

## 路面排水中重金属の流出特性と竹炭の重金属吸着能

九州大学工学部 学生会員  
九州大学大学院 学生会員

○河村直哉  
伴野雅之

九州大学大学院 学生会員 佐野弘典  
九州大学大学院 正会員 久場隆広

### 1. はじめに

日本では、経済発展に伴う工場排水など特定の汚染源による重金属汚染に対して削減対策が既になされてきた。しかし、現在では汚濁発生源が特定されず低濃度で広範囲に分布する汚濁負荷の影響が大きくなっており、その定量化及び負荷削減が必要である。特に、降雨時には都市活動による路面排水が公共用水域に流入し、高濃度の重金属による急性毒性と低濃度であっても蓄積による慢性毒性の影響が懸念される。そこで本研究は路面排水中の重金属類を対象とし、その流出特性を調査した。また、竹炭の重金属類吸着能についても検討を行った。

### 2. 研究手法

#### 2.1 調査概要

2007年10月8日及び11月5日、12月2日に降雨時路面排水調査を行った。調査は片側2車線、日平均交通量が16,766台の福岡前原有料道路にて行った。福岡前原有料道路は自動車専用道路であるため、採水を行った路面排水はすべて自動車交通に起因するものと仮定した。採水を行った雨水排水管の集水面積は3,024m<sup>2</sup>である。道路排水は流出開始から1時間においては5分間隔、それ以降は、30分もしくは1時間間隔でポリエチレン容器にて採取した。同時に10Lの容器が満水になるまでの時間を測定して流量の算定を行った。調査対象降雨の概要を表1に示す。

表1 調査対象降雨

|              | 2007/10/8 | 2007/11/5 | 2007/12/2 |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| 総降雨量(mm)     | 25        | 4         | 14        |
| 最大降雨強度(mm/h) | 11        | 1         | 5         |
| 先行晴天日数(days) | 9         | 9         | 4         |
| 流出時間(h)      | 5.0       | 7.3       | 6.0       |
| 総流出量(kL)     | 45.9      | 4.98      | 47.7      |
| 最大流量(L/sec)  | 23.81     | 0.39      | 8.54      |

#### 2.2 分析方法

路面排水中に含まれる重金属類の濃度は以下のように測定した。まず採取した試料と0.45 μmのフィルターでろ過したろ液を、JIS0102に準じて硝酸酸性下の開放系還流分解による湿式分解法で前処理を施したのち、ICP/

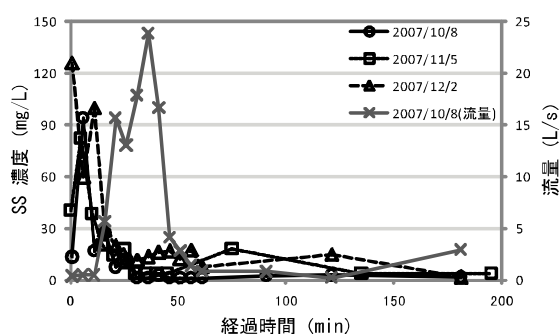


図1 SS濃度及び流量の経時変化

MS分析装置で内標準法により定量を行った。なお本研究では、SS濃度と重金属類の流出に相関があると予測し、測定対象試料をSS濃度の高い流出開始から60分までとした(図1)。

#### 2.3 竹炭試料

本研究では5年生のモウソウチクを炭化温度400、600、800℃の3種類の異なる条件で作成した。なお、これらの竹炭の炭化条件を窒素雰囲気下、昇温速度5℃/min、保持時間3時間で統一して設定している。また、市販の竹炭についても比較検討を行った。竹炭の諸物性を表2に示す。竹炭内部には様々な大きさの細孔が存在し、炭化温度が上がるにつれ結晶化が進み細孔の収縮が生じる。BC600でよう素吸着量が最大値を示しており、炭化温度によって細孔容量は大きく異なる。また、竹炭はKをはじめ様々な金属を含有しており、その酸化物など金属塩による影響で水溶液中ではpHを上昇させる効果を有している。使用した4種類の竹炭についてもKが多く含まれていた。さらに、炭化物は表面上に無数の官能基を有しており、炭化温度が上昇するにつれ酸性官能基が減少し、塩基性官能基が増加するとの報告もある<sup>1)</sup>。

