

VII-13

底泥からの金属類の溶出特性に関する研究

岩手大学工学部 学生員 ○工藤 美美子

正員 伊藤 歩 相澤 治郎 海田 輝之

1. はじめに

岩手県盛岡市の四十四田ダムには、ダム竣工当時より松尾鉱山からの廃水が流れ込み、巨大な沈殿池として、多量の金属類が堆積した。現在は松尾鉱山の廃業、中和処理施設の建設などによりダム上流での水質は向上しているが、ダム底部には、多量の金属類を含む堆砂が存在する。これらの金属類がどのような条件で底泥から溶出するのかを解明するために、本研究では、底泥が巻き上げられた場合を想定し、pH、溶存酸素量を変化させた場合の各種金属の溶出量を実験的に検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた四十四田ダムの底泥の金属含有量を表-1に示す。各金属含有量は、底泥を王水分解法で前処理した後、ICP-MSにより測定した。また、この底泥は含水率66.2%、強熱減量5.12%、比重2.53であり、黒褐色を呈していた。

底泥からの金属類の溶出に及ぼすpHおよび溶存酸素の影響を検討するため、表-2に示す条件で金属の溶出実験を行った。溶存酸素の調整は、(1)窒素曝気を行い、溶存酸素と置換した後密栓したもの、(2)溶存酸素を調整せず、密栓しないものの2条件について行った。pHの調整は、水酸化ナトリウムと硫酸を用いた。25℃、120rpmで振とうし、採水を経時的に行い(0.5、6、12、24、48、72、96、120時間ごとに測定)、そのつどpH調整と(1)については窒素曝気を行った。採取した底泥を遠心分離した後上澄み液をGS25でろ過し、そのろ液を試料水とした。測定項目は、溶解性金属とTOCである。金属濃度の測定は王水分解法により前処理をした後、ICP-MSにより行った。また、溶解性の鉄についてはフェナントロリン法により測定した。

3. 実験結果及び考察

実験で得られた金属及びTOCの溶出結果を図-1～8に示す。底泥中の含有量が多いAl、Ca、Fe、Mn及び毒性の高いAsを例として示す。AlはpH3の溶出量が一番多く、次にpH9が多かった。pH3では窒素曝気を行った条件の方が僅かに溶出量が多かった。Feは実験開始直後では、pHが低く窒素曝気を行った条件のもののほど溶出量が多かったが、徐々に減少していき最終的にはpH9で一番溶出量が多くなった。Feの形態は、実験初期ではFe(II)のみが溶出したが、その濃度は徐々に減少し、Fe(III)の濃度が増加した。溶出したFe(III)は経過時間とともに沈殿し減少した。窒素曝気を行った条件でも同じような変化が見られたのは、無酸素の状態の維持が完全でなかったと思われる。

Asの溶出は、実験初期でpH5の窒素曝気を行った条件のものが一番多く、次にpH3のものが多かった。いずれも好気条件では溶出量は少なかった。しかし、それら酸性域で溶出したAs濃度は時間が経過するごとに減少した。逆に、

表-1 底泥の各金属濃度

Metals	Contents(mg/kg)
Al	91500
Ca	11600
Mn	1105
Fe	53700
As	38.8
Cr	51.1
Ni	27.2
Cu	55.5
Zn	122.7
Cd	0.6
Pb	18.9

表-2 実験条件

Run No	底泥濃度	pH	窒素曝気
1	2%(w/v)	3	無
2			有
3		5	無
4			有
5		9	無
6			有
7		無調整	無
8			有

—△— pH3(無) —×— pH3(有) —○— pH5(無) —■— pH5(有) —*— pH9(無) —●— pH9(有) —+— pH無調整(無) —— pH無調整(有)

