

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310047
 研究課題名（和文） 土壌の重金属汚染の不溶化技術の確実化手法の開発－不均質性への挑戦
 研究課題名（英文） Developing reliable methods for the design of the immobilization of heavy metals in soil: for the application to heterogeneous systems.
 研究代表者
 川西 琢也 (KAWANISHI TAKUYA)
 金沢大学・自然システム学系・准教授
 研究者番号：80234087

研究成果の概要（和文）：ヒ素不溶化資材であるシュベルトマナイトについて、共存物質、pHのなどの影響を実験をもとに表面錯体モデルで整理した。汚染土壌不溶化の空間スケールでは、溶液中拡散が初期のべき乗則ステージにあることを明らかにし、均質体ではべき乗の指数がマイナス 0.5 であるが、水分分布の不均質な系ではマイナス 0.5～マイナス 1.0 の値をとり得ることを明らかにした。バリア工法の検証とともに、土壌重金属汚染不溶化技術の「確実な」設計支援をするサブモデル群を構築することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We summarized the effects of pH, coexisting substances, etc. on the adsorption of arsenic on the adsorbent, schwertmannite, with surface complex model. We found that in the heterogeneous water distribution, diffusive efflux of pollutants obeys power law with the exponent ranging from minus 1.0 to minus 0.5, whereas in regular systems the exponent is fixed to minus 0.5. In addition, we validated the effectiveness of barrier system for immobilization with laboratory experiments. We successfully constructed several sub-models for the design of immobilization in heterogeneous polluted sites.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：環境保全技術

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：土壌汚染対策，不溶化，吸着，不均質性，土壌水流

1. 研究開始当初の背景

土壌汚染の対策技術のひとつに汚染物質不溶化技術がある。特に鉱物系吸着剤を用いた不溶化技術は長期的に安定と考えられ、安価で信頼性の高い技術として期待できる。

しかしながら、土壌不溶化技術では、様々

な不均質性のため、降雨等による溶出の懸念がある。土壌不溶化処理においては、土壌そのものが不均質な媒体であるのに加えて、不溶化処理後も、(1) 汚染物質と吸着資材に空間的分布に不均質性が生ずることは避けられず、(2) 降雨等で水が流入した場合に、流

れは通常不均質である。

代表者の属する共同研究グループは、シュベルトマナイトを主成分とするヒ素吸着資材（佐藤ほか 2003:特許）を用いて、ヒ素不溶化技術の開発を進めてきた。その鉱物学的側面からの研究は福士・佐藤らによる一連の報告にまとめられている。また、ヒ素流出リスクなど、施工上発生する問題については、研究代表者の川西が参加して解析を進めてきたが、降雨等によるリスクを検討するカラム実験の結果、上記のような不均質性が流出リスクに大きな影響を及ぼすことが明らかとなってきた（特に、シュベルトマナイト添加量は通常汚染土壌の1%程度であるが、このレベルの添加量だと溶出ヒ素と「出会う」確率が問題となるらしいことが分かってきた：未発表）。そこで、本研究では以下のような目標を設定して研究を進める。

2. 研究の目的

以下を、具体的な目的とする。

- (1) カラム実験で人工的に不均質性（汚染物質・吸着資材分布）を与えた場合の流出挙動を明らかにする。
- (2) 基礎的なデータを得るため、カラム実験で汚染物質（ヒ素）を吸着資材（シュベルトマナイト系）に人工的に分布を与えたカラムを作成し、溶出挙動を検討する。モデル解析の基礎となる。
- (3) 表面錯体モデルにより、ヒ素吸脱着平衡・速度試験結果を解析し、定式化する。既に実験を始めているが、研究期間中に、必要な濃度範囲での吸脱着実験を完了し、吸着・脱着のメカニズムを表面錯体モデルと速度論により解析し、定式化する。
- (4) 表面錯体モデル+熱力学解析により長期的な安定性について明らかにする。不溶化の問題点のひとつ長期的な安定性についてモデルにより明らかにする。
- (5) 不均質性を考慮した「確実な」不溶化設計支援モデル（全体モデル）の開発（メインテーマ）種々の「不均質性」が不溶化における汚染物質流出リスクに及ぼす影響を定量的に評価できる「設計支援モデル」を構築する。本研究期間内では、対象としてヒ素とシュベルトマナイトの組み合わせのみの検討になるが、フレームワークを構築することにより、他の汚染物質・吸着剤への適用は容易であると考えられる。

