

石膏粉添加による土壤中の自然由来ヒ素の不溶化 —石膏共存下ヒ酸カルシウムの溶解度—

㈱イーエス総合研究所		○齋藤 謙一
㈱イーエス総合研究所	正会員	植松えり子
㈱イーエス総合研究所		田村 紘基
㈱イーエス総合研究所	国際会員	常松 哲

1. まえがき

ヒ素は多くの鉱床、特に硫化物及び硫黄塩を含む鉱床に幅広く存在する元素であり、自然界には全体で 100 以上のヒ酸塩が存在している。ヒ素含有量の比較的多い鉱物としては、黄鉄鉱 (5~5,600 ppm)、黄銅鉱 (10~1,000 ppm)、燐灰石 (10~1,000 ppm)、含水安鉛鉱 (100~1,000 ppm) などがあり、また、ヒ素は多くの岩石・堆積物中に数~数 10 ppm の濃度で含まれているが、火成岩 (2~140 ppm) では熱水脈を含有する場合を除いて、一般的には、堆積岩に比べて多いとはいえない。一方、堆積岩・堆積物の中にはヒ素が濃集し、河川・湖沼堆積物 (<1~13,000 ppm)、富鉄質堆積岩 (1~2,900 ppm)、泥炭岩 (0.3~500 ppm)、海底堆積物 (<0.4~455 ppm)、砂質岩 (0.6~120 ppm) などヒ素の含有量が多い。なお、変成岩では 0~140 ppm 程度の含有量である^{1),2)}。以上のように、日本のような火山国では全国的に火成岩が分布し、地殻変動により堆積岩が地表に散在しているため、建設工事でヒ素汚染土壌の出現する可能性が高い。

上記のヒ素をはじめとする重金属等の有害物質の汚染対策として、平成 15 年 2 月に土壤汚染対策法が施行され、土壤汚染の調査・対策・措置が定められたが³⁾⁻⁵⁾、平成 22 年 4 月に改正土壤汚染対策法 (以下、改正土対法という) が施行され、従来法では対象外であった自然的原因による有害物質が含有されている土壤についても改正土対法の対象となり、人為的原因と自然的原因 (由来) とを問わず、汚染土壌に対する措置は全て同法に基づいて処理されることになった^{6),7)}。

有害物質の処理技術の一つとして不溶化がある。これは、セメントや薬剤を汚染土に混合することによって、汚染土中の有害物質を難溶性の形態、または毒性の低い形態へと物理・化学的に変化させて、地下水や大気への拡散を防ぐ方法である^{8),9)}。不溶化は、汚染土中の有害物質を除去するものではないが、比較的簡便かつ低コストで無害化処理できるので、建設現場等で大量に発生する自然的原因による汚染土の処理対策としては極めて有効な手段であるといえる。

現在使用されている不溶化剤の種類は、カルシウム系 (セメントを含む)、マグネシウム系、鉄系、リン酸系、キレート系、硫化物系、セリウム系、ゼオライト系等々多種多様にわたっている⁹⁾。不溶化は、これらの不溶化剤と汚染土に含まれている有害物との化学反応によるものであり、汚染土中の有害物の種類や濃度、存在形態のほか、土質と土の pH、酸化還元電位、共存物質、有機物含有量等が影響する¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。そのため、不溶化剤の選定に際しては、事前に適用可能性試験を実施する必要がある⁹⁾。しかし、不溶化剤の性能・効果・耐久性等について統一された試験法が規格化されていないためその有効性について不明な点が多く、今後の解明が期待されている。

著者等は、ヒ素汚染土壌に対し不溶化剤として石膏粉を添加すると溶出ヒ素濃度が低減することを報告しているが¹⁵⁾⁻¹⁷⁾、本報告では、新たなヒ素汚染土壌試料を用いて石膏粉による不溶化効果を再検証した。さらに、不溶化機構として、ヒ酸イオンが石膏から溶出するカルシウムイオンと難溶性のヒ酸カルシウム沈殿を析出する反応について、石膏共存下におけるヒ酸カルシウムの溶解度を計算し、不溶化処理により低減したヒ素濃度と比較してその妥当性を検討した。

