一方向凍結法による土壌浄化

Remediation of Soil Using Directional Freezing Technique

渡辺 晋生 三重大学 生物資源学部 資源循環学科 助教授 Kunio WATANABE

問合せ/ワタナベ クニオ 〒514-8507 三重県津市上浜町1515 TEL 059-231-9583 FAX 059-231-9604 E-mail/kunio@bio.mie-u.ac.jp

キーワード:土壌汚染,環境浄化,一方向凍結法,凍土,凍上,アイスレンズ

1 はじめに

特

集

土壌汚染対策法が施行され,特定有害物質で汚染され た土壌の無害化処理が義務づけられることとなった.ま た,最終処分場の残余年数ひっ迫に伴う投棄処分の困 難化,食の安全の確保や循環型社会の構築,あるいは土 地取引や再開発に対する汚染土壌無害化の要求の増加な ど,農地¹⁾や工場跡地²⁾の土壌浄化に対する関心が近 年ますます高まっている.

土壌汚染の原因となる有害物質は数多くあげられる. 中でも日本における土壌汚染の多くは,トリクロロエチ レンなどの揮発性有機化合物(VOC)や鉛,水銀,カ ドミウムなどの重金属による.こうした土壌汚染に対し て従来行われている主な浄化工法は,客土・掘削除去や 封じ込め,原位置処理である.しかしながら,客土・掘 削除去や封じ込めは根本的な対策とは言い難く,時間経 過にともなう再発や地下水汚染などの二次的問題の誘起 が懸念される.一方,原位置処理法は,施工地その場で 汚染土壌を浄化する工法であり,土壌の搬入・廃棄を伴 わない環境調和型の処理法である.そこで,現在様々な 原位置処理法の開発・改良が精力的に進められている. しかしいずれの原位置処理法においても,処理工期の短 縮,費用の低価格化,環境に与える負荷の低減,複数の 汚染物質への対処など,様々な課題が残されているのが

マテリアルインテグレーション Vol.17 No.5 (2004)

現状である.

ところで,土壌を凍結すると凍結面から塩や重金属な どの汚染物質が排出される.また,土壌凍結時の水分移 動は汚染物質の移動を誘起する.こうした土壌凍結を利 用した汚染の浄化技術をクライオレメディエーションと 呼ぶ³⁾.クライオレメディエーションには,汚染物質 の種類に関係なく広範囲の土壌を浄化できる,環境に与 える影響が比較的少ないなどの利点があり,実用化に向 けた基礎技術の確立が待たれている.そこで,本稿では 土壌の凍結過程について解説し,一方向凍結法による土 壌の浄化の可能性について述べる.

2 土壌の凍結

2.1 粘土・砂の凍結

土壌が0℃以下に冷やされ,土中の水が凍結するこ とを土壌の凍結という.土中における氷の結晶成長過程 は凍結の方向や速度,土質などによって大きく異なる. 例えば,砂質土が急速に冷やされると,水は土粒子の間 隙その場で凍結する.また,膨潤性の粘土が凍結する と,水は粘土層間より脱水され樹枝状に凍結する.

図 1 は粒子間隙における土壌水のその場凍結過程を 模式的に示したものである.土壌が0度以下に冷やされ 特集



図1 土壌水のその場凍結.

ると,水は土粒子間隙の中央付近より凍結する.一方, 土粒子表面には,表面力や曲率の効果のため0℃以下 になっても凍らない水(不凍水)が存在する⁴⁾.一般 に不凍水量は粒径が小さく吸着性に富む土で多く,地温 の低下とともに急激に減少する.また,氷は成長時に異 物を溶液中に吐き出すため,地温の低下ともに不凍水中 の溶質濃度が高くなる傾向がある.

