

電気泳動を用いた土壌修復に関する基礎的研究

Fundamental study of the electrokinetic process for soil remediation technology using salts as model substance

ABSTRACT

明本 靖広・若杉 郷臣・富田 恵一

AKEMOTO Yasuhiro*, WAKASUGI Motoomi*
TOMITA Keiichi*

受付：2024 年 1 月 12 日

受理：2024 年 2 月 29 日

循環資源部環境システムグループ

Corresponding Author AKEMOTO Yasuhiro
akemoto-yasuhiro@hro.or.jp

The electrokinetic process, a contaminated soil remediation technology, has the potential for in situ remediation; however, few studies are currently in Japan. Therefore, we conducted a fundamental study on the factors that affect the removal of pollutants using sodium and chloride ions, which are also factors involved in salt damage, as models. Sodium ions moved toward the cathode, and chloride ions moved toward the anode and there were transported outside the soil section. The anion removal rate decreased because of the electroosmotic flow from the anode to the cathode. Humic substances, organic matter commonly present in soil, interfere with sodium migration.

Keywords: Electrokinetic process, Electromigration, Electroosmotic flow, Salt damage, Soil remediation.

1. はじめに

有害な無機物を含む土壌は、自然・人為由来問わず様々なものが存在し、その要因となる物質も重金属や過剰な塩類、放射性物質など様々である。無機物の特徴として、有機物のように分解して無害化という方策が取れないことが挙げられる。そこで、環境中への拡散を防止するために低い溶解度の化学形態へ変換する安定化、あるいは地下水との接触を遮るといった封じ込め方法が提案されている。本来であれば有害物質そのものを分離することが望ましいが、無機物に対して有効な分離技術は少なく、現状では有害物質を土壌ごと取り出す掘削除去が一般的である。しかし、掘削や運搬時の飛散に伴う二次汚染が懸念されることや資源としての土が失われてしまうといった点で課題がある。

本研究で着目した動電的手法は、土壌に電位を印加することで発生する電気泳動および電気浸透流を用いて土壌中の物質を分離する技術である¹⁾。電気泳動は電場におけるイオンの動きであり、正電荷を有する陽イオンは陰極方向へ、負電荷を有する陰イオンは陽極方向へそれぞれ移動する(図1)。電気浸透流は電位の印加に伴って発生する水の流れである。土壌表面は主に負電荷を有するため、配向した陽イオンが電

気泳動によって陰極側へ移動する際に、配位した水分子と一緒に移動する。さらに水分子は粘性によって周囲の水分子を引き連れて動くことになるため、全体として陰極方向へ水の流れが発生する。この動電的手法は土壌を掘削することなく汚染が生じたその場(原位置)で施工可能という特徴や、透水性の低い土壌にも適用可能であるという利点を有しているが、国内での検討例は極めて少ない。そこで本研究では、比較的分離が容易と想定され、且つ塩害の要因物質でもあるナ

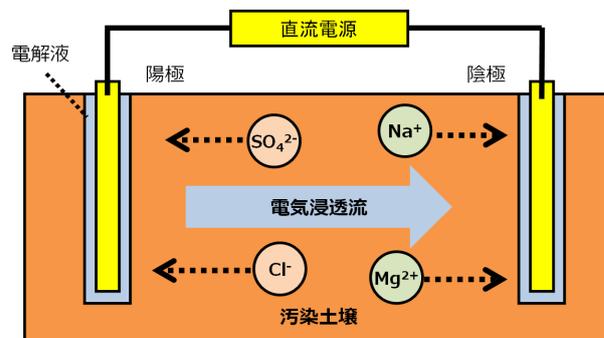


図1. 動電的手法の概念図

Fig. 1. Schematic diagram of electrokinetic process

トリウムおよび塩化物イオンを対象に、この動電的手法における電位の印加時間や共存物質などの諸条件が土壤中の物質移動に与える影響に関して、基礎的な検討を行った。

2. 実験

2.1. 土壌

模擬土壌として、白陶土（化学用、富士フィルム和光純薬株式会社）を用いた。この物質は白色の粉末で、汚染物質に対する吸着能や pH 緩衝能が低く、電位の印加条件に対する対象物質の挙動を観測しやすいことから、模擬土壌として採用されている^{2),3)}。