Insolubilization of arsenic in soils of natural origin by adding gypsum powder

-Solubility of calcium arsenate in the presence of gypsum-

Kenichi Saitoh, Eriko Uematsu, Hiroki Tamura, Satoshi Tsunematsu (ES General Laboratory)

2. 石膏によるヒ素の不溶化

著者らは北海道内の工事現場から採取したヒ素汚染土壌試料（粒径 2 mm 以下）に不溶化剤として石膏粉を添加すると、溶出ヒ素濃度が低減することを報告している¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。本報告では、新たに土壌試料 GK についてヒ素の不溶化実験を行い、既に報告済みの土壌試料 TM、TT、TZ の結果と比較した。

2.1. 土壌試料

蛍光 X 線分析（粉末プレス法）により求めた試料の化学組成と岩種を表 1 に示す。試料 GK の主成分はケイ素、アルミニウム、鉄であり、岩種としては軟質砂質泥岩に分類される。その他の試料 TM、TT、TZ は泥岩および硬質頁岩である。

表 1 試料の化学組成と岩種

試料	化学組成, %						岩種
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	
GK	67.8	20.5	6.1	2.0	1.9	0.9	軟質砂質泥岩
TM	55.1	16.5	5.8	1.1	2.7	0.9	泥岩
TT	61.1	13.7	7.1	7.0	1.8	1.9	泥岩
TZ	58.8	17.3	6.9	7.8	3.0	0.8	硬質頁岩

2.2. 実験方法

風乾土壌試料に石膏粉を 0.5~5% 添加し、次の手順で溶出試験を行った（環境庁告示第 46 号）。石膏を添加した土壌試料と蒸留水を固液比 1 : 10 で混合、6 時間振とう後 3000 rpm で 20 分間遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した。ろ液について pH を測定するとともに水素化物発生原子吸光法（日立製作所 Z-5010）によりヒ素濃度を測定した。

2.3. 実験結果

土壌に種々の量の石膏を加えた後溶出したヒ素の濃度と溶液 pH の値を図 1 に示す。

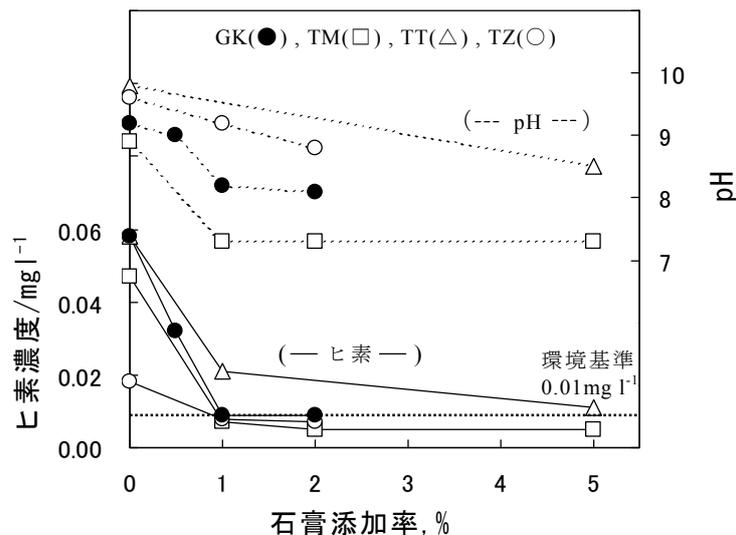


図 1 石膏添加による溶出ヒ素濃度と pH の変化

図 1 より試料 GK および他の 3 試料いずれについても、石膏添加量とともに pH と溶出ヒ素濃度が低減することがわかる。既に報告済みの土壌試料 TM、TZ は石膏添加量 1% で溶出ヒ素濃度が環境基準の 0.01 mg l⁻¹

まで低下したが、試料 GK についても石膏添加量 1%で環境基準に達しているため、石膏粉による不溶化効果が再検証できた。また、試料 TT は環境基準に達するまで石膏添加量が 5%必要であったことから、添加量に差はあるが化学組成や岩種の異なるいずれの土壤試料に対しても、石膏粉がヒ素の不溶化剤として有効であることもわかった。

一方、各試料の pH は石膏添加前に 9~10 程度であったが、石膏添加量とともに 7~9 程度に低下しており、全ての土壤試料で石膏粉の添加によって溶液 pH が低下する傾向にあることを示している。

