

## 研究助成実施報告書

助成実施年度	2020 年度
研究課題（タイトル）	原位置加熱浄化技術の開発に資する重金属類の吸着・脱離特性の温度依存性評価
研究者名※	斎藤 健志
所属組織※	埼玉大学 大学院理工学研究科 助教 (国立研究開発法人産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門 主任研究員)
研究種別	研究助成
研究分野	都市環境工学
助成金額	150 万円
発表論文等	

※研究者名、所属組織は申請当時の名称となります。

( ) は、報告書提出時所属先。

## 大林財団 2020 年度研究助成実施報告書

所属機関名 産業技術総合研究所  
 申請者氏名 斎藤 健志

研究課題	原位置加熱浄化技術の開発に資する重金属類の吸着・脱離特性の温度依存性評価
(概要)	
<p>重金属類は、地圏にありふれた元素であり、人為由来だけではなく、自然由来によっても、土壌・地下水汚染が引き起こされ、その環境基準超過率も高い。そのため、一つでも多くの有効な原位置浄化技術の開発が急務である。本研究では、別の汚染物質に実用化されている原位置加熱浄化技術が、重金属類にも適用可能かを検討するための基礎情報として、土壌に対する重金属類の吸着・脱離特性の温度依存性を評価した。実験試料として、黒ボク土、褐色森林土、沖積粘土層、海成シルト層の 4 試料を選定した。対象とした重金属類は、鉛、ヒ素とホウ素であり、20℃と 40℃で、室内バッチ吸着試験を行った。ホウ素は、温度依存性が明確ではなかったが、ヒ素では、沖積粘土層と海成シルト層で、相対的に大きな温度依存性が確認された。すなわち、20℃よりも 40℃で、吸着量が最大 30%程度、増加する傾向が認められた。鉛では、あまり明確ではなかったが、海成シルト層で最大 10%程度、20℃よりも 40℃で、吸着量が増加する結果が得られた。</p>	

## 1. 研究の目的

近年、土壌・地下水汚染物質のうち、環境基準超過率の高い VOC（揮発性有機化合物）に対しては、有効な原位置浄化手法の一つとして、電気発熱法に基づく加熱浄化技術が国内でも実用化に至っている。本手法は、地下を加熱することで土壌温度を高め、VOC を脱離・揮発させて回収、また同時に、その微生物分解も促進し、原位置で浄化する方法である。本研究で対象とするヒ素や鉛などの重金属類に対しても、本手法を適用できる可能性があり、すなわち、加熱して土壌温度を高め、土壌に吸着されている重金属類を地下水中に脱離させ、その地下水を揚水することで回収（浄化）する。しかしながら、重金属類の土壌に対する吸着・脱離特性における温度依存性については、世界的にも研究例に乏しく、その詳細は明らかにされていない。

したがって、本研究では、VOC と同様に環境基準超過率の高い重金属類に着目し、その土壌に対する吸着・脱離特性の温度依存性を明らかにし、重金属類に対する原位置加熱浄化技術の開発等に資する基礎的知見を取得することを目的とした。

なお、重金属類は、土壌や堆積物、岩石など、地圏中にありふれた元素であり、例えば、ヒ素や鉛、ホウ素、フッ素、クロム、カドミウムなどによる自然由来の土壌・地下水汚染も、しばしば報告されている。当然、人為的な要因による土壌・地下水汚染についても、頻繁に確認されて

いる。VOCは人工的に製造された化学物質であるが、微生物などにより分解可能な物質である一方、重金属類は人為由来だけではなく、自然由来でも汚染が生じるありふれた元素であり、VOCのように分解も生じない。そのため、一つでも多くの有効な原位置浄化技術を開発することは急務であり、本研究によって、重金属類の土壌に対する吸着・脱離特性における温度依存性が明らかになれば、原位置加熱浄化技術の開発等に役立つことが期待され、環境基準超過率の高い重金属類による土壌・地下水汚染の解決にも貢献できると考えられる。

