

博士論文

土壤中のアンチモン(III)酸化メカニズムに関する研究

傅 磊

目次

第1章 緒言.....	1
1.1 アンチモン.....	1
1.2 環境中における Sb の挙動.....	3
1.2.1 大気における Sb の挙動.....	3
1.2.2 水における Sb の挙動.....	4
1.2.3 土壌における Sb の挙動.....	5
1.3 土壌における Sb(III)酸化反応の研究現状と課題.....	6
1.4 本研究の目的と概要.....	7
第2章 自然土壌における Sb(III)酸化反応の観測.....	8
2.1 序.....	8
2.2 実験.....	10
2.2.1 土壌.....	10
2.2.2 土壌採取及び前処理.....	11
2.2.3 土壌試料中 Fe、Mn 含有量の測定.....	11
2.2.4 Sb(III)酸化反応実験試料調製.....	15
2.2.5 X線吸収微細構造(XAFS)法による Sb(III)酸化反応の観測.....	16
2.3 結果と考察.....	19
2.3.1 土壌試料金属含有量測定.....	19
2.3.2 Sb の化学形態.....	20
2.3.3 Fe、Mn の化学形態.....	26
2.4 結論.....	30
第3章 人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証.....	31
3.1 序.....	31
3.2 予備実験.....	32
3.2.1 人工土壌作製.....	32
3.2.2 HG-ICP-OES による Sb の価数別測定.....	32
3.2.3 実験室での Sb(III)酸化反応実験.....	36

3.3 実験.....	38
3.3.1 試料調製.....	38
3.3.2 XAFS 測定・解析.....	39
3.3.3 高時間分解能での XAFS 測定.....	40
3.4 結果と考察.....	41
3.4.1 予備実験.....	41
3.4.2 Sb(III)酸化反応の検証.....	47
3.4.3 高時間分解能での Sb(III)酸化挙動.....	48
3.4.4 酸化反応速度定数比較.....	51
3.4.5 酸化メカニズムの検討.....	52
3.5 結論.....	55
第4章 Sb 汚染土壌修復への応用	56
4.1 序.....	56
4.2 実験.....	57
4.2.1 供試土壌.....	57
4.2.2 土壌試料中 Fe、Mn 含有量の測定.....	58
4.2.2 汚染土壌試料調製.....	58
4.2.3 XAFS 測定・解析.....	59
4.3 結果と考察.....	61
4.3.1 土壌試料中 Fe、Mn の含有量.....	61
4.3.2 Sb XANES 経時変化	61
4.3.3 汚染土壌修復の可能性.....	64
4.4 結論.....	66
第5章 結言	67
参考文献.....	70
謝辞.....	76

第1章 緒言

1.1 アンチモン

アンチモン(Sb)は高い毒性を持つことで有名なヒ素と同じ 15 族の元素である。その毒性は多くの研究で示され、反復投与毒性[1,2]や粉塵吸入毒性[3]、発ガン性[4,5]などの毒性が認められている。日本では毒物及び劇物取締法及び毒物及び劇物指定令によりアンチモン化合物及びこれを含有する製剤は硫化アンチモンなど一部の例外を除いて劇物に指定されている。しかしながら、高い毒性を持つ一方、アンチモンは工業材料として多岐にわたる用途に用いられている(Table 1.1)。アンチモン地金として様々な合金や蓄電池などで利用され[6]、そして近年、酸化アンチモンとしての用途が急増した。中でも 95%が三酸化アンチモンとして利用されており、その用途の 80%以上は各種プラスチック等の難燃助剤である。残り 20%弱はポリエステルなどの重合触媒、ガラスの清澄剤、顔料などとして使われている。

