EDTA を利用した動電学的手法による カドミウム汚染土壌の浄化に与える pH の影響

新 苗 正 和¹・青 木 謙 治¹

Effect of pH on Enhanced Electrokinetic Remediation of Cadmium Contaminated Soils by EDTA

Masakazu NIINAE¹ and Kenji AOKI¹

¹Department of Urban and Environmental Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8540, Japan

In electrokinetic soil remediation, contaminants are removed from soil and groundwater by action of an electrical potential applied across electrodes embedded in the contaminated medium. Soluble substances can be removed effectively by electroosmosis and ionic migration. However, contaminants that are adsorbed on the soil or are present as precipitates can not be effectively removed. In particular, the solubility of most heavy metals may be significantly reduced at elevated pH values. When impurities such as oxide and carbonate minerals are present, electrokinetics alone may not be effective in the extraction of heavy metals due to the higher acid / base buffer capacity. Also, acidification of the medium might cause large weight losses by dissolution of part of the solid matrix. It would, therefore, be better if the treatment were performed at neutral pH.

In the present study, the effectiveness of introducing ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as complexing agent to enhance the removal of cadmium from kaolinite by ion migration is examined. The investigation was carried out in a laboratory-scale column containing kaolinite contaminated with cadmium. As results of the study, cadmium migrated toward the anode without accumulation of cadmium and it was found that the effectiveness of EDTA for removing cadmium was significantly affected by the soil pH.

Key words: electrokinetics, remediation, chelate, EDTA, cadmium, soil pH

1. 緒 言

動電学の土壌浄化法は、地下水揚水法など他の原位置浄化技術では困難な難透水性の地盤に対しても有効な技術として注目されている。

動電学的手法において重要なイオン移動や電気浸透流といった現象によって地盤中を移動できるのは、間隙水中に溶存している物質だけであり、土壌に吸着した、あるいは、沈殿物として存在している重金属は、それらが間隙水中に溶出しないう限り、効果的に除去されることはない。特に、大部分の重金属の間隙水への溶解性は、pH の上昇とともに減少する。したがって、酸化鉱物や炭酸塩鉱物などを多く含有し、pH に対して強い緩衝性を示す土壌においては、陽極で発生する酸の作用による土壌の酸性化は起こらず効率的な浄化は期待できない^{1,2)}。ま

た、土壌の強い酸性化は、土壌の部分溶解などにより土壌特性の変化を起こす可能性がある³⁾。したがって、重金属で汚染された土壌に対して、中性付近で動電学的手法が適用できる方法を開発することは重要である。

キレート試薬は、金属と結合できる配位子を2つあるいはそれ以上持っており、安定なキレート錯体を形成する。代表的なキレート試薬にエチレンジアミン四酢酸(EDTA)がある。多くの研究者により重金属汚染土壌に対して EDTA を用いたバッチ試験が実施され、重金属の抽出に対して EDTA が有効であることが示されている⁴⁻¹⁰⁾。EDTA は重金属との錯形成能力が強く、また、土壌への吸着性が比較的小さく、さらにキレート試薬の中では比較的安価であるという特徴がある。しかし、キレート試薬を用いた汚染土壌からの重金属の抽出に対してカラム試験が実施された報告は少ない^{3,11,12)}。著者らは、pH が中性領域にあるカドミウム汚染土壌に動電学的手法を適用した場合、単に通電を行うだけではカドミウムの浄化が困難であるが、EDTA による錯形成反応を利用することによりカドミウムの浄化が可能であることを示した^{13,14)}。しかし、EDTA を動電学的手法に適用し、重

キーワード: 動電学, 浄化修復, キレート, EDTA, カドミウム, 土壌 pH

¹ 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻
平成 18 年 7 月 22 日受理

金属の浄化および浄化速度に及ぼす因子として土壌 pH の影響は検討されていない。

そこで本研究では、動電学的手法による重金属汚染土壌の浄化に錯形成反応を利用するための基礎研究として、カドミウムで汚染された土壌を用い、浄化速度に与える土壌 pH の影響を実験により検討し、若干の知見が得られたのでその結果について報告する。

