

## 水田土壌を対象とした動電学的手法による重金属除去試験

久保田富次郎\*・人見忠良\*・濱田康治\*・白谷栄作\*・三重野俊彦\*\*・塩濱圭治\*\*\*

## 目 次

I 緒 言	83	IV 水田型 EK 試験	93
II EK 法の原理と供試土壌	84	1 実験方法	93
1 動電学的浄化手法 (EK 法)	84	2 結果	94
2 供試土壌	84	V 考 察	96
III カラム試験	85	VI 結 言	97
1 カラム試験 1 (土壌 A)	85	参考文献	98
2 カラム試験 2 (土壌 B)	90	Summary	99

## I 緒 言

金属鉱山や精錬所から排出された廃水や煤塵等の影響により生じた重金属汚染農地対策が着手されて 40 年近い。この間、従来の食品安全基準である玄米 1kg 中に含まれるカドミウム (Cd) の許容含有量 1mg を超える米を産出する水田はその面積の 9 割程度が客土を主体とする対策により解消された。しかし、近年、国際的な食品安全基準の見直しを背景として Codex 委員会において、コメを始めとする食品全般に対する Cd の含有値基準の検討が行われる中で、コメについては 1kg 中に含まれる Cd の許容含有量は 0.4mg とされ、我が国においてもこの新しい国際基準に沿って国内法の改定が進められているところである。もし、コメの Cd 基準値が 1ppm (玄米) から 0.4ppm (玄米および精米) に改定された場合、コメの基準超過率 (0.3%) から推察すると、これにより新たに対策が必要となる農地面積は、(全水田面積) × 0.3% = 250 万 ha × 0.3% = 7500ha となる。このうち、面積の多くを占めると考えられる土壌中の Cd 濃度が低い農地に対しては、pH 調整や湛水・水管理などの吸収抑制技術やファイトレメディエーションを適用するとしても、一部の Cd 濃度が高い農地では、従来法である客土やその代替工法の適用が必須となる。

客土工法は、農用地土壌汚染対策の主力工法として広く採用されてきた工法であり、その効果の長期持続性に

ついても近年、検証されている (山田, 2007)。一方、客土工法の問題点として、①高コストであること、②現場によっては良質の客土資材の入手が困難であること、③客土後の地力回復に長期を要する、などの点が指摘されている。①に関連して、コスト面を考慮すると上乗せ客土が採用されることが多いが (梶原ら, 1983)、上乗せ客土を実施すると田面標高が 30cm 程度上がるため、用水路や周辺の農道の改修が必要になる場合がある。そして、田面標高の上昇を避けるため排土客土を行う場合、さらなるコストの増嵩と排土処理が問題となる。また、混住化地域では、住民の安全性や土砂輸送ルートの確保の困難さから、客土工法を採用できないケースもある。

このような在来工法のもつ問題を解決する工学的手法の一つとして汚染土壌の原位置浄化に特徴を持つ動電学的土壌浄化手法 (EK 法) がある。EK 法は、1980 年代から本格的に開発が進められ、1980 年代末には重金属汚染工場跡地への適用 (Lageman et al., 1989) が紹介されている。国内においては、主にカオリナイト等の特性が分かった粘土鉱物を用いて、人工汚染物質の移動・除去特性を調べる室内試験を中心として研究が進められており (Wada and Umegaki (2001), 新苗ら (2001a, 2001b, 2002), 中川ら (2003) など)、総説が和田ら (2002)、新苗ら (2003)、張ら (2008) によりまとめられている。また、秋田ら (2004)、塩濱ら (2005) は、オランダからの技術導入を図り、同工法により野外における規模の大きな原位置浄化実証試験を行い、鉛を対象物質として良好な結果を得ている。

一方、本手法を重金属汚染農地土壌へ適用する試みは、Chang et al. (2008)、川地 (2006, 2008) など世界的にみても極めて限定的である。工場跡地等との比較における重金属汚染農地対策の特徴は、①浄化対象物質の濃度が概して低い、②汚染が広範囲に拡がっていること、③浄

\* 農村環境部水環境保全研究室

\*\* 元(株)富士エンバイロン

\*\*\* (株)浅沼組 技術本部技術研究所

平成21年12月14日受理

キーワード：動電学的土壌浄化法、重金属、農地土壌、カドミウム

化対策後の土壌には作物生産を念頭においた速やかな地力回復が求められること、である。都市域と農地における状況の違いをみるために汚染濃度の比較をすると、例えばCdについて工場跡地等に適用される土壌汚染対策法では土壌含有量基準が150ppmであるのに対して、汚染農地における含有量の上限は15ppm程度で、一般的な汚染農地では数ppm程度、さらには条件によっては0.4ppm程度でも作物中のCd含有量が高まる恐れがある。非汚染農地のCd含有量の平均は0.3ppm以下であり、土壌分析時の抽出法の違いを考慮してもその差は歴然としている。

電気修復技術の汚染農地への適用の可能性と問題点については、川地ら(2006, 2008)により指摘されているが、知見は十分でない。従って、EK法の農地土壌への適用の可能性を検討するためには、実際の汚染土壌を用いた浄化試験を実施し、基礎的なデータの積み重ねを図ることが当面の課題であると考えた。

そこで、本研究では、従来の研究で不足していた実際の農地土壌へのEK法の適用性の検討を行うため、重金属による農地土壌汚染が懸念される2地区で採取された水田土壌に対してEK法の適用試験を行う。EK法が実際の農地土壌中において、Cdや一般に環境中でCdと類似の動態を示すといわれるZnに対して有効であるかどうか、特に多様な共存物質が存在する中で低濃度のCdに対して有効であるかどうか、さらに共存する塩基や重金属元素の動態はどうか、等の点について実験的な検討を行う。

なお、本研究は、農研機構の共同研究制度(農村工学研究所・(株)浅沼組・(株)富士エンバイロン)による成果の一部である。供試土壌の一部は、藤森新作氏(元農村工学研究所・現農業・食品産業技術総合研究機構本部)より提供を受けた。また、重金属の分析・評価手法では木方展治氏(独)農業環境技術研究所)のご指導を仰ぎ、土壌分析では張銘氏ならびに原淳子氏(産業技術総合研究所)、田中正一氏(鹿児島県)の協力を得た。さらに、研究費の一部として、農研機構の産学官連携強化経費の配分を受けた。ここに記して謝意を表す。

## II EK法の原理と供試土壌

### 1 動電学的浄化手法(EK法)

EK法は土壌中に通電することで荷電を帯びたイオンやコロイドが電流によって生じる電気移動(または電気泳動)、正に帯電した物質の移動に伴って誘発する電気浸透流、さらに昇温による揮散・微生物分解などを利用した土壌および地下水汚染の浄化技術である。

電気泳動と電気浸透流による間隙水中の溶質*i*のフラックス $J_i$ は場の電位勾配を駆動力とする次式で表される(和田ら, 2002)。

$$J_i = -u_i z_i F C_i \nabla E + \frac{\varepsilon \xi}{\eta} C_i \nabla E \quad \dots\dots (1)$$

(1)式の第一項は電気泳動を表し、第二項は電気浸透流を表す。式中の $u_i$ は電気泳動移動度、 $z_i$ はイオンの価数、 $F$ はファラデー定数、 $C_i$ は濃度、 $\varepsilon$ は水の誘電率、 $\eta$ は間隙水の粘性係数、 $\xi$ は土粒子のゼータ電位、 $E$ は電位である。なお、一般にイオン性溶質では電気泳動の寄与が圧倒的に大きい(和田ら, 2002)。

また、両電極槽では直流電圧の印加により水の電気分解が生じ次式の反応が起こる。



ここで生成した $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ は(1)式に従って電極槽と土壌の接面から浸入し土壌の酸性化(陽極側)とアルカリ化(陰極側)を進める。

一方、重金属元素は、一般に土壌中において交換態や吸着態に加えてヒドロキシイオンや水酸化物、炭酸塩、硫化物、有機錯イオンなど様々な形態で存在している(和田, 1984)。ここで土壌が酸性化すると $\text{H}^+$ の増加による交換性陽イオンの置換や錯体からの交換脱着、硫化物の溶解等が生じ、重金属元素は間隙水中にイオンとして放出される。それによって通常、正の荷電を持つ重金属イオンは電気移動(または電気泳動)によって陰極側に移動する。

重金属イオンは塩基性下で水酸化物として沈殿し移動性が失われる。そのため、効果的に重金属を除去するには、陰極コンディショニング(Reed et al., 1995)と呼ばれる陰極で生じるアルカリを中和し中性~酸性条件で管理する操作が求められる。陰極コンディショニングに使用する酸性物質は、希硝酸(新苗ら, 2001a, 2001b)をはじめ、近年では環境への影響がより小さいと考えられる酢酸やクエン酸(張ら, 2008)あるいは木酢液(川地, 2006)といった弱酸を使用する試みもなされている。

### 2 供試土壌

供試土壌は、農地の重金属汚染が懸念される2地区の水田圃場で採取されたものである。土壌Aは、東北地方の金属鉱山の下流沖積地に位置する水田表土から採取されたものであり、土地分類基本調査によると全層が概ね灰褐色を呈する強粘質土壌である細粒灰色低地土に分類される。採取地区周辺では、氾濫時に鉱山廃水等の影響を受けた河川底質の流入や灌漑水を通じた農地重金属汚染が見られ、汚染農地対策が進められた経緯がある。一方、土壌Bは、九州地方の海成堆積物を起源とする水田表土から採取されたもので、分類は細粒強グライ土である。採取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Cd汚染が明らかになり、その後、土壌汚染対策事業により客土が漸次

進められた経緯がある。

それぞれの土壌の X 線回折および蛍光 X 線分析による主な鉱物および成分組成を **Table 1** に示す。供試土壌中の鉱物は、土壌 A では斜長石が卓越して雲母類が比較的少ないのに対して、土壌 B は石英が卓越しており雲母類を比較的多く含んでいるという違いがある。また、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は土壌 A により多く含まれている。

土壌 A, B 共に、採取された土壌は、風乾後に乳鉢で粉碎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。土壌の CEC は、土壌 A が  $25.5\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ 、土壌 B が  $23.4\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$  であった。

なお、事前の検討で土壌 A の元土壌中の Cd や Zn などの重金属 0.1M HCl 抽出量が比較的lowだったので、硫

酸亜鉛 ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) を添加し、人工汚染土壌として実験に供した。硫酸亜鉛の添加量は水和物として風乾土 1kg 当たり 2.04g とし、均等に混合するよう、始めは少量の土壌に硫酸亜鉛を全量混ぜ、その後少しずつ土壌を加えて量を増やしつつ混合した。その結果、供試土壌の亜鉛含量は  $349\text{mgkg}^{-1}$  (0.1M HCl 抽出)、 $394\text{mgkg}^{-1}$  (1M HCl 抽出) となった (**Table 2**)。

