

学位論文題名

Development of remediation methods for lead
contaminated soil and water by using electrokinetic
process and phytoremediation

(エレクトロカイネティック法とファイトレメディエーションによる
鉛汚染土壌及び水の修復法の開発)

学位論文内容の要旨

There has been increasing concern in recent years over the discharge of metals and other chemicals into soil. The background levels of lead in soil are typically in the range from 2 to 200 $\mu\text{g/g}$, with an average value of 10 $\mu\text{g/g}$. The permissible limit of lead in drinking water is 0.05 mg/L. The presence of lead in drinking water and soil above the permissible limit causes various types of diseases, such as anemia, encephalopathy, hepatitis and nephritic syndrome. Thus, it is imperative to develop innovative technology to clean up lead in contaminated soil. Phytoremediation is considered as a promising process since it's a publicly appealing for green remediation and the lowest cost among other technologies, but it needs special plant with a high enough biomass. Several studies have been reported and reviewed on the potential use of electrokinetic (EK) process in laboratory studies and field application. However, the slow desorption of heavy metals from soils has been a major impediment to the successful EK remediation of contaminated sites. Another approach to remove heavy metals from contaminated soil and groundwater was a hybrid technique of EK remediation and phytoremediation. However, those methods have not yet been tested comprehensively in laboratory studies and economically evaluated in a real field scale. It is therefore important to investigate the desorption behavior of heavy metals from soils and to deploy appropriate strategies to enhance the desorption efficiency for EK remediation. The aim of the study was (1) to develop remediation on the enhancement of the desorption characteristics of Pb^{2+} from kaolinite clay with various kinds of ligand, electrolyte and in their implication in the EK process, (2) to evaluate a potential application of drinking water sludge (DWS) as an entrapping zone (EZ) coupled with EK on the removal of Pb^{2+} from kaolinite clay, (3) to assess enhancement of electrokinetic/electrochemical on the phytoremediation of contaminated water and soil by using Kentucky bluegrass as a hyperaccumulator species. This doctoral thesis was consisting of five chapters:

Chapter 1. The background of this study was described and theoretical aspect in considering of electrokinetic and phytoremediation was discussed. The study objective was also stated in this chapter.

Chapter 2. Development of innovative experimental apparatus for water and soil remediation was described in detail here.

Chapter 3. The influence of electrolyte and ligand on the adsorption of lead ion into kaolinite clay and the removal of lead by electrokinetic process was investigated.

This study provided a guidance for the selection of chelating agents (e.g. DTPA, EDTA, NTA, PDA, ADA and SCMC) as well as electrolytes (sodium salts of NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , H_2PO_4^- , and nitrate salt of Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) to enhance the efficiency in electrokinetic (EK) remediation of lead from kaolin soil. In this study, the batch adsorption experiment

of Pb^{2+} into kaolinite clay was evaluated at different ionic strength, ligand concentration and solution pH values. Experimental isotherms were adjusted by Langmuir model values. The results showed that the presence of ligand in clay solution was implied to the extension of pH in which lead desorption could be proceeded in alkalized environment. The addition of high concentration of cation electrolyte in clay solution slightly enhanced the desorption of lead ion by roughly 80 to 100%. The enhancement ability of combined use ligand and low electrolyte concentration (0.001 M) has similar capability with a single high electrolyte concentration (0.1 M). The combined use of 0.1 M EDTA or SCMC with 0.001 M KNO_3 has prospectus to enhance the removal of lead ion from kaolinite clay by electrokinetic process.

Chapter 4. The combined use of aluminum drinking water treatment residuals as an entrapping zone with electrokinetic remediation was discussed in this chapter.

Waste recycling and re-utilization are two energy-efficient processes that have gained popularity due to environment-friendly and cost-reductive advantages. Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) are waste by-products from the drinking water treatment process which are produced daily in large quantities and are typically disposed in landfills. Nowadays in Japan, Al-WTRs are produced by the addition of polymeric aluminum salts (PAC) into raw water to remove colloids, silt and clay-size particles and color. In this study, the assesment potential application of Al-WTRs coupled with a well known technology, Electrokinetic (EK) remediation as an entrapping zone (EZ) to remove lead (Pb) from kaolinite clay soil was presented. Laboratory experiments were performed with variable conditions including (i) type of Al-WTRs materials and the application of Al-WTRs as an entrapping zone (EZ) system during the EK processing, (ii) pH and (iii) type of electrolyte. The potential of leachability of aluminum from Al-WTRs as the result of EK process was also discussed. The results show that the lead ions in the contaminated soil were transferred into the EZ by EK process and immobilized by the reaction with polymeric aluminum residual in the Al-WTRs. The lead-polymeric aluminum residual compound, which was not dissolved by diluted organic acid (0.1 M acetate buffer), was retained in the EZ and accumulated there. The total amount of lead in the EZ was much more than the initial concentration in the contaminated soil after the electrokinetic process for 72 h. It is expected that the results reported here would provide useful information for remediation of lead contaminated sites and also the potential economic value of a waste by-product from drinking water industries

Chapter 5. The combined use of electrokinetic with phytoremediation (EAPR) on the removal lead ion from contaminated water and soil by using Kentucky bluegrass (*Poa pratensis*) was described in this chapter.

