

(様式第4号)

実施課題名※海成堆積物中のヒ素の化学形態の特定 The identification of the chemical states of arsenic in the marine sediments

著者氏名 小川泰正、篠田弘造
Yasumasa Ogawa, Kozo Shinoda

著者所属 東北大学
Tohoku University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

海成堆積物中からのヒ素の溶出挙動は、実験に供する堆積物中のヒ素の化学形態や実験雰囲気（好気性、嫌気性）の影響を大きく受ける。X線吸収分析法による反応前後の堆積物中ヒ素の化学形態を行うことで、ヒ素の溶出メカニズムを推測することができた。

The As dissolution behaviors from marine sediments are affected by the chemical states of As in original sediments as well as experimental atmospheric condition (aerobic or anoxic). The determination of chemical states of As both in original and reacted sediment is advantageous to infer the As dissolution mechanism.

2. 背景と研究目的：

近年、海成堆積物などの自然由来の重金属汚染が広く懸念されてはいるものの、環境省の定める汚染土壌の認定法（環境省告示 18 号試験）は、主に人為汚染を対象としており、自然由来重金属については考慮されていない。地質学的な長い時間をかけて堆積、風化して土壌成分に取り込まれた自然由来有害元素と経済活動により放出され短期間で土壌成分に結合した人為由来有害元素とでは、土壌成分との結合力も異なる。このような背景から、自然由来有害元素の新たな環境リスクの開発を目的に、環境研究総合推進費（H23～25・環境省）“自然由来土壌汚染をもたらす重金属類の環境中での形態変化の解明（研究代表：井上千弘）”を現在進めている。同研究において、雨水や地下水と接した場合に溶出し得るか（環境省告示 18 号代替案提案）という短期的なリスク評価法（環境省告示 18 号代替案）を提案するだけでなく、中長期的に溶出し、人体への接近の可能性を評価することを目的とする。中長期リスク評価のためには、当然、リスク評価試験も長期間を要することになるが、より簡便に短期間で実施可能な簡易試験法の開発も主目的となる。そのためには、土壌、堆積物中における自然由来有害元素の化学形態特定は不可欠である。目的元素の化学状態（酸化数）や局所原子配列をもとにした化合物同定に優れた X 線吸収分光法（XAS）は、放射光光源の利用により ppm レベル（mg/kg）までの測定、分析が可能となり、近年環境化学分野でも広く利用されている。

本課題において、海成堆積物中のヒ素の化学形態及び、空気や水と接した場合に起こる化学形態の変化を XAS 法により測定し、ヒ素溶出による新たなリスク評価法につながるデータを収集することが本研究の目的である。

試料

本研究では、仙台市より採取した海成堆積物由来の建設残土2試料 (Sample 1 (ヒ素含有: 9.45 mg/kg)、Sample 2 (ヒ素含有: 20.6 mg/kg)) を実験に用いた。Sample 1 は、実験前から酸化が進行しており、赤みを帯びた灰色の堆積物試料である。一方で、Sample 2 は、黒味の強い灰色を呈しており、酸化はほとんど進行していない堆積物試料である。この2試料を用いて、長期溶出試験を行った。

長期溶出実験

採取前の対象元素 (ヒ素) の化学形態の変化を防ぐため、実験に供するまでの間、試料は窒素雰囲気下で冷凍保存した。採取した試料は、窒素ガスパージにより脱酸素処理を施した嫌気性条件下、および空気 (酸素) が自由に入出力できる好気性条件下の2条件で、2ヶ月間にわたる長期溶出試験 (水/岩石比=30、実験温度: 20°C) を行った。

溶出試験で得られた検液の一部から、イオン交換カートリッジ (Metal Soft Center製、USA) により5価ヒ素を選択的に吸着させて、3価砒素のみを選択回収した。検液およびイオン交換処理を施した溶液中のヒ素の定量分析にはICP質量分析装置 (ICP-MS、Perkin Elmer SCIEX社製 ELAN DRC II) を用いた。

実験結果

(1) Sample 1 を用いた長期溶出試験の結果

溶出したヒ素は、総ヒ素 (3 価, 5 価ヒ素の総量) と、イオン交換カートリッジにより、検液中の5 価ヒ素を吸着除去を行った2 試料の定量分析を行った。結果を図 1 に示す。図中の総ヒ素 (As Total) と3 価ヒ素 (As(III)) の差分が5 価ヒ素となる。

