還元洗浄により含有量を減らす工法が実施されているが、洗浄効果はやや低い。このような中低レベルの汚染土壤中の有害金属を根本的に取り除く方法として、キレート剤を含む洗浄液の有効性が期待できる。

(3) 国内で発生した重金属に汚染された土壤の洗浄処理では、多くの場合、洗浄プロセスで微粒子を含む画分を分離除去しているのが実情である。その結果として金属と細粒分からなる汚泥が発生しており、その処理が必要となる。汚泥の最終処分量を減らすためには、土壤と重金属を完全に洗浄分離することが求められる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、有害金属汚染土壤を対象として、キレート剤を主成分とする洗浄液を用いて土壤に含まれる重金属含有量を環境負荷の無いレベルまで低減する技術を開発することを目的とした。キレート洗浄では、洗浄後の土壤に残留したキレート剤による環境汚染を防ぐために、新たにアミノ酸型生分解性キレート剤を活用した。また、従来困難であったキレート溶液中の有害金属を完全に分離除去する技術として、超分子型固相抽出材の新しい機能を発掘した。

(2) キレート薬剤を用いて汚染土壤から重金属類を洗浄除去するに当たり、コストを削減

するための効率的な洗浄方法の開発が求められる。土壤には粒度分布があり、一般的に粒度の小さい画分に重金属が偏在すると考えられている。そこで本研究では汚染土壤を粒度に分画し、重金属濃度の高い画分のみを洗浄することで洗浄の効率化を図った。具体的には汚染土壤を粒度で細かく分画し、1. 各画分の重金属濃度の測定、2. 各画分から洗浄除去され得る重金属質量の分布の評価、3. 洗浄土壤、非洗浄土壤の境界粒径の決定、4. 洗浄土壤のみを洗浄することによる洗浄効率の測定、5. キレート使用量の削減効果の評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 生分解性キレート剤及び各種補助剤を含む洗浄液を用いて、汚染土壤の溶出試験を実施し、有害金属汚染土壤の洗浄に適した組成を検討した。有害金属の溶出挙動を濃度変化から把握し、生分解性キレート剤の錯生成定数等の平衡論的及び速度論的因子によって解析した。生分解性キレート剤には、5種類の化合物(アスパラギン酸系キレート剤: S,S-エチレンジアミンニコハク酸(EDDS)、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸(HIDS)、イミノジコハク酸(IDS)、グルタミン酸系キレート剤: L-グルタミン酸二酢酸(GLDA)、メチルグリシン系キレート剤: メチルグリシン二酢酸(MGDA))を用いた(図1)。

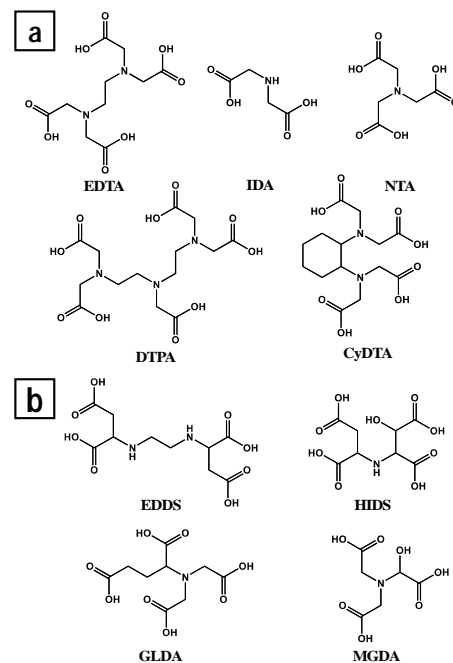


図1 本研究で用いたキレート剤の構造式

(2) 超分子型固相抽出材を用いた有害金属回収については、As, Pb, Cd, Cr(VI), Se に関して、10⁻⁶ から 10⁻² mol/l の水溶液を用いて大過剰のキレート剤共存下における固相抽出挙動を求めた。pH・金属・キレート剤濃度等の影響を求め、洗浄液から有害金属イオンを定量的に取り除くことができる条件を検討した。