2. 実験方法および試料

実験に用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す。実験に使用した土壌試料は、日本地科学社から入手した 1:1 型粘土鉱物であるカオリナイト (South Carolina, U.S.A.) である。硝酸カドミウム四水和物 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ナカライトスク) および硝酸ナトリウム (NaNO_3 , ナカライトスク) を純水に溶解し、カドミウム濃度 $8.9 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ および硝酸ナトリウム濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ の溶液を調整し、この溶液 400 cm^3 とカオリナイト 90 g を 24 時間攪拌混合した後、遠心分離することによりカドミウムで汚染した飽和土壌試料を作成した。ただし、土壌 pH を 6 付近に調整する場合は、pH スタットにより 0.1 mol/dm^3 水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH を 6 付近に保持しながら、カドミウムを収着させた。作成した飽和土壌試料を長さ 20 cm 、直径 2 cm の透明塩ビ製円筒カラムに充填し、その両端をグラファイト電極 (直径 2 cm 、円盤形) を保持した電極槽に接続した。円筒カラムと電極槽の間は孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターペーパーとステンレス製金網で仕切った。フィルターペーパーは土壌試料が電極槽に漏出するのを防ぐためであり、ステンレス製金網はフィルターペーパーを支持すると同時に参照電極の役割を果たす。円筒カラムには土壌内部の電位を測定するための電極挿入用の微小な孔を開けている。

陽極液には $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ の硝酸ナトリウム溶液を使用した。また、陽極槽の pH は、pH スタットを用いて 0.1 mol/dm^3 の水酸化ナトリウム溶液を滴下することによ

り pH 7 付近で安定するようにした。一方、陰極液は陽極液と同じものにエチレンジアミン四酢酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, EDTA) および水酸化ナトリウムを添加した溶液を用いた。ただし、実験には EDTA としてエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ナカライトスク) を使用した。EDTA 濃度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 一定とした。電極液はマグネチックスターラーで常時攪拌し、また、液圧差による移流の発生を防ぐため、電極液の高さが両電極槽で一定になるように同じ高さで電極液がオーバーフローするようにした。陽極槽ではオーバーフローした電極液はマイクロチュービングポンプで再び電極槽に戻した。一方、陰極槽では電極液を循環することなく貯留槽から常に新鮮な電極液を供給するようにした。

両グラファイト電極間の電圧は定電圧直流電源を用いて 20 V 一定とした。通電中は両電極槽内の pH 変化を監視した。土壌内部の電位変化は円筒カラム両端に設置されたステンレス製金網と円筒カラムに設けた 4ヶ所の孔に電極を挿入することにより、計 6 つの電極を用いて測定した。また、電源側にデータレコーダを取り付け、電流値の変化を監視した。陽極槽および陰極槽の電極液は定期的に分取して分析に供した。

通電終了後、円筒カラムを 2 cm ごとに切断し 10 のセクションに分割した。各セクションについて pH メータ (東亜電波工業 (株) 製つきさし用 pH 複合電極 GST-5724C) を用いて pH を測定し、最終的な土壌内部の pH 分布を求めた。その後、各セクションの土壌試料および初期土壌試料を 110°C で 24 時間乾燥させた後、 0.5 g ずつ分取し、 1.4 mol/dm^3 の硝酸溶液 50 cm^3 でカドミウムを抽出した。遠心分離を行った後、上澄み液および定期的に採取した電極液のカドミウム濃度を原子吸光分析装置 ((株) 島津製作所製 AA-6200) を用いて定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 カドミウム -EDTA キレート錯体形成に与えるカルシウムおよびマグネシウムの影響

