

(様式第4号)

## 実施課題名※海成堆積物中のヒ素、クロムの化学形態の特定

The identification of the chemical states of chromium and 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

堆積物、土壌中からのクロム、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。本実験では、長期溶出試験前後のクロムの化学形態の変化を X 線吸収分析法にて調べた。また、これから実験を行う新たな堆積物試料中のヒ素の化学形態の特定を行った。

The Cr and As dissolution behaviors from sediments and soils are affected by their chemical states in original sediments as well as experimental atmospheric condition (aerobic or anoxic). The chemical states of Cr both in original and weathered sediment were determined by XANES analyses. We also determined As chemical states in sediment samples, which will be used for long-term extraction experiments.

### 2. 背景と研究目的：

近年、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、クロムの溶出挙動を調査するために盛岡市よりボーリングにより採取した超塩基性岩、及び、ヒ素の溶出挙動を調査するために札幌市よりボーリングにより採取した沖積層試料に対し以下の風化実験を実施して、その前後におけるクロムあるいはヒ素の化学状態変化を分析する。測定試料となる堆積岩試料中には数十～数百 ppm オーダーのヒ素、クロムが含まれている。盛岡からの採取試料は、異なる深度の2試料を実験に供した。各々のクロム含有量は、460mg/kg（試料1）、330mg/kg（試料2）であった。また、札幌より採取した試料中のAs含有量は140mg/kg（試料3）であり、前回測定（課題番号：11111p）した試料よりも7～14倍程度高かった。

### 風化実験

嫌気チャンバー内で解砕した試料を、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃のインキュベーター内に、最大2ヶ月間湿度を100%に保持して風化促進させる、風化実験を実施した。実験後の試料に対し、土壤汚染対策法で定める溶出量試験と含有量試験を行い、それらの試料の基本的な特性の評価を行う。対象元素の化学形態が試料採取後に変化することを防ぐため、風化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。ここで試料1に関し、30℃で風化処理した時の各風化時間における

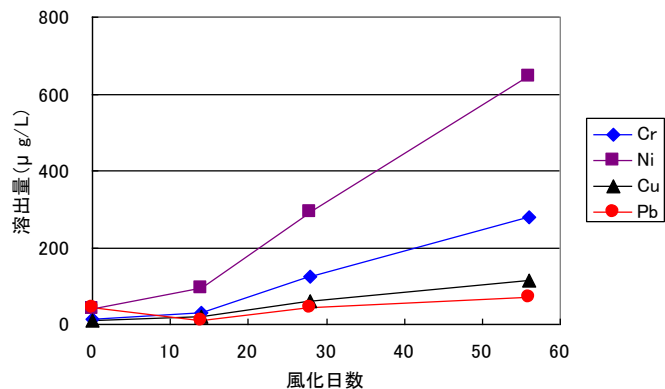


図1 試料1からの重金属類の溶出に及ぼす風化の影響  
(風化温度 30℃)

るPb、Cr、Cu、Niの水溶出量を測定した結果を図1に示す。全Crの溶出量は風化の進行に伴い単調増加して、六価クロムの環境基準値(10 μg/L)を超過するようになり、2ヶ月後には環境基準値の5倍を越えるようになった。(ただし測定対象は全クロム濃度であり、六価クロム(Cr(VI))と三価クロム(Cr(III))の合計値である。)Pbは風化前から基準(10 μg/L)を超過していたが、風化2ヶ月後には環境基準値の7倍を越えるようになった。この他Ni、Cu、Znなど試料に含有される重金属は風化の進行とともに全般的に溶出量が増加した。このように、風化日数の経過に伴う溶出量増加を示す風化実験結果は、風化による各種金属の化学状態変化を示唆するものと考えられる。風化実験実施前後におけるXANESスペクトルを比較することにより、風化進行と溶出特性との関連性を明らかにする基礎的知見が得られるものと期待される。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

#### 試料

上記試料1～3について、Cr KおよびAs K吸収端において測定したXANESスペクトルより、上記試料中のクロムおよびヒ素の化学状態変化挙動を解析するが、自然界においてクロム、ヒ素が取り得る化学状態はある程度決まっているため、考えられるクロム、ヒ素化合物(鉱物)、クロム酸バリウム(BaCrO<sub>4</sub>)、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、メタ亜ヒ酸(NaAsO<sub>2</sub>)、ヒ酸ナトリウム七水和物(Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O)、硫砒鉄鉱

(FeAsS、宮城県大谷鉱山より採取)、雌黄 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ 、青森県恐山より採取) もリファレンス試料として用意し、測定した。

### 測定方法、条件

XAS 測定は、BL11 において As K および Cr K 吸収端近傍のエネルギー領域に対して実施した。目的元素の濃度が ppm オーダーと希薄なため、XAS 実験は蛍光収量法を選択することになるが、特に As K 吸収端における測定においては、試料中に数%程度含まれる Fe などの金属元素からの強い蛍光 X 線バックグラウンドが問題となる。そこでそのような共存元素からの蛍光 X 線や弾性散乱 X 線などの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、十分な 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。特に As K 吸収端での測定においては、より Fe K 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。堆積岩試料はポリエチレン袋に入れ密封して実験に供した。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を作製し、透過法で測定した。

