

Fe(VI)酸塩を用いた土壤中亜ヒ酸の新規不溶化手法の開発

Development of an innovative method for insolubilizing arsenite in soil using ferrate

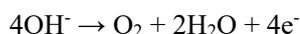
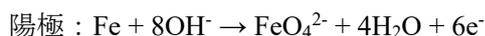
岩手大学 准教授 伊藤 歩

(研究計画ないし研究手法の概略)

本研究では、Fe(VI)酸塩を酸化剤として用いた場合での土壤中亜ヒ酸の新規不溶化手法を開発するために、以下の2つの項目について検討した。

1. 電気化学的手法を用いた鉄(VI)酸カリウム(K₂FeO₄)の簡易合成法の検討

湿式の化学的手法による鉄(VI)酸カリウム(K₂FeO₄)の合成は、後述するように次亜塩素酸カリウム溶液や硝酸第二鉄を用いることから、塩化物イオンや硝酸イオンを含む廃液が生じ、生成物にも混入する可能性が考えられる。一方、電気化学的手法は、図-1に示すように陽極に用いる鉄電極と電解質としてのKOHを電気分解により反応させて生成するため、副生成物が少なく、より純度の高いK₂FeO₄を生成できると考えた。以下に陽極と陰極で起こる半反応の式を示す。



本研究では、陽極に鉄(Fe)片、陰極に白金でコーティングしたメッシュ状Ti電極を用いてK₂FeO₄の合成を検討した。電解質として陽極側および陰極側共に14.5 MのKOH水溶液を使用した。塩橋の成分が電流値に及ぼす影響を検討するために、水酸化カリウム(KOH)、硝酸カリウム(KNO₃)、塩化カリウム(KCl)のそれぞれの水溶液を様々な濃度で組み合わせ、寒天を濃度が30 g/Lとなるように加えて加熱しながら溶解した。作成した寒天溶液をU字管

(高さ16 cm、幅8 cm、内径4 mm)に充填して放冷し、流出を防ぐために管の両端をガラスフィルターで栓をした。実験の開始前には3 Mの塩酸で洗浄した鉄片の重量を測定した。Fe電極側のビーカーに上記のKOH水溶液を100 mL、Ti電極側のビーカーには水面の高さが等しくなるようにKOH水溶液を加えた。その後、直流電源装置(A&D、AD-8724D)に接続し、電圧30 V程度で通電した。陽極側の溶液の温度を55~60°Cに維持しながら、マグネティックスターラーで攪拌(550 rpm)し、異なる塩橋成分のもとでの電流値を測定するとともに(図-1下)、通電後の鉄片の重量を測定した。

次に、最適な塩橋成分において高い電流値が得られるように、同じ成分の塩橋10本を配置し、K₂FeO₄の生成を検討した。6時間の通電後に陽極側の溶液を20 mLずつ採取し、沈殿処理のためにKOHを1, 2, 3, 4, 5, 6 g添加した後、2時間攪拌した。攪拌後の溶液はガラス繊維フィルター(ADVANTEC、GF-75)でろ過した。ろ紙上の沈殿物を24時間凍結した後、24時間真空乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉末化した。それらの粉末についてABTS試薬を用いる分光光度法によりFe(VI)濃度を測定し、K₂FeO₄としての粉末の純度を求めた。

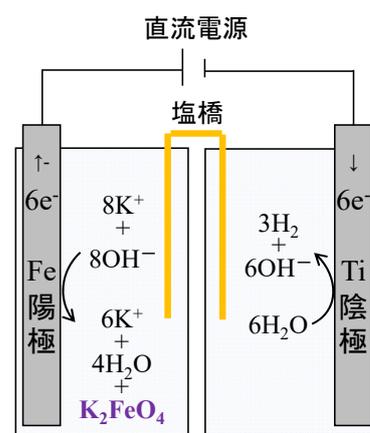


図-1 K₂FeO₄の電気化学的合成法のイメージ(上)と実験装置(下)

