

汚染土壌からの動電学的手法による セシウム除去に及ぼす有機酸の影響

三浦 智彰^{*.1}, カビール ムハムドゥル^{*}, 鈴木 雅史^{*}, 中島 春介^{**}, 森 茂久^{**}

(2015年9月24日受付; 2015年12月16日受理)

Effect of Organic Acids on Cesium Removal from Contaminated Soil by the Electrokinetic Remediation

Tomoaki MIURA^{*.1}, Mahmudul KABIR^{*}, Masafumi SUZUKI^{*},
Shyunsuke NAKAJIMA^{**} and Shigehisa MORI^{**}

(Received September 24, 2015; Accepted December 16, 2015)

Radioactive materials were scattered on the vast area near Fukushima, Japan after the Fukushima Atomic Power Plant accident after the earthquake occurred on the 11th March, 2011. Among the radioactive materials, especially Cesium (Cs) caused a severe contamination of soil and due to its longer half-life (30.0 years), the removal of Cesium is urgently needed. However, the removal of Cesium from soil especially in the mountainous area is not so easy. We have proposed a method of Cesium removal which can also be applied in the slope area. Non-radioactive Cesium was used in our experiments. During the Electrokinetic process of the contaminated soil, acetic acid and citric acid were applied in purpose of more Cesium removal. These acids are easily decomposable in nature. Without any electric field, a small range of Cesium removal was possible with tap water, and the two organic acids. Performing the experiment with Electrokinetic process, using acetic acid as electrolyte, showed a better result considering the amount of removal of Cesium. Thus, our Electrokinetic process has showed good results to remove Cesium from contaminated soil.

1. はじめに

福島第一原子力発電所の事故による放射性物質の拡散は、広範な環境汚染を引き起こした。土壌への蓄積および移行性の観点から重要と考えられる放射性物質は、ヨウ素 I, セシウム Cs, ストロントニウム Sr, ウラン U, プルトニウム Pu などの放射性同位体である。福島第一原子力発電所事故では、特に ^{131}I , ^{134}Cs および ^{137}Cs が大量に環境中に放出され問題視されている。 ^{131}I は半減期 (8.04 日) が短く、比較的短期間で環境中から消失する。一方、 ^{137}Cs は半減期 (30.0 年) が長く、また土壌への吸着能が高いため、長期にわたり環境中に残存する。そのため、土壌に含有された ^{134}Cs および ^{137}Cs が主な問題となっている¹⁾。

現状では、放射性物質によって汚染された土壌の浄化

方法として掘削除去が主に行われている。しかし、掘削除去は技術的には難しくないが、汚染土壌の掘削・運搬や保管などの管理における作業員の安全や周辺環境への配慮、膨大な除去土壌の保管施設など課題も多く^{2,3)}、特に汚染サイトの大部分を占める中山間地においては汚染物質の拡散や作業時事故の危険性から適用が難しい。こうした現状の中で、原位置で放射性物質を土壌中から除去する原位置処理技術の研究が行われている。中でも、界面動電現象を利用した動電学的手法による原位置処理技術は、地下水揚水法など他の原位置処理技術では困難な、粘土やシルトなどの微細な土粒子で構成された難透水性の土壌に対しても有効な技術として注目されている^{4,6)}。

動電学的手法は、土壌中に電極を設置し、直流電流を流すことで電気分解、電気泳動および電気浸透といった界面動電現象を誘起し、汚染物質を電界方向に移動させて除去する方法である。電気分解によって陽極付近では酸性前線を移動させる水素イオンが生成される。水素イオンは土粒子表面の陽イオンの脱着を促進させる。電気泳動は電界下で帯電しているイオンが電荷に応じて電極方向に移動する現象である。陽イオンは陰極方向へ、陰イオンは陽極方向へ移動する。電気浸透は土壌中の間隙水が電氣的な力により移動する現象である。土粒子表面は通常負電荷を帯びており、静電気力により陽イオンが

キーワード：セシウム, 汚染土壌, 動電処理, 有機酸

* 秋田大学大学院工学資源学研究所
(〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

Graduate School of Engineering and Resource Science,
Akita University, 1-1 Tegata Gakuen Machi, Akita 010-
8502, Japan