3. 研究の方法

(1) カラム実験

模擬汚染土壌の調整：ヒ酸水素2ナトリウ

ム7水和物(鹿特級、関東化学)1000 mg-As/Lのヒ素溶液を作製し、これを土壌に添加して模擬汚染土壌とした。

不溶化土壌の調整：シュベルトマナイトと超純水を混合し、15 wt%のヒ素吸着剤スラリーを作製し、これを土壌に添加した。

カラム：内径36 mmのアクリル製カラムを用い、土壌を（乾燥質量150 g）を厚み約130 mmとなるように充填した。上部と底部に15 gのガラスビーズを充填した。

ヒ素溶出実験1：上記のカラムにマイクロチューブポンプで一定流量の水をカラム上部から供給し、底部から流出する水のヒ素濃度を測定した。

ヒ素溶出実験2ーバリア工法：上記のカラムの底部に不溶化層厚さの1/10, 1/20に相当する13 mm, 26mmのバリア層（汚染していない土壌にシュベルトマナイトを加えたもの）を設置して、その効果を調べた。

(2) 吸着実験・表面錯体モデル

シュベルトマナイトに対するヒ素およびフルボ酸の吸着特性を明らかにするために、ヒ素濃度0~100 mg/L、フルボ酸濃度0~50 mg/Lの試料水溶液を調製し、ここにシュベルトマナイトを1 g/L加えて25°Cで吸着実験を行った。なお、溶液中のイオン強度はNaNO₃を用いて調整した。

吸着実験終了後、溶液からシュベルトマナイトをろ別し、ろ液中のヒ素濃度はICP-OESで、フルボ酸濃度は分光光度計（SHIMADZU, BioSpec-1600）でそれぞれ定量した。このほか、pH、SO₄イオンのシュベルトマナイトへのヒ素吸着量への影響を検討した。

これら、(1)、(2)の実験において、ヒ素の測定には、本補助金で購入した誘導結合プラズマ発光分光分析装置（Varian, Ltd. 710-ES, 水素化物発生装置付）を用いた。

表面錯体モデルとしては、Extended Triple Layer Modelを用い、各種解析には、これを実装したソフトVisual MINTEQ ver. 2.61を利用した。

(3) 水分分布の不均質性の影響

当初目的では、フィンガリング流が生じた場合の不溶化を想定していたが、フィンガリング流れの形状をそのままモデル化するのは困難であったため、形状を簡略化した、西方格子によるネットワークモデルを用いた。土壌に2相を考え、第1の相から第2の相への物質移動速度が、第1の相内の拡散に支配されていると考え、第2相の割合を0~0.1の間で変化させて、溶出速度に及ぼす影響を検討した。

(4) 全体モデル：サブモデルのまとめ

以上の結果として得られたサブモデル、および、それらを統合した解析の現状について、研究成果の項でまとめる。

4. 研究成果

(1) カラム実験

図1にカラム実験の1例を示す。汚染土壌に様々な量の不溶化資材シュベルトマナイトを添加したが、その量が多いほど流出濃度が低くなっていることが分かる。また、同一条件でも流出濃度に大きな違いがあること、および、いずれの場合も初期の流出濃度が高いことが分かる。

