

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340079

研究課題名(和文) 鉄酸化物分別溶解法を用いた土壌から地下水への砒素溶出メカニズム解析手法の開発

研究課題名(英文) Development of analytical method of arsenic release mechanism by selective extraction of iron oxides

研究代表者

石山 高 (Ishiyama, Takashi)

埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・地盤担当・主任研究員

研究者番号：80297621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：埼玉県中西部地域では、自然由来の地下水砒素汚染が頻りに認められている。この地域の地下水質特性は概ね共通しており、還元環境下の地下水から砒素とともに高濃度の鉄が検出されている。本研究では、鉄酸化物分別溶解法を適用して本地域における地下水への砒素溶出メカニズムを解析した。砒素及び鉄の回収率試験の結果から、クエン酸ナトリウム-ジチオナイトの混合溶液を用いるDC法が砒素溶出メカニズムの解析手法として最適であることが分かった。本地域の地下水砒素汚染は鉄還元型であり、砒素の供給源は主として鉄酸化物であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Arsenic contamination of groundwater based on natural process occurs frequently in Midwestern part of Saitama Prefecture. Chemical composition of the groundwater in this area is similar each other, and high concentration of arsenic and iron are detected under reducing conditions. In this study, arsenic release mechanism into groundwater was analyzed by using selective extraction of iron oxides in sediments. From the results of recovery test of arsenic and iron using synthetic samples, it was recognized that DC method in which sodium citrate-dithionite mixed solution is used as extracting solvent is most suitable technique for analysis of arsenic release mechanism in this area. Iron oxides are the principal source of arsenic in this area and dissolution of iron oxides under reducing conditions is a cause of release of arsenic into the groundwater.

研究分野：分析化学

キーワード：砒素 地下水汚染 鉄酸化物分別溶解法 砒素汚染メカニズム

1. 研究開始当初の背景

砒素による地下水汚染は、日本をはじめ世界各地で大きな環境問題となっている。砒素汚染に有効な対策を実施するには、汚染源や汚染範囲の特定とともに土壌から地下水への砒素溶出メカニズムの解明が不可欠である。地下水砒素汚染については既に数多くの論文が報告されており、(1)塩基性地下水との接触、(2)遊離酸化鉄の還元溶解、(3)黄鉄鉱の酸化分解、(4)リン酸イオンとのイオン交換反応など様々な溶出メカニズムが提唱されている。なかでも遊離酸化鉄の還元溶解に起因すると推察されている地下水砒素汚染は世界各地で深刻な健康被害を引き起こしており、現在、この溶出メカニズムを対象とした様々な解析手法が国内外の多くの研究者らにより検討されている。

鉄還元型の砒素溶出メカニズムでは、土壌中の遊離酸化鉄に吸着している砒素が還元環境下で鉄とともに溶出すると考えられている。したがって、地下水質や土壌中の砒素及び鉄の全含有量だけから溶出メカニズムを解明することは困難であり、解析には砒素の存在形態に着目した分析技術の導入が不可欠である(図1左)。逐次抽出法は、土壌中の砒素をイオン交換態、炭酸塩態、鉄酸化物態、有機物態など存在形態別に分析できるため、溶出メカニズムの解析手法として有用と考えられているが、何段階もの抽出を必要とすることから操作が煩雑で多大な時間を要する欠点がある(図1右)。

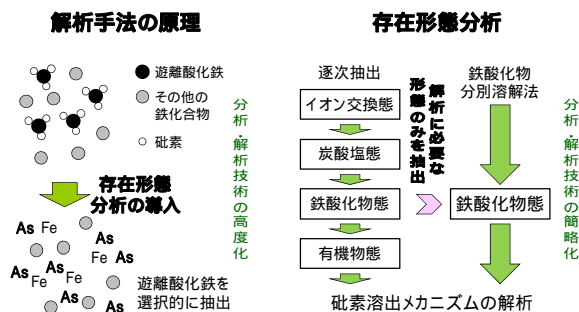


図1 本研究の概要図

2. 研究の目的

鉄酸化物分別溶解法は逐次抽出を必要としない存在形態分析法であり、土壌中の遊離酸化鉄(フェリハイドライド( $Fe(OH)_3$ )、ゲータイト( $FeOOH$ )、ヘマタイト( $Fe_2O_3$ ))を簡便迅速に抽出することができる(図1)。本研究では、自然由来と推察されている地下水砒素汚染が確認されている埼玉県中西部の地質試料を掘削採取し、この試料を用いて様々な鉄酸化物分別溶解法を実施した。