(3) 実試料に対する試験では、国内の汚染現場から採取した実汚染土壌を用いた。ラボ試験では、土壌試料 約 5 g に対して 1、10 mmol/L キレート剤洗浄液を用いて、25 °C、毎分 200 回の振盪により土壌を洗浄し、1820 × g、20 min の遠心分離で固液分離した。一方スケールアップ試験では、0.5~0.8 m³ の土壌試料を攪拌槽にて洗浄し、遠心脱水機で 3000 rpm、20 min 固液分離した。得られた上水層から、混合セルロースエステル製メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過によって 0.45 μm 以上の粒子を除き、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)によって上水に含まれるヒ素濃度を測定した。

(4) キレート剤使用による、高コスト、排水発生を解決することが実用面での課題である。土壌分別によるキレート洗浄の効率化の検討では、目の大きさが 0.075 mm、0.25 mm、0.425 mm、0.85 mm、2.0 mm、4.75 mm、9.5 mm の篩を用いて、汚染土壌を粒度で 8 分画した。続いて、EDTA 洗浄液を用いて汚染土壌中重金属を液固比 10、洗浄液濃度 0.1 mol/L、振とう時間 2 時間の条件で洗浄除去した。

(5) 土壌試料の評価では、平成 15 年環境省告示第 19 号に基づいて、全含有量分析(王水+加熱分解)、含有量試験(1 mol/L 塩酸+振とう)を行った。また、土壌中金属の化学形態別分析には、Tessier らの逐次的化学抽出法を適用した。土壌試料 1 g に対して、i) 交換態(pH 7、1 M MgCl₂ 抽出態)；ii) 炭酸態(pH 5、1 M CH₃COONa 抽出態)；iii) 鉄-マンガン酸化物態(0.04 M NH₂OH·HCl in 25 % CH₃COOH 抽出態)；iv) 有機物態(30 % H₂O₂、HNO₃ 抽出態)および v) 残渣態(HCl/HNO₃/HF 抽出態)に化学形態毎に分画した。溶出量試験では、キレート洗浄後の土壌に対して L/S = 2 mL/g の超純水による洗浄液の洗い落とし(すすぎ)を行い、24 hr 風乾ののち平成 3 年環境庁告示 46 号付表：溶出量試験に準拠して、pH 5.8-6.3 に調製した水を用いて液固比 10 %、毎分 200 回で 6 hr 振盪した。抽出液は、0.45 μm メンブレンフィルターでろ別し、有害金属含有量を ICP-AES により測定した。

4. 研究成果

(1) 室内実験においてモデル汚染土壌を用いてキレート溶液による土壌洗浄試験を実施した。その結果、キレート溶液による土壌洗浄は、水洗浄と比較して、弱酸性及びアルカリ性領域において著しく洗浄効果が高くなることが分かった(雑誌論文等)。

土壌洗浄における生分解性キレート剤による重金属の抽出挙動を説明するために、洗浄液に配合したキレート剤の金属イオンに対する錯生成定数を滴定法によって求めた(引用文献、図書)。得られた錯生成定数、反応速度定数、溶解度に基づいて化学平衡計算ソフトウェア(MINEQL、MINTEQA2)を利用して定量的に解析し、土壌からの金属抽出モデルを構築した。また、逐次抽出に基づく

化学的分画法により、洗浄処理前後における土壌中の対照金属を交換可能画分、炭酸塩画分、金属酸化物画分、有機物画分、アルミノケイ酸画分に分画し、キレート溶液による洗浄効果を評価した(雑誌論文等)。また、キレート洗浄液中における有害金属回収に関しては、固相抽出に大環状物質を多層的に修飾した超分子型固相抽出材を用いることにより、大過剰の EDTA 共存下においても As、Pb、Cd、Cr(VI)、Se を定量的に回収できる分離法を確立した(雑誌論文、等)。

