

## 鉄(VI)酸塩と浄水汚泥の併用による亜ヒ酸の不溶化とその再溶解抑制効果の検証

岩手大学理工学部 学生会員 ○細谷宥喜 小笠原慶乃

岩手大学理工学部 非会員 笹本誠 正会員 石川奈緒 伊藤歩

### 1. はじめに

水および土壌・堆積物では、As は主に亜ヒ酸(As(III))およびヒ酸(As(V))またはそれらの塩などの状態で存在している。ヒ素汚染土壌・堆積物の処理技術としてその土壌を掘削し、ヒ素の不溶化後に埋め戻す手法があるが、As(III)はAs(V)に比べて不溶化しにくい。よってAs(III)をAs(V)に酸化することで、不溶化しやすくなる。

先行研究<sup>1)</sup>では、酸化力と凝集効果を持つ $K_2FeO_4$ を用いてAs(III)をAs(V)へ酸化するとともに、As(V)を不溶化できることを明らかにした。さらにAlを含む浄水汚泥を用いてもAs(V)を不溶化できることを明らかにした。しかしながら、埋め戻した土壌が土木材料などとして有効利用される場合、その土壌中の環境条件が変化するとAsが再溶解する可能性がある。

以上より、本研究では $K_2FeO_4$ と浄水汚泥を併用してヒ素を不溶化させた後、その不溶化物が還元状態に曝されても再溶解し難い状態にあるのかを、 $K_2FeO_4$ あるいは浄水汚泥の単独での処理との比較を通じ実験的に検証した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 Asの酸化および不溶化実験

$K_2FeO_4$ 単独(以下、①)と $K_2FeO_4$ および浄水汚泥の併用(以下、②)の手法では、As(III)溶液(500  $\mu\text{g/L}$ )1 Lをそれぞれ準備し、浄水汚泥単独(以下、③)では、As(III)がAs(V)に酸化されたとしてAs(V)溶液(500  $\mu\text{g/L}$ )1 Lを準備した。①では $K_2FeO_4$ を10 mg-Fe(VI)/Lとなるように添加し、マグネチックスターラーで攪拌した。その直後のpHとORPを測定した後、pHを7に調整し、2時間攪拌してAs(III)のAs(V)への酸化および不溶化を行った。②では $K_2FeO_4$ を5 mg-Fe(VI)/Lとなるように添加して攪拌した。pHとORPを測定した後、pHを7に調整し、1時間攪拌してAs(III)をAs(V)へと酸化させた。その後、浄水汚泥を10 mg/Lとなるように添加し、pHとORPを測定した後、pHを7に調整し、2時間攪拌して不溶化を行った。③では浄水汚泥を10 mg/Lとなるように添加して攪拌した。pH

とORPを測定した後、pHを7に調整し、2時間攪拌して不溶化を行った。 $K_2FeO_4$ あるいは浄水汚泥の添加直後とその後の攪拌による不溶化後の試料50 mLを採取し、孔径0.22  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過した(以下、同様)。そのろ液とAs(III)およびAs(V)溶液の溶解性As濃度をICP質量分析装置(ICP-MS, Thermo, iCAP Qc)で測定した。不溶化処理後の試料は次に述べる2.3の実験で使用した。

#### 2.2 亜ジチオン酸 $Na(Na_2S_2O_4)$ によるAs(V)還元実験

本実験は、次に述べる還元実験に使用する $Na_2S_2O_4$ がAs(V)をAs(III)にどの程度還元するのか、また実験時の適切な添加濃度を調べる目的で行った。As(V)溶液(500  $\mu\text{g/L}$ )1 Lを準備し、 $Na_2S_2O_4$ 溶液をそれぞれ0.3, 3, 30, 300, 500, 1,000 mg/Lとなるように添加してpHを7に調整した。0.3, 3, 30 mg/Lの条件ではマグネチックスターラーで24時間攪拌し、300, 500, 1,000 mg/Lの条件では6時間攪拌した。経時的にpHおよびORPの測定と採水を行い、溶解性As(III)およびAs(V)濃度を高速液体クロマトグラフ(Shimadzu, CLC-10Avp システム)-ICP-MS(HPLC-ICP-MS)で測定した。

