生分解性キレート剤 [S,S]-EDDS および GLDA による 鉛汚染土壌の動電学的浄化処理

新苗 正和^{1*}・鈴木 祐麻¹・古賀 俊之²・足立 未緒³・
秋田 憲⁴・大田 昌昭⁴

Electrokinetic Processing of Lead Contaminated Soils Using Biodegradable Chelating Agents [S,S]-EDDS and GLDA

Masakazu NIINAE^{1*}, Tasuma SUZUKI¹, Toshiyuki KOGA², Mio ADACHI³,
Tadashi AKITA⁴ and Masaaki OHTA⁴

¹Department of Environmental Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

²Graduate Student, Yamaguchi University

³Undergraduate Student, Yamaguchi University

⁴Corporate Strategy Planning Department, Shimadzu Corporation

Abstract

In Application of electrokinetic soil remediation to the heavy metals contaminated soils, the acidification might cause dissolution of part of the solid matrix, and so it is desirable to perform the soil treatment at neutral pH. However, the solubility of most heavy metals is significantly reduced at elevated pH values. The solubility of metals can be enhanced by adding reagents that form metal complexes. Apart from efficacy as metal extractants, complexing agents need also to be rated for safety of use. Biodegradability is of importance because treated soils always contain residual agents that may, upon soil reuse in the field, result in actual metal mobilization and transport to groundwater. It appears therefore essential for these residual agents to be rapidly biodegraded. This is even more important for in-situ soil flushing operations. In this research, the biodegradable chelating agents [S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) and N,N-dicarboxymethyl glutamic acid (GLDA) were investigated for their applicability for the removal of lead from soils by electrokinetic processing. The removal efficiency of lead from soils was improved with increase in the concentration of EDDS and the applied electric field strength. It was also found that the concentration of EDDS has a strong effect on the removal efficiency of lead from soils compared with the electrical field strength at the range from 10 V and 20 V. And also, the removal efficiency of lead using platinum-coated titanium used as electrodes increased compared with graphite and iridium dioxide-coated titanium as electrode. Meanwhile, the removal efficiency of lead with GLDA was superior to that with EDDS. However, the high viscosity of GLDA significantly affected the removal efficiency of lead.

Key words: Soil remediation, Electrokinetics, Heavy metals, Biodegradability, [S,S]-Ethylenediaminedisuccinic acid, N,N-Dicarboxymethyl glutamic acid

1. 緒 言

動電学的土壌浄化法は、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、土壌に収着した、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の含有率が高く、pHに対して強い緩衝性を示す土壌においては、陽極井戸で発生した酸が陰極井戸に向かって土壌内に浸透しても、酸による土壌の強い酸性化は起こらず重金属を効率的に

キーワード：土壌浄化、動電学、鉛、生分解性、[S,S]-エチレンジアミンコハク酸、L-グルタミン酸二酢酸

¹ 山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

² 山口大学大学院理工学研究科大学院生

³ 山口大学工学部循環環境工学科学生

⁴ (株) 島津製作所経営戦略室

平成 23 年 6 月 30 日受理

*e-mail: niinae@yamaguchi-u.ac.jp

浄化することは期待できない^{1,2}。また、緩衝性を示さない土壌において、土壌を強く酸性化することは、土壌の部分溶解などによる土壌特性の変化や土壌機能の低下を引き起こす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できればこれらの問題を解決でき、動電学的土壌浄化法の汎用性をさらに高めることができる。

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。

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^{11,12}。原位置での土壌浄化にキレート剤を使用する場合は、人体への有害性が小さく、かつ、土壌内に長期にわたって残留しない性質が求められる。最近、生分解性が高く環境への負荷が小さいキレート剤として[S,S]-エチレンジアミンコハク酸(EDDS)が注目され、ファイトレメディエーションを中心に検討されている^{13,14}。著者らは、EDDSを動電学的土壌浄化法に適用することを考え、これまでに主としてEDDSによる鉛の溶出性^{15,16}およびEDTAおよびクエン酸による鉛の浄化性との比較検討を実施してきた¹⁷。これまでの検討で、EDDSの鉛に対する浄化能力はEDTAより劣るが、EDDSと同様の生分解性キレート剤であるクエン酸よりは顕著に高い浄化能力を示すことを明らかにした¹⁷。EDTAの鉛に対する浄化能力は高いが、EDTAの使用にあたって、特に原位置汚染土壌浄化処理においては、その低い生分解性による土壌内でのEDTAの長期残留に伴う環境影響が懸念される。したがって、EDTAに替わるキレート剤としてEDDSをはじめ生分解性キレート剤の浄化効果について検証することは重要である。

本研究では、鉛に対するEDDSの浄化効果に対してEDDS濃度、印加電圧および電極材が与える影響について検討した結果および銅、鉛、鉄などと安定なキレート錯体を形成する生分解性キレート剤L-グルタミン酸二酢酸(GLDA)の鉛に対する浄化効果についても検討を試みたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

実験に使用した土壌試料は、ニチカから入手した1:1型粘土鉱物であるカオリナイト(South Carolina, U.S.A.)