また、汚染地域の地下水質や地質解析、鉄酸化物分別溶解法による解析結果などを総合的に考慮して、当該地域の砒素溶出メカニズムの解明を試みた。

3. 研究の方法

(1)地下水試料の分析方法

JIS法(JIS K0102 工場排水試験方法)に基づいて地下水中の砒素及び鉄濃度を測定した。砒素の測定には誘導結合プラズマ/質量分析装置、鉄の測定には誘導結合プラズマ/発光分光分析装置を使用した。地下水質特性を把握するため、ポータブル型の簡易計測機を用いてpH、電気伝導度、酸化還元電位及び水温を現場で測定した。

水には、イオン交換、逆浸透の順で精製した超純水を用いた。硝酸には、有害金属測定用を使用した。その他の試薬はすべて特級品とし、精製せずにそのまま使用した。砒素及び鉄の標準溶液は、市販の標準液(As: 1000 mg/L、Fe: 100 mg/L)の一定量を水に溶解して調製した。

(2)地質試料の分析方法

本研究では、埼玉県中西部地域で掘削採取した地質試料(掘削深度: 30 m)を用いて鉄酸化物分別溶解法を実施した。ボーリング調査の結果、深度10~20 mに帯水層が確認された。当該地域における砒素検出井戸の井戸深度は10~20 mと共通していたことから、この帯水層部分を分析に使用した(1 mごとに2箇所ずつ採取)。掘削孔は、そのまま観測用井戸(ストレーナー位置: 11.5~21.2 m)として利用した。

鉄酸化物分別溶解法に用いる抽出試薬としては、ジチオナイト-クエン酸ナトリウム混合溶液、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液、シュウ酸-シュウ酸アンモニウム混合溶液を選定し、抽出液中の砒素濃度と鉄濃度の相関関係からメカニズム解析手法としての適用性について比較検討した。地質試料と抽出溶媒の混合比率、抽出時間や抽出温度などの条件を整理したものを表1に示す。

表1 各抽出条件

抽出方法	抽出溶媒	固液比	抽出時間	抽出温度	備考
DC法	0.1M ジチオナイト - 2.2%クエン酸Na	1:50	16h	室温	
Tamm法	0.2M シュウ酸 - 0.2 Mシュウ酸NH <sub>4</sub>	1:100	4h	室温	暗条件
TS法	0.04M 塩化ヒドロキシル アンモニウム - 25%酢酸	1:20	6h	約95	
改良 BCR法	0.5M 塩化ヒドロキシル アンモニウム pH1.5	1:40	16h	室温	

4. 研究成果

(1)砒素検出井戸の地下水質特性

埼玉県中西部地域の砒素検出井戸は、荒川沿いの東西約5 km、南北約15 kmの範囲に分布している。これらの井戸は、井戸深度が10~20 mと浅く、還元状態で高濃度の鉄を含む等共通の地下水質特性を有していた。観測井戸の地下水質特性を調べたところ、砒素検出井戸と同様に還元状態が強く、環境基準を上

回る砒素とともに高濃度の鉄が検出された（表2）。また、地下水のpH、EC、臭気や色調も、砒素検出井戸と観測井戸で概ね一致していた（表2）。観測用井戸及び砒素検出井戸からリン酸イオンは検出されなかった。

これらの地下水質特性の結果は、当該地域の砒素溶出メカニズムは鉄還元型である可能性が高いことを示唆している。

表2 砒素検出井戸の地下水質特性

井戸	井戸深度(m)	臭気・色調	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)	As (mg/L)	Fe (mg/L)
検出井戸A	20	・弱酸化	6.6	47	-140	0.017	31
検出井戸B	16	・水素	6.7	48	-140	0.023	31
検出井戸C	不明	・無色	6.5	33	-100	0.014	30
観測井戸	20	・茶褐色	6.8	38	-180	0.028	42

### (2) 土壌溶出量試験及び土壌全含有量試験

ボーリング調査で掘削採取した地質試料を用いて土壌溶出量試験を行ったところ、溶出した鉄と砒素濃度の間にある程度の相関性が認められた（図2）。しかし、砒素が検出された土壌溶出液は、すべて茶褐色に濁っていたことから、微細な粘土粒子の混入により砒素や鉄が検出されたものと考えられる。懸濁した土壌溶出液を限外ろ過（分子量分画10000）したところ、溶出液は無色透明となり砒素と鉄は検出されなくなった。本地質試料は掘削後1カ月以上経過しており、空気酸化により生成した鉄酸化物に砒素が強く吸着されたため、イオンの形で溶出しなかったものと考えられる。

