

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23681013

研究課題名(和文) 不溶化処理の普及を目指した廃棄物資材の重金属不溶化機構の解明と生物影響評価

研究課題名(英文) Elucidation of metal immobilization mechanisms and toxicity by chemical amendments

研究代表者

橋本 洋平 (Hashimoto, Yohey)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80436899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,100,000円、(間接経費) 1,830,000円

研究成果の概要(和文)：土壤汚染対策法によって定められている対策は、原則として不溶化処理のように現場内において汚染のリスクを低減することを目的とした措置である。本研究では、各種廃棄物資材の有害元素の不溶化に対する効果について、溶出試験、化学状態分析、生物影響評価を中心に明らかにすることを目的とした。入手しやすく安価で不溶化資材としての普及する可能性がある資材として、卵殻、焼成卵殻、カキ殻、焼成カキ殻、バイオ炭、牛骨粉、鉄粉等について試験を実施した。いずれの資材も土壤の鉛やカドミウムの溶出を有意に低下する効果が見られた。詳細については論文を参考にされたい。

研究成果の概要(英文)：In-situ immobilization technologies are recommended for remediation of metal contaminated soils in Japan. The main objective of this study was to elucidate the effect of various amendments on metal immobilization in contaminated soils from the viewpoints of chemical extraction, metal speciation and bioavailability. The amendments selected were eggshell, oyster shell (calcined or non-calcined), biochar, beef-bone powder and iron powder. All of these amendment could reduce solubility of lead and cadmium in soils. Detailed information is available in publications.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：土壤汚染 不溶化 環境基準

1. 研究開始当初の背景

土壤汚染対策法によって定められている対策は、原則として不溶化処理のように現場内において汚染のリスクを低減することを目的とした措置である。不溶化処理は、鉱山跡地や射撃場のように、汚染が高濃度で大量に発生している現場において最も現実的な措置であることが海外を中心に実証されている。重金属を含む焼却灰の特別管理廃棄物の処分にも、この技術は応用可能である。

不溶化処理は、廃棄物資材を有効に活用し、安価に実施可能であるにも関わらず、科学的知見に基づく検討が不十分であるために普及が進んでいない。土壤中では、例えば単体の鉛(射撃場の鉛散弾)は、酸化されて酸化鉛や炭酸鉛に化学状態が変化した状態で存在しているが、それぞれの化学状態によって毒性や水溶解性が異なる。すなわち、化学状態が生物毒性と暴露量を決めているため、最も根源的な情報である「元素の化学状態」を導入した不溶化土の評価が必然の流れとなる。不溶化処理が普及するためには、利用されている資材について、重金属の不溶化機構、処理土の生物毒性、長期安定性を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、放射光 X 線分析 (XAFS 法) を導入し、各種不溶化資材による不溶化機構を重金属の形態分析に基づいて解明する。不溶化後の土壤中の有害元素の溶出挙動や生物毒性について、それぞれ各種溶出試験ならびに土壤酵素と植物生長・体内金属濃度を測定し評価する。実施した研究とその目的は以下の 2 項目である。(1) 各種廃棄物の不溶化資材としての効果を検証するため、汚染土壤へ資材を添加し、有害元素(鉛など)の溶出特性を比較し、不溶化機構の解明ならびに資材添加後の土壤の生物影響を酵素活性と植物への取り込みによって評価した。(2) ゼロ価鉄資材による水田土壤のカドミウム (Cd) 不溶化について評価した。この研究では、硫黄の含有量が異なる土壤で、湛水(還元)環境にしたときに Cd の溶出や硫化カドミウムの生成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 各種廃棄物の不溶化資材としての効果
土壤中の有害元素の溶出を抑制する方法の一つに、土壤の pH をアルカリ性にするのが有効である。土壤の pH を上昇できる安価な廃棄物として、石灰分を豊富に含む卵殻、カキ殻を不溶化資材として用いた。これらを焼成した資材も合成して実験した。また、別の実験では、牛骨粉ならびにバイオ炭についても同様の研究を行った(論文 1 参照)。鉛などの複数の有害元素によって汚染された土壤に、これらの資材を添加し、インキュベーションを実施した。定期的に土壤を採取し、

有害元素の溶出量を各種溶出試験(TCLP 法など)によって測定、土壤の酵素(Dehydrogenase など)活性を測定した。一部の土壤については、XAFS 法による元素の化学状態分析を実施し、有害元素(鉛)の不溶化形態を検討した。長期間培養後の不溶化土壤中の有害元素の生物利用を評価するため、試験開始 420 日後の土壤に植物(*Zea mays* L.) を植えて、有害元素の移行や生育に対する影響を試験した。

