

還元バリアによる重金属汚染地下水の拡散防止技術

Permeable Barrier Against Arsenic-Contaminated Water Using Microbially Reduced Ground

佐藤 毅 伊藤 圭二郎 河合 達司

要 約

透過性浄化壁は汚染地下水が透過するときに汚染物質を吸着することで汚染物質の拡散を防止する技術であり、従来は固体吸着材を地盤に混合する方法が使われてきたが、大型重機を用いて施工するため適用できる場所は限定的である。そこで筆者らは、VOCの浄化で実績のある嫌気バイオ法を利用して地盤を還元状態にした還元バリアを作製し、地下水中のヒ素を還元バリアに吸着させることで、透過する地下水を浄化する技術を開発した。ヒ素と六価クロムの水溶液を用いた室内試験結果から、濃度を持続的に低下させる効果が確認され、その持続期間は、地下水流速等にもよるがおよそ10年のオーダーとなり、実適用可能な持続性がある結果となった。

目 次

- I. はじめに
- II. 還元バリアによる拡散防止の概要と原理
- III. 室内カラム試験
- IV. 還元バリアの持続期間
- V. まとめ

I. はじめに

2014年度に実施された環境省の地下水質測定結果のとりまとめでは、年度ごとに異なる井戸で測定される概況調査においてヒ素の基準値を超過した井戸が2816本中69本となっており、ヒ素は高い割合で汚染が確認される物質であるといえる。その理由は、ヒ素が自然由来で地盤中に存在していることが多く、また地下水中へ溶出しやすい形態となるためであると考えられており²⁾、こうした地下水汚染の拡散防止対策が求められる。

ヒ素等の重金属類により地下水が汚染されている場合、拡散防止対策としては遮水壁や揚水といった方法があるが、地下水量・流向が変わり自然環境に影響する可能性があることや、長期的な水処理によるコスト増大が課題となる。また、透過性浄化壁に重金属類を吸着させる方法もあるが、吸着剤を地盤中に混合するには大型の施工機械が必要となるため適用できる場所は限定的となる。

こうした背景から、施工コストが比較的安価でVOC浄化において多数の実績のある嫌気バイオ法を利用して、地盤をヒ素が吸着しやすい環境とし、透過する地下水中のヒ素の拡散を防止する技術について検討した。本報では、室内試験によりヒ素の吸着特性を評価

した結果について報告する。

II. 還元バリアによる拡散防止の概要と原理

Fig.1に嫌気バイオ法による拡散防止の概要を示す。ヒ素等の重金属類を含む地下水の下流側に注入孔を設置し、そこから嫌気性微生物を活性化させる薬剤を注入して地盤中に壁状の“還元バリア”を作製する。その還元バリア内にヒ素等の重金属類を吸着させることで、透過する地下水を浄化する技術である。また、同時に硫酸イオンを注入することで、ヒ素を吸着しやすい硫化鉄³⁾を生成させる点が本技術の特長である。

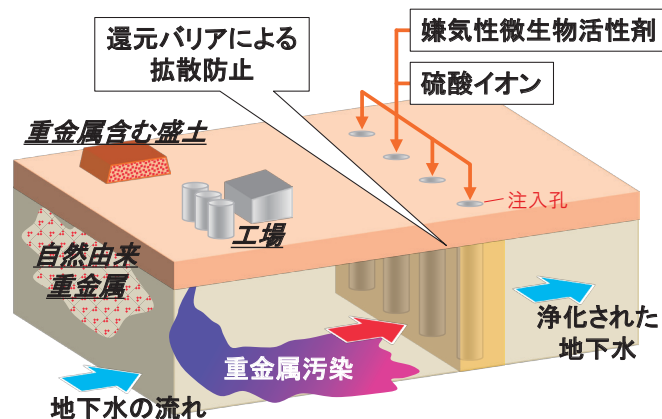


Fig.1 還元バリアによる拡散防止の概要

(Image of Diffusion Prevention by Microbial Reduced Ground Barrier)

キーワード: 地下水汚染, 重金属, ヒ素, 六価クロム, バイオレメディエーション, バイオスティミュレーション, 不溶化

Keywords: groundwater pollution, heavy metal, arsenic, hexavalent chromium, bioremediation, biostimulation, insolubilization

