

学 位 論 文 題 名

Studies on the Improvement of Removal Efficiency
of Contaminants from Clayey Soil
by Electrokinetic Remediation Method

（エレクトロカイネティックレメディエーション法における
粘土質土壌からの汚染物質の除去効率改善に関する研究）

学位論文内容の要旨

近年、重金属や有機化合物などの有害化学物質によって汚染された土壌が多数発見されている。日本国内だけでもこのような汚染箇所は、13～40 万カ所存在すると推定されている。現在、土壌汚染は有効な土地利用や都市の再開発を行う上で障害となり、水質汚濁や大気汚染と並ぶ深刻な社会問題として早急に対策を立てることが必要とされている。こういった社会背景から、国内外で汚染土壌を浄化する技術の研究開発が盛んである。特に、汚染土壌を搬出しないで原位置・現場内で汚染物質を取り除く技術は二次的な汚染を低減させ、浄化費用を削減できるため、近年著しく発展している。エレクトロカイネティックレメディエーションは、このような原位置・現場内土壌浄化技術の一つである。この技術は、汚染箇所に直流電位を印加することで電気泳動や電気浸透流を発生させ、汚染物質を土壌から取り除くものである。また、他の技術では適用困難な粘土質土壌の浄化が可能であることなど多くの利点を持ち、将来的に発展することが有望視されている。しかしながら、この技術は通電に伴い土壌の pH が変化することや土壌を構成する有機物質によって汚染物質の移動が変化することなど多くの問題点がある。これらの影響を調査し、基礎的な知見を得ることは、この技術の改良と実用化のために不可欠であると考えられる。

本研究は、エレクトロカイネティックレメディエーションにおける基礎的検討を行うために、土壌の pH 制御可能な小型泳動装置を製作し、土壌の pH 変化が重金属の移動に与える影響や、腐植物質など共存する土壌有機物質が汚染物質の移動に与える影響について調査したものである。また、それらの結果から、汚染物質の除去効率改善に繋がる知見を得ることを目的とした。

本論文は、6 章から構成されている。第 1 章では、土壌汚染に関する現状と土壌浄化技術及び、エレクトロカイネティックレメディエーションについて解説し、本研究の目的とその概要について記述した。第 2 章では、電解槽の pH を制御することによって、土壌の pH 変化を抑制する方法の開発を試み、重金属の除去効率を従来の方法と比較した。また、土壌内に共存する土壌有機物質が除去効率に与える影響について調査した。第 3 章では、共存する土壌有機物質が六価クロムの移動へ与える影響について調査した。第 4 章では、土壌有機物質の移動挙動を調査し、土壌有機物質が持つ界面活性作用が疎水性汚染物質であるオキシ銅の除去に与える影響について評価した。第 5 章では、土壌浄化に伴って電解槽に除去された汚染物質の回収方法の開発を試みた。第 6 章は、本研究の総括である。

以下に、第2章から第5章までの概要を述べる。

第2章では、通電に伴う土壌の pH 変化を抑制し、制御することが可能な小型泳動装置を製作し、その装置における重金属イオンの移動と除去について調査した。土壌の pH 変化は電極を差し込む電解槽内の溶液が電気分解され、陽極で水素イオン、陰極で水酸化物イオンが発生し、それらが電気泳動や電気浸透流で土壌内に浸透することによって生じる。その結果、陰極近傍の土壌内で重金属イオンが水酸化物を形成して集積し、重金属を完全に除去できなくなる。本研究では、電解槽内の pH 変化に応じて中和剤を添加し、電解槽内の pH を一定に保つことによって土壌内の pH 変化を抑制することを試みた。その結果、陽極と陰極両方の電解槽内の pH を制御することで、土壌の pH を一定に保つことが可能となった。また、この方法を用いて銅・カドミウム・鉛などの重金属除去を試みたところ、陰極近傍に重金属が集積することなく、従来の方法を遙かにしのぐ除去効率を得られた。さらに、土壌の pH に応じて土壌有機物質が、重金属の移動を促進する場合と妨害する場合があることを明らかにした。

