廃棄物の埋立処分にともなうひ素の移動性に関する基礎的検討

Observation on migration of arsenic through soil from solid wastes landfilled

早川亮太* 西尾高好*
Ryota Hayakawa and Takayoshi Nishio

1 緒言

産業廃棄物中には種々の有害物質が含まれるケースが多いため，これらを処理・処分するさいには環境保全に留意する必要がある．とくに内陸の埋立処分にあたっては，地下水あるいは近傍の公共用水域の重金属等による汚染を警戒しなければならない．

埋立処分基準としては，有害物質ごとに溶出試験にもとづく「有害な産業廃棄物に係る判定基準」が総理府令で設定されているが，土壌中における有害物質の挙動についてはほとんど解明されていないのが現状である．著者らは，各種の有害物質の土壌中における溶出性，移動性についての実験的検討を行っており，その一環としてさきに，3価ならびに5価（3価より毒性が弱い）[1]のひ素について，各種の土壌への吸着性の比較を室内実験により行い，ひ素を含む廃棄物を埋立処分する場合の基本的に考慮すべき点について報告した[2,3]．今回さらに，数か月ずつ2年度にわたる野外実験によって，降雨等により難溶態の5価のひ素及び可溶態の3価のひ素が土壌中においてどの程度移動するかを確め，さらに移動性の大きい可溶態の3価のひ素の対策として，酸化鉄処理[4]に関する室内実験を行った．

2 実験方法

1 As(V)化合物の移動性に関する野外実験

(1) 概要

圃場に As (V) 汚染土壌（後記）を層厚 22 cm に埋込み，8 cm の覆土を行い，そのままの状態で 210 日間（約7か月間）放置したのち，中央部をボーリングして1mまでの土壌層を採取し，深度別にひ素を分析してその分布を求めた．

(2) 実験場所

神奈川県伊勢原市の丘陵地帯で，表面から数mは関東ローム表土（黒土）で構成されている．

(3) As (V) 汚染土壌

某化学工場の鉱さい（含ひ素）の埋立地より得た土壌 10 kg に，さらに硫化ひ素（As_2S_5）3.8 g を添加して調製した．この汚染土壌のひ素分析結果を表1に示す．

表1 調製した As(V) 汚染土壌のひ素分析結果

含有量 (mg/kg)	溶出液濃度 (mg/l)
600	0.06

溶出試験方法は3の(4)参照

(4) ひ素の分析方法

硝酸及び硫酸で有機物分解を行ったのち，ジエチルジチオカルバミン酸銀法により分析した．

2 As(III) 化合物の移動性に関する野外実験

(1) 概要

後記非汚染土壌5種類を，各々径1m，深さ1mの円柱状に前記圃場に置換し，約1か月間放置して締め固めたのち（この間の降水量 287 mm），亜ひ酸（As_2O_3）をそれぞれの非汚染土壌の中央部に径 10 cm，層厚 10 cm にわたり埋込み，5 cm 覆土したのち，このままの状態で 127 日間（約4カ月間）放置した．その後，ボーリングにより1mまでの各土壌層を採取し，深度別のひ素の分布を求めた．

(2) 非汚染土壌の種類

用いた土壌は関東ローム表土及び心土（いずれもアロフェン系），豊橋土（カオリナイト系），八尾土（モンモリナイト系）ならびに砂土の5種類である（表2参照）．

* 日本環境衛生センター公害部水質産業廃棄物課
Water Pollution and Industrial Waste Laboratory Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

表 2　非汚染土壌の種類

土壌＼項目	見かけ比重	比重	主な粘土鉱物
関東ローム表土	0.85	2.5	アロフェン
関東ローム心土	0.59	2.6	アロフェン
豊橋土	1.0	2.5	カオリナイト
八尾土	0.80	2.6	モンモリナイト
砂土	1.6	2.7	—

表 3　ひ素の非汚染土壌へのバッチ式吸着実験結果 (pH 5.5)

