

土壌からのフッ素の定量と溶出試験について

水質課 西田多津子^{※3} 吉牟田博子^{※2} 光石隆則^{※2}
吉山文蔵^{※1}

1 はじめに

フッ素は、土壌中に広く分布しており、通常その含量は30～300ppm¹⁾、平均200ppm程度である。微量元素としては比較的高い含量を示している。近年先端産業等の発達に伴い、その使用量はふえている。

フッ素の測定については、排水等についてはJIS K0102で定められているが、土壌については定められていない。そこで筆者らは、フッ素の土壌中での挙動を把握するため、全フッ素の定量方法の検討、溶出試験等を試み、若干の知見を得たのでここに報告する。

2 試料の調整

試料の土壌は、清浄なバットに広げ、直射日光をさけて自然乾燥した。乾燥中は、ときどきかきまぜ、できるだけ異物は取り除いた。十分乾したのち、乳鉢にて軽く押しつぶし、2mmのふるいで篩別したものを検体として以下の検査に供した。

3 試薬、器具及び装置

3.1 試薬

硫酸：片山化学工業製 試薬特級

過塩素酸：片山化学工業製、試薬特級（70%）、検査には熱板上で 白煙を立てたのち用いた。

ドータイトアルフッソソ：和光純薬工業製

アセトン：片山化学工業製 試薬特級

塩酸：片山化学工業製、試薬特級

水酸化ナトリウム：片山化学工業製、試薬特級

炭酸カルシウム：片山化学工業製、試薬特級

フッ化ナトリウム：橋本化成工業製、標準試薬

3.2 器具及び装置

分光光度計：日立624、島津UV 260

水蒸気蒸留装置

振とう機：シバタMS-8

温度計

丸底フラスコ：2又、300ml容

共栓三角フラスコ：300ml容

カラム（内径2cm、高さ30cm）

※1、※2 佐賀県保健環境部環境衛生課 ※3 佐賀県鹿島保健所

4 分析法

4.1 全フッ素分析²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

4.1 a 分 解

土砂1 gに濃硫酸50mlと水25mlを加え、165℃で500 ml(蒸留速度6~8 ml/分)の留出液を得るまで、水蒸気蒸留を行う。受器には、フェノールフタレインを指示薬にして、水酸化ナトリウムを添加する。

4.1 b 蒸 留

aで得られた留出液に10%水酸化ナトリウム10mlを加え、30mlまで濃縮したのち、蒸留フラスコに移し入れる。過塩素酸50ml、水25mlを加え、135℃で400 ml(蒸留速度5~6 ml/分)の留出液を得るまで水蒸気蒸留を行う。

4.1 c 定 量

ドータイトアルフッソンによって生じる青色錯体を吸光光度法により定量した。

4.2 溶出試験

4.2 a 溶 出 法

土砂1 gに水200 mlを加え、室温で30分間振とう後ろ過した。

4.2 b 蒸 留

4.2.aで得られたろ過水を、4.1.bに従って蒸留した。

4.2 c 定 量

4.1.cに従って定量する。

4.3 カラム試験

4.3 a カラム充てん法

径2 cmのカラムに土砂75 gを高さ20 cmになるように詰める。

カラムは次の3種類を用意した。

- 1 検体土壌75 gをそのままカラムに充てんする。
- 2 検体土壌75 gの1%の炭酸カルシウムを カラムの上部5 cmのところまでの土砂と混和する。
- 3 検体土壌75 gの1%の炭酸カルシウムを、カラムの全層の土と混和する。

4.3 b 浸 出 法

最初、湿潤するまで、蒸留水を流し、その後50 mlを単位に受器に受ける。受器にはフェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウムを添加する。

4.3 c 蒸 留

4.3.bで得られた検体を4.1.bに従って蒸留した。

4.3 d 定 量

4.1.cに従って定量する

5 測定結果とまとめ

土壌の全フッ素分析、溶出試験、カラム試験については、佐賀大学農学部宮口尹男助教授の指導を受け、その方法に従って分析を行った。

5.1 全フッ素分析にあたっての検討

5.1 a 検体土壌の分取量

全フッ素分析法の分解のところ、濃硫酸50mlで土壌が全部分解できているかどうかを調べるため、検体の分取量をかえて試験した。結果は表1に示すように、検体の分取量による違いが、大きく出ている。これが分取量による

