

6. 電気修復法による重金属汚染農地土壌の浄化に関する研究

Study on Purification of Heavy Metal-Contaminated Agricultural Soils by Electro-Remediation

久保田 富次郎* 塩浜 圭治*²

要 旨

電気の力を用いて汚染土壌の浄化を図る電気修復法の研究開発の一環として、重金属で汚染された農地土壌を対象とした基礎試験を実施した。本技術では、汚染土壌に含まれる重金属成分を直流電圧の印加によって作物吸収に影響の少ない領域に移動させるとともに、一部を回収することを想定している。重金属汚染農地対策は従来、主に客土工法を主体に対策がとられていたものを、電気修復法の導入により原位置浄化を可能とし早期の地力回復や低コストでの対策実現を目指すものである。本報告では、実際の汚染農地から採取した土壌を室内カラム試験に供し、電気修復法の農地土壌への適用性を検討した。その結果、農地土壌においても重金属の除去・浄化が進む可能性が示された。

キーワード：電気修復法／農地土壌／重金属汚染

1. はじめに

電気修復法(Lageman et al., 1989)¹⁾は、重金属(塩漬、2005)²⁾や揮発性有機化合物、その他、シアンや硝酸性窒素(村上ら、2008)³⁾などの有害有毒物質により汚染された土壌や地下水を対象とした原位置浄化手法の一つである。本研究では、電気修復法を重金属汚染がみられる農耕地土壌に適用するための基礎実験を行う。

農耕地の重金属汚染は、鉱毒水が灌漑水や洪水を通じて農地に流入したり、工場から排出された煤塵の堆積によって生じたものである。代表的な汚染物質であるカドミウムについてみると汚染農地は、全国に約6200haあり、このうちこれまでに約90%で客土を始めとする対策事業が完了している(環境省、2006)⁴⁾。このように面積的には減少しているが、1990年代になって、国際的にカドミウム(以下Cd)の食品汚染が問題視されるようになり、2006年のFAO/WHO合同食品規格委員会(Codex)で精米の基準値(0.4mg・kg⁻¹)が従来の食品衛生法の基準(1.0mg・kg⁻¹)より厳しく定められるなど、コメをはじめとする農産物に含まれるCdの低減に向けた取り組みが求められている。

そのような状況の中で、我々は、表層だけではなく畑作物の栽培上欠かすことができない下層土を含めた汚染農地土壌の修復工法として動電学的浄化手法が持つ原位置浄化性に着目し、その適用可能性を探ろうと考えた。そのため、実際の汚染農地土壌を用いた室内カラム試験を実施した。

2. 材料と試験方法

2.1 供試土壌

供試土壌は、A県B地区の汎用水田農地から採取された重金属汚染土壌である。本地区では近隣の亜鉛精錬工場の煤塵を起源とする汚染が進行し1970年に農用地のカドミウム汚染が明らかになった。土壌採取位置は対策事業実施前の圃場の表土(0~20cm)である。土壌タイプは細粒グライ土であった。採取された土壌は、風乾後に乳鉢で粉砕し含まれる細根等を取り除き、2mmのふるいを通したものを調整試料とした。

供試土壌は、Case-1では前述の調整試料をそのまま使い、Case-2の試料には塩化鉄(III)(FeCl₃) 0.020molを試料約240g中に均一に混入した。

2.2 実験装置

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。電極槽には空気抜き孔と電極液の攪拌装置がついた蓋を被せて電極液の蒸発を減らすよう配慮した。

陽極および陰極の電解液は定量ポンプで吸引しメスリンドーに採取した。ポンプの流量設定条件を表-1に示す。陽極では採水速度と電極槽の平均滞留時間は陽極で

* 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

*² 技術研究所環境・生産研究グループ

135ml・d⁻¹と0.5d(3d以降)、陰極で200ml・d⁻¹と0.35d(d=day 試験開始からの日数を示す。)であった。ここで採水した電解槽流出水に含まれる物質の濃度と流出量により除去量を算定した。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OTT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希硝酸(pH1.3)を投入した。それぞれのマリOTT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。