(2) 水田のカドミウム (Cd) 汚染土壤へのゼロ価鉄資材の効果

ゼロ価鉄(鉄粉)は、これまで水質の浄化資材や一部の土壤汚染対策として用いられている。しかし、水田土壤の Cd の不溶化に関する効果については研究されていなかったため、その有効性や不溶化機構について本研究で検討した。土性や pH 等の基本性質は同じであるが、硫黄濃度が異なる 2 種類の灰色低地土に Cd 塩を添加し、模擬汚染土壤を調製した。実験は直径 4cm 長さ 26cm の円筒ラムを用い、Eh は表層と下層(10cm)の深さで、経時的に測定できる装置を作成した。ゼロ価鉄を添加後にインキュベーションを開始した。土壤の酸化還元電位(Eh)と pH は連続的に計測した。定期的に土壤を採取し、Cd の溶出量を測定し、Eh との関連性を検討した。XAFS 法による元素の化学状態分析を実施し、Cd の不溶化形態をゼロ価鉄添加の有無において比較・検討した。

4. 研究成果

(1) 各種廃棄物の不溶化資材としての効果

卵殻およびカキ殻の主成分は炭酸カルシウムであることが XRD 分析により確認された。これらを焼成(900°C, 6h)することによって、主成分が酸化カルシウムに変化することも同様の方法によって確認された(図 1)。これらの資材は土壤中の鉛の溶出を抑制する効果があり、添加率の上昇に伴って、鉛の溶出量が低下した。試薬の炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムと比較して、これらの資材の鉛溶出抑制効果は同等であることが示された。焼成した卵殻の方が焼成しないものよりも鉛の溶出を抑制する効果が高いことが確認された。その要因は、主として土壤 pH の上昇による鉛不溶化物の生成、および土壤コロイドへの鉛吸(収)着量の増加が考えられた。XAFS 法による不溶化処理後の土壤の鉛形態分析の結果、卵殻を添加した土壤では水酸鉛 [Pb(OH)₂]、焼成卵殻では calcium-silicate-hydrate 様の形態で鉛が存在していることが推測された。XAFS 法の結果は、SEM-EDX による土壤の表面元素分析との結果と一致していた。

これらの資材を添加した土壤では、alkaline phosphatase, beta-glucosidase, dehydrogenase の酵素活性が、有意に上昇することが確認された。特に焼成卵殻において

その傾向が著しいことが分かったが、鉛の溶解性の低下や土壌 pH の上昇が関係していると考えられるが、はっきりとした要因は分からない。資材添加後 420 日後の土壌に、*Zea mays* を植えて、地上部組織への鉛蓄積量を測定したところ、資材を添加しない場合と比較して、卵殻およびカキ殻の添加は鉛の蓄積を有意に低下させることが確認された。この効果は、炭酸カルシウムと同等であることも示された（論文 4-6 参照）。