### III カラム試験

#### 1 カラム試験 1 (土壌 A)

##### a 実験方法

土壌 A を対象として、**Fig.1** に示すカラム試験器を用

**Table 1** 供試土壌の分類と含有成分  
Soil properties and classification

サンプル	土壌分類	石英	斜長石	黄鉄鉱	雲母類	緑泥石	スメクタイト	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
土壌A	細粒灰色低地土	○	◎	--	-	-	-	10.8 (3.7)
土壌B	細粒強グライ土	◎	○	--	△	-	-	6.3 (2.0)
単位/凡例	◎:極多量 ○:多量 △:中量 +:少量 -:微量 --:痕跡認められず							% (変動係数%)
分析条件	不定方位分析, 対陰極:Cu, モノクロメータ使用, 管電圧:40kV, 管電流:100mA, スリット系:1° - 1.26mm - 1° -0.3 mm サンプリング幅:0.020°, 走査速度:2° min <sup>-1</sup> , 走査範囲:3~70°							ターゲット:Rh, 電圧50kV, フィルター:Zr, 測定時間:300s
分析機器	Rigaku RINT2500 粉末X線回折装置							島津 EDX-700HS2

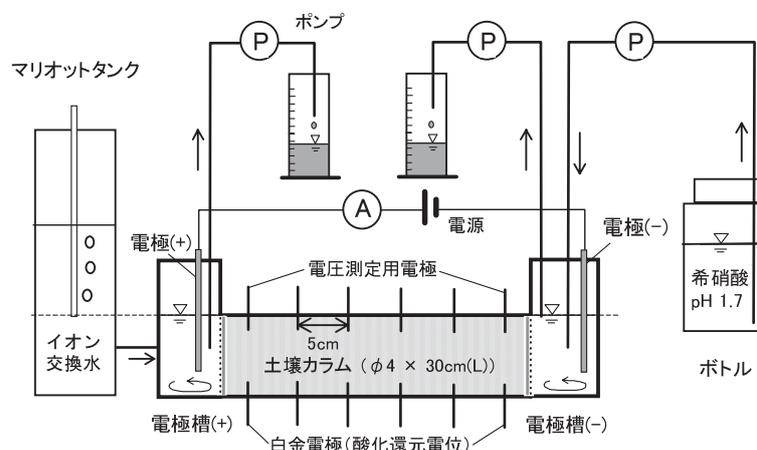
**Table 2** 供試土壌の酸抽出法による供試土壌の重金属含量  
Heavy metal content of soils by soil extraction methods (unit: mg · kg<sup>-1</sup> DW)

	抽出法	Fe	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu	As	Cr	Ni
土 壤 A <sup>1)</sup>	0.1M HCl 抽出	456	181	0.42	349	4.6	3.3	0.1	0.1	0.8
	1M HCl 抽出	8800	594	0.50	394	126	28.7	1.3	5.1	47.1
土 壤 B	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
非汚染水田の平均値 <sup>2)</sup>	欄外を参照のこと	—	76.3 <sup>3)</sup>	0.265 <sup>3)</sup>	7.23 <sup>3)</sup>	3.06 <sup>3)</sup>	4.47 <sup>3)</sup>	0.97 <sup>4)</sup>	0.16 <sup>5)</sup>	0.42 <sup>5)</sup>

1) 硫酸亜鉛を添加 (Zn として  $463\text{mg kg}^{-1}$ ) した。

2) 浅見 (2001) の p.7 表 1-4 における非汚染水田土壌 (n=231) の表層土の平均値

3) 0.1M HCl 抽出, 4) 1M HCl 抽出, 5) 0.2M- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (pH4.5) 抽出



**Fig.1** 実験装置 (カラム試験 1)  
Schematic diagram of laboratory setup

いてEK処理試験を行った。供試土壌は内径4cm、長さ30cmのアクリル製カラムに充填し、両端を濾紙、ナイロンメッシュ、多孔アクリル板により拘束した。土壌の充填にあたって、カラムに長さ方向に2.5cmづつ土壌を投入し、一層毎にガラス棒で約20回づつ突いて充填密度が均一となるよう注意深く充填した。土壌の充填密度は $1.02\text{gcm}^{-3}$ であった。

カラム両端には中に電極液と電極が入る電極槽を接続した。電極は陽極に炭素棒( $\phi 3\text{mm}$ )を、陰極にはステンレス棒( $\phi 2\text{mm}$ )を用いた。電極には電流計をつなぎ、さらに直流電源に接続される。電極槽には空気抜き孔と電極液の攪拌装置が付いた蓋を被せており電極液の蒸発を減らすよう配慮した。土壌充填と装置の組み立てが終わった後に、両側の電極槽にイオン交換水を投入して、土壌を飽和させた。実験は、室温が $24 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節された恒温室内で実施した。

実験開始時に、初期の通電性を確保するため、電極槽のイオン交換水に電解質としてNaCl水溶液を若干添加した。通電条件は、実験当初の印加電圧は30Vとし、約1日後から印加電圧を50Vに変更し、その後、酸化還元電位の測定時間を除く通算72日間(72.4d)にわたって、定電圧条件で通電した。なお、通電は後述する土壌カラム内の電圧分布が全体的にほぼ安定化した時点まで行った。

陽極および陰極の電極液は、各電極に集積したイオン性物質の成分と量を調べるために定量ポンプで吸引シメスシリンダーに採取した。陽極槽では、減少した電極液はマリオットタンクよりイオン交換水が補給される構造である。また、陰極槽ではまずpH調節を目的とした希硝酸溶液(pH1.7)をポンプで投入し、そこで生じる余剰水を定量ポンプで分析用に採取している。希硝酸溶液の投入量は電極槽のpHが概ね2前後に調整されるよう必要に応じて流量を調節した。ポンプ流量の設定条件をTable 3に示す。電極槽の容量はそれぞれ約70mLで電極液の平均滞留時間は陽極が0.67日、陰極が0.34日であった。

土壌カラムには5cm間隔でpH測定孔および電圧測定用電極(ステンレス製)と酸化還元電位測定用白金電極を設置し、pHと酸化還元電位は4~5日毎の通電停止時に測定し、電圧測定はデータロガー(Graphtec社GL800)で1分毎に行った。土壌pHの測定はpHメータ

Table 3 流量設定条件(カラム試験A)  
Flow discharge condition of experiment (Test A)

		平均	最大	最小
陽極	採水速度(mL/d)	108	129	56
	電極槽の滞留時間(d)	0.67	1.25	0.54
陰極	採水速度(mL/d)	213	305	126
	電極槽の滞留時間(d)	0.34	0.56	0.23

(HANNA社・土壌pHメータHI99121)を用い、酸化還元電位の測定は通電停止時に比較電極を陽極槽に設置し、白金電極との電位差をデータロガーで測定し安定後の数値を採用した。このとき、電位の安定には最長で6~8時間程度を要した。なお、比較電極を陽極槽に設置した場合と陰極槽に設置した場合を比較したところ、数値に多少の差は見られたものの得られた電位の相対的な傾向はほぼ同じであった。

両電極槽から採取された溶液は、主要重金属をICP-MS(PerkinElmer, ELAN DRC II)、その他無機イオンをイオンクロマトグラフ(DIONEX, DX320)で分析した。水質分析項目をTable 4に示す。また、土壌中の重金属含有量は、0.1M HCl抽出法によって評価した。0.1M HCl抽出法では100mL容のプラスチック製容器に風乾土10gと0.1M HCl 50mLを入れ、振とう器で1時間の水平振とうにより得られた抽出液の上澄みを採取し、定量濾紙(Advantec No.5B)で濾過した後、水溶液と同じくICP-MSで分析した。風乾土の調整にあたっては、ごく一部を除いて土壌水は土壌とともに乾燥されたため、土壌の分析値には溶存・吸着両成分が反映されている。供試土壌については、抽出液として0.1M HClに変えて1M HClを用いたものも合わせて分析した。

Table 4 水質分析項目  
Items of water quality analysis

分析項目	分析法
pH	pH計
Cd, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, As, Pb	誘導結合プラズマ質量分析
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	イオンクロマトグラフ

#### b 実験中および実験後の諸条件

##### ①通電状態の変化と消費電力

実験期間中の土壌内の電圧分布と電流の変化をFig.2に示す。印加電圧を50Vに上昇した1dより電流値は4mA前後まで上昇し、12.4dにおいて最大5.3mAをとりその後漸減した。また、電圧は、3~5dにおいて陽極槽から0~2.5cmの土壌部位において大きな電圧降下が見られたが、その後、5d以降は2.5~7.5cm、13d以降は7.5~12.5cm、22d以降は12.5~17.5cm、32d以降は17.5~22.5cm、49d以降は22.5~27.5cm、63d以降は27.5~30cmの部位で順次電圧降下量の増加が見られた。このように、当初、電圧降下が陽極近傍の土壌に偏っていたものが、時間とともに全体に均質化する傾向であった。