特に、これらの特性は炭化温度、保持時間、昇温速度の3条件によって大きく変化することが知られている。そのため竹炭の水質浄化作用の検討を行う前に、使用する竹炭の物性について把握した。

表2 本研究で用いた竹炭の物性

|              | BC400 | BC600 | BC800 | BC市販     |
|--------------|-------|-------|-------|----------|
| 炭化温度(℃)      | 400   | 600   | 800   | 800-1000 |
| よう素吸着量(mg/g) | 110.7 | 243.6 | 229.9 | 90.5     |
| pH           | 9.9   | 10.1  | 10    | 10.3     |
| K含量(%)       | 1.31  | 1.82  | 1.58  | 2.44     |

#### 2.4 単一重金属元素吸着実験

重金属吸着実験では、路面排水中に存在する重金属類の中からZn及びCu、Pb、Crの4種を選択した。それぞれの溶液は市販の重金属標準溶液を0.1ppm-10ppmの濃度に調整し、同時に硝酸を用いてpH2に調整した。各溶液20mlに前述の粉状に粉碎した4種類の竹炭を0.2g加え、20℃にて24時間接触させ吸着平衡とした。吸着前後の重金属濃度を定量して竹炭の平衡吸着量を計算した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 重金属類流出特性

一例として10月8日の流出開始後60分間の重金属類濃度(Zn、Cu、Cr、Pb)及びSS濃度の経時変化を図2に示す。

Cu、Cr濃度は流出開始から10分で比較的高濃度を示しており、緩やかなファーストフラッシュ現象が確認された。その後、時間の経過に伴って濃度が低下し一定値と

なった。Zn,Pbに関しては、SS との相関は見られず、流量が最大となる流出開始から35分前後において最大値を示した。このことから Zn,Pb の懸濁態粒子は比較的粒径が大きく、流量の増加に伴う掃流力の増加によって流出したと考えられる。一方で Cu,Cr は粒径の小さい粒子として存在していることが示唆された。また、各元素の溶存態の割合は Zn: 10-50%,Cu: 20-40%,Cr: 10%,Pb: 30% 以上であった。Zn,Cr,Pb の溶存態の濃度は SS との相関関係はなく、Zn,Cr の溶存態の濃度は 60 分間一定値を示しており、逆に Pb の溶存態の濃度は時間変動が大きいという結果が得られた。一方で、Cu は溶存態についても緩やかなファーストフラッシュ現象が確認された。

60 分間の総負荷量を算出すると、Zn: 17.7,Cu: 2.8,Cr: 2.6, Pb:4.6(g)であった。重金属は河川底泥に一部蓄積することが考えられ、慢性毒性の影響が懸念される。Pb 濃度は流出開始後 30 分間において排水基準値を超えている。濃度は降雨イベントによって大きく異なり、Zn でも排水基準値を超えることが確認された。今後都市化が進むにつれ、高濃度負荷による急性毒性の影響についても留意する必要がある。

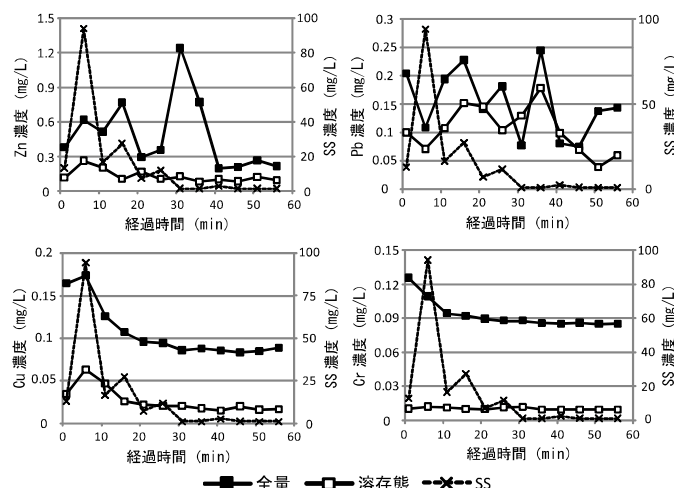


図2 重金属類及びSS濃度の経時変化 (2007/10/8)

