

酸化還元状況下における鉄 ヒ素の吸脱着について

九州大学 工学部 学生会員 小田圭太
九州大学大学院工学研究院 正会員 広城吉成

九州大学大学院 工学府 非会員 横溝理恵
九州大学大学院工学研究院 正会員 神野健二

1. はじめに

現在、ヒ素による地下水汚染が世界各地で報告されている。土壌中及び地下水中では、ヒ素の多くが 3 価及び 5 価の無機態として存在しており、これらの無機態のヒ素は、土壌中に存在する鉄の水酸化物によく吸着されるということが知られている¹⁾。鉄の多くが水酸化第二鉄として存在するような酸化環境下では、土壌中に存在するヒ素の多くは鉄を含む堆積物に吸着・固定される。この堆積物が還元環境下におかれると、水酸化鉄中の鉄が溶出し、それに吸着していたヒ素が脱着・溶出すると考えられるが、本メカニズムについては、現在までのところ十分な知見が得られていない。

そこで本研究では、土壌を還元環境とするカラム実験と、還元環境の土壌から流出した水を酸化するカラム実験を連続して行うことで、酸化還元環境の変化にともなう各化学種 (As, Fe, Mn, Zn, Mg, K) の動態、なかでも鉄とヒ素の関係について考察した。

2. 内容

2.1 実験内容

実験装置の概略を図-1 に示す。本研究では、2 つのカラム (内径 10cm, 高さ 45cm, アクリル製) を用い、還元環境の実験 (カラム 1) と酸化環境の実験 (カラム 2) を連続して行った。

(1) 有機質土壌 (水田土壌) を用いた還元カラム実験 (カラム 1)

一般に湛水された有機質土壌では微生物が関与する酸化物の還元反応が生ずることが知られている²⁾。そのため土壌試料充填時には、空気が入らないようにカラム下部より水道水を緩速浸透させ、湛水深を 10cm としてカラム内を飽和状態とした。その後タンクより水道水の流入を開始し、その時点を実験開始とした。流入水の断面平均流速は、流入水がカラムを通過する際に十分に還元的になる流速で、かつ分析に必要な採水量を確保できる流速として、およそ 1.0×10^{-4} cm/sec になるよう設定した。カラム下部からの流出水はカラム 2 の上部に導入され、一部を定期的に採水した (図-1 中の 4)。As と Fe の動態を明確に把握するために、福岡県宗像市平等寺近辺で Fe を豊富に含む堆積物採取し、これを風乾したものを、水田土壌 (九州大学原町農場より採取) に重量比 5% で添加し土壌試料とした。

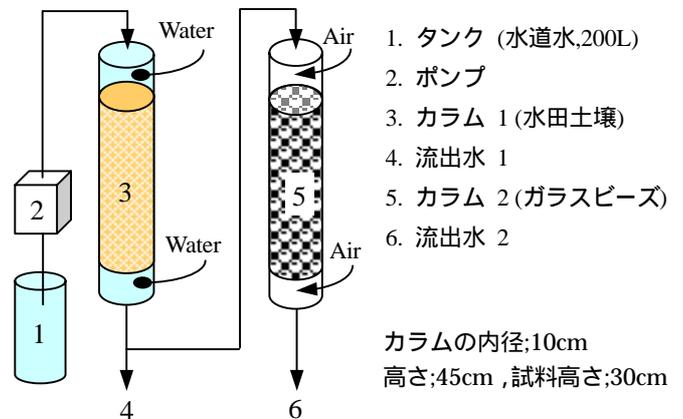


図-1 実験装置の概略

(2) ガラスビーズを用いた酸化カラム実験 (カラム 2)

カラム 1 を透過した還元的な水を酸化する実験を行った。カラム 1 で還元状態になった水を十分に酸化するために、ガラスビーズに粒径が大きいもの (直径 2mm) を用い、カラムの上部と下部に通気孔をあけて空気を導入することで、カラム内を不飽和状態にした。また流入水はガラスビーズに滴下してから浸透させた。カラム下部より得られた流出水は定期的に採水した。(図-1 中の 6)

カラム 1 とカラム 2 では、内部の様子を観察するために、アクリル製の円筒及びガラスビーズを用い、カラム底部には、土粒子及びガラスビーズの流出を防ぐため、ろ紙を敷いている。

2.2 分析・測定

カラム 1 の下部から得られる流出水 (以下流出水 1) とカラム 2 の下部から得られる流出水 (以下流出水 2) を採取し、ICP-MS を用いて流出水中の As, Fe, Mn, Zn, Mg, K の濃度を分析した。また流出水 1, 流出水 2 及びカラム 1 に流入する水道水の pH, ORP (酸化還元電位), DO (溶存酸素), EC (電気伝導度) を測定した。採水及び測定は 1 日に 1 回程度行った。

この実験に用いた水田土壌試料中の As^{3+} , As^{5+} , T-Fe, T-Mn, TOC, 硝酸をそれぞれ分析した。(なお、分析結果は発表時に報告する。)

2.3 実験結果及び考察

カラム 1 に流入する水道水の pH は 8.4 ~ 8.7, ORP は 400 ~ 550mV, DO は 6.5 ~ 8.0mg/L, EC は 0.380 ~ 0.440mS/cm の間で推移し、それぞれ経時的な変化は見られなかった。

図-2は流出水1のORPとMn,Fe濃度の経時変化を示したものである。ORPは実験開始後8~15日目にかけて大幅に低下し、その後は多少の変化はあるが概ね安定した。土壌からのMnの溶出は実験開始4日目から、Feの溶出は実験開始12日目頃から見られた。Feの溶出開始時期はORPの大幅な低下とほぼ同時期であり、ORPが250mV付近まで低下してから、Fe濃度が増加していることが分かる。