全含有量試験を行ったところ、鉄と砒素の間には相関性がまったく認められなかった（図3）。砒素は鉄酸化物表面に特異的に吸着することが知られているが、鉄は土壌中に酸化物態としてだけでなく様々な形態で含まれている。全含有量試験では、酸化物態以外の鉄も溶解するため、砒素と鉄の間に相関性が得られなかったものと考えられる。

以上の結果からも明らかなように、土壌から地下水への砒素溶出メカニズムを解明するためには、鉄酸化物を選択的に抽出する鉄酸化物分別溶解法の適用が不可欠である。

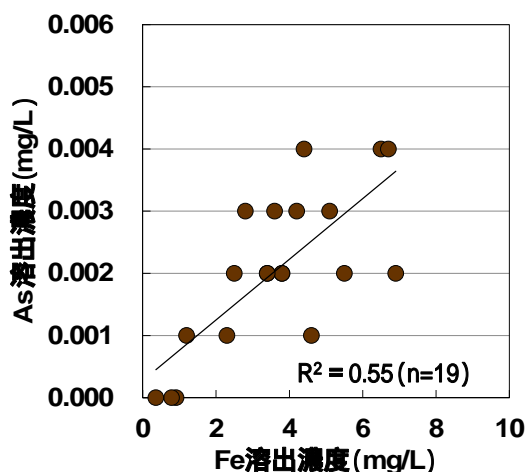


図2 砒素と鉄の溶出濃度の関係

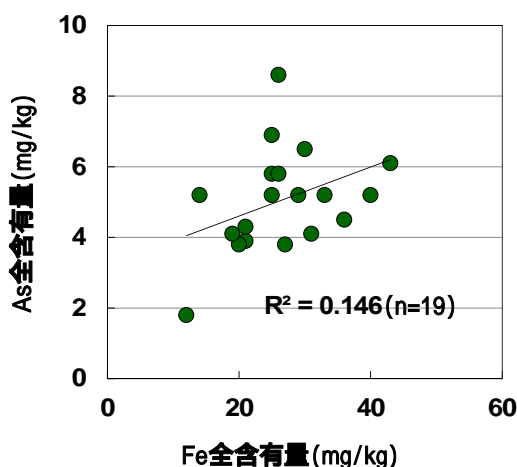


図3 砒素と鉄の全含有量の関係

### (3) 鉄酸化物分別法の適用

ジチオナイト-クエン酸塩還元抽出法（DC法）を用いて砒素抽出量と鉄抽出量の関係を調べたところ、両者の間に良好な相関関係が成立した（図4）。また、砒素と鉄の抽出量の比率（ $As/Fe=6 \times 10^{-4}$ ）は、地下水水中での砒素と鉄の濃度比率（ $As/Fe=8 \times 10^{-4}$ ）と概ね一致した。これらの結果は、DC法が溶出メカニズムの解析手法として有効であり、当該地域の砒素汚染が鉄還元型であることを示している。砒素抽出量とマンガン抽出量の関係を調べたところ、両者の間に高い相関性は認められなかったことから、当該地域における砒素の供給源は主として鉄酸化物であると考えられる。

酸性シュウ酸塩抽出法（Tamm法）による砒素抽出量と鉄抽出量の相関性はDC法よりも低く、DC法と比較して砒素抽出量は変化しなかったものの、鉄抽出量は約2倍に増加した（図4）。Tamm法は、非晶質鉄酸化物だけでなく、磁鉄鉱も溶解すると報告されている。分析に使用した帯水層部分の地質試料にも磁鉄鉱が多量に含まれていたため（磁石で確認）、DC法に比べて高濃度の鉄が抽出されたものと考えられる。磁鉄鉱の含有量は深度毎に異なるため、Tamm法における砒素と鉄の相関性はDC法のそれに比べて低下したものと考えられる。

塩化ヒドロキシルアンモニウム抽出法（改良BCR法及びTS法）では、DC法やTamm法に比べて鉄及び砒素の抽出量は低値を示すという結果が得られた（図4）。改良BCR法及びTS法で使用する塩化ヒドロキシルアンモニウムはジチオナイトに比べ還元力が弱く、抽出液の酸化還元電位は抽出操作終了後、280 mV vs. Ag/AgClであった。したがって、これらの方法では鉄酸化物の還元溶解が不十分であり、残存した鉄酸化物に砒素が再吸着した可能性が考えられた。砒素の再吸着を確認するため、改良BCR法やTS法による抽出操作後、連続してDC法を行った。その結果、鉄とともに高濃度の砒素が抽出され、鉄酸化物への砒素の再吸着が確認された。