好気性、嫌気性両実験において、3 価, 5 価ヒ素双方の溶出が確認されたが、5 価ヒ素が優勢である。最大溶出量 (総ヒ素) は好気条件では 159 時間で 4.16mg/l (全含有量比 1.32%)、嫌気条件では 671 時間で 4.30 mg/l (全含有量比 1.37%) であったが、溶出濃度の経時変化やヒ素の価数変化に、両条件で大差は見られなかった。

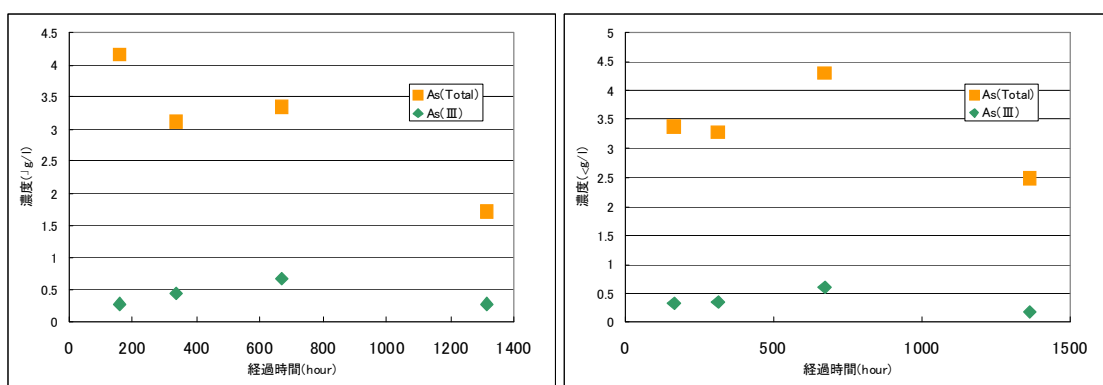


図 1 Sample 1 を用いた長期溶出試験の結果 (左) 好気性 (右) 嫌気性

(2) Sample 2 を用いた長期溶出試験の結果

好気性条件下において、3 価, 5 価ヒ素の双方の溶出が確認されたが、5 価ヒ素の溶出が優勢であった (図 2 左)。3 価, 5 価ヒ素ともに反応を開始して約 1 ヶ月後 (670 時間後) に、溶出量が最大値となり、その後、両ヒ素とも濃度は減少した。総ヒ素の最大溶出量は 670 時間で 4.96mg/l であり、堆積物中に含まれるヒ素のうち 0.722% が溶出したこととなる。

嫌気性実験においても、一部 3 価ヒ素の溶出もあったが、5 価ヒ素が優先的に溶出していることを確認した。3 価ヒ素の溶出量が最大となったのは、反応開始約 2 週間後（336 時間後）で、5 価ヒ素の場合は約 1 ヶ月後（663 時間後）であった。総ヒ素の最大溶出量は約 1 ヶ月後の 24.7mg/l（全含有量比 3.59%）であり、好気性実験よりも 5 倍近いヒ素の溶出を確認した。

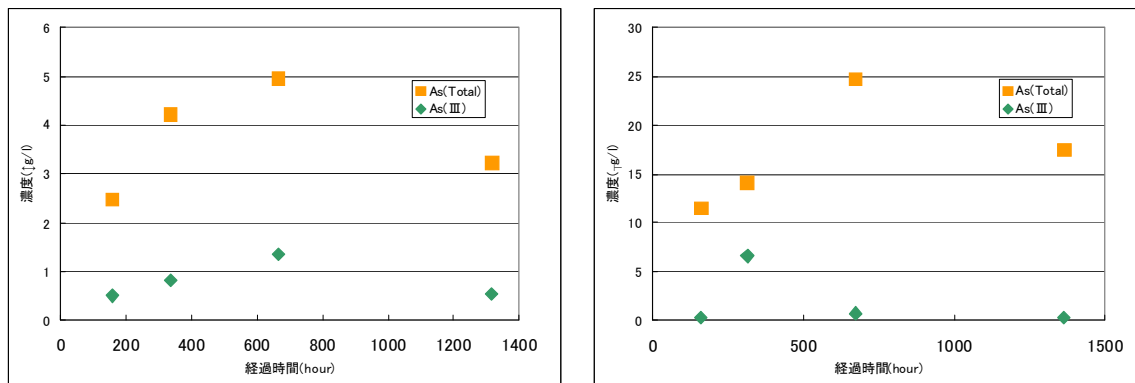


図 2 Sample 2 を用いた長期溶出試験の結果 (左) 好気性 (右) 嫌気性

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料

As K 吸収端における XANES 測定により、上記長期溶出試験前後のヒ素の化学形態変化の特定を行った。自然界においてヒ素が取り得る化学形態はある程度決まっているため、考えられるヒ素鉱物（化合物）、メタ亜ヒ酸 (NaAsO_2)、ヒ酸ナトリウム七水和物 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫砒鉄鉱 (FeAsS 、宮城県大谷鉱山より採取)、雌黄 (As_2S_3 、青森県恐山より採取) もリファレンス試料として測定を行った。