** 三和テッキ株式会社

(〒140-8669 東京都品川区南品川 6-5-19)
SANWA TEKKI CORPORATION 6-5-19 Minami-
Shinagawa, Shinagawa-Ku, Tokyo 140-8669, Japan

¹ 21tmak.mur.kr@gmail.com

吸着する。電界によって陽イオンは陰極方向へ移動し、粘性によって間隙水も誘引され陰極へ移動する。本手法は、電気浸透により透水性の低い土壌にも適用でき、汚染物質の移動を電界によって制御するため、汚染物質の拡散が生じにくい、他の浄化修復技術との組み合わせが容易といった利点を有する。

土壌に吸着した汚染物質の脱着を促進するために錯化剤を利用する検討が行われている。錯化剤の添加は水素イオンを供給し、また有機配位子は土粒子表面構成陽イオンと複合体を形成することで陽イオンの脱着を促進する。代表的な錯化剤であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)は重金属の抽出に対して有効であることが示されている⁷⁾。しかし、EDTAは錯化剤として比較的高価であり、微生物によって分解されない⁸⁾。一方、クエン酸および酢酸は、根酸として土壌中に自然に存在し、入手および扱いが容易な錯化剤である⁷⁻¹⁰⁾。また、重金属汚染土壌に対する錯化剤を使用した動電学的手法の検討に比べ、これらの酸の適用を放射性核種汚染土壌に対して検討した報告は少ない。

本研究では、中山間地の放射性セシウム汚染土壌における動電学的手法による原位置処理を目的として、傾斜面のセシウム汚染土壌に対するクエン酸および酢酸を利用した動電処理のセシウム除去効果を実験により検討した。

2. 実験方法

2.1 人工汚染土壌

動電処理実験の土壌は市販の園芸用黒土を使用する。土壌の粒径を均一にするために乾燥した黒土をミキサーにより粉碎し、40 μm-212 μm および 40 μm 以下の大きさでふるいにかける。それぞれの粒径の黒土 400 g に、イオン交換水 50 ml と非放射性セシウム標準液 (¹³⁷Cs, 1000 mg/l) 20 ml を混合し、回転攪拌機を用いて 24 時間

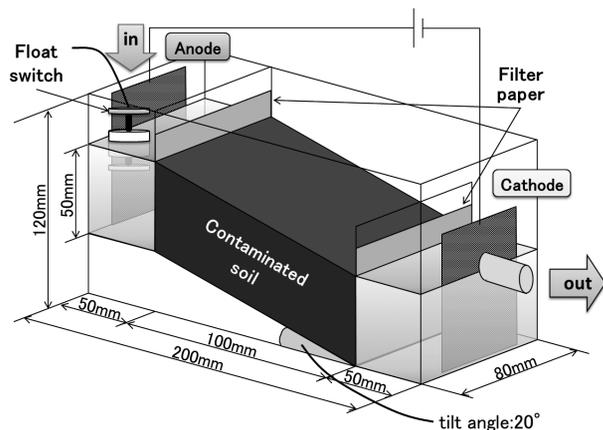


図1 動電処理装置の概略構成図

Fig.1 Schematic diagram of the electrokinetic equipment system.

表1 電解液の pH および導電率の初期値

Table 1 Initial values of pH and conductivity of electrolytic solutions.

Electrolytic solutions	pH	Conductivity [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Water	7.3	103
0.01 M Citric acid	3.0	380
0.01 M Acetic acid	3.6	161

攪拌する。その後、60℃の乾燥機に入れて 72 時間乾燥させ、セシウム汚染濃度 50 mg/kg の汚染土壌とする。エージングによるセシウムの土壌吸着への影響を最小限にするため、すべての汚染土壌は実験の都度上記の手順に従い、同一過程の下で調整する。

2.2 土壌洗浄実験の手順

Table 1 に電解液の初期 pH および導電率を示す。電解液には水道水 (pH7.3, 導電率 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$)、0.01 M クエン酸溶液 (pH3.0, 導電率 380 $\mu\text{S}/\text{cm}$) および 0.01 M 酢酸溶液 (pH3.6, 導電率 161 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を使用する。

