

アルカリ性水溶液を使用した土壌溶出試験における溶解性ヒ素の挙動

(株北日本ソイル総合研究所) 小口智久、植松えり子、大越弘美、常松哲

1. 緒言

ヒ素は土壌中で比較的存在量が多く、毒性も強いいため最も注意が必要な元素である。汚染土壌を除いた土壌中のヒ素は吸着固定化し、難溶性化合物として存在するため容易には溶出しない¹⁾。しかし土壌がアルカリ性になると可溶性塩に変化しヒ素が溶出する可能性がある。現在、土木工事等では含水調整や軟弱地盤の強度調整のためアルカリ性となるCaOやセメントを添加した改良土が利用されるが、ヒ素の溶出挙動に対する基礎的な研究はなされていない。

そこで我々はNaOHやCa(OH)₂溶液を用いて土壌中ヒ素の溶出挙動について実験を行った。その結果、興味深い知見を得たので報告する。

2. 実験方法

試料は石狩地区の土壌を採取して行った。本地区の土質は主としてシルト、砂であるためヒ素を吸着固定化しやすいシルトを試料とした。また、深度によるヒ素の吸着形態変化を知るため、各土層から試料を採取した。試料は風乾後粉碎し、2mmのふるいを通したものをを用いた。

表1に各土壌の特性を示す。

表1 各土壌の特性

試料名	A	B	C	D
土質性状	シルト	シルト	シルト	シルト
深度[m]	4.5	6.5	20.0	30.0
pH	5.2	4.1	4.7	5.4
As含有量[mg/kg]	4.3	10.0	8.9	4.5
As濃度(環境庁告示第46号)[mg/l]	0.0098	0.0003	0.0006	0.0005

溶出試験は試料10gにNaOH、Ca(OH)₂溶液(OH⁻が0.001~0.1mol/lとなるように調整したものを)を100ml入れ、6時間振とうし、遠心分離、メンブランフィルター(0.45μm)で吸引濾過した溶出液について全ヒ素濃度、pHを測定した。溶出したヒ素は電気加熱原子吸光(日立製作所社製Z-5010)を用い、マトリックスモディファイヤー(硝酸パラジウム 500mg/l)を使用して分析した^{2),3)}。pHはpH指示計、検出器(堀場社製F-22、9610-10D)を使用して測定した。

3. 実験結果

図1にNaOH溶液の濃度変化に対する各土壌から溶出したヒ素濃度とその際のpHの挙動を示す。いずれの土壌もNaOH溶液の濃度が高くなるに伴い、ヒ素の濃度及びpHが高くなる。NaOH溶液の濃度が増加するに伴い溶出液のpHは13まで上昇するが、溶出するヒ素濃度は各土壌のAs含有量に依存している。一方、pHが13以下の場合、pHの高い方が溶出するヒ素濃度も高くなる傾向を示している。深度別の土壌に対する溶出挙動については、ヒ素、pHともに特異性は認められなかった。

図2にNaOH溶液で溶出したヒ素濃度とpHの関係を示す。pHが8を越えると溶出するヒ

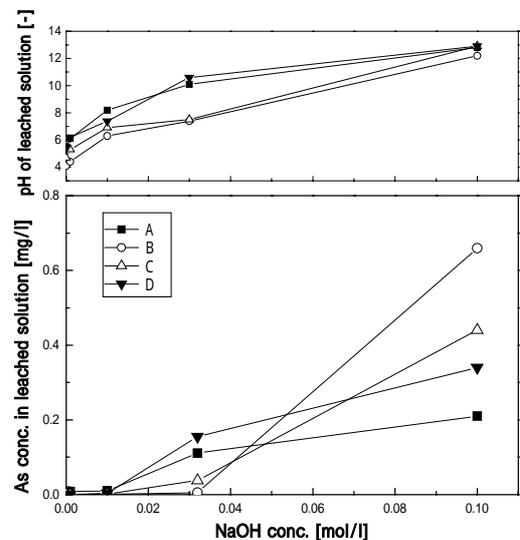


図1 NaOH溶液の濃度変化に対する各土壌からの溶出ヒ素濃度とpHの挙動

素濃度が急激に増加することがわかる。この結果は土壤中に存在するヒ素化合物が可溶性塩となったことに起因すると考えられる¹⁾。さらに、各土壌のもつ酸性、緩衝成分は溶出液のpHに影響を与えるためヒ素の溶出濃度を左右するといえる。

