

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 8 月 31 日現在

機関番号：82111

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24380134

研究課題名(和文) 動電学的手法による農地土壌中の汚染物質の効率的除去に関する研究

研究課題名(英文) Research on efficient removal of contaminant in farmland soil by electrokinetic technique

研究代表者

久保田 富次郎 (KUBOTA, TOMIJIRO)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・農村工学研究所・水理工学研究領域・上席研究員

研究者番号：30414460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、動電学的手法(EK法)による農地土壌浄化に関する室内実験と数値モデルの開発を行った。農地土壌を用いた試験では、pH調整機能を持つ硝酸について調べるとともに、錯イオン形成については塩化鉄を添加し、重金属の移動に対する効果を調べた。その結果、硝酸を陰極槽に添加し、電解液を中和しやや酸性側に保つことで、重金属の移動効果が高まることがわかった。また、数値モデルの開発においては、(1)輸送過程のみを考慮したモデル、(2)輸送過程にpHに基づく溶解沈殿反応を考慮したモデル、(3)輸送過程に陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮したモデル、の3つのモデルの比較検討を行い、得失を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the soil remediation by an electrokinetic technique (EK method) was examined for the agricultural soil, and the numerical model was developed. In the examination for the agricultural soils, the laboratory experiment was done for Cd and Cs. The nitric acid with the pH adjustment function was examined in the experiment. About the complex ion formation, the iron chloride was added, and the effect on the movement of the heavy metal was examined. As a result, it has been understood that the effect of the movement of the heavy metal rises in adding the nitric acid to the cathode tank, neutralizing electro bath, and keeping an acid side. Moreover, the following three models were compared in the development of the numerical model, and the feature was examined. (1) only the transportation process, (2) transportation process with the dissolution precipitation reaction based on the pH, and (3) transportation process with the cation-exchange reaction.

研究分野：農業農村工学

キーワード：動電学的土壌浄化法 農地土壌汚染 原位置浄化 重金属汚染 カドミウム セシウム

1. 研究開始当初の背景

動電学的手法 (EK 法) は主に重金属汚染工場跡地 (例えば Lageman et al, 1989) を対象に欧米において 1980 年代から本格的に開発が進められた土壤浄化手法の一つである。基礎原理は電気移動 (電気泳動) と電気浸透流によるイオンを中心とした帯電物質の移動であり、最大の特徴は原位置浄化ということにある。そのため、対象土壤の物理的攪拌や移動を最小限に抑えられ汚染物質の拡散の極小化が可能である。

国内では最近まで基礎研究を中心に進められてきたが (和田ら (2002) 他)、秋田ら (2004) は工場跡地等を想定してオランダからの技術導入により Pb を対象とした野外規模の実証試験を行い良好な結果を得ている。

EK 法の重金属汚染農地土壤への適用性の検討は近年着手された。台湾では水田土壤を現地で処理する試みがなされ (Chang et al, 2008)、国内では川地 (2006) が水田の原位置浄化手法を提案している。久保田 (2010) は国内の一つの重金属汚染水田土壤を対象とした実験を行い、Cd の除去を目的とした場合 EK 法が有効であることを示すとともに、水田土壤に適用する際の電極配置パターンを整理した。また、台湾と韓国では実際の重金属汚染圃場を対象とした浄化試験に着手している (EREM2010)。

国内における農地の重金属汚染への対応技術の開発は、近年の国際的な食品安全基準の見直しを背景として、ますます必要性が高まっている。特に食品中の Cd 濃度の低減が大きな課題となっている中で、農地土壤の低コスト Cd 低減技術の開発が重要な課題である。

従来の Cd 汚染農地のリスク低減技術としては、主に農用地汚染防止法の適用圃場で用いられている客土工法と、水田湛水による吸収抑制、が広く実施されてきた。また、近年の動向に対応して、水管理や土壤 pH 調整等による吸収抑制や土壤洗浄法、ファイトレメディエーションの開発が進められている。このように多くの技術がある中で、中～高濃度の Cd 汚染農地を対象とし、浄化深度厚を十分確保した低コスト浄化技術はまだ確立されていないため、EK 法による新たな土壤浄化技術の開発が求められている。