Sb が広く使われてきた結果、自然界への蓄積が進み、日本国内においては Sb を主目的として製品からの Sb 回収・リサイクルが行われておらず(Table 1.2)、毎年グローバルにおいて 100,000 トン以上の Sb が環境に排出されている[7,8]。Sb による環境汚染がさまざまな場所で報告されている。Sb は金属硬化作用を有するため、銃弾等に使用される硬鉛合金に添加剤として用いられており、その結果として銃弾合金による射撃場周辺の土壌汚染が多く報告されている[9,12,13,14,15]。過去の研究結果によると、射撃場土壌における 5,900 mg/kg 以上の Sb 汚染が発見されており[16]、これらの濃度は Sb のグローバル土壌平均濃度 0.5 mg/kg[17]の 11,000 倍に達している。鉱山や精錬所の精錬工程における Sb の排出によって周辺土壌や河川への汚染も確認されている[10,11]。2011 年に Okkenhaug らは、中国南部にある既存 Sb 鉱山の土壌に 527-11,798 mg/kg の Sb が含まれていることを発見した[11]。また日本においては、市ノ川鉱山周辺の河川での Sb 汚染も発見された[18]。精錬所に関しては、久保田らによる日本精鉱中瀬精錬所、三国精錬所、日鉱金属佐賀関精錬所周辺土壌の分析などが挙げられる[6,19,20]。上記三地点の結果をしてみると、数百 ppm の Sb が発見されており、平均値で非汚染土壌の 100 倍前後、最大値で約 700~900 倍の値が得られた。また、Paoletti らは都市周辺のゴミ焼却灰中の Sb が濃縮していることを報告しており(10~60 mg/kg)、プラスチック等の工業製品がその起源であることを示唆している[21]。

上記のように Sb は広く使われ、そして採掘・精錬、加工・利用、廃棄のそれぞれの過程で環境中に排出され、特に精錬所や利用場所周辺の土壌に濃縮されている。しかしながら、Sb の環境挙動に関する研究は十分に行われていたため、研究が急務とされている。

Table 1.1 Sb の国内需給[22]

		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	15/14比	
供給	輸入	塊・粉	7,285	7,483	6,740	3,845	6,885	6,929	6,365	5,382	6,540	5,138	79%
		三酸化アンチモン	6,777	6,430	6,456	3,901	5,908	4,369	3,910	3,575	4,036	3,684	91%
		三硫化アンチモン	129	129	162	67	312	347	359	339	321	422	132%
		小計	14,191	14,042	13,358	7,812	13,105	11,644	10,634	9,296	10,896	9,244	85%
	合計	14,191	14,042	13,358	7,812	13,105	11,644	10,634	9,296	10,896	9,244	85%	
内需	三酸化アンチモン (国内メーカー出荷実績)	難燃助剤	5,470	5,250	4,428	3,757	4,848	3,700	3,565	3,328	3,537	3,312	94%
		塗料・顔料	230	264	182	239	270	197	182	198	184	191	104%
		ガラス	18	10	14	27	26	7	5	54	18	5	28%
		その他	401	625	787	1,144	1,517	1,060	883	917	1,203	1,049	87%
		小計	6,118	6,148	5,411	5,167	6,661	4,965	4,634	4,498	4,942	4,556	92%
	地金	地金生産量	275	270	325	239	304	439	143	139	94	15	16%
		前期繰越在庫	-	-	-	-	-	-	245	199	184	184	100%
		小計	275	270	325	239	304	439	388	338	278	199	72%
		三硫化アンチモン輸入量(摩擦材・他)	129	129	162	67	312	347	359	339	321	422	132%
		小計	6,522	6,547	5,898	5,472	7,277	5,750	5,381	5,175	5,541	5,178	93%
	アンチモン原料・素材輸出合計	2,125	3,077	2,380	1,819	2,226	2,965	1,783	1,901	1,799	1,598	89%	
	合計	8,647	9,624	8,278	7,292	9,502	8,716	7,164	7,076	7,339	6,776	92%	
	供給-需要	5,544	4,418	5,080	521	3,603	2,929	3,470	2,220	3,557	2,468	69%	

純分：地金に含まれている Sb の分量。純度。

純分換算率：三酸化アンチモン 82.5%、三硫化アンチモン 71.0%。

Table 1.2 Sb のリサイクル率[23]