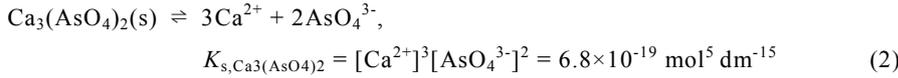
3. 石膏共存下におけるヒ酸カルシウムの溶解度

本報告で、石膏粉の添加により土壤中のヒ素が不溶化することを示したが、これを環境技術として確立するため、不溶化のメカニズムを明らかにすることが重要である。まず、土壤試料中のヒ素の分析により酸化数が +V と測定されたこと^{15),16)}、ならびに空気の下ではこの酸化状態が安定であることから^{10),18)}、溶出したヒ素はヒ酸化学種として溶存するものと考えられる。すると、ヒ酸イオンが石膏から溶出するカルシウムイオンと反応し、難溶性のヒ酸カルシウム沈殿を析出して不溶化する可能性がある^{15),16)}。そこで、これを検証するため、ヒ酸カルシウムの溶解度積およびヒ酸の解離定数の値¹⁹⁾を用い、平衡計算により石膏共存下におけるヒ酸カルシウムの溶解度を求め、不溶化処理により低減したヒ素濃度との対応を検討する。不溶化実験の結果は質量濃度(mg l⁻¹)で表したが、以後の理論的取り扱いではモル濃度(mol dm⁻³)を用いる。

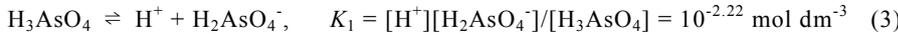
まず、石膏の溶解平衡と溶解度積は次式によって示される。



つぎに、ヒ酸カルシウムの溶解平衡と溶解度積は、



また、ヒ酸カルシウムの析出に関わるヒ酸イオン(AsO₄³⁻)はヒ酸のプロトン解離によって生じ、解離平衡と解離定数は次式によって与えられる。



これらの解離定数(K₁~K₃)を用い 4 種のヒ酸化学種(H₃AsO₄~AsO₄³⁻)について、それらの濃度と溶液 pH の関係を導く。ヒ酸化学種の全濃度を A_{S_T} とすると、

$$A_{\text{S}_T} = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}] \quad (6)$$

全ヒ酸化学種に対するヒ酸イオン(AsO₄³⁻)の分率 α₃ は、式(3)~(6)から

$$\alpha_3 = [\text{AsO}_4^{3-}]/A_{\text{S}_T} = K_1 K_2 K_3 / ([\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3) \quad (7)$$

同様に、

$$\alpha_2 = [\text{HAsO}_4^{2-}]/A_{\text{S}_T} = K_1 K_2 [\text{H}^+] / ([\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3) \quad (8)$$

$$\alpha_1 = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]/A_{\text{S}_T} = K_1 [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3) \quad (9)$$

$$\alpha_0 = [\text{H}_3\text{AsO}_4]/A_{\text{S}_T} = [\text{H}^+]^3 / ([\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3) \quad (10)$$

図 2 はこれらの分率の対数値と pH の関係を示す。図から、不溶化に用いる pH7~10 の領域で優勢なヒ酸化学種は、α₂ = 1 となる HAsO₄²⁻であり、AsO₄³⁻は、α₃ の値から溶存ヒ酸化学種全濃度 A_{S_T} の 10⁻⁵~10⁻² に過ぎない微小濃度成分であることがわかる。

石膏共存下でヒ酸カルシウムと溶解平衡にあるヒ酸化学種の全濃度 A_{S_T}、カルシウムイオン濃度、および硫酸イオン濃度を求める。(1)式の両辺を 3 乗し(2)式で割ると、

$$K_{\text{s,CaSO}_4}^3 / K_{\text{s,Ca}_3(\text{AsO}_4)_2} = [\text{SO}_4^{2-}]^3 / [\text{AsO}_4^{3-}]^2 \quad (11)$$

したがって、

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (\alpha_3 A_{\text{S}_T})^{2/3} K_{\text{s,CaSO}_4} / K_{\text{s,Ca}_3(\text{AsO}_4)_2}^{1/3} = (\alpha_3 A_{\text{S}_T})^{2/3} R \quad (12)$$

