

研究成果報告書

研 究 題 目	重金属の土壌中金属酸化物への選択的濃縮現象 ：メカニズムの解明と電気を利用した先駆的土壌 浄化技術への活用		実 施 年 度
			H27-H28 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院 創成科学研究科 建設環境系専攻	
	氏 名	鈴木 祐麻	印

1. 研究の目的・背景

【研究の背景】

鉛による土壌汚染は我が国における深刻な環境問題となっている。そのため、既存技術より高効率で安価な鉛汚染土壌処理技術の開発が望まれているが、新技術の開発には土壌中における鉛の収着形態に関する理解を深めることが不可欠である。

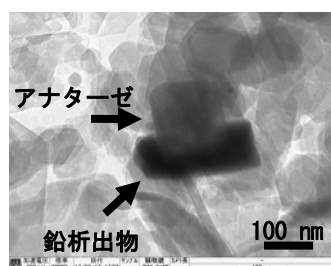


図 1 デキシークレイを用いて作製した鉛汚染土壌の TEM 画像。
アナターゼを取り囲むように鉛析出物が生成していることが分かる。

図 1 は、カオリナイトを主成分とするデキシークレイを用いて作製した鉛汚染土壌を透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）で観察した画像である。EDS 分析により、画面中央の正方形の鉱物は Ti 鉱物であり、その Ti 鉱物を取り巻くように析出している長方形の黒い物質は鉛化合物であることが分かった。さらに、X 線吸収微細構造分析およびラマン分光法を用いた分析により、デキシークレイに含まれている Ti 鉱物は二酸化チタン（ TiO_2 ）の結晶形態の一種であるアナターゼであることも明らかになった。これらのことを踏まえると、アナターゼはカオリナイトより鉛イオンと高い親和性を有し、その結果、アナターゼの表面で選択的に鉛化合物が析出していると考えられる。

【本研究の目的】

本研究の最終目的は、図 1 に示した「鉛（II）イオンのアナターゼへの選択的析出現象」のメカニズムおよび重要性を解明し、電気を利用した先駆的土壌浄化技術を開発することである。具体的には、下記の項目を検討した。

〔検討項目 1〕 アナターゼの鉛（II）イオン収着能力の評価および析出した鉛化合物の特定

〔検討項目 2〕 鉛（II）イオンの土壌への収着における、アナターゼの重要性定量評価

〔検討項目 3〕 アナターゼによる鉛汚染土壌の不溶化

〔検討項目 4〕 電磁力を用いた『無薬品・複合汚染土壌対応』の土壌浄化技術の開発

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

〔検討項目1〕アナターゼの鉛（II）イオン収着能力の評価および析出した鉛化合物の特定

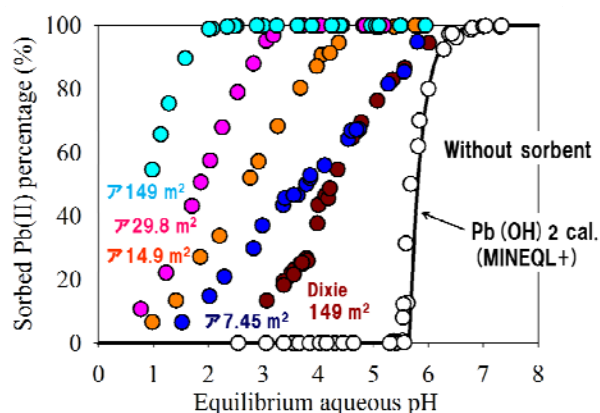


図2 アナターゼの添加表面積と水相 pH が鉛（II）イオンの収着に与える影響、およびデキシークレイとの比較

図2は、アナターゼの添加表面積と水相 pH が鉛（II）イオンの収着に与える影響、そして添加表面積が 149 m^2 となるようにデキシークレイを添加した際の鉛（II）イオンの収着率と水相 pH の関係を示している。添加表面積 149 m^2 の場合でアナターゼとデキシークレイを比較すると、アナターゼの方がより低い pH 領域で鉛（II）イオンの収着が起こっている。また、アナターゼの添加表面積を $1/20$ の 7.45 m^2 に減らしても、やはりアナターゼの方がデキシークレイより高い鉛（II）イオン収着能を示していることが分かる。これらの結果から、アナターゼはカオリナイトより高い鉛（II）イオン収着能力を有していると結論づけることができた。また、鉛化合物の特定については、XANES 分析等により水酸化物と特定することができた。これらの結果から、本項目の達成度合は 100%である。