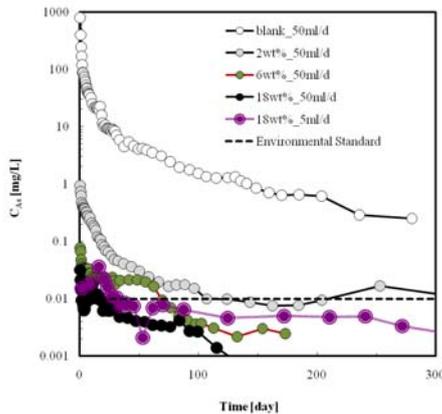


図1 山土に 947mg-As/kg-soil 添加した模擬汚染土壌に対するシュベルトマナイトの不溶化の効果

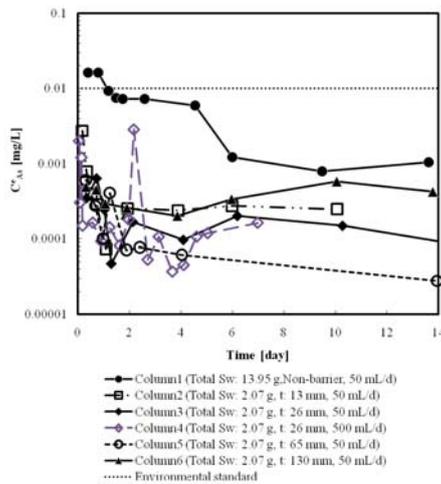


図2 山土不溶化土壌の下にバリア層を設置した場合のヒ素流出濃度

上記で示された初期の高濃度の流出に対するバリア層の効果について図2に示す。図からわかるように、バリア層の効果は大きく、合計のシュベルトマナイトの添加量を大きく減らしても、流出濃度を地下水環境基準値である 0.01 mg-As/L を大幅に下回る良好な成果が得られた。

図1で、シュベルトマナイト添加土壌においても初期の流出ヒ素濃度が高い（平衡濃度

よりオーダーの違う高濃度のヒ素が流出している）のは、ヒ素、シュベルトマナイト分布の不均質性により、溶出したヒ素がシュベルトマナイトに接することなく流出したためと考えられる。そのように流出した高濃度のヒ素が、バリア層のシュベルトマナイトにより吸着され、初期の流出濃度の劇的減少が得られたと考えられる。

当初、土壌中のヒ素、シュベルトマナイトの分布に不均質性を与えてその影響をみる計画であったが、できるかぎり均質になるように調整した同条件のカラムでも流出濃度に大きな差があり、ヒ素、シュベルトマナイトの分布を変化させてもその影響を把握するのが困難であると判断し、計画を変更、不均質性から生ずると考えられる初期の高濃度のヒ素流出をバリア層によって吸着する方法の検討を行った。

その結果、バリア層を設けることで、不溶化資材の投入量を大幅に削減し、かつ、良好なヒ素溶出抑制効果が得られることが分かった。

実際の不溶化サイトで、どのように（できるだけ均質な）バリア層を作り得るかが今後の課題であるが、不均質性に起因する不確実性をコントロールする手法のひとつについて、実験室レベルで実証できたことは、大きな成果であると考えられる。

(2) 吸着実験・表面錯体モデル

種々の条件下での回分吸着実験を行い（図3に例を示す）。それを表面錯体モデルで整理した。硫酸イオンの影響について、表1のパラメーターを得た。

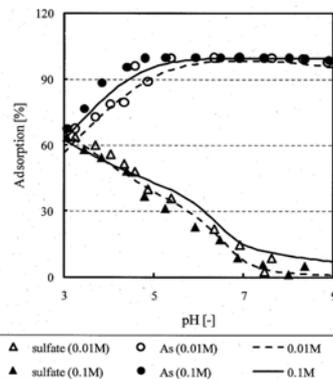


図3 回分吸着実験とモデルとの比較

表1 表面錯体モデルパラメーター

surface complexation model parameters		model
site density (nm ⁻²)	ETLM	16.0
site density (mol g ⁻¹)	IE	0.8
surface complexation constant		model
$2 > \text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 = (> \text{FeO})_2\text{AsO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	ETLM	30.7
$2 > \text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = > \text{Fe}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	ETLM	25.2
$2 > \text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = > \text{Fe}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	IE	16.0