##### ②土壌および電極槽のpHと土壌ORP

土壌pHと酸化還元電位(ORP)の変化をFig.3に示す。土壌pHは当初、全体が6.1~6.4の範囲にあったが、

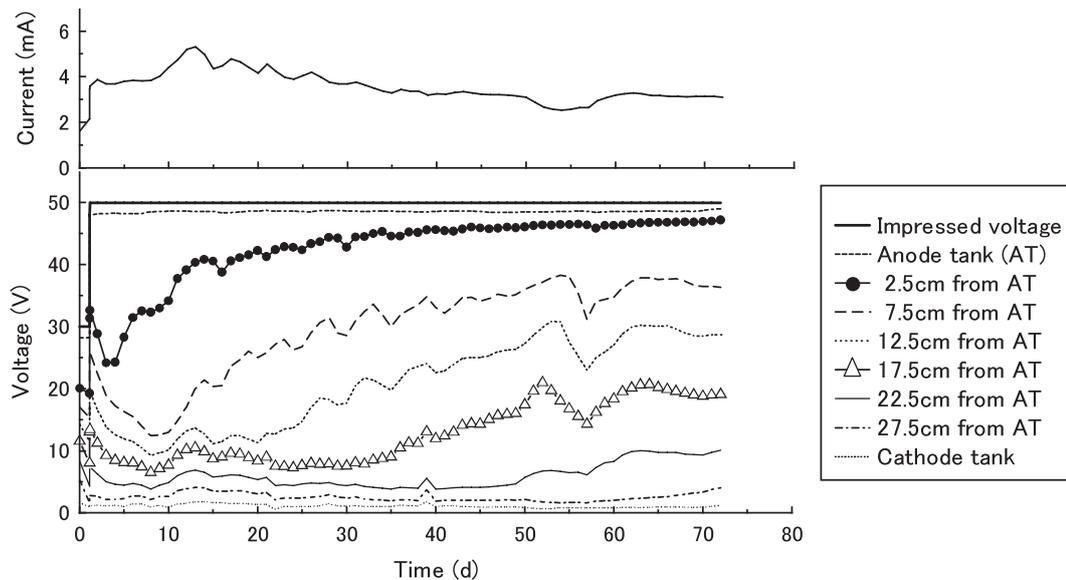


Fig.2 電流と電圧分布 (カラム試験1)  
Current and distribution of voltage

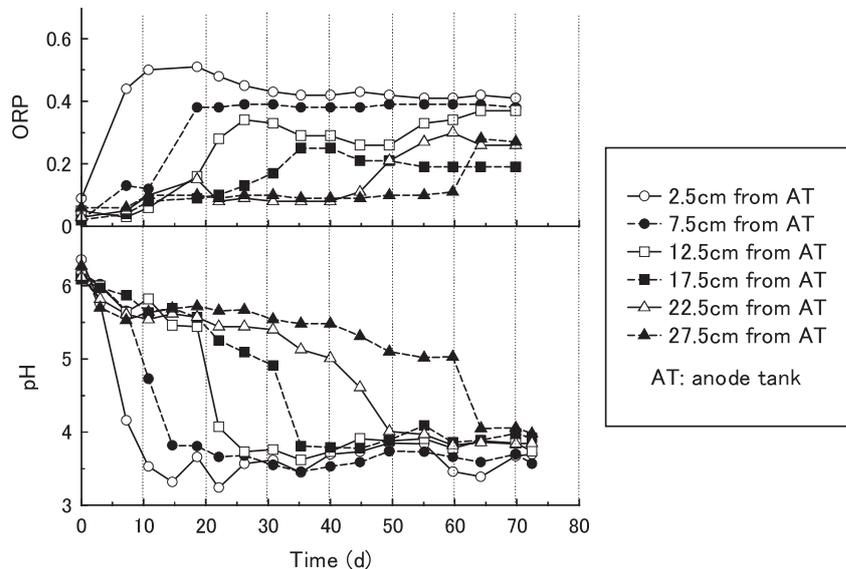


Fig.3 土壌カラムのORP (V) と pH 分布  
Distribution of ORP and pH along soil column

通電後は時間経過とともに陽極側から酸性化が進行し、陽極槽から2.5cmの地点で11dの時点でpHが4以下に低下し、順次、7.5cmで14.6d、12.5cmで26d、17.5cmで35d、22.5cmで55d、27.5cmで72dの位置でpHが4以下に低下した。酸化還元電位もpH低下と合わせて上昇する傾向が観察された。

なお、実験開始後の電極槽におけるpHは、陽極槽で概ね1.9～2.4、陰極槽で2.2～2.4の範囲であった。

### c 重金属の除去特性

電極槽より回収された重金属の量から陽極と陰極に分けた重金属除去速度をFig.4に示す。始めに土壌中に比較的多く含まれるMn、Feと人工汚染物質として加えたZnについてみる。陽極側からのMn、Znの回収はほとんどないが、Feは0.3～0.7mgd<sup>-1</sup>の範囲で回収された。

一方、陰極では、当初からFeの回収が進むとともに50d以降Mnの除去量が顕著に増加し64d前後で7mgd<sup>-1</sup>にピークを迎え、その後減少している。Znは実験開始後から60dまでは0.1～0.2mgd<sup>-1</sup>と除去はほとんど進まなかったが、その後除去速度は急上昇し、試験終了時(72d)には11.7mgd<sup>-1</sup>まで上昇した。

これを供試土壌の0.1M HCl抽出量に対する積算除去率(Fig.5)で見ると、Feは50d以降やや減速するが試験期間全般にわたって除去がすすみ、40～45dには、0.1M HCl抽出量を上回る除去がなされており、0.1M HCl抽出量を基準とした見かけの除去率(以下では「除去率」と略す)は最終的に164%に達した。同様にMnは50d以降除去が加速し72dには196%となった。一方、Znは60dまでは除去がほとんど進まず、60d以降に急速に

除去率が伸び、実験終了時には75%に達した。

FeとMnについて0.1M HCl抽出量を大きく超える除去率が得られた理由としては、第一に、弱い酸(0.1M HCl)で抽出されない形態で存在するFeとMnの一部が溶出した可能性が考えられる。これは、両者ともに1M HCl抽出量が0.1M HCl抽出量と比べて数~数十倍(Table 2)多いことから容易に推察される。EK処理中の長時間にわたる強酸性下への曝露による溶出の影響である。

一方、Znは0.1M HCl抽出量と1M HCl抽出量を比較しても $349\text{mg kg}^{-1}$ と $394\text{mg kg}^{-1}$ と大差ない。そのため、Fig.4やFig.5にみられるZn除去の傾向から推察すると実験終了時におけるZn除去はまだ半ばであると判断されるが、もしこのまま実験を続けていたとしてもZnの積算除去率が100%を大きく超えるとは考えにくい。Figs.6(a)に実験後の土壤残留量の分布を示すが、Znでは、初期値と比べて土壤残留量は少なく、さらに多くが陰極槽近傍の25~30cmに集中している。従って、仮に実験期間を延長していた場合でも、Znの回収はFig.5のグラフのトレンドを踏襲して多少はZnの除去が進むが、陰極槽近傍に集まっていたZnが出てしまうと除去率は頭打ちとなると考えられる。Znの収支を検討すると、供試土壤の0.1M HCl抽出量 $135\text{mg}$ (100%)に対して除去されたZnが $100\text{mg}$ (75%)、土壤残留が $15\text{mg}$

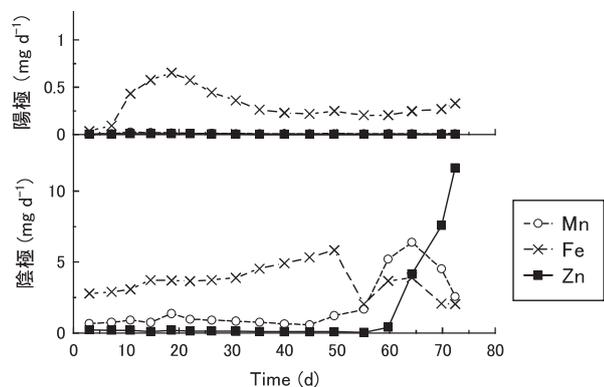


Fig.4 重金属除去速度 ( $\text{mg d}^{-1}$ )  
Removal rate of heavy metals

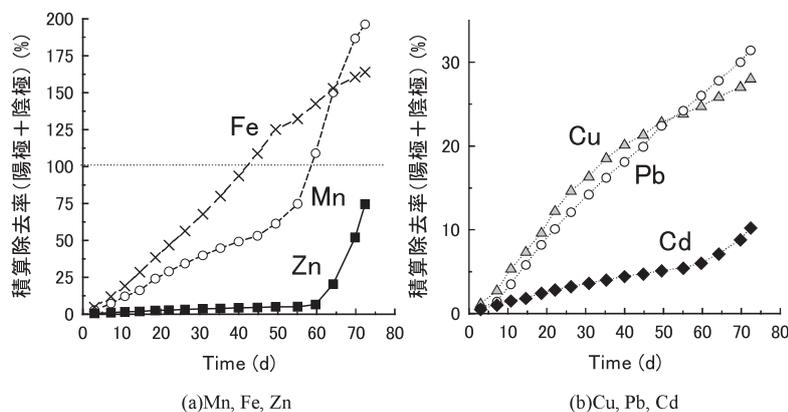


Fig.5 供試土壤の重金属0.1M HCl抽出量に対する積算除去率(%)

Ratio of amount of HMs cumulative removal to amount of the content of soil HMs (0.1M HCl extraction)

(11%), 不明分が $20\text{mg}$ (15%)である。

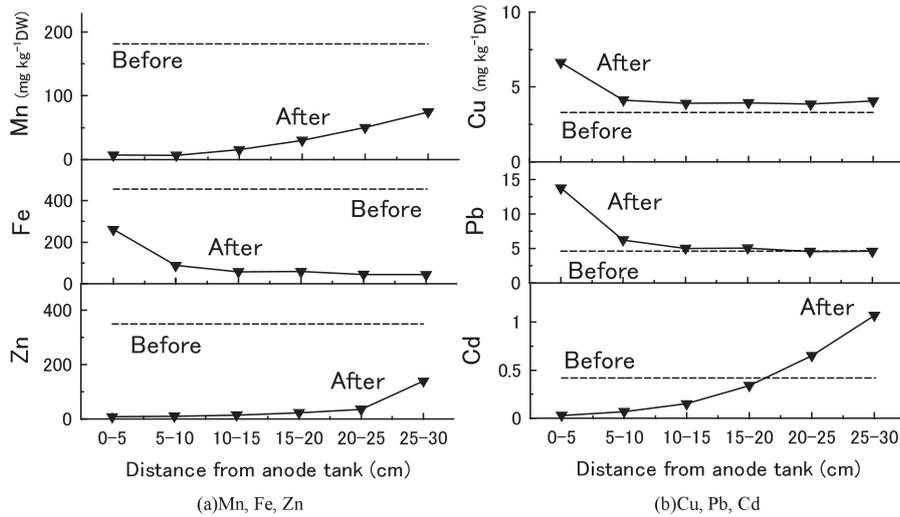
Figs.6の処理後土壌における残留重金属分布をみると、前述のZnと同様にMnも陰極側により多く残留している傾向がみられるが、Feは逆に陽極側の残留量が多い。この理由は明確にはわからないが、Feは陽極槽からの回収量も少なくないことから、負に帯電した錯イオン等の形態で土壌中を移動するFeも少なくないものと考えられる。

次に、CdおよびCu、Pbについてみる。Cdは、0.1M HCl抽出量が $0.42\text{mg kg}^{-1}$ (Table 2)と非汚染水田の平均値(浅見, 2001)である $0.265\text{mg kg}^{-1}$ と比べて顕著に高いわけではない。同様にCuとPbの酸抽出量は平均値と比べるとやや低い。これら供試土壌に比較的低濃度で含まれる成分について、実験後の0.1M HCl抽出量の分布(Figs.6(b))をみると、CuとPbは陽極側にやや多く存在するのに対して、Cdは陰極側に移動したことを窺わせる分布を持つ。特に陽極槽からの距離が0~15cmまでの土壌は明らかにCdが実験前の土壌と比べて低く、浄化が進んでいると判断される。また、陰極槽から溶液を通じて除去されたCdについても、Figs.5(b)をみると60dからややペースを高めており最終的に10%に達している。このことは、EK処理が、1ppm未満の低濃度Cd含有土壌に対して、ある程度有効であることを示している。一方、CuとPbでは除去は進んでいるものの(Figs.5(b)), 残留量の分布(Figs.6(b))を見る限り0.1M HCl抽出量の低下はみられない。これについては、詳細なメカニズムはわからないが、FeやMnと同じく0.1M HCl抽出量に対して高い1M HCl抽出量が影響しているものと考えられる。

