

B-76 臭素酸の土壌へのみかけの収着特性

○颯田 尚哉^{1*}・立石 貴浩²・草刈 裕佳²・宮野 幸子¹・小林 幹佳³¹岩手大学農学部共生環境課程 (〒020-8550盛岡市上田3-18-8)²岩手大学農学部応用生物化学課程 (〒020-8550盛岡市上田3-18-8)³筑波大学生命環境系 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1)

* E-mail: satta@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

臭素酸イオン (BrO_3^-) にはヒトへの発ガン性があり、水道水の消毒時や下水や廃水など臭化物イオン (Br^-) を含む水に対してオゾン処理や促進酸化処理を行う場合に副生成することが知られている。また、灌漑水中で BrO_3^- が増加した場合には、コマツナやイネに対して成長阻害作用を示すことがモデル栽培実験により報告^{1),2),3)} されている。 BrO_3^- は人間の活動によって環境水中で濃度が上昇し、灌漑水や飲料水に混入する恐れがありながら、環境中での挙動がよくわかっていない有害無機物質である。

本研究では、土壌環境中における BrO_3^- の基礎的反応特性を解明するために、土壌-水系における挙動について、バッチ実験系におけるみかけの収着特性の検討を行った。固相には土壌の他に土壌に関連の深い無機材料を用いた。 BrO_3^- の固相への収着特性を把握することで、土壌あるいは無機材料による水中の BrO_3^- の除去の可能性も検討した。

2. 実験方法

(1) 供試した固相材料

実験Aでは、土壌及び土壌に関連の深い無機固体材料を供試した。岩手大学の下台圃場の栽培歴の無い土壌(下台土)、岩手県産の火山灰土壌から粗精製したイモゴライト⁴⁾、ホームセンターで購入した鹿沼土(5mm程度の団粒)、試薬鉄粉(関東化学)である。実験Bでは管理方法の異なる土壌を供試した。管理区として岩手大学の滝沢農場土壌2種類(農場1、農場2)、自然区として、青森岩手県境不法投棄現場敷地境界土壌(二戸)、岩手県安家森の土壌(安家森)の2種類、合計4種類である。それぞれの土壌をオートクレーブ処理(121℃, 1時間)し、殺菌処理がみかけの収着反応に及ぼす影響についても検討した。実

表-1 実験B土壌の基本特性(リン、炭素は乾燥重量当たり)

土壌	区分	植生	全リン (mg-P/kg)	可給態リン (mg-P/kg)	全炭素 (%)
農場1	管理	ダイズ	1380	19.8	4.46
農場2	管理	ヒエ	1460	11.7	6.21
二戸	自然	雑草	679	N.D.	5.66
安家森	自然	シバ	462	N.D.	6.83

験A,Bとも土壌は全て風乾細土である。

実験Bで使用した土壌は、分布域から黒ボク土に分類され、その特性を表1に示す。目視上ほとんど差はないが、施肥を受けている管理区は、全リンが自然区よりも多く、自然区で検出されない可給態リンが検出される。

(2) バッチ実験及び臭素酸の測定方法

臭素酸溶液は、 NaBrO_3 を精製水で5 mg- BrO_3^-/L に調整した。50 mLのポリ製遠心管を用いて、実験A,B各4種類の固相3 gに対して臭素酸溶液を30 mL加え手で1分間混合し、その後振とう機で1時間混合したのち恒温室においておよそ25℃で静置した。固液分離までの時間は、1時間、6時間、10時間、1日、3日、7日、10日、14日とした。1日以上条件では、1日に1回1時間振とう機で混合した。収着実験は2連で行い再現性を確認する。

所定時間経過後、上澄み液を0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過した。 BrO_3^- の分析はHPLC(島津製作所)に陰イオン交換カラム(IC-A3)を設置し、 α -ジアニシジン二塩酸塩を反応溶液としたポストカラム誘導法により、可視光450 nmで行った。溶液中の BrO_3^- の濃度減少から固相へのみかけの収着率を算出するため、固相表面への吸着だけでなく臭素酸イオンの存在形態が変化した分も収着率として評価される。