また、フルボ酸 (Nordic aquatic, 国際腐植物質学会)濃度の影響を検討した。結果を図 4, 5 に示す。

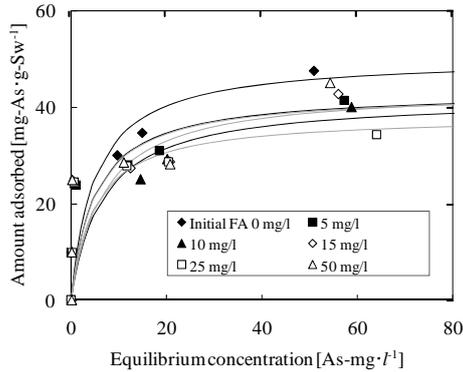


図 4 フルボ酸濃度のヒ素吸着量への影響

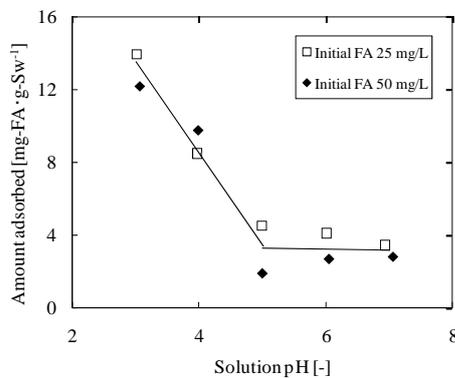


図 5 フルボ酸のシュベルトマナイトへの吸着の pH の影響

図より、pH が 5 以下の領域では、pH の低下に伴ってフルボ酸吸着量が増大することがわかる。これは、フルボ酸がカルボキシル基の水素イオンの解離によって負電荷を帯びること、シュベルトマナイトは pH が低いほど正電荷を強く帯びるためと考えられる。したがって、pH5 以下の酸性領域ではフルボ酸の存在がシュベルトマナイトへのヒ素吸着に大きく影響を及ぼす可能性がある。

フルボ酸の影響については表面錯体モデルで整理するまでには至らなかったが、酸性環境下でのシュベルトマナイトによるヒ素不溶化において腐植の影響を考慮する必要があることが示された。

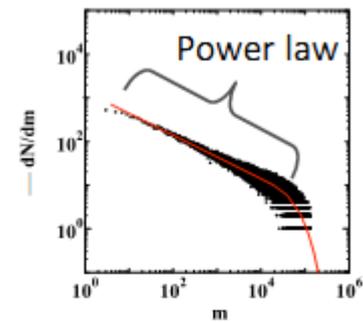
(3) 水分分布の不均質性の影響

立方体格子の bond invasion percolation を用いて、第 1 相 (汚染液相) から第 2 相 (溶出液相) への溶出濃度変化を、第 1 相における拡散速度が律速であると仮定して、ランダムウォークによるモンテカルロシミュレーションを行った。図 6 に示すように、時間ステップ m と溶出濃度 (汚染相中の汚染物質量的変化 $= dN/dt$) との間には、初期の段階で、 $(dN/dt) \sim m^{-\alpha}$

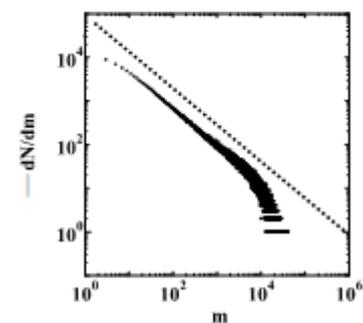
の関係が得られ、それも、第 2 相 (溶出液相) の割合 S_2 が大きくなるほど、べき乗則傾き α が大きくなることが分かった。

図 7 に S_2 と α との関係をプロットするが、およそ、 $S_2=0$ のとき $\alpha=0.5$ (これは旧来の理論で説明できる値) から、 $S_2=0.9$ まで、 S_2 に関して直線的に増加していることが分かる。また、第 2 相がメディアを貫通する threshold において、 $\alpha \approx 1.0$ となった。

当初計画していたフィンガリング流に対する解析には至らなかったが、土壌の水分の不均質性が物質輸送におよぼす影響について、貴重な知見が得られたと考える。



(a) $S_2=0.0$



(e) $S_2=0.0412$

図 6 時間ステップ m と溶出濃度 (第 1 相中の汚染物質の量的変化) との関係

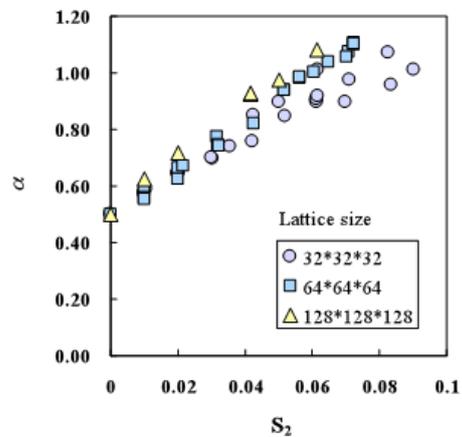


図 7 第 2 相割合 S_2 とべき乗指数 α との関係

- (4) 全体モデル：サブモデルのまとめ
本研究では、サブモデルとして、
- (a) 表面錯体モデルによるシュベルトマナイトへのヒ素吸着量推算モデル
- (b) シュベルトマナイトへのフルボ酸吸着モデル
- (c) 水分分布の不均質性が汚染物質の溶出に及ぼす影響の検討モデル（立方格子の単純化モデル）