誤差か、それとも分解できていないためか、わからないので、分析操作の検討をしてみた。通常の土(以下「対照土」という。)を分析してみたところ、結果は表2に示すとおりで、通常土壌中には30~300 μg/g 含まれていること

又変動巾が6%ということを考えれば、分析操作自体には問題がないと思われる。今回の試料調整では、2mmのふるいで篩別している。2mmのふるいで篩別した検体では、小粒の石、砂等がはいっている。このような検体では、0.5g以下の検体分取では、誤差が大きくなり適当ではないと思われる。

5.1 b 標準添加法による定量

土壌中のフッ素が1140 μg/g(乾)と5.1 aで結果が出ているが、この結果でよいかどうか 標準添加法により確認を行った。フッ素の量が1000 μgを超えているので、添加する標準のフッ素の量をかなり多くした。結果は表3の

とおりであり、図1にグラフで示した。このように関係式は、 $y = 1.4 \times 10^{-4}x + 0.1995$ ($r = 0.993$) である。この標準添加からのフッ

素の量は、1430 μg/g(乾)で、前回の1140 μg/g(乾)と違うが、標準添加の信頼性がかなり高いので、この検体土壌のフッ素の量は1430 μg/g(乾)とする。

表1 検体分取量による変動

検体分取量	1 g	0.5 g	0.2 g	0.1 g
F の 量 (μg/g(乾)に換算)	1,140	1,370	1,790	2,250

表2 分析操作検討結果

	1	2	3	4	5
対照土の分取量	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
F の 量 (μg/g(乾))	271	289	280	274	282

平均 279 μg/g(乾) 標準偏差 6.3
変動巾 18 μg/g 6%

表3 標準添加試験

土 壤 1 g に 添加したFの量	0 μg	500 μg	1 000 μg	1 500 μg
吸 光 度	0.196	0.281	0.327	0.414

5.2 溶出試験

この通常の5倍程度のフッ素を含む土壤の場合、溶出はどの程度なのかを試験し、その結果を表4に示した。検体の土壤では、別記条件で670 μg/g(乾)溶出してくるので、約半分は溶出することになる。