#### 2.3 $Na_2S_2O_4$ を用いて還元状態に曝した場合の実験

3つの手法により不溶化処理した試料に、 $Na_2S_2O_4$ を300 mg/Lとなるように添加してFe(III)とAs(V)が還元されやすい状態を模擬し、pHを7に調整してマグネチックスターラーで6時間攪拌した。経時的にpHおよびORPの測定と採水を行い、溶解性As(III)およびAs(V)濃度をHPLC-ICP-MSで測定した。また①と②については、フェナントロリン法により溶解性Fe(II)濃度の測定も行った。

### 3. 実験結果

図1に3つの手法における不溶化前後での溶解性As濃度を示す。3つの手法すべてにおいて、環境基準値<sup>2)</sup>である10  $\mu\text{g/L}$ 以下にAs濃度を抑えることができた。不溶化後の試料は $Na_2S_2O_4$ を用いて還元状態に曝した場合の実験に用いた。

キーワード : 汚染土壌・堆積物、亜ヒ酸、酸化・不溶化、鉄(VI)酸カリウム、浄水汚泥、再溶解の抑制

連絡先 : 岩手大学 岩手県盛岡市上田4-3-5、TEL : 019-621-644

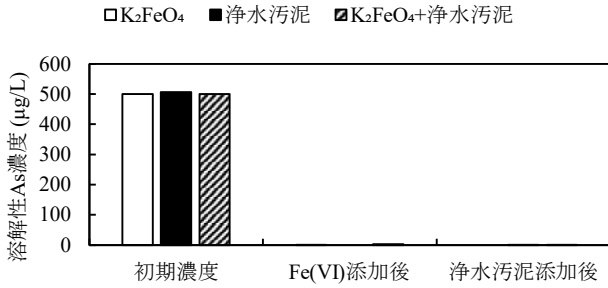


図1 3つの手法における不溶化前後でのAs濃度

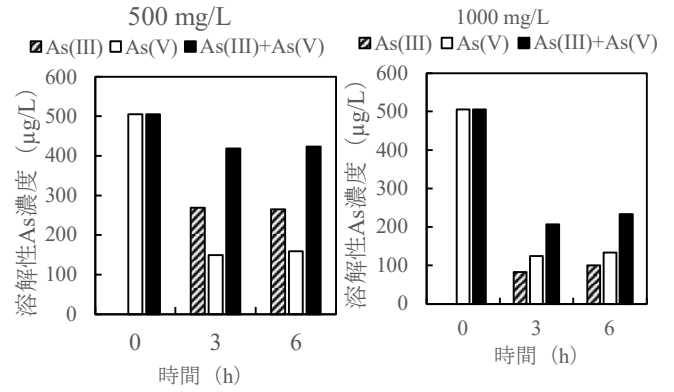


図4  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を 500, 1,000 mg/L となるように添加した場合での溶解性As濃度の経時変化