		単位:純分t				
区分	内訳	2009	2010	2011	2012	2013
見掛消費	国内発生量	239	304	435	143	139
	リサイクル	0	0	0	0	0
	原料・素材 輸入-輸出	6,034	10,893	8,705	8,944	7,643
	合計①	6,273	11,196	9,140	9,087	7,782
	リサイクル量②	0	0	0	0	0
	リサイクル率②/①	0%	0%	0%	0%	0%

純分：地金に含まれている Sb の分量。純度。

純分換算率：三酸化アンチモン 82.5%、三硫化アンチモン 71.0%。

1.2 環境中における Sb の挙動

アンチモンは、環境中では主に 3 価アンチモン(Sb(III))と 5 価アンチモン(Sb(V))として存在しており、存在形態によって性質や毒性が異なり、可溶性アンチモン塩の毒性は、Sb(III)のほうが Sb(V)よりも 10 倍強いとされている[24,25]。

したがってアンチモンに関しては環境中における価数変化あるいは化学挙動について検討する必要がある。自然環境における Sb の化学挙動を Fig. 1.1 に示す。各環境中における具体的な Sb の挙動についてそれぞれ説明する。



Fig. 1.1 自然環境における Sb の化学挙動

1.2.1 大気における Sb の挙動

酸化アンチモンは、精錬所や火力発電所などの人為起源及び火山などの自然起源から排出される[26]。大部分の Sb はサブミクロン粒子や蒸気状態で燃焼過程からとして排出さ

れるため、粒径は最も小さいカテゴリーに属すると言われている[27]。そして、燃焼過程で蒸発した後に煙突の中で凝集される傾向がある[28]。また、自動車のブレーキパッド利用時の摩擦熱による Sb 含有粉塵や Sb 含有燃料からの排出も主要な排出源である[29,30]。

Sb が大気中に排出された後、粒子または粒子状物質に吸着した状態で存在すると推定される。風により移動しながら、重力沈降及び粒子状物質への乾性沈着や湿性沈着により大気中から除去される[31]。彼らによると、大気中における Sb の移動速度と移動距離は粒子の直径や密度、煙突の高さなどに関係する。5 μm を超える大きな粒子の除去は主に重力沈降で、小さな粒子は乾性沈着や湿性沈着によって除去される。また、排出源から遠く離れた島における研究では、98%が湿性沈着であり、残り 2%が乾性沈着であった[28]。Sb は他の多くの金属類と比較して雨滴中での存在割合が大きいため、大気中から地上への沈降半減期は、大きな粒子では数時間である一方、小さな粒子では 30 日にも及ぶことがある。Mueller らによるとアンチモンの大気中からの除去半減期は、Sb 単体は約 1.9 日、三酸化アンチモンは約 3.2 日であった[32]。

粒径が小さい Sb が肺に入り込み人体に悪影響を与えるため、大気における Sb の研究は主に粒径やトータル Sb 濃度測定方法に着目されている。価数についての研究は少ない。また、大気中の Sb の粒子状態や沈降位置によってその後の化学挙動にも大きく異なってくるであろう。

1.2.2 水における Sb の挙動

自然起源として土壌からの溶出、岩石の風化など、人為起源として鉱山や精錬所の廃水により Sb は河川中に排出され、80%以上が水溶性で水流につれ移行し[33]、徐々に底質に吸着される。吸着キャリアとして底質に含まれる鉄・マンガン・アルミニウムなどの水酸化物が挙げられる[34]。

水における Sb の研究に関しては主に Sb の酸化還元状態、つまり Sb(III)と Sb(V)の比率に着目されている。Filella らは他の研究者が行った 122 個の研究データを纏め、37%の研究では Sb(III)/Sb(V)比が示されていた[35]。酸化的水環境では Sb が主に Sb(V)として存在しており、時に Sb(III)も検出されるが、多くても 10%以下であった。Sb(V)は主に Sb(OH)₆として存在することが示された[36]。極端な還元的水環境では Sb の大部分が Sb(III)であり、Sb(OH)₃、Sb(OH)₄などとして存在していると言われている[37,38,39]。また、底質に吸着された Sb はアンチモンの微生物によるメチル化も発見された。好気的および嫌気的条件下で 120 日にわたって培養したところ、3 種類の有機アンチモン化合物が確認され、そのうち、変換した 2 種類の有機アンチモン化合物はメチルアンチモン酸とジメチルアンチモン酸に同定された。

