

VII-32

土壌からのヒ素溶出に係わる作用因子とその化学的解釈

東北学院大学大学院 学生員 ○高橋 直樹

東北学院大学工学部 正会員 石橋 良信

東北大学大学院 正会員 真野 明

1. はじめに

バングラデシュでは国民の三分の二を超える 7,000 万以上の人々がヒ素による中毒症状を呈しており、手掘り井戸の水にヒ素が混入していることに起因している。国民は飲料水として手押しポンプ井戸（tubewell）から水を供給しており、ヒ素に汚染された井戸を利用した大多数の人々がヒ素中毒に苦しんでいる。ヒ素中毒の主な症状は、結膜炎や胃腸炎、気管支炎などの粘膜症状にはじまり、皮膚表面に色素沈着、色素脱失、角化症、烏足症といった特徴的な症状をもたらし、最終的には皮膚・肺などのガンを患う。バングラデシュにおけるヒ素濃度は世界保健機関（WHO）が定める基準値（0.01 mg/L）を大幅に越え、0.05 mg/L~1 mg/L 以上の井戸も存在している。現在把握されていることは、汚染地域の中でもスポット的な高濃度地域が見られ、比較的浅い井戸（50 m 以下の浅い井戸）で高濃度のヒ素が検出されることが多い。なお、東北大学との共同研究によるフィールド調査においても、ヒ素の含まれる土壌から水中へヒ素が溶出していることを認めている。バングラデシュにおける地下水流動解析のため、本研究ではその解析に必要なヒ素溶出速度を算出することを目的とした。本実験は緒についたばかりであり、ヒ素の含まれる土壌から水中へのヒ素溶出メカニズムの特定する一環として、実験槽を用いたヒ素溶出実験によりヒ素溶出に関連性のある要因の特定を試みた。

2. 水理特性から求められたヒ素溶出メカニズム¹⁾

土壌中のヒ素化合物と地下水の関係は、以下のように推定される。第一に地表水が地層中に浸透した結果、浸透する時間が長いほど土壌中の地質と反応する期間が多くなる。その結果、地下水の水質変化や水量の変化を生じさせ土壌中や表面近くにある地下水は、空気中の酸素の供給を受け、ヒ素を含んだ鉱物を酸化させる。この反応の中で酸化水酸化鉄($\text{Fe}(\text{O})\cdot\text{OH}$)が生じる。第二に表面近くにある地下水は好気性バクテリア等により有機物の分解が進み、炭酸類が生じる。これによって溶存酸素が消費されるため、嫌気性バクテリアにより還元反応が進行しやすい環境となる。還元反応が進行すると二酸化炭素と共に炭酸水素イオン(HCO_3^-)が生じる。土壌中では、この炭酸ガスの多い土壌空気と平衡して硫ヒ鉄鉱や金属ヒ酸塩として地層中に堆積しているヒ素が陽イオン(As^{3+})となって溶出し、陰イオンとして炭酸水素イオンが増加する。また、土壌中の粘土などの物質は、地下水と接したときにその界面でヒ素とイオン交換を行うと考えられる。以上のことから、自然の堆積物に存在するヒ素を含んだ鉄鉱物（水酸化物や硫化物）に地下水の酸化還元状態が加わり、ヒ素が溶出すると考えられる。

3. 実験手順

(1) 実験原理

ヒ素の溶出に関わる作用因子として、 N_2 を加え ORP 値を低下させる。なお、好気性下水汚泥を添加すると嫌気性化はより助長された。また、上記に示す溶出の際のヒ素と鉄の関連性より、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を加えた。一方、炭酸類がヒ素を溶出しやすい状況をつくることから、 CO_2 を加えた。以上の条件を考慮しながら、ヒ素溶出実験を行った。

(2) 実験方法

実験に際して、実験槽にT浄水場の上水汚泥・S市下水処理場の有機物混入の下水汚泥(共にヒ素を含有する)、ろ過砂、マンガン砂、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CO_2 ガス、 N_2 ガス、水道水、レサズリン溶液を入れた。また、マルチpHメーター(温度計を含む)、ポータブルORP計を差込み、循環ポンプを作動させる。水槽内が嫌気性状態となった時点で数時間乃至は数日経過後、採水した。この採水した水はヒ素濃度および鉄濃度、水溶液中の炭酸イオン濃度の測定に供した。

4. 実験結果および考察

有機物を土中に添加すると好気性バクテリアの働きで溶存酸素を取り込み嫌気性状態になるとヒ素が溶出するとの仮定で遂行した結果につき、図-1に土壌中のヒ素濃度を、図-2に採水後のヒ素濃度を示す。

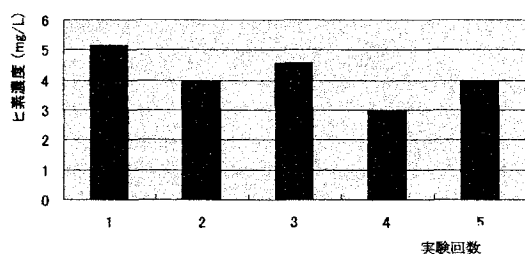


図-1 土壌中のヒ素濃度 (mg/L)

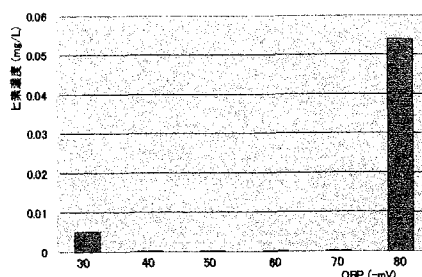


図-2 採水後のヒ素濃度 (mg/L)

またマンチェスター大学²⁾の研究では、溶出の際にヒ素と鉄の関連性があると報告がある。土壌中の三価鉄は還元反応によって水中に二価鉄として溶出後、土中のヒ素も還元反応によって溶出する仮定より実験を行った。採水後、二価鉄濃度を測定したところ溶出はみられたが、ヒ素溶出に結びつける決定的な要因に辿り着いていない。(但し、現時点で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を加えることによる鉄濃度変化はみられなかった。)

この他、田辺¹⁾によると、300 mg/Lを越す高濃度の炭酸イオンが検出したと報告がある。好気性バクテリアによる有機物の分解過程で生じる炭酸類が、還元反応を起こしやすい環境をつくりヒ素の溶出に結びつくことを受けて水中に CO_2 を注入し実験を行った結果、採水後の炭酸イオン濃度は158 mg/Lと測定されたが、ヒ素の溶出に結びつくには至っていない。

5. おわりに

ヒ素溶出に関連のある要因を受け、様々な設定条件の下で溶出実験を試みた。その結果、高い値でヒ素・鉄・炭酸イオン濃度は測定されたが、一つ一つの要因がヒ素の溶出に関連するとまでは結び付けられなかった。また今後、全ての要因を満たす設定条件を確立することと各条件での溶出動向および長期間での実験を行う予定である。さらに、水中へのヒ素溶出量と時間経過の把握し、溶出速度を求めることが課題である。

参考文献 1) 田辺公子、バングラデシュにおける地下水ヒ素汚染機構の解明およびそのヒ素除去装置開発への適用、2004年9月、宮崎大学大学院・博士学位論文

2) Farhana S. Islam *et al.* : Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments, Nature, Vol. 430, 68-71, 2004.