

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740036

研究課題名(和文) 重金属と半金属を同時に不溶化可能な土質の物理的・化学的特性の解明

研究課題名(英文) Soil physicochemical characteristics for simultaneous heavy metal and metalloid immobilization

研究代表者

加藤 雅彦 (Kato, Masahiko)

明治大学・農学部・講師

研究者番号：00578312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：不溶化資材による鉛と半金属(Sb)の同時不溶化技術を土壤中において確立するため、土壤中での不溶態の形成機構および不溶態形成に適した土壌条件を解明することを試みた。土壌中の間隙量が多く、水分飽和度が高いほど、資材による鉛不溶態形成量が高まった。また鉛移動性が高い土壌においても不溶態形成によって鉛の系外への移動が抑制されることが示された。以上のことから、土壌中の重金属類は、移動する過程で資材と反応し不溶態が形成されることが実証された。不溶態形成量は、土壌の間隙量が多く、飽和度が高いほど多くなる。そのため、実汚染土壌において雨水等の浸透が生じた場合でも、重金属類の移動が抑制されると示唆される。

研究成果の概要(英文)：The aims of this study were to elucidate mechanisms of insoluble mineral formation and to clarify the suitable soil physicochemical environment to form insoluble phases in soil in order to enhance the reliability of simultaneous lead and antimony immobilization in soil. In the soil with higher pore volume and higher ratio of water saturation, the amount of insoluble mineral formed was higher. The amount of lead leached was suppressed by the formation of insoluble mineral even in the soil with high lead mobility. These results demonstrate that the insoluble phases was formed reacting with the material during heavy metal or metalloid migration through the soil profile. The amount of insoluble mineral is higher in the soil with higher pore volume and higher ratio of water saturation; thus, it is suggested that in the case of water percolation in the contaminated site, the leaching of heavy metal or metalloid is suppressed.

研究分野：土壌学，地盤環境学

キーワード：重金属汚染 土壌汚染修復 同時不溶化 非破壊分析 拡散防止

1. 研究開始当初の背景

土壤重金属汚染で最も件数が多い鉛汚染は、特に射撃場で汚染濃度が高く、対策が不可欠である。しかし銃弾には、鉛以外にもアンチモン、ヒ素(以下、半金属)も含まれる。そのため、実現場では、「射撃場に係る鉛汚染調査・対策ガイドライン」によって半金属汚染への対策も求められている。広範囲で山間部に位置する射撃場では、市街地近郊で行われている掘削除去などの物理化学的処理の適用は困難である。そのため、費用対効果の高い汚染拡散防止技術の適用が求められている。拡散防止には、不溶化により鉛と半金属の移動性を低下させる必要がある。これまでに、リン資材と酸化鉄資材によって、溶液中において同時に鉛と半金属の不溶態が形成されることがわかっている。そこで本研究では鉛と半金属(Sb)を土壤中で同時に不溶化可能な技術の確立を目指す。

2. 研究の目的

土壤中において、鉛とアンチモンを同時に不溶化する技術を確立するためには、土壤中での鉛、アンチモン挙動とそれに伴う資材との反応を解明する必要がある。鉛とアンチモンの不溶態形成量は、土中全量の一部に留まるからである。しかしながら、土壤中の何が、不溶態形成を制限しているか未知なままである。そのため、鉛、アンチモンの同時不溶化技術の確立には、人体に無害となるような不溶態の形成機構を科学的に解明することが必要である。そこで本研究では、不溶態形成に適した土壤の物理的・化学的条件を解明し、不溶化技術を適用できる土壤条件を明確にすることを試みた。

3. 研究の方法

(1) 土壤水分飽和度と重金属類不溶態形成量との関係解明

土壤中の水分量と不溶態形成量との定量的関係を明らかにするため、水分状態を変化させた土壤の培養試験を行い、不溶態形成量を定量した。

模擬汚染土として、非汚染土に塩化鉛、ヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウムを Pb, Sb としてそれぞれ質量比 5.0%, 2.5% 添加混合したものを作成した。この模擬汚染土に不溶化資材(リン資材+酸化鉄資材)を質量比で 10% 添加した試料を準備した。この土壤試料の水分飽和度が 0, 50, 100% および湛水条件になるように純水を添加し、2 週間静置培養を行った。培養後、試料を凍結乾燥し、XRD による不溶態量の定量と溶出量試験を行った。