また、東日本大震災以降、放射性 Cs 汚染土壤の除染および減容化技術の開発が急務である。

2. 研究の目的

本研究では、土壤浄化手法のひとつとして開発されてきた EK 法を農地土壤に適用し、Cd や Cs など汚染物質の効率的な除去を行うために必要な研究を行う。これにより、農地土壤の新しい浄化・除染技術の開発を目指す。

動電学的手法による農地土壤中の汚染物質の移動性を調べるため実験的研究を行う。数種類の異なる農地土壤を用いた室内試験

を行い Cd および Cs の除去機能を高めるための各種試験を実施する。また土壤中における汚染物質の移動メカニズムの理解を進めるとともに浄化予測技術の向上に資するため数理モデルを開発する。

Cs の実験は、基本的に非放射性 Cs による人工汚染土壤を用いて実験を行うとともに、一部の試験は放射性 Cs を含む実汚染土壤を用いて除染効果を検証する。

3. 研究の方法

(1) 農地土壤を対象とした EK 法の適用試験

Cd の除去に関する試験

本研究で用いた試験装置を図 1 に示す。試料は内径 4cm、長さ 20cm のアクリル製カラムに均一となるよう注意深く充填し、土が流れ出さないよう両端を濾紙とテフロンメッシュで拘束した。また、カラム両端には電解液と電極を入れたアクリル製の電極槽に接続した。電極の材質は陽極が炭素、陰極が耐腐食加工を施した金属性であり、直流安定化電源に接続した。

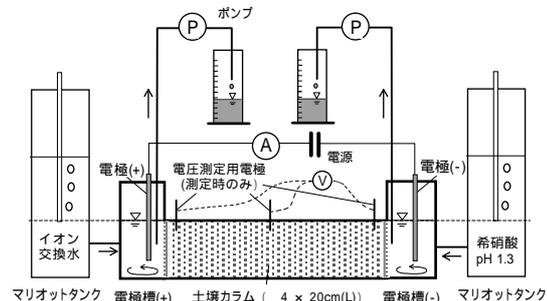


図 1 Cd 除去試験に用いた実験装置

陽極および陰極の電解液は定量ポンプで吸引しメスシリンダーに採取した。ここで採水した電極槽流出水に含まれる物質の濃度に水量を乗じて除去量とした。一方、ポンプで採水されて減少した電解液を補給するため、陽極側と陰極側のそれぞれにマリオットタンクを接続し、陽極側にはイオン交換水を入れ、陰極側には水酸化物の沈殿を防ぐための陰極コンディショニングを目的とした希硝酸 (pH1.3) を投入した。それぞれのマリオットタンクの給水位は等しくなるよう調整し、試料内に動水勾配が生じないように配慮した。

本試験では、実際の農地土壤 (灰色低地土) を用い、Case-1 では、調整した土壤をそのまま用い、Case-2 では、調整土壤に添加剤として $FeCl_3$ を添加した。

Cs の除去に関する試験

本試験で用いた実験装置を図 2 に示す。試験には、市販のマサ土に非放射性 Cs である Cs-133 を 40mg/kg となるよう混合した試料 1 と、福島県郡山市内の水田の表層土壤から採取した実汚染土壤 (試料 2) を供試した。これらは、高さ 6cm、長さ 7cm、幅 7cm の土壤槽に均一となるよう注意深く充填し、両端