電解液のセシウム脱着に対する効果を調べるために土壌洗浄実験を行う。粒径 40 μm -212 μm の汚染土壌を 80 g ずつ円筒容器に入れ、水道水、0.01 M クエン酸溶液および 0.01 M 酢酸溶液をそれぞれ 200 ml 混合し、回転攪拌機により 1 時間攪拌する。そして 23 時間静置し、上澄み液を採取して再び電解液を注入する。この処理を 10 回行い、採取した上澄み液の ¹³⁷Cs 濃度を原子吸光分析装置 (Analytic jena 製, contrAA700) により測定する。以下の式(1)からセシウム除去率を算出し、各電解液のセシウム脱着能力を評価する。

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i \times V_i)}{m} \times 100 \quad (1)$$

P は除去率 [%], ρ_i は排水サンプルのセシウム濃度 [mg/l], V_i は排水量 [l], m は人工汚染土壌のセシウム添加量 [mg], n は実験日数。

2.3 実験装置

Fig.1 に動電処理実験装置の構成を示す。実験のため、アクリル製の実験容器を製作した。中山間地の斜面を考慮し、土壌室には 20° の傾斜を設ける。陽極には耐酸性に優れているチタンメッシュ (Nilaco 製)、陰極には耐塩基性に優れているステンレスメッシュ (Nilaco 製) をそれぞれ使用する。土壌室、陽極室および陰極室は有孔板で仕切り、電極室への土壌の流出を防ぐためにろ紙 (ADVANTEC No.101) を設置する。陽極室にフロートスイッチを設置し、ポンプによって電解液を注入することで陽極室内の水位を一定に保つ。陰極室に排水のための排水口を設ける。

表2 各条件における動電処理実験の実験結果

Table 2 Cs removal efficiency, potential gradient, effluent solution volume during the experiment conditions.

Electrolytic solution	Remediation time [days]	Cs removal efficiency [%]	Potential gradient [V/m]	Effluent solution volume [ml]	Soil hydraulic conductivity [m/s]
Water	21	16.1	0	14930	2.26×10^{-6}
	21	46.2	200	17394	2.26×10^{-6}
	21	13.1	0	10411	7.97×10^{-9}
	21	27.9	200	12281	7.97×10^{-9}
0.01 M Citric acid	21	36.5	200	11243	2.26×10^{-6}
	21	19.7	200	4336	7.97×10^{-9}
0.01 M Acetic acid	21	87.3	200	33703	2.26×10^{-6}
	21	60.2	200	16146	7.97×10^{-9}

2.4 動電処理実験

Table 2 に実験条件を示す。汚染土壌を 400 g ずつ土壌室に入れ、水道水、0.01 M クエン酸溶液および 0.01 M 酢酸溶液をそれぞれ陽極室に注入する。各電解液が陰極室の排水口に達したら、電極間に直流電界 200 V/m を印加する。同時に、動電処理による除去効果を確認するために水道水を電解液として直流電界を印加しない実験も行う。24 時間ごとに、陽極室および陰極室内の pH と導電率および排水量を測定し、排水サンプルを採取する。pH は pH 計 (HORIBA 製, B-211)、導電率は導電率計 (HORIBA 製, B173) により測定する。また、電極間に流れる電流の経時変化をデータロガー (GRAPHTEC 製, midi LOGGER GL200A) により記録する。なお、実験は一定の温度のもと行う。

21 日間の動電処理実験終了後、排水サンプルに溶出した ^{137}Cs 量を原子吸光分析装置により分析する。各電解液を用いた動電処理実験によるセシウム除去効果は、排水サンプルに含まれるセシウムの回収量からセシウムの除去率を推定することで評価する。

3. 実験結果

3.1 有機酸によるセシウム脱着効果

動電処理実験に使用する電解液である水道水、0.01 M クエン酸、および 0.01 M 酢酸の汚染土壌からのセシウム脱着に対する効果を調べるために、動電処理とは別に前述の手順で予め各電解液による土壌洗浄実験を行った。Fig.2 に、各電解液を用いた土壌洗浄実験の結果を示す。水道水、0.01 M クエン酸および 0.01 M 酢酸を使用して 10 日間土壌洗浄することで汚染土壌から脱着したセシウム除去率はそれぞれ 1.80%、8.76% および 4.71% だった。この結果は有機酸が水道水に比べ、汚染土壌からより多くのセシウム脱着を誘導し、またクエン酸は酢酸よりもセシウム脱着効果が高いことを示した。これ