EDTA とカドミウムの錯形成反応により生成したキレート錯体の安定性を評価するために、カドミウム -EDTA キレート錯体 (CdY^{2-} , $\text{H}_4\text{Y} : \text{EDTA}$) の条件安定度定数 ($K_{\text{CdY}^{2-}}$) と pH の関係を計算により求めた¹⁵⁾。また、本実験で土壌試料として使用したカオリナイト中に天然に存在し、EDTA とキレート錯体を形成すると考えられるカルシウムおよびマグネシウムについても同様に、カルシウム -EDTA キレート錯体 (CaY^{2-}) およびマグネシウム -EDTA キレート錯体 (MgY^{2-}) の条件安定度定数 ($K_{\text{CaY}^{2-}}$, $K_{\text{MgY}^{2-}}$) と pH の関係を求め、EDTA とカド

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

ミウムの錯形成反応に与える影響について検討した。カドミウム、カルシウムおよびマグネシウムと EDTA とのキレート錯体の条件安定度定数（カドミウム -EDTA キレート錯体の安定度定数： $\log K_{CdY} = 16.5$, $\log K_{CdHY} = 2.9$ ；カドミウム - 水酸化物錯体の安定度定数： $\log \beta_1 = 4.3$, $\log \beta_2 = 7.7$, $\log \beta_3 = 10.3$, $\log \beta_4 = 12.0$ ；カルシウム -EDTA キレート錯体の安定度定数： $\log K_{CaY} = 10.7$, $\log K_{CaHY} = 3.1$ ；カルシウム - 水酸化物錯体の安定度定数： $\log \beta_5 = 1.3$ ；マグネシウム -EDTA キレート錯体の安定度定数： $\log K_{MgY} = 8.7$, $\log K_{MgHY} = 3.9$ ；マグネシウム - 水酸化物錯体の安定度定数： $\log \beta_6 = 2.6$ ；EDTA の酸解離定数： $\log K_{HY}^H = -10.34$, $\log K_{H_2Y}^H = -6.24$, $\log K_{H_3Y}^H = -2.75$, $K_{H_4Y}^H = -2.07^{15)}$ ；水のイオン積： $\log K_W = -14.0$) は、次式で定義される。

$$K_{CdY'} = \frac{\alpha_{CdY}}{\alpha_{Cd}\alpha_Y} K_{CdY} \quad (1)$$

$$K_{CaY'} = \frac{\alpha_{CaY}}{\alpha_{Ca}\alpha_Y} K_{CaY} \quad (2)$$

$$K_{MgY'} = \frac{\alpha_{MgY}}{\alpha_{Mg}\alpha_Y} K_{MgY} \quad (3)$$

ここで、

$$\alpha_{CdY} = 1 + K_{CdHY}[H^+] \quad (4)$$

$$\alpha_{Cd} = 1 + \frac{\beta_1 K_W}{[H^+]} + \frac{\beta_2 K_W^2}{[H^+]^2} + \frac{\beta_3 K_W^3}{[H^+]^3} + \frac{\beta_4 K_W^4}{[H^+]^4} \quad (5)$$

$$\alpha_{CaY} = 1 + K_{CaHY}[H^+] \quad (6)$$

$$\alpha_{Ca} = 1 + \frac{\beta_5 K_W}{[H^+]} \quad (7)$$

$$\alpha_{MgY} = 1 + K_{MgHY}[H^+] \quad (8)$$

$$\alpha_{Mg} = 1 + \frac{\beta_6 K_W}{[H^+]} \quad (9)$$

$$\alpha_Y = 1 + \frac{[H^+]}{K_{HY}^H} + \frac{[H^+]^2}{K_{HY}^H K_{H_2Y}^H} + \frac{[H^+]^3}{K_{HY}^H K_{H_2Y}^H K_{H_3Y}^H} + \frac{[H^+]^4}{K_{HY}^H K_{H_2Y}^H K_{H_3Y}^H K_{H_4Y}^H} \quad (10)$$

