

# 土壤中の鉱物に対する有機ヒ素化合物の吸着挙動 Adsorption behavior of organoarsenic compounds on Fe/Al-(oxyhydr)oxides in soil

田中雅人\*, 高橋嘉夫

東京大学, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Masato Tanaka\* and Yoshio Takahashi

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

## 1 はじめに

環境中における有害元素の挙動は鉱物や有機物などとの相互作用によって支配されている。土壤中において鉄(Fe)やアルミニウム(Al)水酸化鉱物はヒ酸などのオキソ酸陰イオンの主な吸着媒であると考えられている。また腐植物質などの有機物はヒ素化合物の吸着媒としてはたらく[1]一方で、鉱物表面を覆うことでヒ素化合物の吸着を阻害するはたらきも持つことが報告されている[2]。有機ヒ素化合物は農薬などとしての使用などによって環境中に存在し、井戸水の汚染による健康被害を引き起こし [3]、また微生物による毒性の高い無機態への変換の可能性も示唆されている[4]。従って、ヒ素の地下水汚染の主な原因である無機態（亜ヒ酸・ヒ酸）に加えて、有機ヒ素化合物による土壌や水質汚染も深刻な問題である。しかし、有機ヒ素化合物の土壌中における吸着挙動についてはあまり研究がなされていない。そこで本研究では、吸着量の測定、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定および量子化学計算により有機ヒ素化合物の土壌中における吸着挙動の理解を試みた。具体的には、土壌へ吸着させた有機ヒ素化合物の EXAFS スペクトルをフェリハイドライトおよびギブサイトへ吸着させた試料についての EXAFS スペクトルと比較し、土壌中における Fe および Al 水酸化鉱物への吸着割合の見積もりを行った。また、土壌中における吸着に対する有機物の影響についても調べた。

## 2 実験および量子化学計算

非晶質性 Fe/Al 比および有機物の含有量が異なる 2 種類の土壌試料（グライ土: Fe/Al = 2.0 および黒ボク土: Fe/Al = 0.13）5 g または 0.25 g に対してヒ酸(As(V))、メチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルソン酸(DMA)、フェニルアルソン酸(PAA)およびジフェニルアルソン酸(DPAA)水溶液(5 ml)をそれぞれ添加し、25°Cの条件下で 24 時間振とうした。その後、液相中のヒ素濃度を ICP-MS により測定し、土壌への吸着量を求めた。また、吸引ろ過して得られた固相を用いて PF BL-12C および SPring-8 BL01B1 にて As-K 吸収端 XAFS 測定を行い、土壌への吸着構造を解析した。また、土壌中の有機物の影響を調べるために、過酸化水素で処理した土壌を用いて同

様の実験を行った。また、量子化学計算により有機ヒ素化合物を Fe および Al 水酸化鉱物への吸着させたモデルについて B3LYP/6-311+G\*の計算レベルで構造最適化および相互作用エネルギーの解析を行い、吸着構造における原子間距離および各鉱物への親和性を求めた。

## 3 結果および考察

有機ヒ素化合物を土壌に吸着させた試料と水溶液の EXAFS スペクトルの比較から、本研究で扱った有機ヒ素化合物は置換基によらず土壌中の鉱物などと内圏錯体を形成していることが示唆された。また、土壌中の有機ヒ素化合物の EXAFS スペクトルには、フェリハイドライト[5]およびギブサイトに吸着させた試料の EXAFS スペクトルの両方の特徴が見られた。フィッティングにより得られた As-Al および As-Fe の原子間距離は 3.15Å および 3.25 Å 程度であり量子化学計算から得られた距離と良く一致した。このことから、有機ヒ素化合物は土壌中において主に Fe および Al 水酸化鉱物へ吸着していることが示唆された。フェリハイドライトおよびギブサイトへ吸着させた試料の EXAFS スペクトルを用いて、土壌吸着試料のスペクトルをフィッティングすることで、Fe および Al 水酸化鉱物への吸着割合の見積もりを行った(図 1)。その結果、吸着割合と土壌中の Fe/Al 比に相関は見られず、特に腐植物質を多く含む黒ボク土で土壌中の Fe/Al 比とのずれが大きく(表 1)、有機物の影響が示唆された。有機物を除去した土壌と未処理の土壌への吸着量を比較したところ、有機物を除去することで吸着量の増加が見られ、特に黒ボク土で顕著であった。このことから有機物は Fe/Al 水酸化鉱物表面を覆うことによって有機ヒ素化合物の吸着を阻害することが示唆された。さらに、黒ボク土について有機物を除去した土壌を用いて、EXAFS スペクトルフィッティングにより吸着割合を見積もった(表 2)。ヒ酸および MMA, PAA については Al 水酸化鉱物への吸着割合が増加し、Fe/Al 比と相関する傾向が見られたが、DMA および DPAA については Fe 水酸化鉱物への吸着割合が増加した。相互作用エネルギー解析の結果から、Fe 水酸化鉱物よりも Al 水酸化鉱物へ吸着した方がより安定であることが分かり、一方で置換基数が増えるほど Al