## 4. 実験結果と考察

### 実験結果

#### (1) 長期溶出試験前試料のクロムの化学形態

図 2 に試料 1, 2 およびリファレンス試料の Cr K 吸収端における XANES 測定結果を示す。長期溶出試験に供する前では、両試料とも Cr(VI) 存在を特徴的に示す 5992 eV 付近の鋭い Pre-edge ピークが観測されないことから、含有クロムはすべて 3 価であることが確認された。またスペクトル形状から、いずれの試料も鉄との複合酸化物であるクロマイト等の形で存在することが考えられる。

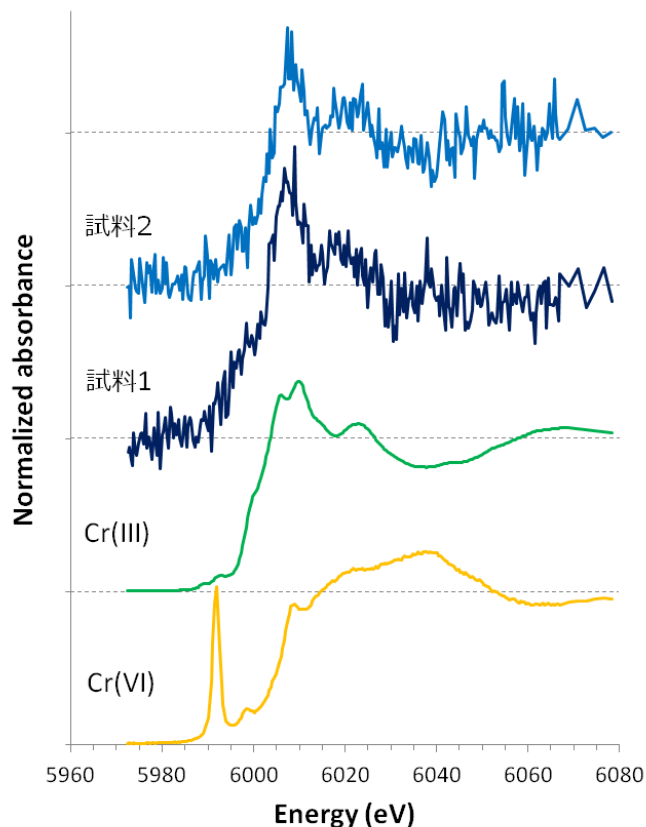


図 2 試料 1 および 2 に対する Cr K 吸収端 XANES スペクトル

(2) 酸化（風化）に伴う試料 1 中のクロムの化学形態変化

図 3 に、試料 1 に対して実施した 2 ヶ月間の風化試験前後の Cr K 吸収端における XANES スペクトルを示す。風化温度 10、30°C どちらの場合も、クロムの酸化数は 3 価に維持されており、6 価にまで酸化されることはなかったことが確認される。

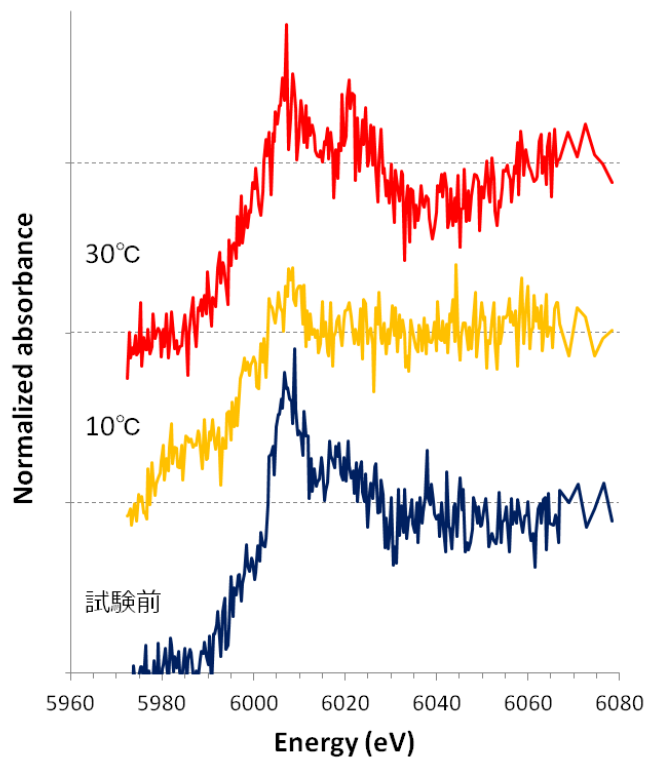


図 3 風化実験前後の試料 1 中のクロムの XANES スペクトル

(3) 長期溶出試験前試料のヒ素の化学形態

図 4 に、試料 3 およびリファレンス試料のヒ素の XANES 分析の結果を示す。試料中のヒ素は、酸化物であれば 3 価 (As(III)) および 5 価 (As(V)) の化学状態を取り得るが、試料 3 の XANES スペクトル形状をリファレンス試料のものと比較すると、恐らくは硫化物 (ただし  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{FeAsS}$  とは異なる鉱物の可能性が高い) として存在しているものが多く、As(III)や As(V)を含む酸化物、特に As(V)を含むものの存在量は比較的小さいと推測される。