## 2. 研究の経過

### <実験試料の選定および対象とした重金属類>

本研究では、国内に広く分布する一般的な土壌および堆積物を選定した。具体的には、土壌としては、国土の30%程度を占める黒ボク土である。この土壌は、主として母材が火山灰に由来し、黒くてホクホクしていることから、このような名称がついた土壌である。また、黒ボク土と同様に、国土の30%程度を占め、火山灰の影響が少ない山地や丘陵地に広く分布する、褐色もしくは黄褐色を呈する褐色森林土を対象とした。これらの土壌だけではなく、堆積物としては、沖積粘土層ならびに海成シルト層を選定した。ここで、沖積層とは、河川や海的作用により第四紀完新世に形成された未固結の地層であり、一般的には、軟弱な地盤とされる地層である。国内の主要都市は、この沖積平野上に多くが立地している。また、海成層とは、海洋底に堆積物が堆積することで形成された地層であり、国内にも広く分布している。本研究で対象とした海成シルト層は、沖積層よりも遥かに古い、新第三紀中新世に形成された地層である。以上、本研究では、4つの異なる土壌ならびに堆積物を対象とした。

対象とした重金属類としては、土壌・地下水汚染の基準超過率が相対的に高い、鉛、ヒ素およびホウ素を選定した。鉛は、主として、水中で陽イオン形態を示す一方で、ヒ素ならびにホウ素については、主として、水中で陰イオン形態を基本的に示す重金属類であり、土壌や堆積物に対する吸着・脱離特性もそれぞれ異なることが想定される。ただし、これら重金属類の水中における化学形態は、pHなど溶液の条件により、実際には、変化が生じる。また、一般論として、土壌は全体的にマイナスの荷電を有することから、陽イオンを引き付けやすい傾向にある。一方、プラスに帯電している構成要素（鉍物等）もあることから、そのような部分については、陰イオンが引き付けられやすい。

### <温度一定条件下における吸着試験>

国内で実用化に至っているVOCの原位置加熱浄化技術では、土壌温度を60℃程度まで加熱している。当初、本研究では、60℃も視野に入れていたが、まずは、土壌に対する重金属類の吸着・脱離特性における温度依存性の傾向を試行的に把握することを目的に、40℃、そして、平均気温に近い20℃を温度条件として採用した。

これら2つの温度条件において、室内バッチ吸着試験を実施した。具体的には、土壌と模擬汚染水の割合（固液比と表現する）を1:10として遠沈管に混合し、24時間、20℃もしくは40℃にて振とう（毎分180回の振とう回数）した。その後、遠心分離し（3000重力加速度で20分間程度）、

0.20  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過した上澄み液の重金属類濃度を ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）で測定し、土壌および堆積物への吸着量（mg/g）を算出した。

ここで、模擬汚染水の濃度としては、鉛は 500 mg/L、ヒ素ならびにホウ素については、いずれも 100 mg/L とした。また、上述のように、重金属類の水中における化学形態は、溶液の pH などに変化が生じることから、模擬汚染水の pH 条件は、以下のように複数に変えた。鉛は、pH3、4、5、6 に模擬汚染水の pH を調整し、ヒ素およびホウ素については、それぞれ、pH3、5、7、9、11 ならびに pH5、7、9、11 にコントロールした。

#### <温度変化条件下における吸着試験>

実際の土壌・地下水汚染現場において、原位置加熱浄化技術を適用するに当たっては、土壌を少しずつ加熱することになるため、本研究では、疑似的にそのような条件下における実験にも取り組んだ。具体的には、上記、室内バッチ吸着試験において、24 時間、20°Cでの振とうを行った後、さらに 24 時間、40°Cにおいて振とうすることで、温度上昇を疑似的に表現した。

この温度上昇過程とは別に、原位置加熱浄化を適用した後、仮に重金属類が地下水中に脱離したケースでは、その地下水を揚水することで重金属類を回収（浄化）することとなる。地下水を揚水するに当たり、その地下水が流動し、同時に、温度が低下するため、土壌に重金属類が再吸着される可能性もある。よって、本研究では、疑似的にこのような条件下における実験にも取り組んでいる。すなわち、室内バッチ吸着試験において、24 時間、40°Cで振とうした後、さらに 24 時間、20°Cにおいて振とうを行った。

以上、これら 2 つの異なる試験との対比のため、48 時間、20°Cもしくは 40°Cにおいて、振とうを行うバッチ吸着試験にも取り組んだ。なお、これらの温度変化条件下における吸着試験は、後述するように、試行的に一部の土壌・堆積物、重金属類、そして、pH 条件を有する模擬汚染水に対してのみ、実施した。

### 3. 研究の成果

#### <温度一定条件下における吸着試験>

図 1、2、3 に、黒ボク土と褐色森林土、また、沖積粘土層と海成シルト層に対する、鉛、ヒ素およびホウ素の吸着試験結果を、それぞれ示す。これらの図には、各条件ともに 3 回の繰り返し試験を実施し、その結果の平均値（棒グラフとして）と標準偏差（エラーバーとして）を表現している。

