

平成22年3月26日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560810

研究課題名（和文） 環境調和型原位置動電土壌浄化システムの開発

研究課題名（英文） Development of Environmentally Friendly In-situ Electrokinetic Soil Remediation System

研究代表者

新苗 正和 (NIINAE MASAKAZU)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50228128

研究成果の概要（和文）：重金属汚染土壌の原位置動電土壌浄化システムが確立していない現時点において、土壌を強く酸性化するなど土壌特性およびその機能を損なうことなく、かつ生分解性の高いキレート剤あるいはバイオサーファクタントを導入することで使用した薬剤が土壌中に長期残留し環境に悪影響を及ぼさない環境に優しい原位置動電浄化システムの基本システムを開発した。

研究成果の概要（英文）：In Application of electrokinetic soil remediation to the heavy metals contaminated soils, the acidification might cause dissolution of part of the solid matrix, and so it is desirable to perform the soil treatment at neutral pH. However, the solubility of most heavy metals is significantly reduced at elevated pH values. The solubility of metals can be enhanced by adding reagents that form metal complexes. Apart from efficacy as metal extractants, complexing agents need also to be rated for safety of use. Biodegradability is of importance because treated soils always contain residual agents that may, upon soil reuse in the field, result in actual metal mobilization and transport to groundwater. It appears therefore essential for these residual agents to be rapidly biodegraded. This is even more important for in-situ soil flushing operations. In this research, the basic system of environmentally friendly in-situ electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soils was proposed by using biodegradable chelating agents and biosurfactants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：地層汚染修復、汚染土壌浄化技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 土壌汚染対策法が平成15年に制定され

たように、土壤汚染問題が顕在化し、その対策技術の開発が強く望まれていた。

(2) 揮発性有機化合物などに対する原位置浄化技術は確立されつつあったが、重金属汚染土壤に対しては掘削・除去法のみで原位置浄化技術は全く確立されていない状況にあった。

(3) 重金属汚染土壤の原位置浄化技術で最も期待されるものとして動電土壤浄化法があったが、その技術は確立されていない上に重金属を効率よく浄化するためには土壤を強く酸性化する必要があるが、土壤特性の変化や土壤機能の低下などを引き起こす課題があった。

(4) 動電学的手法で土壤を強く酸性化せずに重金属を浄化するには特殊な薬剤を使用する必要があるが、有効な薬剤は生分解性が小さく浄化後に土壤中に長期にわたって残留し、環境に悪影響を及ぼすことが懸念され、環境に優しい原位置浄化対策技術の開発が強く望まれていた。

## 2. 研究の目的

(1) 土壤 pH が中性から弱アルカリ性領域において重金属と安定な錯体を形成するキレート剤を含めた錯形成剤による高い浄化率を達成できるプロセスの構築。

(2) 錯形成剤は土壤中での生分解性の高いものであり、浄化後の環境への影響がないものを探索する。

(3) 動電土壤浄化法を環境に優しい原位置浄化修復技術として確立する。

## 3. 研究の方法

(1) バッチ式試験による各種錯形成剤による汚染土壤からの重金属の除去性の比較検討。

(2) 錯形成剤による土壤からの重金属除去反応の化学熱力学および反応速度論による解析。

(3) カラム式動電土壤浄化実験装置による錯形成剤による重金属の浄化性評価。

(4) 取得データの解析および総合評価によるシステムの構築。

## 4. 研究成果

(1) 重金属汚染土壤浄化にエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、エチレンジアミンコハク酸 (EDDS) およびクエン酸の適用性について検討した結果、溶出実験より pH が中性以上では EDDS の Pb および Cd の溶出性は EDTA と同程度であることが分かった。一方、EDDS 同様に生分解性の高いクエン酸は、EDDS と比べてかなり Pb および Cd の抽出性が劣ることも分かった。

(2) EDTA および EDDS による汚染土壤からの鉛の抽出性について比較検討を行い、次のよ

うな結果が得られた。その結果を図 1 に示す。EDTA は広い pH 領域で鉛を効果的に抽出する。一方、EDDS は pH が中性から弱アルカリ領域

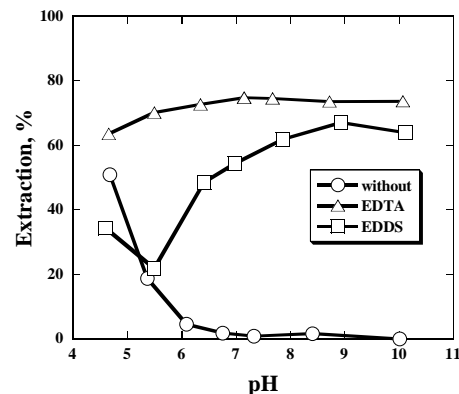


図 1 EDTA および EDDS による Pb の抽出と pH の関係

に於いて抽出率が増加し、強アルカリ領域で再び抽出率が減少する。pH5.5 以下の酸性領域では、EDDS による鉛とのキレート錯体形成反応ではなく、酸による抽出が主因と考えられる。EDTA および EDDS による鉛の抽出反応は迅速に進行し、抽出反応速度を容積反応モデルで説明することが可能であった。また、EDTA および EDDS による鉛の抽出反応の活性化エネルギーは大きく、かつ、その抽出速度に攪拌速度が影響しないことから、化学反応が律速となる反応と考えられる。

