

## 農地土壌のヒ素吸着に与える pH の影響 Effect of pH on arsenic adsorption in an agricultural soil

○佐藤健司\*, 濱 武英\*, 田中理奈\*, 脇田梨左\*, 中村公人\*, 鶴田純也\*\*, 櫻井伸治\*\*

SATO Kenji, HAMA Takehide, TANAKA Rina, WAKITA Risa, NAKAMURA Kimihito,

TSURUTA Junya, SAKURAI Shinji

1. はじめに 硫黄山の2018年の噴火により、硫黄山を源流とする川内川水系河川（赤子川・長江川）では、ヒ素が環境基準値（0.01 mgAs/L）を超えて観測された。これらの河川は農業用水源であったため、1230 haの農地で取水ができなかった<sup>(1)</sup>。現在、火山活動は落ち着き、河川中のヒ素濃度は環境基準以下で推移している。しかし、火山が再度活発化した場合や降雨時にヒ素を含む河床堆積物が巻き上がる場合には、河川のヒ素が一時的に高濃度になる可能性がある。そこで本研究は、ヒ素が農地に流入することを想定し、農地におけるヒ素の動態を明らかにする第一段階として、日本の代表的な農地土壌である黒ボク土および灰色低地土についてヒ素吸着バッチ実験を行った。また、5価ヒ素吸着はpHに依存するが、pH依存性は土壌によって異なっている。例えば、シンガポールの熱帯土壌ではpH4.5で吸着量が最大となり<sup>(2)</sup>、アメリカの49の土壌ではpH6~7で吸着量が最大となり<sup>(3)</sup>、さらにpHが上昇すると吸着量が減少した。中国の水田土では、pH3~5.5の範囲でpHの上昇に伴って吸着量が減少した<sup>(4)</sup>。そこで、pHを変化させたバッチ実験をおこなうことで、黒ボク土および灰色低地土における5価ヒ素吸着のpH依存性を調べた。

## 2. 方法

2.1 土壌試料 宮崎県都城市・九州沖縄農業研究センター試験圃場で採取した黒ボク土と滋賀県彦根市琵琶湖北東部沿岸の水田で採取した灰色低地土を用いて吸着実験を行った。土壌試料は風乾後、団粒構造を破壊し、2 mmふるいを通させた。土壌試料の特性を表1に示す。黒ボク土は一般的な特徴である高いアルミニウム含有割合を示した。

表1 土壌のFe, Al含有量(wt%)  
Table1 Amount of Fe and Al in soil (wt%)

	灰色低地土	黒ボク土
Al	9.44	14.88
Fe	4.05	7.18

2.2 バッチ実験 両土壌試料0.6 gに対して、バックグラウンドに0.01 mol/Lの硝酸ナトリウムを溶かした0~20 mgAs/Lの5価ヒ素溶液（Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>）を30 mL添加してバッチ実験を行った。また、pH依存性を調べるために、黒ボク土は投入濃度4, 8, 10, 16, 20 mgAs/L、灰色低地土は投入濃度0.5, 1, 2 mgAs/Lにおいて、硝酸もしくは水酸化ナトリウムを用いてpHを調整したバッチ実験を行った。24時間振盪後、遠心分離し、0.45 μmフィルターでろ過した。ろ液のpHをpH計で測定した。ろ液に含まれるヒ素、リン、鉄、アルミニウム濃度をICP-AES（ICPE-9000, 島津製作所）、TOCをTOC計（TOC-L, 島津製作所）で測定した。バッチ実験は25℃の恒温環境下で実施した。

\*京都大学大学院農学研究科 Graduate School of Agriculture, Kyoto University

\*\*大阪公立大学大学院農学研究科 Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University

キーワード：ヒ素, 黒ボク土壌, 灰色低地土壌

### 3. 結果と考察

**3.1 ヒ素の吸着等温線** 吸着等温線を図 1 に示す. 灰色低地土に比べて黒ボク土は多くの 5 価ヒ素を吸着することがわかる. これは, ヒ素の吸着サイトとなる Al, Fe 酸化物が, 黒ボク土に多く含まれるためと考えられる (表 1).