2. K_2FeO_4 を用いた水および土壌試料中の亜ヒ酸の不溶化に関する検討

2. 1 水試料に関する検討

土壌試料の検討を行う前に、水中の亜ヒ酸の酸化に及ぼす K_2FeO_4 の効果について検討した。 K_2FeO_4 の電気化学的合成と並行して実験を行うために、ここでは化学的手法によって簡易的に合成した K_2FeO_4 を使用した。 K_2FeO_4 の合成法について説明する。まず、次亜塩素酸カリウム ($KOCl$) 溶液 (有効塩素濃度: 5%) に KOH を加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌し、その混合液に硝酸第二鉄・9水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を3.75 g加えて1時間攪拌した。その後、飽和 KOH 水溶液を加え、さらに2時間攪拌した後、ガラス繊維フィルター (ADVANTEC、GF-75) でろ過した。ろ紙上の沈殿物を凍結真空乾燥によって乾燥した後、乾燥物を粉末化した。その粉末を緩衝液に溶かした後、上述の方法により $Fe(VI)$ 濃度を測定し、 K_2FeO_4 の純度を求めた。実験に用いた K_2FeO_4 粉末の純度は70%程度であった。この粉末を超純水に溶かし、 $Fe(VI)$ 濃度が100 mg/Lの K_2FeO_4 水溶液を作成した。また、 $Fe(VI)$ との比較のために、塩化鉄(III)・6水和物 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) を超純水に溶かし、 $Fe(III)$ 濃度が100 mg/Lとなるように $FeCl_3$ 水溶液を作成した。

次に、 As_2O_3 0.132 gを超純水に溶かし、 $As(III)$ 濃度が1,000 mg/Lの標準原液を作成した後、この原液を $As(III)$ 濃度が500 $\mu g/L$ になるように超純水で希釈し、これを水試料とした。この水試料500 mLを25°Cでマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、上述の K_2FeO_4 水溶液を $Fe(VI)$ 濃度が0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10 mg/Lとなるように添加し、一方、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 水溶液を $Fe(III)$ 濃度が0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20 mg/Lとなるように添加した。pHは塩酸 (HCl) 溶液または水酸化ナトリウム ($NaOH$) 水溶液を用いて 7.0 ± 0.2 となるよう調整した。 Fe 溶液添加から1時間後および2時間後に水試料を採取し、孔径0.2 μm のメンブレンフィルター (ADVANTEC) を用いてろ過した。ろ液中の全 As 濃度について誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP/MS、Thermo、iCAP Q) を用いて測定した。また、高速液体クロマトグラフ (HPLC: 島津、SLC-1Avpシステム) とICP/MSを連結した方法により、ろ液に含まれる溶解性の亜ヒ酸態 As ($As(III)$)とヒ酸態 As ($As(V)$)の濃度を測定した。液クロのカラムとしては陰イオン交換カラム (Gelpack GL-IC-A15、日立化成) を用いた。

2. 2 土壌試料に関する検討

岩手県内で採取した As 含有土壌を用いて As の不溶化実験を行った。まず、採取した土壌試料について風乾 (1週間~10日) を行った。風乾前後の土壌について110°Cでの加熱乾燥をそれぞれ行い、乾燥重量を測定して含水率を算出した。含水率は風乾前で43.4%、風乾後で19.8%であった。次に、土壌試料中の As および Fe の含有量を測定した。ビーカーに乾燥重量で3 gの風乾土壌試料を採取し、1:1の硝酸と塩酸で繰り返し加熱分解を行った後、ろ過を行い、ICP-MSにより As 濃度を測定し、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP/OES: Shimadzu、ICPE-9000) により Fe 濃度を測定した。

次に、土壌の汚染に係る環境基準の試験方法に準拠し、土壌試料からの As の溶出実験を行った。まず、よく混合した湿潤土壌と風乾土壌をそれぞれ80 mL遠沈管に乾燥重量で5 g採取し、そこにpHを5.8~6.3に調整した超純水を50 mL加えた。次に、25°Cに保った恒温室で6時間振とうした後、3,000 rpmで20分間遠心分離し、上澄液を採取した。この上澄液を孔径0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過を行い、HPLC-ICP/MSにより溶解性形態別 As 濃度を測定した。