実験Bの固液分離後の上澄み液については、全有機体炭素をTOC計(島津製作所)により測定した。

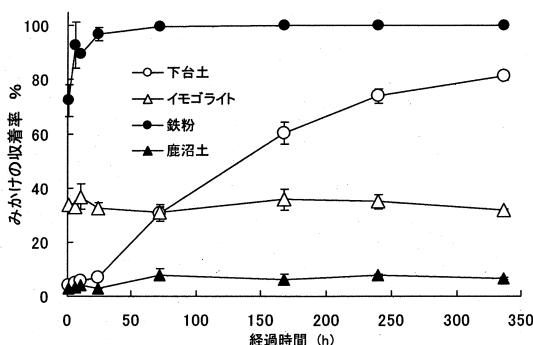


図-1 実験Aのみかけの収着率の経時変化

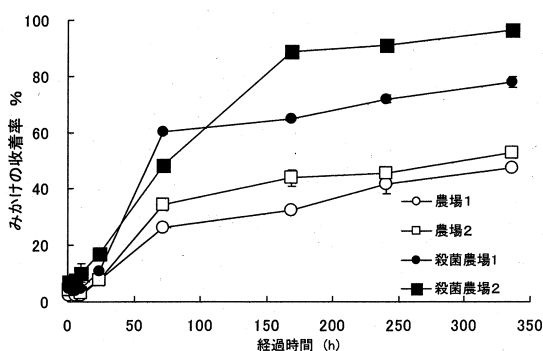


図-2 農地土壌のみかけの収着率の経時変化(実験B)

3. 実験結果と考察

(1) 土壌および無機材料へのみかけの収着(実験A)

実験Aにおける各試料のみかけの収着率の平均値を図1に示す。エラーバーは標準偏差であり、2回の実験の再現性は問題ないことがわかる。鉄粉へのみかけの収着(溶液中の濃度減少)は素早く、1時間ほどで70%を示した。みかけ上非常に早く高い収着率となり、 BrO_3^- は溶液からほぼ1日で除去されることがわかった。この鉄粉では BrO_3^- の全量が分解して Br^- に変化すること、 BrO_3^- の Br^- への形態変化は、6時間以内に終了していることがわかっており⁹⁾、鉄粉は臭素酸をその表面に吸着するのではなく、還元作用により比較的迅速に分解する。

下台土には当初ほとんど BrO_3^- は収着しないが、時間とともに収着率は上昇し、14日後にみかけ上およそ8割が収着した。下台土壌において固液接触後1日以内では、分配比は1より小さく、 BrO_3^- の土壌への分配係数は1という報告⁹⁾や固液混合直後の分配比は0.56という報告⁹⁾に矛盾しない。しかしながら、その後みかけの収着率は上昇し、7日後の分配比は計算上15と評価され、土壌と BrO_3^- の収着反応は経時的に変化し単純ではないことがわかる。イモゴライトの収着率はみかけ上40%ほどで、すばやく収着するがその後の経時変化はほとんど無かった。低pHで収着率はおおよそ60%に増加、高pHでは15%程度に低下し、正電荷のpH依存性に応じた収着率の変動を示すと共に経時変化はほとんど示さないこともわかっている⁹⁾。鹿沼土のみかけの収着率は、高々8%ほどで収着率も低く経時変化はほとんど示さない。

(2) 農地土壌へのみかけの収着(実験B)

実験Bのうち農地土壌におけるみかけの収着率の平均値を図2に示す。2回の実験の再現性に問題はないことがわかる。1日程度では未処理の農地土壌は、ほとんど土壌に収着しないが、時間経過とともにみかけの収着率がゆるやかに増加した。この傾向は下台土(図1)と同様である。また未処理の場合、1日程度では農場1と農場2の収着率にほとんど差はないが、3日以降農場2のほうが

