

酸化環境下における水酸化鉄とヒ素の動態実験

九州大学 工学部 学生会員 安藤利博
九州大学大学院 工学府 非会員 田尻竜章

九州大学大学院 工学府 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研究院 正会員 神野健二

1. はじめに

現在、世界各地で地下水のヒ素汚染が深刻な問題となっている。ヒ素は自然界において、その多くは 3 価および 5 価の無機態として存在している。鉄が水酸化第二鉄として存在する酸化環境下では、水酸化鉄の沈殿物にヒ素が吸着・固定される。逆に、水酸化鉄の沈殿物が還元環境におかれると沈殿物は不安定となり分解され、吸着されていたヒ素も溶出する。しかしながら、水酸化鉄へのヒ素の吸着の特性には未だ不明な点が多く、地下水中のヒ素を除去するためには、酸化環境におけるヒ素の疎水性吸着メカニズムを明らかにする必要がある。

そのため、本研究では、土壌試料を湛水させて還元環境にすることでヒ素および鉄を溶出させ、ヒ素を含む還元的な水を酸化環境においた際の水酸化鉄とヒ素の動態を明らかにする実験を行った。

2. 実験概要

2-1 実験装置

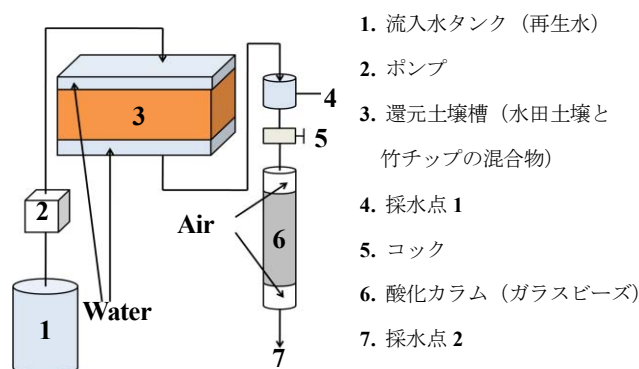
実験装置の概略を図-1 に示す。飽和状態で通水させ、還元的な水を得るために図-1 の 3 の木製の水槽（底：一辺 90cm の正方形、高さ 45cm）に 30cm 厚の土壌を充填し、還元土壌槽とした。次に、図-1 の 6 のアクリルパイプ（内径 8cm、高さ 60cm）にガラスビーズ（粒径 1.2mm）を厚さ 50cm まで充填し、不飽和状態で通水させ酸化させる酸化カラムを製作した。

2-2 実験手順

(1)還元土壌槽

湛水した有機質土壌内では、微生物による酸化還元反応が生じる。酸化還元反応を促進するために、槽内が飽和状態になるよう槽の下部から再生水（九州大学伊都キャンパスの再生水）を徐々に流入させ、水位の上昇に合わせて土壌試料を入れた。実験で用いた土壌試料は、水田土壌（九州大学伊都キャンパス内の休耕田より採取）に、微生物による酸化還元反応の炭素源として竹チップを体積比で 30%を混合した。土壌層の下には土粒子の流出がないように金網、ろ紙を敷いた。

還元土壌槽を湛水後 1 週間静置させた後、その流出水を酸化カラムに流入させ、この時点をもって実験開始と



還元土壌槽：幅、奥行 90cm、高さ 45cm、土壌高さ 30cm

酸化カラム：内径 8cm、高さ 60cm、ガラスビーズ高さ 50cm

図-1 実験装置概略

した。流出水の採水は採水点 1（図-1 の 4）で行った。

(2)酸化カラム

還元土壌槽を通過して、還元状態となった流出水を流量が $0.2\text{cm}^3/\text{sec}$ 前後になるようコック（図-1 の 5）で調節して酸化カラム上端から滴下した。酸化を促進させるために、カラムの上端、下端の 5cm 区間は空気が入る構造になっている。ガラスビーズの流出がないようカラム底部に直径 10cm の目皿と金網を敷いた。酸化カラムからの流出水の採水は採水点 2（図-1 の 7）で行った。

また、酸化カラムは事前に 2cm おきに輪切りにして組み立て、各深度における各化学種の沈殿量を実験終了後に定量できるようにした。

2-3 測定・分析

還元土壌槽へ流入させる再生水、採水点 1 の水と採水点 2 の水を対象に、3 日間、6 時間毎に ORP（酸化還元電位）、EC（電気伝導度）、DO（溶存酸素）、水温を測定した。採水点 1 の水と採水点 2 の水においては測定と同時に採水し、それぞれの T-As、T-Fe、T-Mn 濃度を ICP-MS で測定した。測定・採水の回数は、再生水（測定のみ）と採水点 1 は酸化実験開始直後から 13 回、採水点 2 は実験開始の 6 時間後から 12 回行った。

次に、深度毎の沈殿量を求めるために、酸化カラムの各深度のガラスビーズに付着した沈殿物を 1mol/L の硝酸 150mL に溶かし、225rpm の回転速度で 2 時間攪拌させた

後に静置したものの T-As, T-Fe, T-Mn 濃度を測定した.

3. 実験結果および考察

還元土壌槽へ流入させた再生水の測定値は, ORP は 200 ~ 400mV, DO は 6.0 ~ 7.5mg/L, EC は 0.160mS/cm 程度であった. 採水点 1 の水の ORP は 20 ~ 50mV であり, 再生水の ORP より低く, 還元的な状態となっていた. また, DO の値は, 採水点 1 の水が 1.0 mg/L 前後と, 再生水より還元的であった. 採水点 2 の水は 3.5 ~ 4.5 mg/L で採水点 1 の水よりも酸化されていた.