である。条件安定度定数の値が大きいほど安定なキレート錯体を形成することを意味する。計算により求めた条件安定度定数と pH の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から分かるように、カドミウム -EDTA キレート錯体の条件安定度定数は pH 10 付近までは pH の増加とともに大きくなり、その後減少する。また、pH 6～8 の中性領域においても EDTA はカドミウムと十分に安定なキレート錯体を形成することが分かる。カドミウム、カルシウムおよびマグネシウムの条件安定度定数の値は pH 12 以下では $K_{CdY'} \gg K_{CaY'} > K_{MgY'}$ の順となっており、カドミウムはカルシウムおよびマグネシウムより優先的に EDTA とキレート錯体を形成することが分かる。したがって、本研究で

Fig. 2 Relationships between pH and conditional stability constants of Cd, Ca, Mg-EDTA complexes (CdY^{2-} , CaY^{2-} , MgY^{2-}).

対象としているような pH 4～7 程度の領域では、カルシウムおよびマグネシウムの共存によるカドミウム-EDTA キレート錯体の形成に与える影響は大きくないと考えられる。

3.2 土壌内の pH 分布

実験は、初期土壌 pH : 4.58 (自然 pH)、土壌中のカドミウム濃度： 2.35×10^{-6} mol-Cd/g-dry soil、陽極液の pH : 約 7、陰極液の pH : 約 10.5 の条件 (Case 1) および初期土壌 pH : 6.52、土壌中のカドミウム濃度： 3.37×10^{-6} mol-Cd/g-dry soil、陽極液の pH : 約 7、陰極液の pH : 約 8.2 の条件 (Case 2) で実施した。Case 1 および Case 2 ともに、陰極液として EDTA を濃度で 1.0×10^{-2} mol/dm³ 含む溶液を用い、336 時間の通電を行った。Fig. 3 に両電極液の pH の経時変化を示す。陽極液の pH は、Case 1 および Case 2 のいずれの場合も 7 付近に保持され、一方、陰極液の pH は Case 1 については約 10.5 に、また、Case 2 については約 8.2 に保持されている。Case 1 において陰極 pH を約 10.5 に保持したのは、土壌 pH が 336 時間の通電時間中に徐々に中性付近に上昇させるためであり、一方、Case 2 において陰極 pH を約 8.2 に保持したのは、土壌 pH を常時中性付近に保持するためである。

Fig. 4 に通電終了 (336 時間) 後の土壌内の pH 分布を示す。通電終了後の土壌 pH は、Case 1 については土壌試料全体で初期土壌 pH (4.58) より高くなっていることが分かる。これは先の実験と同様に、陽極槽からの水素イオンの土壌内への進行が抑制されているため、陰極槽からの水酸化物イオンの土壌内への進行により、土壌 pH が高くなったものと考えられる。一方、Case 2 では通電前と通電後で土壌 pH の大きな変化はなく、土壌 pH は 6 から 7 の中性を示している。

Fig. 3 Distributions of anolyte and catholyte pH.

Fig. 4 Distributions of soil pH at 336 hr.

Fig. 5 Distributions of Cd concentration across soils at 336 hr.

Fig. 6 Distributions of Cd concentration at anode reservoir.

3.3 土壌内のカドミウム濃度分布

Fig. 5 に、Case 1 および Case 2 における通電終了 (336 時間) 後の土壌内のカドミウム濃度の分布を示す。カドミウムは陽極方向に移動することが分かる。また、Case 1 の方が Case 2 より速く陽極方向に移動していることが分かる。Fig. 6 に陽極槽中のカドミウム濃度の経時変化を Case 1 および Case 2 の各々について示す。Case 1 では 120 時間当たりからカドミウム濃度の増加が見られる。一方、Case 2 ではカドミウムは 250 時間までは陽極槽で全く検出されず、250 時間以降になってようやくカドミウムが陽極槽に移行している。陰極槽から EDTA が錯陰イオンとして土壌内を陽極方向に移動する過程でカドミウムと錯形成反応を起こし、カドミウム-EDTA キレート錯陰イオンを形成することにより、そのキレート錯陰イオンが間隙水中を陽極方向に移動したと考えられる。EDTA 錯陰イオンが土壌内を陽極方向に移動するのに時