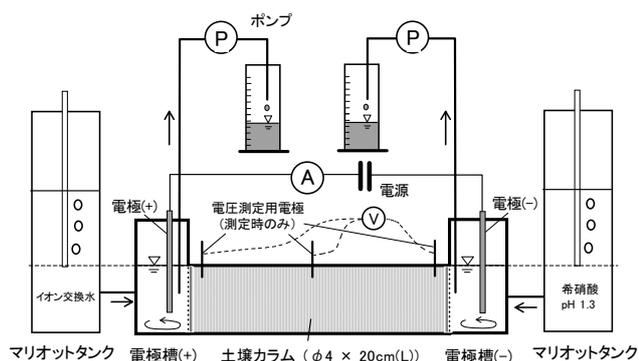


図-1 実験装置

表-1 流量設定条件

		Case-1	Case-2
陽極	① 平均採水速度 0~2 d(=day) (ml/d)	22	24
	2~33d (ml/d)	138	134
	② 電極槽の平均滞留時間 (d)	0.51	0.52
	③ イオン交換水の給水量 (L) (2~33d)	4.27	3.93
	④ ポンプ採水量(2~33d) (L)	4.28	4.16
⑤ (=③-④) (L)	-0.01	-0.23	
陰極	⑥ 平均採水速度 (ml/d)	206	194
	⑦ 電極槽の平均滞留時間 (d)	0.34	0.36
	⑧ 希硝酸(pH1.3)の給水量 (L) (2~33d)	6.48	6.22
	⑨ ポンプ採水量(2~33d) (L)	6.20	5.81
	⑩ (=⑧-⑨) (L)	0.28	0.41
⑪ 陽・陰極槽間の水収支の差 (=⑩-⑤) (L)	0.29	0.64	

2.3 実験手順と測定

実験は 20°Cの恒温室内において 33 日間(d)の通電を行った。実験開始に先立って両電極槽にイオン交換水を入力し、土壌カラムの両端から土壌試料を飽和させた。その際、土壌カラムの上には電圧勾配測定用あるいは空気抜き用の小孔(φ3~5mm)を5ヶ所開けており試料飽和時の空気抜きとした。その後、実験開始直前に実験初期の通電性を確保するため陽極の電極槽内のイオン交換水を pH1.3の希硝酸に置換したのち、電極に直流電圧を印加し

て試験を開始した。初期の電極間の印加電圧は約 30V とし、通電状況を確認しながら Case-1 では試験開始 24 時間後から、Case-2 では試験開始 0.5 時間後から電流を 10mA (8.0A m²)に調整し、その後定電流条件で試験終了まで通電した。

両電極液からの流出水は、pH と電気伝導度を測定するとともに、重金属および無機イオンの分析を実施した。

表-2 に水質分析項目を示す。

表-2 水質分析項目

分析項目	分析法	分析機器
pH、EC	小型 pH 計、小型 EC 計	
Cd、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、As、Pb	誘導結合プラズマ質量分析	PerkinElmer、ELAN II
Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Br ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	イオンクロマトグラフ	Dionex、DX320

2.4 評価

重金属成分の除去効果をみるために次式に示す重金属成分の除去率(R)により評価する。

$$R = (\text{対象成分の除去量}) / (\text{原土壌の 1M HCl 抽出量}) \times 100 (\%) \quad (M \text{ は mol 濃度(mol/L)を示す})$$

3. 結果と考察

3.1 実験中および実験後の諸条件

(1) 通電状態と電圧勾配・消費電力

実験期間中の土壌内の電圧勾配と比抵抗の変化を図-2 に示す。

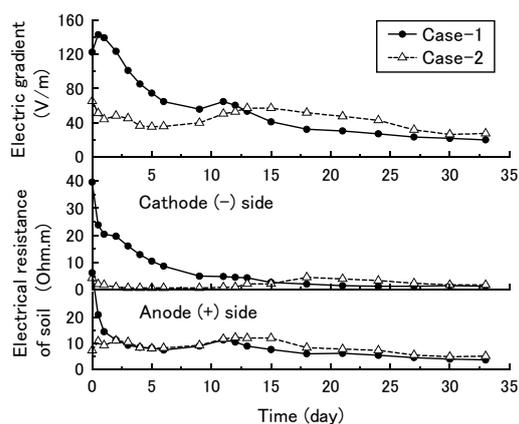


図-2 電圧勾配と比抵抗(陰極側および陽極側)の変化

Case-1 では実験初期に 120~140V m⁻¹であったが、2d からは漸減し、10d から 11d にかけて一旦上昇したが、13d 以降実験終了まで再度漸減した。これは Case-1 で当初導電性に強く影響する溶存イオンが少なかったものが、電