還元バリア中でのヒ素と六価クロムの処理原理を Fig.2 に示す。嫌気性微生物活性剤により硫酸還元菌を活性化させ、注入した硫酸イオンと地盤中に存在している鉄成分から硫化鉄を生成し⁴⁾、硫化鉄の表面にヒ素を吸着させる。一方、六価クロムに対しては硫化鉄が電子供与体となり、活性化されたクロム還元菌によって三価クロムに還元されて土に吸着される⁵⁾。

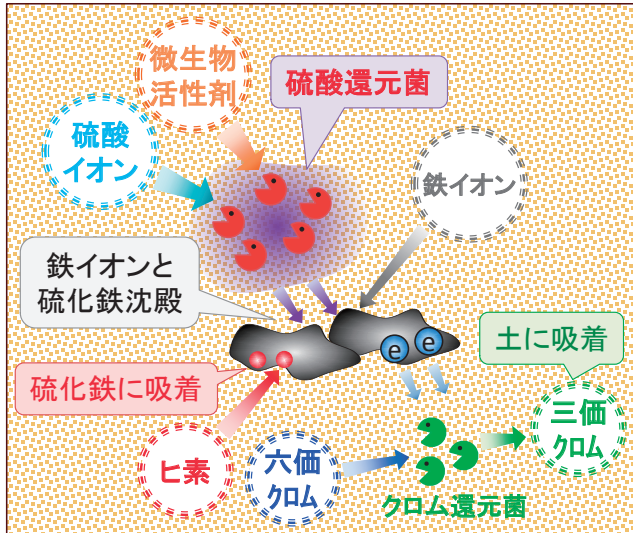


Fig.2 ヒ素と六価クロムの処理原理

(Processing Mechanism for Arsenic and Hexavalent Chromium)

Ⅲ. 室内カラム試験

1. 試験方法

カラム試験では、最初に土壌カラムを還元して還元土壌カラムを作製した後、ヒ素と六価クロムを添加した水溶液を透水して持続的な濃度低減効果を評価した。

Fig.3 に還元土壌カラムの作製方法を示す。直径 3.2 cm、高さ 10 cm の円筒容器に沖積砂質土を水中落下により充填し、カラムⅠ～Ⅲを 3 個直列に連結して地下水を循環させた。Table 1 に還元土壌

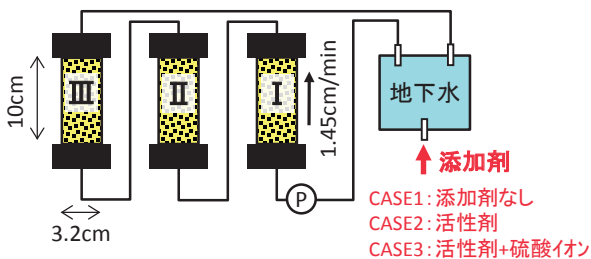


Fig.3 還元土壌カラム作製方法

(Method for Microbial Reduced Soil)

Table 1 還元土壌カラム作製条件

(Condition to Make Microbial Reduced Soil)

| 項目 | 条件 | |
|--------|----------------------|------|
| 土の乾燥密度 | [g/cm ³] | 1.53 |
| 間隙率 | [%] | 42 |
| 間隙内流速 | [cm/min] | 1.45 |

カラム作製時の条件を示す。試験は Table 2 のとおり 3 ケースを実施し、CASE1 は添加剤なしで土が元々持つ吸着性を把握するため、CASE2 は嫌気性微生物活性剤による効果を評価するため、CASE3 は硫酸イオンを添加して硫化物を生成させた効果を評価するためのケースである。

Fig.4 にヒ素と六価クロム水溶液の透水試験方法を示す。流入水には、ヒ素および処理原理がヒ素と異なる六価クロムを添加し、濃度をそれぞれ 1 mg/L に調整した。間隙内流速は 0.14 cm/min で透水し、各カラム下流端で定期的に採水して分析した。六価クロムについては、三価クロムも含めた全クロムで分析した。

また、流速による濃度低減効果の違いについて検討するため、CASE3 の透水試験において、累積流量(土壌カラムの間隙体積を 1 としたときの体積比<単位: PV>で表す)が 640~720 PV のときに間隙内流速を 0.04, 0.14, 0.43 cm/min の 3 通りに順次変えながら、各カラム下流端 (Fig.4 の①, ②, ③) で分析した。