(2) 重金属汚染土壌の標準試料と実試料を用いて、実験室レベルの洗浄・減量化試験を行った。標準土壌 BCR-700 を用いた試験では、EDTA 及び複数の生分解性キレート剤を含むキレート洗浄剤の土壌含有有害金属に対する除去率を検討した結果、土壌中 Pb、Cd、Ni に対して GLDA の除去率が比較的高いことが分かった(雑誌論文)。各キレート剤による金属イオンの除去率は、モデル汚染土壌に対して得られた結果と良く一致した。次に実試料として、国内で採取した Pb 汚染土壌(全含有量:5700mg/kg、含有量:4080mg/kg)に対して、EDTA および EDSS による洗浄除去実験を行った。キレート洗浄液の pH を 4 から 10 の範囲で抽出した結果、EDTA では pH 4、EDSS では pH10 で抽出率は最大になった。抽出率は、それぞれ含有量に対して、EDTA では 85%、EDSS では 70%であった。洗浄液中のキレート濃度と鉛抽出率を比較したところ、キレート濃度が高いほど Pb 抽出率が高くなったが、EDTA では 0.005M、EDSS では 0.0025M 以上で抽出率は一定であった。

(1)、(2)より、汚染土壌中有害金属の低減の課題に対してキレート洗浄が有効であることを実証するとともに、逐次抽出に基づく化学的分画法や洗浄液の化学組成、化学平衡に基づく計算モデル等の検討によりキレート洗浄の有効性や適用範囲に関して理論的根拠を明らかにした。

(3) 洗浄後に残留する生分解性キレート剤の環境毒性を評価するために、イネ等に対する環境影響評価試験を実施した(引用文献、図書)。生分解性キレート剤自体にイネに対する生育阻害はなく、むしろ必須元素である鉄の取り込み量増加とともに生長を促進する効果があることが分かった。また、自然土壌中において生分解性試験を実施した結果、EDTA がほとんど分解しないのに対して、各生分解性キレート剤は 1 週間で 5-20%程度減少した。生分解性キレート剤の環境への蓄積は、従来の号席キレート剤と比較すると極めて少ないと考えられる。

(4) 土壌分級とキレート洗浄を適切に組み合わせるとキレート洗浄剤の使用量を削減できる可能性がある。このような観点から、分級した汚染土壌を用いて土壌粒子サイズとキレート洗浄効果の関係について検討した。本研究で検討した代表例について以下に

述べる。実汚染土壌の粒度分布を図2に示す。粒径9.5 mm以上の画分における全含有量の分析結果のばらつきが大きく信頼度が低かったことから、粒径9.5 mm未満の画分について検討した。

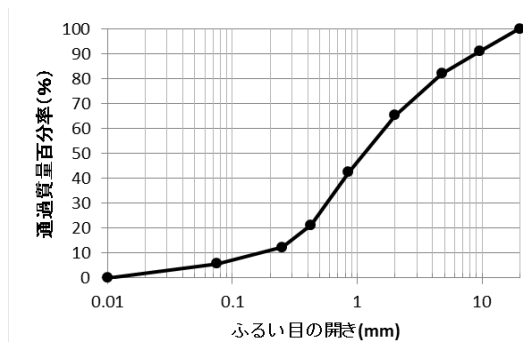


図2 汚染土壌の粒度分布

各画分と鉛の全含有量、含有量、洗浄除去可能量を図3に示す。洗浄除去可能量とは、キレート洗浄によって土壌1kgから除去され得る鉛量である。また図中の黒線は鉛含有量の土壌環境基準を表す。細かい粒子ほど重金属濃度が高い傾向にある。これは細かい粒子ほど、単位重量当たりの表面積が大きいことが一因であると考えられる。

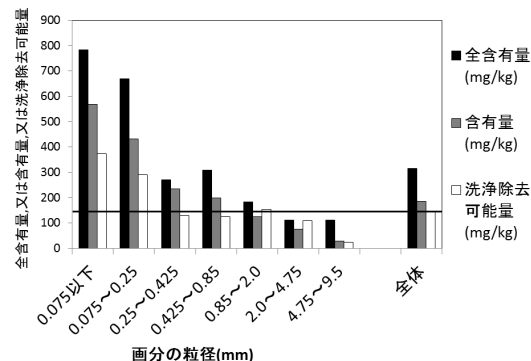


図3 各画分の全含有量・含有量・洗浄除去可能量

洗浄除去可能な鉛量を洗浄除去可能量と画分の重量比から計算し、土壌全体から洗浄除去が可能とされる鉛の絶対量を100%とした時の各画分の分布を計算した。これを土壌質量の粒度分布と比較して図4に示す。