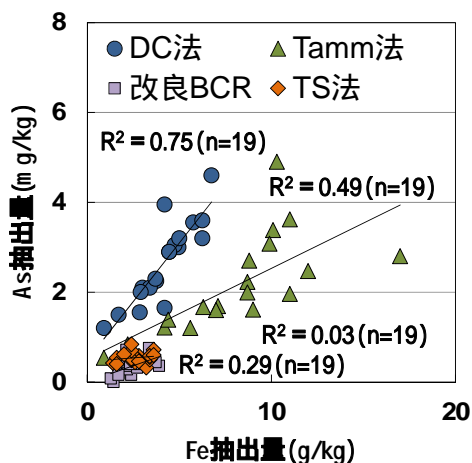


図4 砒素抽出量と鉄抽出量の関係

土壤中の砒素は、イオン交換態や炭酸塩態としても存在している可能性が考えられる。そこで、既存の逐次抽出法で地質試料に含まれている砒素の存在形態を解析した。その結果、帯水層（深度 11～20 m）に含まれている砒素のほとんどは鉄酸化物態として存在していることが判明し（図5）逐次抽出法の代わりに鉄酸化物分別溶解法を適用した場合、イオン交換態や炭酸塩態の影響は大きな問題とならないことが確認できた。

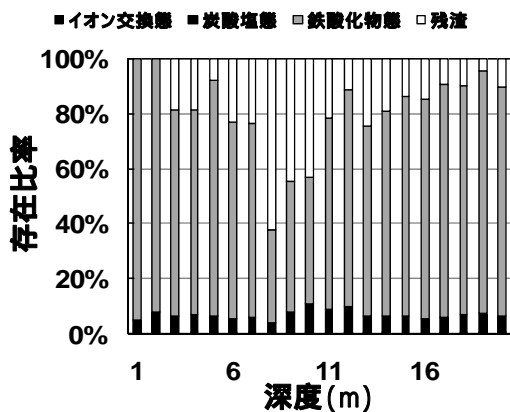


図5 土壤中砒素の存在形態分析結果

#### (4) 砒素溶出メカニズムの解析

本地域の地下水は酸化還元電位が-200 mV vs. Ag/AgCl と低く、砒素とともに高濃度の鉄を含んでいる。地下水の pH は 6.5～7.0 であり、リン酸イオンは全く検出されなかった。また、地質中の砒素含有量は表層土壌及び泥炭層で若干高かったものの(26～38 mg/kg) それ以外の地層ではすべて 10 mg/kg 以下であった。当該地域における地下水質特性及び地質特性、鉄酸化物分別溶解法による解析結果から、地下水砒素汚染は自然由来であり、鉄還元型の砒素溶出メカニズムに起因することが判明した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. 石山高、八戸昭一、瀧元栄起 他3名、土壤中重金属類の溶出特性解析とそれに基づく土壤汚染の類型化: 査読有: 15号、2015、126-131

〔学会発表〕(計4件)

1. 石山高、八戸昭一 他2名、鉄酸化物分別溶解法を適用した地下水砒素汚染メカニズム解析手法の検討、第19回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会、2013年6月13日、京都大学百周年時計台記念館

2. 石山高、八戸昭一、瀧元栄起、土俵中砒素を対象とした鉄酸化物分別溶解法の特徴とその問題点、第49回日本水環境学会年会、2015年3月17日、金沢大学角間キャンパス

3. 石山高、八戸昭一、瀧元栄起、中国農用地土壌における有害重金属類の存在形態分析と植物への移行特性の解析、第21回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会、2015年6月19日、九州大学伊都キャンパス

4. 石山高、八戸昭一、瀧元栄起、アルカリ天然素材を用いた海成堆積物の長期汚染リスク対策手法の開発、第50回日本水環境学会年会、2016年3月17日、徳島市アスティとくしま

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

石山 高 (ISHIYAMA TAKASHI)

埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・  
地盤担当・専門研究員

研究者番号：80297621

(2)研究分担者

八戸 昭一 (HACHINOHE SHOICHI)

埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・  
地盤担当・主任研究員

研究者番号：70415397

濱元 栄起 (HAMAMOTO HIDEKI)

埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・  
地盤担当・専門研究員

研究者番号：40511978