非汚染土壌	液中 As 濃度 (mg/l)		吸着率 (%)
	初期	平衡時	
関東ローム表土	133	49	63.4
関東ローム心土	133	24	82.0
豊橋土	133	85	35.8
八尾土	133	57	57.4
砂土	133	96	27.9

土壌/溶液＝10g/100ml

表 4　調製した As(III) 汚染土壌のひ素分析結果

汚染土壌＼項目	含有量 (mg/kg)	溶出液濃度 (mg/l)
関東ローム表土	12,000	59
関東ローム心土	17,000	75
豊橋土	10,000	160
八尾土	13,000	260
砂土	6,300	170

溶出試験方法は 3 の (4) 参照

なお，実験的にこれらの非汚染土壌の微酸性下における As (III) 吸着能を調べるために，各土壌の粉末 (0.2 mm 以下) 10 g を 133 mg/l の As(III) 溶液 100ml 中に混合し (pH 5.5 に緩衝)，2 時間振とう後，沪紙 5 種 B で沪過し，沪液中のひ素濃度 (平衡濃度) を求めた．結果を表 3 に示す．

(3) As_2O_3 の添加方法

あらかじめ各非汚染土壌 800cm³ (径 10cm，層厚 10cm に相当する) をとり，これに As_2O_3 10.6 g を添加混合して調製したものを埋込んだ．これらのひ素分析結果を表 4 に示す．

(4) ひ素の分析方法

1 の (4) と同じ．

3　As(III) 移動抑制のための酸化鉄処理実験

(1) 概要

表 5　難溶態ひ素を埋立てた場合の土壌層内におけるひ素の鉛直分布

深度	分布 (%)		埋込時の状態
8–10 cm	2.3		関東ローム表土 (非汚染)
10–30 cm	92.1		汚染土壌
30–40	5.6	5.6	関東ローム表土 (非汚染)
40–50	0		
50–60	0		
60–70	0		
70–80	0		
80–90	0		
90–100	0		

As (III) 汚染土壌に酸化鉄を混合して放置したのち，ひ素の溶出試験を行い，酸化鉄を含まないものとのひ素の溶出性を比較する．

(2) As (III) 汚染土壌の調製

土壌としては遊離 Fe_2O_3 分の少ない八尾土 (表 2 参照) を用い，これを As_2O_3 と NaOH とから調製した As(III) 1,000 mg/l の溶液中に 20 時間浸漬したのち遠心分離し，沈でん物を As (III) 汚染土壌とした．

(3) 酸化鉄の調製

① 鉄さび：くず鉄 (板) 表面のさびのうち 1 mm のふるいを通過したもの．

② $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$: $FeCl_3$ 溶液に NaOH 溶液を加え生じた沈でんを十分水洗したのち，遠心分離したもの．

(4) 処理実験方法

As(III) 汚染土壌 100 g に鉄さびまたは $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 10 g を加えて混合し，24 時間放置したのち，おのおのひ素の溶出試験を行った．対照として酸化鉄を加えない As (III) 汚染土壌のみについても，同様の溶出試験を行った．

溶出試験は，一定量の土壌を採取して，土壌：純水が 1 g : 10 ml の割合に純水を加え，6 時間振とう後，GFP 1 μ で沪過した沪液についてひ素濃度を求めた．

3　結果及び考察

難溶態の As (V) 化合物を用いた野外実験で求めた土壌中のひ素の深度別の分布は表 5 のとおりである．なお，実験期間中の降水量は 1,094 mm であった．