模擬腐植土壌は白陶土にフミン酸（富士フィルム和光純薬株式会社）を加えて作製した。腐植物質は天然に存在する不定形高分子の有機化合物であり、カルボキシ基やフェノール性水酸基を有していることから、金属との錯体形成能を有する。また、腐植物質そのものが疎水性であるために疎水性相互作用や、界面活性能なども有している⁴⁾。先述の通り腐植物質は不定形であり、構造を定めることが極めて難しい一方で、環境中における物質移動・循環に大きく寄与している⁴⁾。腐植物質は化学的な溶解度によってフミン酸、フルボ酸、ヒューミンに大別されるが、入手の容易さなどによりフミン酸が代表的に用いられる場合が多いため、本研究でもフミン酸を採用した。

2.2 模擬土壌の作製

白陶土に対して重量比 1:4 の割合で純水を加え、軽く振とうさせて粘土鉱物を分散させた。その後、塩化ナトリウム溶液を添加し、150 rpm で 24 時間振とうした。泥状の混合物をポリビーカーに移し、105℃で一晩（約 16 時間）乾燥させ、メノウ乳鉢で軽く粉碎したものを模擬土壌とした（ナトリウム濃度：200 mg/kg）。この土壌に対して含水率が 30% 程度になるように純水を加え、良くかきまぜたものを試験に用いた。

腐植物質を含む土壌においては、白陶土に対して炭素濃度が 10% 程度になるようにフミン酸粉末を混合させ、含水率が 30% 程度になるように純水を加えたものを模擬腐植土壌とした。

2.3. 実験装置

本研究で使用した装置を図 2 に示す。アクリル樹脂製の円柱状であり、内径 3 cm で長さ 10 cm の泳動槽と、内径 3 cm で長さ 5 cm の 2 つの電極槽から構成されている。この装置には概ね 80 g の土壌が充填されることになる。電位の印加に伴って、陽極から陰極に向かって水の流れ（電気浸透流）が発生するため、陽極の電解液は減少する。そのため、液面センサー（株式会社藤原製作所）にペリスタリックポンプ（MP-1000, 東京理化工機株式会社）を接続することで、水位の減少に応じて自動的に純水を供給し、陽極電解液を一定量に維持するシステムを構築した。反対に、電気浸透流の集積によって陰極槽の水位は上昇していくため、陰極槽の上

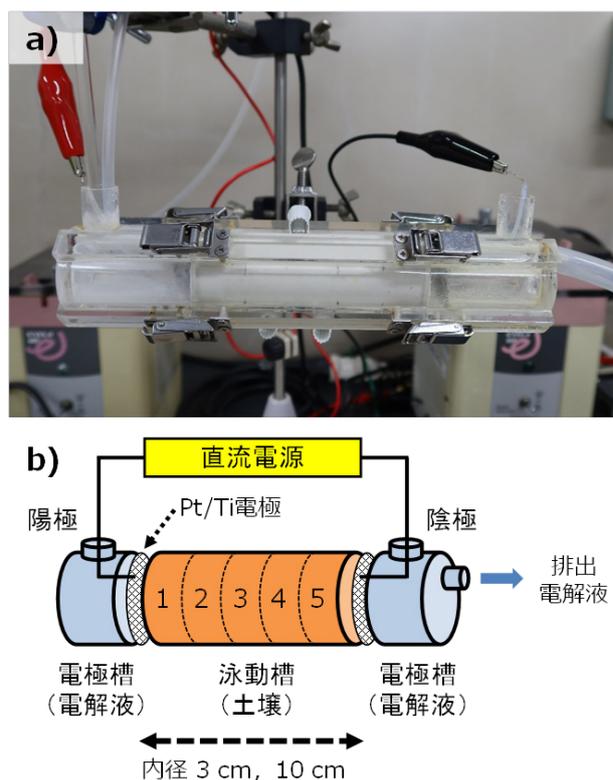


図 2. a) 装置写真と b) 模式図

Fig. 2. a) Picture and b) schematic diagram of electrokinetic device

部には排出口を設け、シリコンチューブを接続してオーバーフローしてきた電解液をメスシリンダーで受けている。

電源はプログラム多出力電源（PPS303, アズワン株式会社）を用いた。電流値は電源に内蔵されている電流計によって逐次記録した。電極は直径 3 cm で厚さ 1 mm のメッシュ状チタン電極に白金をコーティングしたものをを用いた。先述した電気浸透流は電極も通過していく必要があり、この水の流路を確保するためにメッシュ状にしている。また電極の溶解などを伴わずに、安定して使用し続けることを念頭に不溶性の素材を用いた。