XRD における定量では、アルミナを内標準物質として利用し、アルミナと鉛不溶態である緑鉛鉱($Pb_5(PO_4)_3Cl$) のピーク面積比を求め定量分析を行った。標準試料として、非汚染土に実験室内で作成した緑鉛鉱を段階的

に添加し、同様な方法でピーク面積比を求め、検量線を作成した。

(2) 粘土鉱物含有率と重金属類不溶態形成量との関係解明

土壤中の粘土鉱物含有率と不溶態形成量との定量的関係を明らかにするため、粘土鉱物含有率を変化させた土壤の不飽和通水試験を行い、不溶態形成量を定量した。

粘土鉱物としては、パーミキュライトを利用した。豊浦砂とパーミキュライトをそれぞれ 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 の質量割合で混合した試料に、塩化鉛を鉛として 5wt% 混合し、模擬汚染土を作製した。模擬汚染土に不溶化資材を 10wt% 混合した試料および添加しなかった試料に対し、不飽和通水試験を行った。通水量は、1 ヶ月平均降水量とした。通水試験後、模擬汚染土試料を回収し、既述の方法により鉛不溶態の形成量を定量した。

(3) 酸化剤、還元剤処理した土壤における重金属類不溶態形成量

鉛移動性が異なる土壤における不溶態形成量を明らかにするため、酸化剤(化学的有機物除去)、還元剤(化学的非晶質鉱物除去)処理した土壤の不飽和通水試験を行い、不溶態形成量を定量した。

酸化剤処理、還元剤処理、未処理の土壤に対し、塩化鉛を鉛として 5wt% 混合し、模擬汚染土を作製した。模擬汚染土に不溶化資材を 10wt% 混合した試料および添加しなかった試料に対し、不飽和通水試験を行った。通水量は、1 ヶ月平均降水量とした。通水試験後、模擬汚染土試料を回収し、既述の方法により鉛不溶態の形成量を定量した。

4. 研究成果

(1) 土壤水分飽和度と重金属類不溶態形成量との関係解明

XRD 分析の結果、飽和度 0% 区では、添加した塩化鉛のピークが認められ、緑鉛鉱のピークは認められなかった。また、飽和度 50% 区では塩化鉛、緑鉛鉱のピークともに確認されなかった。飽和度 100% 区、湛水区では、塩化鉛のピークは確認されなかったが、緑鉛鉱のピークが確認された。飽和度 0% 区では、土壤中に遊離水がほとんど存在しなかったため、添加した塩化鉛が未反応のまま残った一方で、他区では、塩化鉛は、別の形態に変化したと考えられた。図 1 に、XRD 定量した緑鉛鉱の形成率(形成量/添加した鉛量)を示す。飽和度 0% 区、飽和度 50% 区の緑鉛鉱形成量は、検出下限(1500 mg-Pb/kg)未満であり、緑鉛鉱の形成は認められなかった。飽和度 100% 区、湛水区の緑鉛鉱形成率は、それぞれ 8.5%、29% であり、土壤水分飽和度が高いほど鉛不溶態形成量が高くなることが明らかとなった。溶出試験による水溶性鉛量は、土壤水分飽和度が高まるにつれて、低下する傾向を示