The use of a combination of electrokinetic remediation and phytoremediation to decontaminate water and soil with Pb^{2+} has been demonstrated in a laboratory-scale experiment. A hydroponic setting was used to evaluate the potential uptake of initial lead concentration (e.g. 300 and 500 mg/L) into Kentucky bluegrass both by phytoremediation and EAPR process for contaminated water. The effectiveness of common agrochemical, urea used as a chaotropic agent to facilitate Pb^{2+} removal was also studied. Our finding showed that lead accumulation was generally higher in the plant roots treated with EAPR than that by phytoremediation, although there was similar accumulation of lead concentration in the plant shoot for both method. The overall metal uptake in plant shoots was higher under EAPR treatment compared to phytoremediation. Analysis of chlorophyll content in treated plant with high lead concentration for both methods has showed that Kentucky bluegrass could not cope with the stress by lead compared to the control. In contrast, the presence of chaotropic agent in aqueous media (e.g. 0.1 or 0.01%) has increased plant tolerance to the lead uptake.

学位論文審査の要旨

主査	教授	田中俊逸
副査	教授	古月文志
副査	教授	露崎史朗
副査	教授	嶋津克明
副査	准教授	豊田和弘

学位論文題名

Development of remediation methods for lead contaminated soil and water by using electrokinetic process and phytoremediation

(エレクトロカイネティック法とファイトレメディエーションによる鉛汚染土壌及び水の修復法の開発)

本研究は、鉛で汚染された土壌及び水の修復のために、電気化学的手法(Electrokinetic Remediation: EK法と略す)に基づく幾つかの方法について検討したものである。近年、我が国では、産業構造等の変化に伴い、事業所や工場の移転や廃業が行なわれ、跡地から土壌の汚染が発覚するなど、土壌汚染が顕在化している。そこで我が国では2003年に土壌汚染対策基本法を制定し、汚染土壌の報告とともに、所有者あるいは汚染者に土壌の修復の義務を課すようになった。土壌の汚染は、汚染物質の種類や濃度、土壌の成分や周辺環境によって状況が異なるため、汚染箇所ごとにそこに適した修復法を選ばなければならない。従って、多様な種類の修復技術の開発が待たれている。土壌の修復技術には、土壌洗浄法、真空吸引法、微生物を用いるバイオレメディエーション、さらには植物を用いるファイトレメディエーションなど様々な手法が考案されている。本研究で検討されているEK法もそのような土壌修復法の一つである。

本研究では主に、(1) EK法における鉛イオンの除去効率に対する配位子及び電解質の種類と濃度の影響が検討され、(2) 浄水場から排出されるアルミニウムスラッジを鉛イオンの捕捉ゾーンとする手法が開発され、最後に(3) EK法とファイトレメディエーション法を組み合わせる方法の可能性が検討されている。

本論文は6章からなっており、第1章では、土壌汚染とその修復技術に関してこれまでの研究例を紹介するとともに、本研究の目的が述べられている。第2章では、EK法の実験に用いた4種類の泳動装置について説明されている。第3章は、EK法での鉛イオンの除去挙動に与える電解質の種類と濃度、及び鉛イオンと錯形成能を示す幾つかの配位子の効果について考察したものである。その結果、土壌鉱物とのイオン交換に基づく除去の際には、高濃度の電解質を必要とするが、配位子を共存させることによって、低い電解質濃度でも十分な除去が達成されることを示した。第4章では、浄水場で排出されるアルミニウム凝集体スラ

スラッジを、EK法の中で汚染物質を捕捉するゾーン（Entrapping Zone）として用いる方法について検討している。札幌市の2カ所の浄水場から採取したアルミニウムスラッジについて、その表面積や鉛イオンに対する吸着特性を調べ、スラッジからなるゾーンをEK法の電極間に配置することによって、汚染土壌からEK法によって移動してきた鉛イオンをこのゾーンに導入するシステムを構築した。このシステムにおいては、鉛イオンはスラッジゾーンで捕捉され、それより下流側の陰極付近の土壌には、鉛イオンが移動しないことが確認されている。この手法は、汚染物質を狭いスラッジゾーンに濃縮して集められるので、一般のEK法で必要となる移動水の処理が必要なくなるなどそのメリットは大きい。また、スラッジからのアルミニウムの溶出についても検討され、スラッジゾーンを陰極側に近いところに配置することにより、アルミニウムの溶出を抑えることができることを見出している。

第5章では、EK法とファイトレメディエーションとの組み合わせについて検討されている。ファイトレメディエーションは、汚染箇所に植物を植えるだけで汚染物質を土壌から植物に移行することができる安価で簡単な手法であり、そのため周辺住民からも受け入れ易い土壌修復法として期待されている。しかし、汚染物質を除去できる範囲が、用いた植物の根の周辺に限られるなど、その利用においては幾つかの制限がある。このようなファイトレメディエーションの欠点を補うために、EK法と組み合わせる手法が試みられた。最初に電極等の配置を決めるために、寒天を媒体として実験が行われ、陰極を泳動槽の上部の中心に置き、泳動槽の四隅に陽極を配置することで、水中の鉛イオンが陰極周辺に集まり、比較的効率よく植物に移行できる可能性を明らかにした。芝生の材料として北海道でもよく用いられているケンタッキーブルーグラスを用いて検討が行われ、EK法の中でこの植物は十分成長が可能であり、このシステムの中での鉛イオンの生物濃縮係数や、植物の根から茎への移行係数が求められている。また、EK法の稼働中に植物が受けるストレスをクロロフィルの測定から評価している。結果として、汚染土壌からの鉛イオンの除去が、EK法とファイトレメディエーションを組み合わせることによって効率よく達成できる可能性を明らかにしている。

以上のように申請者は、EK法にアルミニウムスラッジからなる捕捉ゾーンの導入や、ファイトレメディエーションと組み合わせる手法を開発することで、EK法の新たな可能性を示すことに成功しており、今後のEK法の研究に大きく貢献するものと思われる。

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、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）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。