

環境有機物質中の有害元素構造解析 Local chemical structure analysis of toxic elements in organic sediments

原 淳子^{1,*}, 渡邊真理子¹

¹産業技術総合研究所 地質調査総合センター 〒305-8567 つくば市東 1-1-1

Junko HARA^{1,*} and Mariko WATANABE²

¹Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8567, Japan

1 はじめに

わが国の無機化合物による土壤汚染は、鉛・ヒ素・フッ素が大半を占める。中でもヒ素は環境中での移動性が高く、地下水利用による健康被害の影響も発生しやすいことから多くの研究がなされてきた。しかし、環境有機物質へのヒ素集積要因に関しては未だ不明な点が多く残されている。我々は、土壤中腐植物質によるヒ素の保持形態に着目し、有機質ヒ素汚染土壌から抽出した有機成分中ヒ素の局所構造解析をするため、XAFS 測定を実施した。

2 実験

評価検体は、ヒ素供給源の異なる有機質堆積物を対象とし、そこから 5 種の腐植物質（フミン酸、疎水性フルボ酸、親水性フルボ酸、ヒューミン、ホロセルロース）を抽出し、凍結乾燥したものを用いた。測定試料は試料中のヒ素濃度に応じて BN 粉末と混合後、成型処理し、BL-9A および BL-12C において As-K 吸収端の蛍光法 XAFS 測定を行った。また、標準試料として、ヒ素に隣接する結合元素の異なる化合物を準備し、透過法により測定した。

3 結果および考察

測定ターゲットとした試料は、含有濃度や粘性の問題からプレス試料を作成することが困難なものも含まれた。特に海水影響を受けた堆積物中の低分子フルボ酸の測定は困難であった。しかし、陸成堆積物中の腐植物質に関しては、腐植物質種ごと、ホロセルロースに関しては堆積環境ごと結果が得られたため、以下の通り報告する。

陸成堆積物中の腐植物質中のヒ素は、As(V)-O が主体をなし、フルボ酸以外の腐植物質では、As(III)-O も次に主体をなす結合として同定された。測定中、ヒ素の価数は III 価から V 価に変化してしまう可能性が高いため、As(III)-O が含まれる腐植物質中には実際にはこれ以上の濃度で As(III)の状態ヒ素が取込まれている可能性は高い。この As(III)-O と同程度の量の As-S が含まれていたのがホロセルロースである。ホロセルロースは、植物由来の腐植物質であり、高蓄積性のヒ素集積植物の研究事例から植物体内へのヒ素集積メカニズムが明らかになっており、

植物体内ではヒ素が還元され、低分子のチオール化合物によって吸収・移動することが明らかにされている^[1]。植物由来の腐植物質であるホロセルロースは、As(III)-O、As-S 結合を多く含んでおり、植物体へヒ素集積機構を反映した結果を示していると考えられた。この結果は、FT-IR で解析した結果とも一致していた^[2]。また、同じホロセルロースでも、海成堆積物と河川堆積物中で顕著に見られた。As-S 結合は、少量ではあるが疎水性のフルボ酸以外で検出されており、今回解析に用いたような腐植物質中へのヒ素の取込には硫黄の関与が重要であると考えられた。一方、陸成堆積物では、フミン酸中でのみ As-C 結合が見られ、明確に As-Fe を示す結合はどの腐植物質にといても捕らえることは出来なかった。特に As-C 結合については、FT-IR 測定時にフミン酸、フルボ酸中でも少量検出されていたが、XAFS 測定では検出されず、一致しない結果を示したのもあった。この点に関しては、今後更に解析を進めてその有無を検討する予定である。

4 まとめ

天然有機質堆積物中から抽出した各種腐植物質を対象に、XAFS 測定を実施した。試料側の問題もあり、全ての試料についての測定は困難であったが、腐植物質中のヒ素は As(III,V)=O を主体として存在していることが明らかになった。また、ホロセルロース中へのヒ素の取込には硫黄成分が重要な役割を担っていることを示唆する結果が得られた。その他の結果に関しては、一部 FI-IR の測定結果と一致しない点もあり、今後更に解析を進める必要があった。そのため、本レポートは中間報告とされたい。

謝辞

本課題は初めての PF 利用・XAFS 測定だったため、仁谷浩明氏には初歩的な点からご指導を頂きました。ここに心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Mishra et al. *Aquat. Toxicol.* **86**, 205-215. (2008)
- [2] Hara et al. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 15680-15691 (2018).

* j.hara@aist.go.jp