である。硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ナカライテスク)および硝酸ナトリウム(NaNO_3 , ナカライテスク)を純水に溶解し、鉛濃度 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ および硝酸ナトリウム濃度 0.01 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鉛で汚染した飽和土壌試料を作成した。ただし、pHスタットにより土壌pHを6.8に保持しながら鉛を収着させた。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、白金被覆チタンあるいは酸化イリジウム(IrO_2)被覆チタン電極(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穴を等間隔に4ヶ所設けている。陽極液には 0.01 mol/dm^3 の硝酸ナトリウム溶液を使用した。陽極槽のpHはpHスタットを使用して 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pH7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[S,S]-エチレンジアミンコハク酸($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, [S,S]-EDDS, 以後EDDSと表記する)として[S,S]-エチレンジアミンコハク酸三ナトリウム($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_8$, キレスト(商品名:キレストEDDS-35))あるいはL-グルタミン酸二酢酸($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_8$, 以後GLDAと表記する)としてL-グルタミン酸二酢酸四ナトリウム($\text{C}_9\text{H}_9\text{NNa}_4\text{O}_8$, キレスト(商品名:キレストCMG-40))を所定濃度になるように添加した溶液を用いた。陰極槽のpHは8付近で安定するよう水酸化ナトリウムと硝酸溶液で調整した。両電極液のpHを調整するのは、実験中も土壌pHを中性に保持するためである。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。

定電圧直流電源を用いて両グラファイト電極間に所定の電圧を印加して実験を行った。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。また、陽極槽および陰極槽から定期的に電極液を採取した。

通電終了後、円筒カラムを 2 cm 間隔に切断して10の

Fig. 1 Distributions of soil pH across soil column with EDDS and applied voltage of 20 V.

セクションに分割した。各セクションについて pH メータ (東亜電波工業製突き刺し用 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/dm³ の硝酸溶液 50 cm³ で鉛を抽出した。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中の鉛濃度を原子吸光分析装置 (島津製作所製 AA-6200) により定量した。また、GLDA 水溶液の粘性の影響を見るために、GLDA 水溶液の粘度を、音叉型振動式粘度計 (エー・アンド・デイ社製 SV10) を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 鉛の浄化に与える EDDS 濃度の影響

鉛汚染土壌に対する EDDS 濃度の影響について検討した。使用した EDDS 濃度は、0.1, 0.3 および 0.625 mol/dm³ である。通電時間は、EDDS 濃度が 0.1 mol/dm³ の場合は 354 時間とし、EDDS 濃度が 0.3 mol/dm³ と 0.625 mol/dm³ の場合は 264 時間とした。ただし、印加電圧はいずれの場合も 20 V 一定とし、電極にはグラファイトを使用した。Fig. 1 に通電終了直後の土壌 pH を示す。初期汚染土壌の pH が約 6.8 であったことから、実験を通して土壌 pH はほとんど変化せず、中性領域に保持されていたことが分かる。また、Fig. 2 に通電終了後の土壌中の鉛濃度と初期汚染土壌中の鉛濃度の比で表した相対濃度の分布を示す。Fig. 2 から分かるように、264 時間の通電実験において、EDDS 濃度を 0.3 mol/dm³ から 0.625 mol/dm³ に増加させることで、陰極から陽極に向かって鉛の浄化がより進行することが分かる。また、EDDS 濃度を 0.1 mol/

Fig. 2 Distributions of lead concentration across soil column with EDDS and applied voltage of 20 V. (Initial lead concentration in soil: 0.1 mol/dm³ EDDS, 354 h: 2.38×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil; 0.3 mol/dm³ EDDS, 264 h: 2.74×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil; 0.625 mol/dm³ EDDS, 264 h: 3.00×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil)

dm³ と低下させた場合、354 時間と通電時間を長く取っても、EDDS 濃度が 0.3 mol/dm³ で 264 時間通電を行った場合と同程度しか浄化が進行しなかった。鉛の浄化に EDDS 濃度が顕著な影響を与えることが分かった。

