

令和元年6月13日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04615

研究課題名(和文) MgOによる重金属類汚染土壌の不溶化プロセス解明と長期安定性評価

研究課題名(英文) Construction of immobilization process of heavy metals contaminated soils by magnesium oxide

研究代表者

新苗 正和 (Niinae, Masakazu)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：50228128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化マグネシウムによる重金属類汚染土壌の不溶化に関して系統立てて検討した。その結果、酸化マグネシウムは、重金属類の不溶化に非常に効果的であり、しかも長期安定性に優れていることが分かった。これらのことから、酸化マグネシウムは多種の重金属を含有する複合汚染土壌の不溶化処理に非常に適した不溶化剤であることが分かった。また、セレンに関しては、人為的汚染土壌では不溶化のために第一鉄塩の添加が必要であるが、自然由来汚染土壌に対しては、酸化マグネシウムのみで不溶化効果を示すことも明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化マグネシウムによる不溶化効果のメカニズム及び長期安定性を定量的に評価、解析できた。これは、長期安定的な重金属類汚染土壌の不溶化処理に有効な技術であることを明らかにしたものであり、社会的にも高い意義のある研究である。

研究成果の概要(英文)：A systematic study was conducted on the immobilization of heavy metals contaminated soils with magnesium oxide. As a result, it was found that magnesium oxide is very effective for the immobilization of heavy metals and is excellent in long-term stability. From these facts, it has been found that the magnesium oxide is very suitable for immobilization treatment of complex-contaminated soil containing various heavy metals. In addition, regarding selenium, it was found that magnesium oxide alone shows immobilization effect for nature-derived heavy metals contaminated soils.

研究分野：循環環境工学

キーワード：汚染土壌 不溶化 長期安定性 重金属類 酸化マグネシウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

#### 1. 研究開始当初の背景

- (1) 巨大インフラ整備などに伴う自然由来重金属類汚染土壌の大量発生
- (2) 低コスト原位置重金属類汚染土壌処理法の必要性
- (3) 酸化マグネシウム (MgO) による不溶化プロセスの定量的解明、定量的知見に基づいた不溶化効果の長期安定性評価検討の必要性

研究開発当初には、上記(1)(2)および(3)に示した課題に対する社会的及び学術的解決が強く望まれていた。

#### 2. 研究の目的

- (1) MgO を不溶化剤とした重金属類汚染土壌の不溶化プロセスの定量的モデリング
- (2) MgO による不溶化プロセスの定量的知見に基づく長期安定性評価  
上記(1)および(2)を課題解決のための目的とした。

#### 3. 研究の方法

- (1) MgO による不溶化プロセスの定量的検討
- (2) 不溶化効果の長期安定性評価
- (3) 不溶化処理プロセス提案および総括  
上記(1)(2)および(3)の流れに従って研究を実施した。

#### 4. 研究成果

(1) 酸化マグネシウム (MgO) による鉛、フッ素およびヒ素(V)の不溶化プロセスに関する知見である。MgO を添加し不溶化処理した鉛の場合、溶出しやすいイオン交換態として土壌に収着する鉛が減少し、炭酸塩態として収着する鉛の割合が増加し、不溶化がより進行することを明らかにした。

(2) 「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、土壌環境センター」に準じ、さらに酸性雨に含まれる陽イオン成分を独自に含有させた実験より、鉛の不溶化効果は長期的に得られると考えられた。一方、フッ素およびヒ素(V)の不溶化プロセスは、MgO の添加による土壌 pH の上昇、土壌 pH 上昇に伴う土壌からのフッ素およびヒ素(V)の溶出、溶出したフッ素およびヒ素(V)の MgO による収着、の順で進行することを明らかにした。さらに、前記の不溶化プロセスに影響を及ぼす因子として、土壌中の有機成分による影響を検討し、特にフミン酸が不溶化プロセスにおける土壌 pH 上昇に伴う土壌からのヒ素(V)の溶出に影響を与えることで、それに伴いヒ素(V)の不溶化に必要な MgO 添加量を増加することが分かった。また、土壌中のマグネシウムイオンやカルシウムイオンを除去した土壌ではフミン酸はヒ素(V)の不溶化効果に影響を与えていないことから、土壌中のマグネシウムイオンやカルシウムイオンはヒ素(V)とフミン酸の橋渡しの役割を果たしていることなども明らかにした。