**3.2 pH の影響** ヒ素吸着量の pH 変化を図 2 に示す. 灰色低地土では, 黒ボク土と異なる pH 依存性がみられた.

黒ボク土では, pH が 2 から 3.7 に増加すると吸着量が若干増加し, pH 3.7 以上では pH の増加に伴って吸着量が減少した. pH 2 付近では, 5 価ヒ素は主に  $H_3AsO_4$  の形で存在していることに加え, ヒ素の吸着サイトである鉄, アルミニウムの溶解によって吸着量が減少したと考えられる. pH 3.5~7 の範囲では, 吸着サイトの溶解はほとんど起こらないが, pH の増加に伴って表面の負電荷が増加し, 5 価ヒ素と土粒子との間に働く静電的な引力が弱まり, 吸着量が減少したと考えられる. pH 7~9 では, 表面の負電荷が増加することに加え, 吸着サイトであるアルミニウムの溶解による吸着サイトの減少によって吸着量が減少したと考えられる.

灰色低地土では, pH が 1.5 から 3 に増加すると吸着量は増加し, pH 5~6.5 では吸着量はほとんど変化しなかった. pH 6.5 以上では pH の増加に伴い吸着量が減少した. 黒ボク土に比べて灰色低地土は鉄・アルミ酸化物が少なく, 脱プロトン化する表面水酸基が少ないと考えられることから, pH 5~6.5 において, 黒ボク土ほど正電荷が大きく減少したとは考えにくい. 加えて,  $H_2AsO_4^-$  に対して  $HAsO_4^{2-}$  で存在する 5 価ヒ素の割合が増加することにより, 全体としての静電的な引力はあまり変化せず, 吸着量がほとんど変化しなかったと考えられる.

**参考文献** 1) 内閣府, 霧島山 (えびの高原 (硫黄山) 周辺) の火山活動の状況等について, 2018.05.25 2) Jiang, J., Dai, Z., Sun, R., Zhao, Z., Dong, Y., Hong, Z., Xu, R., 2017. *Chemosphere* 179, 232–241. 3) Goldberg, S., Lesch, S.M., Suarez, D.L., Basta, N.T., 2005. *Soil Sci. Soc. Am.* 69 (5), 1389–1398. 4) Goh, K.H., Lim, T.T., 2004. *Chemosphere* 55, 849–859.

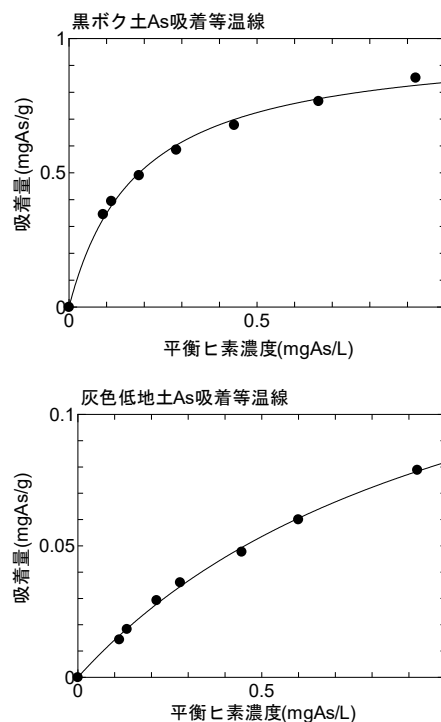


図 1 5 価ヒ素の吸着等温線  
Fig.1 The adsorption isotherm

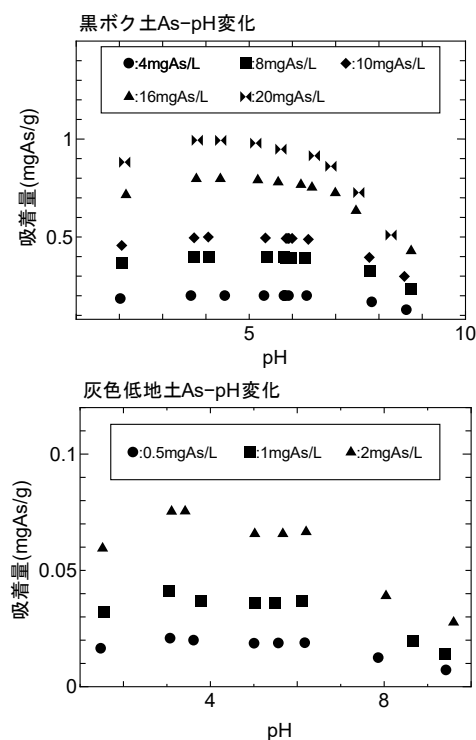


図 2 5 価ヒ素の吸着量への pH の影響 (凡例は投入濃度)  
Fig.2 Effect of pH on the adsorption of arsenate