3.2 EDDS による鉛の浄化に与える印加電圧の影響

鉛汚染土壌の浄化に与える印加電圧の影響について検討した。比較した印加電圧は 10 V と 20 V である。EDDS 濃度は 0.625 mol/dm³、通電時間は 264 時間一定とし、電極にはグラファイトを使用した。また、先の実験と同様に、通電終了後の pH は初期土壌 pH (約 6.8) と大きな違いはなく、通電中も土壌 pH は中性領域に保持されていた。また、土壌中の鉛の相対濃度の分布を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から分かるように、印加電圧 10 V と 20 V の場合を比較した場合、印加電圧が 20 V の場合の方が鉛の浄化が進行しており、EDDS 濃度が一定の条件では、印加電圧が高いほど鉛の浄化が促進されることが分かる。しかし、先に示した EDDS 濃度 0.3 mol/dm³、印加電圧 20 V で 264 時間通電した場合および EDDS 濃度 0.1 mol/dm³、印加電圧 20 V で 354 時間通電した場合と比較すると、EDDS 濃度 0.625 mol/dm³、印加電圧 10 V で 264 時間通電した場合の方が EDDS による鉛の浄化が進行しており、印加電圧が 10 ~ 20 V の範囲では EDDS 濃度の方が印加電圧よりも鉛の浄化に強く影響することが分かった。

3.3 EDDS による鉛の浄化に与える電極材の影響

鉛汚染土壌に対して、EDDS 濃度 0.375 mol/dm³、印加電圧 20 V および通電時間 264 時間の条件において、グラファイトに替えて電極材 (陽極、陰極ともに) として耐

Fig. 3 Distributions of lead concentration across soil column at 264 h with 0.625 mol/dm³ EDDS. (Initial lead concentration in soil: 10 V: 2.86×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil; 20 V: 3.00×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil)

Fig. 4 Effect of electrode materials on distributions of lead concentration across soil column at 264 h with EDDS. (Initial lead concentration in soil: Pt/Ti: 2.79×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil; IrO₂/Ti: 3.46×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil)

食性に優れた酸化イリジウム (IrO₂) 被覆チタン電極および白金被覆チタン電極を使用することで鉛の浄化に与える影響を検討した。また、通電中の土壌 pH はこれまでと同様に中性領域に保持されていた。通電終了後の土壌中の初期鉛濃度に対する相対濃度を Fig. 4 に示す。Fig. 4 には、グラファイト電極を使用し、同条件下で 0.3 mol/dm³ および 0.625 mol/dm³ の EDDS を使用した場合に得られた Fig. 2 の結果も併せて示している。Fig. 4 から分かるように、鉛の浄化には白金被覆チタン電極を使用する方が酸化イリジウム被覆チタン電極を使用するより土壌中の鉛の浄化が進行していることが分かる。また、

Fig. 5 Time history of current density variation.

グラファイト電極を使用した場合の鉛の浄化性は酸化イリジウム被覆チタン電極および白金被覆チタン電極より劣り、浄化性はグラファイト電極<酸化イリジウム被覆チタン電極<白金被覆チタン電極の順で高くなる傾向を示すことが分かった。また、Fig. 5 に通電開始直後の電流密度値と通電中の電流密度値の差、つまり電流密度変化量の経時変化を示す。グラファイトについては 0.625 mol/dm³ の EDDS を使用した結果を、酸化イリジウム被覆チタン電極および白金被覆チタン電極では 0.375 mol/dm³ の EDDS を使用した結果を示す。Fig. 5 から分かるように、白金被覆チタン電極を使用した場合には時間が経過しても電流密度の減少幅が他の 2 つの電極材と比較して小さく比較的安定して電流が流れたことが分かる。一方、グラファイト電極と酸化イリジウム被覆チタン電極では白金被覆チタン電極に比べて初期の電流密度値からの減少幅が大きい。また、電流密度の減少する傾向は酸化イリジウム被覆チタン電極よりグラファイト電極の方が大きい。白金被覆チタン電極に比べて酸化イリジウム被覆チタン電極とグラファイト電極で電流密度が通電時間の経過とともに大きく減少したのは、酸化イリジウム被覆チタン電極およびグラファイト電極の表面が白金被覆チタン電極に比べて多孔質であるため、水の電気分解反応で発生した酸素および水素ガスが電極表面により多く吸着し、その結果として電極の抵抗が高くなったことが原因の一つに考えられる。このように電極表面の性状を含め使用する電極材が浄化効率に強く影響することが分かる。

3.4 GLDA による鉛の浄化

鉛の浄化に与える GLDA 濃度の影響について検討した。印加電圧は 20 V 一定で、通電時間は 264 時間とした。また、電極にはグラファイトを使用した。その結果

Fig. 6 Effect of GLDA concentration on distributions of lead concentration across soil column at 264 h. (Initial lead concentration in soil: 0.05 mol/dm³: 2.88×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil; 0.15 mol/dm³: 2.33×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil; 0.3 mol/dm³: 2.78×10^{-6} mol-Pb/g-dry soil)