CASE3 の試験終了後、ヒ素の吸着効果を確認するため蛍光 X 線分析による元素分析を行った。

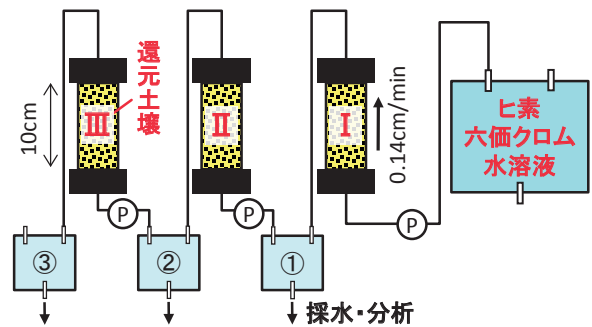


Fig.4 ヒ素と六価クロム水溶液の透水試験方法

(Column Test of Arsenic and Hexavalent Chromium Aqueous Solution)

Table 2 試験ケース

(List of Making Methods for Microbial Reduced Soil)

| 試験ケース | 試験対象の土 |
|-------|-----------------|
| CASE1 | 添加剤なしの土 |
| CASE2 | 微生物活性剤で還元した土 |
| CASE3 | 活性剤+硫酸イオンで還元した土 |

Table 3 重金属水溶液の透水試験条件

(Condition of Column Test)

| 項目 | 条件 | |
|-------|----------|------|
| 間隙内流速 | [cm/min] | 0.14 |
| ヒ素 | [mg/L] | 1.0 |
| 六価クロム | [mg/L] | 1.0 |
| pH | — | 7.1 |

2. 試験結果

(1) 濃度低減効果の持続性

Fig.4 中に示した③でのヒ素の分析結果を、横軸を累積流量とし

て Fig.5 に示す。CASE1 と CASE2 は濃度を 10 分の 1 に低下させる効果の持続性にほとんど差がなく、嫌気性微生物活性剤のみではヒ素を除去する効果は向上しなかった。CASE3 では、濃度を 10 分の 1 に低下させる効果の持続性が累積流量 400 PV 程度増加しており、硫酸イオンの添加により効果が長時間続くことが分かった。

クロムの分析結果を Fig.6 に示す。CASE2 では CASE1 よりも濃度を 10 分の 1 に低下させる効果が 170 PV 程度増加しており、嫌気性微生物活性剤のみでも効果が得られた。また、CASE3 では CASE1 よりも累積流量 550 PV 程度増加しており、硫酸イオン添加によってさらに持続性が改善される結果が得られた。

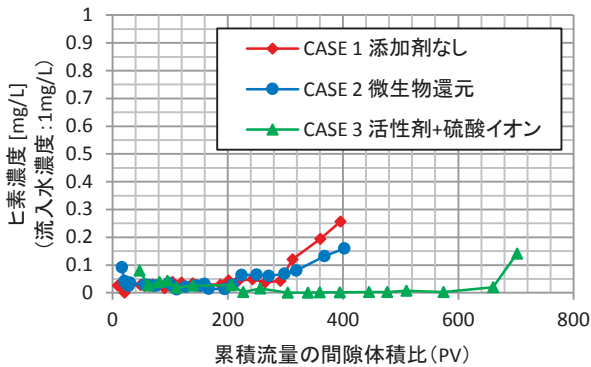


Fig.5 ヒ素の分析結果
(Result of Arsenic Analysis)

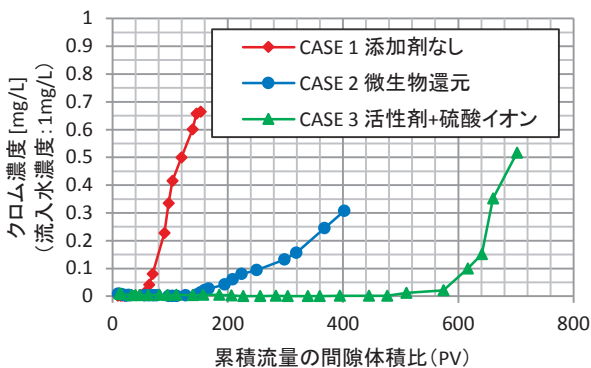


Fig.6 クロムの分析結果
(Result of Chromium Analysis)