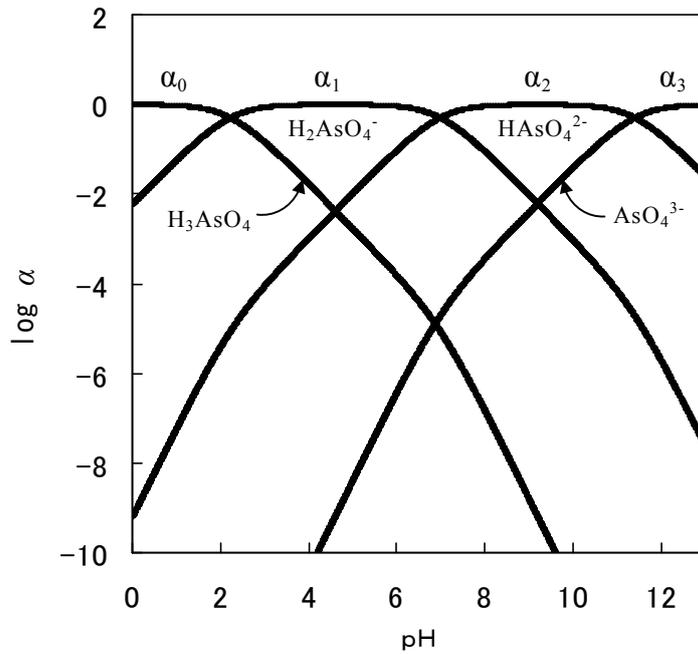


図2 ヒ酸化学種の分率 α と pH の関係

ここで R は溶解度積項の比である。pH2~12 の範囲では、硫酸イオンのプロトン化およびカルシウムイオンのヒドロキソ錯体形成は無視できるので¹⁹⁾、これらのイオンの溶存化学種として SO_4^{2-} と Ca^{2+} だけを考慮すればよい。したがって、石膏およびヒ酸カルシウムの溶解反応の量論的關係から次式が導ける。

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + (3/2)A_{\text{ST}} = (\alpha_3 A_{\text{ST}})^{2/3} R + (3/2)A_{\text{ST}} \quad (13)$$

(12), (13)式を(1)式に代入して、

$$K_{\text{s,CaSO}_4} = R^2 (\alpha_3 A_{\text{ST}})^{4/3} + (3/2) R \alpha_3^{2/3} A_{\text{ST}}^{5/3}$$

$A_{\text{ST}}^{1/3} = P$ において整理すると、

$$(3/2) R \alpha_3^{2/3} P^5 + R^2 \alpha_3^{4/3} P^4 - K_{\text{s,CaSO}_4} = 0 \quad (14)$$

この P に関する5次方程式について、各 pH において Newton-Raphson 法²⁰⁾により数値解を求め、 $A_{\text{ST}} (= P^3)$ を得る。このとき同時に(12)式から $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、(13)式から $[\text{Ca}^{2+}]$ が得られる。これらの計算結果を示すと図3になる。