分析方法、条件

測定するエネルギー範囲は As K 吸収端近傍の 11.7~12.6keV で、XANES スペクトルを採取した。試料中に数%程度含まれる Fe などの金属元素からの蛍光 X 線バックグラウンドを除くことが可能な多素子半導体検出器を用いた蛍光収量法で、ヒ素周囲の環境構造解析可能な S/N 比が得られるレベルまで繰り返し測定を行い積算した。より蛍光 X 線バックグラウンドを効率的に除去するために、ゲルマニウムフィルターを用いた。入射 X 線強度モニターにイオンチャンバーを使用し、ポリエチレン袋に入れた堆積岩試料からの蛍光 X 線を多素子半導体検出器により計数した。上述のリファレンス試料は、窒化ホウ素を用いてペレット試料を作成し、透過法にて測定を行った。

4. 実験結果と考察

実験結果

(1) 長期溶出試験前試料のヒ素の化学形態

図 3 に Sample 1, 2 およびリファレンス試料の As K 吸収端 XANES 測定結果を示す。Sample 1 中のヒ素は、主に 5 価として存在していることを確認した。Sample 1 は、上述通り、肉眼でも確認できるほど酸化が進行しており、XANES 測定結果とは調和的であるといえる。一方で、Sample 2 ではヒ素は 3 価または硫化物として存在していることを確認した。高エネルギー側にもピークが広がっているので、5 価ヒ素も存在している可能性もある。Sample 2 は、酸化がほとんど進行していない試料であり、硫化物または 3 価ヒ素といった酸化レベルの低いヒ素の主要成分であることは、肉眼による観察結果と調和的である。

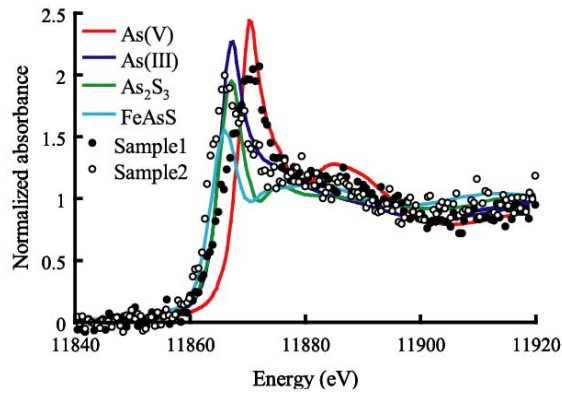


図3 Sample1 および 2 に対する As K 吸収端 XANES スペクトル

(2) 長期溶出試験における Sample 1 のヒ素の化学形態変化

図4に長期溶出実験前後の As K 吸収端における XANES スペクトルを示す。Sample 1 はすでに酸化されていたこと、好気性長期溶出試験においてヒ素の溶出量は極めて小さかったことから、長期溶出試験前とほとんどヒ素の状態は変化していないことを確認した。

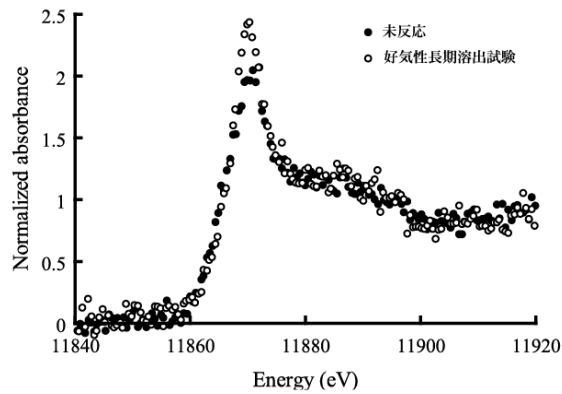


図4 好気性長期溶出試験前後の Sample1 中のヒ素の XANES スペクトル

(3) 長期溶出試験における Sample 2 のヒ素の化学形態変化

図5に長期溶出実験前後の As K 吸収端における XANES スペクトルを示す。好気条件の溶出実験において、3価ヒ素もしくは硫化物態ヒ素のピークが検出され、堆積物中のヒ素の著しい酸化が起こらなかったことを確認した。一方で、嫌気条件では2ヶ月経過後も硫化物態砒素は保持されており、反応前の状態を維持していたものと推測される。