(2) ヒ素および六価クロムの濃度低減効果

CASE3 の通水試験において、吸着飽和が確認された 640~720 PV のときに間隙内流速を 0.04, 0.14, 0.43 cm/min と変えながら試験を実施したときの、カラム流下距離とヒ素濃度の関係を Fig.7 に示す。ヒ素は流速が変化してもカラム流下距離に対するヒ素濃度の低下速度はほとんど変化しないことから、流下距離に依存する吸着が支配的であると推定される結果となった。

ヒ素の分配係数 k_{As} を求めるため、ヒ素濃度分析結果から還元土壌カラム I~III ごとにヒ素吸着量 q_{As} を算出し、還元土壌カラム I~III で各カラム下流端での濃度 C_{As} から次式の計算を行った。

$$k_{As} = q_{As} / C_{As} \dots \dots \dots (1)$$

計算の結果を Table 4 に示す。ヒ素吸着量 q_{As} は還元土壌カラム I~III でそれぞれ 360 mg/kg, 66 mg/kg, 17 mg/kg となり、ヒ素の分

配係数はカラム I では平均 704 L/kg, カラム II では 181 L/kg, カラム III では 138 L/kg となった。カラムによって分配係数が大きく異なり、流入水側に近いほど分配係数は大きな値となることが分かった。

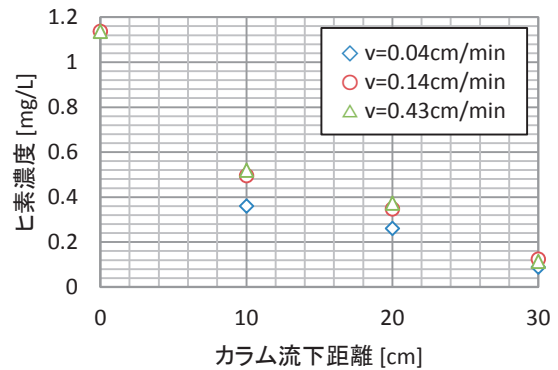


Fig.7 カラム流下距離とヒ素濃度
(Arsenic Concentration Reduction Effect)

Table 4 カラム毎のヒ素分配係数
(Distribution Coefficient of Arsenic for Each Column)

| 間隙内流速 [cm/min] | ヒ素の分配係数 [L/kg] | | |
|-------------------|-------------------|--------|---------|
| | カラム I | カラム II | カラム III |
| 0.04 | 890 | 227 | 189 |
| 0.14 | 632 | 167 | 120 |
| 0.43 | 591 | 150 | 105 |
| 平均 | 704 | 181 | 138 |

同様に、間隙内流速を変えながら試験を実施したときの還元土壌との接触時間とクロム濃度の関係を Fig.8 に示す。クロム濃度は還元土壌の接触時間に依存して低下している傾向にある。また、一次反応と仮定した場合、クロム濃度 C は次式で表される。

$$C = C_0 e^{-at} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 C_0 は流入水の初期濃度 [mg/L], t は接触時間 [hour], a は反応速度定数 [hour⁻¹] である。各流速での試験から求められる反応速度定数 a は 0.15~0.38 hr⁻¹ で概ね一定であり、接触時間に依存する反応によって吸着する原理が支配的と推定される結果となった。

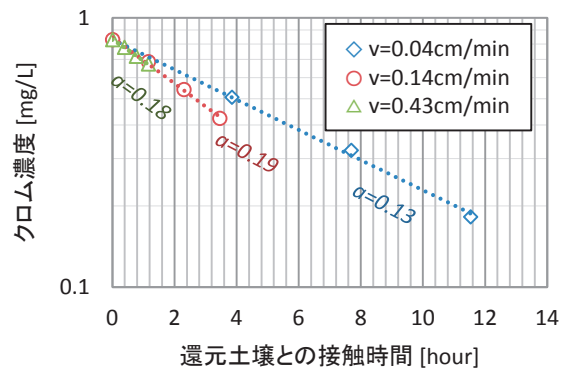


Fig.8 接触時間とクロム濃度
(Chromium Concentration Reduction Effect)

(3) 元素組成とヒ素吸着容量

CASE3 で使用して試験後に回収した還元土壌の蛍光 X 線による元素組成の分析結果を Table 5 に示す。表中に示す初期値は試験に供する前、還元土壌 I ~ III は Fig.4 中に示すカラム I ~ III から回収したサンプルである。