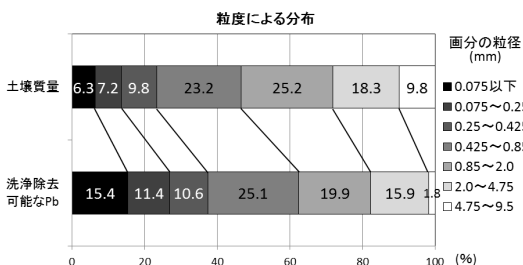


図4 土壌質量、洗浄除去可能量と粒度分布

土壌の画分の割合と洗浄除去可能な鉛の

画分の割合は異なることが確認できる。これより洗浄除去可能な鉛の割合が高い画分を選択して洗浄することで、効率的な土壌洗浄が出来る。ここで「洗浄する土壌質量の割合」に対する「洗浄除去可能な鉛質量の割合」を“洗浄効率”と定義する。各土壌粒径で分画した場合の土壌画分の重量割合と、洗浄可能な鉛の割合、土壌の洗浄効率を表1に示す。

表1 各粒径の画分の割合と洗浄効率

分画粒径 (mm)	土壌割合 (%)	鉛除去割合 a (%) *1	鉛除去割合 b (%) *2	洗浄効率 a *3	洗浄効率 b *4
0.075	6.3	15.4	15.4	2.44	2.44
0.25	7.2	11.4	26.8	1.58	1.99
0.43	9.9	10.6	37.4	1.07	1.60
0.85	23.2	25.0	62.4	1.08	1.34
2.0	25.2	19.9	82.3	0.79	1.15
4.75	18.4	15.9	98.2	0.86	1.09

- *1 当該画分のみでの除去可能鉛の割合
- *2 当該粒径以下の画分での除去可能鉛の割合
- *3 当該粒径の画分のみに対する洗浄効率
- *4 当該粒径以下の画分に対する洗浄効率

表1において、洗浄効率aが1以上の画分のみを洗浄すれば、洗浄する汚染土壌の量に対して鉛を効率的に除去できる。今回の汚染土壌の場合、0.85 mm以下の画分のみを洗浄処理することにより、洗浄効率は1.34倍になった。同量の鉛を未分画土壌から洗浄除去する場合と比べてEDTAの使用量は洗浄効率の逆数の0.75倍になり、25%削減することになる。

この条件で洗浄する際の、洗浄土壌の洗浄前後と非洗浄土壌の全含有量および含有量を図5に示す。図中には鉛含有量の土壌環境基準を黒線で示した。土壌を分画してから洗浄することで洗浄土壌は土壌環境基準を満たすことが確認できた。

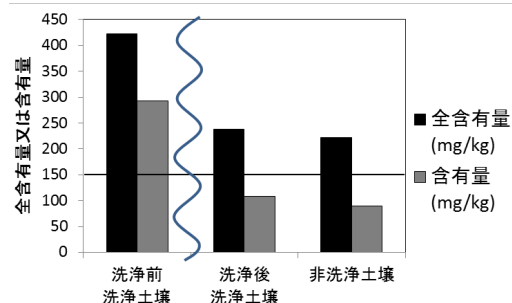


図5 洗浄前後の土壌の全含有量と含有量

(5) プラント設備の実機を用いて 800 L 容量にスケールアップしてキレート洗浄試験を行った。本試験では、室内試験で比較的迅速

な洗浄効果が得られたアスパラギン酸系の生分解性キレート剤 HIDS(3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸)を使用し、比較として EDTA を用いたキレート洗浄重金属汚染土壌の実試料に対して適用した(図6)