を Fig. 6 に示す。EDDS を用いて得られた Fig. 2 の結果と比較して分かるように、GLDA を使用した場合、EDDS を使用した場合より陽極から陰極側にかけて鉛の浄化が進行していることが分かる。しかし、GLDA 濃度が 0.15 mol/dm³ の場合と GLDA 濃度が 0.3 mol/dm³ の場合を比較すると、GLDA 濃度が低い 0.15 mol/dm³ の方が 0.3 mol/dm³ の場合より陰極から陽極側にかけて浄化が進行しており、GLDA 濃度が低いほど鉛の浄化に効果的である傾向が見られた。次に、GLDA 濃度をより低濃度の 0.05 mol/dm³ とした場合、陰極から陽極側での鉛の浄化性は逆に 0.15 mol/dm³ および 0.3 mol/dm³ より劣る結果を示した。その原因として GLDA の粘性の影響が考えられる。Fig. 7 に水溶液中の GLDA 濃度と GLDA 水溶液の粘度の関係を示す。ただし、GLDA 水溶液には硝酸ナトリウム濃度が 0.01 mol/dm³ になるように加えられている。Fig. 7 から分かるように GLDA 濃度の増加とともに粘性が大きく増加している。GLDA 濃度が 0.3 mol/dm³ の場合に 0.15 mol/dm³ の場合より低い浄化性を示したのは、粘性が高いため GLDA の土壌内への浸透および移動が阻害されたことが原因の一つと考えられる。また、GLDA 濃度を 0.05 mol/dm³ と低くした場合に鉛の浄化性が悪化したのは、粘性の影響より GLDA 濃度の減少が浄化性に強く影響したものと考えられる。GLDA の使用にあたっては適切な濃度設定が特に必要である。

Fig. 7 Relationship between viscosity and GLDA concentration.

4. 結 言

鉛汚染土壌の動電学的浄化処理に生分解性キレート剤を適用する研究の一環として、EDDS 濃度、印加電圧、電極材の影響および GLDA 濃度の影響について検討し、以下の結果が得られた。

- (1) 鉛の浄化に対して、土壌に導入する EDDS 濃度が増加するほどキレート陰イオン錯体の形成により鉛は陰極から陽極に向かって浄化が進行した。
- (2) EDDS による鉛の浄化に対して、土壌に作用する印加電圧の増加は、キレート陰イオン錯体の形成による鉛の陰極から陽極へ向かう浄化を促進した。
- (3) 印加電圧 10 ～ 20 V の範囲では EDDS 濃度が印加電圧よりも鉛の浄化効果に強く影響することが分かった。
- (4) EDDS による鉛の浄化に対してその浄化性は、グラファイト電極<酸化イリジウム被覆チタン電極<白金被覆チタン電極の順で高くなる傾向を示した。
- (5) GLDA を用いた場合、EDDS より高い鉛の浄化性を示すが、粘性が鉛の浄化性に強く影響することが分かった。

謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構イノベーション実用化開発助成金（産業技術実用化開発助成事業）および住友財団環境研究助成（093054）の補助を受けた。付記して謝意を表す。

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. Probst: J. Hazardous Mater., **55**, pp. 61–79 (1997)
3. M.A.M. Kedziorek and A.C.M. Bourg: J. Contam. Hydrol., **40**, pp. 381–392 (2000)
4. R.W. Peters and L. Shem: ACS Symp. Ser., pp. 70–84 (1992)
5. K. Zhu and H. Chen: J. Environ. Sci., **6**, pp. 99–106 (1994)
6. B.E. Reed and R. Moore: 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 and 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: Journal of MMIJ, **115**, pp. 825–829 (1999)
11. M. Niinae, S. Iwamoto, K. Aoki: Journal of MMIJ, **118**, pp. 559–563 (2002)
12. M. Niinae, Y. Aoki and K. Aoki: Journal of MMIJ, **120**, pp. 49–53 (2004)
13. E. Meers, A. Ruttens, M.J. Hopgood, D. Samson, F.M.G. Tack: Chemosphere, **58**, pp. 1011–1022 (2005)
14. C. Luo, Z. Shen, X. Li: Chemosphere, **59**, pp. 1–11 (2005)
15. M. Niinae and K. Nishigaki: Resources Processing, **56**, pp. 64–67 (2009)
16. M. Niinae, K. Nishigaki, T. Akita, M. Ohta: Resources Processing, **57**, pp. 29–34 (2010)
17. M. Niinae, K. Nishigaki, K. Aoki: Materials Transactions, **49**, pp. 2377–2382 (2008)