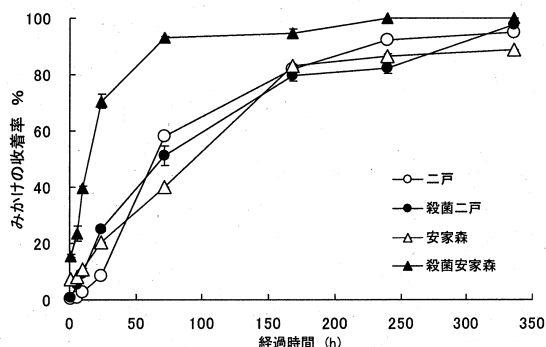


図-3 未管理土壌のみかけの収着率の経時変化(実験B)

収着率が大きくなっている。

また、殺菌処理すると未処理の場合より収着率はいどの時間帯でも大きくなった。未処理の場合と同様に経時的に増加するが、3日以降の収着率が急激に上昇し、未処理の場合より2倍程度収着率が増加する結果となった。同じ殺菌処理土壌では、3日目を除いて農場2のほうが農場1よりも収着率が大きくなった。

同じ農地土壌でも作付や施肥など管理状況が異なると、みかけの収着挙動がある程度異なる可能性がある。

(3) 未管理土壌へのみかけの収着(実験B)

未管理で自然のままの土壌におけるみかけの収着率の平均値を図3に示す。2回の実験の再現性に問題はないことがわかる。1日程度では未管理土壌の収着率は小さいが、時間経過とともにみかけの収着率はすみやかに増加した。この傾向は下台土(図1)や農地土壌(図2)と同様であるが、上昇速度が大きい。未処理の場合、1日程度では二戸土壌は安家森土壌よりも収着率は小さいが、3日以降に逆転するものの差は小さくなかった。未処理の場合、未管理土壌は農地土壌(図2)よりも3日以降の収着率が大きく、植生や物質付加状況が異なることは、みかけの収着挙動に影響を及ぼすと考えられる。未処理の場合、林内土壌において3日以降の収着率は、安家森土壌より大きく⁹⁾、人為的物質供給のほとんど無い土壌では、収着率の経時的増加は大きい。

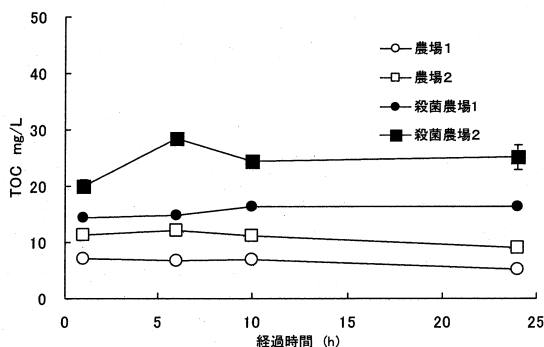


図4 農地土壌の上澄み中 TOC の経時変化(実験 B)

また安家森土壌では、殺菌処理すると未処理の場合より収着率はどの時間帯でも大きくなった。二戸土壌では、1日までは殺菌処理すると未処理の場合より収着率は大きくなるが、3日以降は大きな差はない。どちらの土壌も未処理の場合と同様に収着率は経時的に増加するが、安家森土壌では収着率は当初からやや大きく、上昇は急激である。殺菌処理土壌では、安家森土壌のほうが二戸土壌よりも収着率は大い。

殺菌処理すると未処理の場合より収着率が大きくなる傾向は、岩手大学構内の他の土壌や演習林土壌でも確認しており⁹⁾、オートクレーブ処理による土壌特性の変化は、 BrO_3^- の土壌へのみかけの収着率を増加させる要因となると考えられる。