に設置した電極槽に通電した。

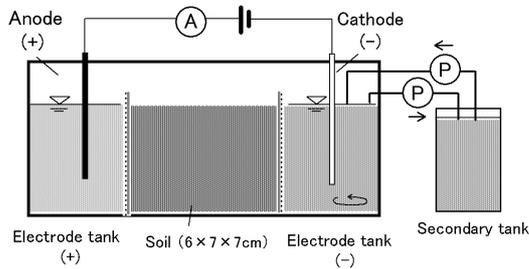


図2 Cs 除去試験に用いた実験装置

試料1を対象として、19日および31日間、そして、試料2を対象として60日間の通電試験を実施した。

(2) 数値モデルの開発

動電学的手法に係わる数値シミュレーションモデルは、一次元解析や、二次元解析など、これまでも数多く提案されてきた。国内においても、いくつかのモデルが提案されているが、いずれのモデルも、多くの仮定が導入されるなどのため、現実的な現象を十分に考慮できているのかが不明である。また著者らは、電気泳動と拡散のみを考慮したモデルを示したものの、その後、土壌中における吸脱着反応とのカップリングを行っていない。そこで、本研究では、土壌・地下水汚染に対して動電学的手法を適用する際に用いる数値シミュレーションモデルにおいて考慮すべき現象について調べることが目的として、一次元モデルを用いて検討した。このモデルでは動電学的手法において主要な輸送過程として電気泳動のみを考慮し、輸送過程のみによるもの、輸送過程と pH にもとづく対象とする汚染物質(ここでは Pb)の溶解沈殿反応を考慮するもの、および輸送過程と陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮するものの3つのモデルを比較・検討した。

4. 研究成果

(1) 農地土壌を対象とした EK 法の適用試験

Cd の除去に関する試験

EK 法を農地土壌へ適用試験の結果、以下の知見が得られた。

まず、Cd については、汚染土壌中の 1M HCl 抽出量に相当する量が除去されるなど良好な結果が得られ、Cd 濃度が比較的低い汚染農地土壌においても EK 法が有効であることが確認された。そのときの所要電力は乾土 1kg 当たりおよそ 230Wh であった。

次に、9つの重金属成分について 1M HCl 抽出量を基準とする除去率をみると、89~118% と高い除去率を有するグループ (Mn, Cd, Zn) と 3~23% と低いグループ (Pb, As, Fe, Ni, Cu, Cr) に分かれた。

また、添加剤として FeCl₃ を加えることにより、除去率が高いグループでは処理中盤までの消費電力の低減効果が期待され(図 3)、

除去率が低いグループに対しては、除去効率の向上と所要電力の低減効果が期待されることがわかった。なお、As の除去率改善効果は僅かであった。

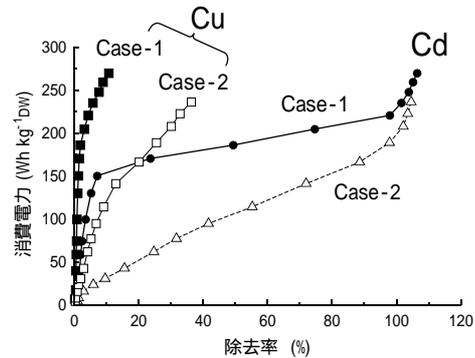


図3 FeCl₃の添加有無による Cd と Cu の除去率と消費電力の関係

一方、FeCl₃を添加しないと重金属成分の多くは陰極側で回収されたが、FeCl₃の添加により重金属の一部は陽極で回収された。これには金属-Cl 錯体の形成の寄与が示唆され、化学平衡の試算による Cd, Zn, Pb の錯イオンの構成比は実験結果と調和的であった。

EK 法による浄化処理後は土壌 pH(KCl)が 2.2 程度まで低下した。また、処理前後において全炭素含量には大差ないが交換性陽イオンの過半は洗脱された。さらに、処理によって Cd の除去に先行して 1M HCl 抽出量を超える Mn が失われた。このことから、処理後の土壌を農地土壌等として再利用するためには、石灰資材等の土壌改良資材を用いた中和が必須となる。

Cs の除去に関する試験

Cs-133 を用いた模擬汚染土壌では、通電量 4.6kC/cm² で除去率は約 70% に達した。この試験では、原子力災害被災地の一部に分布している土壌と類似する砂質のマサ土土壌を用いている。従って、条件が整えば、EK 法が放射性 Cs 除去に利用できる可能性がある。

一方、水田の実汚染土壌は通電量 15.6kC/cm² で Cs-137 の削減は 21% にとどまった。また、この試験において、除去効率は、電極液が酸性よりアルカリ性側でより高かった。これは粘土鉱物表層の溶解による効果である可能性がある。しかし、粘性土に対しては、総じて除去効率は低く、このような土壌に対して EK 法の適用性が悪いことがわかった。