表4 溶出試験

条 件	溶 出 量
検 体 1 g	670 μg/g(乾)
精 製 水 200 ml	
振とう時間 30 分間	

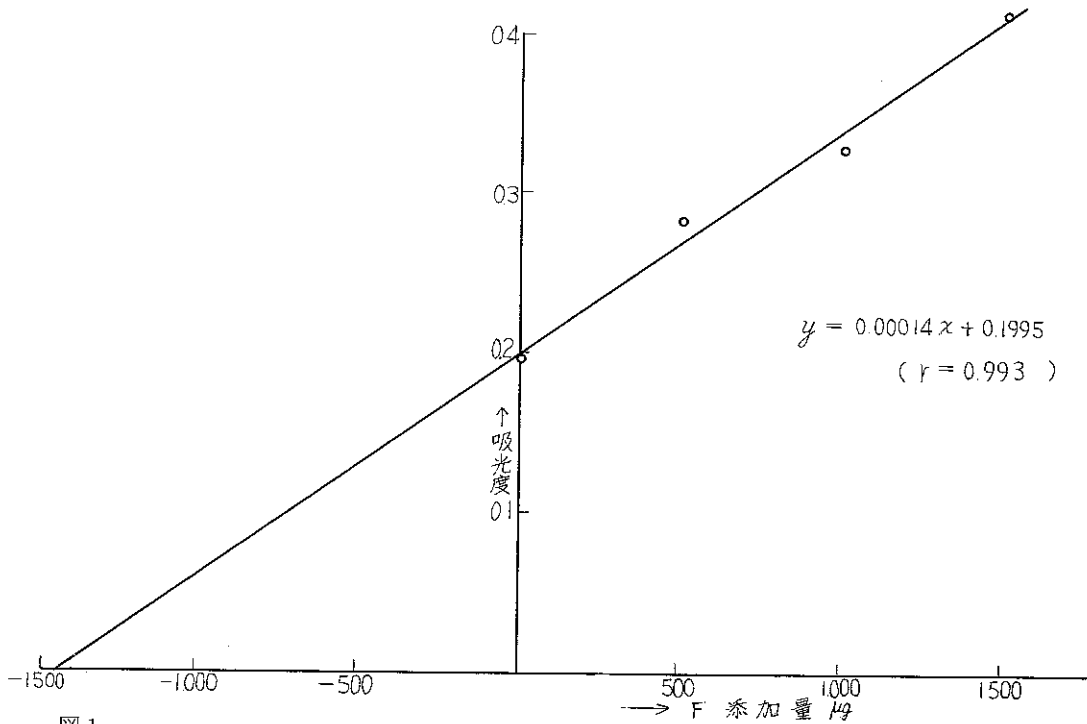


図1

5.2 a pHによる影響

pHによる影響を調べるため、塩酸、水酸化ナトリウムでpH調整を行い、同じ条件で溶出試験を行ったところ、表5(図2)のようになった。対照土について6同様の溶出試験を行った。結果は表5に示している。この結果から、検体土壤ではアルカリになれば、1000 μg/g(乾)と溶出量は一定となっている。対照土ではほとんど溶出しないが、アルカリになれば若干溶出しているので、フッ素はアルカリの方が溶出しやすい傾向にあるようである。検体土壤で1000 μg/g(乾)溶出しているが、これは対照土の総含量が300 μg/g(乾)であることを考えれば、バックグラウンド以外は大部分が溶出してくると思われる。

表5 pHの影響による溶出の変化

pH	溶 出 量 μg/g(乾)	
	検体土壤	対 照 土
1	740	—
3	640	2
5	600	0
7	1,000	10
9	1,000	39
11	1,000	28

備考 溶出条件は表4と同条件。pH調整についてはNaOH, HClを用いた。

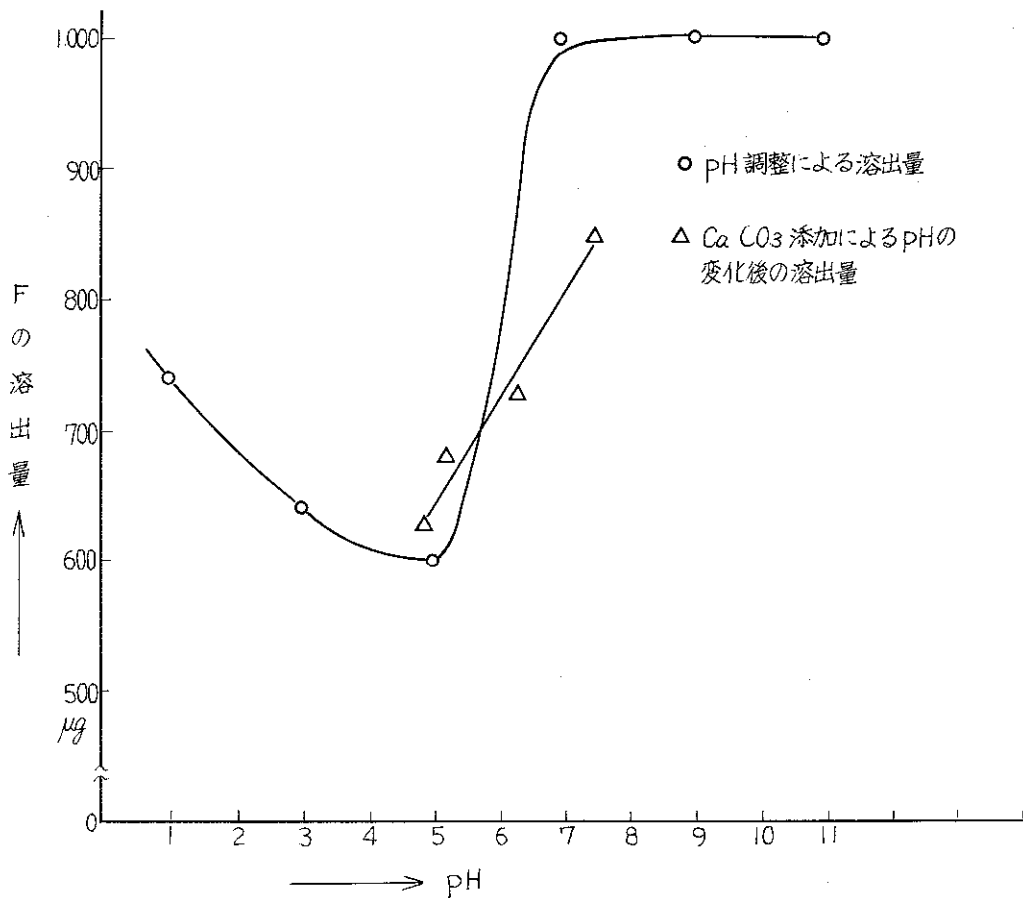


図2 pH調整による溶出量とCaCO₃添加の溶出量の比較

5.2 b 炭酸カルシウムによる土壌への固定

5.2 aの溶出試験でフッ素がかなり溶出してくることがわかった。このフッ素を溶出させないで土に固定させておくことができるかどうか、炭酸カルシウムを用いて試験した。試験方法としては炭酸カルシウムの混和量をかえて、前の溶出条件で溶出試験を行った。結果は表6に示すとおりで、この結果と5.1 aのpH調整によるフッ素の溶出量の結果と比較すれば、pHが7前後では、溶出は若干抑制される。(図2参照)