Table 5 蛍光 X 線による元素組成分析結果
(Result of XRF for Each Column)

| 成分 | 含有率[%] | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | 初期値 | 還元土壌 I | 還元土壌 II | 還元土壌 III |
| SiO ₂ | 53.88 | 64.32 | 77.20 | 71.05 |
| Fe₂O₃ | 26.54 | 12.99 | 6.01 | 8.31 |
| Al ₂ O ₃ | 9.60 | 14.51 | 11.69 | 14.61 |
| K ₂ O | 6.89 | 4.80 | 3.28 | 3.83 |
| CaO | 1.72 | 0.96 | 0.72 | 0.83 |
| TiO ₂ | 1.08 | 0.54 | 0.38 | 0.61 |
| MgO | 0.22 | 0.73 | 0.55 | 0.57 |
| BaO | 0.04 | 0.15 | 0.06 | 0.09 |
| SO₃ | 0.03 | 0.45 | 0.03 | 0.01 |
| As₂O₃ | 0.00 | 0.23 | 0.02 | 0.01 |
| Cr₂O₃ | 0.00 | 0.25 | 0.05 | 0.05 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

各成分のうち鉄 (Fe) や硫黄 (S) は酸化還元状態に依存して存在形態が変化するため、還元前と後で含有率が変化すると考えられる。Fe₂O₃ は初期値では 26 % 含有されているが、試験後の回収試料では 6 ~ 13 % と含有率が小さくなっており、このことから土に含まれていた鉄成分の一部は還元状態になることで鉄イオン (Fe²⁺) となって溶出したと推定される。SO₃ の含有率は、還元土壌 I のみが初期値より大幅に増加しており、還元土壌 II および還元土壌 III は初期値と同程度であった。なお、還元土壌中では硫黄成分は硫化物 (S²⁻) として含まれている可能性が高いが、存在形態が判別できないため一般的な表記である SO₃ で示した。

以上の Fe₂O₃ と SO₃ の含有率の結果から、Fig.2 に示すように、硫酸イオン (SO₄²⁻) が還元されて硫化物イオン (HS⁻) となり、土に含まれていた鉄成分が溶出した鉄イオン (Fe²⁺) と反応して硫化鉄 (FeS) の沈殿物を生成したと一致する結果が得られた。

また、As₂O₃ および Cr₂O₃ は初期値では検出されず、試験終了後には還元土壌 I からは 0.2% 程度、還元土壌 II および III からは 0.01 ~ 0.05 % 検出され、土壌中に吸着されていることが確認された。

Fig. 9 に、Table 4 のヒ素の分配係数の平均値と Table 5 の SO₃ 含有率の関係を示す。図中の点線と式は線形で近似したものであり、次式のように表される。

$$k_{As} = [SO_3] \times 1272 + 131 \dots \dots \dots (3)$$

この近似式より、SO₃ 含有率が 0.1 % 増加するごとに分配係数は 127.2 L/kg 大きくなるため、ヒ素濃度が 0.1 mg/L の場合は土 1 kg あたりのヒ素吸着容量は 12.72 mg(As)/kg(soil) 増加することになる。

ヒ素吸着容量が増加したのは、硫化鉄等の硫化鉱物が土の中に存在しているためと考えられる。還元土壌の中に含まれる硫黄成分を

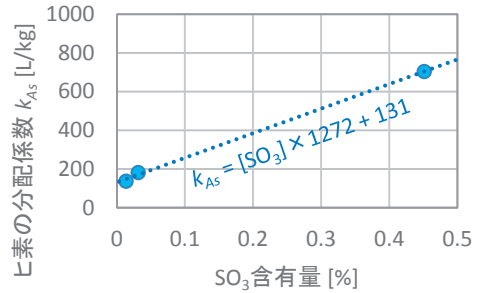


Fig.9 SO₃ 含有率とヒ素分配係数の関係
(Relation between SO₃ Content and Arsenic Partition Coefficient)

すべて硫化鉄と仮定して、式 (3) を用いてヒ素吸着容量を計算すると、硫化鉄 1 kg あたりのヒ素吸着容量は 11,582 mg(As)/kg(FeS) となる。既往の研究では硫化鉄のヒ素吸着容量は 1,760 ~ 20,000 mg(As)/kg(FeS) と報告されており^{4),6)}、粒径等の影響によりばらつきがあると考えられるものの実験値はこの範囲内の値となった。

以上の結果から、還元土壌カラムの中には硫黄成分が硫化鉄等の硫化鉱物として存在しており、硫化鉱物の存在量の増加に伴ってヒ素の吸着容量が増加したということが考えられる。