を構築した。

全体モデルとしては、これらのうちいくつかを用いて、必要吸着資材の算出等を行うことになるが、不均質性のモデル化ということについては、(c)のモデルはまだ抽象的段階にとどまっており、今後、より具体的な（実際の土壤に近い系での水分分布の影響等）モデルに発展させる必要がある。

ただし、汚染土壤に不溶化資材（吸着剤）を混入する層の下にバリア層（非汚染土壤に不溶化資材を混入したもの）を設置する工法により、（おそらく不均質性に起因する）不溶化土壤からの初期の高濃度のヒ素流出を著しく抑え、かつ、不溶化資材の量も低減できることが実験室レベルではあるが、実証することができた。これは、不均質性の高い汚染サイトへの不溶化法の適用の工法のひとつとして期待できるものであり、大きな成果であると考えられる。

以上、不均質性の高い重金属汚染土壤に対する不溶化について、設計指針に寄与する知見が多く得られたと考える。今後、水分分布の不均質性の土壤中での物質輸送への影響については、界面の形状を考慮したより具体的なモデルの構築を進める計画である。

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 7 件）

- ① Dastagir Muhammad Rehan, Yuko Hatano and Takuya Kawanishi, Power-law decay in rate of solute removal from ground water with various exponents associated with matrix diffusion in granular packed bed, *Advanced Powder Technology*, 21(3), (2010.5), 284-291, 査読有
- ② 清水航士, 羽田野祐子, 蜷川幸司, 川西 琢也, 連続時間ランダムウォークモデルのエアースパーキング法への適用, *水工学論文集*, 52, (2008), 415-420, 査読有
- ③ 川西 琢也, 中国の野菜畑からあふれ出す窒素, 岩波, *科学*, 78(7), (2008.7), 754-755, 査読無

〔学会発表〕（計 11 件）

- ① 川西 琢也, 天然鉱物系吸着剤を用いたヒ素汚染土壤の不溶化について (財) 土壤環境センターセミナー in 北陸「土地取引と土壤汚染対策の基礎講座」, 2009.2.20, 金沢歌舞伎座, (招待講演)
- ② 岡道隆, 木戸良介, 高松 裕美, 福士圭介, 汲田 幹夫, 川西 琢也, シュベルトマナイトのヒ素吸着に及ぼす腐植物質の影響, 化学工学会第 42 秋季大会, 2010, 09.6-8., 京都.
- ③ Kawanishi, T., Rehan, D. M. and Sugiyama, H., Power law tailing in removal of pollutants from water to gas: A invasion percolation and random walk model study, 5th International Conference, Interfaces Against Pollution, June 1-4, 2008, Kyoto, Japan.
- ④ Dastagir Muhammad Rehan, Ninagawa Koji, Fujimaru Atsushi, Hayashi Yoshishige, Kawanishi Takuya, Power Law Tailing in Air-sparging of Groundwater, 化学工学会 第 73 年会, 2008.03.17-19., 静岡
- ⑤ 猪股 夏子, 荒川 正広, 木戸 良介, 林 良茂, 川西 琢也, 伊藤 健一, 池田 穂高, 天然鉱物系吸着剤によるヒ素汚染土壤の不溶化-吸着平衡・カラム実験, 化学工学会 第 73 年会, 2008.03.17-19., 静岡
- ⑥ Kawanishi, T. and Hayashi Y., Power law tailing in air-sparging and invasion-percolation model for calculating diffusion rates in the liquid phase, American Geophysical Union 2007 Fall Meeting, H23G-1712, 2007, Dec. 10-14, San Francisco, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川西 琢也 (KAWANISHI TAKUYA)
金沢大学・自然システム学系・准教授
研究者番号：80234087

(2) 研究分担者

佐藤 努 (SATO TSUTOMU)
北海道大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10313636

齋藤 雅彦 (SAITO MASAHIKO)
神戸大学・都市安全研究センター・助教
研究者番号：40283915

福士 圭介 (FUKUSHI KEISUKE)
金沢大学・環日本海域環境研究センター・助教
研究者番号：90444207