図2に水飽和したベントナイト(膨潤性粘土)の凍 結面近傍の様子を示す.図中,氷が析出した所は透けて 白くみえる.ベントナイトを急速に凍結すると,ベント ナイト中に向きや大きさに秩序のない(等方的な)樹枝 状の氷が析出する(図2a).こうした樹枝状氷は,温度 の低下とともに粘土層間の水を奪い(あるいは,粘土粒 子を吐き出し)ながら成長し,その太さを増す.一方,



図 2 ベントナイトの凍結面近傍の様子.(a) 急冷した 場合.(b) 1µm/sec で一方向凍結した場合.図左側が 低温側,右側が高温側. ベントナイトを一方向からゆっくりと凍結すると, 向き や大きさのそろった樹枝状氷が成長する.図2bは, ベ ントナイトを温度勾配0.2℃/mm,凍結速度1µm/sec で一方向凍結したさいの凍結面近傍の様子である.図の 左側が低温側,右側が高温側である.樹枝状の氷が a 軸 を熱流方向にそろえて成長しているのがわかる.こうし た樹枝状氷の太さは,凍結速度が遅くなるに従い太くな り,溶質の添加などにより細くなる.

2.2 シルト質土・粉粒体の凍結

適度に細かい粒子を含む土壌が一方向から凍結する と,水は凍結面近傍に引き寄せられ,土粒子を吐きだし ながらほぼ純粋な氷として析出する.こうした析出氷を その形状からアイスレンズと呼ぶ(図3).アイスレン



図3 自然土壌中のアイスレンズ.

ズは凍結面の進行とともに発生と成長を繰り返し, 凍土 中にアイスレンズと土の断続的な層構造を形成する.ア イスレンズの形成を伴う地盤の凍結膨張は、ときに地表 を数十 cm も隆起させることがあり(凍上現象),農 地の潅漑排水系や道路,建物の基礎に深刻な被害を与え る.また,アイスレンズ形成時の土中水の移動は,土壌 中の溶質の集積や拡散,地盤の軟弱化を引き起こすこと もある.ところで,凍土はその強度や難透水性から材料 として利用される.アイスレンズの形成は,こうした凍 土の強度や透水性を著しく変化させる.また,寒冷地に おいては,凍上が構造土の形成 5),6)や土壌浸食 7),斜 面崩壊⁸⁾などの原因となる.こうした凍上害を防ぐた め,あるいは凍土をより有効に利用するために,土壌中 のアイスレンズの成長メカニズムが論じられている 9). また,アイスレンズと類似した結晶成長は,土-水系だ けでなくコンクリートやガラス粉体, 食品加工物 10)や 生体細胞 $^{11,12)}$, ヘリウム $^{13)}$ やアルゴン $^{14)}$, あるい

はテトラヒドロフラン(THF)などのクラスレートハ イドレート¹⁵⁾など多くの粉体・多孔質体-溶液系で生 じる.このため,アイスレンズの形成機構解明に関する 研究は物理化学,生物,材料工学,食品工学,医療,環 境科学,資源開発,宇宙開発など様々な分野からも注目 されている.

3 アイスレンズ成長面近傍の観察

以上のように,凍結方向や速度,土質が異なると土壌 中の氷の形や大きさ,それに伴う水分・溶質移動が異な る.特に,一方向凍結時にはアイスレンズや樹枝状氷の 成長方向が揃い,特徴的な水分・溶質の分離・移動が 生じる.ここで,凍結を利用し土壌中の汚染物質の挙動 を制御するには,多孔質体中の氷の成長機構を明らかに する必要があると考え,様々な試料の一方向凍結実験を 行った.

図4に藤の森土,均一粒径ガラス粉粒体,ガラス粉粒 体混合試料の凍結面近傍の様子を示す¹⁶⁾⁻¹⁸⁾.藤の森



図 4 一方向凍結過程にある試料の凍結面近傍の様子.(a)藤の森土,(b)均一粒径ガラス粉粒体(直径 2.2µm),(c)ガラス粉粒体混合試料.図左側が低温側, 右側が高温側.スケールは1mmを示す.

