

植物由来酵素型バイオセメントを用いた地下水浄化・金属資源回収技術の開発

Technical development of groundwater purification and metal resource recovery using plant-derived enzyme-type biocement

愛媛大学 教授 安原英明

（研究計画ないし研究手法の概略）

我が国では企業の工業跡地等の再開発に伴い、重金属、揮発性有機化合物（VOC）等による土壤汚染が問題となっている。土壤汚染は、人体だけでなく生態環境への影響を及ぼすことから、土壤汚染対策の確立が求められている。一般的に土壤における重金属汚染の対策工法は「封じ込め」と「浄化」の2つが代表的である。主に、封じ込めでは、不溶化埋め戻し、揚水施設、遮断工封じ込め工法、遮水封じ込め工法、原位置封じ込め工法がある。浄化では、掘削後浄化の置換法や原位置浄化の透過性地中壁などがある。透過性地中壁は、汚染物質を吸着または分解、除去する物質を用いて地中に壁を構築し、汚染地下水がこの壁を通過する過程で汚染物質が吸着され、浄化することができる工法である。既存の透過性地中壁では鉄粉が腐食しその浄化機能が劣化するため、その代替材料が必要であると考えられる。

本研究では腐食がない炭酸カルシウムを人工的に沈殿させて構築する透過性地中壁を提案する。炭酸カルシウムに含まれる Ca^{2+} イオンは酸化還元電位が低いため、他の多くの金属に比ベイオン化傾向が高い。したがって、地下水に含まれる金属とカルシウムのイオン交換でその金属を固定することで地下水を浄化することが可能であると考えた。本研究では、溶出試験を行い炭酸カルシウムの重金属の固定効果を調査した。具体的には、重金属溶液に炭酸カルシウムを混合攪拌させ、時間経過による重金属元素濃度変化を確認し、炭酸カルシウムの吸着量を評価した。さらに、重金属を吸着する要因となった生成物を微視構造観察により確認した。なお、重金属は第2種特定有害物質に指定されている鉛と亜鉛を使用した。

本試験では、スターラーを用いて、亜鉛と鉛のどちらか、あるいは両方を所定の濃度で溶解させた水溶液（以下、重金属水溶液と称す）に、所定の質量の炭酸カルシウム（固体）を混入後攪拌し、重金属濃度を時系列で計測することで、重金属の固定率（浄化性能）を評価した。また、炭酸カルシウムと重金属の反応収束後に重金属溶液から生成物をろ過した。その生成物を用いて上記手順を繰り返し実施し、反応の収束を確認した。まず、シリアルバッチ試験に用いた装置について説明する。シリアルバッチ試験装置の模式図を図-1に示す。三角フラスコは容量が1Lのものを使用し、スターラーを用いて400rpmで重金属水溶液を攪拌した。濃度測定は手順書に沿って吸光光度計を用いて実

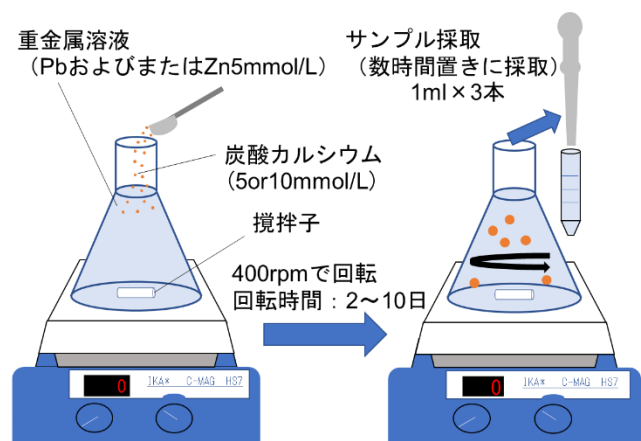


図-1 シリアルバッチ試験の模式図

施した。ろ過は炭酸塩を取り出すために、メンブレンフィルターをリユーザブルボトルトップフィルタに挟んで行った。また、真空状態を保つために、ダイアフラム型ドライ真空ポンプをシリコンチューブでリユーザブルボトルトップフィルタと繋いでろ過を行った。