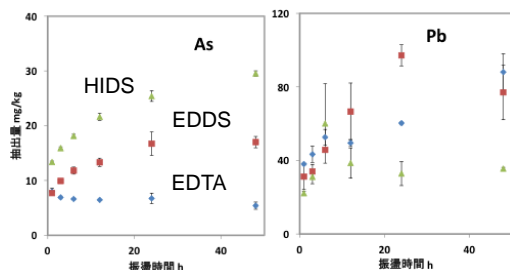


図6 ヒ素及び鉛に対するキレート洗浄効果

洗浄効率については、スケールアップ試験とラボ試験はほぼ同様であったが、洗浄速度はスケールアップ試験でやや速くなる傾向を示した。ラボ試験では閉鎖系の反応容器でキレート洗浄の攪拌・振とうを実施するのに対し、スケールアップ試験の実機による攪拌は開放系で空気をよく混合するため、酸化等の化学反応により土壌中成分の化学種組成が変化して重金属のキレート洗浄反応が促進されると考えられる。キレート洗浄後の土壌試料は、すすぎや凝集剤添加等の簡単な後処理により土壌汚染対策法の環境基準に適合させることができた(図7)。

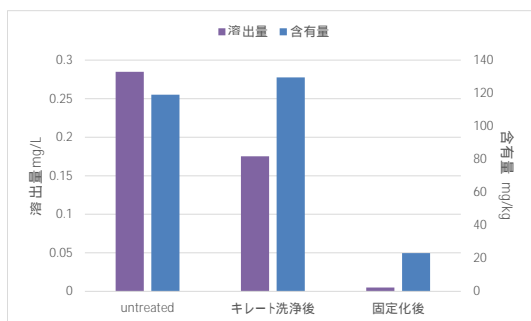


図7 ヒ素汚染土壌に対するキレート洗浄処理

更に、都市ごみ焼却飛灰や、石炭灰、製錬ダスト等にも本法を適用して、キレート洗浄の原理が様々な廃棄物の重金属量の低減に効果がある可能性を明らかにした。

<引用文献>

Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, Y. Egawa, T. Maki, H. Hasegawa, Formation and stability of binary complexes of divalent ecotoxic ions (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) with biodegradable aminopolycarboxylate chelants (dl-2-(2-carboxymethyl)nitriilotriacetic acid, GLDA, and 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid, HIDS) in aqueous solutions, *J. Solution Chem.*, **41**, 1713-1728 (2012)
H. Hasegawa, M.M. Rahman, K. Kadohashi, Y. Takasugi, Y. Tate, T. Maki, M.A. Rahman,

Significance of the concentration of chelating ligands on Fe³⁺-solubility, bioavailability, and uptake in rice plant, *Plant Physiol. Biochem.*, **58**, 205-211 (2012)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 41 件)

H. Sawai, I.M.M. Rahman, C. Lu, Y. Tsukagoshi, Z.A. Begum, T. Maki, H. Hasegawa, Temporal variations of accumulated cesium in natural soils after an uncharacteristic external exposure, *Microchem. J.*, **118**, 158-165 (2014), 査読有, 10.1016/j.microc.2014.09.006
長谷川浩, 土壌・廃棄物中の重金属に対する低環境負荷型キレート抽出技術, *ケミカルエンジニアリング*, **59**, 43-50 (2014), 査読無, <http://www.kako-sha.co.jp/chembackno.htm>
I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, H. Hasegawa, Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review, *Microchem. J.*, **110**, 485-493 (2013), 査読有, 10.1016/j.microc.2013.06.006
I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, H. Sawai, T. Maki, H. Hasegawa, Decontamination of spent iron-oxide coated sand from filters used in arsenic removal, *Chemosphere*, **92**, 196-200 (2013), 査読有, 10.1016/j.chemosphere.2013.03.024
Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, H. Sawai, T. Maki, H. Hasegawa, Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable, aminopolycarboxylate chelants, *Chemosphere*, **87**, 1161-1170 (2012), 査読有, 10.1016/j.chemosphere.2012.02.032

[学会発表](計 32 件)

S. Mizutani, Y. Kanjo, H. Hasegawa, Extraction of Pb from heavy metal contaminated soils with EDTA and EDDS, The 5th Forum on Studies of Environmental and Public Health Issues in Asian Mega-cities (EPAM2014), Seoul (South Korea), 2014.12.10.
I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, H. Sawai, M. Ogino, Y. Furusho, S. Mizutani, H. Hasegawa, Chelant-assisted remediation of the polymeric Fe-modified sands used as sorbents for heavy-metal removal from waste waters, The 3R International Conference on Material Cycles and Waste Management, Kyoto University (Kyoto), 2014.3.11.
M.M. Rahman, M.A. Rahman, T. Maki, T. Nishiuchi, T. Asano, H. Hasegawa, Proteomic response of phytoplankton (*Prymnesium parvum*) under Fe limitation, 12th International Estuarine Biogeochemistry