土は凍上性に富むことで知られるシルト質の粘性土,均 一粒径ガラス粉粒子は直径の揃った(直径=2.2,5.3, 9.7,50,200µm)単分散性の真球状ガラス微粒子,ガ ラス粉粒体混合試料は,各均一粒怪ガラス粉粒体を混ぜ 合わせ,藤の森土と同様の粒度組成を持つように調整し た試料である.図中,黒く見えるところがアイスレンズ である.アイスレンズは低温側(図中左側)より発生と 成長を繰り返し,断続的な層状構造をなした.アイスレ ンズの形状や試料との境界の様子は,均一試料,混合試

マテリアルインテグレーション Vol.17 No.5 (2004)

料, 土試料の順で乱れた.このことから, 試料の不均一 さがアイスレンズの形状に影響を与えていることがわか る.またアイスレンズは, ベントナイト中に見られた氷 と同様, a 軸方向に成長の向きがそろった氷の粒が密に 集まったものであることが直偏光による観察から示され ている.こうした成長面近傍の顕微鏡観察により, アイ スレンズの成長過程について以下の結果が得られた.

- (1) アイスレンズの成長量は凍結速度に依存する.
- (2) アイスレンズの成長速度は成長面の過冷却度に よる.
- (3) アイスレンズの発生温度は凍結速度による.

また,アイスレンズの形成には,成長面近傍の粒子の動きやつまり具合の影響があることが示唆された.

次に,アイスレンズの成長に伴い,その成長面や成長 面近傍の粒子一粒一粒がそれぞれどのような挙動を示す のか,またこれらの挙動に影響を与える要因は何かを調 べるため,ガラス粒子懸濁液中で成長している氷結晶の 成長界面と,その近傍の粒子の様子を観察した¹⁷⁾.図 5 に氷結晶の成長面近傍の様子を示す.図中,凍結は左 側より進行しており,ガラス粒子は白い点として観察さ れる.図には氷の結晶成長面を図中に点線で示した.ガ ラス粒子懸濁液中では2種類の結晶成長が観察された. 図 5a では,氷は成長界面で粒子を押し出しながら成長



図 5 ガラス粒子懸濁液中の氷の成長面近傍の様子. (a) 温度勾配 0.3 ℃/mm,凍結速度 1.5µm/sec.(b) 温度勾配 0.3 ℃/mm,凍結速度 2.0µm/sec.図左側が 低温側,右側が高温側.白色の点はガラス粒子(粒径 9.7µm)である.点線は氷の成長面を示す. した.このとき,粒子は氷の成長面近傍に集積した.こうした氷の成長は土中におけるアイスレンズの成長と同じ現象と考えられる.一方,図5bでは氷は成長界面で粒子を結晶内に取り込みながら成長した.こうした氷の成長は土中における間隙氷の形成と同じ現象と考えられる.この実験の結果,氷が粒子を押し出す(取り込む)臨界の凍結速度が粒径に依存することがわかった.また,アイスレンズの発生やジャンプ(断続的な層形成)を考える場合,この臨界凍結速度に着目する必要があることが示唆された.

さらに,アイスレンズ成長面近傍の微視的構造を実 験的に明らかにするため,ラマン分光装置を用いてアイ スレンズ近傍の氷の分布を 1µm の精度で測定した ¹⁹⁾. 図 6 は,ラマン分光装置のモニターで観察されたアイス レンズの成長面近傍の様子である.図の左側の黒色部が



図 6 ラマン分光装置による観察画像.アイスレンズ近傍の観察画像を画像処理したもの.白丸はガラス粒子(粒径 9.7µm), 左側の黒色部はアイスレンズ.

アイスレンズであり,右側へ成長している.白い丸はそ れぞれガラス粒子である.この解像度では粒子間隙その ものが観察できる.ラマン分光装置による観察の結果, 最も高温側で成長を続けているアイスレンズより高温側 の粒子間隙には,氷は存在しないことが明らかになっ た.また,以上の一連の実験結果をもとに,著者らは水 で飽和した均一粒径の粉粒体中の,アイスレンズ生成モ デルを提唱している^{20,21)}.このモデルを用いること で,水で飽和した骨格構造をもたない多孔質体中のアイ スレンズの形成が計算できる.