土壌と電極の間には、直径 3 cm になるように円形に切り出した定量ろ紙（5C, アドバンテック東洋株式会社）を配置し、土壌が電極槽へ流出するのを防止している。電極槽と泳動槽の間にはシリコン O リング（株式会社コクゴ）を挟み込み、留め具で固定することで水漏れを防止している。

2.4. 分析方法

電位の印加後、泳動槽中の土壌を陽極側から 2 cm ずつ取り出し（Section 1～5）、105℃で一晩乾燥させ、その重量変化から含水率を算出した。乾燥土壌はメノウ乳鉢で粉碎し、以降の抽出操作に用いた。乾燥土壌に対して固液比で 1:5 となるように超純水を加え、1000 rpm で 1 時間振盪させた（1:5 水抽出法⁵⁾。また、陽極・陰極の電解液、オーバーフローにて得られた排出電解液中のナトリウム濃度はフレー

ム原子吸光光度計（ZA-3300，株式会社日立ハイテクサイエンス）で測定した。同操作で得られた検液中の塩化物イオンは、イオンクロマトグラフで測定した（Compact IC 861，Metrohm AG）。分離カラムはSI-90 4E（Shodex，昭光サイエンス株式会社），溶離液はカラム推奨の 1.8 mmol/L Na₂CO₃/1.7 mmol/L NaHCO₃ を用い，流速 1 mL/min の条件で分析を行った。腐植物質を添加した土壌においては，同抽出方法で得られた検液中の有機炭素濃度を全有機炭素計（TOC-V_{CPH}，株式会社島津製作所）で測定した。

白陶土は X 線回折装置（Smart Lab，株式会社リガク）にて CuK α 線を用い，5–65° の範囲で 0.01 step，1° /min のスピード，管電圧は 40 kV，管電流は 30 mA で測定した。

土壌の炭素量は全自動元素分析装置（Vario EL cube，エレメンター株式会社）を用い，燃焼法にて測定した。陽イオン交換容量（Cation exchange capacity; CEC）は村本らの手法に基づいて測定し⁶⁾，フミン酸ナトリウムのカルボキシ基量は酢酸カルシウム法を用いて求めた⁷⁾。

2.5. 除去率の算出

ナトリウムの除去率は以下の式を用いて算出した。

$$R = \frac{A_C + A_E}{A_I} \times 100$$

ここで，R は除去率（%），A_C は陰極槽中のナトリウム量（mg），A_E は排出電解液中のナトリウム量（mg），A_I は実験前の土壌中ナトリウム量（mg）を示している。一方，塩化物イオンの除去率は，A_C に陽極槽中の塩化物イオンの量（mg）を入れることで算出した。

3. 結果

3.1. 作製した土壌の性質

模擬土壌として用いた白陶土の X 線回折結果を示す（図 3）。解析の結果，ケイ酸塩鉱物の一つであるパイロフィライトと石英を主成分とする混合物であった。表 1 に白陶土および作製した模擬腐植土壌の性質を示す。白陶土の炭素量は定量下限以下（< 0.8%）であり，CEC も低い結果となった。このことは 2.1 で述べた錯体形成能や pH 緩衝能が低いことと矛盾しない。フミン酸を加えた模擬腐植土壌においては，炭素濃度として 9.0%，CEC は 38.8 cmol/kg という結果となった。先行研究において十勝地方の厚層黒ボク土の性状が報告されており⁸⁾，この値と比較すると概ね同程度となることがわかった。フミン酸のカルボキシ基量は 4.10 mol/kg と算出され，腐植物質標準試料である猪之頭フミン酸（4.35 mol/kg）とほぼ同程度であることがわかった。