IV. 還元バリアの持続期間

1. 還元バリアの持続性について

試験結果の濃度低減効果の検討より、還元バリアによる拡散防止効果は、ヒ素に対しては吸着反応が支配的と推定される結果となったことから、断面積一定下では通過する還元バリアの厚さに比例して持続期間が増加すると考えられる。また、六価クロムに対しては還元反応が支配的であると推定される結果となったため、地下水流速一定条件下では六価クロムへの電子供与体となる硫化鉄の量が多いほど持続的に還元反応を維持することができると考えられる。よって還元バリアを厚く設計することで六価クロムに対する持続性も長くできる。この章では、室内カラム試験結果を用いて、還元バリアの厚さに対する持続期間を計算した。

2. ヒ素の還元バリア通過に関する遅延効果

Fig.5 より、添加剤なしの CASE1 ではヒ素が還元土壌カラムを通過するのに累積流量 190 PV の時間を要したのに対し、硫酸イオンを添加した CASE3 では累積流量 660 PV の時間を要する結果となったことから、ヒ素を吸着する硫化鉄を生成させることで、ヒ素が還元土壌カラムを通過する時間を 470 PV だけ遅延したと破過時間を推定した。

この遅延現象は、式 (1) のように吸着量と濃度が比例関係にある場合、遅延係数 R として表すことができ (R=470 PV)、ヒ素の吸着量が破過するまでに要する時間 T は R を用いて次式により計算できる。

$$T = R \times L / v \dots \dots \dots (4)$$

ここに、L は通過する区間の長さ、v は間隙内流速である。

地盤中に還元バリアを設置した場合、L は還元バリアの壁厚、v は地下水流速とし、還元バリアでヒ素の吸着が破過するまでの時間 T を式 (4) により算出した。Table 6 に還元バリアの壁厚を L=1 m または 2 m とし、地下水流速を 10 cm/day または 30 cm/day とし

たときのヒ素の吸着が破過するまでの期間を示す。地下水流速が 10～30 cm/day の地盤においては、還元バリア効果持続期間は 4.3～26 年となり、この期間が還元バリアの持続期間と同等であると考えられる。

Table 6 還元バリアによるヒ素の吸着破過までの期間 (Continuosity for Arsenic)

| 還元バリアの壁厚 [m] | 地下水流速 [cm/day] | 吸着破過までの期間 [year] |
|--------------|----------------|------------------|
| 1 | 10 | 13 |
| | 30 | 4.3 |
| 2 | 10 | 26 |
| | 30 | 8.6 |

3. 六価クロムの反応持続期間

(1) 六価クロムの反応速度定数と累積流量の関係

CASE3 の試験におけるカラム流下距離に対するクロム濃度低減効果と流量 (間隙体積比[PV]) の関係を Fig.10 に示す。流量 250 PV においては、流下距離 10 cm で濃度が 0.001 mg/L 未満まで低くなっており、反応速度定数が比較的大きくなっているが、流量が大きくなるにつれ濃度低減効果は低下していった。すなわち流入水を流し続けることで効果が徐々に低下する傾向となった。

CASE2 と CASE3 における六価クロムの反応速度定数の変化を Fig.11 に示す。CASE2, C ASE3 いずれにおいても、反応速度定数が累積流量に対して比例的に減少するが、0.0005 s⁻¹以上のときに

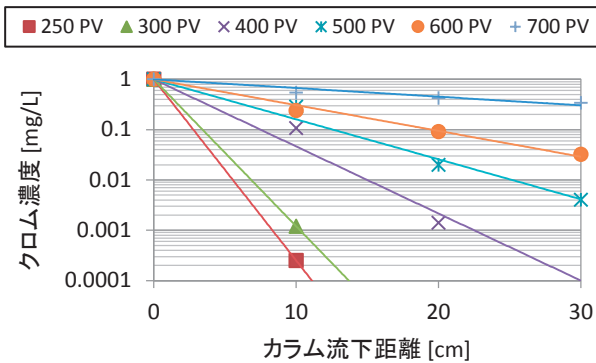


Fig.10 クロムの濃度低減効果と流量の関係 (Chromium Concentration Reduction Effect)