(3) 酸化マグネシウム (MgO) によるヒ素(V)の不溶化メカニズムに関する知見を得るべく、ヒ素(V)等含有量、オキシ水酸化鉄等土壌構成鉱物、そしてアルカリ緩衝能が異なる種々の汚染土壌を用いた不溶化溶出試験を行い、これらの土壌特性がヒ素(V)等の不溶化に与える影響を評価した。その結果、ヒ素(V)等含有量が多い汚染土壌ほど、そしてオキシ水酸化鉄(酸化鉄)含有量が少ない汚染土壌ほど土壌環境基準を満たすために必要な MgO 添加量が多くなること、酸化チタンが鉛等の不溶化に影響することが分かった。

(4) アルカリ緩衝能が高い土壌においてもヒ素(V)等重金属の不溶化効果が得られることが分かった。また、土壌に含まれるフミン物質が MgO によるヒ素(V)等の不溶化効果に与える影響を評価するため、カオリナイトを無機成分とするフミン物質含有土壌を合成して不溶化処理および溶出試験を行った。その結果、フミン物質が MgO によるヒ素(V)等の不溶化効果に与える影響はフミン物質の種類により大きく異なり、酸性官能基濃度およびアルカリに対する水溶解度がヒューミンより高いフミン酸は MgO によるヒ素(V)等の不溶化効果に大きな影響を与えることが分かった。さらに、不溶化の際 MgO の添加量が少量の場合、ほぼ全ての MgO が pH の上昇に寄与していることが分かった。また、MgO を十分に添加した場合、約 40% が未使用の状態に残存していることが分かった。したがって、MgO は余力を残しつつ高い不溶化効果を与えていることが分かった。

(5) MgO に第一鉄塩を添加してセレン(VI)の還元不溶化効果を検討した結果、図 1 に示すように、セレン(VI)の不溶化が促進されること、塩化第一鉄塩と硫酸第一鉄塩で不溶化効果に差異があり、塩化第一鉄塩の方が効果的であった。このことから、共存する配位子陰イオンがセレン(VI)の不溶化効果に影響を及ぼすことが分かった。配位子陰イオンの影響の原因を明らかにするために、第一鉄によるセレン(VI)の還元効率に塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムが与える影響を検討した結果を図 2 に示す。図 2 から分かるように、実験開始直後からセレン(VI)の水相濃度は低下するもののセレン(IV)の水相濃度は低く保たれていることから、水相に含まれる Se の大部分は Se(VI)であることが分かる。次に塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムが与え

る影響を考察すると、図 2(a)から分かるように塩化ナトリウムを添加してもセレン(VI)の還元効率は変化しなかった。それに対して図 2(b)から分かるように、100 mmol/L の硫酸ナトリウムを添加することによりセレン(VI)の還元効率が低下し、200 mmol/L の硫酸ナトリウムを添加した場合はセレン(VI)の還元効率はさらに低下した。この結果は、セレン酸イオンとして存在するセレン(VI)と類似の化学構造を有する硫酸イオンが共存することにより、セレン(VI)の鉄化合物への吸着および内部への取り込み、そして溶解性が低いセレン(IV)やゼロ価セレンへの還元が妨げられることを意味している。

(6) 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長期間曝された場合の酸化マグネシウム不溶化効果の長期安定性評価、酸性雨に長期間曝露された場合に対する酸化マグネシウム不溶化効果の長期安定性評価を土壌環境センターが定める [硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法] の消石灰添加溶出試験 I に、また、酸性雨に長期間曝露された場合に対する酸化マグネシウム不溶化効果の長期安定性を評価するために、硫酸添加溶出試験 I に準拠し実施した。