### 3.2 竹炭の重金属吸着能

重金属4元素のBC600における平衡濃度と吸着量の関係を図3に示す。Crについては竹炭への吸着が確認できたが、Pb,Cu,Znは逆に竹炭から溶出した。特に、ZnはK同様モウソウチクの炭に多く含まれているとの報告もあり<sup>2)</sup>、市販の竹炭でも同様の結果が得られた。また、竹炭表面は負に帯電しており、pH2の条件下では水素イオンが竹炭表面上に強く引きつけられ、2価の重金属イオンの竹炭内部への拡散及び吸着を妨げている可能性が高い。そのため、吸着とは逆に水素イオンによって竹炭内部の重金属が溶出したと考えられる。一方で、本実験に用いたクロム標準液は  $K_2Cr_2O_7$  に調整されており、吸着が生じたことからCrは溶液中では陰イオンの化学種として存在することが推測できる。結果として、水素イオンが負に帯電している竹炭表面を電気的に中和し、陰イオ

ンのクロム酸が吸着しやすくなったと考えられる。

次に、Cr(VI)吸着平衡実験の結果 (図4) を次式に示す Freundlich の吸着等温式を用いて検討した。

$$W = K_F C^{1/n}$$

W: 吸着量 (mg-Cr/g)、C: 吸着平衡濃度 (mg-Cr/L)  
1/n,  $K_F$ : 吸着定数

低濃度域においてはいずれの竹炭も同様の吸着能を示し、高濃度域ではBC600が最も高い吸着能を示した。式中の吸着剤と吸着質との親和力の指標となる 1/n 及び吸着容量の指標となる  $K_F$  の値を図4に示す。1/n 値はBC市販、 $K_F$  はBC600において最も高い値を示した。 $K_F$  はよう素吸着量 (表2) を考慮すると比表面積に比例して増加するものと考えられる。

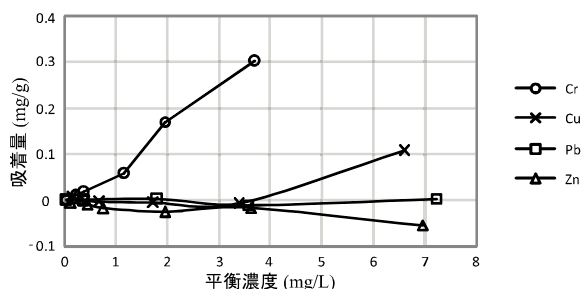


図3 重金属4元素の平衡濃度と吸着量の関係 (BC600)

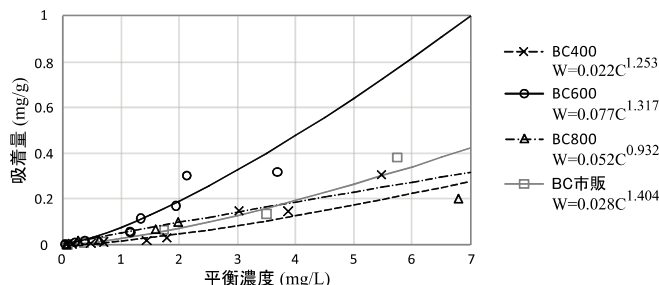


図4 炭化温度の異なる竹炭におけるCr(VI)の Freundlich 型吸着等温線

### 4. まとめ

- 1) Cu,Cr濃度は緩やかなファーストフラッシュ現象が確認でき、Zn,Pb は流量増加に伴う濃度増加が見られた。
- 2) 流出開始後 60 分間の総負荷量は Zn:17.7,Cu:2.8,Cr:2.6, Pb:4.6(g)であった。また、Pb は流出開始後 30 分間では排水基準値を超えていた。蓄積による慢性毒性に加えて、都市化に伴う高濃度負荷による急性毒性も留意する必要がある。
- 3) pH2 条件下における単一重金属吸着実験の結果、Zn,Cu,Pb は竹炭より溶出し、Cr(VI)のみ吸着した。また Cr(VI)は BC600 において最も吸着能が高かった。

### <参考文献>

- 1) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本薫: 活性炭 基礎と応用, 日刊工業新聞社, 1997
- 2) 山根健司ら: 木炭及び竹炭の灰分に含まれる微量元素の PIXE 分析, NMCC 共同利用研究成果報文集, 9, pp.132-135, 2001

本研究は九州地方計画協会公益事業支援事業研究費の助成をうけて行った。