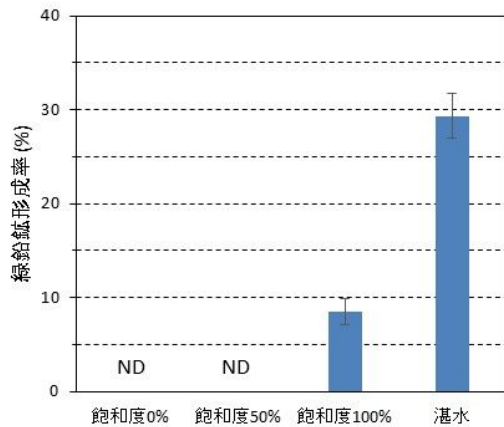


図1 土壤水分飽和度ごとの鉛不溶態形成率

した。しかしながら、水溶性アンチモン量は、土壤水分飽和度が高まるにつれて高くなる傾向であった。以上のことから、不溶化資材による鉛不溶態形成を高め、水溶性鉛量を減らすためには、土壤水分飽和度を高めた状態で処理することが重要であることが示唆された。しかしながら、金属種によっては、溶解性を高める可能性もあるため、今後さらに検討を進める必要がある。

(2) 粘土鉱物含有率と重金属類不溶態形成量との関係説明

不飽和通水試験後の鉛存在割合を図2、3に示す。図中の土層非不溶態として表記した区分は、通水終了後に緑鉛鉱以外の形態で土層に保持されていた鉛を意味する。吸着層と汚染土層の鉛全量の和は添加した鉛量に対し $94\% \pm 9.4\%$ であった。したがって、鉛の試験系外への流出はほとんどなかったと判断された。

資材添加区の緑鉛鉱形成量は、土壤中の粘土含有率が高まることで多くなる傾向を示した。このことは、粘土含有率が多い土壤ほど鉛不溶態形成量が多くなることを示す。粘土含有率の増加によって土層の間隙量が多くなり、そのため土層中鉛と資材との反応機会が多くなったためと考えられた。

通水試験で移動した鉛量（図中の吸着層）は、資材の添加、未添加に関わらず粘土鉱物含有量の増加に伴い低下した。しかし、未添加区と資材添加区を比較すると、未添加区では質量換算で8~16倍の鉛が通水で移動しており、不溶化資材の有無によって移動する鉛の絶対量は大きく異なった。加えて、資材添加区は全処理区で緑鉛鉱の形成が認められた。このことは、不溶化資材の添加が鉛の移動抑制に有効であることを示しており、移動抑制には緑鉛鉱の形成が寄与していることが示された。以上のことから、不溶化資材による鉛不溶態形成を高め、鉛移動量を減らすには、粘土含有率が高い、すなわち間隙量が多い土壤のほうが適していると示唆された。