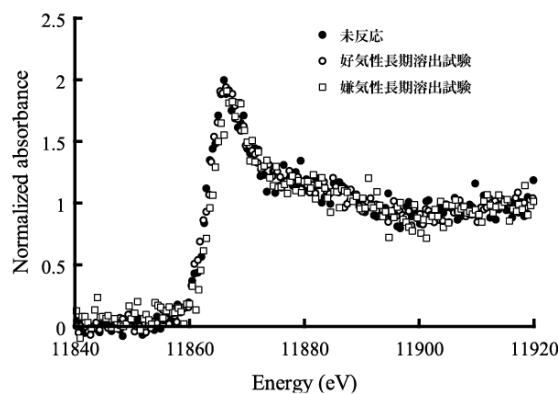


図5 長期溶出試験前後の Sample 2 中のヒ素の XANES スペクトル

考察

Sample 1 を用いた長期溶出実験では、溶出雰囲気に関わらずヒ素は主として 5 価として溶出した (図 1)。Sample 1 中のヒ素は、反応に供する前からすでに 5 価に酸化されており、これ以上のヒ素の形態変化は起こり得ない状態にあった。一般的に 5 価ヒ素は 3 価ヒ素に比べて、鉄水酸化物等の鉱物表面に吸着されやすく、また、砒酸鉄を形成して安定に存在する。そのため、両条件下において著しいヒ素の溶出が起こらなかったものと予想される。

Sample 2 中のヒ素は主に 3 価または硫化物態であるが、一部 5 価ヒ素も含まれている可能性がある。好気溶出実験中、3 価または硫化物態ヒ素の酸化がほとんど起こらなかったため (図 5)、好気性条件下での溶出量は小さかったのであろう。嫌気性条件下での全岩石に対するヒ素の溶出量は、小さかったが、好気性条件下と比較すると溶出量は相対的に大きかった (図 2)。嫌気性条件下においても、長期溶出前後でヒ素の化学形態の大きな変化は起こらなかったものと考えられる (図 5)。嫌気性条件下において、5 価ヒ素が溶出していることを考えると、堆積物中にもともと少量存在していた 5 価ヒ素から溶出してきた可能性が高い。好気性環境下において、5 価ヒ素は、鉄水酸化物への吸着態あるいはスコロダイトを形成しているが、Sample 1 を用いた実験とは異なり、嫌気性条件ではこれらの鉱物相の不安定化により、5 価ヒ素が溶出されたものと推測される。5 価ヒ素が溶液中での種形態であることから、嫌気性雰囲気下において、3 価ヒ素への還元が起こり、溶出したことは考えにくい。

Sample 1, 2 を用いた嫌気性実験の溶出量の違いを考えると、Sample 1 のように、恐らくは長期間にわたり、好气的環境 (地表) に晒された試料中で、より結晶化度の高い含鉄鉱物が生成されるために、嫌気性条件下でも分解することなく、安定保持されていたのではないかと推測する。

5. 今後の課題：

仙台市より採取した 2 試料からのヒ素の溶出挙動は大きく異なっていた。嫌気性条件において、ヒ素は主に 5 価として溶出することから、その溶出には堆積物中の 5 価ヒ素が溶解しているものと考えられる。しかし、Sample 1 では好気、嫌気性条件において溶出量に大差がみられなかったが、Sample 2 では嫌気性実験でより多くのヒ素が溶出したことから、堆積物中の一部 5 価ヒ素が還元溶解を起こしたことを示唆している。今後は、海成堆積物からのヒ素の溶出挙動を解明するためには、この違いを、より詳細に調査する必要がある。そのためには、X 線吸収分光測定で得られるスペクトルのエネルギー分解能および S/N 比をさらに向上させる必要がある。その対策として、よりヒ素含有量の多い堆積物試料を実験に供する必要がある。

また、環境省研究の目的は、自然由来重金属類の溶出リスク評価法の開発である。そのためには、ヒ素以外の有害元素 (カドミウム、水銀、鉛など) の溶出挙動、堆積物中での化学形態の変化も調査する必要がある。さらには、今後、海成堆積物全般からの溶出リスク評価法に展開するためには、幅広い地域 (例えば九州北部) から海成堆積物を採取して実験を行う必要がある。そして、過酸化水素水などを用いた強制酸化試験を行い、長期溶出挙動を堅実に再現できる試験方法であるのかを調査する予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

なし

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

XANES、海成堆積物、ヒ素