極槽で電気分解により発生した H^+ や OH^- および陰極槽に供給した HNO_3 が電圧勾配下で土壌カラムに進入し、導電性が向上したためと考えられる。一方、Case-2 では、実験初期には Case-1 の半分程度の電圧勾配であったが、6d 以降増加し 13d から 15d にかけてなだらかなピークを迎えてその後漸減した。その際、13d より Case-1 より土壌内電圧勾配が高くなりその傾向は試験終了まで持続した。Case-2 で溶解度が高く容易にイオン化する $FeCl_3$ を添加したため実験前半における電気抵抗が低くなったことによると考えられる。

図-3 に乾土 1kg 当たりの処理に要する消費電力の違いを示す。Case-2 では $FeCl_3$ の添加により、実験当初から溶質を多く含んだため電気抵抗が小さくなり消費電力が低下したと考えられる。2 ケースの消費電力の差は 10~15d 頃に最大であったが、20d 以降では差が縮まる傾向がみられた。

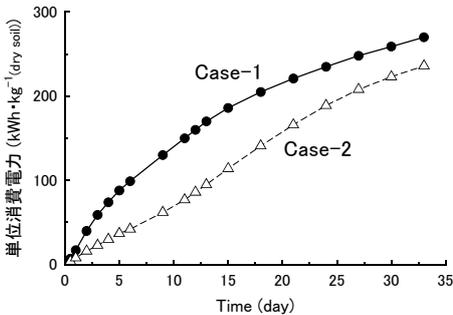


図-3 乾土 1kg 当りの処理に関する電力

(2) 土壌

土壌試料中の重金属濃度(表-3)は、非汚染水田土壌の平均値(浅見, 2001)⁵⁾と比較すると 0.1M HCl 抽出態で Mn:4 倍、Cd:50 倍、Zn:25 倍、Pb:6.9 倍、Cu:1.4 倍となり、特にカドミウムと亜鉛の濃度が高い。これは、汚染源の特徴を反映しているものと考えられる。

(3) 電極槽流出水の pH と EC

図-4 に電極槽流出水の pH と EC(電気伝導度)を示す。pH は陽極では水の電気分解により生じる H^+ により酸性を呈し、陰極は酸を加えなければ発生する OH^- によりアルカリ性になるが、希硝酸により酸性に調整している。

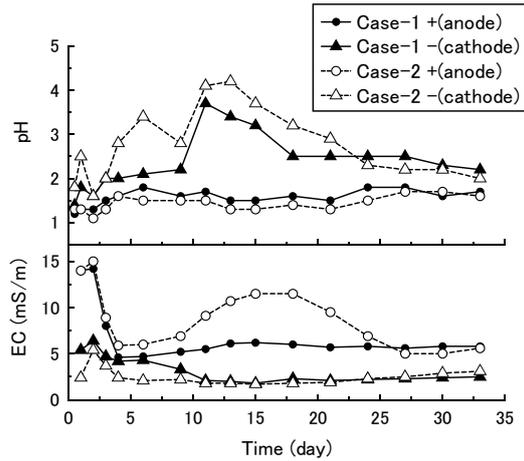


図-4 電極液流出水の pH と EC の変化

3.2 重金属の除去特性

(1) 電気による土壌中重金属の除去 (Case-1)