ただ有機アンチモン化合物への変換率は低く、0.1%以下であった[40]。

なお、常温常圧における三酸化アンチモンや五酸化アンチモンの溶解度は小さいため、水環境中の Sb 濃度も非常に低いと報告されている[34]。世界の主要河川中の Sb 平均濃度は約 1 µg/L、海水中の Sb 濃度は約 0.2 µg/L と報告されている[41]。

1.2.3 土壌における Sb の挙動

Sb 含有粉塵は重力沈降や乾性沈降、湿性沈降によって多くの場合は土壌に落下する。また焼却灰も土壌に埋められる。このように、1.2.1 で説明した主要な Sb 関係の排出は主に土壌にインプットされる。また、1.2.2 で述べたように、水環境中の平均 Sb 濃度も低いため、土壌における Sb の挙動に関する知見は極めて重要である。

土壌における Sb の挙動研究の大半は土壌の溶出実験である。溶出溶媒は水をはじめ、クエン酸やシュウ酸、EDTA などが挙げられる。多くの研究では逐次抽出が行われ[42,43,44,45,46,47]、それらの結果を見てみると Sb は酸化鉄相に少し存在するも、主に残留相に残ることが分かってきた。したがって、Sb は強く土壌に吸着され、移動性が低いと言われている。

また、土壌における Sb の化学形態について、Oorts らの研究では Sb_2O_3 を汚染物質として土壌に排出し、2 日間以内に 70%の Sb が Sb(V)として存在していることを示した[48]。光延らによる市ノ川鉦山周辺の土壌中の Sb の分析結果では、広い酸化還元状態において($E_h = 360 \sim -140\text{mV}$, $\text{pH} = 8$)、殆どの Sb が Sb(V)として存在していた[18]。一方で、Ainsworth らがある精錬所周辺の土壌を分析したところ、Sb が Sb_2O_3 として排出され、そのまま表層土壌中に Sb(III)として存在していたとの報告がある[49]。また、土壌における Sb の移動性が低い理由として Sb が安定な化合物 Sb_2O_3 として存在しているのではないかという意見もあった[50]。しかしながら、先行研究を纏めて見ると、土壌における Sb は Sb(III)として排出されても、徐々に Sb(V)に酸化されていき、いろいろな酸化還元状態において主に 5 価として存在することが広く認識されている。

1.3 土壌における Sb(III)酸化反応の研究現状と課題

同じ 15 族元素であるヒ素に比べ、Sb の研究は少なく、特に土壌における Sb(III)酸化反応についての研究はほとんどない。これまで行ってきた土壌中の Sb に関する研究では、Sb 汚染があった鉱山や精錬所の周辺の土壌を用いて溶出実験や逐次抽出実験を行い、Sb の濃度や存在形態を分析してきた。上記水環境中の Sb の測定のように、Sb の酸化還元状態、つまり Sb(III)と Sb(V)の分析が主である。測定方法についてはボルタンメトリーや HG、HPLC、ICP-MS などの方法が挙げられる。逐次抽出実験において、クエン酸などの酸化還元状態を保持できる溶媒を用いて、最大抽出率を得ることが目的である。しかしながら、今となっても抽出方法が統一されてなく、抽出率や抽出過程での酸化還元状態の変化も一つ重要な課題である。近年、XAFS 分析法による土壌非破壊分析が多くなってきた。XAFS とはエックス線吸収微細構造のことで、英語で X-ray Absorption Fine Structure の頭文字をとっている。元素選択性が高く、周期表上のほぼすべての元素に適用できる。Sb を含んだ汚染土壌に X 線を照射し、Sb の吸収スペクトルを解析することで Sb の価数や近傍構造、隣接する原子までの距離などの情報を得ることができる。

Sb(III)酸化反応のメカニズムについての研究も少なく、Belzile らは河川や底質に含まれている非晶質水酸化鉄や水酸化マンガンが水環境中の Sb(III)が Sb(V)への酸化に寄与しているのではないかと推測している[51]。また、Bai らの研究ではバッチ実験を行い、水溶液において、水酸化マンガンが Sb(III)酸化反応に寄与し、水酸化鉄が Sb(III)や Sb(V)の吸着に寄与することが報告されている[52]。