検討の結果、酸化マグネシウムによる不溶化効果の長期安定性に関する知見がえられた。フッ素およびヒ素(V)に汚染された土壌に対して十分な酸化マグネシウムを添加することで高い不溶化効果が得られ、さらに、その不溶化効果は酸性雨や土壌のアルカリ化の影響を考慮しても長期的に持続することが示唆された。

(7) カオリナイトにセレン(VI)を収着させた人工汚染土壌と実際の自然由来汚染土壌のセレン溶出挙動を比較検討した。その結果、人工汚染土壌(人為的行為による汚染土壌)では酸化マグネシウムと第一鉄塩の混合不溶化剤がセレンの不溶化に最も効果的であったが、自然由来汚染土壌では酸化マグネシウムだけを使用した場合が最もセレンの不溶化に効果的であった。これは、人工汚染土壌と自然由来汚染土壌の溶出のメカニズムの違いが原因と考えられた。人工汚染土壌の場合、土壌表面にセレン酸イオンとして吸着している。酸化マグネシウムを使用すると、溶液中の pH が上がり、水酸化物イオンが増加する。溶液中にアニオンが増加することで、土壌の表面に吸着していたセレン酸イオンが溶出するようになる。一方で、自然由来汚染土壌の場合、セレンは土壌中でセレン化鉄鉱の形態で存在している。セレン化鉄鉱の場合は pH が高くなるとセレン酸イオンの溶出量は減少し、亜セレン酸の溶出量は増加するが、酸化マグネシウムの添加で亜セレン酸を不溶化できたと考えられた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

Tasuma Suzuki, Kisho Nakase, Satoshi Kakoyama, Jyunko Takamuro, Miyu Okita, Masakazu Niinae, The role of anatase impurity in the leaching of Cd(II) from contaminated kaolinite, Journal of

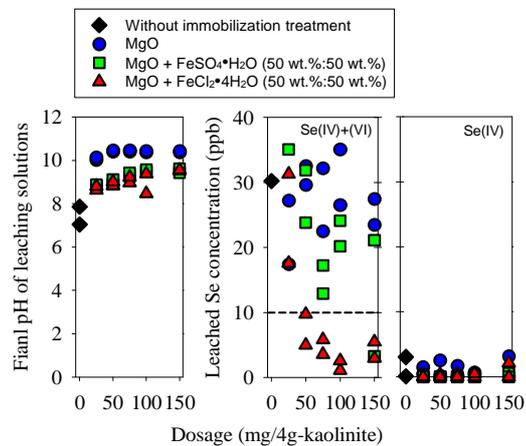


図1 セレンの溶出試験結果

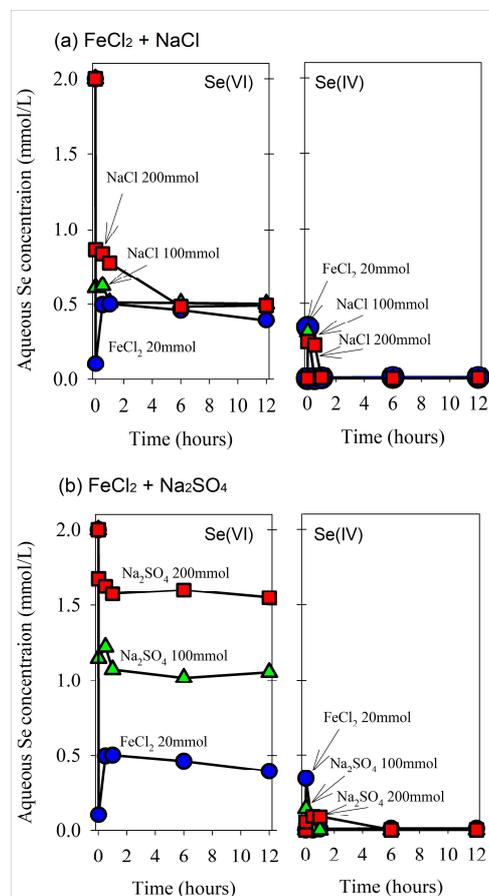


図2 第一鉄によるセレン(VI)の還元効率に与える塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムの影響