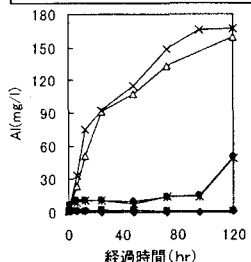


図-1 Al濃度経時変化

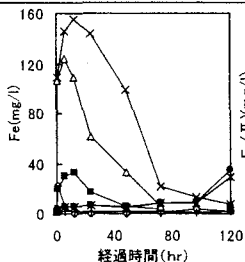


図-2 Fe濃度経時変化

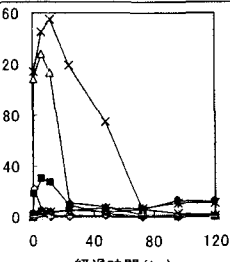


図-3 Fe(II)濃度経時変化

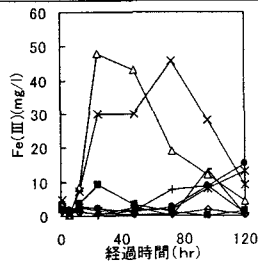


図-4 Fe(III)濃度経時変化

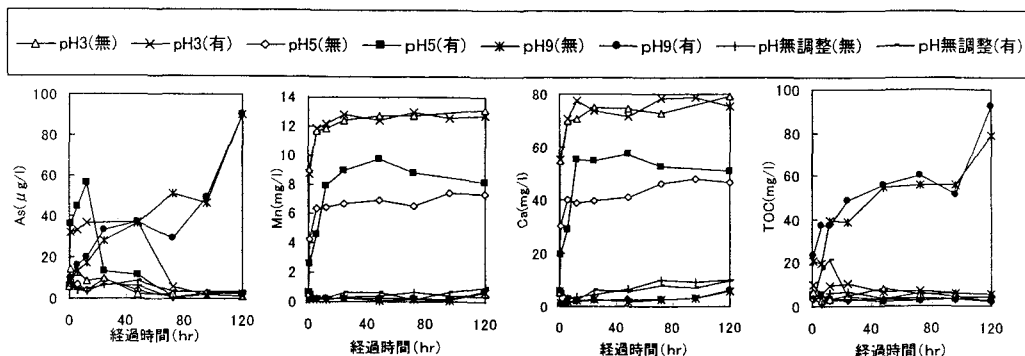


図-5 As 濃度経時変化

図-6 Mn 濃度経時変化

図-7 Ca 濃度経時変化

図-8 TOC 経時変化

pH9 では溶出量は時間とともに増加した。Fe と As はアルカリ域では窒素曝気の有無による溶出量の差は見られなかったが、酸性域では窒素曝気を行った条件で溶出量が増加した。

Mn、Ca は pH が低いほど溶出量が多かった。また、pH5 で窒素曝気を行った条件の方が溶出量が多かったが、他の pH の場合にはあまり差が見られなかった。これより、Mn、Ca は無酸素状態では溶出量が増加する性質がある事が分かる。ただし、pH3 の場合には窒素曝気の有無で溶出量の差がなかった為、窒素曝気の影響は pH による影響よりも小さいものと考えられる。

また、TOC は pH9、無調整、pH3、pH5 の順で溶出量が多く、どれも窒素曝気を行った条件の方が溶出量は多かった。図-9~11 に Fe-As 相関を示す。pH ごとに比較すると、pH3、pH9 では窒素曝気の有無に関わらず相関が見られるが、pH5 では窒素曝気を行った条件のみで相関が見られた。pH3 の場合の Fe 及び As の挙動は初期条件で pH を低下させて溶出した Fe(II)が、時間経過とともに酸化され Fe(III)となり再沈殿され、Fe(III)の沈殿とともに As の共沈が起り溶出量が減少したものと考えられる。一方、pH5 の窒素曝気を行わない条件で相関が見られなかった原因としては、Fe が溶出しなかったにも拘らず、As の溶出が起こった事が挙げられる。これは、還元状態になった場合には、Fe 及び As の溶出が起こる事が言える。ただしこれは酸性域でのみ見られる現象で、アルカリ域、及び無調整の時には変化は見られなかった。他に溶出した金属では、Cr、Ni、Zn、Cd は pH3 で溶出量が多く、他の pH では溶出量は少なかった。Cu は pH3、pH9 の両方で溶出が見られた。どの金属も無酸素条件の方が溶出量は多かった。

4. まとめ

アルカリ域では金属の溶出は好気、嫌気の条件に関わらず時間経過とともに起こる事が分かった。また、酸性域では Fe、As の溶出と再沈殿が生じるが、他の金属や TOC との関連は見られなかった。殆どの金属は無酸素条件の時溶出量が多かった。ただし、その影響は pH よりも小さい事が分かった。この結果から、富栄養化によって pH が上昇した場合の Al、As の溶出について留意する必要がある。

〈参考文献〉

- 1) Alan J.Martin, Thomas F.Pedersen: Seasonal and Interannual Mobility of Arsenic in a Lake Impacted by Metal Mining, Environment Science Technology, Vol.36, 1516-1523, 2002
- 2) 湊 秀雄監修: 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会 1998

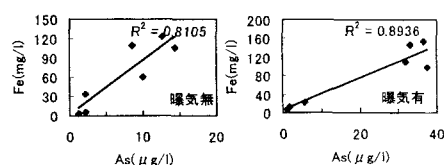


図-9 Fe-As 相関(pH3)

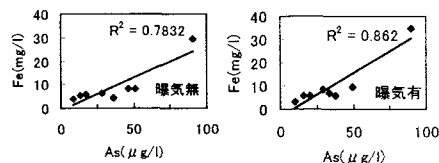


図-10 Fe-As 相関(pH9)

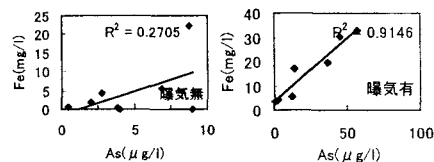


図-11 Fe-As 相関(pH5)