実験終了後に酸化カラム内のガラスビーズには Fe, Mn 有機物を含む黒褐色の付着物が見られ, 特にカラム上部と下部には非常に多くの付着が見られた.

図-2 は採水点 1 の水と採水点 2 の水の As, Fe 濃度の経時変化を示している. 酸化カラムを通過した採水点 2 の水に含まれる Fe 濃度は, 採水点 1 の水と比べ概ね低くなっている. 採水点 2 の水の As 濃度は採水点 1 の水のそれより低くなっているものの, Fe 濃度ほど大きな差は見られなかった. これは, 0.2cm³/sec という流量で酸化カラム内を流下させたことで, As が Fe 酸化物に十分に吸着できなかったことが考えられる.

図-3 は酸化カラムの各深度のガラスビーズに付着した沈殿物の As, Fe, Mn 量を示している. As および Fe は, カラム最上部の 0 ~ 2cm で非常に多く沈殿していることが分かる. これは鉄の沈殿が非常に早い段階で生じ, 鉄に対するヒ素の吸着も多くなったためと考えられる. しかしながら, カラム下部になるにつれて, Fe, As 量は大きく減少し, 20cm 以深での Fe, As は, ほぼ一定の値となった. この要因として, 流量が 0.2cm³/sec であったことで, Fe 酸化物に吸着される As の量に対して溶存態の As の量が過剰であったために Fe 酸化物への吸着が進まなかった. そのため, 溶存態の As 濃度が一定に保たれたものと推察された. これは, 図-2 の採水点 2 における As 濃度がほぼ一定となっていることと符合する.

一方, 44 ~ 50cm では As の沈殿量の増加が見られる. この原因として, カラム下部に付着していた有機物による影響が挙げられる. As は固体有機物に吸着されることが知られている. そのため, As は Fe 酸化物だけでなく有機物にも吸着されたため, As の沈殿量が増加しているものと考えられる.

4. 結論

今回の実験で, 酸化環境における Fe 酸化物の沈殿, およびそれに伴う As の Fe 酸化物への吸着および共沈が早い段階で生じることが確認できた. しかしながら, As の

Fe 酸化物への吸着とカラム内の流量の関係性や, 有機物の存在による As の有機物への付着の影響といったことも As の吸着特性を考えていく上で考慮する必要がある.

今回は As の有機物への付着の影響により, 沈殿物中の As の量が, Fe 酸化物へ吸着される量より多くなっていると考えられた. そのため, 今後は有機物含有率を少なくした実験を行い, ヒ素と鉄の生物化学的輸送過程を表現できるモデルの構築を図る予定である.

[参考文献]

- ・島田允堯 (2003) : ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点, 資源地質, 53(2), p161-172
- ・広城吉成, 小田圭太, Md. Abdul HALIM, Abdur RAZZAK, 神野健二 (2008) : 酸化還元環境変化に伴うヒ素-鉄の化学的相互作用, 地下水学会誌, 第 50 巻第 1 号, p25-32

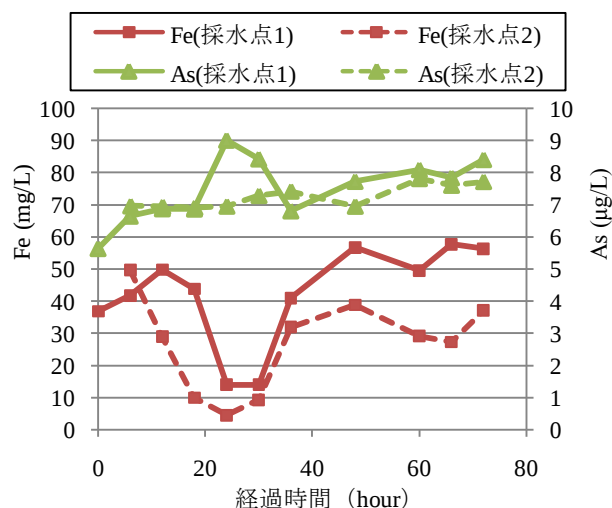


図-2 As, Fe 濃度の経時変化 (採水点 1, 2)

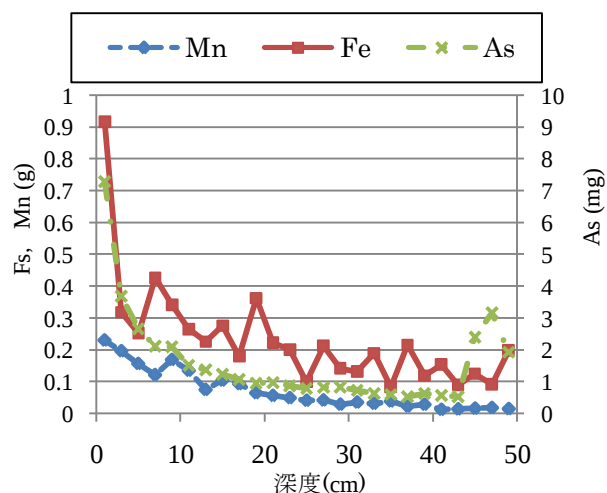


図-3 各深度における As, Fe, Mn の沈殿量