図-5 に重金属の積算除去量と積算除去率を示す。

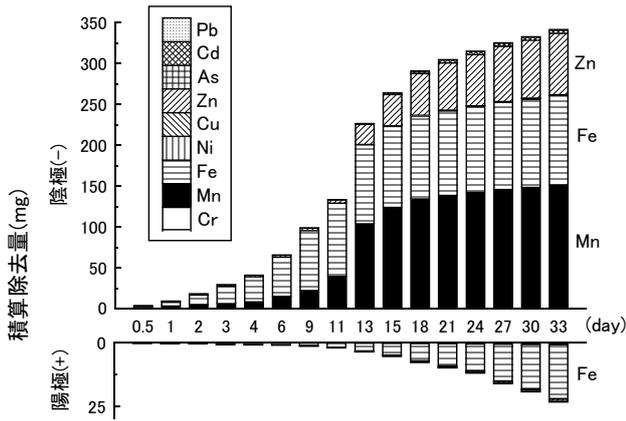
Case-1 では重金属は主に陰極槽から回収された(図-5(a))。陰極槽から回収された重金属は、積算除去量でみるとマンガン(Mn)150mg、鉄(Fe)110mg、亜鉛(Zn)75mg、Cd 4.0mg の順で、9 項目の合計は 340mg であったのに対し、陽極槽は、Fe 22mg、Zn 0.89mg、Mn 7.1mg と続き合計は 24mg であり、重金属の積算除去量(366mg)に対する陰極槽からの除去割合は 94%となった。

陰極側の積算除去量の時間的変化をみると、3d から Fe の流出が顕著に増加するのに対して、Mn は 6d 以降、Zn は 13d 以降に流出量が目立って増加する。総量では 11d ~13d に最も多くの重金属が流出し、その後流出量は減少するが、33d まで流出が続いた。

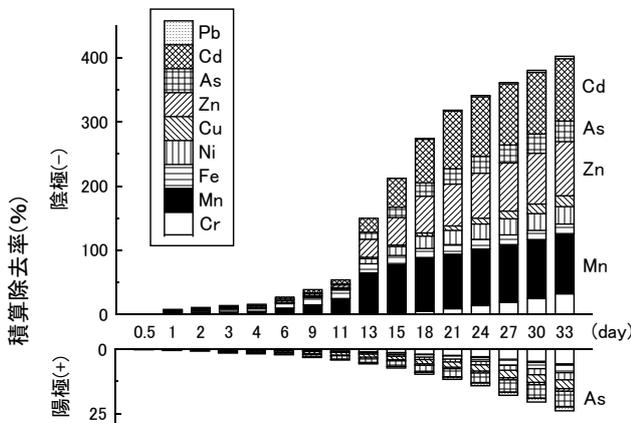
一方、1M HCl 抽出による土壌含有量を基準とした陰極の積算除去率(図-5(b))では、Mn 117%、Cd 106%、Zn 88%、Fe 6.7%、Cu 8.9% 等であり、除去率が 88~117% と高いグループ(Mn、Zn、Cd)と除去率が 2~19% と低いグループ(Pb、As、Fe、Cu、Ni、Cr)に分かれた。

表-3 土壌抽出法による分析前後の重金属含有量 (mg·kg⁻¹ DW)

抽出法		Fe	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu	As	Cr	Ni
試料	0.1M HCl 抽出	455	233	13.2	183	21	6.2	0.2	0.3	2.7
	1 M HCl 抽出	6700	533	15.7	353	149	18.8	4.8	3.8	37.7
試験後	Case-1 0.1M HCl 抽出	2330	42	0.4	55	62	7.4	0.5	1.3	9.8
	Case-2 0.1M HCl 抽出	628	7	0.1	8.4	11	0.9	0.1	0.2	2.6