次に、鉄添加による土壌試料中の As の不溶化実験を行った。ここでは、後述するように土壌試料から環境基準値10 $\mu g/L$ を超える As が検出され、その多くは $As(III)$ であったことから、 $As(III)$ を加える模擬汚染土壌は作成せずに、採取した土壌試料を研究対象とした。その風乾土壌を50 mL遠沈管に乾燥重量で4 g採取し、pHを5.8~6.3に調整した超純水を含水量が5 mLになるように添加した後、

テフロン製の攪拌器（Melitta、ラテカップMJ-0304）を用いて1分間攪拌した。次に、上述の K_2FeO_4 水溶液をFe(VI)濃度が0.25, 0.125, 0.25, 0.625, 1.25 mg/g-土壌乾燥重量となるように添加し、同様に1分間攪拌した。さらに、Fe(VI)と比較するために、上述の $FeCl_3$ 水溶液をFe(III)濃度が0.625と1.25 mg-Fe(VI)/g-土壌乾燥重量となるように添加し、同様に攪拌した。次に、HCl溶液またはNaOH水溶液を用いてpHを 7.0 ± 0.2 に調整し、上記と同様に2分間攪拌した。約半日間静置した後、全水量が40 mLになるようにpHを5.8~6.3に調整した超純水を添加した。その後、溶出試験と同様に振とう、遠心分離、ろ過および測定を行った。

（実験調査によって得られた新しい知見）

1. 電気化学的手法を用いた K_2FeO_4 の簡易合成法の検討

表-1に塩橋成分として様々な電解質を組み合わせた場合での通電時の電流値を示す（塩橋は1本）。最も大きい電流値として0.07 Aを示したが、KClを用いた条件では塩化物イオンが電極槽に混入し、次亜塩素酸を生成する可能性が考えられるため、本実験ではKOH : 9.5 M + KNO_3 : 1.2 Mの塩橋を用いて K_2FeO_4 の合成を行うことにした。塩橋を10本に増やしたことにより、通電開始30分後に電流値が0.9 Aまで上昇し、実験を行った48時間では最大1.03 A、最小0.88 Aと1本の時よりも10倍以上の電流値が得られた。48時間後の陽極側の溶液について沈殿物を生成し、そのFe(VI)濃度を分析したが、ほとんど検出できなかった。この原因としては、長い通電時間によってFe(VI)がFe(III)に還元されたことも一因と考えられる。そこで、通電時間を6時間に短縮して沈殿物の生成を試みた。

表-1 塩橋に用いた溶質と電流値

溶質	電流値 (A)
飽和KOH (28.5 M)	0.03
飽和 KNO_3 (3.53 M)	0.01
飽和KCl (4.56 M)	0.03
KCl (3.04 M)	0.02
KOH : 7 M + KNO_3 : 0.9 M	0.02
KOH : 9.5 M + KNO_3 : 1.2 M	0.07
KOH : 15 M + KNO_3 : 1.7 M	0.05
KOH : 7.13 M + KCl : 1.14 M	0.07
KOH : 7.13 M + KCl : 1.52 M	0.07
KOH : 7.13 M + KCl : 2.29 M	0.06
KOH : 4.7 M + KCl : 1.53 M	0.06

通電6時間後におけるFe片（陽極）の溶解量（全鉄Fe濃度）は1.92 g/Lであり、その溶液のFe(VI)濃度は0.77 g/Lであり、Fe(VI)の割合は約40%であった。この溶液に異なる量のKOHを加えて生成した沈殿物の K_2FeO_4 としての純度を表-2に示す。KOHの添加量が多いほど純度が高くなる傾向がみられ、最大で40%程度であった。化学的手法では70%程度の純度が得られることから、今後、更に純度を高めるための検討を行う予定である。

表-2 沈殿物の純度

KOH添加量 (g/20 mL)	乾燥重量 (g)	沈殿物中のFe(VI)量 (g/g-乾燥重量)	K ₂ FeO ₄ としての純度 (%)
1	0.104	0.057	20.3
2	0.114	0.081	28.6
3	0.108	0.077	27.5
4	0.114	0.093	33.2
5	0.113	0.075	26.4
6	0.116	0.110	39.0