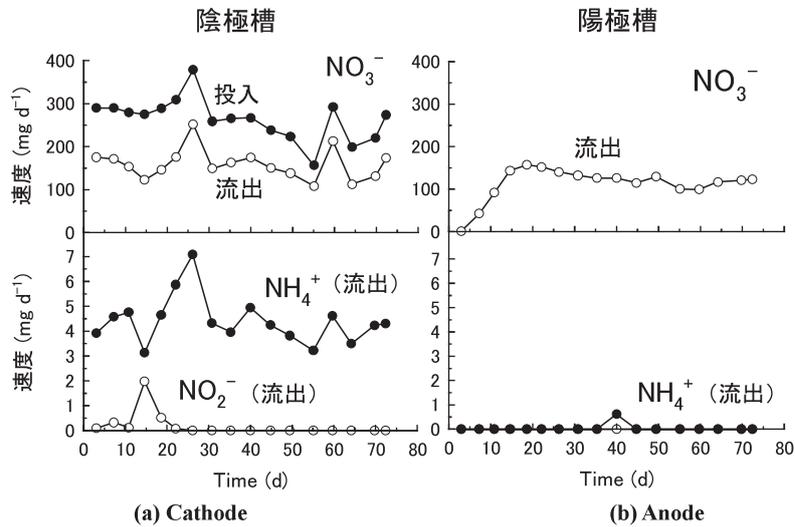
#### d 重金属以外の無機イオンの移動と除去

##### ①硝酸イオンのフロー

本実験では、陰極槽のpH調整のため硝酸を投入しているが、ここでは硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )の行方をみておく。Figs.7(a)に示すように陰極槽には $200\sim 300\text{mg d}^{-1}$ で $\text{NO}_3^-$ が投入されており、このうち約2/3は、陰極槽から採水によって直接除去される。また、陰極槽内の $\text{NO}_3^-$



**Figs.6** EK 処理後の土壌重金属 0.1M HCl 抽出量の分布  
Distribution of content of soil heavy metals before and after EK treatment (0.1M HCl extracted)



**Figs.7** 無機態窒素の投入・除去速度 (mg d<sup>-1</sup>)  
Input and removal velocity of inorganic nitrogen

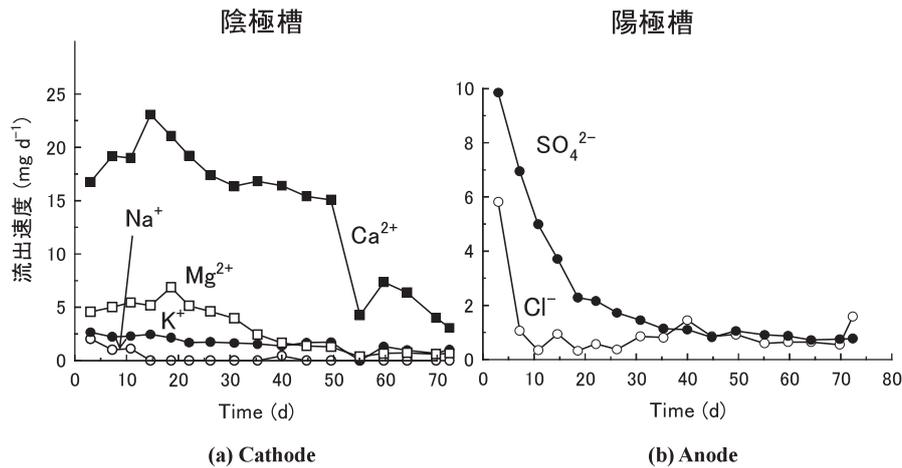
の一部は、槽内で亜硝酸イオン (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) やアンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) に還元された可能性がある。特に NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は試験期間を通じて一定回収されている。陰極槽から回収された NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は土壌から NH<sub>4</sub><sup>+</sup> として陰極槽に流出したのか、もしくは陰極槽内に投入された NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が槽中で還元されたものか、等については不明であり解釈に当たり注意を要する。

一方、陰極槽内に残された NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は電気移動で土壌中に入り込み、主に間隙水中を移動してやがて陽極槽に到達する。Figs.7(b) をみると試験開始後、7d には NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が陽極槽に到達しており、15d には 144mgd<sup>-1</sup> となりその後はほぼ安定している。窒素収支を算定すると全期間を通じて、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 投入量が 4.51g に対して除去量が 4.89g と 9% 除去量が多く、定常に達した 15d 以降でみると投入の 3.65g に対して除去が 4.21g と 15% 除去量が多い結果となった。いずれにせよ、実験終了時には土壌中に多くの

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が残留している。

### ②無機イオンの除去

土壌に含まれる主要な無機イオンの除去についてみたものが Figs.8 である。土壌中の交換性塩基は地力の重要な構成要素であるが、EK 処理により、陰極槽に土壌中の陽イオンが集まり除去されてしまう。Figs.8(a) をみると陰極槽に塩基が集まり除去される状況が把握できる。まず、Na<sup>+</sup> が速やかに減少し、次に K<sup>+</sup> と Mg<sup>2+</sup> が低下する。Ca<sup>2+</sup> は当初 15 ~ 23mgd<sup>-1</sup> と高い除去速度を維持するが、50d を超えると急激に減少しその後 3mgd<sup>-1</sup> まで低下する。ところで Mg<sup>2+</sup> は最大 6.9mgd<sup>-1</sup> から 0.6mgd<sup>-1</sup> まで低下するが、K<sup>+</sup> は 2.2 ~ 2.5 mgd<sup>-1</sup> から 0.7 ~ 1.0mgd<sup>-1</sup> まで低下するに過ぎない。Table 1 では確認されないが、県農試における聞き取り調査によると採取された地域の土壌には 2:1 型粘土鉱物が多く含まれているとのことであり、これによる K<sup>+</sup> の特異吸着が緩慢な流出に影響し



**Figs.8** 主要無機イオンの除去速度 (mg d<sup>-1</sup>)  
Removal velocity of major ions

**Table 5** 無機イオンの乾土 1kg 当たりの積算除去量  
(カラム試験 1)

Total amount of removal quantity of inorganic ions (unit: cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)

	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
除去量	陽極槽	0.52	0.43	0.03	0.27	0
	陰極槽	0.08	0	0.18	0.73	2.2
	合計	0.60	0.43	0.21	1.0	2.2
投入量	0.68*					
供試土壌の交換性塩基 (1M酢安抽出)				0.64	2.62	7.72
除去率 (%)				(156)	84	84

(cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)

\* ZnSO<sub>4</sub>

ている可能性がある。

**Figs.8(b)** は陽極槽を通じた無機イオンの除去速度を示している。ここで回収された Cl<sup>-</sup> は、供試土壌由来の他に、実験開始当初に添加した NaCl に由来すると思われる。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> も土壌由来の他、土壌中に混入した ZnSO<sub>4</sub> に由来するものと考えられる。**Table 5** に無機イオンの単位積算除去量を示す。

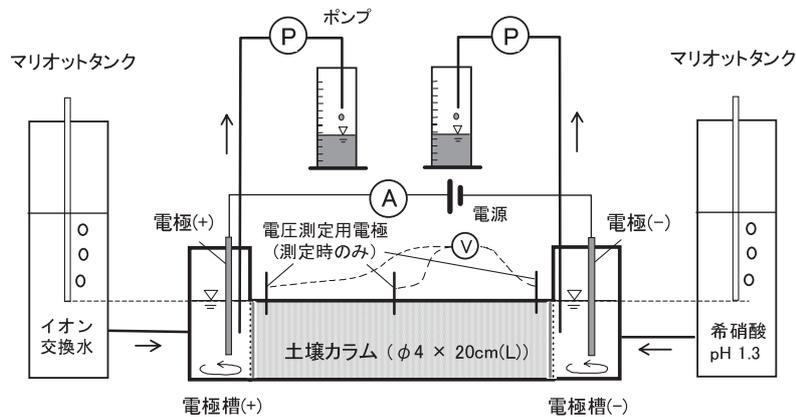
## 2 カラム試験 2 (土壌 B)

### a 実験方法

土壌 B を対象として、**Fig.9** に示すカラム実験装置を用いて動電学的浄化試験を行った。供試土壌は内径 4cm、長さ 20cm のアクリル製カラムに充填し (0.96gcm<sup>3</sup>)、両端を濾紙とテフロンメッシュで拘束した。実験装置はカラム試験 1 と共通する点が多いので相違点を中心に述べる。

まず、陰極槽の pH 調整用の希硝酸は pH1.3 とし、陽極側のイオン交換水の補給と同様にマリオットタンクで供給した。ポンプの流量設定条件を **Table 6** に示すが、電極液の平均滞留時間は陽極で 0.51 日、陰極で 0.34 日であった。

実験に先立って両電極槽にイオン交換水を注入し土壌カラムの両端から試料を飽和させた。その際、カラム上部に空けた小孔を空気抜きとした。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に陽極槽のイオン交換水を pH1.3 の希硝酸に置換したのちに実験を開始した。当初は印加電圧を約 30V とし、通電状況を確認しながら、試験開始後 24 時間後から電流を 10mA (8.0Am<sup>2</sup>)



**Fig.9** 実験装置 (カラム試験 2)  
Schematic diagram of laboratory setup

**Table 6** 流量設定条件 (カラム試験2)  
Flow discharge condition of experiment

カラム試験2の流量設定			
陽極	①平均採水速度 0~2 d (=day) (mL/d)	22	
	2~33d (mL/d)	138	
	②電極槽の平均滞留時間 (d)	0.51	
	③イオン交換水の給水量 (2~33d) (L)	4.27	
	④ポンプ採水量 (2~33d) (L)	4.28	
⑤ (=③-④) (L)	-0.01		
陰極	⑥平均採水速度 (mL/d)	206	
	⑦電極槽の平均滞留時間 (d)	0.34	
	⑧希硝酸 (pH1.3) の給水量 (2~33d) (L)	6.48	
	⑨ポンプ採水量 (2~33d) (L)	6.20	
⑩ (=⑧-⑨) (L)	0.28		
⑪陽・陰極槽間の水収支の差 (=⑩-⑤) (L)	0.29		

に調整し、その後試験終了まで定電流条件で通電した。なお、その間の印加電圧は自動制御とした。実験開始後3日目より陰極側の電極層内に浮遊物の発生が見られたため、両極の電極槽に攪拌機を設置してタイマーを用いて一定時間毎に攪拌した。実験は20℃に設定した恒温室内で実施した。