ひ素の地下方向への移動量は，埋込量の 5.6 % であ

り，汚染土壌底面よりの移動距離は 10cm であった．このひ素の形態は表1に示したようにほとんど水に溶けず，溶出率でいえば 0.1 %に過ぎない．なお，この溶出試験の条件でいえば野外実験で用いた汚染土壌量 10 kg に対しては 100 l の溶出水を用いたことになるが，これは降水量としては 2,066mm にあたる．すなわち，溶出試験では降水量 2,066mm で 0.1 %溶出（移動）し，野外実験では 1,094mm で 5.6 %移動したことになり，実験条件にちがいはあるが，野外実験で得られた移動量が室内の溶出試験で得られた溶出量に比べ大きな値であることは明らかである．したがって，土壌中で As (V)→As (Ⅲ) 等の変化がないと仮定すれば，野外実験での 5.6 %のひ素の移動量のうち降水に溶解して移動した部分は少ないと考えられる．すなわち，この差は主としてひ素化合物そのもの，あるいはひ素で汚染された土壌が，それぞれ微粒子の形で関東ロームの層内を移動したことに由来するものと推定される．

以上の難溶態のひ素に対し，可溶態のひ素を用いた野外実験で求めた土壌中のひ素の深度分布は表6に示すとおりである．なお，この実験期間中の降水量は 301 mm であった．

可溶態ひ素の土壌中での移動量は，関東ローム心土において7.7%，豊橋土 21.6%，関東ローム表土 25.1%，八尾土49.0%，砂土63.6%の順と高くなり，また汚染土壌底面よりの大部分のひ素の移動距離についていえば，関東ローム心土及び同表土が 20 cm，八尾土及び豊橋土が 25 cm 程度であり，砂土は全層（80 cm）にわたっていた．

表4で示したように，5種の土壌とも水に溶出するひ素が多く，このため野外実験においても，土壌中におけるひ素の吸脱着のくり返しが行われたと考えられる．この場合，移動速度は土壌の As 吸着能により支配されるものと考えられる．表3のバッチ式の吸着実験の結果によれば，ひ素の吸着の順位は，関東ローム心土＞関東ローム表土＞八尾土＞豊橋土＞砂土となる．一方，野外実験によるひ素移動量から逆に吸着（捕留）効果の順位を示すと，関東ローム心土＞豊橋土＞関東ローム表土＞八尾土＞砂土となり，豊橋土を除きバッチ式吸着実験の結果と一致している．豊橋土はカオリナイトを主粘土鉱物とする土壌で陰イオン交換容量（吸着能）は低い部類に属するにもかかわらず，野外実験では移動量が少ない結果が得られた理由としては，豊橋土は5種の土壌中で表7に示すとおり，もっとも粒子が細かいため透水性がわるく，土壌層内を通過した降水が他に比べて少なかった

表 6 可溶態ひ素を埋立てた場合の土壌層内におけるひ素の鉛直分布

深度 (cm)	分布 (%) 関東ローム表土		関東ローム心土		豊橋土		八尾土		砂土		埋込時の状態
0–5	0.1		16.6		20.1		9.1		0.6		非汚染土壌
	74.8		75.7		58.3		41.9		35.8		汚染土壌
15–20	22.4		1.3		12.8		28.7		16.8		非汚染土壌
20–25	2.1		2.9		5.9		16.0		9.8		
25–35	0.4		3.1		1.6		3.7		15.8		
35–45	0.2		0.4		0.7		0.6		4.3		
45–65	0	25.1	0	7.7	0.6	21.6	0	49.0	7.7	63.6	
65–95	0		0		0		0		9.2		
95–100											

表 7　各土壌の粒径分布，%

土壌 / 粒径 μm	関東ローム表土	関東ローム心土	豊橋土	八尾土	砂土
4,760以上	3.9	0	0	2.7	0
4,760～2,000	12.7	9.2	0	10.1	2.1
2,000～ 840	9.6	3.9	0	20.0	5.8
840～ 420	10.6	8.3	0.7	16.0	21.8
420～ 250	11.7	13.7	5.0	16.2	42.5
250～ 105	19.8	24.8	35.7	20.5	27.8
105～ 74	9.2	13.1	10.7	4.8	0
74以下	22.5	27.0	47.9	9.7	0

