

[研究区分：学際的・先端的研究 (A)]

研究テーマ： 重金属類汚染土壌に対する迅速被膜形成技術による不溶化と固化	
研究代表者： 生命環境学部 環境科学科 准教授・三苫好治	連絡先： 0824-74-1748 (TEL&FAX) Mitomay@pu-hiroshima.ac.jp
共同研究者： 准教授・崎田省吾	
【研究概要】 近年、特定有害物質のなかで重金属類による土壌汚染の発生事例が増加傾向にある。既存の土壌浄化技術では二次廃水の処理が課題となっており、処理効率を維持したままで廃棄物量を極力削減可能な新技術の開発が望まれている。そこで本研究では、汚染土壌にナノ粒子化した Fe-Ca/CaO 粒子及び NaHPO ₄ を直接添加混合するだけで、重金属類の分離と不溶化を同時に達成できる新技術を開発した。処理後に、ヒ素、カドミウム、及び鉛を 0.01 mg/L 以下へ、さらに、クロムを 0.05 mg/L 以下に不溶化できることを明らかにした。	

【研究内容・成果】

はじめに.

土壌汚染対策法の施行を前後して土壌汚染調査事例数が増加し、その結果、基準不適合事例数も増加傾向にある。また、特定有害物質別の基準不適合事例数では、重金属等（第二種）による事例が最も多く、法施行後では、全体の約 72% を占めている（土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果、環境省、H24 年 3 月）。今後、自主的対策を含めた調査件数の増大により、処理・処分が必要な事例も増大する可能性が高いと考えられることから、最終処分量の削減を目的とした低コストな汚染土壌処理システムの開発が急務となっている。

我々はこれまでに、溶液反応にとどまらず土壌のような固相中のダイオキシン類や PCB 汚染物であっても脱塩素化反応が効率よく進む反応系を見出した。また、磁性物質を添加した機能性ナノカルシウムを用いて、洗浄水を全く必要としない常温乾式分離が可能な放射性セシウム除染技術を開発した。

そこで本研究では、上記で紹介したカルシウム系薬剤の土壌に対する被膜形成反応を応用して、重金属類汚染土壌の浄化技術の開発を計画した。今回は、比較的汚染サイト数の多い重金属（ヒ素、カドミウム、クロム、及び鉛）含有モデル土壌に焦点を絞って検討を行った。

結果と考察.

得られた成果は以下の通りである。

1. 土壌のサンプリング及びその基礎物性評価

まさ土、果物畑土壌（広葉樹林土壌）、及び粘土をサンプリングし、風乾採土を調製し、初期状態の土壌物性を求めた。

2. ナノ粒子の調製法の検討

Fe-Ca/CaO に代表されるナノ粒子の調製法を検討した。例えば、Fe の種類として、市販の Fe（純度 99.9% 以上）の実験から始まり新日鐵住金（株）や神戸製鋼（株）の販売するグレードの低い（＝工業製品、一般に純度が低い）鉄粉を取り寄せ、ナノ粒子とした。さらに、分散剤である CaO の代わりに水酸化物や各種水和物、さらには鉱石由来の無機材料（バーミキュライトやタルク等）を利用した。本研究の目的を達成には、Fe-Ca/CaO に NaHPO₄ を 1wt% 相当添加する組み合わせが最適であることが分かった。また、CO₂ による固定化でも不溶化が達成可能であった。

3. 不溶化効果の評価

Fe-Ca/CaO/PO₄による不溶化試験は、処理前後の土壌に対して JIS 法に準拠して物性を求めておき、環境省告示第 46 号により不溶化効果を評価した。本試験は CO₂ 飽和程度の酸性液である。その結果、汚染物を最大で 2,000ppm 含む汚染土壌の処理において、ヒ素、カドミウム、及び鉛を 0.01 mg/L 以下の溶出量へ、さらに、クロムを 0.05 mg/L 以下の溶出量に削減できることを明らかにした。この溶出量は環境基準値をクリアする水準である。

なお、以上の成果は、業績論文 1 : *Environ.Chem.Lett.* (2013) 誌及び業績論文 2 : *Environ.Sci.Pollut.Res.* (2014) 誌の *Results and Discussion* にまとめている。

まとめ.

本研究では、新たに金属カルシウムにリン酸系材料を添加して極性を付与したナノ粒子化材料を作製し、新たな重金属汚染土壌の固化・不溶化技術を開発することを目的とした。重金属汚染土壌の処理には、掘削除去、熱処理、不溶化剤を用いた方法等が知られているが、本研究では、リン酸系材料による化学的不溶化と被膜形成による物理的封じ込めという二重の不溶化要素を組み合わせた新規な手法を開発した。重金属汚染は土壌汚染事例の多くを占めていることから、可能な限り低コストで安全・安心な処理技術の提案は、社会の喫緊の要請に応えることにつながると期待できる。

汚染土壌の処理において、バングラディッシュやミャンマーではヒ素汚染が深刻化している。この案件について民間企業 A より技術相談があり、今も継続検討中である。さらに、リニア高速鉄道工事に伴う廃土（ヒ素汚染）の処理に関する問い合わせも民間企業 B よりあり、こちらも継続検討中である。

【業績：確定分】

業績論文 1 :

1. Total immobilization of soil heavy metals with nano-Fe/Ca/CaO dispersion mixtures, Srinivasa Reddy Mallampati, Yoshiharu Mitoma, Tetsuji Okuda, Shogo Sakita, Mitsunori Kakeda, *Environ. Chem. Lett.*, 査読有, 11 巻, pp.119-125, 2013.

業績論文 2:

2. Simultaneous decontamination of cross-polluted soils with heavy metals and PCBs using a nano-metallic Ca/CaO dispersion mixture, Srinivasa Reddy Mallampati, Yoshiharu Mitoma, Tetsuji Okuda, Shogo Sakita, Cristian Simion, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 査読有, DOI 10.1007/s11356-014-2830-y, 2014.