(2) 数値計算モデル

数値モデル

a. 輸送方程式

動電学的手法の数値シミュレーションモデルは主要な輸送過程であることが確認されている電気泳動のみを考慮し、次式(1)のように表される。

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (-C_k u_k \nabla V) + R_k \quad (1)$$

ここで C_k : 化学種 k の濃度 (mol m^{-3}), u_k : 化学種 k のイオンの移動度 ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), V : 電位 (V), R_k : 化学種 k の化学反応項, t : 時間 (s) である. 本研究では輸送過程と化学反応項を分離して解く方法を適用する. 式(1)において化学反応項を無視した式を, 要素体積内の物質収支式として次式(2)のように離散化した. なお化学反応項の解法の詳細は後節で説明する.

$$(\Delta x A \omega) \frac{dC_{i,k}}{dt} = n_{i,k} - n_{i-1,k} \quad (2)$$

ここで i : 要素番号, x : 要素幅 (m), A : 要素の断面積 (m^2), ω : 間隙率 (-) であり, $n_{i,k}$: k イオンが $i+1$ 要素側から i 要素内部へ入るモルフロー (mol s^{-1}) と定義し, これは次式(3)のように表される.

$$n_{i,k} = \frac{-I \lambda_k [C_{i,k} S(z_k) + C_{i+1,k} S(-z_k)]}{z_k F \kappa_i} \quad (3)$$

ここで I : 電流 (A), z : 電荷数 (-), F : ファラデー定数 (C mol^{-1}), λ : k イオンのモル伝導度 ($\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$), κ : i 要素の総伝導度 (S m^{-1}) である. $S(\cdot)$ 内が負の時は 0 を, (\cdot) 内が正の時は 1 をとるダミー変数である. 電流密度 I は, 電極間に与えた電位差と逐次計算される抵抗から算定する. また両端の電極を含む要素においては水の電気分解による H^+ および OH^- の生成を考慮した物質収支式を用いた.

b. 化学反応

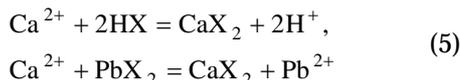
本研究では, 数値シミュレーションモデルで考慮すべき現象の検討のため, 輸送過程のみを考慮したモデル, 輸送過程に pH にもとづく対象とする汚染物質(ここでは鉛)の溶解沈殿反応を考慮したモデル, 輸送過程に陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮したモデル を比較検討した. 考慮する化学反応としては, モデル における沈殿溶解反応と, モデル における陽イオン交換反応と表面錯形成反応である.

まず, モデル において, 本研究で検討する汚染物質である鉛の沈殿・吸着量と pH の関係は次式(4)のように表される.

$$Q/Q_{\max} = \frac{\exp(2.2(\text{pH} - \text{pH}_{1/2}))}{1 + \exp(2.2(\text{pH} - \text{pH}_{1/2}))} \quad (4)$$

ここで $\text{pH}_{1/2} = 2.5 \times 150^{0.15}$, Q_{\max} : 液相中および固相上のトータル量で, Q : 沈殿・吸着量である. これにより pH に依存した鉛の吸着量を算定することができる.

次にモデル における検討では, 陽イオン交換に参加する陽イオンを H^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} とした. 液相中の Ca^{2+} と交換体 X(固相)上の H^+ , Pb^{2+} が陽イオン交換するときの反応は,



となる. したがって, これらの選択係数は質量作用の法則により,

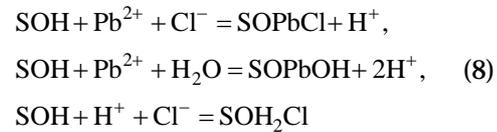
$$k_{\text{Ca/H}} = \frac{E_{\text{Ca}}(\text{H}^+)^2}{E_{\text{H}}^2(\text{Ca}^{2+})}, \quad k_{\text{Ca/Pb}} = \frac{E_{\text{Ca}}(\text{Pb}^{2+})}{E_{\text{Pb}}(\text{Ca}^{2+})} \quad (6)$$