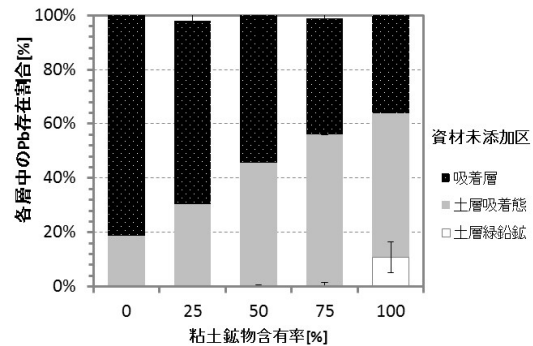


図2 資材未添加区における不飽和通水試験後の鉛存在割合

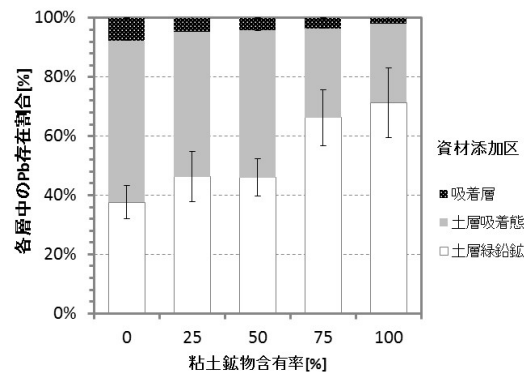


図3 資材添加区における不飽和通水試験後の鉛存在割合

(3) 酸化剤、還元剤処理した土層における重金属類不溶態形成量

酸化剤処理、還元剤処理を行うことで、未処理よりも鉛の移動量が資材無添加区において低下した。このことは、酸化剤処理、還元剤処理することで、土層中の鉛の移動性が低下したことを示す。透水試験とは別に、酸化剤処理土層、還元剤処理土層、未処理土層に対する鉛吸着試験を行ったところ、酸化剤処理土層、還元剤処理土層への鉛吸着量は、未処理土層よりも高く、透水試験における鉛移動性の結果を支持した。資材添加することで、鉛移動量は、土層の種類によらず大きく減少した。資材添加による鉛移動の抑制量が多い土層ほど、緑鉛鉱形成量が多かった。以上の結果から、土層中の鉛は不飽和水分移動を介し、一旦溶解、移動する過程で資材と反応し緑鉛鉱が形成されることが明らかとなった。土層の鉛移動性が異なっても、移動した鉛のほとんどが緑鉛鉱として変換される。そのため、実汚染土層でも資材が十分に混和されていれば、重金属の移動性が異なる土層であっても、雨水等の浸透が生じ重金属不溶態が形成され、それ以上の移動が抑制されると示唆される。

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5件)

- 1) S. Ogawa, M. Katoh, C. Numako, K. Kitahara, S. Miyazaki, T. Sato, Immobilization of antimony(III) in oxic soil using combined application of hydroxyapatite and ferrihydrite, Water, Air, & Soil Pollution, Vol. 227, 124, DOI: 10.1007/s11270-016-2826-y, 2016, 査読有.
 - 2) S. Ogawa, M. Katoh, T. Sato, Simultaneous lead and antimony immobilization in shooting range soil by combined application of hydroxyapatite and ferrihydrite, Environmental Technology, Vol. 36, Issue 20, pp. 2647-2656, DOI: 10.1080/09593330.2015.1042071, 2015, 査読有.
 - 3) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤 健, 非破壊での鉍物定量による不飽和条件下におけるリン資材不溶化処理土の鉛の安定鉍物形成と移動抑制の定量関係, 土木学会論文集 G(環境), Vol. 71, No. 4, pp. 102-111, 2015, 査読有. https://www.jstage.jst.go.jp/article/jscej/71/4/71_102/article-char/ja/
 - 4) S. Ogawa, M. Katoh, T. Sato, Microscopic range of immobilization between heavy metals and amendment in soil through water migration, International Journal of Geotechnique, Construction Materials and Environment, Vol. 6, No. 2, pp. 870-877, 2014, 査読有. <http://www.gi-j.com/Serial%2012/870-877-3196-Ogawa-June-2014.pdf>
 - 5) S. Ogawa, M. Katoh, T. Sato, Contribution of hydroxyapatite and ferrihydrite in combined applications for the removal of lead and antimony from aqueous solutions, Water, Air, & Soil Pollution, Vol. 225, No. 1, 2023, DOI: 10.1007/s11270-014-2023-9, 2014, 査読有.
- [学会発表](計21件)
- 1) 小川翔平, 佐藤健, 加藤雅彦, コロイド態重金属に対するリン資材と含鉄資材の併用の不溶化効果, 第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2016年6月23-24日, 京都市.
 - 2) 清水創, 加藤雅彦, 佐藤健, Pb不溶化処理における不溶態形成量と粘土鉍物含有量との関係解明, 第50回地盤工学研究発表会, 2015年9月1-3日, 札幌市.
 - 3) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤健, リン資材添加による鉛汚染土供試体の安定鉍物形成量と一軸圧縮強度, 第50回地盤工学研究発表会, 2015年9月1-3日, 札幌市.
 - 4) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤健, リン資材による締め固め条件下での鉛汚染土の不溶化効果と力学強度特性, 第27回中部地盤工学シンポジウム, 2015年8月7日, 名古屋市.
 - 5) 清水創, 加藤雅彦, 佐藤健, リン資材混合時の土壌水分量とPb不溶化との関係解明, 第11回環境地盤工学シンポジウム, 2015年7月6-7日, 郡山市.
 - 6) 小川翔平, 加藤雅彦, 沼子千弥, 北原圭祐, 宮崎世里加, 佐藤健, 鉄資材とリン資材併用時におけるアンチモン価数変化と吸着態の維持安定性, 第11回環境地盤工学シンポジウム, 2015年7月6-7日, 郡山市.
 - 7) 清水創, 加藤雅彦, 佐藤健, Pb不溶化における溶出抑制量と粘土鉍物含有量との関係解明, 第21回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2015年6月18-19日, 福岡市.
 - 8) 小川翔平, 加藤雅彦, 沼子千弥, 北原圭祐, 宮崎世里加, 佐藤健, アパタイトと含鉄資材の併用による重金属と半金属の同時不溶化-価数変化と再溶出量の評価による半金属吸着態の安定性, 第21回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2015年6月18-19日, 福岡市.
 - 9) 津田健一郎, 加藤雅彦, 佐藤健, 土壌混在下におけるアパタイトによる鉛吸着挙動, 平成26年度土木学会中部支部研究発表会, 2015年3月6日, 豊橋市.
 - 10) S. Ogawa, M. Katoh, T. Sato, Lead transport and immobilization mechanism under the various lead sorption capacity of soil, 13th Japan/Korea Joint Seminar on Geotechnical Engineering, 2014年12月6日, 大阪市.
 - 11) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤健, 非破壊分析の適用による土壌中の重金属移動と不溶化メカニズムの解明, 第26回中部地盤工学シンポジウム, 2014年8月8日, 名古屋市.
 - 12) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤健, 模擬汚染土壌における重金属の移動量と資材との不溶態形成率, 第49回地盤工学研究発表会, 2014年7月15-17日, 北九州市.
 - 13) 清水創, 加藤雅彦, 佐藤健, 非破壊分析による汚染土中のPb不溶態の定量, 第49回地盤工学研究発表会, 2014年7月15-17日, 北九州市.
 - 14) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤健, 土壌の化学的性質の違いによるPbの不溶態形