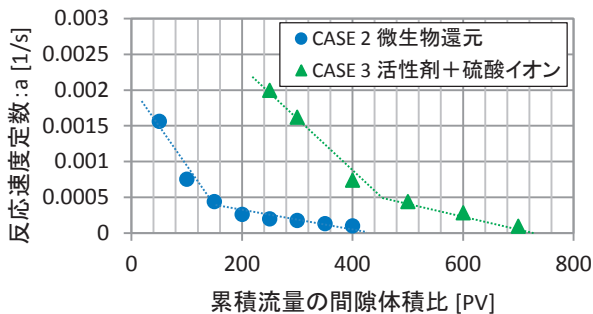


Fig.11 六価クロムの反応速度定数と流量の関係 (Chromium Concentration Reduction Effect)

比べて 0.0005 s⁻¹以下では減少速度が緩やかになるバイリニア型を呈することがわかる。これは 0.0005 s⁻¹を境に六価クロムとの反応物の種類または反応過程等が異なるため、0.0005 s⁻¹以上のときは反応物の消費速度が大きく、0.0005 s⁻¹以下では小さく考えられる。

(2) 六価クロム濃度低減効果の持続期間

CASE3 の累積流量が 240～400 PV における反応速度定数の結果から反応速度定数 a を累積流量 Q[PV]の一次関数に近似して式(5)を求めた。

$$a = 1.71 - 0.0035 \times Q[PV] \dots\dots\dots(5)$$

持続期間の計算方法フローを Fig.12 に示す。まず、還元バリアの壁厚 L と地下水流速 v を設定して壁を通過する時間 L/v を計算し、次に濃度低減効果の目標値を達成できる反応速度定数 a を式(2)から求める。その後、式(5)を用いて持続期間を累積流量[PV]として計算し、地下水流速、壁厚から持続期間を年数として計算する。Table 7 に還元バリアの壁厚を L=1 m または 2 m とし、地下水流速を 10 cm/day または 30 cm/day としたときの還元バリアの持続期間を示す。地下水流速が 10～30 cm/day の地盤においては、効果持続期間は 4.4～26.6 年となる。

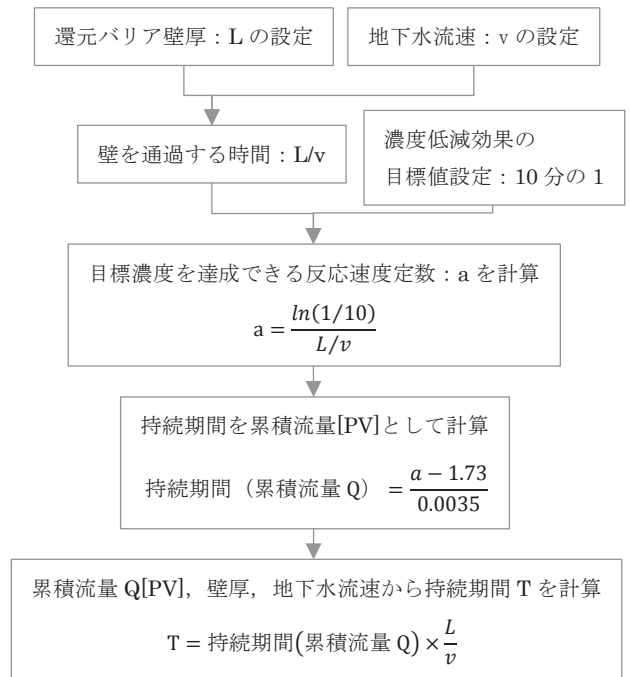


Fig.12 六価クロム濃度低減効果の持続期間の計算フロー (Calculation Flow for Reduction Effect Continuosity)

Table 7 還元バリアによる六価クロム濃度低減効果の持続期間 (Continuosity for Hexavalent Chromium)

| 還元バリアの壁厚 [m] | 地下水流速 [cm/day] | 効果持続期間 [year] |
|--------------|----------------|---------------|
| 1 | 10 | 13.2 |
| | 30 | 4.4 |
| 2 | 10 | 26.6 |
| | 30 | 8.9 |

4. 地下水中のイオンモニタリングによる効果低減の事前把握

地下水中には硝酸イオンや硫酸イオンが含まれているが、還元バリアを通過することで硝酸イオンは窒素性ガスやアンモニウムイオンに変換されるため濃度が低減し、硫酸イオンは還元バリア内部の硫化鉄から酸化・分解した硫酸イオンが溶出するため濃度が上昇する。還元バリアの効果が弱くなってくると、硝酸イオンの濃度上昇がみられ、硫酸イオンの溶出がなくなるため硫酸イオン濃度は地下水中の初期値に近づいていく。したがって還元バリアを設置した場合は、硝酸イオンや硫酸イオンを還元バリアの下流側で測定することで、還元バリアの効果低下を事前把握できると考えられる。