(3) 図 2 に見られるように、動電学的土壤浄化実験では溶出実験では見られなかった EDTA と EDDS の浄化効果の差が顕著に見られ、EDTA の方が浄化効果が高かった。ただし、EDDS は土壤中での微生物による分解性が高いことから土壤内での長期残留の問題も小さく、浄化効果を改善することで動電学的土壤浄化法への適用が期待できる。

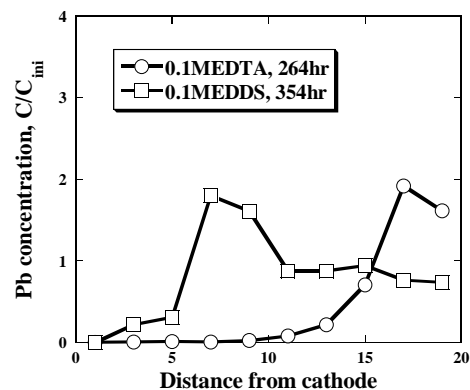


図 2 Pb の浄化効果に対する EDTA と EDDS の比較

(4) 動電学的土壌浄化処理実験により汚染土壌からの Pb および Cd の浄化への EDDS の適用を検討した。図 3 は Pb の浄化に対して EDDS 濃度と印加電圧の影響を示している。図 3 から分かるように、20V の印加電圧の下で EDDS 濃度  $0.3\text{mol/dm}^3$ 、264 時間通電した場合および EDDS 濃度  $0.1\text{mol/dm}^3$ 、354 時間通電した場合を比較して、EDDS 濃度  $0.5\text{mol/dm}^3$  で 10V を印加した場合の方がより浄化が進行していた。EDDS 濃度および印加電圧の増加は Pb および Cd の浄化を促進するが、印加電圧 10V~20V (50V/m~100V/m) 程度の範囲では印加電圧の影響よりも EDDS 濃度の影響の方が強いことが図 3 の結果から明らかになった。

(5) EDTA および EDDS による汚染土壌からの Pb の溶出に与える土壌中の共存元素である Fe(III) および Ca の影響について検討した。その結果、EDTA を用いた場合、Fe(III) による Pb の溶出抑制効果が広い pH 領域で見られ、特に酸性側で強い溶出抑制効果が見られた。また、Ca による Pb の溶出抑制効果は中性からアルカリ領域で見られた。

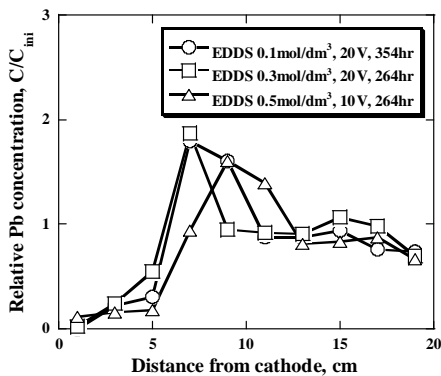


図 3 印加電圧と EDDS 濃度の影響比較

一方、EDDS を用いた場合、図 4 から分かるように、広い pH 領域で Fe(III) による Pb の強い溶出抑制効果が見られたが、図 5 に見られるように、Ca は Pb の溶出性に影響しないことが明らかになった。Ca による溶出抑制がないことは EDTA と比較して EDDS の大きな利点といえる。

(6) 振とう式バッチ抽出実験により、微生物由来の生分解性界面活性剤であるラムノリピッドと植物由来のサポニンによる細粒汚染土壌からの Pb と Cd の除去性について検討した。その結果、粗粒汚染土壌からの重金属の浄化に有効とされているラムノリピッドは細粒汚染土壌からの Pb および Cd の除去に全く効果を示さないことが明らかになった。細粒汚染土壌に限らず、細粒土壌の含有率の高い汚染土壌の浄化への適用にも課題

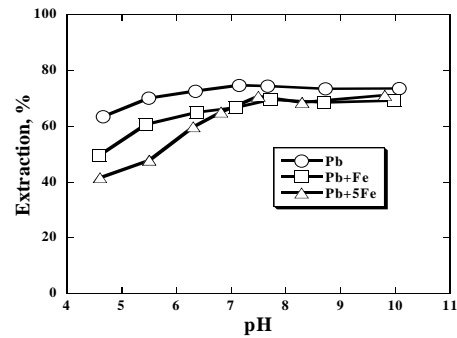


図 4 EDDS による Pb の抽出に与える Fe(III) 濃度の影響

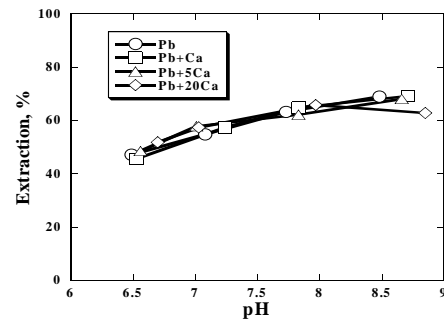


図 5 EDDS による Pb の抽出に与える Ca 濃度の影響

があるといえる。一方、サポニンは Pb の除去には全く効果を示さないが、Cd に対しては中性領域において常温でかつ短時間で高い除去効果を示すことが分かった。図 6 に 0.5wt.% サポニンを用いて 298K 一定の条件における Cd の除去率と振とう時間の関係を示す。Cd は 1 時間程度で除去可能なことが分かる。