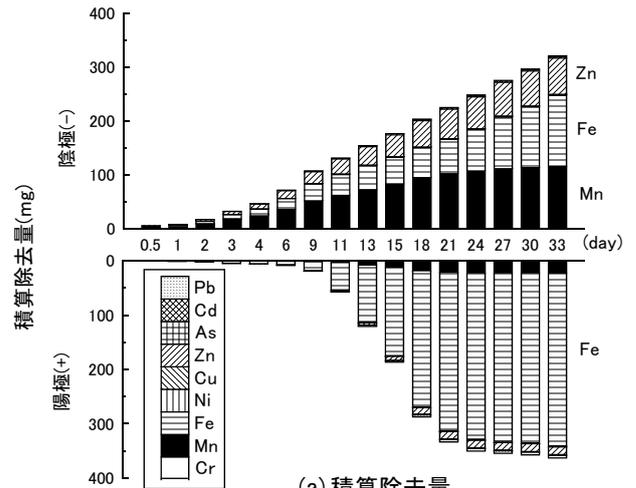


(a) 積算除去量

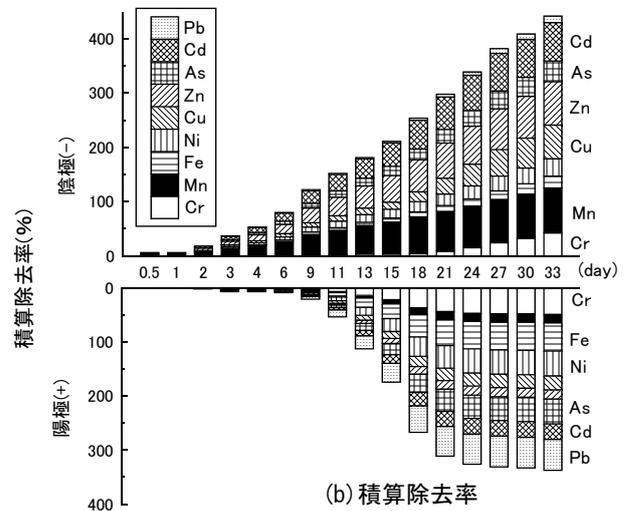


(b) 積算除去率

図-5 重金属成分の除去特性 (Case-1)



(a) 積算除去量



(b) 積算除去率

図-6 重金属成分の除去特性 (Case-2)

(2) FeCl₃ の効果 (Case-2)

図-6 に Case-2 における重金属の積算除去量と積算除去率を示す。

Case-2 では Case-1 と異なり重金属が陰極槽に加えて陽極槽からも回収された (図-6(a))。陰極槽における積算除去量を見ると Mn 115mg、Fe 135mg、Zn 68mg、Cd 2.8mg 等であり、Case-1 と量的な順番は類似するが、陰極の除去量は 1~2 割前後少ない。ここで Fe については Case-2 では添加しているので、単純な比較は難しいが、Fe を除いた積算除去量では、Case-1 で陰極が 233mg、陽極が 2.1mg、合計 235mg であるのに対し、Case-2 では、陰極が 189mg、陽極が 44mg、合計 234mg と両極を合わせた除去量には大差ない。Case-2 における Fe を除く重金属の積算除去量(234mg)に対する陰極槽からの除去割合は 81.1%、陽極槽は 18.9%と陽極側においても一定程度の除去機能の発揮が認められた。

陰極側の積算除去量の時間的変化をみると、Case-2 の陰極側では概してなだらかに流出が続き、Case-1 で見られたような急激な流出量の増加は見られなかった。一方、陽極側の積算除去量を見ると、多量の Fe の流出が認められるが、流出は主に 9~21d に生じており、Case-1 の陰極でみられた流出と類似して 24d 以降は頭打ちになった。

一方、1M HCl 抽出による土壌含有量を基準とした積算除去率 (図-6(b)) をみると陰極槽では、Mn 89%、Cd 74%、Zn 79%、Cu 26%等、陽極槽では、Cd 30%、Cr 26%、Zn 17%、Mn 17%、Ni 15%、Pb 14%と続いた。陽極槽の除去率は最高で 30%と全般に低いものの、Case-1 で除去率が低いグループに入っていた Cu、Cr、Ni、Pb では除去率が上昇した (図-7)。As の除去率の改善は僅かであった。Case-1 で除去率が高いグループに属する Mn、Cd、Zn は FeCl₃ の添加によって合計した除去率は大差ないものの陰極の

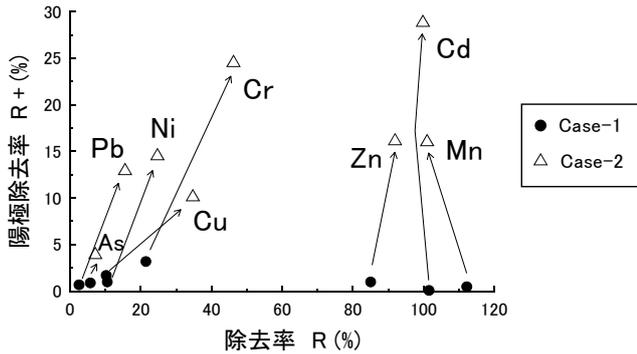


図-7 FeCl₃の添加による全除去率(R)と陽極除去率(R+)の変化

除去率が減少し陽極における除去率が15~30%に増加した。

次に陽極と陰極を合わせた重金属の除去率を検討するなかでFeCl₃の添加効果について検討する。表-4に1M HCl抽出量を基準とした重金属の除去率を示す。前述のとおり、Case-1では除去率が高いグループ(Mn、Cd、Zn)と除去率が低いグループ(Cr、Fe、Ni、Cu、As、Pb)に分かれた。FeCl₃の添加により後者のグループの除去率はAsを除くと著しい改善が確認された。