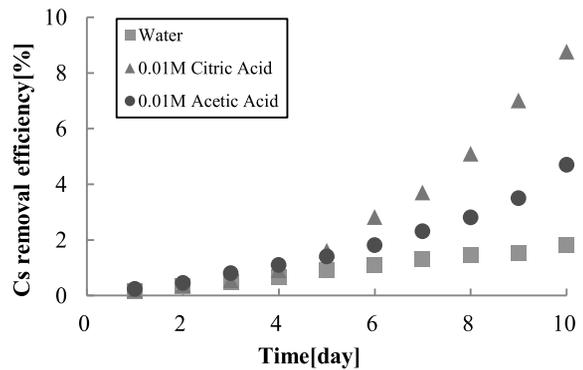


図2 水道水、0.01 M クエン酸および 0.01 M 酢酸を用いた土壌洗浄実験におけるセシウム除去率の挙動

Fig.2 Cs removal efficiency by soil washing with water, 0.01 M citric acid, and 0.01 M acetic acid with remediation time.

はクエン酸が酢酸に比べて H^+ 濃度が高く、またトリカルボン酸であり金属イオンと複合体形成するための有機配位子が多いためであると考えた。

3.2 有機酸を使用した動電処理実験

粒径 40 μm –212 μm 、飽和透水係数 2.26×10^{-6} m/s の細砂～シルト質に分類される汚染土壌で動電処理実験を行った。

Table 2 に 21 日間の動電処理による Cs 除去率および排水量を示す。Fig.3(a) は動電処理期間中に排出された電解液量の推移を示す。排出された電解液量の平均は、水道水 (0 V/m) では 677 ml/d、水道水 (200 V/m) では 788 ml/d、0.01 M クエン酸 (200 V/m) では 468 ml/d、そして 0.01 M 酢酸 (200 V/m) では 1538 ml/d だった。したがって、0.01 M 酢酸を用いた場合が最も排水量が多かった。また、電界を印加していない場合と比べ、水道水または酢酸に電界を印加した場合は排水量が増加しており、動電処理による電気浸透の効果が確認された。しかし、0.01 M クエン酸を用いた場合は排水量が減少している。このような現象が生じた原因として、pH が電荷ゼロ点を下回り、土壌の表面電荷が正電荷に変化し

