

自然由来の重金属汚染土に含まれるヒ素の化学形態 Chemical Species of As in Natural Contaminated Soils

橋本 洋平, 板橋 智彦
Yohey Hashimoto, Tomohiko Itabashi

東京農工大学大学院
Tokyo University of Agriculture and Technology

キーワード： ヒ素, 土壌, 重金属類, XANES

要旨

本研究では、東京湾岸周辺の建設工事によって発生した地層の掘削土を入手し、これらの土壌に含まれているヒ素の XAFS 分析を実施することによって、代表的な自然由来汚染土のヒ素の化学形態に関わる情報を得ることを目的とした。土壌に含まれているヒ素の 50%以上は、強酸などでは溶解しない安定した状態で存在していることが確認された。XANES 分析を実施した土壌のヒ素は、主として 5 価および 2 価の酸化数を有し、鉄あるいは硫黄と鉱物を形成していることが推察された。

背景と研究目的：

人為由来の汚染に加えて、近年では、東京外郭環状道路、東京オリンピック等の大規模工事によって、土壌溶出量基準を超過する自然由来の重金属等を含有する土壌(以下、自然由来汚染土壌)が、年間 400 万トン発生している。自然由来汚染土壌に含まれる重金属類は、元来地殻に含有される低濃度のものであるため、地下水や周辺環境を汚染するリスクが極めて低いと考えられる。しかし、土壌汚染対策法によって規定されている基準を超過すれば、自然由来であっても汚染土として判定され、措置の対象となる。

自然由来汚染土に含まれているヒ素は、その化学形態によって、溶出挙動が異なることが推定されるが、これまで研究事例が報告されていない。例えば、東京湾から内陸にかけて広がる有楽町層とよばれる地層には、ヒ素等の重金属類が含まれることが知られている。このような有害元素を含む土壌が掘削されて、地表に現れたときに、どのような機構が作用して溶出するのかがよく分かっていない。土壌に含まれる元素の溶出挙動は、その化学形態によって決定付けられることから、このような自然由来の汚染土壌に含まれるヒ素等の有害元素の化学状態を XAFS 分析によって明らかにすることは意義がある。また、重金属類の化学形態に関する情報が得られれば、汚染土の不溶化による処理(資材を添加して対象の重金属類を溶解しにくい化学形態にする技術, [1, 2])にもつなげることが可能になり、今後各種建設工事等で発生する大量の汚染土壌の対策の糸口になる。

本研究では、東京湾岸周辺の建設工事によって発生した地層の掘削土を入手し、これらの土壌に含まれているヒ素の XAFS 分析を実施することによって、代表的な自然由来汚染土のヒ素の化学形態に関わる情報を得ることを目的とした。

実験：

XAFS 実験は、ビームライン BL14B2 で実施した。分光結晶 Si(111)、蛍光法と 19 素子検出による測定を行い、ヒ素は K 吸収端 11.867 KeV の励起エネルギーを用いた。複数の地点から採取した土壌を、風乾後 2 mm 目のふるいを通したものを分析した。ヒ素の濃度はおよそ 10 ppm 程度であったため、EXAFS 領域の分析はせず、XANES 領域を分析した。複数回の測定データを統合して一つのスペクトルを合成した。標準試料として、arsenopyrite (FeAsS), orpiment (As₂S₃), 亜ヒ酸ナトリウム(NaAsO₂), ヒ酸水素二ナトリウム 7 水和物(Na₂HAsO₄ · 7H₂O)を分析した。これらの物質は、窒化ホウ素と混合し濃度が約 1%程度になるよう希釈し、直径 1 cm のペレットを作成し、透過法で測定した。これらの物質は、異なる酸化数を有する特徴が XANES の Whiteline の位置に現

れることを利用して、土壤に含まれるヒ素の酸化数を推定した[3].

結果および考察：

実験に用いた自然由来汚染土に含まれるヒ素の濃度は、6.75 から 11.7 mg kg⁻¹ の範囲にあることが確認された。異なる試薬を用いて、土壤からヒ素を抽出する選択溶解試験の結果、含まれているヒ素の 50%以上は、強酸や還元剤で抽出されない状態で存在しており、このことはヒ素が鉱物内部に隔離されて安定な状態であることを示唆している。

図 1 に測定した標準試料ならびに土壤のヒ素の XANES スペクトルを示す。4 種の標準試料は酸化数の増加に伴って、whiteline の位置が高エネルギー側に移動することが確認された。測定した土壤のヒ素は、5 価および 2 価の酸化数を有する標準試料と同じ位置に whiteline が見られたことから、これらの酸化数として存在していることが確認された。

土壤のヒ素は、おそらく酸化鉄との吸着や酸化鉄ならびに硫化物と鉱物を構成していると考えられる。また、土壤のヒ素は arsenopyrite のように、鉄と硫黄と結合している場合には、さらに酸化数が低くなる傾向がみられるが、今回測定した土壤については、このような形態のヒ素は存在していないと考えられる。

今後の課題：

今後は測定する土壤の種類を増やすことによって、自然由来汚染土に含まれるヒ素の化学形態を体系化していくことが可能になると考えられる。ただし、土壤に含まれるヒ素の濃度が 10 ppm 以下の場合が多いため、測定方法を工夫して短時間で SN 比のよいスペクトルが得られるよう工夫が必要である。

参考文献：

- [1] Kameda, K., Hashimoto, Y., Wang, S.-L., Hirai, Y., Miyahara, H. *J. Hazard. Mater.* **327**, 171-179. (2017)
- [2] Hashimoto, Y., Takaoka, M., Shiota, K. *J. Environ. Qual.* **40**, 696-703. (2011)
- [3] Ludwig, R.D. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1970-1976. (2009)

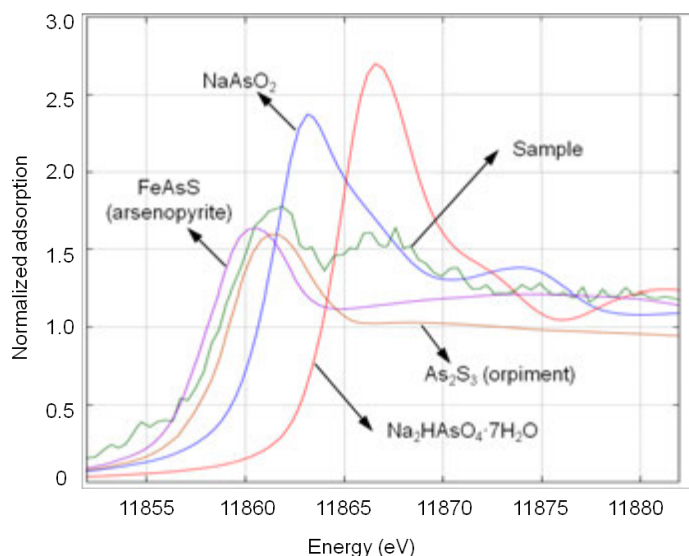


図 1. 土壤および標準試料の K 吸収端 As の XANES スペクトル