水質分析項目はTable 4の項目に加えて本実験ではEC (電気伝導度) を測定した。

通電試験は、電極液流出水の電気伝導度や土壌の電圧勾配を監視しながら変化が概ね落ち着いた33日目で終了した。

#### b 実験中および実験後の諸条件

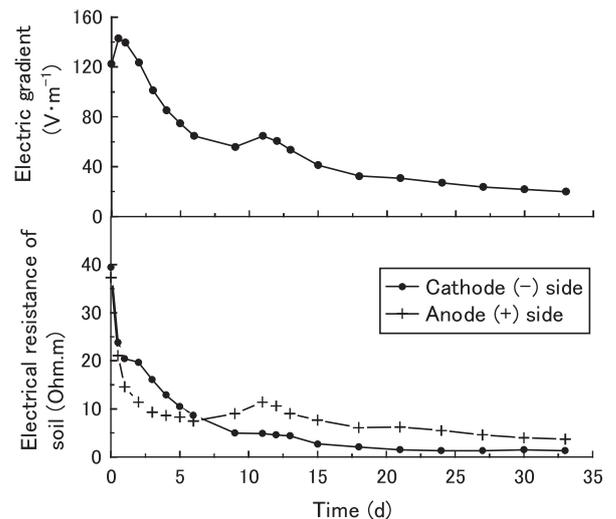
##### ①通電状態と電圧勾配・消費電力

実験期間中の土壌内の電圧勾配と比抵抗の変化をFig.10に示す。電圧勾配は実験初期に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、13日以降実験終了まで再度漸減した。これは当初導電性に強く影響する溶存イオンが少なく電圧勾配が大きかったものが、通電によって電極槽で発生したH<sup>+</sup>やOH<sup>-</sup>による直接・間接の影響および陰極槽に供給されたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が電圧勾配下で土壌カラムに入り、導電性が向上したためと考えられる。

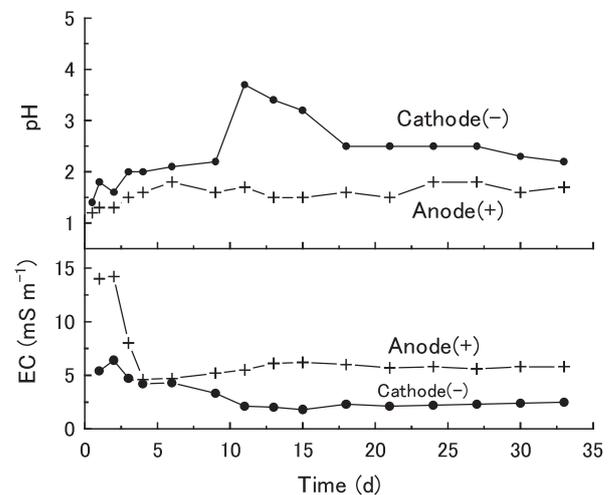
土壌比抵抗も試験期間を通じて電圧勾配と似た変動傾向を示すが、陰極側と陽極側で分けてみると、試験前半の1~6dで陰極側の比抵抗が高く、その後逆転して7d以降は陽極側で高くなる傾向がみられた。

##### ②電極槽流出水のpHとEC

Fig.11に電極槽流出水のpHとECを示す。pHは陽極では水の電気分解により生じるH<sup>+</sup>により酸性を呈し、陰極は電極より発生するOH<sup>-</sup>によりアルカリ性になる



**Fig.10** 電圧勾配と比抵抗 (陰極側および陽極側) の変化  
Temporal change of electric gradient and resistance



**Fig.11** 電極液流出水のpHとECの変化  
Temporal change of pH and EC

が、実験では希硝酸を加え酸性に調整している。

両電極槽における平衡pHについて検討する。まず陽極において、水の電気分解によるH<sup>+</sup>の生成速度 $c$ は(2)式において、電流が10mAであることから、 $c = 10 \text{ (mA)} = 0.01 \text{ (C s}^{-1}\text{)} = 0.01 \times (6.24 \times 10^{18}) / (6.02 \times 10^{23}) \text{ (mol s}^{-1}\text{)} = 0.373 \text{ (mmol h}^{-1}\text{)}$ となる。

このときの電極液の交換速度は、 $q = 5.75 \text{ (ml h}^{-1}\text{)}$ であるから、 $[\text{H}^+] = c/q = 0.065 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ となり、土壌カラムとのH<sup>+</sup>やOH<sup>-</sup>の出入りを無視し、槽内の完全混合を仮定すれば、電極槽の平衡時のpHは1.19となる。Fig.11をみると、陽極側のpHは1.3~1.8とやや平衡値より高い。これは、H<sup>+</sup>の土壌カラムへの移動やOH<sup>-</sup>の陽電極槽への移動/溶出が要因として考えられる。一方、陰極における希硝酸によるH<sup>+</sup>の添加速度は0.433 mmol h<sup>-1</sup>である。陰極側におけるOH<sup>-</sup>の生成速度は陽電極のH<sup>+</sup>と同様に0.373 mmol h<sup>-1</sup>であるから、差し引きのH<sup>+</sup>の残存量は0.060 mmol h<sup>-1</sup>となる。従って、電

極液の交換速度 (8.58ml h<sup>-1</sup>) を考慮すると、平衡濃度は 0.00699 mol L<sup>-1</sup> (= pH:2.16) となる。

pH の実測値は、陰極側では開始当初の2前後から5d以降に3前後となり、11dには4を超えて最大値をとり、その後漸減し、2.0~2.2となった。以上から、実験初期と終盤では実験装置の平衡pHと大差ないが、中盤では土壌から電極槽へのOH<sup>-</sup>等の移動によりpHに変動が生じていることが推察される。

また、ECについては試験開始後3dまで変化が大きい。4d以降は比較的安定する。陰極側で8d以降にやや減少するのに対して、陽極側では15d頃をピークとしたなだらかな上昇が見られる。

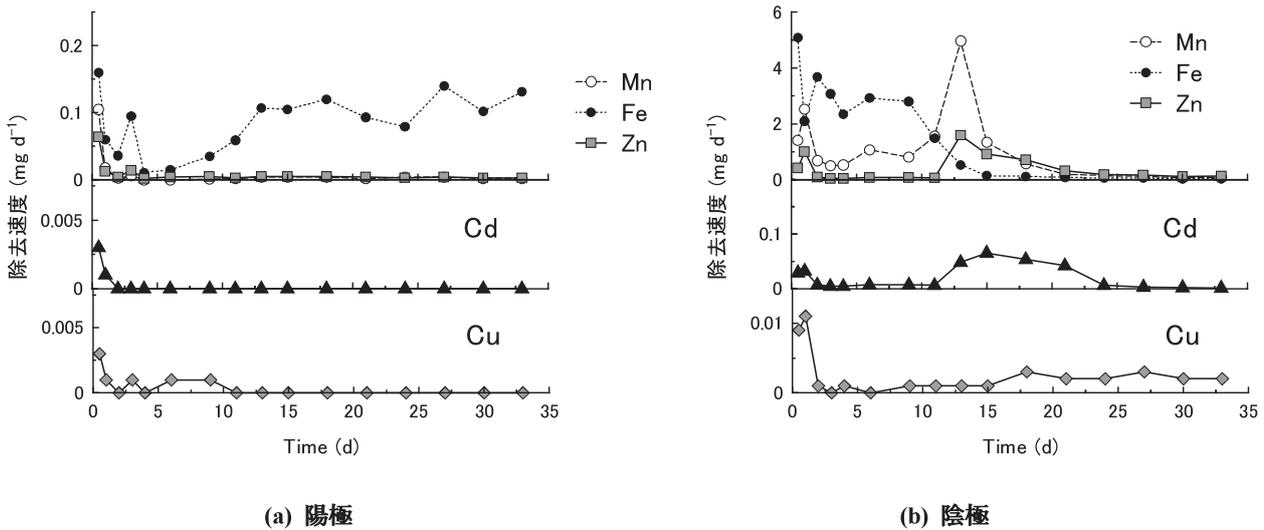
c 重金属の除去特性

**Figs.12** に電極槽別の重金属除去速度の時間変化を示す。

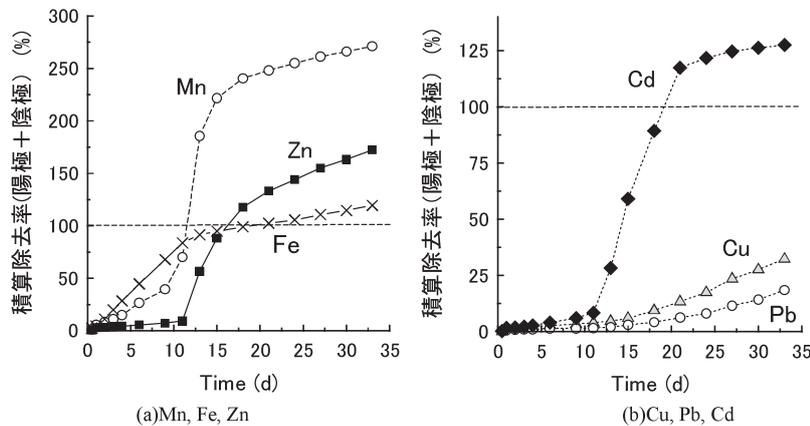
重金属は主に陰極槽から回収された (**Figs.12**)。陰極槽の除去速度をみると、ピークはFeで実験初期から9dにかけて、MnとZnは13d、Cdは15dにあり、実験初期からFe、Mn、Zn、Cd、Cuの順で除去が進行している

ことがわかる。Cuは15d以降から除去速度が極めてなだらかに上昇し、試験終了時においても除去が進んでいることが観察された。陰極槽から回収された重金属は、積算除去量でみるとMn 150mg、Fe 110mg、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 0.9mg、Mn 0.7mg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%であった。

**Figs.13** に供試土壌の重金属0.1M HCl抽出量に対する積算除去率を示す。これをみると、Mnは11~13dに100%を超過して実験終了時 (33d) には270%に達している。Feは20d前後に100%を超えて33dに120%に、Znは15~18dに100%を超えて33dには173%に達した。このように、電極槽から回収された重金属量を用いて除去率を評価すると多くの項目で100%を超えてしまう。これはカラム試験1の重金属の除去特性でもみたように、通常の0.1M HClによる抽出処理では抽出されない画分を含めて除去されている影響と考えられる。同様にCdは、11d以降に積算除去率の上昇が著しく18~



**Figs.12** 重金属除去速度の時間変化 (カラム試験2)  
Temporal change of removal ratio of heavy metal components



**Figs.13** 供試土壌の重金属0.1M HCl抽出量に対する積算除去率 (カラム試験2)  
Ratio of amount of HMs cumulative removal to amount of the content of soil HMs (0.1M HCl extraction)

21d にかけて 100% を超えて最終的に 128% に達したが、Pb と Cu は 33d においても 19% と 32% に留まった。

また、処理後の土壌カラム内における平均の Cd の 0.1M HCl 抽出量は  $0.4\text{mgkg}^{-1}$  であったが、供試土壌が  $13.2\text{mgkg}^{-1}$  であったことから、土壌抽出量ベースの除去率は 97% に達した。一方、Zn では供試土壌の  $183\text{mgkg}^{-1}$  から  $55\text{mgkg}^{-1}$  に低下し除去率は 70% であった。