はじめに、鉛の吸着量は、ヒ素とホウ素のそれに比較して、おおむね 4 mg/g 以上と、相対的に高い結果が認められた。ただし、褐色森林土については、2 mg/g 程度の低い数値が得られている。吸着量の温度依存性としては、あまり明確ではなかったが、特に海成シルト層では、40°C 条件下において、最大で 10%程度、20°C 条件下に比較して吸着量の増加が確認された。

ヒ素の吸着量としては、鉛とは異なり、褐色森林土では、相対的に大きい値が得られた。それは黒ボク土と同程度を示し、1 mg/g 程度であった。その一方で、これらの土壌に比較し、堆積物である沖積粘土層ならびに海成シルト層では、相対的に低い吸着量、すなわち、0.5 mg/g 前後の

値が認められた。これら堆積物については、相対的に大きな温度依存性が確認され、それは 40℃条件下において、最大で 30%程度、20℃条件下に比較し、吸着量が増加していた。

また、ホウ素の吸着量については、鉛やヒ素のそれと比較し、0.1 mg/g 以下と、低い吸着量が認められた。ヒ素と同様に、堆積物においてよりも、土壌においての方が、吸着量が高かった。吸着量の温度依存性としては、吸着量自体が小さいこともあり、データのバラつきが相対的に大きく、明確な温度依存性は確認されなかった。一方、吸着量の pH 依存性ははっきりとしており、模擬汚染水の pH が高くなるにつれ、吸着量は大きくなる傾向が認められた。これは、水中におけるホウ素の化学形態が pH によって、異なることに起因する。

すなわち、中性領域付近までは、 $H_3BO_3$  の非解離性形態がメインであるが、アルカリ領域になると、 $B(OH)_4^-$  の陰イオン形態がメインになることが一般に知られている。したがって、pH が上昇するにつれて、土壌や堆積物に吸着されやすくなったと考えられる。

上述したように、一般論として、土壌は全体的にマイナスの荷電を有するため、陽イオンを引き付けやすい傾向にある。そのため、主として水中で陽イオンとして存在する鉛は、主として水中で陰イオンとして存在するヒ素やホウ素に比較して、その吸着量が大きい結果が得られたと考えられる。