と表される. ここで E は交換体(固相)上における吸着イオン濃度を表す変数としての電荷分率である. (\cdot) は間隙水中のイオンの活量を表す. トータル量を与えて吸着イオンの電荷分率と間隙水中の陽イオン濃度を計算するためには, この他に,

$$E_{\text{H}} + E_{\text{Ca}} + E_{\text{Pb}} + E_{\text{Cl}} = 1 \quad (7)$$

という条件が必要である. 固相上の陽イオンの量は陽イオン交換容量に $\rho_b E_i/z_i$ を乗ずることで求められる. ここで ρ_b : 乾燥密度, z_i : i イオンの価数である.

また表面錯形成反応については, まず酸化物鉱物や腐植物質の表面など, 土壤中に存在する様々な表面官能基をすべてまとめて SOH と表す. Pb^{2+} の表面錯体として 2 種類, 表面官能基が両性であることから Cl^- の吸着を考慮すると,



となる. これらの反応平衡定数は,

$$\begin{aligned} k_{\text{SOPbCl}} N_t &= \frac{\{\text{SOPbCl}\}(\text{H}^+)}{(\text{Pb}^{2+})(\text{Cl}^-)} \exp[b_{\text{Pb}} \sigma], \\ k_{\text{SOPbOH}} N_t &= \frac{\{\text{SOPbOH}\}(\text{H}^+)^2}{(\text{Pb}^{2+})}, \\ k_{\text{SOH}_2\text{Cl}} N_t &= \frac{\{\text{SOH}_2\text{Cl}\}}{(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)} \exp[b_{\text{Cl}} \sigma] \end{aligned} \quad (9)$$

と表される. ここで N_t : 表面官能基量 $\{\text{SOH}\}$, b_{Cl} , b_{Pb} : Cl^- と Pb^{2+} それぞれの吸着位置などに関するパラメータ, σ : 表面電荷密度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) であり, 今回の場合は,

$$\sigma = \{\text{SOH}_2\text{Cl}\} + \{\text{SOPbCl}\} \quad (10)$$

となる. 水の解離反応は次式のようになる.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (11)$$

汚染修復シミュレーション

a. 計算条件

本研究で検討する事例では, Pb : 1000 mg kg^{-1} で汚染された土壌を, 断面積 3.2 cm^2 , 長さ 19.5 cm のカラムに充填し, そのカラムの両端に電極を挿入する電極槽を接続して, 動電学的手法を適用した場合のシミュレーションを実施した. 電極間の電位差は 2.0 V の一定電圧とし, 通電した場合の化学種の挙動を調べた. ここでは H^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , OH^- の 5 種類の化学種を取り扱った. 式(3)中のモル伝導度は当量伝導度に電荷数をかけることで得られる. 当量伝導度以外の数値シミュレーションに用いた諸定数を表 1 に示す.

表1 数値シミュレーションに用いた諸定数

パラメータ	単位	値
乾燥密度	kg m ⁻³	1.0 × 10 ³
陽イオン交換容量	mol _c kg ⁻¹	0.02
陽イオン交換反応モデル定数		
$k_{Ca/H}$	mol L ⁻¹	3
$k_{Ca/Pb}$	—	1
表面錯形成反応モデル定数		
$k_{SOH2Cl} * N_s$	L kg ⁻¹	1.0 × 10 ³
$k_{SOPbCl} * N_s$	mol ² L ⁻¹ kg ⁻¹	0.2
$k_{SOPbOH} * N_s$	mol ⁻¹ L ⁻¹ kg ⁻¹	2.0 × 10 ⁻⁸
b_{Cl}	kg mol _c ⁻¹	50
b_{Pb}	kg mol _c ⁻¹	300

計算に用いた差分格子間隔は $\Delta x=0.5\text{cm}$, 差分時間間隔は $\Delta t=2.5\text{s}$ とした. 水の解離定数を $K_w=1.0 \times 10^{-14}\text{mol L}^{-1}$ とした.

b. 結果と考察

液相中に溶出した Pb は, 電気泳動により陰極側の電極槽に運ばれ, 土壌カラム部から除去される. モデル における液相中の Pb の分布を図4に示す.