- 4 クライオレメディエーション
- 4.1 アイスレンズ形成の利用

一方向凍結法を利用した土壌浄化技術(クライオレ メディエーション)の開発を目的に,様々な種類・濃 度の汚染溶液で飽和したガラス粉粒体を一方向凍結し, アイスレンズの成長過程と成長面近傍の水・溶質の移 動過程を調べた^{22,23)}.図7に,アイスレンズ近傍の 水分分布と汚染物質の濃度分布を示す.図の横軸は最



図 7 アイスレンズ近傍の水分・汚染濃度の分布.(a) 異なる NaCl 濃度の溶液で飽和した試料中の一方向凍結 処理後の含水比分布.(b)異なる溶液で飽和した試料中 の一方向凍結処理後の汚染濃度分布.Z=0 はアイスレ ンズの成長面を示す.

も高温側で成長を続けているアイスレンズの成長面を基準(Z=0)とした距離であり,高温側を正とする.水 分分布については,異なる濃度のNaCl溶液で飽和した試料の実験結果を,汚染濃度の分布については,初 期溶液濃度(0.002 mol/L),初期含水比(80 wt%), 凍結条件がほぼ等しいNaCl溶液,カドミウム溶液, 硝酸・アンモニア混合溶液飽和試料の実験結果を示した.アイスレンズの析出なしで試料が凍結した領域で は,含水比,溶質濃度とも初期値に比べ数%程度高い値 となった.アイスレンズが析出・成長を繰り返した領域 ($-4 \text{ mm} \leq Z \leq 0 \text{ mm}$)では,アイスレンズの枚数,厚さ に応じて含水比が高くなった.こうした領域では溶質濃度の高い試料と溶質濃度の低いアイスレンズが同程度含まれており,見掛け上の溶質濃度に初期濃度との違いは 余り見られなかった.また,アイスレンズの厚さは溶質 濃度が高くなるにつれ薄くなり,アイスレンズの間隔は 溶質濃度にはほとんど依存せず,凍結速度にのみ依存し た.成長面より高温側(特に 0<Z<30mm)では含水 比が低くなった.また,溶質濃度は凍結面から数 mm にかけて低下し,2mm<Z<4mm で最小となり,その 後は凍結面から離れるにつれ初期濃度に近づいた.ま た,含水比や濃度の低下領域の長さは,溶質の自己拡散 係数に依存していることが示唆された.

アイスレンズ近傍の溶質の挙動は,水の流れに起因す る低温方向への移流,アイスレンズ成長面の吐き出しに よる濃縮,成長面近傍に形成される濃度場に伴う高温方 向への拡散,アイスレンズのジャンプによる封じ込め といった複数の要因の結果生じる(図8).そこで,凍



図 8 アイスレンズ成長面近傍の物質移動.黒色の矢印 はそれぞれ溶質移動を示す.

結法や給排水処理を工夫しアイスレンズや樹枝状氷の発 生・成長を制御すれば,土粒子表面に固着した溶質や 汚染物質をたたき出したり,汚染物質を濃縮した土層と 非汚染氷層を分離したり,汚染物質を任意の場所(例え ば,地表面や汚染処理フィルター近傍)へ集積させた りするなど,土粒子レベルから現場レベルまで様々なス ケールの汚染浄化に利用できる可能性がある.

4.2 既存の浄化工法との組み合わせ

VOC 汚染土壌や複合汚染土壌の浄化対策として行われている主な原位置処理法の一つに,土壌に吸引管を埋設し土壌中の空気や水を吸引除去する工法(土壌吸引法)がある.土壌吸引法は,高濃度の汚染土壌の処理には高い浄化効率を示すものの,処理が進み汚染濃度が低下するにつれ浄化効率が著しく低下するという問題がある.そこで,土壌吸引法の浄化効率改善を目的に,様々

マテリアルインテグレーション Vol.17 No.5 (2004)

な種類・濃度の汚染溶液で飽和した豊浦砂の一方向凍結 実験をおこなった.

図 9 に 1:1 アンモニア-硝酸ナトリウム溶液 (0.03mol/L)で汚染した豊浦砂を吸引した際に得ら れた排水のアンモニア濃度の変化を示す.図横軸は吸引



図 9 汚染砂吸引排水中のアンモニア濃度.