3.2. 印加時間および電位印加条件の変化に伴うナトリウムの除去率の変化

印加時間が与えるナトリウムの除去率への影響を図 4 に示す。電位勾配を 1 V/cm の条件で，6，24，48，72 時間

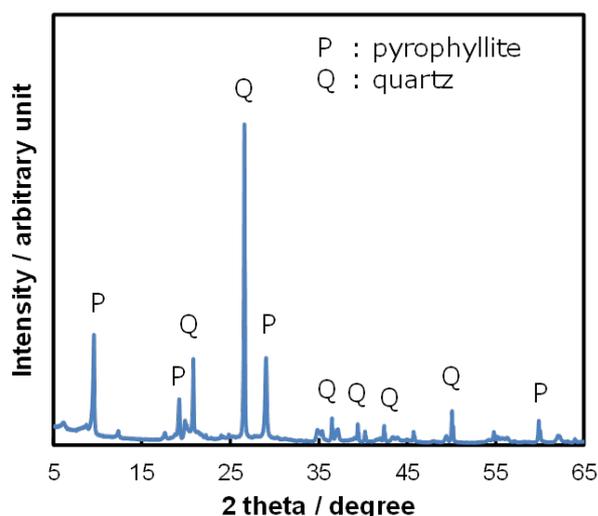


図 3. 白陶土の X 線回折図
Fig. 3. X-ray diffractograms of white clay.

表 1. 模擬土壌の性質
Table 1 Characterization of the model contaminated soil.

	炭素濃度, %	CEC / cmol kg ⁻¹
白陶土	< 0.8	4.4
模擬腐植土壌	9.0	38.8
厚層黒ボク土 ⁸⁾	8.8	38.3

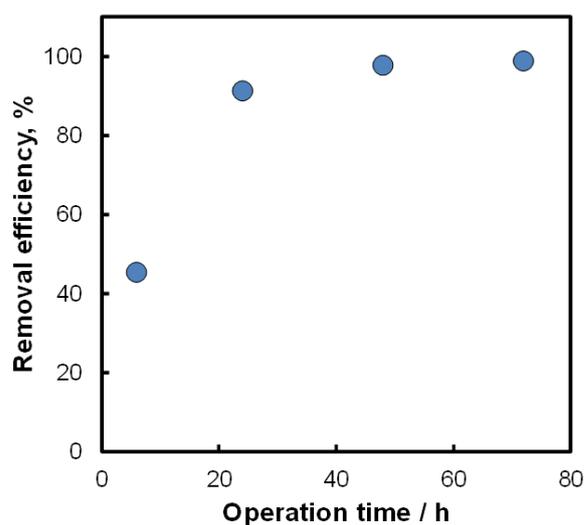


図 4. 異なる印加時間におけるナトリウムイオンの除去率（電位勾配 1 V/cm）
Fig. 4. Removal efficiency of sodium ion from the model contaminated soil at different operation time, potential gradient: 1 V/cm.

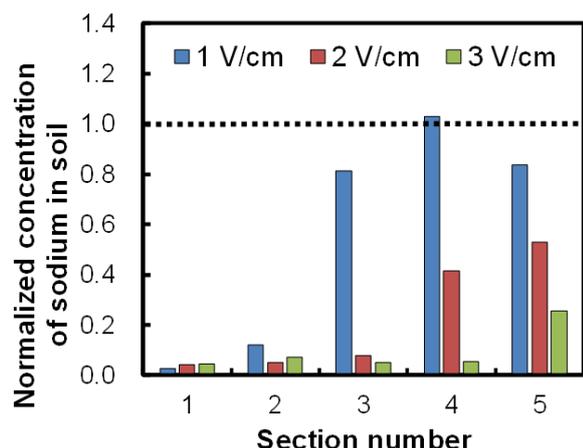


図5. 異なる電位勾配における土壤中ナトリウムイオンの残留割合 (印加時間 6 時間)
Fig. 5. Distribution of sodium ion in the model contaminated soil at different potential gradient after 6 hours operation.

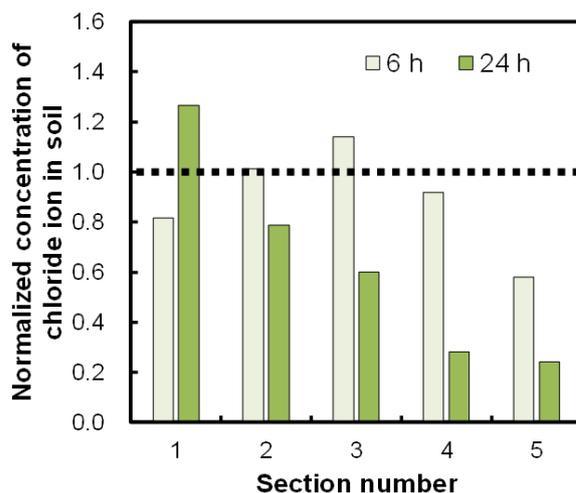


図6. 異なる印加時間における土壤中塩化物イオンの残留割合 (電位勾配 1 V/cm)
Fig. 6. Distribution of chloride ion in the model contaminated soil at different operation time, potential gradient: 1 V/cm.