表 8　酸化鉄処理によるひ素の移動抑制効果

添加酸化鉄	溶出液中As(mg/l)	捕留効果（%）
鉄さび末	14.8	56.3
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	0.37	98.9
なし（対照）	33.9	0

ことが挙げられるであろう．

以上の二つの野外実験から明らかなように，可溶態のひ素化合物を含む汚染土壌中のひ素の移動は大きいので，その移動を抑制するための対策として，酸化鉄によるひ素の捕留効果に関する実験を行ったが，その結果を表8に示す．

この表から，酸化鉄添加によるひ素の捕留効果は大きく，ことに新製した $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ は100％近い効果を示すことがわかる．これは，酸化鉄による酸化作用により As(III) が As(V) に酸化され，この As(V) が酸化鉄によく吸着されることによると思われる．

以上を要約すると，

(1) 廃棄物中のひ素が難溶態の，例えば硫化ひ素のような形態のものである場合には，埋立後ひ素が移動するとしても，微粒子が土壌粒子中を通過することによるので，移動距離は僅少である．上記の野外実験条件では10cm 程度である．

(2) 可溶態のひ素の場合には，当然土壌の特性の一つである吸着能に支配されるため，土壌の種類によって移動距離は異なり，使用した日本の代表的土壌とみられる5種の土壌についていえば，砂土が1m付近にまで移動した条件で，モンモリナイト系及びカオリナイト系が25cm，関東ローム表土(黒土) 及び関東ローム心土(赤土) が 20cm 以内に大部分がとどまっている．

(3) 廃棄物中のひ素が可溶態である場合，あるいは難溶態のものが土壌中で可溶化する場合，酸化鉄処理を試みるのもひ素移動抑制の有効な手段といえる．

本実験は，環境庁委託調査「工場跡地等市街地汚染調査」の一部である．

引用文献

1) 石西　伸，他：ヒ素の毒性と諸問題，用水と廃水，18：1214，1976.
2) 早川亮太，藤吉秀昭：廃棄物中のヒ素の土壌への吸着に関する実験的研究，日環セ所報，No. 3：102～111，1976.
3) 早川亮太：埋立処分にともなう廃棄物中ヒ素の土壌への吸着に関する実験的研究，日本公衛誌，24：513，1977.
4) Keaton, C.M. and L.T. Kardos: Oxidation-reduction potentials of arsenate-arsenite systems in sand and soil mediums. Soil Sci., 50：189，1940.

Summary

Migration of arsenic throughout the soil from landfilled soild wastes was investigated experimentally.

A definite amount of soil heavily polluted with solid wastes containing water insoluble arsenic compounds presented in the form of mainly arsenic sulfides (As_2S_3) was buried on farm land (Kanto loam), and after seven months (the rainfall during this period was at 1094mm), the core samples for analysis were taken by boring. It was observed that only 5.6% of the burried arsenic was removed downward for a distance of 10 cm. It seems that very fine particles of arsenic compounds or of arsenic-held soil passed through the soil.

On the other hand, the cylindrical mass, 1 m in diameter and 1 m in height, of five kinds of soil was replaced to the part of farm land and after one month 10.6 g of arsenous oxides (As_2O_3) were buried to a depth of 5 cm at the center of each soil type. After four months (rainfall, 301 mm), boring was carried out. From the results of an analysis of the core sample it was

found that the migration rate of arsenic was greatest in the sand (detected at the bottom), and was followed to order to monmorillonite-soil (Yatsuo City), Kanto loam (contained humus), kaolinite-soil (Toyohashi City) and Kanto loam (without humus). This order agrees with the results obtained from beaker tests for the adsorption effect except kaolinite-soil which was dense and might interfere with the permeation of water.

It was found that the treatment of iron oxides to soil seemed to be an effective measure to prevent arsenic migration from the experiments in the laboratory.