

ダム湖堆積物中のヒ素の溶出特性と鉄(VI)酸塩による溶出抑制

岩手大学理工学部 学生会員 ○茂木瑞樹、川村有海

岩手大学理工学部 正会員 石川奈緒、笹本誠、伊藤歩

1. はじめに

現在、治水や利水の目的でダムが広く利用されている。ダム湖の堆積物には、過去に鉱山から流出した坑廃水に由来する成分を含み、その堆積物には高濃度のヒ素が含まれている場合がある。その場合、ダム貯水能力の低下を防ぐため堆積物を取り除くときに、土壌の環境基準以上のヒ素が川や堆積物の移動先で溶出する可能性がある。堆積物中のヒ素は主に亜ヒ酸化合物（3 価）とヒ酸化合物（5 価）の形態で存在していると考えられる。そのため、堆積物からどの程度の量のヒ素が溶出し、どの形態で溶出するかを把握する必要があると考えられる。さらに、ヒ素の溶出を防ぐと共に将来的に溶出しにくい状態に不溶化できる方法も検討すべきである。

本研究では、堆積物の深さごとに、どのくらいヒ素が含まれ、どの形態のヒ素が溶出するのかを調査した。さらに、強い酸化力があり、共沈効果が期待できる鉄(VI)酸カリウム(K_2FeO_4)を用いてヒ素の不溶化実験を行った。

2. 実験方法

2.1 ダム湖堆積物中のヒ素の溶出特性

本研究に用いた堆積物試料は、岩手県内の四十四田ダムから採取した。堆積物コアサンプルは分析用に深さ 0.05 m, 2.05 m, 4.05 m, 6.05 m, 8.05 m の部分から 0.15 m ずつ採取し、実験に用いた。土質試験-基本と手引き¹⁾に従って、含水率と強熱減量を求めた。これらの性状を表-1 に示す。

表-1 深さごとの土壌の性状

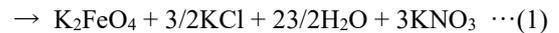
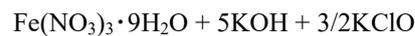
| 深度(m) | 0.05 | 2.05 | 4.05 | 6.05 | 8.05 |
|----------|------|------|------|------|------|
| 含水率 (%) | 47.1 | 45.2 | 33.9 | 48.5 | 38.4 |
| 強熱減量 (%) | 14.2 | 11.6 | 7.8 | 16.2 | 12.6 |

また、土壌環境基準の試験方法²⁾に従って溶出試験を行った。遠沈管に乾燥重量換算で 4 g の湿潤試料を採取し、固液比が 1:10 になるように H_2O (pH 5.8~6.3)を加えた。振とうは 25°C の恒温室内で振とう機(120 rpm)を用い

て 6 時間行い、遠心分離(3,000 rpm, 20 min)した後、上澄み液を採取した。採取した試料は、孔径 0.22 μm のメンブレフィルターでろ過し、そのろ液をカラムとして Gelpack GL-IC-A15（日立化成）を用いた高速液体クロマトグラフ（HPLC：Shimadzu, SLC-10Avp システム）-誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS:Thermo, iCAP Q)により、溶解性の亜ヒ酸態ヒ素(As(III))とヒ酸態ヒ素(As(VI))の濃度を測定した。また、溶出したヒ素と鉄は、上述の試料を下水試験方法に従って酸処理を行った後、と誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES: Shimadzu, ICPE-9000)により測定した。

2.2 鉄(VI)酸カリウムの作成

K_2FeO_4 は、Li³⁾による湿式の作成法に基づき作成した。反応式を次に示す。



KClO 溶液(有効塩素濃度：5~7%)40 mL に KOH 18 g と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 3.75 g を加え、マグネティックスターラーを用いて 1 時間攪拌する。飽和 KOH 水溶液 30 mL を加え、常温で更に 2 時間攪拌した。その後、溶液をろ過（ADVANTEC, GF-75）し、凍結乾燥した後、粉末状にした。

また、粉末中の $Fe(VI)$ 濃度を把握するため、ABTS 試薬を用いて発色させ、分光光度計(JASCO, V-530)を用いて波長 410 nm での吸光度を測定した。 K_2FeO_4 の純度は 49.7%であった。

2.3 堆積物中における亜ヒ酸の酸化・不溶化

不溶化実験では、溶出試験に用いた堆積物の採取地点とは異なる地点で採取されたコアサンプルを用いた。その地点の深さ 10.3~10.7 m の間の試料を抜き取り混合した後、ジッパー付きの袋に入れて冷蔵保存した。

堆積物の性状は含水率が 60.2%で、強熱減量は 19.1%であった。実験は 3 連で行い、50 mL 遠沈管に試料を 4 g 採取し、そこに含水量が 5 mL になるように超純水を添加した。これを攪拌機（Melitta ラテカップ, MJ-0304）を用いて十分に攪拌したものを実験堆積物とした。実験は