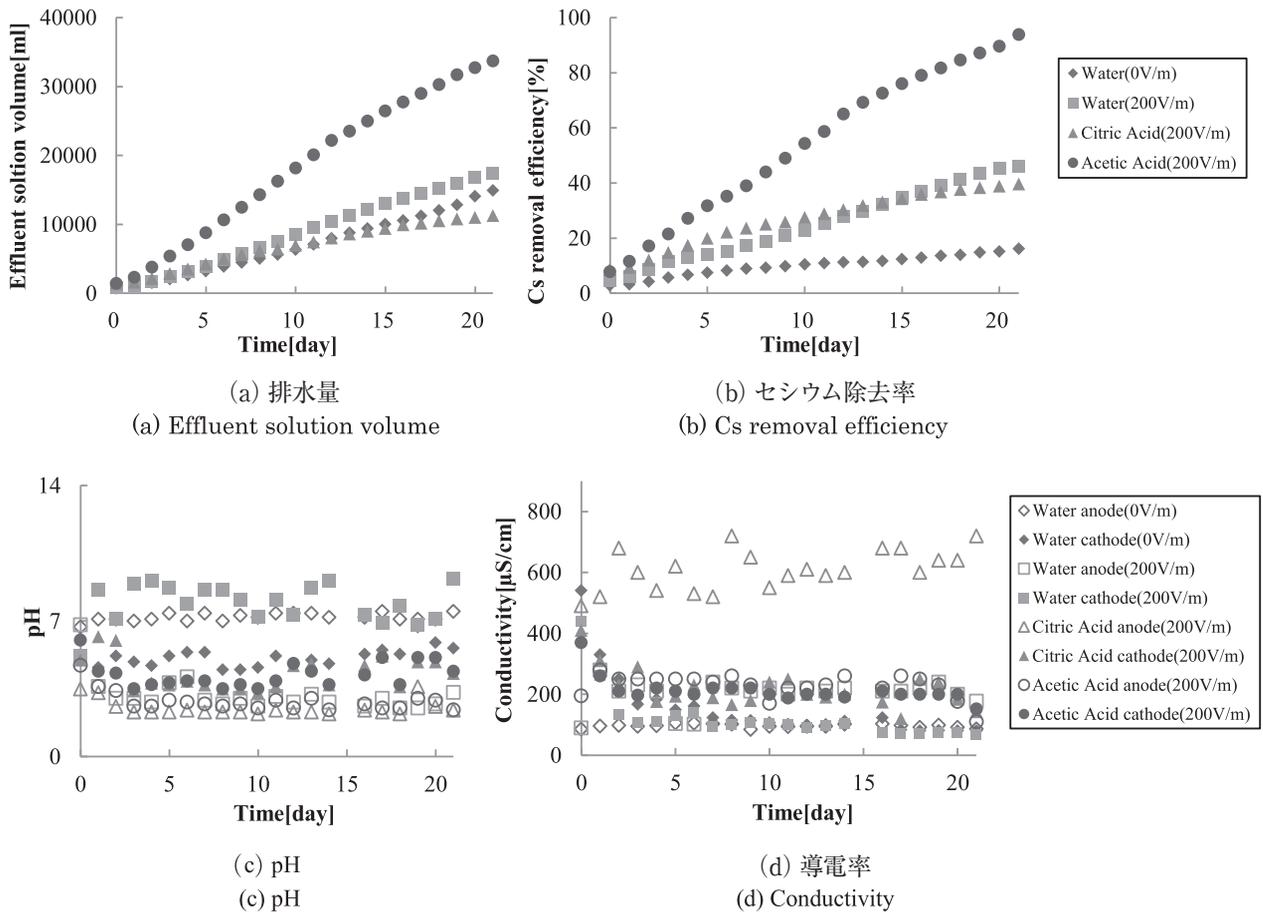


図3 水道水, 0.01 M クエン酸および 0.01 M 酢酸を用いた動電処理実験における測定結果の挙動
Fig.3 Results of electrokinetic remediation with water, 0.01 M citric acid, and 0.01 M acetic acid.

たことで電気浸透流が逆転し, 排水の流れを妨げた可能性が考えられる. 一方, 総排水量に対するセシウム除去量の割合はそれぞれ 0.22 mg/l, 0.53 mg/l, 0.65 mg/l, および 0.52 mg/l であり, 0.01 M クエン酸を用いた場合が最も大きく, 土壌洗浄実験によるセシウム脱着効果の結果と一致した.

Fig.3 (b)に排水量と排水サンプルのセシウム濃度から推定した, 処理時間に対するセシウム除去率を示す. 21日経過後のセシウム除去率は, 水道水 (0 V/m) では 16.1%, 水道水 (200 V/m) では 46.2%, 0.01 M クエン酸 (200 V/m) では 36.5%, そして 0.01 M 酢酸 (200 V/m) では 87.3% だった. 粒径 40 μm-212 μm の汚染土壌からのセシウム除去率は, 動電処理に酢酸を用いた場合が最も高く, クエン酸を用いた場合は水道水に電界を印加した場合よりも低かった.

Fig.3 (c)は動電処理期間中の陽極室および陰極室内の pH の挙動を示す. 電界を印加した場合, 陽極室内の pH は電気分解により H⁺が生成されたことで低下し, 水道水 (0 V/m) では 7.3, 水道水 (200 V/m) では 2.8, 0.01 M クエン酸 (200 V/m) では 2.3, そして 0.01 M 酢酸 (200

V/m) では 2.6 程度とほぼ一定となった. 水道水およびクエン酸では陰極室内の pH は電気分解により OH⁻が生成されたことで上昇しているが, 酢酸では陰極内の pH も低下した. これは水道水およびクエン酸と比較して, 酢酸の流量が大きいことから, 陽極室で pH が低下した電解液が陰極室へ多く流れ込むことで陰極室内の pH 上昇が抑制されたと考える. また電界を印加していない水道水でも陰極室の pH の低下がみられた. これは人工汚染土壌の作製に使用した黒土が土壌 pH 6.4 の弱酸性土壌であるため, 土壌中の H⁺が流出することで陰極室内の pH が低下したと考える. いずれの実験条件においても同様に土壌中の H⁺の影響を受けるが, 電界を印加した場合においては電気分解による pH 変化が支配的である.