(4) 殺菌処理による有機物溶出特性の変化

農地土壌におけるTOCの平均値の経時変化を図4に示す。2回の実験の再現性に問題はないことがわかる。1日程度では未処理の農地土壌からのTOCの溶出は、およそ10 mg/Lでほとんど変化しないことがわかる。農場1よりも農場2のほうが溶出濃度は高く、全炭素の含有量(表1)と同様である。また殺菌処理した場合、TOCの溶出濃度は2倍程度に増加する。1日程度では経時的に大きな変化はなく、殺菌処理により同じ土壌では、有機物の溶出量が増加することがわかる。農場1よりも農場2のほうが溶出濃度が高いことは、未処理土壌と同様である。殺菌処理によるTOC溶出量の増加は、みかけの収着率の増加(図2)に影響を及ぼす可能性がある。

未管理土壌におけるTOCの平均値の経時変化を図5に示す。2回の実験の再現性に問題はないことがわかる。10時間程度では未処理の土壌からのTOCの溶出は、農地土壌(図4)よりも多い。安家森土壌よりも二戸土壌のほうが溶出濃度は高く、全炭素の含有量(表1)と異なった。また殺菌処理した場合、同じ土壌のTOCの溶出濃度は増加する。オートクレーブ処理は高温高压に土壌を曝すことで、分解した土壌有機物が溶出することで、TOC濃度が未処理土壌より増加すると考えられる。

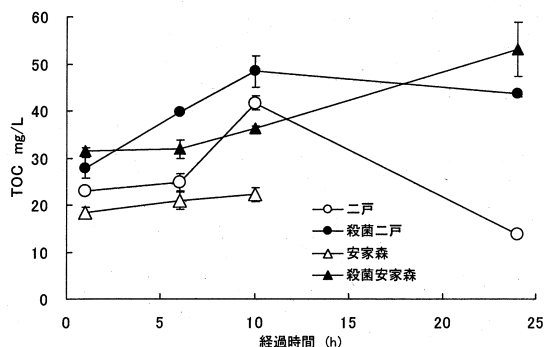


図5 未管理土壌の上澄み中 TOC の経時変化(実験 B)

4. まとめ

土壌-水系における BrO_3^- の挙動について、バッチ実験系におけるみかけの収着特性の検討を行った。鉄粉は速やかに溶液から BrO_3^- を除去し、みかけ上大きな収着率を示した。供試した土壌は1日程度ではあまり土壌に収着しないが、経時的に収着率は上昇し、未管理土壌では7日以降において、みかけ上8割を越えて BrO_3^- を収着した。殺菌処理すると1日までは収着率は未処理に比べ上昇し、溶出TOCの増加による影響が示唆された。土壌のオートクレーブ処理は溶液からの BrO_3^- 除去を加速した。

謝辞：本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号23658187, 23688027），岩手大学の農学部長裁量経費(平成24年度)，学長裁量経費(平成25年度)からの助成により行なわれた。

参考文献

- 1) 大橋史彦，颯田尚哉，立石貴浩：土壌-植物系における臭素酸の挙動と形態変化に関する基礎的研究，環境工学研究論文集，Vol. 44，pp.107-113, 2007
- 2) 川向有希子，颯田尚哉，立石貴浩：臭素酸のコマツナ成長抑制作用に及ぼす陽イオンの影響，環境工学研究論文集，Vol. 45，pp.65-71, 2008
- 3) 米澤彩子，颯田尚哉，高木浩一：臭素酸イオンがイネの生育に与える影響，第48回環境工学研究フォーラム講演集，B-46, pp.238-240, 2011
- 4) Motoyoshi Kobayashi, Miki Nitani, Naoya Satta and Yasuhisa Adachi : Coagulation and changing of latex particles in the presence of imogolite, colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, in press, 2013 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.057>)
- 5) 颯田尚哉，立石貴浩，草刈裕佳，宮野幸子，小林幹佳：臭素酸の土壌への吸着特性に関する基礎的検討，第19回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集会講演集，Vol.19，pp. 186-190, 2013
- 6) 宇佐見美穂子，鈴木俊也，矢口久美子，安田和男，永山敏廣：東京都多摩地域飲用地下水における臭素酸イオンの実態調査，水環境学会誌，Vol.29 No.5 pp.281-285, 2006.