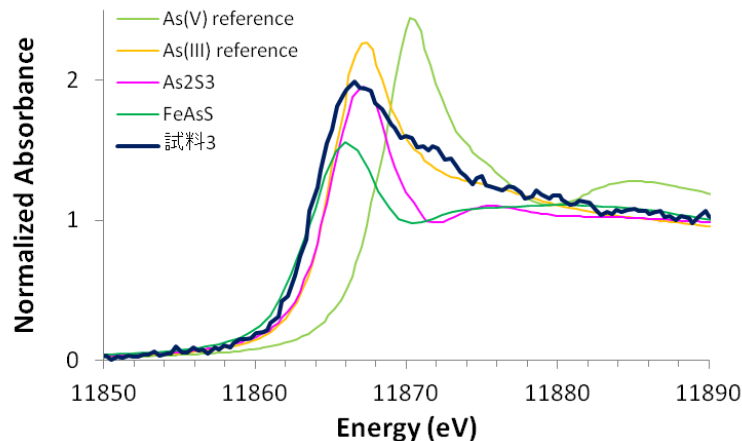


図4 試料3のAs K吸収端 XANES スペクトル

## 考察

### 1.クロムの溶出挙動

試料1を対象とした溶出実験では、風化時間経過とともにクロム溶出量が単調増加した(図1)。Cr(VI)は溶解度が高く、Cr(III)は溶出されにくい特性を有する。しかし、風化実験において、温度条件によらずCr(III)の酸化によるCr(VI)生成はほとんど起こっておらず(図3)、クロム溶出量の増加は別の要因があるものと予想される。このことは、熱力学より予想される結果と調和的であった。また、硫化鉱物(硫化鉄など)が多く含まれている試料では一般に、風化過程で硫酸酸性水が生じ、クロムも含め、様々な重金属類の溶出量が増加する傾向にあるが、pH値に反映されるほどの溶出液の酸性化も起こらなかった。これらのことを考えると、風化試料からのクロムの溶出挙動は複雑であり、現有データのみから溶出挙動を完全に理解することは困難である。今後、溶液側のクロムの化学形態(溶存イオン状態か微細コロイド吸着態か、イオンならばその価数)も調べることにより、クロム溶出挙動への理解がより深まると期待される。

同様に、自然界で想定される環境条件の範囲内では、Cr(VI)にまで酸化されないことが確認されたので、風化促進試験(例えば、過酸化水素水を用いた強制酸化試験)を行う際にも、Cr(VI)が酸化生成するような“不自然な”挙動の生じない、適切な試薬の選択が重要である。

### 2.ヒ素の化学形態

試料3中には酸化状態の高いヒ素(As(V))がほとんど観測されなかったことから、試料の保存状態は良好で、採取後放射光実験に供されるまでヒ素には大きな化学形態の変化は起こらなかったものと推測される。また、今回の実験では、前回実験(課題番号:1111115p)で用いたヒ素含有量が極めて低い試料よりも高品質のXANESスペクトルを得ることができ、より詳細な化学形態の特定へと繋がった。このことから、ヒ素含有量が100mg/kgを超えるような試料であれば、SAGA-LSの放射光を用いた測定で十分解析可能な品質のデータが取得可能といえる。

## 5. 今後の課題:

海成堆積物など地中深く還元的環境下にあった土壌、堆積物が空気(酸素)に触れることにより生じる硫酸酸性水は、重金属類の溶出を促進するため、自然由来の重金属汚染要因と懸念されている。XANES分析より、試料3は、ヒ素を含めた重金属類の大量溶出を引き起こす潜在的リスクの高い土壌であることが確認された。同試料は、ヒ素含有量、構成鉱物(硫化物)ともに、リスク評価法確立

のための検討に対して最適な試料であることが判明した。前回試料（課題番号：1111115p）を用いて行った長期溶出試験や風化実験と同様の各種試験を本試料にも適用して、ヒ素の溶出挙動解明や溶出防止策の開発につなげたい。

また試料1のように、酸性水を生じる試料でなくとも酸素に触れることにより、重金属類（今回はクロム）の溶出が生じることも確認している。本実験結果から導き出された今後の研究指針は、土壌中の重金属類の化学形態の特定だけでなく、溶液中での化学形態の特定へと研究を発展させる必要がある、ということである。

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、クロム以外の有害元素（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、クロム、ヒ素、土壌、堆積物