Environmental Chemical Engineering、査読有、Vol.7、Issue 1、2019

DOI: 10.1016/j.jece.2018.102851

Tasuma Suzuki、Kentaro Sue、Hiroki Morotomi、Masakazu Niinae、Mika Yokoshima、Hideki Nakata、Immobilization of selenium(VI) in artificially contaminated kaolinite using ferrous ion salt and magnesium oxide、Journal of Environmental Chemical Engineering、査読有、Vol.7、Issue 1、2019  
DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.046

鈴木 祐麻、加古山 怜、淵上 水葵、新苗 正和、ヒドロキサム酸型ジデロフォアが共存する条件下における鉛およびカドミウムのカオリナイトへの収着特性と酸化マグネシウムによる不溶化処理、水環境学会誌、査読有、Vol.41、No.4、2018、85-89

Tasuma Suzuki、Satoshi Kakoyama、Takashi Nomura、Chihiro Fukuoka、Masakazu Niinae、Lead(II) immobilization in kaolinite at near-neutral pH conditions using titanium-based compounds. Journal of Environmental Chemical Engineering、査読有、Vol.5、2017、3129-3135  
DOI: 10.1016/j.jece.2017.06.002

Preferential adsorption and surface precipitation of lead(II) ions onto anatase in artificially contaminated Dixie clay、Tasuma Suzuki、Miyu Okita、Satoshi Kakoyama、Masakazu Niinae、Hideki Nakata、Hiroshi Fujii、Yukio Tasaka、Journal of Hazardous Materials、査読有、No.338、2017、482-490

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.061

鈴木 祐麻、中原 史也、縫部 俊晴、新苗 正和、酸化マグネシウムによるヒ素(V)汚染土壌の不溶化にフミン物質が与える影響およびそのメカニズム、Journal of MMIJ、査読有、Vol.132、No.8、2016、137-143

DOI: 10.2473/journalofmmij.132.137

〔学会発表〕(計 9 件)

諸富 弘樹、酸化マグネシウムと第一鉄塩を用いたセレン(VI)汚染土壌の不溶化処理、日本海水学会若手会第 10 回学生研究発表会、2019

鈴木 祐麻、デキシークレール中における鉛(II)イオンのアナターゼへの選択的収着現象、第 30 回環境システム計測制御学会研究発表会、2018

須江 健太郎、酸化マグネシウムと第一鉄塩を用いたセレン(VI)汚染土壌の不溶化処理、環境資源工学会第 137 回学術講演会、2018

諸富 弘樹、海水を原料とする酸化マグネシウムと第一鉄塩を用いたセレン(VI)汚染土壌の不溶化処理、日本海水学会若手会第 9 回学生研究発表会、2018

Tasuma Suzuki、Role of dissolved oxygen and ferrous/ferric ion concentrations on arsenic release by oxidative dissolution of arsenopyrite、The 14<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology、2017

須江 健太郎、硫砒鉄鉱の酸化溶解に伴うヒ素の溶出に鉄イオンが与える影響、日本海水学会若手会第 8 回学生研究発表会、2017

加古山 怜、デキシークレールへの鉛(II)イオンの収着におけるアナターゼの重要性評価、日本海水学会若手会第 8 回学生研究発表会、2017

Tasuma Suzuki、Immobilization of Arsenate in soils by the addition of magnesium oxide: An experimental and modeling investigation、XXVIII International Mineral Processing Congress、2016

加古山 怜、デキシークレールへの鉛(II)イオンの吸着におけるアナターゼの重要性評価、資源・素材 2016 (盛岡)、2016

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：鈴木 祐麻

ローマ字氏名：(Suzuki Tasuma)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。