電位を印加した際の除去率はそれぞれ 45%, 91%, 97%, 98%であり, 印加時間 24 時間で添加したナトリウムのほぼ全量が除去されていることがわかる. 図5に異なる電位勾配で6時間電位を印加した後の土壌ごとのナトリウム残留割合を示す. 縦軸はナトリウムの残留割合で, 実験前のナトリウム濃度で規格化している. この値は1より小さいと電位の印加後にナトリウム濃度が減少していることを示している. 電位勾配 1, 2, 3 V/cmにおける除去率はそれぞれ 45%, 76%, 90%であり, 6時間という短い時間でも3 V/cmにまで電位勾配を上げることで高い除去率が得られることが示された.

いずれの条件においても陽極中からはナトリウムは検出されなかった. また, 陽極から電解液を供給し続けるため, 含水率は実験前後で大きく変化は見られなかった.

本研究においては, 装置そのものの温度上昇は見られなかった. しかし, フィールドスケールで試験を行った結果, 1 V/cmを超える電位を印加した場合に土壌温度が 100°C近くまで上昇するため, 電力損失につながるという報告もある⁹⁾. 高電圧を用いれば除去に係る時間も短縮可能ではあるが, 必ずしも除去率が比例的に向上するわけではないことが推察される. よって, 実際の汚染区域に適用する際の電位勾配は概ね 1 V/cm が上限になると想定される.

3.3. 塩化物イオンの挙動

電位勾配 1 V/cmの時の塩化物イオンの残留割合を図6に示す. 塩化物イオンは陰イオンであり電気泳動によって陽極へ移動するため, 陰極側 Section 5 における濃度が減少し, 陽極側 Section 1 に集積することで濃度が高くなる. 塩化物イオンの移動度は $6.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$, ナトリウムイオンの移動度は $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ とされており¹⁰⁾, 塩化物イ

オンの方が大きな値を有する. しかし, 除去率は6時間で20%, 24時間で34%とナトリウムイオンよりも低い除去率になった. これは陰極方向への電気浸透流が発生しているために, 塩化物イオンはこの水の流れに逆らって陽極側へ移動することになる. 結果として, ナトリウムよりも低い除去率になったと考えられる.

3.4. 腐植物質を含む土壌におけるナトリウムの除去率変化

図7に模擬腐植土壌におけるナトリウムの残留割合を示す. 今回用いたフミン酸は既にナトリウムを含んでいた. そこで, フミン酸を含まない白陶土にナトリウムが同濃度 (600 mg/kg) 含むように添加した土壌を作製し, 除去率の比較を行った.

フミン酸を含まない土壌の場合, 電位勾配 1 V/cm で6時間の印加時間の条件で, ナトリウムの除去率は34%であったが, フミン酸を含む土壌の場合は18%と低下した. 腐植物質はカルボキシ基や水酸基などの多くの官能基を有するため, 模擬土壌の陽イオン交換容量が上昇する. ナトリウムの移動においては, 腐植物質が有する官能基からの相互作用を受けるために, 除去率が低下したと考えられる. しかし, 同条件で印加時間を24時間にした場合, 除去率は91%まで向上した. このことから, ナトリウムの移動速度そのものは低下するものの, 処理時間を長くすることで除去は可能であることが示された.