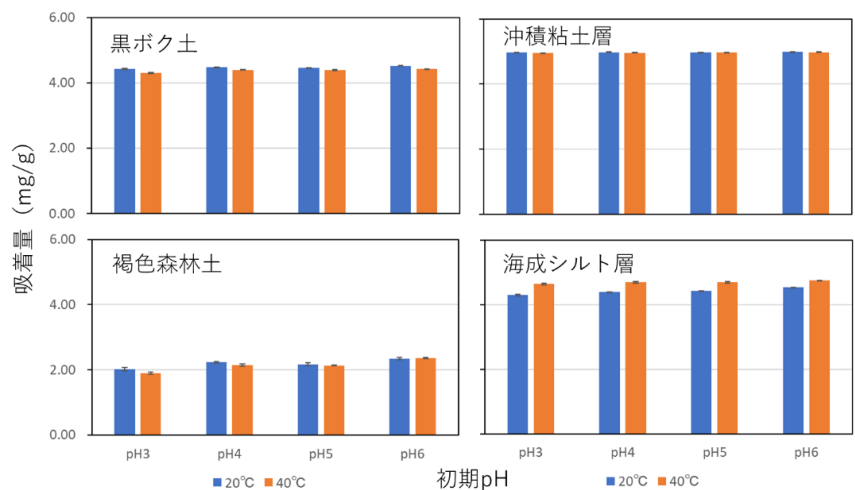


図1 鉛の吸着試験結果

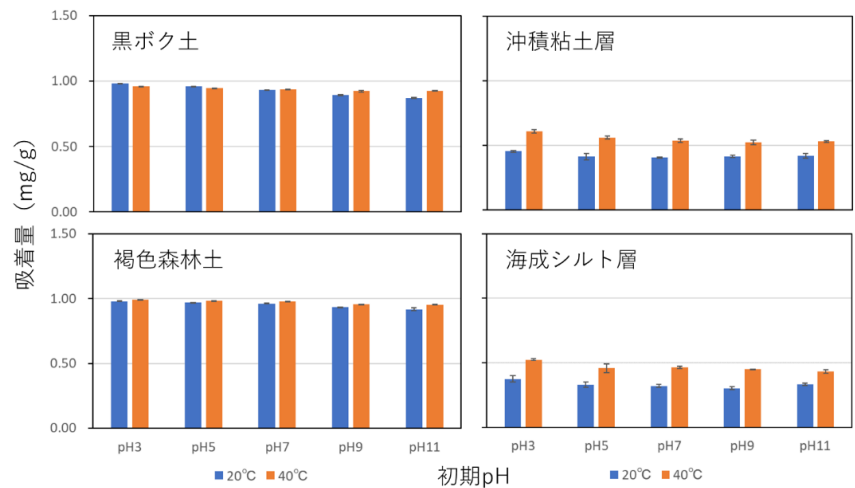


図2 ヒ素の吸着試験結果

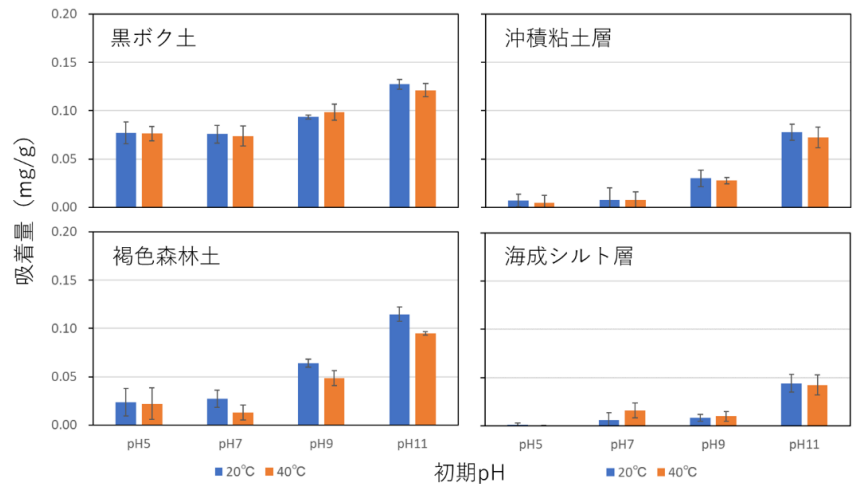


図3 ホウ素の吸着試験結果

<温度変化条件下における吸着試験>

本吸着試験については、試行的に一部の土壌・堆積物、重金属類、そして、pH条件を有する模擬汚染水に対してのみ、実施している。具体的には、沖積粘土層および海成シルト層に対して、ヒ素のpH7条件ならびにホウ素のpH11条件のみである。

図4、5に、沖積粘土層ならびに海成シルト層に対する、ヒ素（pH7条件）とホウ素（pH11条件）の温度変化条件下における吸着試験の結果を、それぞれ示す。これら

の図では、各条件ともに3回の繰り返し試験を行い、その結果の平均値（棒グラフとして）と標準偏差（エラーバーとして）を表現している。

まず、ヒ素は、温度一定条件下における吸着試験の結果と同様に、20℃条件下よりも40℃条件下において、沖積粘土層と海成シルト層における吸着量が大きい結果が得られた。20℃で24時間の振とう、その後、40℃で24時間振とうしたケース、そして、その反対のパターン、両者について、ほぼ同程度の吸着量が両堆積物において認められた。また、これらの吸着量は、20℃条件下で48時間の振とう、および、40℃条件下で48時間の振とう、それぞれの結果の平均値とほぼ同程度の値であった。この結果が示唆することとして、ヒ素の吸着量は、与えた温度条件の順序に関係なく、与えられた温度履歴に厳密に影響を受けるということである。

ホウ素についても、温度一定条件下における吸着試験の結果と同様に、吸着量自体が小さいこともあり、データのバラつきが相対的に大きく、20℃条件下で48時間の振とう、40℃条件下で48時間の振とう、また、20℃で24時間振とうした後、40℃で24時間振とうしたケース、さらに、その逆パターン、全てにおいて、明確な吸着量の相違は認められなかった。

<重金属類に対する原位置加熱浄化技術の適用可能性>

繰り返しではあるが、温度一定条件下における吸着試験の結果に着目すると、ヒ素について、沖積粘土層および海成シルト層で、相対的に大きな温度依存性が確認された。すなわち、20℃条件下においてよりも、40℃条件下においての方が、吸着量が最大で30%程度、増加する傾向が認められた。その他、あまり明確ではなかったものの、鉛においては、海成シルト層で最大10%程度、20℃条件よりも40℃条件で吸着量が増加する結果が得られた。本研究で対象とした土壌・堆積物に対しては、偶然の可能性もあるが、土壌よりも堆積物においての方が、温度依存性が明確であった。