2. K₂FeO₄を用いた水および土壌試料中の亜ヒ酸の不溶化に関する検討

2. 1 水試料に関する検討

図-2にK₂FeO₄水溶液を添加した場合での水試料中の溶解性全As濃度の経時変化、図-3にFe(VI)濃度の経時変化をそれぞれ示す。K₂FeO₄水溶液の添加から1時間で全As濃度とFe(VI)濃度は減少しており、それ以降は変化しなかった。従って、反応時間は1時間程度で十分であると言える。

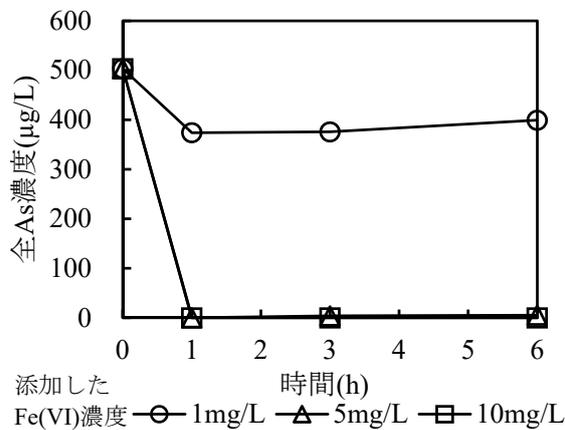


図-2 全As濃度の経時変化

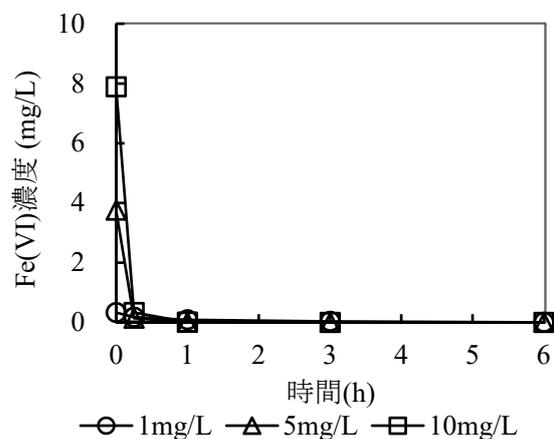


図-3 Fe(VI)濃度の経時変化

図-4にK₂FeO₄水溶液の添加から2時間後でのFe(VI)濃度に対する溶解性形態別As濃度を示す。As(III)はFe(VI)濃度の増加に伴い濃度が減少し、Fe(VI)濃度が5 mg/L以上ではほとんど検出されなかった。一方、As(V)濃度はFe(VI)濃度の増加により増加した。これはK₂FeO₄によりAs(III)がAs(VI)に酸化されたためと考えられる。Fe(VI)濃度をさらに増加するとAs(V)濃度は減少し、Fe(VI)濃度が5 mg/L以上になると検出されず、残留As濃度（溶解性形態別As濃度の和）は0.5 μg/L未満となった。これは地下水の水質汚濁に係る環境基準の値である10 μg/L未満を満足した。また、As(VI)濃度の減少は、Fe(VI)がAs(III)をAs(V)に酸化することでFe(III)に還元され、そのFe(III)が水酸化鉄(III) (Fe(OH)₃) となり、As(V)を共沈したためと推察される。

図-5にFeCl₃水溶液の添加から2時間後でのFe(III)濃度に対する溶解性形態別As濃度を示す。Fe(III)を添加した試料においてもFe濃度の増加に伴いAs(III)濃度が減少したが、As(V)濃度は増加せずに変化しなかった。As(III)濃度の減少は、添加したFe(III)に由来する水酸化鉄(III)とAs(III)との直接的な共沈によるものと考えられる。残留As濃度はFe(III)濃度が20 mg/Lの条件であっても約13 μg/Lとなり、地下水の水質汚濁に係る環境基準を満たすことはできなかった。この結果から、AsがAs(III)として存在する水試料では、Fe(VI)を用いることでAs(III)をAs(VI)に酸化し、そのAs(VI)をFe(III)に比べてより少ないFe添加量で不溶化できることが分かった。