〔検討項目2〕鉛（II）イオンの土壌への収着における、アナターゼの重要性定量評価

土壌中における鉛の存在形態に関する知見を得る手法としては、一般的に逐次抽出法が用いられる。しかし、これまでアナターゼに着目した研究は存在しなかったこともあり、文献（例：C. Gleyzes et al., 2002, Rao et al., 2008）にて構築されている抽出法ではアナターゼに収着した鉛（II）イオンの割合を求めることはできない。そのため、本研究では、アナターゼに着目した逐次抽出法を新たに構築し、その逐次抽出法によりデキシークレイの中でアナターゼに収着している鉛（II）イオンの割合を定量的に算出した。

その結果、 736 mg Pb/kg の汚染土壌では 32%、そして $1,958\text{ mg Pb/kg}$ の汚染土壌では 42% の鉛がアナターゼに収着していることが明らかとなった。これらの値は、一般的に鉛を多く収着しているとされている酸化鉄の値よりも高かった。つまり、本研究により、アナターゼは酸化鉄より多くの鉛（II）イオンを収着しており、土壌における鉛（II）イオンの挙動および運命に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

上述した研究成果は、鉛（II）イオンの土壌中挙動におけるアナターゼの重要性を初めて明らかとしたものである。また、アナターゼに多くの鉛（II）イオンが収着していることは予想できたものの、酸化鉄よりも多くの鉛（II）イオンを収着しているという結果は私にとっても予想外であった。このことも含め、本項目の達成度合は 120%である。

〔検討項目 3〕 アナターゼによる鉛汚染土壌の不溶化

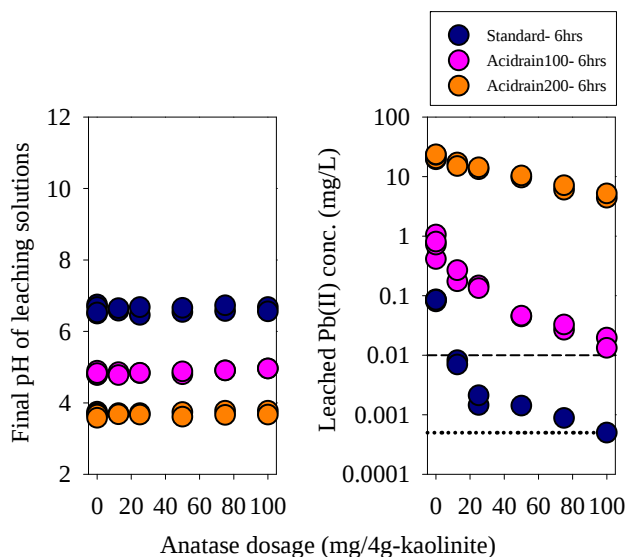


図 3 アナターゼの添加が鉛（II）の溶出性に与える影響。点線は日本における土壌溶出基準は 0.01mg/L を示し、破線は本研究で使用した装置の定量限界（～0.0005 mg/L）を示す。

アナターゼの高い鉛（II）収着性を活用して、鉛汚染土壌の不溶化を行った結果の一例を図 3 に示す。アナターゼを添加していない土壌に比べて、アナターゼを添加した土壌は鉛溶出量が大きく低減されていることが分かる。また、長期安定性を確認するために行った”Acidrain 100-6hrs”および”Acidrain200-6hrs”の結果から、200 年の長期安定性は実現できなかったものの、十分にアナターゼを添加すれば 100 年の長期安定性は見込めることが明らかとなった。本項目は当初の計画にはなかったために達成度合の評価はできないが、アナターゼの高い鉛（II）イオン収着性を活用したよい成果を得ることができた。