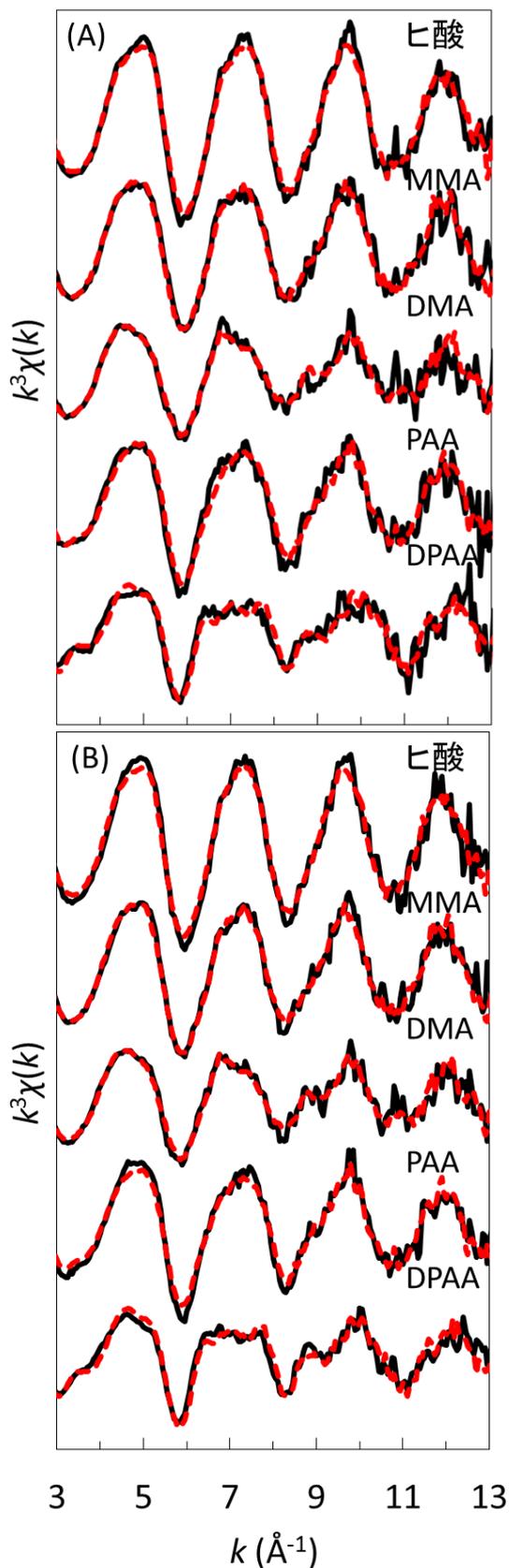


図 1：有機ヒ素化合物を吸着させた土壌の As K 吸収端 EXAFS スペクトル (A) グライ土, (B) 黒ボク土 (実線: 土壌, 破線: フィッティング)

水酸化鋇物への吸着割合が減少することから、置換基の立体的な嵩高さが鋇物への吸着割合を決めていることが示唆された。

表 1：黒ボク土中の Fe/Al 水酸化鋇物への吸着割合

	As(V)	MMA	DMA	PAA	DPAA
Fe	56	42	49	44	77
Al	44	58	51	56	23
R%	0.05	0.05	0.08	0.05	0.07

表 2：有機物を除去した黒ボク土中の Fe/Al 水酸化鋇物への吸着割合

	As(V)	MMA	DMA	PAA	DPAA
Fe	14	35	79	30	57
Al	86	65	21	70	43
R%	0.03	0.02	0.07	0.04	0.10

#### 4 まとめ

有機ヒ素化合物の土壌中の Fe/Al 水酸化鋇物への吸着割合は、土壌中の非晶質性 Fe/Al 比と必ずしも相関しなかった。その要因として、1)腐植物質などの有機物が鋇物表面を覆うことによる吸着の阻害、2)有機ヒ素化合物の置換基の嵩高さに起因する鋇物への吸着の選択性、が考えられる。

#### 参考文献

- [1] J. Buschmann, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6015 (2006).
- [2] A.D. Redman, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2889 (2002).
- [3] S. Hanaoka, et al., *Appl. Organometal. Chem.*, **19**, 265 (2005).
- [4] M. Hempel, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6989 (2009).
- [5] M. Tanaka, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **415**, 13 (2014).

\* tanamasa@eps.s.u-tokyo.ac.jp