腐植物質は炭素濃度で評価しており, その値は実験前後で大きく変わらなかった. 先述の通り腐植物質はカルボキシ基などの酸性官能基を有するため, その解離によって負電荷を有するコロイドとしてふるまうことが予想される. 電気泳動移動度は電荷が大きく, サイズの小さな分子ほど大きな値となる¹¹⁾. フミン酸の分子量は数千から数万⁴⁾とされており,

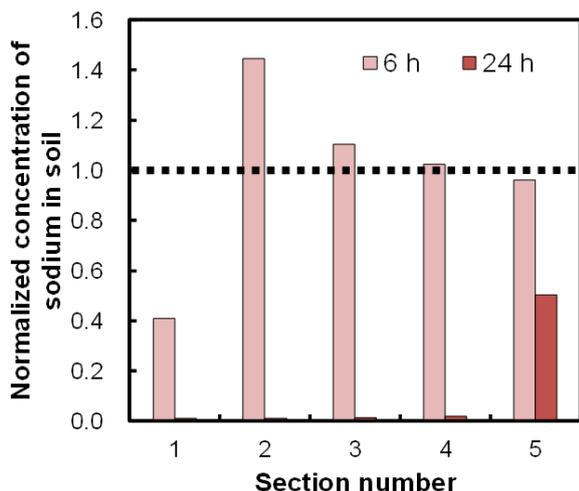


図7. 模擬腐植土壌中における電位印加後のナトリウムイオンの残留割合（電位勾配 1 V/cm）

Fig. 7. Distribution of sodium ion in the model humic contaminated soil at different operation time, potential gradient: 1 V/cm.

その移動度は塩化物イオンなどの元素と比較して極めて小さくなることが想定されるため、6時間の印加条件では変化がみられるほどに動かなかつたと考えられる。また、3.3で言及した塩化物イオンと同様に、フミン酸は負電荷を有するため、電気泳動の方向としては陽極に向かって移動するが、これは陽極から陰極へ流れる電気浸透流の方向と逆行する。フミン酸自身の移動速度が遅いため電気浸透流に流されることで、負電荷を有しながらも陰極側へ移動することが報告されている¹²⁾。これらのことから、本研究では腐植物質そのものの移動はあまり見られなかつたと考えられる。

3.5. 電流値変化および消費電力

図8は3.2で示した24時間で91%のナトリウム除去率が得られた際の電流値変化を示しており、24時間平均で4 mAの電流値となった。印加電圧 10 V および処理土壌量を基に、以下の式を用いて消費電力を算出した¹³⁾。

$$W = \frac{1}{V} \int E I dt$$

W は消費電力 (kWh)、 V は土壌体積 (m^3)、 E は電圧 (V)、 I は電流値 (A) を示している。本研究での模擬土壌中のナトリウムを91%除去するためにかかった消費電力は13 kWh/ m^3 であった。動電的手法における消費電力は、除去対象となる物質や求められる濃度基準、土壌環境などによって処理時間が大きく異なることから、変動も大きいと想定される。いくつかの先行研究を参照すると、概ね65～170 kWh/ m^3 であった^{14), 15)}。本研究では対象物質と相互作用の小さい白陶土を模擬土壌として用いていること、ナトリウムが沈殿などを生じにくく比較的除去しやすいこともあり、消費電力が既報よりも低い値となつたと考えられる。

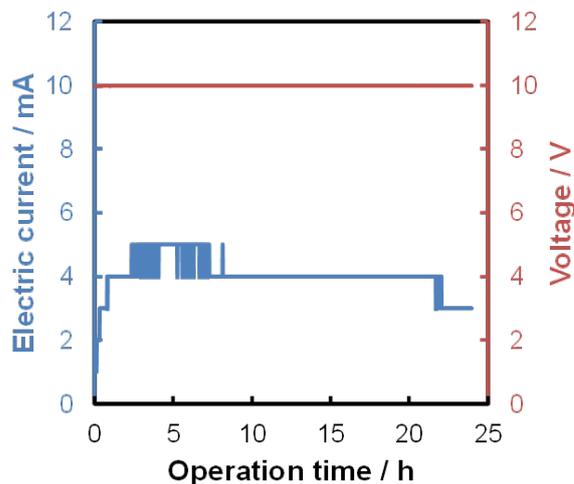


図8. ナトリウム濃度 200 mg/kg, 電位勾配 1 V/cm, 電位印加 24 時間の条件における電流値変化. 直流電源内蔵の電流計の分解能は 1 mA.

Fig. 8. Electric current value under the conditions of sodium concentration 200 mg/kg, potential gradient 1 V/cm, and 24 hours operation. The ammeter with a built-in DC power supply has a resolution of 1 mA.

