還元・酸化環境における鉄とヒ素の動態に関する実験

九州大学 工学部 学生会員 川上馨詞 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 安藤利博 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

<u>1. はじめに</u>

現在,自然由来の地下水のヒ素汚染は世界各地で問題となっている.ヒ素は地表近くで主に,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,ヒ素は水酸化鉄の沈 殿物に吸着・固定される.一方,還元環境下では水酸 化鉄の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,酸化環境下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.

ヒ素はある程度分解した有機物(例えばフミン等)に も吸着されることが知られている¹⁾. 微生物による酸 化還元反応の炭素源となる竹チップを土壌試料に添加 して行った安藤らによる実験²⁾では,竹チップの添加 により過剰な有機物が溶出し,酸化環境下での純粋な ヒ素と水酸化鉄との挙動が有機物に阻害されたため, 両者の関係が把握できなかった.

そこで、本研究では、土壌試料として水田土壌のみ を使用し、土壌試料を湛水させて還元環境にすること でヒ素及び鉄を溶出させ、その還元的な水を空気に触 れさせることにより酸化環境下における水酸化鉄とヒ 素の動態を明らかにする実験を行った.

<u>2. 実験概要</u>

2-1 実験装置

実験装置の概略を図-1に示す. A の流入水タンクに は、再生水(九州大学伊都キャンパスの再生水)が入 っている. D は還元土壤槽であり、木製の水槽(底: 一辺 50cm の正方形,高さ 45cm)内に 30cm 厚の土壤 を充填した.土壌試料には、水田土壌(九州大学伊都 キャンパス内の休耕田より採取)を使用し、土壌層の 下部には土粒子の流出がないように金網、ろ紙を敷い た.G は酸化カラムであり、アクリルパイプ(内径 8cm, 高さ 60cm)にガラスビーズ(粒径 2mm 程度)を厚さ 50cm で充填した.酸化を促進させるために、酸化カ ラムの上端、下端の 5cm 区間は空気が入る構造にした. また、ガラスビーズの流出を防ぐために酸化カラム底 部に直径 10cm の目皿と金網を敷いた.酸化カラムは 事前に 2cm おきに輪切りにして組み立て, ガラスビー ズに沈殿した各化学種の沈殿量を実験終了後, 深度ご とに定量できるようにした.



還元土壤槽:幅, 奥行 50cm, 高さ 45cm, 土壤高さ 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

<u>2-2 実験手順</u>

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させるために、還 元土壌槽内が飽和状態になるよう槽の下部から再生水 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.還元土壌槽を湛水後10日間静置させた後、還 元的な状態となった流出水を流量が約0.16cm³/sec に なるようコック(図-1のF)で調節して酸化カラムに 滴下させ、この時点をもって実験開始とした.なお、 採水は還元土壌槽からの流出水は採水点1(図-1のE)、 酸化カラムからの流出水は採水点2(図-2のH)で行 った.

<u>2-3 測定・分析</u>

還元土壤槽へ流入させる再生水,採水点1の水(流 出水1)と採水点2の水(流出水2)を対象に,3日間, 6時間毎に標準ORP(酸化還元電位),EC(電気伝導 度),DO(溶存酸素),pH,水温を測定した.流出水 1と流出水2においては測定と同時に採水し,それぞ れのTAs,TFe,TMn濃度をICP-MSで測定した. 測定及び採水の回数は,再生水と流出水1は酸化実験 開始直後から13回,流出水2は実験開始の6時間後 から12回行った.

次に, 深度毎の As, Fe, Mn 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 1mmol/L の硝酸 150mL に溶かし, 225rpm の回転 速度で 2 時間撹拌させた後に静置し T-As, T-Fe, T-Mn 濃度を ICP-MS で測定した.

<u>3. 実験結果・考察</u>

流入水,流出水 1,流出水 2の測定結果(標準 ORP, DO, EC, pH)を表-1に示す.表-1において,流入 水と流出水 1を比較すると,標準 ORP, DOともに流 出水 1の方が低く,還元的な状態となっていることが わかる.また,流出水 2 は流出水 1 より標準 ORP, DOともに高く,酸化的な状態となっていることがわ かる.ECに関しては,還元土壤槽を通過することで, 土壤中で酸化還元反応および陽イオン交換反応等の化 学反応が生じ,これによって溶出したイオンによって 流出水 1の ECの値が流入水の ECの値よりも大きく なったと考えられる.流出水 2 では,酸化カラムを通 過することで酸化されたイオンがガラスビーズに沈着 したことにより,流出水 2の ECの値が流出水 1の EC の値よりも小さくなったと考えられる.

	流入水	流出水 1	流出水 2
標準 ORP	207~421	140~101	104~300
(mV)	397~431	149~191	194~300
DO	6 0 - 7 5	0.20.7	1 5 - 6 2
(mg/L)	0.9~7.5	0. 3~0. 7	4. 5~0. 5
EC	0. 105~	0. 297~	0. 250~
(mS/cm)	0. 115	0.319	0. 288
рH	7. 13~7. 74	6.33~6.54	6. 78 ~ 7. 04

表-1 測定結果

図-2 は流出水1と流出水2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流出水2に含 まれるAs, Fe 濃度は,流出水1と比べると低くなっ ている.また,時間経過に伴って流出水1と流出水2 のAs及びFe 濃度の差がそれぞれ大きくなっている. これは,酸化カラム内のガラスビーズに付着した水酸 化鉄の沈殿量が少ない場合よりも,ある程度水酸化鉄 の沈殿が進行した方が水酸化鉄自体もAsもより沈殿 しやすくなったと推察された.

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. Mn は深度 で大きな変化はないが, Fe と As は空気と接触しやす い流入側, 流出側で沈殿量が大きくなっている. また, Fe と As は流入側, 流出側の増減のパターンも酷似し ており, Fe の沈殿量と吸着される As 量間の相関性が 強いことが示唆された. ただし,酸化カラム最下点における As, Fe の沈殿 量が他の深度の沈殿量よりも大幅に増加している点に ついては,ガラスビーズに付着した沈殿物を 1mmol/L の硝酸 150mL に溶かす際に,酸化カラム最下点のガ ラスビーズが完全に乾燥されておらず,ガラスビーズ に付着した As, Fe 量に加えて,溶存態の As, Fe も 含まれていたことが原因であると考えられる.そのた め,次回の実験では酸化カラム内のガラスビーズを完 全に乾燥させてから測定をする予定である.

<u>4. 結論</u>

今回の実験で,酸化環境下における水酸化鉄の沈殿, およびそれに伴う As の水酸化鉄への吸着・共沈が確 認できた. 今後は, DOC (溶存有機態炭素)を測定し, 水酸化鉄と As の吸着特性を明らかにしていく予定で ある.

[参考文献]

1)島田堯(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

2)安藤利博(2009):酸化環境における水酸化鉄とヒ素の動態実験, 平成20年度土木学会西部支部研究発表会,講演概要集



図-2 As, Fe 濃度の経時変化(採水点 1, 2)