次に重金属水溶液について述べる。本実験では、 Pb^{2+} および Zn^{2+} の濃度を 5 mmol/L に設定してシリアルバッチ試験を実施した。 Pb^{2+} は硝酸鉛水溶液を用いて、 Zn^{2+} は塩化亜鉛水溶液を用いて所定の濃度に調整した。さらに、実際の土壌では存在する重金属は 1 種類ではないので、 Pb^{2+} と Zn^{2+} の濃度がそれぞれ 5 mmol/L となるような硝酸鉛水溶液と塩化亜鉛水溶液の混合溶液も使用した。硝酸鉛水溶液、塩化亜鉛水溶液のそれぞれに 0.5 g (5 mmol)、混合溶液には 1 g (10 mmol) の炭酸カルシウムを入れて攪拌した。攪拌時は空気中からの異物が混入しないように、プラスチックラップで蓋をした。攪拌後、所定の時間に採水して Pb^{2+} と Zn^{2+} の濃度を吸光光度計で測定した。なお、炭酸カルシウム微粉末の混入を避けるため、採水の前に攪拌を止め 10 分間静置させた後採水した。ICP 発光分光分析により採水した水溶液の Ca^{2+} の濃度を時系列で測定し、重金属の固定状況について精査した。

(実験調査によって得られた新しい知見)

ここでは、シリアルバッチ試験の結果について述べる。まず鉛溶液 (Pb^{2+} の反応を確認)と亜鉛溶液 (Zn^{2+} の反応を確認)の結果を示す。 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} それぞれの 1 サイクル目の濃度の経時変化を図-2、吸着量の経時変化を図-3、pH の経時変化を図-4 に示す。 Pb^{2+} の場合、反応が収束するまでに約 270 時間を要した。反応が収束するまではほぼ単調減少であった。最終濃度は 0.53 mmol/L であり、初期濃度から濃度が 4.20 mmol/L 低下した (図-2)。また、最終吸着量は 4.20 mmol であり、約 89%の固定が確認された (図-3)。pH は全体を通してほぼ一定であるが、やや上昇傾向であった (図-4)。一方、 Zn^{2+} の場合、反応が収束するまでに約 50 時間を要した。反応が収束するまでは、ほぼ単調減少であった。最終濃度は 0.45 mmol/L であり、初期濃度から濃度が 4.38 mmol/L 低下した (図-2)。また、最終吸着量は 4.38 mmol であり、約 93%の固定が確認された (図-3)。pH は全体を通してほぼ一定であるが、やや上昇傾向であった (図-4)。濃度が低下したことから、 Pb^{2+} と Zn^{2+} のどちらも炭酸カルシウムとの反応が確認できた。 Zn^{2+} が Pb^{2+} に比べて反応の収束が速かった理由として、 Zn^{2+} はイオン交換反応のほかに水酸化物の沈殿も同時に起こったことが考えられる。亜鉛溶液は pH が 7~8、鉛溶液は pH が 5~6.5 であったが、亜鉛溶液の pH が水酸化物の沈殿する pH 範囲に入っていたため、炭酸カルシウムのイオン交換と水酸化物の沈殿の両方が起こり、反応が早く進んだと考えられる。

次に亜鉛溶液と鉛溶液の混合溶液の結果を示す。 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} の 1 サイクル目の濃度の経時変化を図-5、吸着量の経時変化を図-6、pH の経時変化を図-7 に示す。 Pb^{2+} の反応は Pb^{2+} のみの時と比べて、反応の収束までに要する時間は短くなり、50 時間ほど要した。反応が収束するまではほぼ単調減少であった。最終濃度は 0.52 mmol/L であり、初期濃度から濃度が 4.31 mmol/L 低下した (図-5)。また、最終吸着量は 4.31 mmol であり、約 89%の固定が確認された (図-6)。一方、 Zn^{2+} は反応の収束までが長くなり、200 時間ほど要した。反応が収束するまでに一度だけ、濃度が上昇したが、あとは減少傾向であった。最終濃度は 0.28 mmol/L であり、初期濃度から濃度が 4.61 mmol/L 低下した (図-5)。また、最終吸着量は 4.61 mmol であり、約 94%の固定が確認された (図-6)。pH は全体を通してほぼ一定であるが、やや上昇傾向であった (図-7)。濃度が低下したことから、 Pb^{2+} と Zn^{2+} のどちらも炭酸カルシウムのイ

オン交換が確認できた。Zn²⁺と Pb²⁺の反応速度が逆転した理由は溶解度積の大小が関係していると考えられる。溶解度積が小さいほうが先に沈殿するため、炭酸鉛の方が先に反応が始まったと考えられる。また、最初の3時間は pH が 6.5~14.0 ではなかったため、Zn²⁺の水酸化物は3時間後から生成していると考えられる。