#### d 重金属以外の無機イオンの移動と除去

調べた実験系において重金属以外の無機イオンは、①土壌にもともと含まれていたもの、②陰極に投入した  $\text{HNO}_3$  に由来するもの、③実験開始直前に陽極槽に投入した  $\text{HNO}_3$  に由来するもののどれかである。回収した試料より得られた無機イオンの積算値 (Table 7) は、それぞれに由来する無機イオンの動態を示している。なお、ここで注意しなければならないことは、分析サンプルは電極槽から時間をかけて流出した電極液を採取・分析していることである。そのため表の値は土壌からの流出成分を表しているのではなく、電極槽内で生じる化学反応

Table 7 無機イオンの乾土 1kg 当たりの積算除去量 (カラム試験 2)

Total amount of removal quantity of inorganic ions (unit: $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )					
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	
除去量	陽極槽	0	0.02	0.09	0.12
	陰極槽	0.51	0.93	2.9	5.4
	合計	0.51	0.95	3.0	5.5
供試土壌の交換性陽イオン (1M酢安抽出)		1.23	4.73	12.4	
除去率 (%)		77	63	45	

単位:  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$

やその後の採水期間の影響をも反映している。前述のように結果の解釈には注意を要する。

Table 7 からカラム試験 1 と同様に陰極槽を通じて K, Mg, Ca などの交換性塩基が除去されていることが確認された。電極液を通じて回収された塩基量と供試土壌の塩基量 (1M 酢酸アンモニウム抽出) から溶脱率を算定すると、 $\text{K}^+$  で 77%,  $\text{Mg}^{2+}$  で 63%,  $\text{Ca}^{2+}$  で 45% であった。

## IV 水田型 EK 試験

### 1 実験方法

カラム試験に続いて、水田への適用を想定した水平電極配置をもつ水田型 EK 試験器 (Fig.14) を試作し、供試土壌 A を充填して実験を行った。本実験の目的は、試験をカラム試験より規模を大きくするとともに、水田への適用を念頭においた水平電極配置構造を採用した室内試験で、EK 法の適用を試みることである。

試験器はアクリル製で、土壌槽の容積は 45L (横 150cm, 高さ 30cm, 幅 10cm) とし、土壌槽上部の湛水中に陽電極、暗渠を模した陰極槽中に陰電極を設置した。土壌槽と陰極槽の仕切りは、アクリル製とし一定間隔で小孔を開けたスノコ状の板とその上に敷いた定性濾紙 (Advantec No.2) によって行った。また、陰電極の直上に陰極槽内で発生するガス (主に水素ガス) を集める塩ビ製ガイドを設置し、それにより集められたガスを装置外に排出するためのガス抜き孔を設置した。

陰極槽内には電極液を中和し酸性を保持する pH 調整を目的として、クエン酸水溶液 ( $1\text{molL}^{-1}$ ) を定量ポンプにより連続的またはタイマー制御によって間欠的に投入した ( $\text{Q}_2$ )。クエン酸の投入速度は、陰極槽内の pH を概ね 3 以下に保つよう、陰極槽内の pH 値を参照

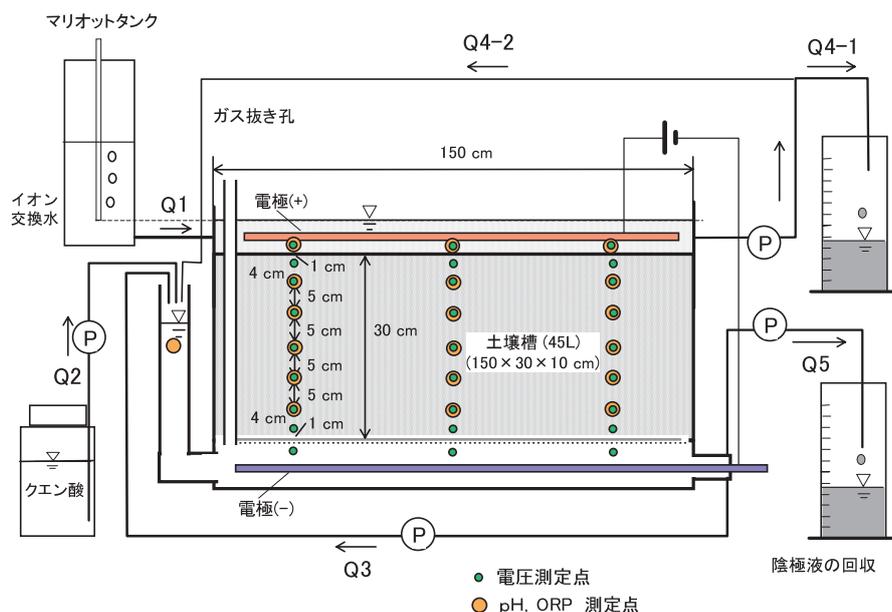


Fig.14 実験装置

Schematic diagram of laboratory setup

しながら必要に応じて調節した。また、陰極液を混合し陰極槽内の中和反応を促進して、沈殿の発生を減じるため、定量ポンプを用いて陰極液を循環 ( $Q_3$ ) させた。電極液の回収は陽極槽 ( $Q_{4,1}=0.73\text{Ld}^{-1}$ , 平均), 陰極槽 ( $Q_5=2.27\text{Ld}^{-1}$ , 平均) とした。

試験器への土壌充填は以下の要領で行った。まず、厚さ 2.5cm 毎に土壌を敷き詰めた後、直径約 5cm の塩ビ製の棒でおよそ 2kgw の力で土壌面全体をまんべんなく約 90 回突き、その後ブラシで表面を荒らして、次層の土壌を投入した。その後、同様の手順を繰り返し、合わせて 12 層を積み重ねて厚さ 30cm の土壌槽を充填した。土壌の充填密度は  $1.04\text{gcm}^{-3}$  であった。土壌は下部よりイオン交換水を供給して毛管飽和させた。土壌槽の側面には Fig.14 に示すように片面に電圧測定電極を配置し (9 本  $\times$  3 列), 裏面には直径 13mm の観測孔 (5 個  $\times$  3 列) を設け pH の測定に供した。

同じ供試土壌を用いたカラム試験 1 との実験上の主な相違点は、①地表面 (陽極槽) から暗渠 (陰極槽) に向けた鉛直浸透 (平均  $15.0\text{mmd}^{-1}$ ) が生じるよう流量設定を行ったこと、②陰極槽の pH 調整に硝酸ではなくクエン酸を使用したこと、③陰極槽内の電極液をポンプで循環させたこと、である。

通電期間は 24 日間とした。実験は屋内実験施設内で実施したが、実験中の温度環境は気温変動等の影響を受け、概ね  $15 \sim 22^\circ\text{C}$  の範囲で変動した。

通電終了後、土層を深さ 5cm 毎に採取し、風乾させた後、0.1M HCl 抽出により重金属含量の評価を行った。なお、土壌を採取する際には、電極液を排水してから行ったため、土壌中の自由水は下方に移動し、それに伴って溶存成分の一部も移動した可能性がある。また、風乾土の調整にあたっては、土壌水は土壌とともに乾燥されたため、土壌の分析値には溶存・吸着両成分が反映されている。

## 2 結果

### a 実験中の諸条件

実験期間中の土壌内の電圧分布と電流の変化を Fig.15 に示す。電圧分布の経時変化は同じ供試土壌を用いたカラム試験 1 で得られた電圧分布 (Fig.2) における 15 ~ 20 日目までの結果との類似性がみられる。一方、相違点としては、陰極槽と土壌の接面における電圧降下量 (電気抵抗) である。Fig.2 をみると、陰極槽と土壌間の電圧降下 (27.5cm from anode tank ~ cathode tank 間) は数 V に過ぎないが、Fig.15 における電圧降下 (29cm from anode tank ~ cathode tank 間) は、全般に 10V を上回っている。カラム試験 1 の装置との比較から、これには試験装置の構造に関係し、土壌と電極液の間の接触性が、水田型 EK 試験器でやや劣っていたことが原因の一つであると推察された。本実験装置では、土壌槽と陰極槽の仕切りに用いたスノコ板の開口率の増加と、開口率の不足を緩和するための構造的な工夫が課題であろう。このように、対象元素の移動以外に消費される電力を減らすことは、EK 法の施工時のコストや処理時間に直結するので、EK 技術の実用化を図る際には重要な検討課題のひとつになる。

### b 重金属の移動

試験後の土壌中の 0.1M HCl 抽出量の測定から得られた、EK 法による重金属の移動について Figs.16 に示す。ここでは、カラム試験 1 で主に検討した Mn, Fe, Zn に加えて、分析を行った 9 種類の重金属成分について実験前後における重金属の深さ方向の変化を示した。グラフ中に縦線で示された変動範囲は、試験後の土壌を深さ毎に 3 等分し、それぞれについて重金属 0.1M HCl 抽出量の最大および最小値の範囲を示している。なお、最上部の土層 (0 ~ 5cm) は分割せずに測定したため、値のばらつきは示されていない。また、Figs.16(j) に土壌 pH (KCl 抽出) の分布を示した。

まず、土壌 pH は通電前に 5.4 であったが、通電後は

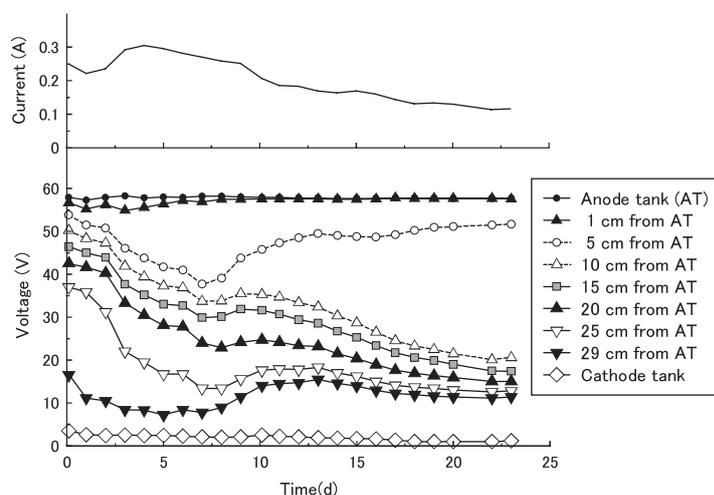
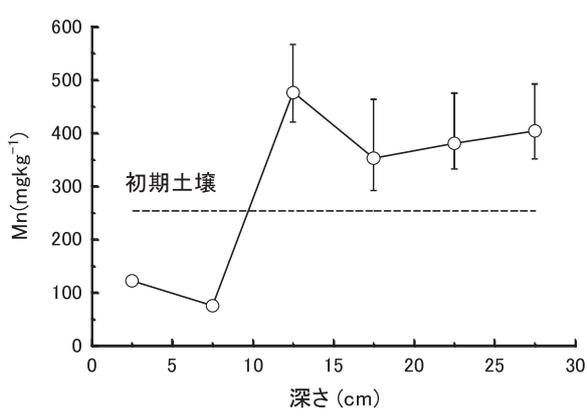
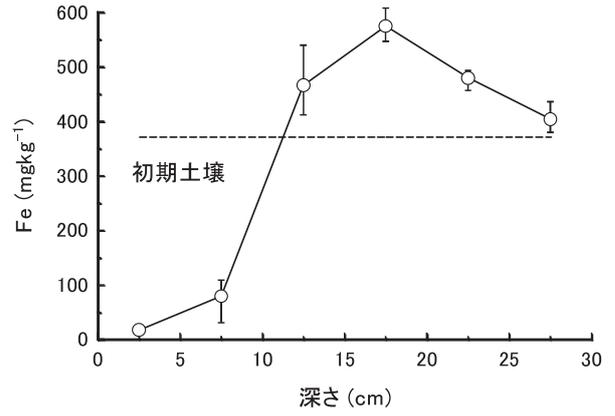