Fig.13は、室内カラム試験のCASE3における硫酸イオン、硝酸イオン、クロム、ヒ素の分析結果であり、流入水中の濃度を1としてプロットしたものである。クロムの濃度が上昇するより100PV程度前に硝酸イオンの濃度が上昇する傾向がみられる。また、硫酸イオン濃度は400PVあたりから低下し、ヒ素の濃度上昇がみられた660PVにおいて流入水濃度と同程度となった。

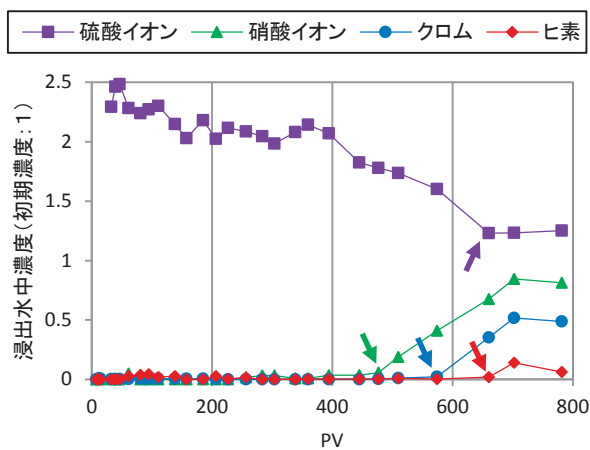


Fig.13 硫酸イオン・硝酸イオン・クロム・ヒ素分析結果
(Result of Sulfate, Nitrate, Chromium, and Arsenic Analysis)

V. まとめ

嫌気バイオスティミュレーションを用いた還元土壌による室内カラム試験でヒ素および六価クロム汚染水の通水試験を実施し、ヒ素は嫌気微生物活性剤と硫酸イオンを添加して作製した還元土により濃度低減効果が向上し、添加材なしのケースと比較して濃度低減効果の持続性が2倍以上となることを確認した。また、六価クロムに対しては嫌気微生物活性剤のみで作製した還元土でも濃度低減効果が向上し、硫酸イオンも添加したケースではさらにその持続性が長くなることを確認した。濃度低減のメカニズムはヒ素と六価クロムで異なり、ヒ素は吸着反応、六価クロムは還元反応が支配的であると推定される結果が得られた。

室内試験の結果から計算した還元バリアの持続期間は、地下水流速を10cm/dayと仮定した場合に約10~20年間の持続性となり、十分実適用可能な持続性があるという結果が得られた。

今後は現場適用について検討を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 環境省；平成26年度 地下水質測定結果，2015.
- 2) 島田；自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素，応用地質技術年報，No.29，2009.
- 3) Young-Soo Han a, et al. ; Dependence of particle concentration effect on pH and redox for arsenic removal by FeS-coated sand under anoxic conditions, Chemosphere, Vol.134, 2015, pp.499-503.
- 4) Daniel Teclua, et al. ; Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria, waterresearch, Vol. 42, 2008, pp.4885-4893.
- 5) Hassan, et al. ; Distribution of chromium species between soil and porewater, Chemical Speciation and Bioavailability, 1996, pp.85-103.
- 6) Unnikrishnan, et al. ; Removal of arsenic from water by ferrous sulphide, Indian J Chem Technol, Vol. 10, May, 2003, pp.281-286.

Permeable Barrier Against Arsenic-Contaminated Water Using Microbially Reduced Ground

Takeshi Satoh, Keijirou Ito and Tatsushi Kawai

The authors have developed a technique for insolubilizing arsenic in groundwater by means of microbially reduced soil using anaerobic biostimulation, which has proven effective in the removal of VOCs. Indoor tests using an aqueous solution of arsenic and hexavalent chromium confirmed that the concentration of these contaminants was sustainably lowered by the microbially reduced soil. The purification is presumed to be due to the adsorption of arsenic on the iron sulfide mineral formed in the microbially reduced soil and to the adsorption of the hexavalent chromium on the soil by a reduction reaction. The duration of such reduction barriers has been estimated to be in the order of 10 years, which is suitable for practical application.