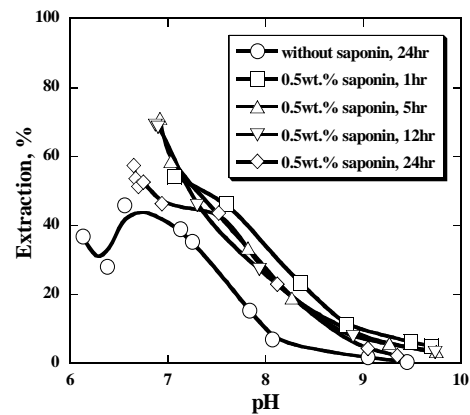


図 6 サポニンによる Cd の除去率に与える振とう時間の影響

(7) 本研究では、一貫して細粒土壌である粘土を使用して実験を実施した。粘土は重金属を強く収着するうえ、透水性が極めて低く、そのため原位置での浄化は困難である。しかし、生分解性キレート剤ならびにバイオサーファクタントを使用することでそのような土壌からも中性領域で重金属を除去できることを明らかにでき、透水性の比較的高い通常の汚染サイトに適用した場合、非常に高い浄化効率が得られるものと期待できる。本研究を遂行したことによって原位置動電土壌浄化技術を利用した環境に優しい新しい基本システムを構築することができた。

#### 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5件)

- ① 新苗正和、西垣広大、秋田 憲、大田昌昭、キレート剤による汚染土壌からのPbの抽出に与えるFe(III)およびCaの影響、環境資源工学、査読有、57巻、1号、2010、印刷中
- ② 新苗正和、西垣広大、EDTA および EDDS による汚染土壌からの鉛の抽出、環境資源工学、査読有、56巻、2号、2009、64-67
- ③ Masakazu Niinae、Koudai Nishigaki、Kenji Aoki、Materials Transactions、査読有、Vol.49、No.10、2008、pp.2377-2382
- ④ 新苗正和、青木悠二、青木謙治、不飽和汚染土壌への動電学的手法の適用に関する研究—六価クロム汚染土壌への適用—、環境資源工学、査読有、55巻、2号、2008、66-71
- ⑤ Masakazu Niinae、Hiroaki Kiyoto、Kenji Aoki、Nonionic Surfactant solubilization of PAHs in Bentonite / Aqueous Systems、環境資源工学、査読有、54巻、1号、2007、3-8

[学会発表] (計9件)

- ① 山口翔大、生分解性界面活性剤による細粒汚染土壌からの重金属の除去性検討、平成22年度資源・素材学会春季大会、2010年4月1日、東京大学生産技術研究所(東京)
- ② 古賀俊之、重金属汚染土壌の動電学的浄化処理への生分解性キレート剤 EDDS の適用、平成22年度資源・素材学会春季大会、2010年4月1日、東京大学生産技術研究所(東京)
- ③ Masakazu Niinae、Numerical Modeling for Electrokinetic Soil Processing—Acidification of Soil—、The 7th

Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science、2009年12月16日、京都ガーデンパレス(京都)

- ④ Masakazu Niinae、Effect of Electrode Configuration on Cleanup Efficiency of Cadmium by Electrokinetic Soil Remediation、The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology、2009年11月4日、ラマダプラザホテル、(濟州島、韓国)
- ⑤ 西垣広大、EDTA および EDDS による汚染土壌からのPbの抽出に与えるFe(III)およびCaの影響、平成21年度資源・素材学会春季大会、2009年3月26日、千葉工業大学津田沼キャンパス(習志野市)
- ⑥ Masakazu Niinae、Numerical Modeling for Acidification of Soil by Electrokinetic Processing、XXIV International Mineral Processing Congress、2008年9月28日、北京国際会議場(北京、中国)
- ⑦ 西垣広大、EDTA および EDDS による汚染土壌からの鉛の抽出、平成20年度資源・素材学会春季大会、2008年3月27日、東京大学生産技術研究所(東京)
- ⑧ Koudai Nishigaki、Comparison of EDDS and EDTA for extraction of heavy metals from contaminated soils、The 5th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science、2007年12月20日、北九州国際会議場(北九州市)
- ⑨ 新苗正和、動電学的土壌処理による六価クロムの浄化解析、環境資源工学会第119回例会、2007年11月8日、産業技術総合研究所共用講堂(つくば市)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

新苗 正和 (NIINAE MASAKAZU)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50228128

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし