

断面 2 次元場におけるヒ素の動態に関する実験

九州大学 工学部 学生会員 ○渡邊佑輔
九州大学大学院 工学府 学生会員 川上馨詞

九州大学大学院 工学府 学生会員 越智啓太
九州大学大学院工学研究院 正会員 広城吉成

1. はじめに

近年、ヒ素による地下水汚染が世界的に深刻になっている。とくに、バングラデシュではヒ素に汚染された地下水を飲料とする人々が 3,000 万人以上に上ると言われている。WHO(世界保健機関)は、ヒ素の飲料水基準値を $10\mu\text{g/L}$ (バングラデシュの場合 $50\mu\text{g/L}$)としているが、バングラデシュでは、基準値よりも何倍も高い濃度のヒ素を含む井戸水が毎日飲み水として利用されている。ヒ素は地表近くで主に 3 価及び 5 価の無機態として存在している。ヒ素と鉄は関連性が高く、地下水中が酸化的環境では、鉄が水酸化第二鉄として存在し、ヒ素はその水酸化鉄の沈殿物に吸着され固定される。一方、還元的環境では水酸化鉄が不安定となり分解され、吸着されていたヒ素が遊離して地下水中に溶出する。ヒ素の毒性はその化学形態によって異なる。特に還元的環境に多く存在する 3 価のヒ素は毒性が強く、流動性が高いため、ヒ素汚染の原因と考えられている。しかし、ヒ素の溶出過程には未だ不明な点があるため、地下水中での溶出メカニズムを明らかにする必要がある。

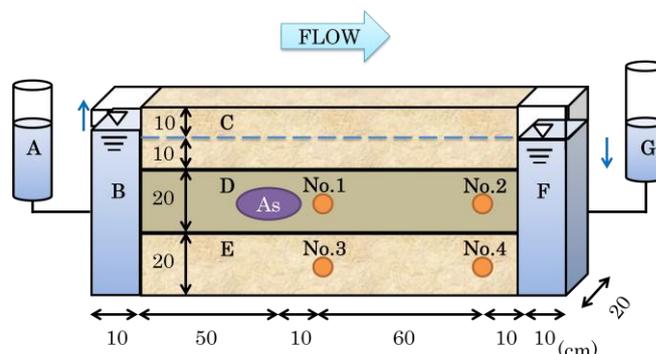
既往の研究で、バングラデシュにおけるヒ素の地下水調査は行われている¹⁾。なかでも Munshiganj 県 Sirajdikhan 地区は、表層は砂混じりのシルト層で、深くなるにつれて細砂層、粘土層、粗砂層という地質の帯水層である。調査結果では深度 80m 前後の粗砂層の地下水で高いヒ素濃度を示していた。

そこで、本研究ではバングラデシュの帯水層を再現し、粘土層が砂層に挟まれる実験装置を用いた。粘土層には水田土壌を使用し、土壌中にヒ素を添加した。次に、湛水させることで還元的環境をつくり、水槽内の水を流すことにより断面 2 次元場における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。A は流入水、G は流出水であり、使用した水は水道水である。実験装置の土壌は三層から成っている。C、E は砂層、D は水田土壌(九州大学伊都キャンパス構内の休耕田から採取)を使用し、木製の実験装置(高さ 60cm、幅 150cm、



A,B:流入水, C,E:砂層, D:水田土壌層, F,G:流出水
No.1~No.4:ORP 計・採水点

土壌槽:高さ 60cm, 幅 150cm, 奥行 20cm
土壌高さ:砂層 C,E 20cm, 水田土壌層 D 20cm

図-1 実験装置概略

奥行 20cm) に各層 20cm ずつ敷き詰めた。B、F は A の流入水が一樣に土壌に浸透するように水が一時的に貯まる構造をしており、土壌層と B、F の間には土粒子の流出がないように金網とフィルターを使用した。

図-1 の No.1 から No.4 は ORP (酸化還元電位) 計設置位置および採水点である。採水に関しては、各点にガラスカップを土壌中に差し込み、シリンジを用いて採水を行った。ヒ素は、粉末状の 5 価のヒ素であるヒ酸カリウム 230mg を水田土壌層 D の流入部から 50cm の位置に添加した。

2-2 実験手順

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、土壌槽内が飽和状態になるよう水道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。土壌槽湛水後、12 日間静置させ還元的な状態となったことを ORP 値で確認し、図-1 の A、G に水頭差をつけ土壌内の水を流動させた。この時点を実験開始とした。なお、流量は $1.0\text{ cm}^3/\text{min}$ になるように調節した。また、実験期間中の室温は約 20°C で一定に保った。

2-3 測定・分析

No.1 から No.4 において、土壌内が還元的な状態になるまでの 12 日間は、ORP 値及び水温を測定し、実験開始後は、ORP 値、水温に加えて pH、流量を測定した。また、実験開始後は各採水点から採水を行い、

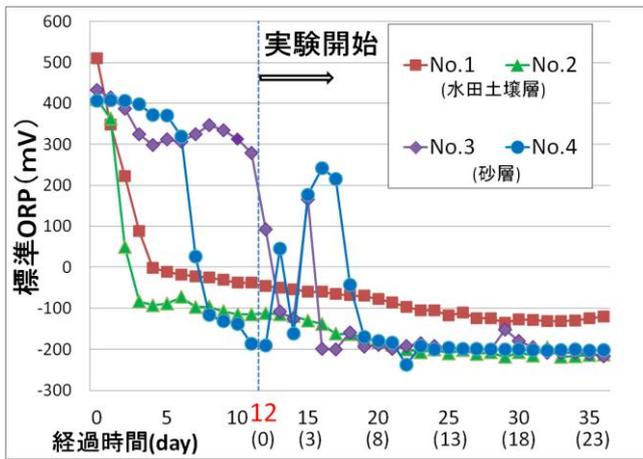


図-2 各土壌層の標準 ORP の経時変化

T-As, T-Fe, T-Mn 濃度を ICP-MS で分析した。測定及び採水は 24 時間毎に行った。なお、ORP 値は標準 ORP 値に換算した。

3. 実験結果・考察

土壌槽内を湛水後の標準 ORP の経時変化を図-2 に示す。図-2 の No.1, No.2 は水田土壌層, No.3, No.4 は砂層の標準 ORP である。水を流動させる 12 日目までは、水田土壌層における標準 ORP の値が低く、還元状態となっていることがわかる。これは、微生物による酸化還元反応が生じたため、次第に標準 ORP が低下したものと考えられる。13 日目以降は砂層 No.3, 4 で標準 ORP の値が急激に高くなっている。これは水の流入により局所的に水の流れに乱れがあり、その影響によって生じたと考えられる。その後は、標準 ORP の値は低下し、還元状態になったことが図-2 からわかる。水田土壌層の No.1, 2 は静置して 4 日目には値が大きく低下した後、それ以降は標準 ORP の値が大きく変化することはなく、水の流入による影響はなかったことがわかる。また、実験開始後に測定した各箇所の pH の値は 6.65~7.01 であった。

測定した pH, 標準 ORP の値を、ヒ素を含む水(As-H₂O 系)の Eh-pH ダイアグラム²⁾上にプロットした結果、3 箇のヒ素が支配的な環境であることがわかった。このことから添加した 5 箇のヒ素は、静置した期間に流動性の高い 3 箇のヒ素に変化したと考えられる。

No.3, 4 (砂層) における As, Fe, Mn 濃度の経時変化を図-3, 図-4 に示す。図-3, 図-4 共に Mn, Fe の濃度が上昇している。このことから、ヒ素を吸着した水酸化鉄が分解、溶出するような還元環境を再現できたと言える。この環境下での As の濃度変化を見てみると、砂層 No.3, 4 において、それぞれ 18 日目と 22 日目に急激に上昇している。既往の研究³⁾では、本実験で使用した水田土壌と同じ土壌試料を用いた実験で、

ヒ素を添加せずに還元的环境にすると約 8 μ g/L の濃度のヒ素が溶出することが示されている。本実験では砂層 No.3, 4 共に 8 μ g/L 以上の濃度を示した。これは水田土壌層に添加したヒ素の影響により濃度が上昇したと考えられる。

水田土壌層 No.1, 2 に関しては、実験開始後 7 日目に採水することができなくなった。採水が不可能になった理由は、土壌中の微細な粒子によってポーラスカップに目詰まりが起きたためと推察された。

4. 結論

今回の実験で、還元的环境における As の挙動を確認することができた。今後は、実験装置の改良や透水性の低い水田土壌層を薄くするなど土壌環境を変えて実験していく予定である。

[参考文献]

- 1) 小田圭太(2009) : バングラデシュの地下水におけるヒ素の溶出特性と関連化学種との統計解析, 水工学論文集, 第 53 巻
- 2) 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
- 3) 川上馨詞(2010) : 還元・酸化環境における鉄とヒ素の動態に関する実験, 平成 21 年度土木学会西部支部研究発表会, 講演概要集

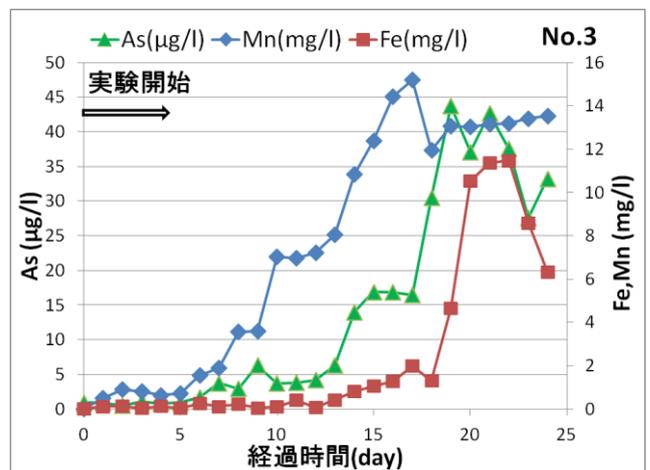


図-3 As, Fe, Mn 濃度の経時変化 (No.3)

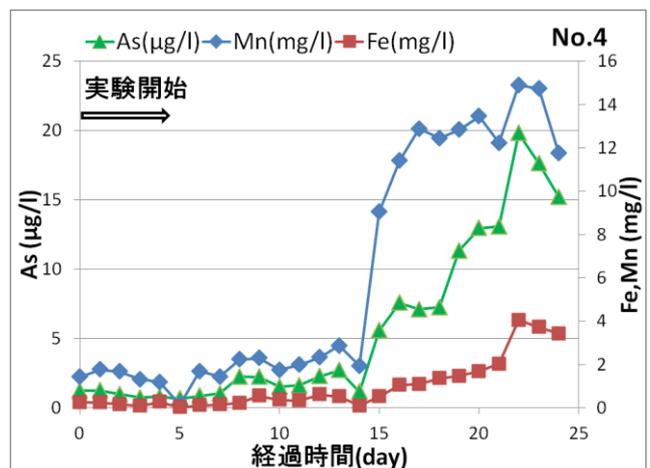


図-4 As, Fe, Mn 濃度の経時変化 (No.4)