Fig.3 (d)は動電処理期間中の陽極室および陰極室内の導電率の挙動を示す. 電界を印加した場合, 陽極室では電気分解によるイオン濃度の上昇に伴い導電率が上昇した. 陽極室でのクエン酸の導電率が水道水および酢酸の 2 倍以上となっているが, これは元々の導電率の大きさに加え, 排水量が少なくイオンがより高濃度となったためと考える. 陰極室内の導電率は, 開始直後は土壌中の

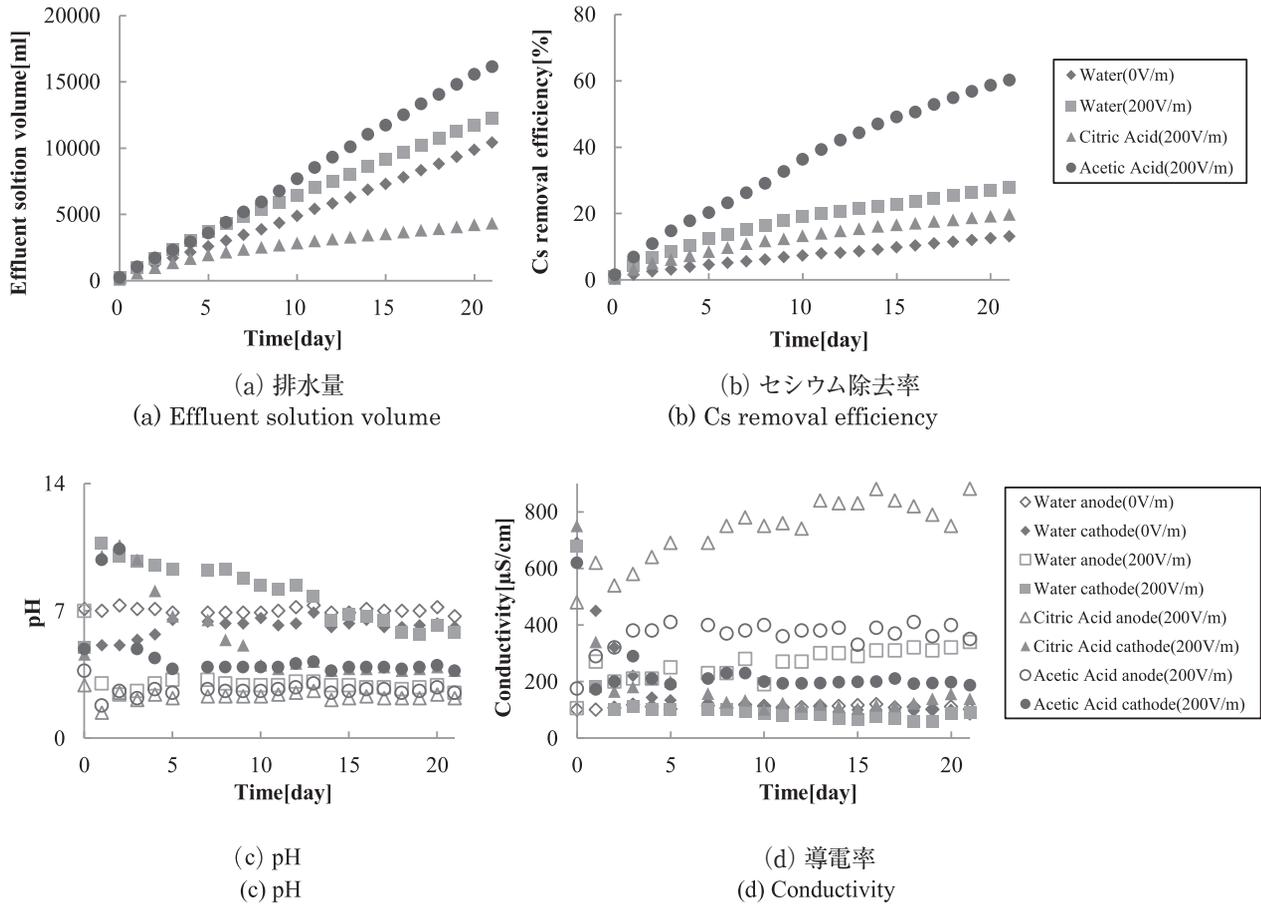


図4 水道水, 0.01 M クエン酸および 0.01 M 酢酸を用いた低透水性土壌に対する動電処理実験における測定結果の挙動
Fig.4 Results of electrokinetic remediation with water, 0.01 M citric acid, and 0.01 M acetic acid in low hydraulic conductivity soil.

イオンが溶け出し全体的に高くなったが, 処理日数の経過とともに減少し初期値よりも小さくなった. 特に陰極室におけるクエン酸の導電率は初期値の 30% 程度まで低下した. これは OH^- の移動度 ($2.06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) に対し, H^+ の移動度 ($3.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) が大きいため, 陰極室側に pH の境目である pH jump が形成され, 陰極室の導電率が低下したと考える.

以上の実験結果から, 水道水, 0.01 M クエン酸および 0.01 M 酢酸を用いた動電処理によるセシウム除去効果を確認した. 酢酸を電解液として使用した場合が最もセシウム除去効果が高く, 水道水に電界を印加した場合と比べて, 21 日間の処理でおよそ 2.03 倍のセシウム除去効果が得られた.

3.3 低透水性土壌に対する動電処理実験