表6 CaCO₃添加による溶出抑制試験

CaCO ₃ 添加物 (mg/gに換算)	pH	Fとして溶出した量 µg/g乾
0.5 mg/g	4.9	630
1.0 "	4.9	630
2.5 "	5.2	680
10.0 "	6.3	700
20.0 "	-	790
50.0 "	7.5	850

5.3 カラム試験

溶出を考えた場合、現実には雨が想定される。雨ということを考えれば、「じわじわと浸出する」ことも考えられるので、溶出と比較する意味で室内でカラム試験を行った。カラム試験は、4.3に

記しているように3種類のカラムを用いて行った。結果は、表7及び図3に示した。この結果からは、炭酸カルシウムを全層に混和した№3カラムでは、№1及び№2のカラムと比較して、最初はかなり抑制されることがわかる。№1と№2のカラムでは浸出のパターンも同じで浸出積算量もあまりかわらない。フッ素の浸出量を積算でみてみると、浸出水量700 mlのところまででは、№1及び№2カラムではカラムに含まれているフッ素の総量(75g×1400μg/g(総))=107250μg)の50%が浸出する。しかし、№3カラムでは、総量の25%しか浸出していないので、フッ素の浸出した総量ということを考えて炭酸カルシウムを全層に混和するのは、効果があると考えられる。

表7 カラム試験結果

フラク ション №	浸 出 水 量 積 算 量 ml	雨 量 換 算 積 算 量 mm	各フラクション中に浸出してきた下の量 (内は浸出積算量)		
			№1 カラム 検 体 土 壤	№2 カラム カラムの上部5cmは CaCO ₃ 混和層	№3 カラム カラムの全層CaCO ₃ 混和層
1	50	16	18800 (18800)	20400 (20400)	1080 (1080)
2	100	32	9070 (27870)	7690 (28090)	962 (2042)
3	150	48	* 6000 (33870)	3640 (31730)	1180 (3222)
4	200	64	3610 (37480)	2860 (34590)	1480 (4702)
5	250	80	2910 (40390)	2900 (37490)	1750 (6452)
6	300	96	2620 (43010)	2510 (40000)	2220 (8672)
7	350	112	1960 (44970)	2430 (42430)	2340 (11012)
8	400	128	1890 (46860)	2200 (44630)	2620 (13632)
9	450	144	1760 (48620)	2010 (46640)	2730 (16362)
10	500	160	1430 (50050)	1730 (48370)	2690 (19052)
11	550	176	1530 (51580)	1530 (49900)	— (19052)
12	600	192	1340 (52920)	1490 (51390)	1950 (21002)
13	650	208	1330 (54250)	1300 (52690)	2420 (23422)
14	700	224	940 (55190)	1300 (53990)	1830 (25252)
x軸にフラクション番号 をとった関係式			$y=10475e^{-0.185x}$ ($r=-0.915$)	$y=8563e^{-0.156x}$ ($r=-0.868$)	—