第3章では、六価クロム（重クロム酸イオン）を土壌から除去する際に、共存する土壌有機物質が六価クロムの移動に与える影響について調査した。土壌有機物質が共存しないとき、六価クロムは電気泳動で陽極に移動する。しかしながら、土壌有機物質の一つとされるフミン酸やその前駆体であるタンニン酸や没食子酸が共存することで、六価クロムが三価クロムに還元され、その移動方向を陰極へ逆転させることを明らかにした。また、このような還元反応は、土壌が酸性になり、酸化還元電位が低い没食子酸が共存することで促進されることを示した。

第4章では、土壌有機物質の移動挙動を調査し、土壌有機物質が持つ界面活性作用が疎水性汚染物質であるオキシ銅を土壌から除去する際に与える影響について評価した。その結果、土壌中の主たる有機物質であるフミン酸は、本研究の実験条件では負電荷を帯びているにもかかわらず、電気浸透流を主な原動力として陰極に移動することを明らかにした。また、このフミン酸の移動に伴い、土壌内のオキシ銅が可溶化され、その除去量はフミン酸が共存しないときの3倍程度に達することを示した。

第5章では、エレクトロカインエティックレメディエーションによって土壌から電解槽に取り除かれた汚染物質による二次的な汚染を防止するために、電解槽内で汚染物質を回収する方法の開発を試みた。本研究では、六価クロムで汚染された土壌の浄化において、陽極側電解槽に固定化タンニンからなる吸着剤カラムを設けた。その結果、土壌から除去された六価クロムは吸着剤カラムで三価クロムに還元され、回収された。従って、吸着剤カラムを使用することによって、土壌浄化で生じる排水を同時に処理しうることを示した。

以上、本研究では、エレクトロカインエティックレメディエーションで問題となる土壌の pH 変化を抑制する方法を提案し、pH が制御された土壌中における重金属の移動挙動を明らかにした。また、土壌有機物質が持つ還元作用や界面活性作用が、六価クロムを三価クロムに還元して移動方向を逆転させることや、疎水性汚染物質を可溶化して除去効率を改善することを明らかにした。さらに、土壌の浄化と同時に汚染物質を回収する方法を示した。これらの結果は、エレクトロカインエティックレメディエーションによる汚染物質の除去効率を高める上で極めて有用な知見であり、この技術の発展や実用化に寄与することが期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 大 澤 雅 俊

学 位 論 文 題 名

Studies on the Improvement of Removal Efficiency of Contaminants from Clayey Soil by Electrokinetic Remediation Method

(エレクトロカイネティックレメディエーション法における
粘土質土壌からの汚染物質の除去効率改善に関する研究)

近年、重金属や有機化合物などの有害化学物質によって汚染された土壌が多数発見されており、日本国内だけでもこのような汚染箇所は、13～40万カ所存在すると推定されている。特に産業構造の変化に伴い、工場の移転や廃止が頻繁に行われるようになり、工場跡地の土壌汚染が顕在化している。このような土壌汚染は有効な土地利用や都市の再開発を行う上でも障害となり、水質汚濁や大気汚染と並ぶ深刻な社会問題となっている。そのため汚染土壌を浄化する技術の研究開発が盛んに行われている。特に、汚染土壌を搬出することなく原位置・現場内で汚染物質を取り除く技術は二次的な汚染を低減させ、浄化費用を削減できるため、近年著しく発展してきている。本研究はこのような原位置・現場内土壌浄化技術の一つであるエレクトロカイネティックレメディエーション法について検討したものである。この方法は、汚染箇所に直流電位を印加する時に発生する電気泳動や電気浸透流によって汚染物質を土壌から取り除くものであり、他の技術では透水性が悪いために適用困難な粘土質土壌の浄化が可能であることなど多くの利点を持っている。しかし、この技術は通電に伴い土壌のpHが変化することや土壌を構成する有機物質によって汚染物質の移動が変化することなど多くの問題点がある。そこで本研究ではこれらの問題点を検討し、エレクトロカイネティックレメディエーション法における基礎的知見を得ることを目的として、土壌のpH制御可能な小型泳動装置を作製し、その装置を用いて土壌のpHが重金属の移動に与える影響や、腐植物質など共存する土壌有機物質が汚染物質の移動に与える影響について調査したものである。