を始めてよりの経過時間である.凍結処理を施さない試料(未凍結)を吸引すると,吸引初期には比較的高いアンモニア濃度の排水を得られるものの,吸引を10分も続けると排水の濃度が急激に減少した.一方,試料に凍結処理を施すと,未凍結時の数倍の濃度の排水を得られた.このとき,吸引初期の急激な排水のアンモニア濃度の低下はあまり見られなかった.また,凍結速度が遅いほど排水の濃度は高くなり,初期の濃度変化が大きくなった.

以上のように,一方向凍結法を土壌吸引法に組み合わせることで,除去排水中の汚染物質の濃度を高くすることができる.また,一方向凍結法を併用すれば,揮発性汚染物質の揮発を抑制する効果や,処理期間中の汚染物質の二次拡散を防止する効果も期待できると考えられる.

5 おわりに

クライオレメディエーションは汚染物質や汚染濃度 によらず一定の分離能を示す環境調和型の汚染処理法で ある.特に,アイスレンズの形成は土壌特有の分離現象 ではなく,多くの材料や食品加工,資源開発への応用が 期待される.また,クライオレメディエーションは他の 原位置汚染処理法との組み合わせも容易である.現在, 一方向凍結法とファイトレメディエーションやバイオ レメディエーションなど,様々な処理法との組み合わ せを試みている一方,土壌の凍結に関する基礎研究を進

特集

めている.

[参考文献]

- 1)環境省環境管理局,農用地土壌汚染防止対策の概要,環境 省,p.10 (2002).
- 2)環境庁水質保全局,土壌・地下水汚染に係る調査・対策指 針および運用基準,土壌環境センター, p.2 (1999).
- 3) G. Gay and M. A. Azouni, *Ground Freezing 2000*, 163-138 (2000).
- 4) K. Watanabe and M. Mizoguchi, *Cold Regions Sci.* and Tech., **34** (2), 103-110 (2002).
- 5) M. A. Kessler and B. T. Werner, *Science*, **299**, 380-383 (2003).
- 6) R. A. Peterson, D. A. Walker, V. E. Romanovsky, J. A. Knudson and M. K. Raynolds, *Permafrost*, 885-890 (2003).
- 7) K. Watanabe, H. Kiyosawa, K. Fukumura, T. Ezaki and M. Mizoguchi, *Permafrost*, 1211-1216 (2003).
- 8) C. Harris and J. S. Smith, *Permafrost*, 355-360 (2003).
- 9) 渡辺晋生, 土壌の物理性, 84, 49-56 (2000).
- 10) K. Thyholt and T. Isaksson, J. Sci. of Food and Agriculture, 73, 525-532 (1997).
- 11) P. Mazur, Science, 168, 939-949 (1970).

- 12) M. Wisniewski, S. E. Lindow and E. N. Ashworth, *Plant Physiology*, **113**, 327-334 (1997).
- 13) 広井政彦, 水崎隆雄, 日本結晶成長学会誌, 18, 217-223 (1991).
- 14) D. M. Zhu, O. E. Vilches, J. G. Dash and J. S. Wettlaufer, *Phy. Rev. Let.*, **85**, 4908-4911 (2000).
- 15)渡辺晋生,横川公亮,武藤由子,土壌の物理性,印刷中.
- 16) 渡辺晋生,溝口勝,石崎武志,農業土木学会論文集,191, 53-58 (1997).
- 17) 武藤由子,渡辺晋生,石崎武志,溝口勝,農業土木学会 論文集,194,97-103 (1998).
- 18) K. Watanabe, M. Mizoguchi, T. Ishizaki and M. Fukuda, *Ground Freezing* 97, 187-192 (1997).
- 19) K. Watanabe and M. Mizoguchi, J. Crystal Growth. 213, 135-140 (2000).
- 20) 渡辺晋生,武藤由子,溝口勝,雪氷, **61**, 207-214 (1999).
- 21) K. Watanabe, Y. Muto and M. Mizoguchi, Ground Freezing 2000, 55-60 (2000).
- 22) K. Watanabe, Y. Muto and M. Mizoguchi, Crystal Growth & Design, 1, 207-211 (2001).
- 23) 渡辺晋生,中西健一,農業土木学会論文集,228,99-104 (2003).