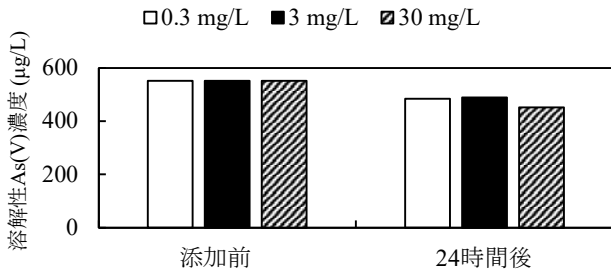


図2  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  添加前後の溶解性As(V)濃度の経時変化

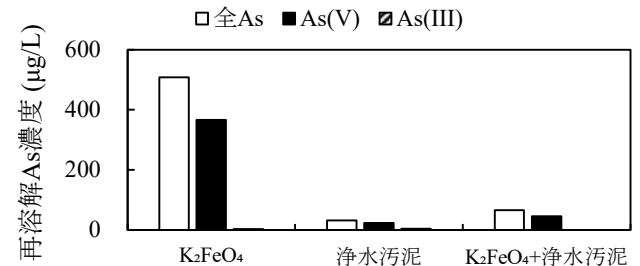


図5 3つの手法で不溶化処理した試料を  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  で還元状態に曝した場合での再溶解As濃度の最大値濃度が他の2手法より高くなり、As(III)が検出されたが、浄水汚泥単独と併用の2手法では、再溶解As(V)濃度を低く抑えることができた。 $\text{K}_2\text{FeO}_4$  を添加した2条件では溶解性Fe(II)濃度が増加した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  が不溶性のFe(III)を還元することで不溶化物が再溶解し、さらに  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  がAs(V)の一部を還元することでAs(III)がわずかに検出されたと考えられる。一方、浄水汚泥を添加した2条件ではAl(III)が還元されないため、As(V)の再溶解が抑制されたと考えられる。

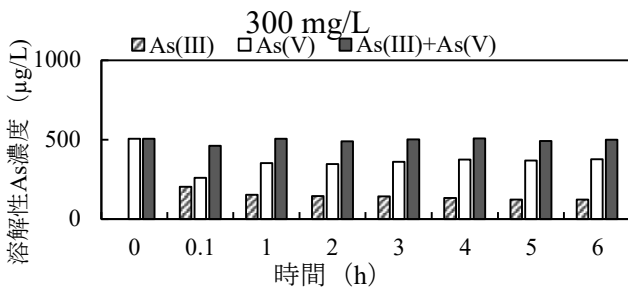


図3  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を 300 mg/L となるように添加した場合での溶解性As濃度の経時変化

図2に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を 0.3, 3, 30 mg/L となるように添加したAs(V)溶液のAs(V)濃度の変化を示す。添加前のAs(V)濃度は551 µg/Lであり、24時間後のAs(V)濃度はほとんど変化がなく、As(III)濃度は0.01 µg/L未満であった。

図3, 4にAs(V)溶液に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を 300, 500, 1,000 mg/L となるように添加した場合での溶解性As濃度の経時変化を示す。図3では初期As(V)濃度と経時変化時のAs(V)+As(III)濃度が一致したが、図4の結果では一致しなかった。還元過程でAs(III)ではない形態に変化した可能性が考えられる。したがって、次に述べる  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を用いて還元状態に曝した場合の実験では、その濃度を300 mg/Lに設定した。

図5に3つの手法で不溶化処理した試料を  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  で還元状態に曝した場合での再溶解As濃度の最大値を示す。ここで、再溶解濃度は溶解性As濃度と不溶化後のAs濃度の差とする。3条件でAs(V)は添加直後に増加し、その後減少した。 $\text{K}_2\text{FeO}_4$  単独の手法では、再溶解As(V)

#### 4. まとめ

3つの手法で不溶化処理した試料を、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を用いて還元状態に曝した場合、 $\text{K}_2\text{FeO}_4$  単独の手法では、As(V)の再溶解濃度が顕著に増加したが、浄水汚泥単独と併用の手法では、As(V)の再溶解を抑えることができた。

#### 参考文献

- 1) 川村有海, 石川奈緒, 笹本誠, 伊藤歩: 鉄(VI)酸カリウムによる亜ヒ酸の酸化と不溶化に関する研究, 土木学会論文集G, Vol.75, No.7, pp.III\_107-III\_115, 2019.
- 2) 環境省 (<https://www.env.go.jp/content/000077408.pdf>)  
謝辞:本研究の一部は科研費(22K19659)の補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。