本論文は、6章から構成され、第1章では、土壌汚染に関する現状と土壌浄化技術及びエレクトロカイネティックレメディエーションの概要が解説され、本研究の目的とその概要が述べられている。第2章では、電解槽のpHを制御することによって、土壌のpH変化を抑制する方法の開発を試み、この方法による重金属イオンの除去効率を従来法と比較して

いる。また、土壌内に共存する土壌有機物質が重金属イオンの除去効率に与える影響について調査している。第3章では、共存する土壌有機物質が六価クロムの移動へ与える影響について、第4章では、土壌有機物質の電場内での移動挙動を調査するとともに、土壌有機物質が持つ界面活性作用が疎水性汚染物質である銅オキシンの除去に与える影響について評価している。第5章では、電解槽に除去された汚染物質の回収方法の開発が試みられ、第6章では、本研究の総括が行われている。

エレクトロカイネティックレメディエーション法の実施に伴う土壌pHの変化は、電解槽内の溶液が電気分解され、陽極で水素イオン、陰極で水酸化物イオンが発生し、それらが電気泳動や電気浸透流で土壌内に浸透することによって生じる。その結果、陰極近傍の土壌内で重金属イオンが水酸化物を形成して集積したり、陽極付近では土壌が酸性化し粘土鉱物の主成分であるアルミニウムの溶出が起こる。これらの問題に対処するため、本研究では、電解槽内のpH変化に応じて中和剤を添加し、電解槽内のpHを一定に保つことによって土壌内のpH変化を抑制することを試み、pH制御可能な小型の泳動装置を作製し検討を行っている。その結果、陽極と陰極両方の電解槽内のpHを制御することで、土壌のpHを一定に保つことを可能とし、重金属イオンの水酸化物の集積やアルミニウムの溶出を防ぐことを可能にするとともに、銅・カドミウム・鉛などの重金属イオンに対し効率のよい除去を達成している。さらに、土壌有機物質の存在が、土壌のpHに応じて重金属の移動を促進したり妨害することを明らかにしている。

腐植物質の電場中での移動挙動を調査したところ、腐植物質は負電荷を帯びているにもかかわらず、電気浸透流を主な原動力として陰極側に移動することを明らかにしている。また、界面活性作用を有する腐植物質の移動に伴い、土壌内の難水溶性銅オキシンが可溶化されて移動し、その除去量は腐植物質が共存しないときの3倍程度に達することを示している。この結果は、腐植物質の界面活性が難水溶性有機化合物の除去のための浄化剤となりうることを示しており興味深い。

また、土壌有機物質が六価クロムの移動に与える影響が調査され、土壌有機物質が共存しないとき、六価クロムは電気泳動で陽極に移動するのに対し、土壌有機物質の一つである腐植物質やその前駆体であるタンニン酸や没食子酸が共存することで、六価クロムが三価クロムに還元され、その移動方向を陰極側へ逆転させることを明らかにしている。

エレクトロカイネティックレメディエーションによって土壌から電解槽に取り除かれた六価クロムによる二次的な汚染を防止するために、固定化タンニンを用いて電解槽内で六価クロムを回収する方法の開発も試みている。

以上、本研究では、エレクトロカイネティックレメディエーションで問題となる土壌のpH変化を抑制する方法を提案し、pHが制御された土壌中における重金属の移動挙動を明らかにした。また、土壌有機物質が持つ還元作用や界面活性が、六価クロムを三価クロムに還元して移動方向を逆転させることや、難水溶性汚染物質を可溶化して除去効率を改善することを明らかにしている。さらに、土壌の浄化と同時に汚染物質を回収する方法を提案している。これらの結果は、エレクトロカイネティックレメディエーションによる汚染物質の除去効率を高める上で極めて有用な知見であり、この技術の発展や実用化に寄与することが期待できる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。