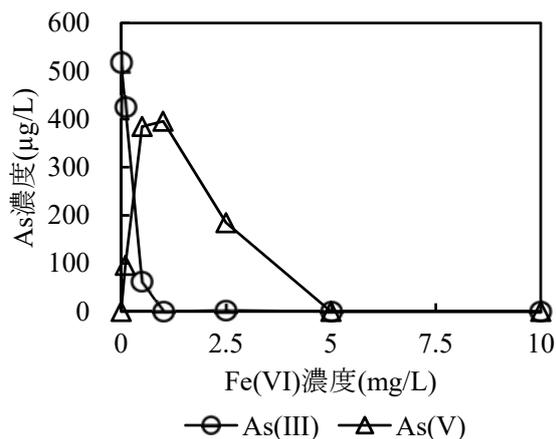


図-4 Fe(VI)濃度に対する形態別As濃度

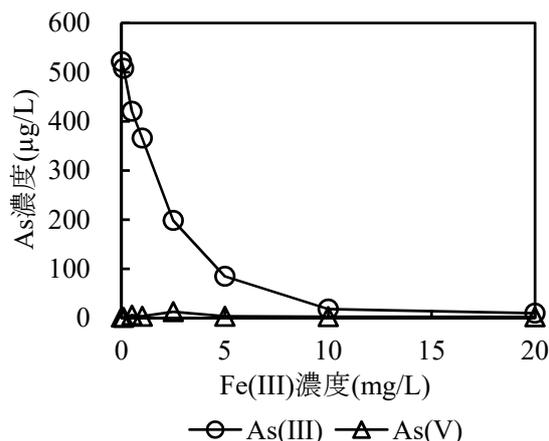


図-5 Fe(III)濃度に対する形態別As濃度

2. 2 土壌試料に関する検討

岩手県内で採取したAs含有土壌の風乾物のAsおよびFeの含有量は、35 µg As/g-土壌乾燥重量と27 mg Fe/g-土壌乾燥重量であった。

表-3にAs含有土壌についてのAsとFeの溶出試験の結果を示す。風乾土壌と湿潤土壌の双方において、全As濃度（ここではAs(III)濃度とAs(V)濃度の合計値とする）は土壌の汚染に係る環境基準値の10 µg/Lを超過していることが分かる。また、Asを形態別にみるとAs(III)の方が多く存在した。そのため、本土壌について K_2FeO_4 によるAsの不溶化実験を行った。

表-3 溶出試験の結果（As濃度(µg/L)とFe濃度(µg/L)）

	風乾土壌	湿潤土壌
全As	51	27
As(III)	46	16
As(V)	4.5	11
全Fe	43	1,021

図-6 (a)にFe(VI)添加量に対する風乾土壌での形態別Asの溶出濃度を示す。なお、Fe添加量が0の場合は上述の表-3の溶出濃度（As(III)：46 µg/L、As(V)：4.5 µg/L）を示しており、それ以外のデータはFe添加後に溶出試験を行った結果を示している。Fe(VI)とFe(III)の双方において、As(III)の溶出濃度はFe添加量の増加に伴い減少しており、As(III)の溶出が抑制されていることが分かる。Feの違いを比較すると、Fe(VI)を添加した場合の方がFe(III)よりもAs(III)およびAs(V)の溶出濃度が低く、Asの溶出がより抑制されていることが分かる。しかしながら、上述の水試料のように、As(III)濃度の減少に対してAs(V)濃度が増加する結果は得られず、土壌試料中でのFe(VI)によるAs(III)の酸化を確認することはできなかった。その原因として、 K_2FeO_4 が土壌中の他の物質を酸化したことや、固相に存在するAs(III)が K_2FeO_4 によって酸化され、その結果として生じるAs(V)がそのまま固相に留まった可能性も考えられるが、この点については今後さらに検討する必要がある。