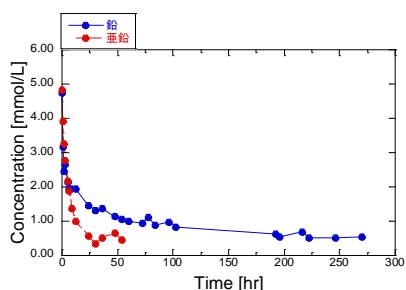


図-2 濃度経時変化

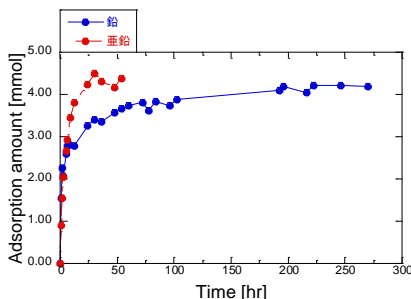


図-3 吸着量の経時変化

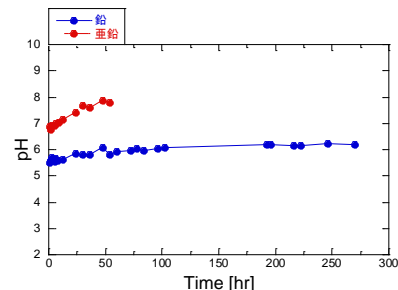


図-4 pH の経時変化

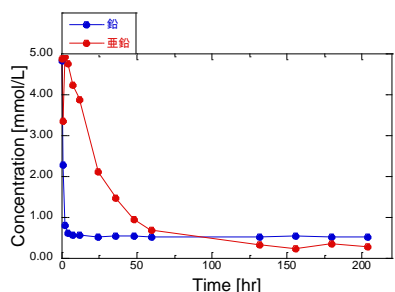


図-5 混合液の濃度経時変化

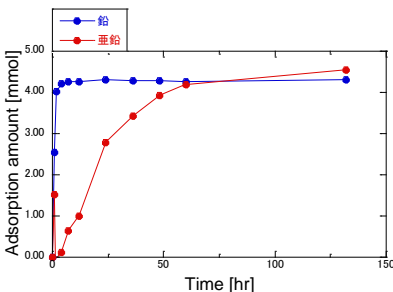


図-6 混合液の吸着量経時変化

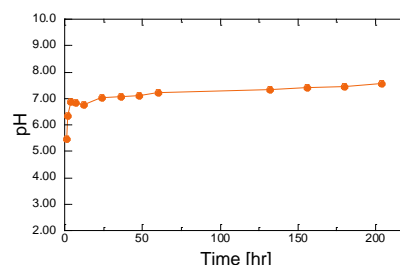


図-7 混合液の pH 変化

次に、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) によりシリアルバッチ試験後の生成物の構造を評価した結果について述べる。シリアルバッチ試験後の鉛溶液と亜鉛溶液の生成物の SEM 画像と EDX の点分析の結果を図-8 と図-9 に示す。鉛溶液の生成物からは棒状生成物の確認ができた。また、点分析より Pb, C, O の含有量が多いことが確認されたため、白鉛鉱 (PbCO₃) などの炭酸塩が生成されていると考えられる。一方、亜鉛溶液の生成物からは綿状生成物の確認ができた。また、点分析より Zn, C, O の含有量が多いことが確認されたため、ヒドロジンサイト (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) などの炭酸塩が生成されていると考えられる。

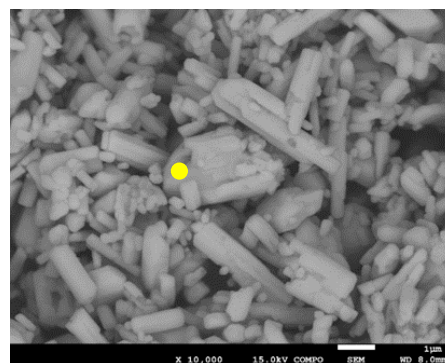
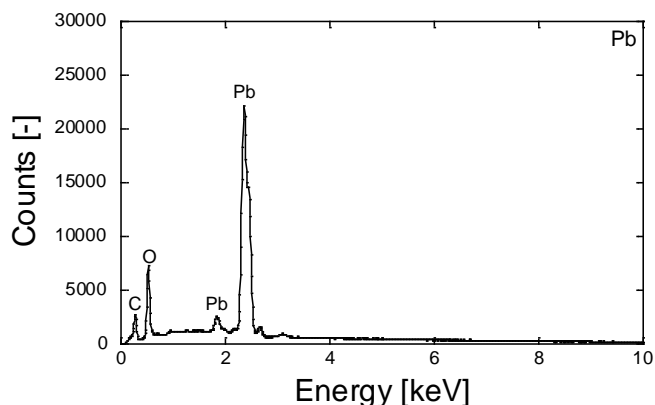