透水性の低い汚染土壌に対する動電処理のセシウム除去効果を調べるため, 先程より粒径の細かい粒径 $40 \mu\text{m}$ 以下, 飽和透水係数 $7.97 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ の粘土質に分類される汚染土壌で動電処理実験を行った.

Table 2 に 21 日間の動電処理による Cs 除去率および排水量を示す. Fig.4(a) は動電処理期間中に排出された

電解液量の推移を示す. 排出された電解液の平均は, 水道水 (0 V/m) では 490 ml/d, 水道水 (200 V/m) では 574 ml/d, 0.01 M クエン酸 (200 V/m) では 202 ml/d, そして 0.01 M 酢酸 (200 V/m) では 757 ml/d だった. したがって, 0.01 M 酢酸を用いた場合が最も排水量が多かった. また, クエン酸の排水量の減少が顕著に現れた. これは透水性の低い土壌では, 電気浸透流の影響が大きいためであると考えた. 一方, 総排水量に対するセシウム除去量の割合はそれぞれ 0.25 mg/l, 0.45 mg/l, 0.91 mg/l, および 0.75 mg/l であり, 0.01 M クエン酸を用いた場合が最も大きく, 土壌洗浄実験によるセシウム脱着効果の結果と一致した.

Fig.4(b) に排水量と排水サンプルのセシウム濃度から推定した, 処理時間に対するセシウム除去率を示す. 21 日経過後の土壌からのセシウム除去率は, 水道水 (0 V/m) では 13.1%, 水道水 (200 V/m) では 27.9%, 0.01 M クエン酸 (200 V/m) では 19.7%, そして 0.01 M 酢酸 (200 V/m) では 60.2% だった. 粒径 $40 \mu\text{m}$ 以下の汚染土壌からのセシウム除去率は, 動電処理に酢酸を用いた場合が最も高く, クエン酸を用いた場合が最も低かった.