図-3は流出水1のAs濃度とMn,Fe濃度の経時変化を示したものである。As濃度は実験開始からしばらくはほぼ一定で、その後増加に転じた。Mnの溶出開始に伴うAsの変化は見られないため、AsとMnの間には相関関係は無いといえる。AsとFeに関しては、それぞれの濃度増加の開始時期がほぼ一致している。すなわち、Feの溶出にともなって、鉄水酸化物及び鉄を含む堆積物に吸着・固定されていたAsが溶出したと考えられる。

図-4は流出水2のAs濃度とMn,Fe濃度の経時変化を示したものである。図-3と比べ、それぞれの濃度は低くなっている。Mnはその多くが溶存態として存在しているが、AsとFeの濃度は図-3の経過時間10日目あたりと同程度になっている。このことからカラム1を通過した還元的水が酸化環境におかれると、Feの沈殿が起こり、AsはFeと共沈もしくはFeの沈殿物に吸着する形でガラスビーズに付着することが分かった。

3. 結論

今回行った実験から、土壌が還元環境下におかれると、土壌中のAsが溶出することが分かった。溶出時のAsとFeの挙動から、Asの溶出はFeの溶出に伴うものであることが確認できた。

また、還元環境下で溶存態となったAsは酸化環境下におかれると、Feと共沈もしくはFeの沈殿物に吸着する形で、ガラスビーズに付着することが分かった。

今後はこの実験結果を参考にし、酸化還元環境の変化に伴うAsの溶出・吸着過程を再現するモデルの構築を図る予定である。

[参考文献]

- 1) 島田允堯：ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点、資源地質, 53(2), pp161-172, 2003
- 2) Guerra, G. Jinnou, K. Hiroshiro, Y.: Behavior of chemical species under redox environment using multicomponent solute transport model, Annual Journal of hydraulic Engineering., Vol.47, February, pp. 319-342, 2003.

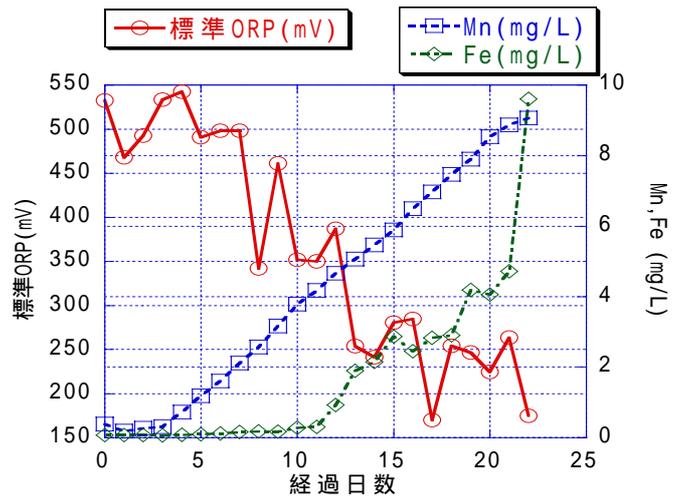


図-2 ORP, Mn, Fe の経時変化(流出水 1)

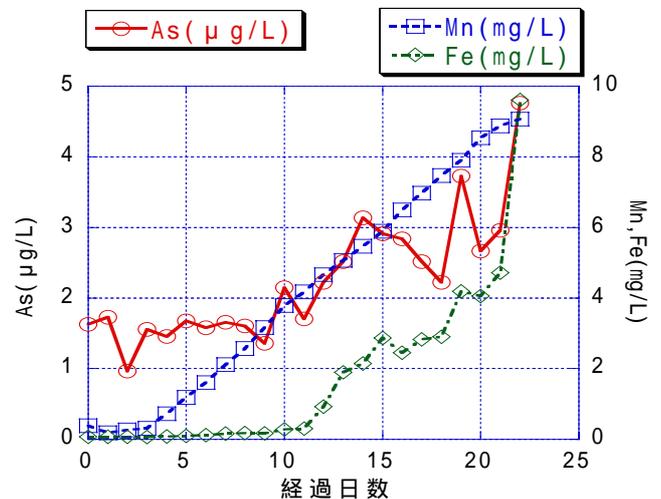


図-3 As, Mn, Fe の経時変化(流出水 1)

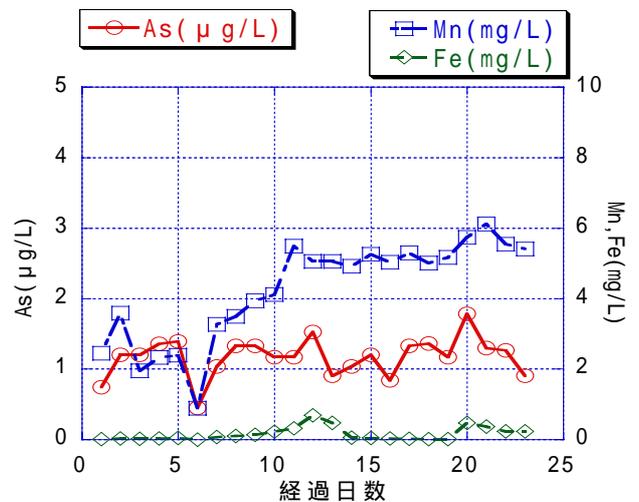


図-4 As, Mn, Fe の経時変化(流出水 2)