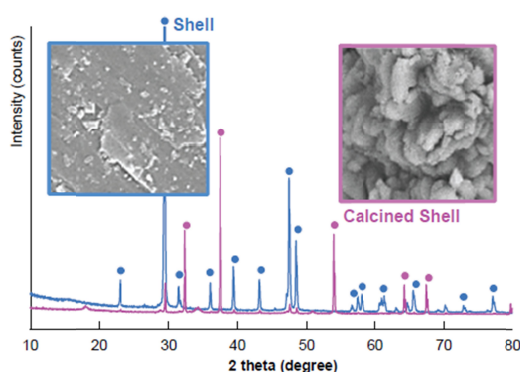


図1 カキ殻および焼成カキ殻の X 線回折（青 CaCO₃, 赤 CaO の回折ピーク, 論文 5 参照）

（2）水田のカドミウム（Cd）汚染土壌へのゼロ価鉄資材の効果

カドミウム塩を添加した模擬汚染土壌を調製し、ゼロ価鉄資材を添加後に湛水状態にしたインキュベーションを開始した。土壌の Eh 値は、ゼロ価鉄を添加した土壌では急激に低下した。それに伴って、土壌溶液中の Cd 濃度ならびに溶出 Cd 濃度も低下した。ゼロ価鉄を添加しない土壌でも、Cd の溶出は低下したが、添加した土壌の方が短期間で Cd が検出されなくなった。実験開始後約 60 日の土壌の Cd を XAFS 法によって分析したところ、ゼロ価鉄を添加した土壌の方が硫化カドミウムの生成率が上昇していたことが確認された。表層よりも下層の土壌の方が硫化カドミウムが生成しやすいことが確認され、この結果は下層の方が Eh 値が低く還元的な環境であることと矛盾しない。また、硫黄含有量（交換態）の多い土壌の方が、ゼロ価鉄を添加した際に硫化カドミウムの生成量が増加することが示唆された。ゼロ価鉄の添加によって、土壌の硫黄が酸化数（VI）からより還元的な形態に変化することが XAFS 分析の結果から明らかにされた（論文 2 を参照）。

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 7 件）

1. Ahmad, A., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., and Ok, Y.S. 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere*. 95:433-441. 10.1016/j.chemosphere.2013.09.077（査読有）
2. Hashimoto, Y., and Yamaguchi, N. 2013. Chemical speciation of cadmium and sulfur K-edge XANES spectroscopy in flooded paddy soils amended with zerovalent iron. *Soil Science Society of America Journal*. 77:1189-1198. 10.2136/sssaj2013.01.0038（査読有）
3. Hashimoto, Y. 2013. Field and laboratory assessments on dissolution and fractionation of Pb from spent and unspent shots in the rhizosphere soil. *Chemosphere*. 93:2894-2900. 10.1016/j.chemosphere.2013.08.095（査読有）
4. Lim, J.E., Ahmad, M., Lee, S.S., Shope, C.L., Hashimoto, Y., Kim, K.R., Usman, A.R.A., Yang, J.E. and Ok, Y.S. 2013. Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of Cd and Pb in contaminated soil. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 41:1235-1241. 10.1002/clen.201200169（査読有）
5. Hashimoto, Y., Ok, Yong-Sik, and Takaoka, M. 2013. Chemical speciation of Pb in contaminated soils: (Im)mobilization by plant root growth and chemical amendments. *SPRING-8 Research Frontiers* 2012. http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/12/106-107.pdf（査読有）
6. Ahmad, M., Hashimoto, Y., Moon, D.H., and Ok, Y.S. 2012. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: Integrated mechanistic approaches. *Journal of Hazardous Material*. 209:392-401. 10.1016/j.jhazmat.2012.01.047（査読有）

7. 橋本洋平, 山口紀子, 久我ゆかり, 東郷洋子, 太田充恒. 2012. 土壌の非破壊分析はどこまで可能になったか: 放射光源 X 線分析の可能性を探る. 土壌肥料学雑誌 83:197-202. (査読有)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. Hashimoto, Y. 2012. Immobilization and speciation of Cd in paddy soils amended with zero-valent iron (ZVI). Risk Alleviation Technologies for Arsenic and Cadmium Contamination of Foods in Monsoon Asia” MARCO Satellite International Symposium 2012. (Tsukuba, 10/29-30/2012)
2. 松田千英, 橋本洋平, 山口紀子. 2012. ゼロ価鉄資材を添加した水田土壌のカドミウムの不溶化と化学形態. 第 21 回環境化学討論会 (松山, 7/10-12)
3. Hashimoto, Y. 2011. Molecular spectroscopic techniques to elucidate the mechanisms of metal immobilization in contaminated soils. Korean Society of Environmental Agriculture, 30th Anniversary International Symposium on Environment and Food Safety for the Future Generation. (Jeju, Korea, 7/7-9/2011).
4. 山口紀子, 橋本洋平. 2011. X 線吸収スペクトルによる水田土壌中カドミウムの形態変化の追跡. 日本土壌肥料学会全国大会 (つくば市, 8/7-9)

〔図書〕(計 2 件)

1. 橋本洋平, 山口紀子 (編) 2012. 土壌環境中の有害元素の挙動 - 放射光源 X 線吸収分光法による分子スケールスペシエーション (博友社出版) ISBN: 9784826802215, pp140-163, 総ページ数 169
2. 橋本洋平, 2012. 植物を用いた放射性物質汚染の対策技術. 東日本大震災後の放射性物質汚染対策 放射線の基礎から環境影響評価, 除染技術とその取組 (NTS 出版) ISBN: 978-4-86469-030-0, pp137-145, 総ページ数 309

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~soilchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本洋平 (Hashimoto, Yohey)
東京農工大学・大学院農学研究院・准教授
研究者番号: 80436899

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし