

廃棄物中のヒ素の土壌への吸着に関する 実験的研究

Studies on the adsorptive behavior of arsenic contained
in solid wastes in soil

早川 亮太* 藤吉 秀昭*

Ryota Hayakawa and Hideaki Fujiyoshi

1 ま え が き

工場、事業場から日々排出される廃棄物の量は膨大化する一方であり、また質的にみても種々有害物質を含む可能性がきわめて大きいため、これらについて適正な処分体系の確立をはかることは、環境保護の意味からも重要な課題といえよう。

最終処分の方式としては、将来とも埋立が主体となることは疑いないが、こと有害物質に関していえば、現在の溶出試験を基盤とした規制、いわば実験室的な判定基準のみによって、埋立後長期間にわたる安全性がはたして保証できるのか、という問題については、当然議論の余地は多い。がしかし現実に廃棄物中の個々の有害物質が、土壌中という特殊な環境内において、長年月の間どのように安定であり、どのように変化し、またどのように移動するのか、といった点についてはほとんど解明されておらず、今後の検討にまつべき点が多い。

さきに著者らは、各種の産業廃棄物をポット内の土壌中に埋めこみ、日々散水を行って浸出水を集め、この中の有害重金属の消長を数か月にわたって求める一連の実験を行ったが¹⁾、このうちアルミナ製造工場の赤泥については、さらに5か月間実験を延長し、とくにヒ素の溶出について経過を追ったところ、中間以後になって溶出の増加が顕著にみとめられ、その原因の一つとして、ヒ素が還元されてAs(V)→As(III)となり、As(III)がAs(V)に比して土壌に吸着されにくいことによるのではないかと推測した²⁾。

そこで今回は各種の土壌に対し、As(III)およびAs(V)の各イオンがそれぞれどのように吸着するか、

を中心に比較検討を行い、これより、ヒ素といえは有害物質の一員には過ぎないが、たとえばこれを多量に含む廃棄物を埋立処分しようとするさいには、基本的にどのような点を考慮すべきであるかを明らかにしておこうとするのが本研究の主旨である。

まずはじめに、これまで実施してきた分析調査の結果にもとづき、現実に埋立処分の対象となった廃棄物中に含まれるヒ素の量について実態を示すこととする。

2 産業廃棄物中のヒ素含有量の調査結果 について

日本環境衛生センター水質課が、過去4年間にわたって実施してきた各種の産業廃棄物の分析試験の結果か

表1 廃棄物中ヒ素の含有量試験集計結果

As 含有量 (ppm)	汚 で い	焼 却 灰	ダ ス ト
1 未 満	72(32.4)	5(12.8)	2(9.1)
1~ 10未 満	97(43.7)	21(53.8)	3(13.6)
10~ 100未 満	41(18.5)	11(28.2)	16(72.8)
100~ 1,000未 満	9(4.0)	1(2.6)	1(4.5)
1,000~10,000未 満	3(1.4)	1(2.6)	0(0)
合 計	222(100)	39(100)	22(100)

() は %

表2 廃棄物中ヒ素の溶出試験集計結果

溶出液中ヒ素濃度 (mg/l)	汚 で い	焼 却 灰	ダ ス ト
0.01 未 満	187(86.5)	32(94.1)	19(82.6)
0.01~0.1未 満	20(9.3)	1(2.9)	3(13.0)
0.1 ~1 未 満	9(4.2)	1(2.9)	1(4.4)
合 計	216(100)	34(100)	23(100)

() は %

* 日本環境衛生センター公害部水質課
Water Pollution Laboratory, Department of
Environmental Pollution, Japan Environmental
Sanitation Center

表 3 汚でい中ヒ素の含有量試験集計結果

業 種 (中分類)	測定値範囲 (ppm)					計
	1 未 満	1~10 未 満	10~100 未 満	100~1,000 未 満	1,000 ~10,000 未 満	
(D13) 採 石 業			1			
(F18) 食 料 品 製 造 業	2	2				
(F20) 織 維 工 業	4	2	4			
(F22) 木 材・木 製 品 製 造 業	1					
(F23) 家 具・装 備 品 製 造 業	1	4				
(F24) パ ル プ・紙 製 造 業	4	8		2		
(F25) 出 版・印 刷 業						
(F26) 化 学 工 業	23	26	7		1	
(F27) 石 油 製 品 製 造 業	1	1				
(F30) 窯 業 土 石 製 品 製 造 業	5	3	4		1	
(F31) 鉄 鋼 業	2	4	4	1		
(F32) 非 鉄 金 属 製 造 業	3	1	1	1		
(F33) 金 属 製 品 製 造 業	9	23	8	1		
(F34) 機 械 部 品 製 造 業	2	6	2			
(F35) 通 信 機 械 器 具 製 造 業	7	9	3	1	1	
(F36) 輸 送 機 械 器 具 製 造 業	7	5	5			
(F37) 精 密 機 械 器 具 製 造 業				3		
(F39) そ の 他 の 製 造 業	1	2	2			
(L77) 洗 た く 業		1				
計	72 (32.4%)	97 (43.7%)	41 (18.5%)	9 (4.0%)	3 (1.4%)	222 (100%)

ら、汚でい、焼却灰およびダスト(加熱によって生じた)について、ヒ素の含有量(乾物換算)を集計してみると表1のとおりであり、さらに環境庁告示法(48. 2. 17 環境庁告示第13号、改正3回)による溶出試験の結果を集計してみると表2のようになる。また汚でい試料約200について、含有量および溶出試験結果を産業中分類別にまとめたものを表3および表4に示す。

表1、表3からわかるとおり、廃棄物中のヒ素の含有量は比較的多く、たとえば10ppm以上の含量を示すものは、汚でいでは全体の23.9%、焼却灰では33.4%、ダストでは77.3%に及んでいるが、これに対し溶出試験の結果をみると、大部分のデータが不検出(0.01mg/l以下)で、埋立の判定基準1.5mg/lをオーバーしている例にはいままでも一度も遭遇していない。これらから、一般的に廃棄物中のヒ素は難溶性の形(たとえば硫化ヒ素や金属のヒ化物)で存在しているか、あるいは本来は可溶性であっても、たとえばアルカリ性の汚でい中にあるのは、鉄などの金属の共存が多い場合、これらの金属水酸化物に強く吸着されているため、溶出試験のうちろ過操作の過程で完全に除かれてしまい、結果がゼロになるという可能性も考えられる。後者の場合には、もし溶媒のpH

を4とか5に保つようにして溶出操作を行えば、溶出分は大幅に増加することは明らかである。

なお上記測定例のうち、ヒ素含有量の極端に高いものを参考までに挙げてみると、硫化鉄燐焼却炉の洗煙排水処理汚でいが6,000ppm、フェライト磁石の洗煙排水処理汚でい2,800ppm、ガラス製品研磨工程等排水処理汚でい2,800ppm、農薬製造工場のバグダスト・原薬用紙袋焼却灰3,700ppm、変わった例では電柱・枕木等防腐加工工程から出る木くずの焼却灰850ppmなどで、なおレンズ研磨かすの凝集沈でん汚でいからは上例のほか、2工場約500ppmずつの実測例がある。

3 吸着平衡に関する実験

3-1 目的

一般に吸着剤に吸着される溶質の量は、液中の溶質濃度との平衡関係によって支配される。そこで各種土壌とヒ素との間の吸着平衡の関係を求めるため、土壌粒子の懸濁液について、以下のようなバッチ式による実験を行った。

3-2 供試土壌

わが国の代表的土壌と考えられる火山灰土と沖積土を

表 4 汚 でのい中ヒ素の溶出試験集計結果

業 種 (中 分 類)	測 定 値 範 圍 (mg/L)			計
	0.01未満	0.01~0.1 未満	0.1~1 未満	
(D 13) 採 石 業	1			
(F 18) 食 料 品 製 造 業	3	2		
(F 20) 織 維 工 業	7		1	
(F 22) 木 材 ・ 木 製 品 製 造 業				
(F 23) 家 具 ・ 装 備 品 製 造 業	4	1		
(F 24) パ ル プ ・ 紙 製 造 業	8			
(F 25) 出 版 ・ 印 刷 業	1			
(F 26) 化 学 工 業	45	6	3	
(F 27) 石 油 製 品 製 造 業	5			
(F 30) 窯 業 土 石 製 品 製 造 業	11		1	
(F 31) 鉄 鋼 業	11			
(F 32) 非 鉄 金 属 製 造 業	3	1		
(F 33) 金 属 製 品 製 造 業	39	4		
(F 34) 機 械 部 品 製 造 業	7	2		
(F 35) 通 信 機 械 器 具 製 造 業	17	2	3	
(F 36) 輸 送 機 械 器 具 製 造 業	17			
(F 37) 精 密 機 械 器 具 製 造 業	2		1	
(F 39) そ の 他 の 製 造 業	4	1		
(G493) 燃 料 小 売 業	1			
(L 77) 洗 た く 業	1			
(L821) 自 動 車 整 備 業		1		
計	187 (86.5%)	20 (9.3%)	9 (4.2%)	216 (100%)

表 5 供 試 土 壤 の 性 質

土 壤	採 取 場 所 (深 度)	粘 土 鉱 物 組 成	土 性		pH	* CEC [me/100g]	**有機物 (H)
R (赤 土)	千 葉 県 印 旛 郡 畑 土 (0.5m)	ア ロ フ ェ ン 系	粗 砂 0.088mm 以上	30.8%	6.2	18	1.5% (2.5%)
			0.088mm 以下	69.2%			
B (黒 土)	神 奈 川 県 藤 沢 市 宅 地 造 成 地 (0.5m)	ア ロ フ ェ ン 系	粗 砂 0.088mm 以上	25.4%	6.0	22	7.6% (13%)
			0.088mm 以下	74.6%			
Y (や や 砂 質)	静 岡 県 清 水 市 畑 土 (1 ~ 2 m)	Al-パーミキュライト 70% カオリナイト 20% イライト 10%	ク レ イ (0.2 μ 以下)	14.8%	5.6	14	0.7% (1.3%)
			シルト (20 ~ 2 μ)	14.2%			
			細 砂 (0.088 ~ 0.02)	11.3%			
			粗 砂 (0.088 以上)	54 %			
W (粘 土 質)	福 岡 県 柳 川 市 水 田 (0.5m)	モンモリロナイト 65% カオリナイト 15% Al-パーミキュライト 10% イライト 10%	ク レ イ (0.2 μ 以下)	36 %	6.3	27	0.8% (1.4%)
			シルト (20 ~ 2 μ)	36 %			
			細 砂 (0.088 ~ 0.02)	18 %			
			粗 砂 (0.088 以上)	2.4%			

* Peach 法 (中 性 IN NH₄OAC 使 用) に よ る

** Tyurn 法 に よ る . (H) : 腐 植 含 量

各地 (R, ま 粘土 し, (hu 成 因 バー (kao 土 壤 と し ライ っ て 陽 イ た (こ
As Na2F 所 要 検 討 た 液
3- 吸 を み つく 100m 拌 し の 濃 土 着 率 も, ヨ ン の 実 少 ない 3- 吸 間 が て 吸 実 験

各地で採取したが、このうち表5に示す4種類の土壌(R, B, YおよびWと名づける)を本実験に使用した。

まず土壌R(赤土)は典型的な火山灰土(心土)で、粘土鉱物は無定形のアロフェン(allophane)を母体とし、土壌B(黒土)は火山灰表土で、前者にさらに腐植(humus)が加わったもので、ともに関東ロームの構成因子である。土壌Yは外観淡黄色の砂質土で、Al-パーミキュライト(vermiculite)のほかカオリナイト(kaolinite)とイライト(illite)とが混在したもの、土壌Wはモンモリロナイト(montmorillonite)を主体とし、これにカオリナイト、イライト、Al-パーミキュライトの少量を含む沖積土である。以上はX線解析によって確認したが、このほか篩分による土性試験、pH、陽イオン交換容量(CEC)、腐植含有量等の測定を行った(表5)。

これらの土壌は風乾後、粉碎して用いた。

3-3 ヒ素の標準溶液

As(III)については $As_2O_3^*$ 、As(V)については Na_2HAsO_4 の各1,000mg/lの溶液を原液とし、用に臨み所要濃度に希釈して用いた。なおpHの効果に関する検討以外の実験には、酢酸緩衝液でpHを5.2に調整した液を使用した。

3-4 予備的検討

3-4-1 土壌の粒度による影響

吸着実験を行うにあたり、土壌粒子の粒度による影響をみるため、篩分により4段階の粒径範囲の土壌試料をつくり、この5gに、As(III)あるいはAs(V)の100mg/lの溶液200mlずつを加え、100rpmで16時間攪拌したのち、ろ紙5種Cを用いてろ過し、ろ液中のヒ素の濃度を測定し、土壌粒子へのヒ素吸着率を求めた。

土壌Rについて行った実験結果を図1に示す。多少吸着率の相違がみられるが、これは粒径の差というよりも、土壌の組成が不均一であるため、篩別したフラクション間の組成の不同によるものと思われる。よって以後の実験には、砂粒などの含量が低く、組成のばらつきが少ない170mesh以下の部分を用いることにした。

3-4-2 吸着平衡時間

吸着実験においては、吸着の平衡がえられるまでの時間が必要とされる。そこで170mesh以下の土壌について吸着平衡に到達するまでの時間を求めるため、以下の実験を行った。

* あらかじめNaOH溶液の少量に溶かしたのち、 H_2SO_4 で中和した。

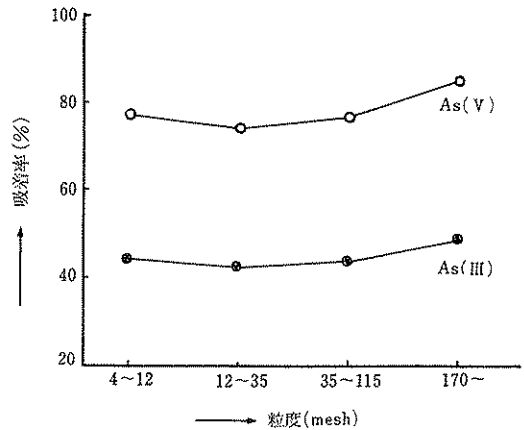


図1 土壌粒度と吸着率との関係

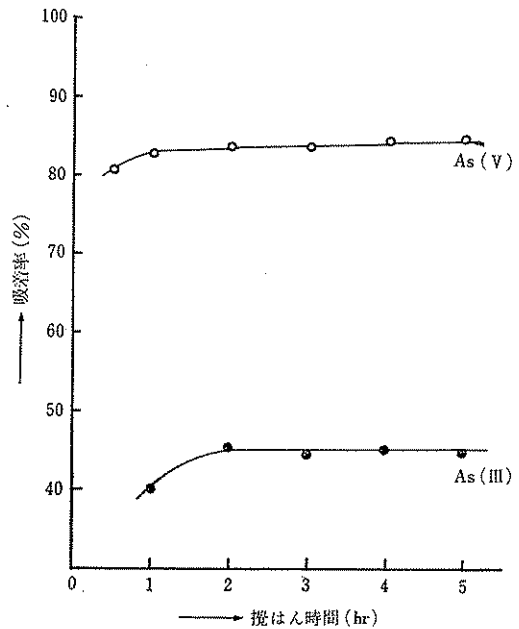


図2 接触時間と吸着率との関係

土壌R(170mesh以下)0.5gずつを共せん試験管50mlにとり、As(III)あるいはAs(V)の100mg/lの溶液20mlずつを加え、振とう機で連続振とうし、一定時間ごとにろ紙5種Cを用いてろ過し、ろ液中のヒ素の濃度から土壌吸着率の変化を求めた。図2に結果を示す。これより2時間の振とうで十分であることがわかったが、実験操作としては、2時間振とう後さらに、16時間放置、という条件を用いることとした。

3-5 吸着平衡の測定

操作の手順は、まず各土壌の粉末(170 mesh以下)

表 6 各種土壌へのヒ素(III)の吸着実験結果

土 壌	液中 As 濃度 (mg/l)		吸 着 率 (%)	土 壌 1 g あたりの 吸着量 (μg)
	初 期	平 衡 時		
R (赤土)	10	3.9	61.0	244
	50	28.9	42.2	844
	100	64.2	35.8	1430
	200	149	25.5	2040
	300	220	26.6	3190
	500	386	22.8	4560
B (黒土)	10	10.1	0	0
	50	44.8	10.4	104
	100	96.5	3.5	70
	200	190	5.0	200
	500	503	0	0
Y (清水土)	10	9.8	2.0	4
	50	47.2	5.6	56
	100	97.8	2.2	44
	200	199	0.5	20
	500	472	5.6	56
W (柳川土)	10	9.6	4.0	8
	50	43.9	12.2	122
	100	91.1	8.9	178
	200	204	0	0
	500	503	0	0

[土壌 1g/40ml]

1g ずつを共せん試験管 50ml 中にとり、pH 5.2 に調整したヒ素標準液の種々濃度のものを加えて 40ml としたのち、20°C の恒温室内において振とう機を用いて 2 時間振り混ぜ、16 時間静置したのち上澄液をろ紙 5 種 C でろ過し、ろ液中のヒ素を定量して平衡濃度を求め、初期濃度との差から土壌への吸着量を算出した。

3-6 実験結果および考察

As (III) および As (V) についての実験結果を表 6 および表 7 に示す。

As (III) についての結果から明らかとなったことは、4 種の土壌のうち As (III) の吸着を示しているのは R (赤土) のみであり、他の土壌は事実上吸着していないのも同然である。R のデータについて、平衡濃度 (c) [mg/l] を横軸に、土壌への吸着量 (m) [mg/g] を縦軸に、すなわち Freundlich plot を行ってみると、図 3 に示すように直線関係がえられ、吸着等温式、

$$x = KC \frac{1}{n}$$

表 7 各種土壌へのヒ素(V)の吸着実験結果

土 壌	液中 As 濃度 (mg/l)		吸 着 率 (%)	土 壌 1 g あたりの 吸着量 (μg)
	初 期	平 衡 時		
R (赤土)	50	1.9	96.2	1924
	100	7.2	92.8	3712
	200	63.5	73.0	5840
	500	326	34.8	6960
	B (黒土)	50	10.7	78.6
100		48.8	51.2	2050
200		172	14.0	1120
500		378	24.4	4880
Y (清水土)	50	47.2	5.6	112
	100	94.5	5.5	220
	200	167	16.5	1320
	300	206	31.3	3760
W (柳川土)	50	48.3	3.4	68
	100	103	0	0
	200	220	0	0
	500	497	0.6	120

[土壌 1g/40 ml]

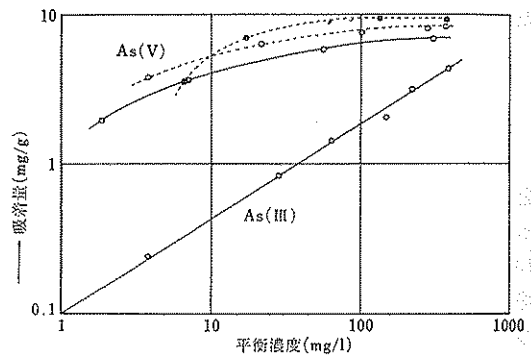


図 3 As (III) および As (V) の土壌 R に対する吸着等温線 (Freundlich plot)
○.....pH 3.6○.....pH 5.2
●.....pH 6.5

x: 吸着剤単位量あたりに吸着された溶質の量 [mg/g]

C: 平衡時の溶液中の溶質濃度 [mg/l]

K, n: 一定温度で決定される経験的定数 [-] の K および $\frac{1}{n}$ の値は、それぞれ 0.12 および 0.61 となる。

一方 As (V) についての結果をみると、やはり土壌 R にもっともよく吸着されており、B がこれにつき、Y は多少吸着がみられるがすくなく、W にいたっては事実

上吸: さが、より3)、い、り、面上は、に從

そ 上式 4 の 式が る、 結合

C x

と を一 げば取 て、 かん

上吸着されていない。

さてRに対する吸着は As (III) よりもさらに強いが、Freundlich plotを行ってみると、位置は As (III) より高いが、かならずしも直線関係をなしていない(図3)。そこで系の pH を変化させて同様の吸着実験を行い、プロットしてみたところ、図3(破線)に示したとおり、やはり彎曲している。一般に吸着の様式が、粒子表面上の吸着点に可逆的に化学結合が起るような場合には、Freundlich 式よりも、次の Langmuir 式に近似的に従うことが知られている。

$$\frac{C}{x} = \frac{C}{b} + \frac{1}{Kb}$$

x: 吸着剤単位量あたりに吸着された溶質の量 [mg/g]

C: 平衡時の溶液中の溶質濃度 [mg/l]

K, b: 一定温度で決定される経験的定数 [-]

そこで以上の As (V) のデータにもとづき、横軸に上式の C, 縦軸に $\frac{C}{x}$ をとってプロットしてみると、図4のように各データともほぼ直線となり、Langmuir の式が適用できることがわかった。すなわち土壌Rに対する As (V) の吸着は、As (III) に比してより強固な結合型式にもとづくものであることが推定される。

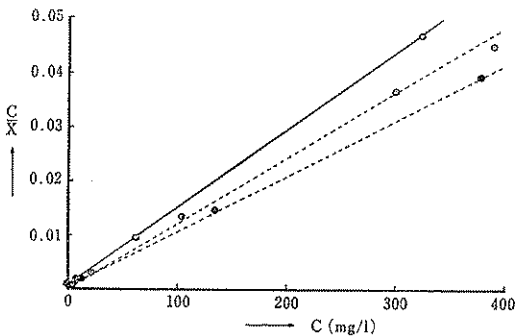


図4 As (V) の土壌Rに対する吸着等温線 (Langmuir plot)
●.....pH 3.6○.....pH 5.2
●.....pH 6.5

4 吸着に及ぼす pH の効果についての検討

4-1 目的

以上の吸着平衡に関する実験では、液相の pH 条件を一定にする必要があり、緩衝液を用いて pH を 5.2 としたが、3-6 で図3に一部示したように、pH が異なれば吸着率も当然異なる。ここでは溶液濃度は一定にして、pH 条件のみを種々に変え、pH による影響を明らかにするための実験を行った。

4-2 実験方法

ヒ素の吸着を示す土壌 R (170mesh 以下) 1g ずつを共せん試験管にとり、種々の pH に調整した As (III) あるいは As (V) の各 100mg/l の溶液 40ml ずつを加え、2時間連続振とうしたのち、3と同様の操作に従い、As (III), As (V) の吸着率を求めた。

4-3 実験結果

実験結果は図5に示すとおりである。これからわかるように、As (III) と As (V) とではパターンが異なり、酸性域においては As (V) の方がはるかに吸着率が高

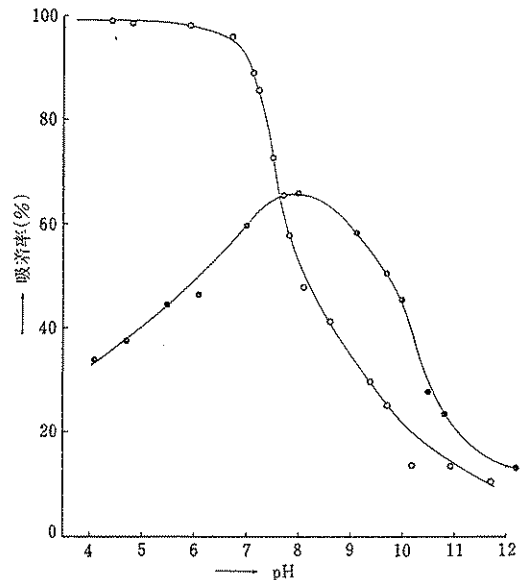


図5 pH 変化にともなう吸着率の変化
 As(V) As(III)

いが、pH 7以上になると急激に下降するのに対し、As (III) では酸性から pH 8 付近までは上昇して、pH 8 では As (V) よりも吸着率が高くなるが、これを過ぎるとやはり急激に減少していくのがみとめられる。

5 吸・脱着に関するカラム実験

5-1 目的

これまでの実験は、種々の条件間の相対的な比較に重点を置いてきたため、すべてパッチ式で行ってきたが、実際の埋立地の条件に近づけて連続的に吸着させ、ついでこれに純水を通過させた場合に、一たん吸着したヒ素がどのように溶脱するかを明らかにするためカラム実験を試みた。これまでの吸着実験の結果から、溶脱の実験は土壌Rを中心として行った。

5-2 実験方法

内径20mm,長さ300mmのガラス製カラム(コック付)に,下からガラス綿,石英砂,土壌R(10g)の順に充てん(土壌の層厚80mm),この上に約130ml/hrの速度で4lのヒ素溶液(As(III),As(V)とも10mg/l,pH6.8)を通過させる.流出液は適当な間隔で分取してヒ素の濃度を測定し,これをプロットして貫流曲線を作成した.

ついで乾燥させることなく水を150~300ml/hrの割合で全量2l流し,流出液中に溶脱したヒ素をフラスコごとにと定量し,脱着曲線を求めた.

またR以外の土壌については,前段の吸着実験のみを行い,貫流曲線のパターンを比較した.

なおカラムに詰められた各土壌の粒度分布,透水係数等については,中央大学理工学部へ依頼したが,結果は表8のとおりである.

表8 カラム実験に用いた土壌の土質試験結果

土壌の種類		R	B	Y	W
試験項目					
粒度分布(%)	4.76mm以上の粒子	0.0	0.0	10.0	0.0
	4.76~2mmの粒子	46.0	24.0	36.0	0.0
	2~0.42mmの粒子	10.0	21.0	16.0	1.0
	0.42~0.074mmの粒子	28.0	34.0	16.0	6.0
	0.74~0.005mmのシルト分	12.0	15.0	15.0	53.0
	0.005mm以下の粘土分	4.0	7.0	8.0	40.0
	0.001mm以下のコロイド分	2.0	4.0	4.0	13.0
間ゲキ比*	2.96	2.12	0.66	1.18	
透水係数* cm/sec	2.09×10^{-6}	1.10×10^{-4}	3.20×10^{-6}	1.32×10^{-6}	

* 3層25回突き固め,ランマー重量2.5kg

5-3 実験結果

実験結果を図6~7に示す.図6から近似的にカラム内土壌R中に吸着されたヒ素量と,これが流入全ヒ素量に対して何%にあたるかを求め,さらに水を通させた場合の脱着率を求めてみると,表9のようになる.

つまり同一条件でAs(III)では土壌Rに33.7%吸着されるのに対し,As(V)では88.8%吸着される.またAs(III)は吸着された量の53.5%が水洗により脱着されるのに対し,As(V)は4.2%しか脱着されず,図6からもわかるようにこれ以上水洗しても脱着はきわめてわずかであることがわかる.

図7は各土壌のAs(V)に対する貫流曲線を比較したもので,YとWでは顕著な漏出がみられる.なおBがRよ

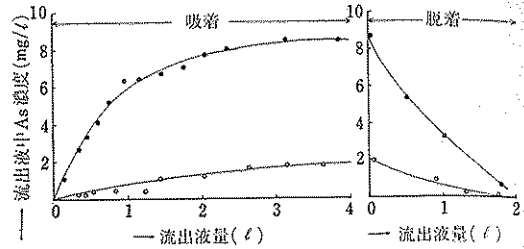


図6 カラム実験結果(土壌R)

●—As(III) ○—As(V)

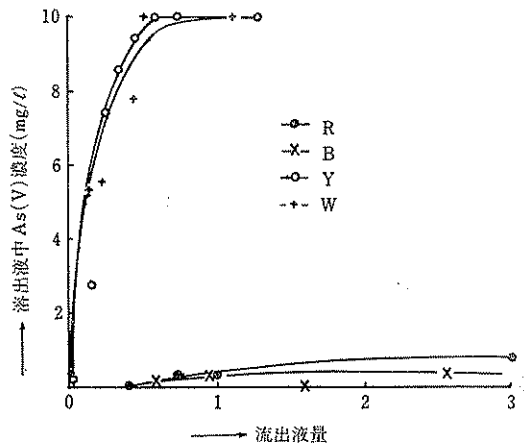


図7 カラム実験結果(各土壌のAs(V)の吸着)

表9 カラム実験におけるヒ素の吸・脱着量

	土壌Rへの吸着量		水洗による土壌Rからの脱着量	
	mg	流入全ヒ素量に対する割合(%)	mg	吸着全ヒ素量に対する割合(%)
As(III)	13.5	33.7	7.2	53.5
As(V)	35.5	88.7	1.5	4.2

りも若干吸着が大きく,さきのパッチテストと矛盾しているのは,カラム内の土壌の粒度分布の差に由来するものと考えられる.

6 ヒ素の吸着に関する総合考察

以上の実験結果を中心に,ヒ素イオンと各種土壌との間の interaction について,簡単な考察を行ってみる.

土壌粒子の表面は一般に陰荷電を帯びているため,陽イオンを吸着する作用が特徴的であることは,よく知られているところであるが,土壌によっては陰イオンをも多少吸着する傾向があり,これは次のような場合によると考えられている²⁾.

- (1) 2:1型および1:1型粘土鉱物であっても,

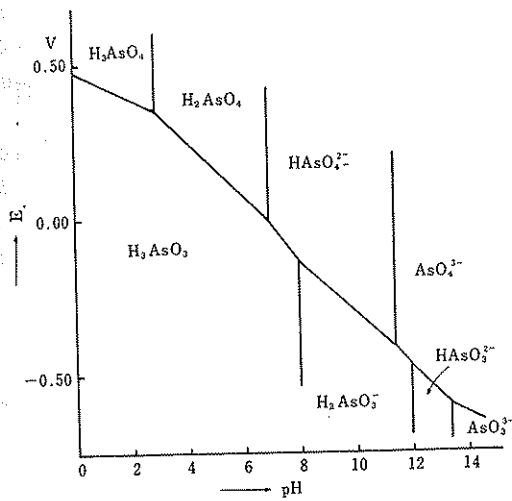
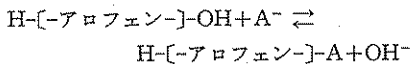


図8 As(V)/As(III)系の見かけの標準電位⁴⁾

その破壊原子面には陰荷電とともに陽荷電が存在し、全体としては陰荷電でありながら、この部分にかぎって少量の陰イオンを吸着する可能性がある。

(2) アロフェン、鉄およびアルミニウムの水酸化物などのコロイドが存在するときは、これらが等電点が高く、酸性では陽性コロイドとして作用するため、陰イオンを吸着する。

一方ヒ素は、図8⁴⁾からもわかるように全 pH 領域において通常陰イオンとしての形態をとるため、ヒ素が土壤に吸着される場合には、すべて陰イオン吸着にもとづくものである。以上の実験において土壤Rがヒ素を吸着しているのは、(2)が大きく関与していることは明らかで、すなわち土壤Rの主粘土であるアロフェンが陽性コロイドとして行動し、次のような反応でヒ素イオン(A⁻)を吸着する。



さきに4の吸着実験で、平衡時の pH が初期 pH よりも若干高くなったが、これは OH⁻の放出によるものと解される。

As(V)がLangmuir式に合う形式で、強い結合を示しているのは、リン酸イオンに見られると同様、土壤粒子の表面における吸着のみならず、その一部分は徐々に内部まで浸入して OH⁻や SiO₄⁴⁻と交換し、またある部分は Ca²⁺と結合して難溶性の Ca₃(AsO₄)₂を生じて固定されるなど、1:1の対応をもつ点が、単に Freundlich 式が適用される As(III)のケースとは異なるものと思われる。

次にアロフェンは、SiO₂に非晶質の Fe₂O₃および

Al₂O₃の水加物が弱く結合したものであるが、この Fe₂O₃や Al₂O₃の水加物自体がヒ素イオンを吸着する性質が強いことは、微量のヒ素を分析するさい、Fe(OH)₃にヒ素を共沈させ、分離濃縮に應用している例があるほどで、この事実は処理対策上からも注目すべきことといえる。

ヒ素の土壤に対する吸着については、かつて農薬(殺虫剤、除草剤)としてヒ酸塩や亜ヒ酸塩が大量に用いられたが、これに由来する土壤汚染に関連して農学関係にいくつかの研究報告がある。Misra等⁵⁾は、ヒ酸塩の吸着には Fe₂O₃、Al₂O₃の存在が大きく関与し、これらの含有量が多いラテライトなどの土壤は As(V)をよく吸着すること、したがって亜ヒ酸 As(III)の植物に対する強い毒性は、Fe₂O₃が存在すると、亜ヒ酸がヒ酸に酸化されると同時に土壤への吸着が増す結果、大きく減弱されることを結論づけている。Jacob等⁶⁾も、Fe₂O₃や Al₂O₃を種々の方法で土壤から抽出除去し、無抽出の土壤との間でヒ素の吸着について比較実験を行い、遊離 Fe₂O₃、Al₂O₃がヒ素の吸着の因子であることを示している。また Keaton等⁷⁾は、残留 As(III)の無毒化のために行う鉄処理を施す利点を、As(III)→As(V)による arsenic fixation に結びつけている。

これらはいずれもヒ素の Fe₂O₃への吸着効果に重点がおかれている。著者らは As(V) 100mg/lを含む種々 pHの溶液40ml中に、0.5gの新製した Fe(OH)₃(FeCl₃·6H₂Oと NaOHを用い、十分水洗後、約40°Cで乾燥したもの)を加えて、土壤と同様の条件で振とうし、Fe(OH)₃の吸着率を調べてみたところ、図9のような結果がえられ、4の実験のパターンと一致している

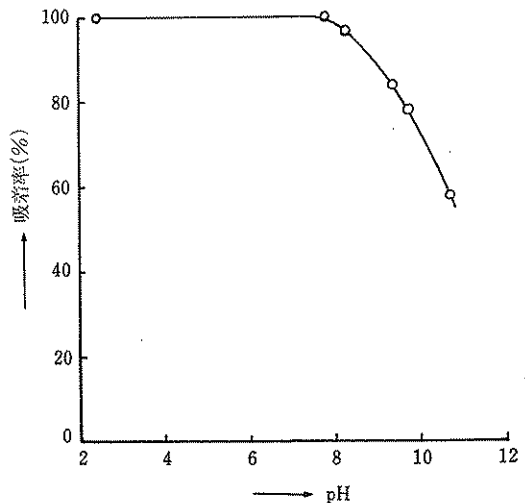


図9 水酸化第二鉄への As(V)の吸着

ことをみとめた。

土壌RへのAs(III), As(V)の吸着は、アロフェン構造との結合が中心となり、これに付加的なFeやAlの効果プラスされたものと解すれば、次の土壌Bがアロフェン構造をもちながら、吸着がすくない理由は、腐植の存在がマイナスの効果を示したためと考えるのが妥当であろう。腐植を構成するフミン酸やフルボ酸は弱酸型の高分子電解質であり、そのカルボキシル基(-COOH)やフェノール性水酸基(ϕ -OH)は、Hイオンが解離し陰荷電を生ずる結果、むしろ陽イオンを吸着保持する効果が知られており、このことは逆に陰イオンに対しては反撥の効果が考えられる。

同様の理由で、陽イオン交換能が期待できるモンモリロナイトやパーミキュライトを主粘土とするWやYが、ヒ素に対してはほとんど吸着を示さないことは自明の理といえる。

7 まとめ(埋立処分にもなう諸問題)

(1) 汚でい、燃えがら等固形廃棄物中のヒ素含有量は予想外に多い(表1)。これらは6時間振とうによる溶出試験では容易に溶け出さないが(表2)、埋立処分後になんらかの原因で溶出するような場合には、含有量が多いだけに、地下水汚染をきたすおそれが大いといえる。このさいヒ素は三価、五価とも陰イオンとして溶存するため、土壌の陰イオン吸着能の大小が問題となってくる。

(2) 以上の実験的検討の結果、赤土(火山灰土壌)がAs(V)に対し、酸性側で強い吸着能を示すことがわかった。As(III)はAs(V)にくらべて吸着されにくく、pH 5付近ではAs(V)の40%、pH 7付近では60%程度である(図5)。このことから土壌雰囲気還元系にもたらすことは汚染防止の上からみて不利であるといえよう。

(3) アルカリ性ではAs(III)の方がかえって吸着率が高いという現象がみられるが、pH 10付近以上の領域になると急激に吸着しにくくなる(図5)。一般に汚でい、燃えがら等固形廃棄物のpHは高く、埋立後においても廃棄物自体およびこれと接した土壌はアルカリ性を長く維持するが、数センチも離れない土壌のpHは中性である、という例が多いため⁹⁾、アルカリ性の層中を移動したヒ素のイオンが中性の層において捕捉されるという経過をとることは実際に多いと考えられる。

(4) 土壌は上述のとおり火山灰土壌である赤土の吸着能が高いが、これに腐植がゆるく結合した黒土では吸着が劣る。モンモリロナイトやパーミキュライトを主粘土とする土壌の吸着能は僅微で、事実上ヒ素を吸着しな

いのも同然である。川砂についての実験結果⁹⁾もまったくゼロである。このように、ヒ素一つをとり上げてみても、土壌によって吸着に大差があることは、埋立地選定の上からも留意すべきである。

(5) ヒ素を濃厚に含む廃棄物は、水田土壌内に埋めることは避け、赤土を選ぶべきであるが、溶出による濃厚汚染がとくに憂慮されるさいには、かつてヒ素剤による植物被害の救済策として用いられた酸化鉄処理などを、積極的に実施するのも一法であろう。

おわりに有益な御助言をたまわった日本公害研究所洞沢勇所長、農林省農業技術研究所の小山雄生、井上隆弘両技官、ならびに本実験にとくに協力された宮川秀子、齊藤早苗、野知啓子の諸氏に厚く謝意を表する。

引用文献

- 1) “廃棄物中有害重金属等の溶出試験に関する研究報告書”(昭和48年度環境庁委託研究), 日本環境衛生センター, 1974.
- 2) 早川亮太, 藤吉秀昭: 埋立処分にもなう廃棄物中のヒ素の挙動に関する実験的考察, 第34回日本公衆衛生学会講演集: 428, 1975.
- 3) 川口桂三郎ほか: “土壌学” 112-3, 朝倉書店, 1975.
- 4) シャルロー(曾根・田中訳) “定性分析化学I” 102, 共立出版, 1973.
- 5) Misra, S. G. and R. C. Tiwari: Studies on arsenite-arsenate system. Adsorption of arsenate. *Soil Sci. and Plant Nut.* 9(6): 216-219, 1963.
- 6) Jacobs, L. W., J. K. Syers and D. R. Keeney: Arsenic sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34: 750-4, 1970.
- 7) Keaton, C. M. and L. T. Kardos: Oxidation-reduction potentials of arsenate-arsenite systems in sand and soil mediums. *Soil Sci.* 50, 189-207, 1940.
- 8) “クロム鉱さい埋立地区環境汚染調査”(昭和50年度千葉県委託調査), 日本環境衛生センター.
- 9) 宮川秀子: 東京薬科大学卒業論文, 21, 1974.

Summary

The analysis of 283 samples of solid waste intended to be disposed by landfill showed that relatively high concentrations of arsenic were contained in most samples. The behavior and fate of arsenic in soil is not yet fully understood. The adsorptive behavior of arsenite and arsenate ions in four kinds of soil was investi-

gated using the batch and column techniques. Relatively strong adsorption of arsenate onto volcanic ash was observed when the soil was in an acid condition and less adsorption was observed when soil was in an alkaline condition. Adsorption of arsenite was less than that of arsenate. Little adsorption occurred in the soil if the clay

mineral was montmorillonite, aluminum vermiculite or kaolinite. In the landfill of industrial waste containing abundant arsenic, fixation by volcanic ash soil composed of allophane and iron oxides, or treatment with iron chemicals may be effective.

った
みて
選定
埋め
よる
剤に
など

所洞
隆弘
子,

5 研
日本
審査
4 回

店,

I”

on
ar-
16-

ee-
Sci.

lat-
nite
Sci.

昭和
ノタ

in-
hat
ere
and
ler-
and
sti-