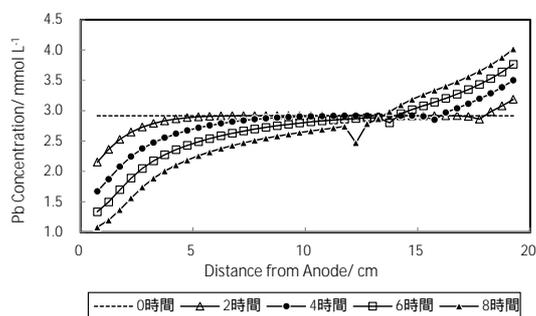


図4 モデル における液相中 Pb 分布

計算開始4時間後のPb²⁺のカラム全体に対する除去率を比較するとモデル は 2.29%, モデル は 19.6%, モデル は 12.5%であった. カラム中央から陽極側半分における除去率は4時間後において, モデル は 11.2%, モデル は 2.89%, モデル は 14.9%とモデル と では結果がかなり異なる. 対象領域を限定せず, カラム全体の除去速度を調べたところ, モデル が 0.38%/h, モデル ははじめ1時間が 20.0%/hでそのあとは除去が進まない. モデル は 2.46%/hであった. ここでもモデル と では結果が大きく異なる.

土壌・地下水汚染の修復の評価においては, モデル と といった土壌との反応を考慮したモデルとすべきであるが, モデルの選択により, 除去率の評価が大きく異なるので, 対象とする土壌で起こりうる反応を事前に十分検討しておくことが重要であろう.

モデル は, 固相との反応を考慮していないため, 対象とする汚染物質が液相中に溶存している場合に適用可能である. モデル は, pHに依存する反応によって, 対象汚染物質の固液相間の移動を表現できる場合に, 比較的

簡便なモデルとして適用可能である. モデル は, モデル よりも複雑であり, 反応を規定するパラメータを事前によく検討しておく必要があるが, pHの計算が独立ではないので, より現実的なモデルといえる. なお, 今回のモデル とモデル は, 反応に関わるパラメータが等価では無いが, モデル で扱うような反応を包括的に表現可能なpH依存反応曲線が得られ, pHの挙動が独立であると仮定できる場合は, モデル が簡便で使いやすい.

一方, モデル では, Pb²⁺だけでなく, 陽イオン交換および表面錯形成反応に参加するその他のイオンの計算も行っており情報が多い.

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1件)

中川啓・山中明・久保田富次郎・齋藤雅彦・朝倉宏, 動電学的手法による土壌・地下水汚染修復モデルの検討, 土木学会論文集 B1(水工学), 査読有, 71(4), 2015, I_235-I_240

[学会発表](計2件)

久保田富次郎・人見忠良・三重野俊彦・塩濱圭治・濱田康治・白谷栄作, 動電学的手法によるカドミウム汚染土壌の重金属除去, 農業農村工学会大会, 岡山大学(岡山市), 2015年9月2-4日

中川啓・山中明・久保田富次郎, 動電学的手法による土壌・地下水中の汚染物質除去モデルの検討, 日本地下水学会2014年春季講演会, 東京大学本郷キャンパス(文京区), 2014年5月24日

[図書](計1件)

和田信一郎・中川啓(平田健正・中島誠監修), 最新の土壌・地下水汚染原位置浄化技術(電気化学的土壌・地下水修復技術), シーエムシー出版, 122-130

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保田 富次郎(KUBOTA Tomijiro)
独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・農村工学研究所・水利工学研究領域・上席研究員
研究者番号: 30414460

(2) 研究分担者

中川 啓 (NAKAGAWA Kei)
国立大学法人長崎大学・水産・環境科学総合研究科・教授
研究者番号: 90315135

福村 一成 (FUKUMURA Kazunari)
国立大学法人宇都宮大学・農学部・准教授

研究者番号：50312864

島 武男 (SHIMA Takeo)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・九州沖縄農業研究センター・生産環境研究領域・主任研究員

研究者番号：20414427