間がかかることも陽極槽へのカドミウムの移行に時間を要した一因と考えられる。このように Case 1 と Case 2 でカドミウムの浄化速度が大きく異なることが分かる。

3.4 土壌内の電位変化

Fig. 7 に、Case 1 において得られた土壌内の電位分布の経時変化を示す。電位勾配に大きな変化はなく、全体的に直線傾向を示している。これは EDTA を使用することによりカドミウムが水酸化物として土壌内に滞留することなく、土壌内をカドミウムが迅速に移動するためと考えられる。Case 2 においても同様の結果が得られた。

3.5 電流密度変化

Fig. 8 に、Case 1 および Case 2 において得られた各々の土壌内の電流密度の経時変化を示す。Case 1 および Case 2 のいずれの場合も、実験開始から 70 時間当たりまで電流密度は減少するが、その後逆に増加傾向を示した。電流密度の顕著な増加は、EDTA を陰極液に含めない場合には見られなかった現象である¹³⁾。この電流密度の増

Fig. 7 Distributions of electrical potential (Case 1).

Fig. 9 Distributions of soil pH at various times.

Fig. 8 Time history of current density.

加は、EDTA 錯陰イオンの土壌内への顕著な移動によるものと考えられる。このことから EDTA が土壌に顕著に移行し始めるのに70時間程度を要することが考えられる。EDTA 錯陰イオンが土壌内に十分浸透することにより、土壌に収着したカドミウムとの錯形成反応が促進され、生成したキレート錯イオンが陽極方向へ移動するものと考えられる。

先に示したように、Case 1 と Case 2 でカドミウムの浄化速度に大きな違いが見られた。EDTA 錯陰イオンの土壌内への移行速度に大きな違いが見られないことから、EDTA 錯陰イオンと土壌に収着したカドミウムとの錯形成反応速度が大きく異なり、その差が Case 1 と Case 2 でのカドミウムの浄化速度の差に現れたことが考えられる。Case 1 の場合、初期土壌 pH は 4.58 と低く、時間の経過とともに徐々に pH が高くなるものと考えられる。Fig.9 に Case 1 と同様にカドミウムを自然 pH で収着した土壌に対して、Case 1 と同条件で 48 時間および 168 時間

の通電を行った場合の通電終了後の土壌 pH を Case 1 の結果とともに示す。ただし、48 時間および 168 時間の通電実験で使用した土壌の初期 pH は、各々 4.48 および 4.52 であった。Fig.9 の結果から、先に述べたように Case 1 の場合、土壌 pH が時間の経過とともに徐々に高くなることが分かる。一方、Case 2 では、初期の土壌 pH は 6.52 と最初から高く、その後も土壌 pH は大きく変化しない。Fig. 2 で示したように、カドミウム-EDTA キレート錯体の条件安定度定数は、pH10 付近までは pH の増加とともに大きくなり土壌 pH が高くなるほど安定なキレート錯体を形成すると考えられるが、一方で土壌粒子表面の負電荷は強くなる。したがって、Case 1 より Case 2 の方が安定なカドミウム-EDTA キレート錯体を形成すると考えられるが、一方で EDTA 錯陰イオンは静電的反発力により土壌粒子表面に接近し難くなる。また、電気浸透流の速度は、電場強度とゼータ電位の大きさに比例するが、本実験では電場強度は一定であるためゼータ電位の大きさに比例することになる。本実験で使用した土壌試料はカオリナイトであり、カオリナイトは pH4 付近に等電点が存在する¹⁰⁾。等電点より高い pH 領域では負のゼータ電位を示し、また、陽極から陰極に向かう電気浸透流が流れる。さらに、負のゼータ電位の絶対値は pH の増加とともに大きくなる。したがって、土壌 pH が高いほど、陽極から陰極に向かう電気浸透流の速度は速くなる。したがって、土壌 pH が Case 1 に比べて相対的に高い Case 2 においては、EDTA 錯陰イオンおよびカドミウム-EDTA キレート錯陰イオンの移動とは逆方向である陽極から陰極に向かって流れる電気浸透流の速度が、Case 1 に比較して相対的に速くなる。本実験において Case 2 の浄化速度が Case 1 と比較して遅くなる傾向を示したのは、EDTA 錯陰イオンが静電的反発力により土粒子表面に接近し難いことが強く影響し、土壌に収着したカドミウムとの