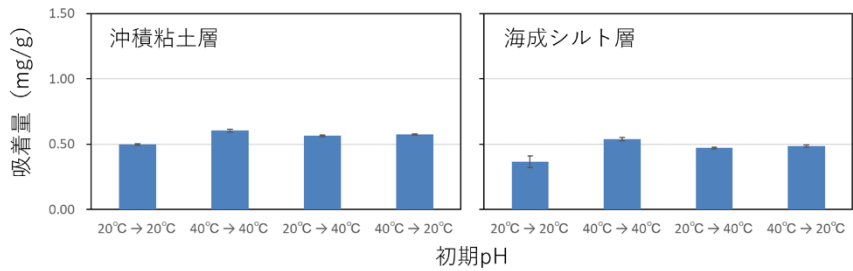


図4 ヒ素（pH7条件）の吸着試験結果

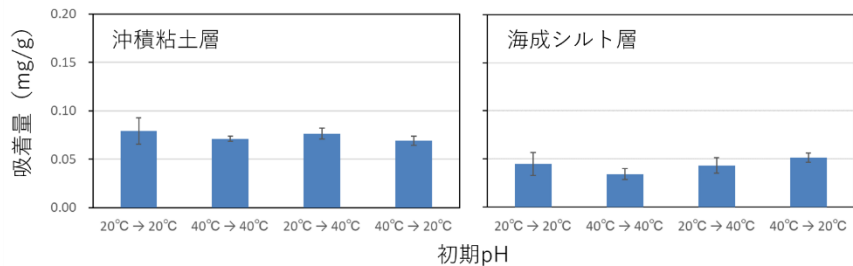


図5 ホウ素（pH11条件）の吸着試験結果

冒頭において、重金属類に対する原位置加熱浄化の手法として、加熱して土壌温度を高め、土壌に吸着されている重金属類を地下水中に脱離させ、その地下水を揚水することで回収（浄化）する、と記載した。このような方法を想定した場合には、本研究結果に基づくと、温度依存性は概して明確ではなかったものの、温度を上昇させると、どちらかという吸着量が上昇する傾向にあった。当初、温度上昇に伴い、重金属類は脱離する傾向にあると予想していたが、結果的には、逆の結果が得られ、加熱するよりも冷却によっての方が、重金属類の浄化には適している可能性がある。ただし、例えば、ヒ素のような主として水中で陰イオンとして存在する重金属類は、土壌や堆積物に相対的に吸着が生じにくいいため、地下水中に溶存する形で多くヒ素が存在していれば、それを揚水後、吸着材に吸着させる際に、加温すればより効率が上がるということも考えられる。この場合、本研究で得られた結果のように、必ずしも吸着量の温度依存性が明確ではないケースも想定されるため、事前の吸着材における吸着量の温度依存性評価が不可欠となる。

なお、本研究の成果については、下記の通り、学会等での外部発表を行った（うち1件は、発表予定）。今後、次章に記載する課題をクリアした後（現在、取り組み中）、学術論文としての外部発表を計画している。

- Kurita, K. and Saito, T. (2021): Evaluating temperature dependence of arsenic and boron adsorption onto sediments. Japan Geoscience Union Meeting 2021, Online (June 2021), Poster presentation.
- 斎藤健志・川辺能成・小口千明 (2022) : 地圏における重金属類の動態に関わる温度依存性評価. 第35回GSJシンポジウム地圏資源環境研究部門研究成果報告会、オンライン(2022年2月)、ポスター発表.
- Kurita, K., Saito, T., Oguchi, C.T. and Kawabe, Y. (2022): Evaluation of temperature dependence for adsorption of heavy metals onto soils and sediments. Japan geoscience Union Meeting 2022, Chiba, Japan/Online (May-June 2022), Poster presentation (accepted).

#### 4. 今後の課題

現状、吸着試験の温度条件としては、20°Cおよび40°Cの2条件でしか吸着試験を行えなかったため、そこから得られた結果に基づいて、特に、重金属類に対する原位置加熱浄化技術の適用可能性について、上述のように、試行的に検討を行った。しかしながら、今後、より詳細に温度依存性を評価し、再度、原位置加熱浄化技術の適用性等を検討する上では、実験対象とする土壌および堆積物を複数新たに加え、また、10°Cや60°Cの温度条件下においても、同様の試験を実施することが不可欠である。