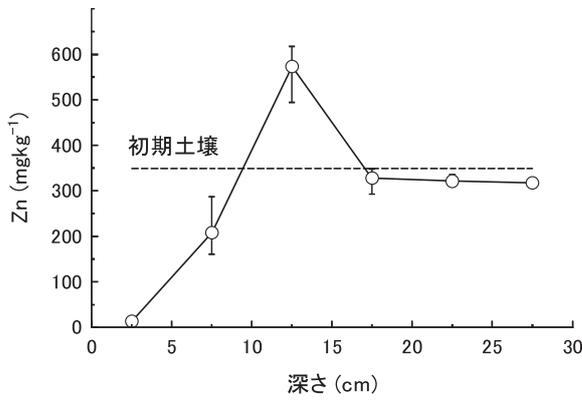
Fig.15 電流と電圧分布 (水田型 EK 試験)  
Current and distribution of voltage



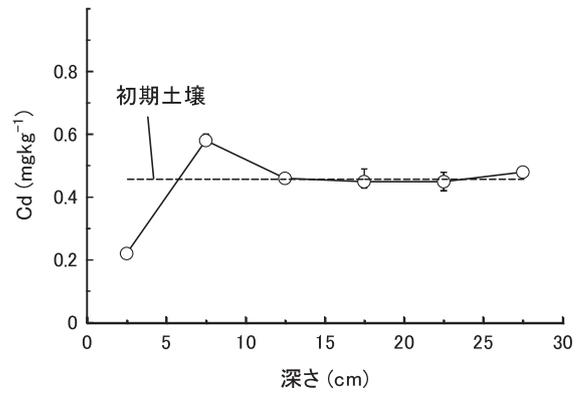
(a) Mn



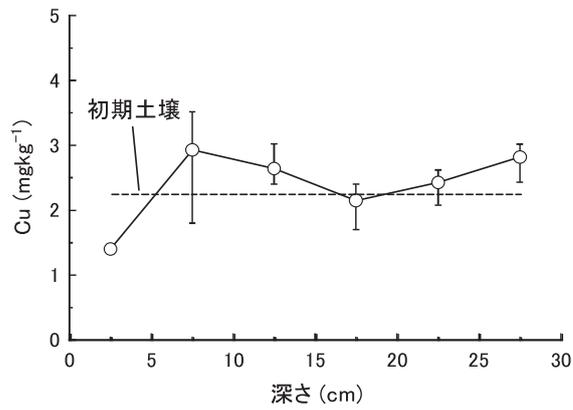
(b) Fe



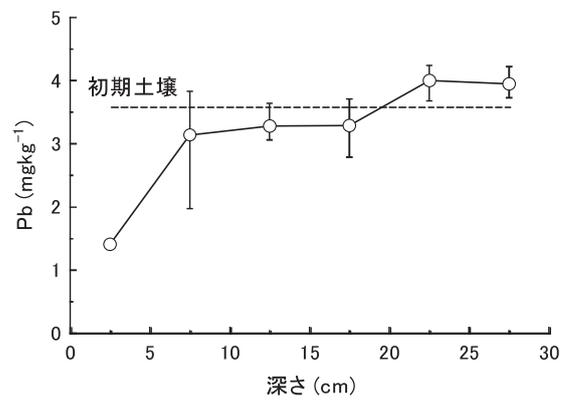
(c) Zn



(d) Cd

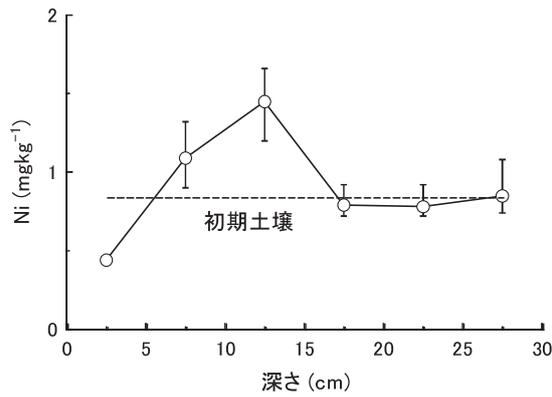


(e) Cu

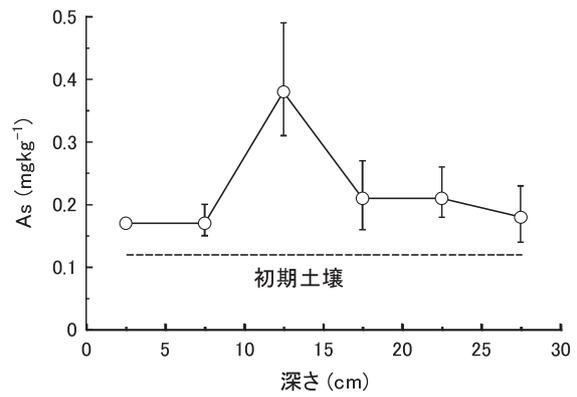


(f) Pb

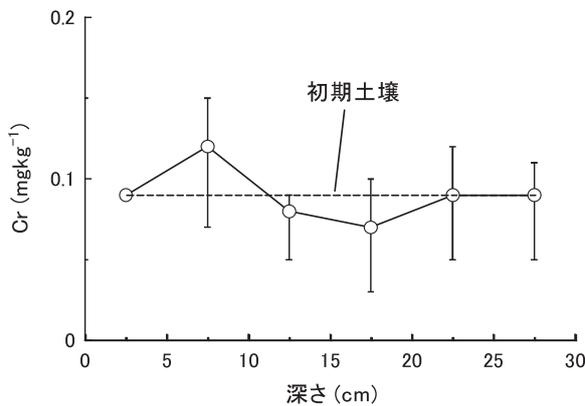
**Figs.16** 水田型 EK 試験による重金属の移動  
Distribution of heavy metals before and after the EK treatment



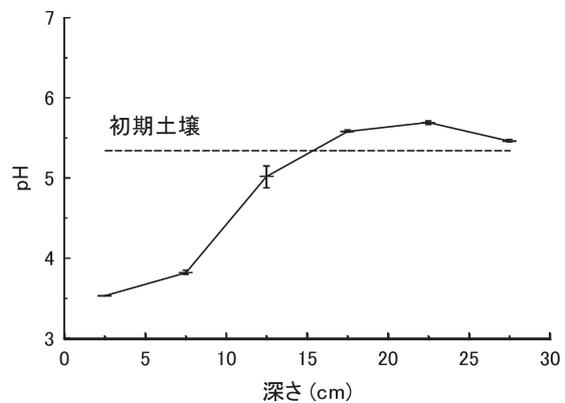
(g) Ni



(h) As



(i) Cr



(j) 土壌 pH(KCl 抽出)

Figs.16 水田型 EK 試験による重金属の移動 (続き)

Distribution of heavy metals before and after the EK treatment (continued)

0～10cmの範囲で pH4 以下に低下し、10～15cmでは 5.0 となった (Figs.16(j))。また、20cm 以深は 5.5～5.7 となり通電前と比べるとやや増加した。次に、Mn と Fe および Zn についてみる。Mn は深さ 0～10cm までの層で浄化が進み 10～30cm までで Mn の増加がみられた。また、Mn の 0.1M HCl 抽出量は場所によるばらつきが大きいことがわかる。Fe も 0～10cm で Fe 含量が初期土壌と比較して大きく低下し、その下部に位置する 10～30cm の層で増加した。場所によるばらつきは Mn より小さい。Zn は 0～10cm で 0.1M HCl 抽出量が減少したが、このうち 5～10cm では Mn や Fe ほどの低下はみられず、また、その次層である 10～15cm の層で 0.1M HCl 抽出量が大きく増加した。さらにその下位の 15～30cm では初期土壌とほとんど変わらないことがわかった。このように土壌 pH が 4 以下に低下した領域で、Mn、Fe、Zn の低下がみられた。

Cd は 0～5cm で 0.1M HCl 抽出量が低下し、次層である 5～10cm に集積した。それらの下位の 10～30cm では 0.1M HCl 抽出量の変化はみられなかった。土壌 pH は 0～5cm の層で 3.5、5～10cm の層で 3.8 であったが、状況を見る限り、pH3.5 の領域でイオン化して除去が進

んだが、pH3.8 の次層に集積している結果が得られた。

以上のように、Fe、Mn、Zn、Cd の土壌断面中の分布の比較から、EK 法による物質別の移動順序に着目すると、カラム試験 1 で得られた傾向 (Fe>Mn>Zn>Cd) と一致する結果が得られた。

また、Cu、Pb、Ni は 0～5cm の 0.1M HCl 抽出量において若干の減少が認められたが、Cr については EK 処理による明確な傾向はみられず、As では 0.1M HCl 抽出量がやや増加する傾向がみられた。

なお、本実験では、鉛直浸透を生じさせたが、比較試験を行っていないため鉛直浸透の効果を見ることができなかった。鉛直浸透に期待される効果は、①陽極側からの H<sup>+</sup> の供給促進による陽イオン交換の促進と②移流による移動促進、さらに③地表面からの酸素供給の促進による酸化領域の拡大、などがある。鉛直浸透の制御によるこれら効果の検証については今後の課題としたい。

## V 考察

本研究では、実際の農地土壌を用いて EK 法による重金属浄化試験を行った。

カラム試験1では、約 $0.4\text{mgkg}^{-1}$ のCd濃度を有し、 $\text{ZnSO}_4$  (Znとして約 $350\text{mgkg}^{-1}$ )が添加された人工汚染土壌(土壌A)を対象に、カラム試験2では、約 $13\text{mgkg}^{-1}$ のCd汚染土壌(土壌B)を対象として、重金属の除去特性を調べた。その結果、EK法がCdとZnについて、実際の水田土壌において有効に働くことが明らかになった。特にカラム試験1では、比較的高濃度で含まれるZnだけでなく、 $1\text{mgkg}^{-1}$ 以下の低濃度Cdに対してもEK処理によりCdが除去される可能性が示された。