キーワード : ヒ素、ダム湖堆積物、鉄(VI)酸カリウム、不溶化

連絡先 : 岩手大学 岩手県盛岡市上田 4-3-5、TEL : 019-621-6449

Fe(VI)溶液を添加する条件、Fe(III)溶液を添加する条件、Fe 溶液を添加しない条件に分けて行った。2.2 で作成した K_2FeO_4 粉末を用いて、Fe(VI)濃度が 4 g/L の標準溶液を作成し、実験堆積物にこの K_2FeO_4 溶液を 1 mL, 3 mL 添加し、堆積物(乾燥重量)あたりの Fe(VI)添加量は 1, 3 mg-Fe/g-堆積物とした。さらに Fe(VI)添加量が 10 mg-Fe/g-堆積物となるように K_2FeO_4 粉末 0.286 g を超純水 4 mL と共に添加した。Fe(III)は Fe(III)濃度が 4 g/L の $FeCl_3$ 溶液を 3 mL 添加し、40 g/L の溶液を 1 mL と 5 mL 添加した。Fe(III)添加量は 3, 10, 50 mg-Fe/g-堆積物であった。その後、全サンプルをそれぞれ 1 分間攪拌した。NaOH 溶液と HCl 溶液を用いて pH を 7.0 ± 0.2 に調整し、上述の攪拌機を用いて 2 分間攪拌した。12 時間静置した後、土壤環境基準の試験方法に従って溶出試験を行い、上述の方法と同様に As 濃度を測定した。

3. 実験結果

3.1 ダム湖堆積物中のヒ素の溶出特性

図 1 に深度別の As と Fe の含有量の変化を示す。深度が大きくなるほど、堆積物中の As の含有量が大きくなった。一方、Fe は深度が大きくなっても大きな変化はなかった。

図 2 に深度別の形態別 As 溶出濃度の変化を示す。形態別 As 溶出濃度は 4.05 m の深度を除いて深度が大きくなるにつれて増加し、2 m 以深では土壤環境基準の $10 \mu\text{g/L}$ を上回った。形態別にみると As(III)がほとんどを占めた。

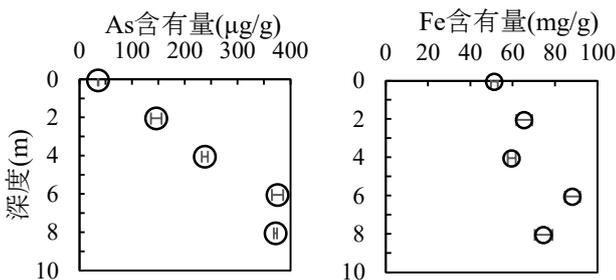


図 1 深度別の As および Fe の含有量の変化

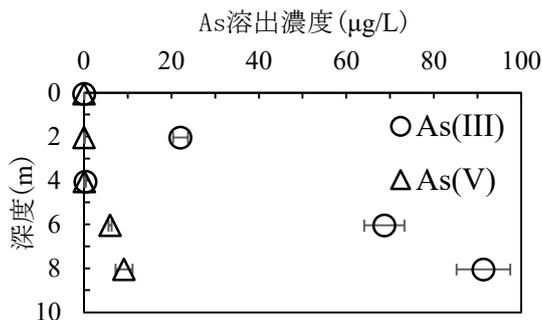


図 2 深度別の形態別 As 溶出濃度の変化

3.3 堆積物中における亜ヒ酸の酸化・不溶化

図 3 に Fe(VI)または Fe(III)で処理した堆積物からの As の溶出濃度の変化を示す。グラフの 0 時間目のグレーのプロットは不溶化処理を施す前の濃度を示しており、塗りつぶし無しのプロットは Fe 無添加での攪拌処理だけを行った場合での結果を示しており、攪拌処理だけでは濃度がほとんど低下しないことが分かる。Fe(VI)は添加量の増加に伴い As の溶出濃度が減少した。添加量が 10 mg/g の時に As の溶出濃度の合計は $7.8 \mu\text{g/L}$ であり、土壤の汚染に係る環境基準値の $10 \mu\text{g/L}$ を下回った。Fe(III)は添加量 3 mg/g で大きく溶出濃度が低下したが、50 mg/g 添加しても As 溶出量の合計は $19 \mu\text{g/L}$ であり、上述の環境基準値を下回らなかった。この違いは、Fe(VI)溶液を添加することで堆積物から As(III)として溶出する As を As(V)に酸化し、共沈が起こりやすくなり、As の不溶化に効果的に働くことが考えられる。一方、As(V)の溶出濃度はどちらの Fe を添加しても変化はなく、As(III)が酸化されて As(V)濃度が上昇することは無かった。

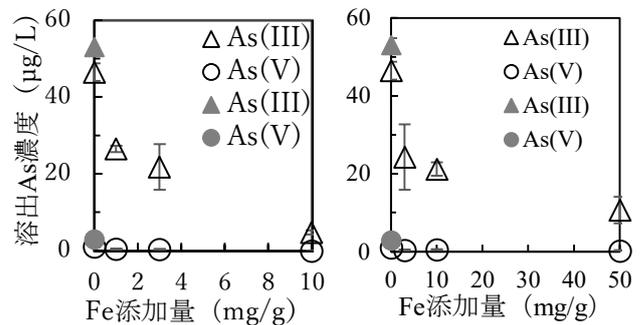


図 3 Fe 添加量に対する As 溶出濃度の変化
(左: Fe(VI)、右: Fe(III))

4. まとめ

堆積物が水と接触した場合、堆積物中の As は As(III) の状態で溶出し、深度が大きくなるほどその溶出濃度が大きくなることが分かった。また、Fe(VI)のほうが Fe(III)よりも効果的に不溶化できることも分かった。

参考文献

- 1) 公益社団法人地盤工学会：土質試験-基本手引き-（第二回改訂版），公益社団法人地盤工学会，2016.
- 2) 環境省：環境基準，<https://www.env.go.jp/kijun/>（2020年1月アクセス）.
- 3) Li, C., Li, Z., Graham, N.: A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, Vol.61, pp.537-543, 2005.

謝辞：本研究の一部は（一社）東北地域づくり協会の補助を受けて実施した。ここに謝意を表する。