Symposium, Plymouth (UK), 2013.6.30.
I.M.M. Rahman, Y. Furusho, Z.A. Begum, Y. Umehara, T. Maki, H. Hasegawa, Selective separation of hexavalent chromium from industrial effluents with immobilized macrocyclic material containing solid phase extraction system, Environmental Health 2013, Boston (USA), 2013.3.4.
H. Sawai, L. Chao, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, H. Hasegawa, Determination and partitioning of cesium in suspended sediments originated from soils, 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting, 滋賀県立びわ湖ホール (滋賀県), 2012.7.12.

〔図書〕(計 5 件)

水谷聡, 第9章 水銀の pH 依存性溶出挙動, In 水銀に関する水俣条約と最新対策・技術, 高岡昌輝(監修), シーエムシー出版, pp. 80-88 (2014)

S. Mizutani, Y. Jin, F. Liu, Chapter 3 Recycling, In: *Solid Waste Management*, N. Takeda, W. Wang, M. Takaoka (Eds.), Kyoto University Press, pp. 69-109 (2014)
M.A. Rahman, C. Hassler, H. Hasegawa, R. Lim, Ecotoxicology of arsenic in the freshwater environment: Consequences and risk assessment, In: *Arsenic: Sources, Environmental Impact, Toxicity and Human Health - a Medical Geology Perspective*, A. Masotti, (Ed), Nova Science Publisher, pp. 85-103 (2013)

Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, H. Hasegawa, Management of EDTA-containing aqueous effluent: Environmental concerns and remedies, In: *EDTA: Synthesis, Uses and Environmental Concerns*, A. Molnar (Ed.), Nova Science Publishers, pp. 163-177 (2013)

M.A. Rahman, M.M. Rahman, H. Hasegawa, Arsenic in rice: A human health emergency in South and South-East Asia, In: *Rice: Production, Consumption and Health Benefits*, Y. Liu, L. Froyen, (Eds.), Nova Science Publisher, pp. 37-64 (2012)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 5 件)

名称: 汚染土壌浄化装置
発明者: 山崎公信, 長谷川浩
権利者: 山崎砂利
種類: 特許
番号: 特願 2014-252777 号
出願年月日: 2014.12.15
国内外の別: 国内

名称: 汚染土壌浄化装置

発明者: 山崎公信, 長谷川浩
権利者: 山崎砂利
種類: 特許
番号: 特願 2014-252776 号
出願年月日: 2014.12.15
国内外の別: 国内

名称: 泥水処理システムおよび泥水処理方法
発明者: 石渡寛之, 浅井靖史, 山崎将義, 佐藤靖彦, 小林正典, 長谷川浩
権利者: 西松建設
種類: 特許
番号: 特願 2014-192934 号
出願年月日: 2014.9.26
国内外の別: 国内

名称: 汚染土壌の処理方法
発明者: 長谷川浩, 澤井光, 塚越義則, 石渡寛之
権利者: 金沢大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-194423 号
出願年月日: 2014.9.24
国内外の別: 国内

名称: 鋳物廃砂中の有害金属の除去方法
発明者: 長谷川浩, 澤井光, 塚越義則, 若林友弥
権利者: 金沢大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-096794 号
出願年月日: 2014.5.8
国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称: 汚染土壌浄化システム
発明者: 山崎公信, 長谷川浩
権利者: 山崎砂利
種類: 特許
番号: 特許第 5661211 号
出願年月日: 2014.12.12
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 浩 (HASEGAWA, Hiroshi)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 9 0 2 5 3 3 3 5

(2)研究分担者

水谷 聡 (MIZUTANI, Satoshi)
大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 8 0 2 8 3 6 5 4

(3)研究協力者

山崎公信 (YAMAZAKI, Kiminobu)
石渡寛之 (ISHIWATA, Hiroyuki)