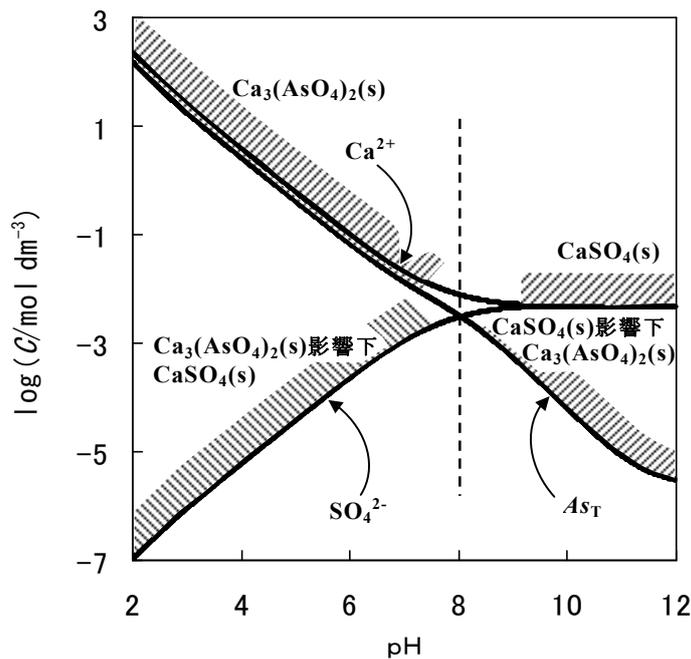


図3 石膏とヒ酸カルシウム共存下各成分の濃度

計算結果は次のことを意味している。pH<8 では、カルシウムイオン濃度とヒ酸化学種全濃度 A_{ST} は、硫酸イオン濃度から知られる石膏の溶解度より大きく、石膏の存在に関わりなくヒ酸カルシウム単独の溶解度に対応する。ヒ酸カルシウムの溶解度は、pH の低下とともにヒ酸イオンのプロトン化が促進され、 H_3AsO_4 、 $H_2AsO_4^-$ 、 $HAsO_4^{2-}$ が増加するため増加する。一方、石膏の溶解度は、ヒ酸カルシウムから溶出したカルシウムイオンによって溶解が抑制されるため石膏単独の場合より小さく、pH の低下とともにヒ酸カルシウム由来カルシウムイオンの増加により減少する。pH>8 では、カルシウムイオンと硫酸イオンの濃度は、石膏単独の溶解度に一致し、ヒ酸カルシウムの溶解度より大きい。一方、溶解度の小さいヒ酸カルシウムは、石膏由来カルシウムイオンによって溶解を抑制される。ヒ酸化学種全濃度 A_{ST} は、pH 上昇とともに $HAsO_4^{2-}$ イオンがプロトン解離により減少するため減少する。

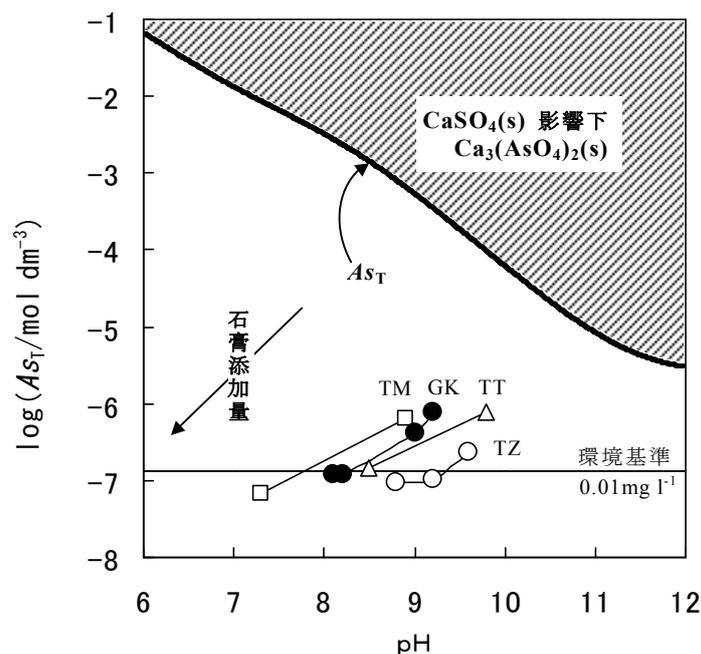


図 4 石膏粉添加による溶出ヒ素濃度と pH の変化およびヒ酸カルシウムの溶解度

図 4 は、ヒ酸カルシウムから溶出したヒ酸化学種の全濃度 A_{ST} とともに、図 1 に示した石膏粉添加によるヒ素濃度と溶液 pH の変化を示す。図から、石膏添加前の土壌から溶出するヒ素の濃度は A_{ST} よりはるかに低く、もともとヒ酸カルシウムの溶解度以下であることがわかる。したがって、不溶化処理によりヒ素濃度がさらに環境基準以下に低下することは、難溶性のヒ酸カルシウム沈殿の析出によるものとはいえない。

不溶化の原因として、次に考えられるのは、石膏の添加により土壌粒子が改質を受け、ヒ素保持能力を獲得することである。土壌粒子は、ゼータ電位の測定から不溶化の起こる pH で負の電荷を持つことが明らかにされているが、多価カチオンの吸着により電荷が正へ反転することが知られている^{21),22)}。石膏から溶出したカルシウムイオンの吸着により土壌の負電荷が減少、あるいは正に反転すれば、負電荷のヒ酸イオンを吸着し保持することができるようになるであろう。この可能性については現在検討中であり、次の機会に発表する。