〔検討項目 4〕 電磁力を用いた『無薬品・複合汚染土壌対応』の土壌浄化技術の開発

鉛（II）およびヒ素（V）をそれぞれ 736mgPb/kgsoil と 490mgAs/kgsoil 含むデキシークレーを対象として、1.5T の磁束密度を有するフェラストラップを用いた土壌浄化技術を行った。その結果、例えば 6 時間の処理時間では有機物が含まれないデキシークレーについては、50%のヒ素（V）が除去され、鉛（II）については 30%を除去することができた。しかし、有機物含有汚染土壌では 20%以下の低い低下率であった。この理由としては、今回用いたフェラストラップではアナターゼおよび酸化鉄の金属酸化物が効果的に除去できなかったことが挙げられる。また、デキシークレーに含まれるアナターゼおよび酸化鉄が数十 nm と非常に小さいことも、アナターゼおよび酸化鉄の金属酸化物が効果的に除去できなかったことの一要因と考えられる。

上述した成果から判断すると、本項目の達成度合は 60%程度であると言わざるを得ない。しかし、我が国の汚染土壌は環境基準を大幅に超過する場合は少なく、50%の除去率が得られれば十分実用化の見通しがあると考えられる。そのため、現在でもこの研究は継続して行っている。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

助成金 145 万円の使途は下記のように分類されます。

〔設備備品〕 233,819 円（予定 10 万円） 〔消耗品〕 107.7541 万円（予定 111 万円）

〔借料損料〕 1.84 万円（予定 10 万円） 〔資料費〕 0.5 万円（予定 0 万円）

〔旅費〕 11.524 万円（予定 14 万円）

「設備備品」については当初の予定より 14 万円程度多い使用となりましたが、電気伝導率計およびケーブルの購入について財団事務局から許可を得ました（2016 年 7 月 8 日にメールで返答）。また、「借料損料」については、予定より 8 万円程度少ない使用となりましたが、これは、本研究が XANES 分析のために使用した九州シンクロトン光研究センターの「先端創生利用」として認定され、使用料が割引きされたためです。他の「消耗品」、「資料費」、そして「旅費」については概ね予定通りの使用でした。これらのことから、助成していただいた 145 万円は、概ね予定通りに適切に使用したと言えます。なお、言うまでもありませんが、145 万円は全て、本研究の目標を達成するためのみに使用させていただきました。購入させていただいた攪拌機などの備品は、現在も今後も継続して行っている汚染土壌処理技術に関する研究のために使用させていただいております。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

御財団から助成していただいた 2 年間で得た知見を踏まえて、現在は下記の 2 テーマについて実験を行っております。

- ・鉛以外の土壌汚染物質（カドミウム、ヒ素、そして放射性物質のストロンチウム）の土壌中挙動の解明とアナターゼの重要性評価
- ・電気を利用した先駆的土壌浄化技術の開発

1 点目の研究については基礎的な実験であるため、すぐに技術としての実用化にはつながりません。しかし、アナターゼの重要性に着目した研究は過去に報告されていないため、私自信もワクワクして研究を進めております。2 点目の研究については、「有機物による磁力選別の阻害」という壁をクリアすれば大きく実用化につながると考えており、現在、本技術が適用可能な土壌の範囲を把握しながら鋭意的に研究を進めております。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学術誌への投稿】

- 1) Suzuki, T.; Okita, M.; Kakoyama, S.; Niinae, M.; Nakata, H.; Fujii, H.; Tasaka, Y. Preferential adsorption and surface precipitation of lead(II) ions onto anatase in artificially contaminated Dixie clay. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, 掲載決定
- 2) Suzuki, T.; Kakoyama, S.; Nomura, T.; Fukuoka, C.; Niinae, M. Lead(II) immobilization in kaolinite at near-neutral pH conditions using titanium-based compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017, 掲載決定

【学会での発表（予定）】

- 1) 資源・素材 2017(札幌), 9 月 26 日－9 月 28 日, 札幌