- 成や溶出量の変化，第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，2014 年 6 月 19-20 日，和歌山市．
- 15) 清水創，加藤雅彦，佐藤 健，不溶化技術における X 線回折分析による Pb 汚染土中不溶態定量手法の確立，第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，2014 年 6 月 19-20 日，和歌山市．
 - 16) 小川翔平，佐藤 健，加藤雅彦，射撃場土壌におけるリン資材によって溶出促進された Sb の含鉄資材との併用による不溶化，平成 25 年度土木学会中部支部研究発表会，2014 年 3 月 7 日，岐阜市．
 - 17) S. Ogawa, M. Katoh, T. Sato, Determination of required amount of immobilization amendment based on microscopic range of heavy metals transportation, 12th Korea/Japan Joint Seminar on Geotechnical Engineering, 2013 年 10 月 26 日, Seoul.
 - 18) 加藤雅彦，津田健一郎，佐藤 健，重金属汚染土壌における土壌水分条件と鉛不溶態形成との関係，日本土壌肥料学会，2013 年 9 月 11-13 日，名古屋市．
 - 19) 小川翔平，加藤雅彦，佐藤 健，アパタイトと含鉄資材を併用した Pb と Sb の不溶化範囲，第 48 回地盤工学研究発表会，2013 年 7 月 23-25 日，富山市．
 - 20) 小川翔平，加藤雅彦，佐藤 健，アパタイトと含鉄資材の併用による陽・陰イオン重金属類の同時不溶化，第 19 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，2013 年 6 月 13-14 日，京都市．
 - 21) 津田健一郎，加藤雅彦，佐藤 健，不溶化技術における不溶態形成と土壌水分条件との関係解明，第 19 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，2013 年 6 月 13-14 日，京都市．

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 加藤雅彦(分担執筆)，朝倉書店，土のひみつ-食料・環境・生命-(自然由来の重金属類と建設発生土の有効利活用)，2015 年，pp. 142-143．

6．研究組織

(1)研究代表者

加藤 雅彦 (KATOH MASAHIKO)

明治大学・農学部・専任講師

研究者番号：00578312