図3にCa(OH)₂溶液の濃度変化に対する各土壌から溶出したヒ素濃度とその際のpHの挙動を示す。いずれの土壌もCa(OH)₂溶液の濃度が高くなるに伴い、ヒ素の濃度及びpHが高くなる。しかし、Ca(OH)₂溶液で溶出するヒ素濃度はNaOH溶液の場合と比較すると1/100~1/10まで減少しており、環境基準(0.01mg/l)に達しないこともわかる。つまり土壌がアルカリ性となっても溶出液中にCa²⁺が存在するとヒ素が溶出しにくくなる。ヒ素の溶出挙動が溶存しているカチオン種(Na⁺、Ca²⁺)に依存することから、Ca²⁺濃度変化によるヒ素の溶出挙動について更に実験を進めた。

図4に土壌DにCaCl₂を添加し、Ca(OH)₂溶液による溶出試験を行った際のヒ素濃度とpHの関係を示す。その結果、CaCl₂を添加することによって溶出するヒ素濃度が減少することがわかった。これは溶出液中の大部分のヒ素が5価の原子価状態で存在しているため、溶解度の低いCa塩になったと考えられる¹⁾。

さらに、本発表では溶出液中のヒ素の原子価状態を分別定量⁴⁾した結果についても報告する。

4. 結言

本研究よりCa(OH)₂溶液から溶出したヒ素の濃度はNaOH溶液から溶出したヒ素の濃度の1/100~1/10となる。つまり、溶出液中にCa²⁺が存在すると土壌がアルカリ性となってもヒ素は溶出しにくくなる。

【参考文献】

- 1) 「公害防止の技術と法規(水質編)」
編集委員会編(1995)
- 2)加藤賢二:福井県環境センター年鑑、2,61(1991)
- 3) 「上水試験方法」日本水道協会(2001)
- 4)田中克:分化、9,574(1960)

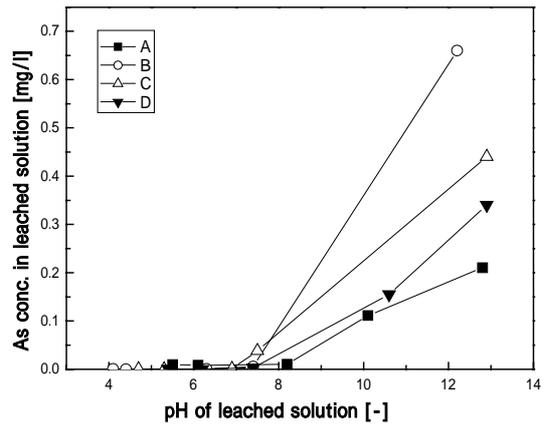


図2 NaOH溶液で溶出したヒ素濃度とpHの関係

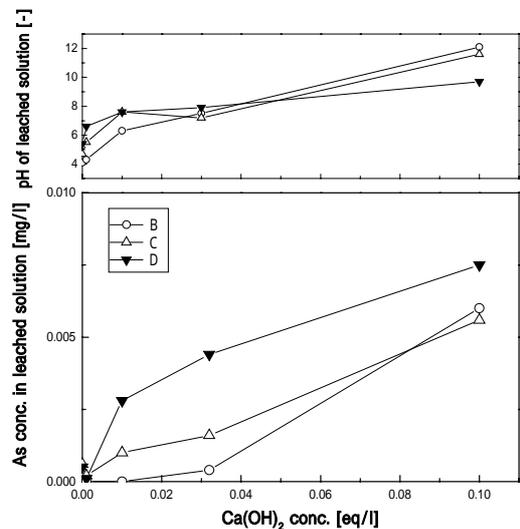


図3 Ca(OH)₂溶液の濃度変化に対する各土壌からの溶出ヒ素濃度とpHの挙動

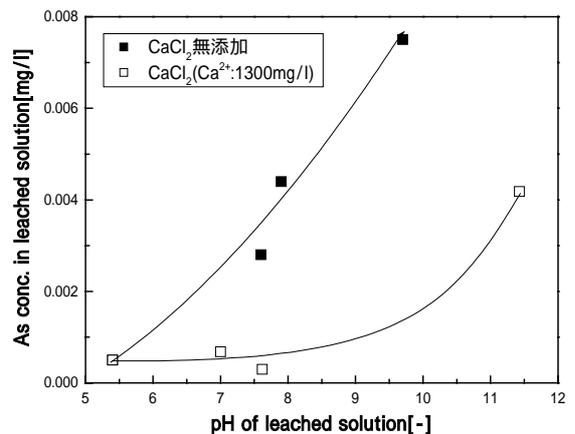


図4 土壌Dのヒ素溶出挙動に対するCa²⁺濃度の影響