図-8 鉛水溶液の生成物 SEM 画像と EDX (点分析) 結果

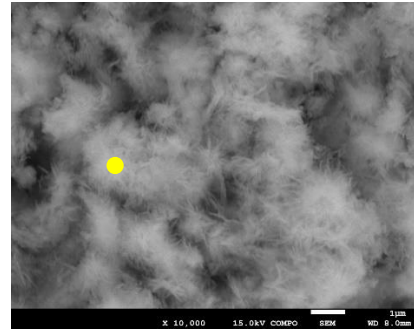
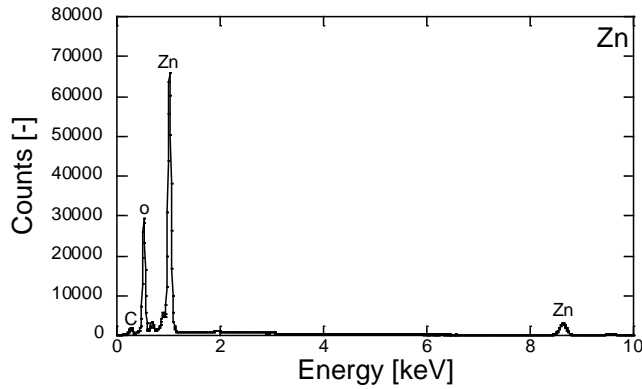


図-9 亜鉛水溶液の生成物 SEM 画像と EDX（点分析）結果

次に、シリアルバッチ試験に用いた炭酸カルシウムと重金属の反応後の生成物の X 線回折分析結果を説明する。シリアルバッチ試験後の鉛および亜鉛溶液の生成物の X 線回折分析の結果を図-10 に示す。鉛溶液の生成物はセルサイト (PbCO_3) であることが確認できた。また、生成した化合物は 100%セルサイトであった。セルサイトの生成から、炭酸カルシウムの Ca^{2+} イオンと Pb^{2+} がイオン交換していることが分かった。亜鉛溶液の生成物はヒドロジンサイト ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) と水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) であることが確認できた。生成した化合物は 94%がヒドロジンサイトで 6%が水酸化亜鉛であった。

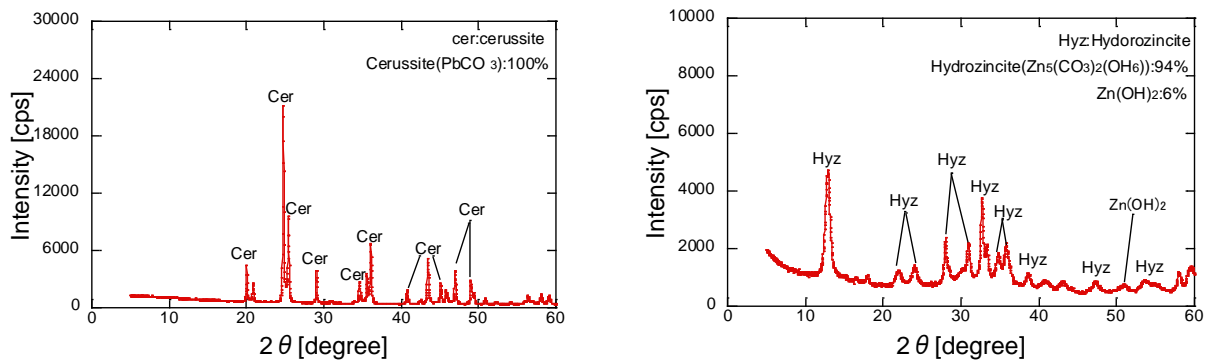


図-10 鉛および亜鉛水溶液の生成物 X 線回折分析結果

本研究では Pb および Zn と炭酸カルシウムの反応を確認できた。微視構造観察と X 線回折分析による炭酸塩の生成が確認できたことから、 Ca^{2+} のイオン交換が確認できた。また、亜鉛溶液からは水酸化物の生成が確認できた。今後は実際の土壌を用いてカラム試験を実施し、本手法の有用性を検証する必要がある。また、地下水中の金属種とその濃度、透水速度や間隙率、浄化壁の炭酸カルシウム含有率などについて、精査する必要がある。さらに、従来工法の鉄粉による透過性地中壁の性能と比較し、炭酸カルシウム型透過性地中壁が代替手法になるかより詳細に検証する必要がある。

(発 表 論 文)

岡本昂大：炭酸カルシウム型透過性地中壁の重金属固定機能に関する研究，愛媛大学卒業論文，2021.

金子敬太：炭酸カルシウム結晶の重金属固定機能に関する基礎的検討，和歌山工業高等専門学校卒業論文，2021.