4. まとめ

本研究では、ナトリウムと塩化物イオンを対象に、動電的手法による土壌中の物質移動に関して基礎的な挙動の把握を行った。

- ・ナトリウムは 1 V/cm の電位勾配 24 時間で 91% の除去率となった。
- ・塩化物イオンはナトリウムよりも低い除去率となるものの、陽極側への泳動が確認された。
- ・腐植物質が共存することによりナトリウムの移動速度は低下するものの、24 時間の印加によって 91% が除去された。

土壌汚染対策法などで定められる対象物質として、鉛や砒素、カドミウムなどが挙げられる。動電的手法においては対象物質がイオンあるいは錯イオンのような電荷を有している形態で土壌間隙水中に存在する必要がある。規制対象となっているこれらの物質においては、そのものの化学形態や適切な可溶化手法などの検証が必要となるため、今後取り組んでいく予定である。

謝辞

本研究で使用した超純水製造装置、イオンクロマトグラフ、X線回折装置および全自動元素分析装置は、公益財団法人 JKA の補助を受けて整備されました。また、土壌や腐植物質の扱いなどについて、石黒宗秀名誉教授（北海道大学）、倉光英樹教授（富山大学）に知見を伺いました。ここに記して感謝申し上げます。

引用文献

- 1) Acar Y.B. and Alshwabkeh A.N., 1993, Principles of Electrokinetic Remediation. Environmental Science and Technology, 27 (13), 2638-2647.
- 2) Al-Shahrani S.S. and Roberts E.P.L., 2005, Electrokinetic removal of caesium from kaolin, Journal of Hazardous Materials, 122 (1-2), 91-101.
- 3) Kimura T., Takase K-I., Terui N., Tanaka S., 2007, Ferritization treatment of copper in soil by electrokinetic remediation, Journal of Hazardous Materials, 143 (3), 662-667.
- 4) 環境中の腐植物質 - その特徴と研究法, 2008, 三共出版
- 5) 土壤標準分析・測定法 POD 版, 2004, 博友社
- 6) 村本穰司, 後藤逸男, 蜷木翠, 1992, 振とう浸出法による土壌の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析, 日本土壤肥料学雑誌, 63 (2), 210-215.
- 7) 腐植物質分析ハンドブック 第二版, 2019, 農山漁村文化協会
- 8) 谷昌幸, 2013, 土壤有機物の機能と有機物を活用した土づくり, 土壤の物理性, 123, 5-10.
- 9) Athmer C.J., Ho S.V., 2009, Field studies: organic-contaminated soil remediation with Lasagna technology. In: Reddy KR, Cameselle C (eds) Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater. Wiley, Hoboken, pp 625-646
- 10) 島尾和男, 1997, 電気泳動法の基礎知識, 生物物理化学, 41 (1), 1-11.
- 11) 電気泳動分析 (分析化学実技シリーズ), 2010, 共立出版
- 12) Iwamura T., Akemoto Y., Tanaka S., 2020, Enhancement effect of humic acid on removal of lead from soil by electrokinetic process, Analytical Sciences, 36, 627-630.
- 13) Zhao M., Ma D., Wang Q., Wang Y., Sun X., 2022, Electrokinetic remediation of Cd-contaminated soil using low voltage gradients coupled with array adsorption zone and polarity exchange, Process Safety and Environmental Protection, 157, 81-91.
- 14) Lageman R., 1993, Electroreclamation. Applications in the Netherlands, Environmental Science and Technology, 27 (13), 2648-2650.
- 15) Kim D-H., Yoo J-C., Hwang B-R., Yang J-S., Baek K., 2014, Environmental assessment on electrokinetic remediation of multimetal-contaminated site: a case study, Environmental Science and Pollution Research, 21, 6751-6758.

要旨

汚染土壌修復技術の一つである動電的手法は原位置浄化手法としての可能性を有するが、国内での検討例が少ないのが現状である。そこで、汚染物質の除去に与える因子に関して、塩害の要因物質でもあるナトリウムイオンおよび塩化物イオンをモデルとしてその基礎的な研究を行った。陽イオンであるナトリウムイオンは陰極方向へ、陰イオンである塩化物イオンは陽極方向へそれぞれ移動し、土壌系外まで運ばれた。陽極から陰極に向かって発生する電気浸透流の影響により、陰イオンの除去率は低下することがわかった。また、土壤有機物の一つである腐植物質が、ナトリウムの泳動に与える影響の有無について検証し、腐植物質の存在によってナトリウムの泳動が妨害されることを確認した。