表-4 1M HCl抽出量を基準とした重金属の除去率(%)

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Case-1	23	118	8	11	11	89	6	106	3
Case-2	49	106	-	26	36	96	7	104	16

(3) 重金属の除去と消費電力

次に重金属の除去率と消費電力と併せて検討することにより、FeCl₃の添加効果を所要エネルギーの節減の観点から示す。図-8は重金属項目のうちCd・Zn・Cuの3項目について除去率の経時変化をみたものである。Cdでは、5~15dの範囲でCase-2の除去率が高かったが、18d以降はCase-1の方が高くなった。Znも同様の傾向を示したが除去率の逆転はみられなかった。また、CuはCase-2において10d以降除去が進んだのに対して、Case-1では除去率は伸び悩んだ。そのため、33dの試験期間中では除去率に36%と11%と大差が生じた。しかも、時間とともに除去率の差は広がる傾向がみられた。以上のことと図-3でみた消費電力の差を併せて考えるとCuのケースでは塩化鉄(III)の投入効果が大きいことが推察される。

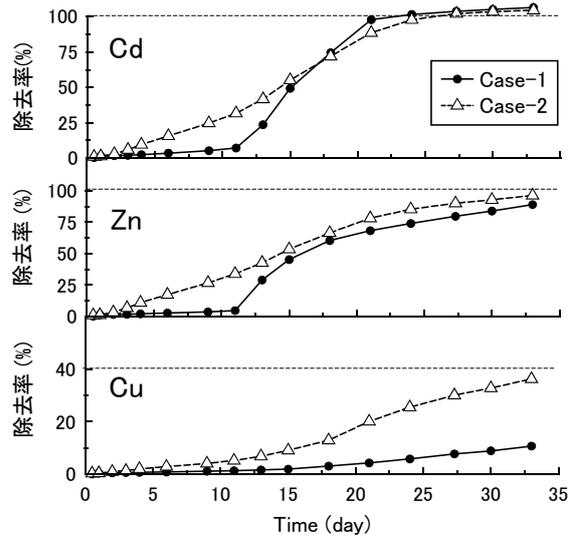


図-8 Cd・Zn・Cuの除去率の時間変化

4. まとめ

本論文では、電気修復法を農地土壌へ適用するための基礎データの取得を目的として、カドミウム汚染土壌を用いた室内規模の浄化試験から得られた知見を取りまとめた。結果を要約すると次の通りである。

- 1) カドミウムについて汚染土壌中の1M HCl抽出態のカドミウムはほぼ100%除去された。そのときの所要電力は乾土1kg当たり230Whであった。
- 2) 9つの重金属成分の除去率をみると、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。
- 3) 塩化鉄(III)の添加により、除去率が高いグループでは、処理中盤までの消費電力低減効果が期待され、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。

[謝辞]

本研究は(独)農研機構の共同研究制度のもと、農村工学研究所水環境保全研究室と(株)富士エンパイロンと共同で実施しました。本稿の内容に関してはたくさんの方から助言をいただきました。ここに厚く感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) Lageman R., Pool W. and Seffinga G.(1989) : Electro-Reclamation : Theory and Practice, Chemical & Industry, No.18, pp.585-590.
- 2) 塩濱圭治(2005) : 重金属汚染土壌の原位置浄化技術電気修復法(Electro-Remediation), 土地改良, 第245号,

pp.48-50

- 3) 村上譲二・塩濱圭治(2008)：硝酸性窒素汚染地下水の
拡散防止技術の開発，浅沼組技術研究報告，No.20，
pp.43-46
- 4) 環境省 水・大気環境局 (2006)：平成 17 年度農用地
土壤汚染防止法の施行状況
- 5) 浅見輝男(2001):データで示すー日本土壤の有害金属
汚染，アグネ技術センター，p.7