

地下水・土壌汚染サイトの地球化学的条件に基づくヒ素の吸脱着挙動

北海道大学大学院工学研究科 正会員 五十嵐 敏文 吉田 哲也
 北海道大学大学院工学研究科 正会員 金子 勝比古 朝倉 國臣

1. はじめに 近年、世界的に土壌や地下水のヒ素(As)による汚染が顕在化している。特にアジア各地では地下水中の As を飲用している地域に汚染が集中して発生している¹⁾。我が国では 1993 年の水道水質基準の改正により、基準値を超える地下水や河川水が各地で検出されている²⁾。本研究では、As に汚染された土壌・地下水サイトが見出されたことから、そのサイトの浄化対策に資するため、現地の地球化学的条件に基づく As の吸脱着特性について実験的に検討した。さらに、現地で検出された As の化学形態についても同定を試みた。

2. 試料の性状 当該サイトにおける地下水および帯水層を構成する砂層を As の吸脱着試験に供した。すなわち、地下水試料はボーリング孔内水や湧水を使用し、砂試料はボーリングコアの一部を採取し、使用した。また、前処理として、地下水試料は 0.45 μm メンブレンフィルタによるろ過を行い、砂試料は 2 mm 以下の粒径のものを篩により抽出した。

地下水試料に対しては、pH、電気伝導度、酸化還元電位、アルカリ度を測定後、主要成分(Ca、Mg、Na、K、Si、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})、微量成分(Fe、Mn)、As の分析を行った。陰イオンの分析にはイオンクロマトグラフを使用し、その他の元素分析にはプラズマ発光分析装置を使用した。なお、元素分析に際しては、あらかじめ 0.45 μm メンブレンフィルタによるろ過を行った。その結果によると、汚染地下水試料の As 濃度レベルは 1 ~ 2 mg/L に達していることがわかった。また、水質の型は、Ca - SO_4 型と Ca - HCO_3 型があることが判明した。なお、主要成分を対象としたヘキサダイアグラムの例を図-1 に示す。さらに、As については水素化物発生プラズマ発光分析法における還元剤添加の有無により、3 価ヒ素 (As(III)) と全 As (As(T)) の形態分析も行った。その結果、As の形態は 3 価以外の価数も存在することが確認された。一方、砂試料の XRD 分析は、粒径 74 μm 以下の細粒分を篩分けにより抽出し、粉末法を適用した。その結果、鉱物学的には石英や長石が主体であることがわかった。さらに、As による汚染砂には若干のクロライトとスメクタイトが認められるが、非汚染砂には認められなかった。

3. 試験方法 吸着試験では非汚染砂に対する As(III)および As(V)の吸着量をバッチ法により測定した。その際、振とう期間 (1 日、7 日) および固液比 (10、20、50 g/L) を変化させ、吸着等温線を作成した。吸着試験溶液としては、非汚染地下水に As(III)あるいは As(V)を添加することによって、模擬汚染地下水を作製し、これを非汚染砂に吸着させた。As の添加に際しては、As(III)は As_2O_3 、As(V)は $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を使用した。脱離試験では、非汚染地下水と汚染砂とを混合し、汚染砂から地下水中へ As がどのような形態で、どの程度脱離していくかをバッチ法により測定した。また、汚染砂試料の As 総吸着量を測定するために HCl あるいは NaOH 溶液を用いた溶出試験も行った。

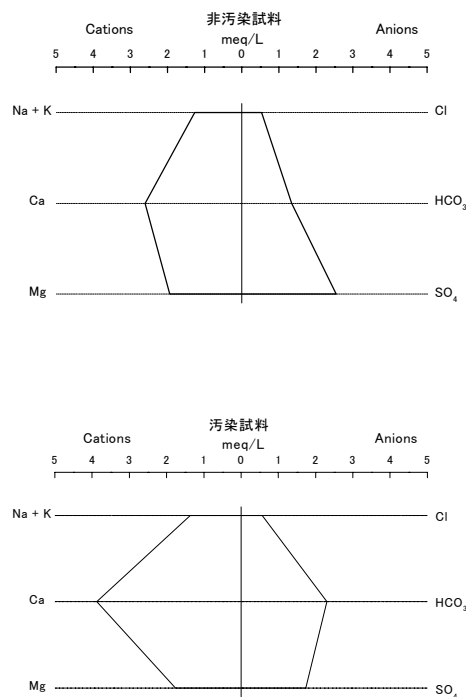


図-1 主要成分ヘキサダイアグラム

キーワード：ヒ素、地下水汚染、吸着、脱着、浄化

連絡先：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 TEL:011-706-6308 FAX:011-706-6308