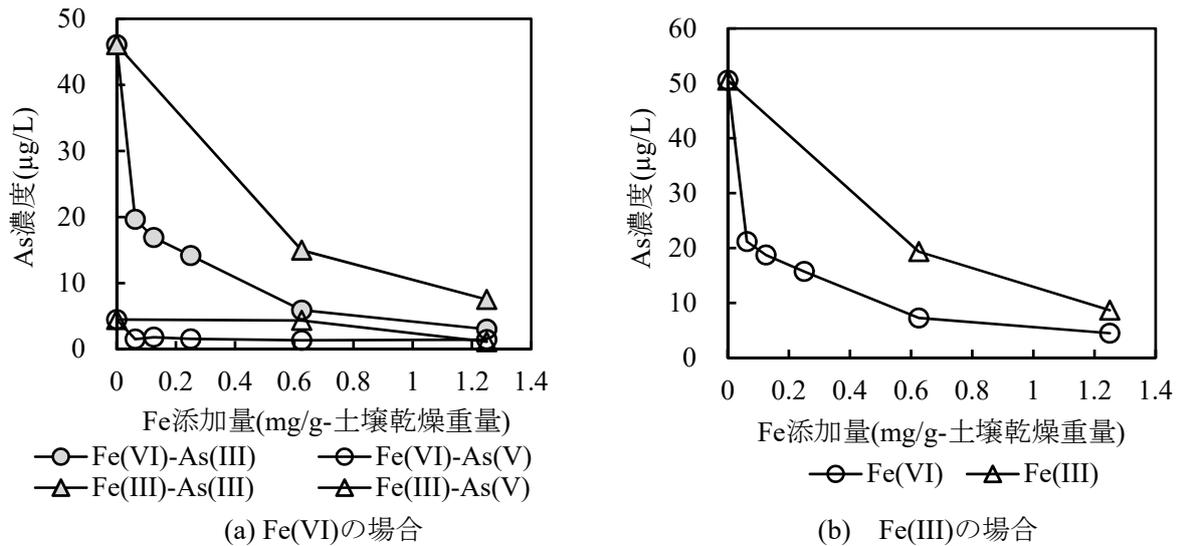


図-6 Fe添加量に対する風乾土壌での(a)形態別Asと(b)全Asの溶出濃度

図-6 (b)にFe添加量に対する風乾土壌での全Asの溶出濃度を示す。なお、ここでの全As濃度はAs(III)濃度とAs(V)濃度の合計値である。全Asの溶出濃度はFe(VI)添加量が0.625 mg/g以上で10 µg/L未満に減少したが、Fe(III)の添加では添加量が1.25 g/gで10 µg/L未満になり、Fe(VI)を添加した方がFe(III)に比べてより少ない添加量で基準値未満になることが分かった。

3. まとめ

以上の結果より、電気化学的手法により K_2FeO_4 を合成できる可能性が示され、また、環境基準値を超えるAs(III)が溶出する土壌に対して K_2FeO_4 を添加することでAs(III)の溶出を抑制でき、 $FeCl_3$ 水溶液に比べてFe添加量を低減できることが明らかになった。今後は連続抽出法やX線光電子分光法を用いて、土壌中に不溶化されたAs化合物の再溶出ポテンシャルや酸化数について明らかにしたいと考えている。

最後に、貴財団より頂戴しました助成金により本研究をより一層深化させることができました。厚く御礼申し上げますとともに、貴財団の益々の発展を祈念いたします。

(発表論文)

1. 鉄(VI)酸カリウムを用いた水および土壌中の亜ヒ酸の酸化と不溶化に関する研究、福士幸太、川村有海、石川奈緒、笹本誠、伊藤歩、土木学会平成30年度東北支部技術研究発表会、2019

2. 鉄(VI)酸カリウムを用いた水および土壌試料中の亜ヒ酸の不溶化に関する研究、川村有海、石川奈緒、笹本誠、伊藤歩、第53回日本水環境学会年会、2019

※今後、土木学会論文集G(環境)に投稿する予定である。