錯形成反応が起こり難くなること、さらに、EDTA 錯陰イオンおよびカドミウム-EDTAキレート錯陰イオンの移動と逆方向に流れる電気浸透流の影響が考えられる。

4. 結 言

動電学的手法による重金属汚染土壌の浄化に錯形成反応を利用するための基礎研究として、カドミウムで汚染された土壌を対象に、EDTA による浄化速度に与える pH の影響について実験的に検討を実施した。その結果、土壌 pH が浄化速度に強く影響することが分かった。土壌 pH が高くなるほど土壌粒子表面の負電荷は強くなり、EDTA 錯陰イオンは静電的反発力により土壌粒子表面に接近し難くなり、土壌に収着したカドミウムとの錯形成反応が起こり難くなる。さらに、EDTA 錯陰イオンおよびカドミウム-EDTA錯陰イオンの移動と逆方向に流れる電気浸透流が影響し、浄化速度が遅くなるものと考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）No. 15360475）の補助を受けたことを明記する。

References

- 1) A.T. Yeung, C-N. Hsu, R.M. Menon: J. Geotech. Eng., **122**, pp. 666–673 (1996)
- 2) J.S.H. Wong, R.E. Hicks, R.F. Probststein: J. Hazardous Mater., **55**, pp. 61–79 (1997)
- 3) M.A.M. Kedziorek, A.C.M. Bourg: J. Contam. Hydrol., **40**, pp. 381–392 (2000)
- 4) R.W. Peters, L. Shem: ACS Symp. Ser., pp. 70–84 (1992)
- 5) K. Zhu, H. Chen (1994): J. Environ. Sci., **6**, pp. 99–106 (1994)
- 6) B.E. Reed, R. Moore (1996): J. Environ. Eng., **122**, pp. 48–50 (1996)
- 7) J.W. Huang, J. Chen, W.R. Berti, S.D. Cunningham: Environ. Sci. Technol., **31**, pp. 800–805 (1997)
- 8) M.C. Steele, J. Pichtel: J. Environ. Eng., **124**, pp. 639–645 (1998)
- 9) R.W. Peters: J. Hazardous Mater., **66**, pp. 151–210 (1999)
- 10) M. Niinae, H. Ogawa, T. Sugano, K. Aoki: Shigen-to-Sozai, **115**, pp. 825–829 (1999)
- 11) A.P. Davis, D. Matange, M. Shokouhian: J. Soil Contam., **7**, pp. 371–393 (1998)
- 12) M.A.M. Kedziorek, A. Dupuy, A.C.M. Bourg, F. Compere: Environ. Sci. Technol., **32**, pp. 1609–1614 (1998)
- 13) M. Niinae, S. Iwamoto, K. Aoki: Shigen-to-Sozai, **118**, pp. 559–563 (2002)
- 14) M. Niinae, Y. Aoki, K. Aoki: Shigen-to-Sozai, **120**, pp. 49–53 (2004)
- 15) N. Tanaka, H. Sugi: *Saku Keisei Hanno—Bunseki Kagaku ni-Okeru Ouyo*, Sangyo Tosho (Tokyo), pp. 21–53, pp. 311–328 (1965)
- 16) G.R. Eykholt, D.E. Daniel: Journal of Geotechnical Engineering, **120**, pp. 797–815 (1994)