4. まとめ

著者らはこれまでヒ素汚染土壌に不溶化剤として石膏粉を 0.5~数% 添加することにより、溶出ヒ素濃度が低減することを明らかにした。本報告では新たな土壌試料 GK についても既に報告済みの土壌試料と同様に不溶化効果があることを再検証した。また、石膏添加量とともに pH が低下する傾向を確認した。

さらに、石膏共存下におけるヒ酸カルシウムの溶解度を求めた結果、石膏添加前の土壌から溶出するヒ素の濃度はヒ酸カルシウムの溶解度以下であることが明らかになった。したがって、不溶化処理によりヒ素濃

度が低下する理由としては、ヒ酸カルシウム沈殿の析出によるものではないことがわかった。不溶化メカニズムとして、次に、石膏から溶出したカルシウムイオンの吸着により土壌粒子本来の負電荷が中和されて減少し、さらには正に反転してヒ酸アニオンを吸着固定化する可能性が考えられ、この点について現在検討中である。

【参考文献】

- 1) R.W. Boyle and I.R. Jonasson: The Geochemistry of Arsenic and Its Use as an Indicator Element in Geochemical Prospecting, *Journal of Geochemical Exploration*, 2, pp. 251-268, 1973.
- 2) 益田春恵：地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構，*地下水学会誌*，第 42 巻，第 4 号，pp. 295-313, 2000.
- 3) (独) 土木研究所：建設工事で遭遇する地盤汚染マニュアル「暫定版」，鹿島出版，pp. 1-30, 2004.
- 4) 大塚直・大歳幸男・内藤克彦・中島誠：「土壌汚染対策法のすべて」，化学工業日報社，pp. 3-32, 2003.
- 5) 小沢英明：土壌汚染対策法，白揚社，pp. 41-110, 2003.
- 6) (独) 土木研究所：土木研究所資料 建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版）（案）pp. 1-3, 2002.
- 7) 深津功二：土壌汚染の法務，民事法研究会，pp. 10-11, pp. 308-315, 2002.
- 8) (社) 地盤工学会：土壌・地下水汚染の調査・予測・対策，pp. 168-177, 2004.
- 9) (社) 地盤工学会：続・土壌・地下水汚染の調査・予測・対策，pp. 83-86, 2008.
- 10) J.F. Ferguson and J. Gavis : A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters, *Water Research*, Vol.6, pp. 1259-1274, 1972.
- 11) A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, Vol. 51. No. 7, pp. 844-851, 1979.
- 12) 渋谷政夫編著：土壌汚染の機構と解析－環境科学特論－，産業図書，pp. 51-55, 1979.
- 13) 日本土壌肥料科学会編：土壌の生成と重金属動態，博友社，pp. 117-138, 2005.
- 14) R.R. Frost and R.A. Griffin: Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 41, pp. 53-57, 1977.
- 15) 植松えり子，小口智久，常松哲：廃石膏ボードとホタテ貝殻を利用したヒ素不溶化処理の研究，第 40 回地盤工学研究発表会，pp. 2613-2614, 2005.
- 16) 植松えり子，小口智久，常松哲：廃石膏ボードを利用したヒ素不溶化処理の研究(その 2) - 不溶化における土壌粒子の影響-，第 41 回地盤工学研究発表会，pp. 2369-2370, 2006.
- 17) 植松えり子，上松武，小口智久，常松哲：自然由来ヒ素汚染土に対するカルシウム系不溶化処理材の研究事例，平成 21 年度資源・素材学会北海道支部春季講演会，pp. 31-32, 2009.
- 18) 岡本圭二，清家泰，奥村稔：選択的硫酸バリウム共沈を利用する環境水中ヒ素（III）とヒ素（V）の色彩色差法による簡易分別定量法，*分析化学*，59 (8), pp. 653-658, 2010.
- 19) H. Freiser, Q. Fernando (著)，藤永太郎，関戸栄一（訳），イオン平衡－分析化学における－，化学同人，pp. 248-255, 1967.
- 20) W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vettering: *Numerical Recipes*, pp. 124-125, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- 21) H. Tamura: Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, pp. 1-22, 2004.
- 22) H. Tamura: Ion Complexation at Oxide-Solution Interfaces, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp. 2856-2875, 2002.