ここで先行研究との比較を行いたい。新苗ら(2001b)は、1:1粘土鉱物であるカオリナイトと硝酸カドミウムを用いて作成したCd汚染土壌に対して、一定の印加電圧の下で陰極槽のpHを中性付近に保持する条件でカラム試験を実施した。電極液には硝酸ナトリウム溶液を用いるとともに希硝酸により陰極液のpHを7に保つよう制御している。その結果、土壌pHは当初4.5であったものがカラム全域で2前後まで低下し、土壌中のCdは336時間後には土壌中からほぼ除去されたことを報告している。この試験ではカラムに $100\text{Vm}^{-1}$ を印加し、これにより14日後にはCdが陰極側にほぼ全量が除去されているが、本研究のカラム試験のうち、比較的速度やかにCdが除去された土壌Bの試験では、印加電圧が $30\sim 120\text{Vm}^{-1}$ でCdがほぼ除去される(除去率97%)までに20日以上時間を要している。また、土壌Aの試験では、試料長が30cmと長いものの $166\text{Vm}^{-1}$ を印加し、72日間の時点においてもCdを土壌カラムから取り去るには至っていない(除去率10%)。土壌Bについては、厳密な比較は難しいものの、新苗ら(2001b)と比較すると土壌Aについては明らかに本実験の方が処理に時間を要している。

この要因としては、単一の粘土鉱物ではなく、実際の農地土壌を対象とした場合、酸化鉄鉱物や有機物、アロフェン質火山灰などが持つ吸着サイトの存在や、土壌中に共存する多量の陽イオンまたは陽イオンに変わりうる物質の存在が影響していると考えられる。共存物質の影響としては、本研究からCdを除去対象物質とした場合、Fe、Mn、Znが先行して除去されることがわかった。そのため、FeやMnの含有量の大小が、浄化時間に影響を与える可能性が指摘される。

また、川地(2006)は実汚染土を用いたカラム通電試験を実施している。その際、陰極部のアルカリ化を防ぐため木酢液の連続滴下により中和した条件で、土壌中のCdを土壌表層に集めることに成功している。本研究の2つのカラム試験では、陰極槽に希硝酸を投入して酸性条件に保つことで、土壌内のZn(カラム試験1)およびCd(カラム試験2)の過半を土壌内の一部に集めるだけでなく土壌全域から除去することができた。さらに、Fe、Mn等他の共存する重金属元素や交換性塩基の動態について追跡したことが本研究の特徴といえる。

前述のように、土壌中に共存する重金属元素の除去の

順序は、最初にFeが除去され、それに引き続いてMn、Zn、Cdが順に除去される。また、CuやPb、Niは上述の4項目よりさらに浄化に時間を要する結果であった。このようにEK法による重金属の除去には元素の違いによる選択性が確認された。

ところが、そもそもEK法の主要な駆動力の一つである電気泳動によるイオンの移動性には大差がない。イオンの電気泳動移動度(例えば、和田・中川, 2002)は $\text{Cd}^{2+}$ が $7.36 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{Vs})$ であるのに対して $\text{Cu}^{2+}$ で $5.80 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{Vs})$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ が $5.60 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{Vs})$ など、 $\text{H}^+$ を除くと差は小さい。戸上ら(2005)によれば、微量重金属の移動性は、酸化・還元、硫化水素の存在、pH、および鉄酸化物に大きく影響される。EKによる実際の土壌中における重金属の移動には、重金属の存在形態や吸着サイトの特性が影響しているものと考えられる。土壌中の酸化鉄鉱物等による重金属イオンの吸着はpHに依存しており、例えばCuとZnを比較するとZnは比較的高いpHで吸着率が低下するのに対して、CuではpHがより低く下がらないと吸着率が低下しない(McKenzie, 1980)。そのため、pHの低下に従ってZnが先にイオン化して移動を開始し、CuはよりpHが低下した状態でイオン化し移動を始めるものと考えられる。EK法では、陽極側から徐々に酸性化と酸化が進行するため、土壌の位置によって異なる反応が生じていることが推察される。

## VI 結 言

本報では、重金属汚染農地対策の一環として、動電学的土壌浄化手法の農地土壌への適用性について、2種類の水田土壌を供試土壌としたカラム試験と、新たに考案した水田型EK試験により検討した。結果をまとめると次の通りである。

- i) CdやZnによる重金属汚染がみられる2種類の水田土壌に対して、高濃度(Znで数 $100\text{mgkg}^{-1}$ )から低濃度(Cdで $0.4\sim 13\text{mgkg}^{-1}$ )の範囲でEK処理が有効に働く可能性が示された。
- ii) EK処理による重金属の移動の順序は、 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cd}$ であった。そのため、Cdの浄化を計画する場合、土壌中のFeやMn、Znの含量がCdの浄化効率やEKの処理時間等に影響することが推察された。
- iii) CuやPb、NiはZnやCdより浄化効率が悪いことが予想され、CrとAsについては明確な効果はみられなかった。
- iv) EK処理により土壌pHの顕著な低下が進行するとともに、CaやMg、Kなどの交換性塩基が失われることがわかった。

以上のように、本研究によりEK法の適用にあたって当初懸念されていた農地の重金属汚染の特殊性、すなわ

ち低濃度汚染に対しても有効に働く可能性が示された反面、処理後の土壌のpH矯正や交換性塩基量の回復等の土壌改良が課題となることが明らかになった。その他にも、実用化を念頭におくと解決すべき問題は少なくない。実用化のための課題を整理すると、①亀裂など構造のある土壌や土層構造に対する適用性などに関する基礎的研究、②全国の異なるタイプの重金属汚染土壌に対する適用性や処理土壌の改良技術、そして作物栽培試験などの現地適用研究、さらに、③圃場における電源の確保やシステム設計、圃場における施工などを含めたシステム設計や施工技術に関する研究、である。その上で普及技術とするためには、ファイトレメディエーションや土壌洗浄法など、既に開発された技術との棲み分けが必要であるととも、低コスト化の推進も必要であるなど道のりはまだ長い。

しかし、食品のカドミウム汚染対策は、食の安全・安心の観点から世間の注目を集めており、行政施策上も対応が求められている。そのような中で食料の生産基盤となる農地の工学的浄化手法についての技術の確立に向けて引き続き検討を行う必要があるものと考えられる。

### 参考文献

- 1) 秋田 憲・佐々木智彦・山田隆生・小寺秀則・村上讓二・三重野俊彦 (2004) : 電気修復法による重金属汚染土壌の原位置浄化実証試験, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会第10回講演集, 443-445
- 2) 浅見輝男 (2001) : データで示す - 日本土壌の有害金属汚染, アグネ技術センター, p.7
- 3) 張 銘・駒井 武・小野 暁 (2008) : 動電学的手法による地質汚染浄化について: その現状と展望, 環境地質学シンポジウム論文集, 18, 111-116
- 4) Lageman R., Pool W. and Seffinga G. (1989): Electro-Reclamation : Theory and Practice, *Chemical & Industry*, **18**, 585-590
- 5) 梶原親信・米川公一 (1983) : 重金属等による土壌汚染の現状と対策, 農土誌, 51(11), 1025-1030
- 6) 川地 武 (2006) : 電気泳動技術を用いた重金属汚染土壌の修復, 農林水産技術研究ジャーナル, 29(10), 34-37
- 7) 川地 武 (2008) : 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 6. 電気泳動による汚染土壌の修復技術, 土肥誌, 79(2), p.209-211
- 8) McKenzie, R.M. (1980): The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 61-73
- 9) 中川 啓・磯山真宏・和田信一郎・初井和朗 (2003) : 電位勾配下における土壌の水理化学特性についての実験的考察, 水工学論文集, 47, 325-330.
- 10) 新苗正和・青江 崇・菅野 強・青木謙治 (2001a) : 定電流密度条件下での動電学的手法による土壌からのカドミウムの浄化, 資源と素材, 117, 653-657
- 11) 新苗正和・青江 崇・菅野 強・青木謙治 (2001b) : 陰極槽のpHを中性に保持した下での動電学的手法による土壌からのカドミウムの浄化, 資源と素材, 117, 127-132
- 12) 新苗正和・青木憲治 (2003) : 動電学的手法による汚染土壌の浄化修復, 資源と素材, 119, 142-148
- 13) 新苗正和・岩本智史・青木謙治 (2002) : 動電学的手法によるカドミウム除去への錯形成反応の利用, 資源と素材, 118, 559-563
- 14) Reed B.E., Berg M.T., Thompson J.C. and Hartfield J.H. (1995): Chemical conditioning of electrode reservoirs during electrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam, *J. Environmental Engineering*, **121**, 805-815
- 15) 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, 245, 48-50
- 16) 戸上和樹・中井 信 (2005) : 土壌の斑紋形成と重金属の移動集積, 土壌生成と重金属動態, 日本土壌肥料学会編, p.133
- 17) 和田信一郎・中川 啓 (2002) : 動電学的手法による浄化技術 - その可能性と限界 -, 土と基礎, 50(10), 13-15
- 18) Wada and Umegaki (2001): Major ion and electrical potential distribution in soil under electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology*, **35**(11), p.2151-2155
- 19) 山田信明 (2007) : 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 2. 客土による土壌汚染対策技術と客土効果の持続性, 土肥誌, 78(4), 411-416

# Evaluating Heavy Metal Removal in Paddy Soil by Electrokinetic Remediation

KUBOTA Tomijiro, HITOMI Tadayoshi, HAMADA Koji,  
SHIRATANI Eisaku, MIENO Toshihiko and SHIOHAMA Keiji

## Summary

In this study, laboratory experiments were conducted to characterize heavy metal (HM) removal in paddy soil by electrokinetic (EK) remediation. Two paddy soils obtained from the plow layer of rice fields (fine grey lowland soil from the Tohoku region, Soil A; and fine gley soil from the Kyushu region with Cd and Zn contamination, Soil B) were subjected to EK remediation in bench-scale tests.

Significant removal or migration of Cd was observed in both paddy soils, even for low initial Cd concentrations. Cd removal near the anode tank employed in the EK remediation was markedly reduced, and the average removal ratio of Cd was 10% for Soil A and 97% for Soil B.

EK remediation was conducted on a lab-scale rice paddy field of Soil A before and after the treatment with analysis of soil layers in 5-cm increments. Following the EK treatment, Zn migrated from the upper layers (0-10 cm) to the layer at 10-15 cm while Cd only migrated from the top layer (0-5 cm from anode tank) to the next layer (5-10 cm). Removal of HMs from the soil both before and after the spike was as follows: Fe>Mn>Zn>Cd. This suggests that the efficiency of Cd removal might be influenced by the concentrations of Fe, Mn and Zn.

Soil pH and cation exchange ability were markedly decreased by EK treatment.

**Keywords :** electrokinetic soil treatment, heavy metals, farmland soil, cadmium