Fig.4(c)は動電処理期間中の陽極室および陰極室内のpHの挙動を示す。電界を印加した場合、陽極室内のpHは電気分解により H^+ が生成されたことで低下し、水道水(0 V/m)では7.0、水道水(200 V/m)では2.9、0.01 Mクエン酸(200 V/m)では2.2、そして0.01 M酢酸(200 V/m)では2.7程度とほぼ一定となった。動電処理開始直後の陰極室内のpHは、高透水性土壌での実験よりも高い値を示した。これは土壌の透水性が低く、電解液が陰極室に停滞することで OH^- 濃度が高くなったと考える。

Fig.4(d)は動電処理期間中の陽極室および陰極室内の導電率の挙動を示す。電界を印加した場合、陽極室では電気分解によるイオン濃度の上昇に伴い導電率が上昇した。また、電界印加直前の陰極室内には土壌中のイオンが溶出しており、イオン濃度が大きいため導電率が大きくなっている。電界印加後、導電率は低下してクエン酸の陰極室内の導電率は初期値より低くなった。

以上の実験結果から、透水性の低い粘土質土壌における水道水、0.01 Mクエン酸および0.01 M酢酸を用いた動電処理によるセシウム除去効果を確認した。酢酸を電解液として用いた場合が最もセシウム除去効果が高く、水道水に電界を印加した場合と比べて、21日間の処理でおよそ2.16倍のセシウム除去効果が得られた。低透水性土壌においては、3.2で示した細砂～シルト質に分類される土壌より排水量が減少し、セシウム除去効率は若干減少するものの、動電処理による効果は顕著にみられ、有機酸の添加に関しても酢酸が最も効果的であることに変わりはない。

4. まとめ

本研究では、斜面および透水性の低い汚染土壌に対する有機酸を使用した動電処理のセシウム除去効果を検討した。

水道水、0.01 Mクエン酸および0.01 M酢酸を使用して10日間土壌洗浄したことによる汚染土壌からのセシウム除去率はそれぞれ1.8%、8.76%および4.71%であり、クエン酸が最も高かった。

一方、これらの電解液を使用した動電処理によるセシウム除去率は、細砂～シルト質土壌および粘土質土壌のいずれにおいても、水道水と比べて、0.01 M酢酸を使用した場合はおよそ2倍であり、0.01 Mクエン酸を使用した場合は0.7～0.85倍となった。これは酢酸を使用した場合は排水のセシウム濃度および排水量ともに高い

が、クエン酸を使用した場合、排水のセシウム濃度は高いが、得られる排水量が少ないためである。

透水性の低い粘土質土壌に対する動電処理では、排水量の減少によるセシウム除去効率の若干の低下はみられたが、動電処理の効果は十分に確認された。また、酢酸添加による除去効率の向上も確認された。なお、この実験では電気浸透による流量の変化が顕著に現れた。電気浸透により間隙水を陰極方向へ誘引することで排水が得られる。しかし、土壌中のpHが土壌固有の電荷ゼロ点を下回ると電気浸透流が逆転する可能性があるため、電解液のpHを調整するなどの対策が必要である。

以上より、酢酸を使用した動電処理は斜面および低透水性のセシウム汚染土壌に対して有効であり、動電処理において水道水に対して酢酸を添加することでセシウム除去率が向上することを示した。

参考文献

- 1) 齋藤勝裕：東日本大震災後の放射性物質汚染対策，NTS (2012)
- 2) 農学委員会・土壌化学分科会：放射能汚染地における除染の推進について，日本学術会議 (2014)
- 3) IAEA, *Technologies for Remediation of Radioactively Contaminated Sites* (1999)
- 4) 鈴木雅史，昌子智由，吉村 昇：動電現象を用いた重金属回収に関する研究，*IEEJ Trans. FM*, **125** [4] (2005)
- 5) Ana Nieto Castillo a, Rafael A. Garcia-Delgadob, Victoria Cala Riveroc, *Electrokinetic Treatment of Soils Contaminated by Tannery Waste*, **86**, *Electrochim Acta* (2012)
- 6) 三浦智彰，カビールムハムドゥル，中島春介，森 茂久，鈴木雅史：中山間地の斜面を想定した動電学的手法による汚染土壌からのセシウム除去，*IEEJ Trans. FM*, **135**[11] (2015)
- 7) W. Stumm: *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley-Interscience, New York (1992) 165
- 8) A. Barona, I. Aranguiz, A. Elias, *Environ. Polut.*, **113** (2001) 79
- 9) R. Bassi, S.O. Prasher, B.K. Simpson, *Environ. Prog.*, **19** (2000) 275
- 10) G.M. Nystrom, *Investigations of Soil Solution During Enhanced Electrodialytic Soil Remediation*, Report No. BYG-DTU R009, Denmark Technical University (2001) 21