※ 欠測したので関係式よりの推定値

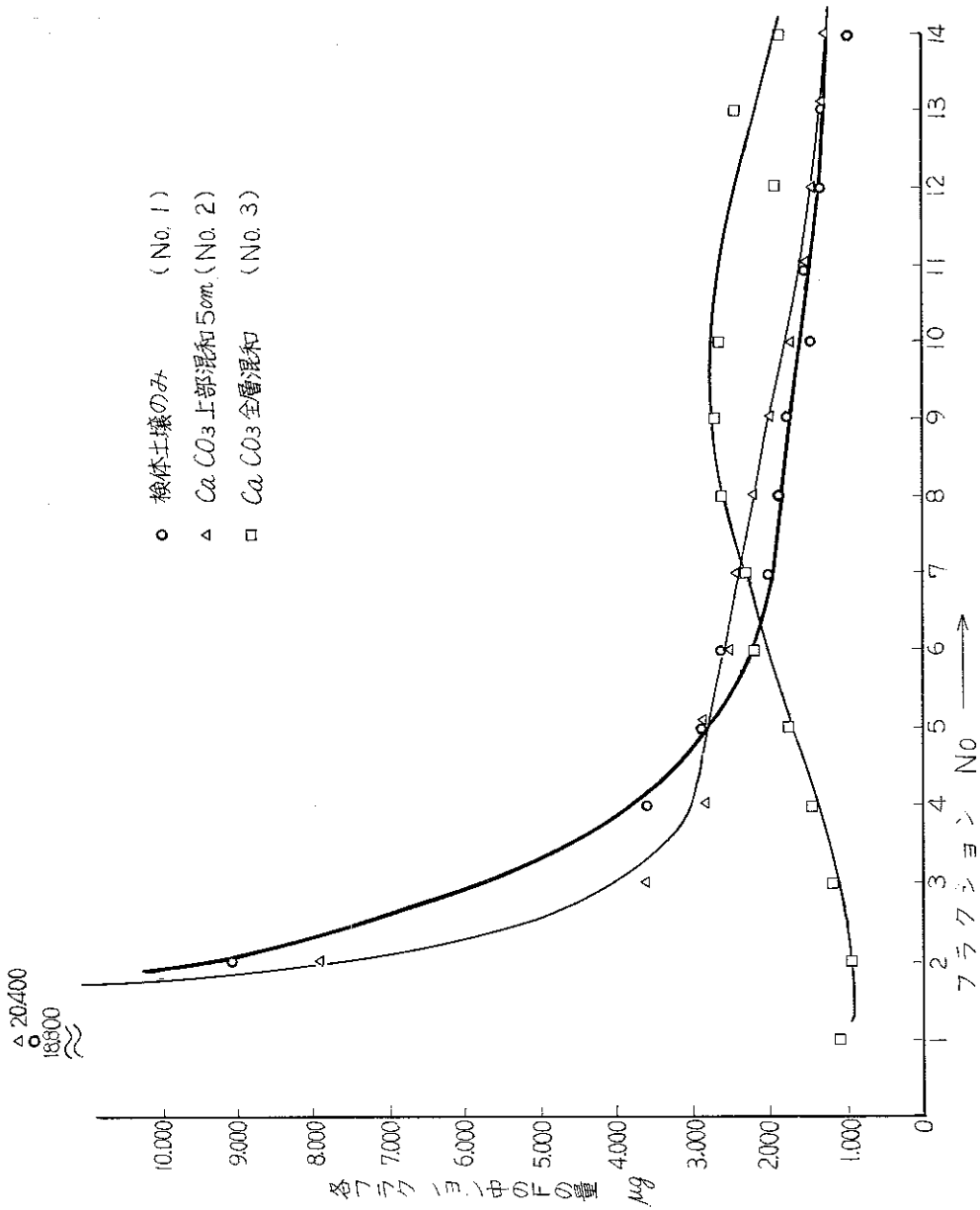


図8

6 おわりに

土壌中のフッ素の定量方法としては、硫酸分解蒸留と2度蒸留すれば、定量方法としては、十分信頼できるものとする。

溶出試験では、自然界に存在するフッ素は溶出しにくいこと、カラム試験では、流速、及び流出した時のpHのパターン等も同時に調査すればおもしろいものがあったのではないかと考えている。

最後に、この調査研究を行うにあたり、一貫して指導していただいた佐賀大学宮口伊男助教授に誌面をかりてお礼申し上げます。

文 献

- 1) 高井康雄・早瀬達郎・熊沢喜久雄；植物栄養土壌肥料大事典，132，養賢堂
- 2) 結田康一・渋谷政夫・野崎正；ハロゲン元素（特にフッ素）の土壌による吸収，溶脱及び水稻幼植物による吸収，日本土壌肥科学雑誌，V₀146, №1 9～18（1975）
- 3) 河野均・玉置鷹彦；土壌中の水溶性フッ素に関する研究，日本土壌肥科学雑誌，V₀147 №6 233～237（1976）
- 4) 山田秀和・服部共生；土壌の可溶性フッ素に関する研究（第1～2報），日本土壌肥科学雑誌，V₀150, №3 235～248（1979）
- 5) 早瀬達郎・越野正義・安藤淳平；肥料と環境保全，283，ソフトサイエンス社