4. 試験結果と考察

(1) 吸着試験結果 As(III)とAs(V)について、吸着前後の液相濃度変化から固相への吸着量、すなわち固相濃度を算出し、固相濃度 q と吸着後の液相濃度 C との関係から吸着等温線を作成した。As(III)に対する結果を図-2に、As(V)に対する結果を図-3にそれぞれプロットする。両図から、どちらも形状が類似していることがわかる。すなわち、 q と C との関係はAsの酸化数に拘らず、0~15mg/Lの濃度範囲においては、上に凸の非線形の形状を示すことがわかる。最小2乗法によるFreundlich式も図中に示すが、どちらもFreundlich式によく一致しているといえる。また、当該サイトで定量された地下水濃度である2 mg/L以下の範囲では、実験結果とHenry式との一致から、Asの酸化数に拘わらず低濃度域ではHenry式が適用できるといえる。さらに、振とう期間や固液比による吸着量の顕著な違いもなく、それらにはあまり依存しないといえる。

(2) 脱離試験結果 脱離試験により砂から脱離したAsの液相濃度を分析した。一方、0.1M HCl溶液あるいは0.1M NaOH溶液を用いたAsの溶出試験を行い、その溶出水中のAs濃度から汚染砂のAs総吸着量(初期固相濃度 q_0)を求めた。さらに、固液比、初期固相濃度、脱離後の液相濃度から固相濃度を算出し、吸着試験のデータと比較したものを図-4に示す。なお、この図は総吸着量を0.1MHCl溶出量に基づき計算した結果である。吸着試験結果と比較して、脱離試験データの固相濃度は高いが、振とう期間が長期になるほど、吸着試験データに近づく傾向が読み取れる。このことは、Asの脱離速度が遅いことを示唆している。

(3) As化学形態分析 Asの化学形態分析を現地採取試料と脱離試験後の溶液に対して行った。これらの結果から、溶液中のAs全体に対するAs(III)の割合は、As汚染地下水試料では約20~60%となった。また、脱離溶液についてはその割合が約20~35%であり、いずれの試料に対してもAs(III)以外の割合が高かった。As(III)以外の形態としては、地下水のように有機物濃度が低い試料に対しては、無機態As(V)が主要であると考えられる。汚染源のAsはAs(III)であると予想されたが、地中拡散・移行にともない、As(III)がAs(V)に変化したことが予想される。また、脱離溶液中にはAs(III)以外のAsの割合も高く、長時間好氣的であったためにAs(III)の割合が減少したと考えられる。

5. まとめ Asによる地下水・土壌汚染サイトの浄化対策を検討するため、Asの吸脱着特性について実験的検討を行い、以下のことが明らかにされた。

(1) 吸着試験結果から、As(III)、As(V)ともに、液相濃度が15mg/L以下の領域ではFreundlich式が適用でき、低濃度側(2mg/L以下)ではHenry式も適用できる。また、吸着等温線に及ぼす固液比、振とう期間の影響は認められない。

(2) 汚染砂の脱離・溶出試験結果から、脱離時の固相中As濃度は吸着時の固相濃度よりも、1オーダー近く高い。また、脱離時には振とう期間の増加につれ、溶液中へのAsの脱離量も増加する。すなわち、Asの脱離速度は吸着速度よりも遅い。

今後、Asの吸着・脱離現象を速度論的に検討していくことが重要であると考えられる。＜参考文献＞ 1) 「地学教育と科学運動」特別号編集委員会：アジア地下水ヒ素汚染問題を考える、地学団体研究会、1997。2) 例えば、益子晴恵他：地下水学会誌、41(3)、133、1999。

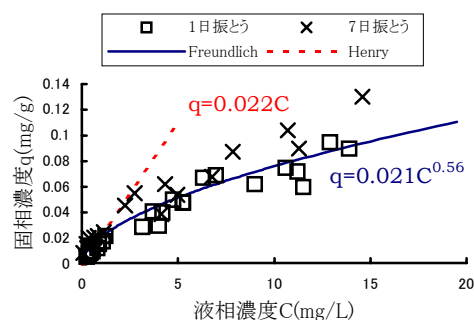


図-2 As(III)吸着等温線

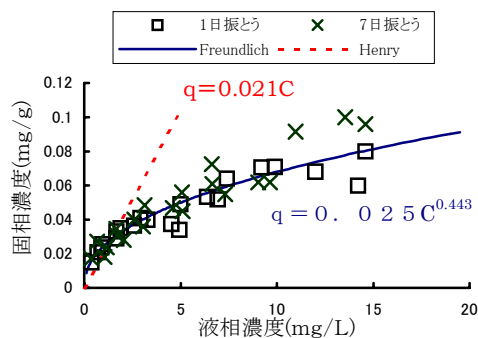


図-3 As(V)吸着等温線

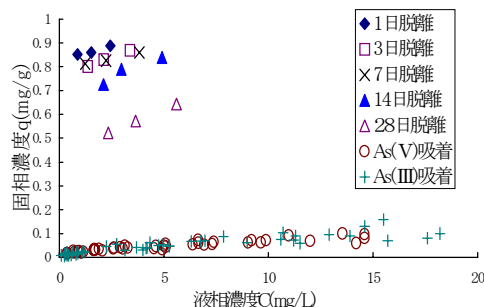


図-4 As吸脱着特性