上記に述べたように、土壌においてはフィールドサンプル分析が主であり、ほとんどの Sb が土壌に排出された後に Sb(V)として存在するという結果までしか情報がない。また、水環境中の Sb(III)酸化反応についていくつか研究があったが、土壌における Sb(III)酸化反応の観察及びメカニズムの検討はない。土壌への排出が多く報告されているにもかかわらず、土壌中の Sb(III)酸化反応などの挙動について研究が十分に行われていたため、研究が急務である。

1.4 本研究の目的と概要

これまで述べてきたように、Sb は工業製品で広く利用され、環境中への排出量が年々多くなり、自然界への蓄積が進み、一つの環境問題になってきた。一方で、環境における挙動の研究が少なく、特に土壌中の Sb(III)酸化反応について、メカニズムが明らかにされていない。酸化メカニズムの解明については、より詳しい Sb の環境挙動の知見を得ることと将来的な土壌汚染修復のためにも非常に重要な観点になってくると考えられる。そこで、本研究では、これまで研究されなかった土壌中の Sb(III)酸化反応について、反応プロセスを観測し、酸化に寄与する酸化剤を明らかにすることを目的とし、さらに Sb(III)酸化反応のメカニズムについて考察する。本研究の最後には、実際の自然土壌を用い、Sb(III)を人工的に汚染させ、酸化に寄与する酸化剤を使用して汚染土壌修復への応用に検証を試みる。

土壌における Sb(III)酸化反応の観測は、逐次抽出実験ではなく、固体試料をそのまま非破壊で測定できる X 線吸収微細構造(XAFS)法で測定を行った。

第 2 章では自然土壌を用いて、一定濃度の Sb(III)を付加し、XAFS 法にて土壌中の Sb、Fe、Mn K 端 XANES、EXAFS スペクトルを測定し、Sb(III)酸化反応を観測し、酸化反応速度定数を求めた。また、その酸化過程で Fe と Mn がどのような挙動を取っていたかのを Fe と Mn の XANES スペクトルから解析し、Sb(III)酸化反応に関与する元素の特定をした。

第 3 章では Sb(III)酸化反応に寄与する元素を特定すべく、複雑な自然土壌環境から実験室に戻り、反応系を単純化し、人工土壌を作製し、高時間分解能での XAFS 連続測定で人工土壌における Sb(III)酸化反応の観測に試みた。また、XAFS 測定の前に、実験室にて人工土壌を調製し、Sb(III)を付加し、酸化反応を開始させ、一定期間後に Sb の抽出実験を行い、HG-ICP-OES 法を用いて抽出液中の Sb 価数別に分析することによって、Sb(III)酸化反応の検証実験を行った。そして XAFS 法を用いて、Sb(III)酸化反応を観察した。さらに高時間分解能での Sb(III)酸化反応を観測し、反応速度定数を求め、自然土壌における Sb(III)酸化反応速度との比較をした。最後にこれまでの議論に基づいて土壌における Sb(III)酸化反応のメカニズムについて考察した。

第 4 章ではこれまでわかってきたことを実践し、Sb 汚染土壌修復への応用にに着目した。排出源から遠く離れた島における Sb 非汚染土壌用いて酸化剤を加える前後の土壌 Sb(III)酸化能力の評価をした。

第 5 章では本論文の総括を行った。本研究で得られた土壌における Sb(III)酸化反応の観測方法やメカニズムなどの知見は土壌環境中の Sb(III)挙動や今後環境修復に対する一つの有力な参考になることと考えられる。

第2章 自然土壌における Sb(III)酸化反応の観測

2.1 序

まず、酸化的環境や還元的環境において、元素は異なる化学形態として存在し、環境の酸化還元電位に対応した価数や配位数をとる。たとえば、pH8.2、25°Cの海水中における微量元素の価数と海水の酸化還元電位 Eh との関係を Fig. 2.1 に示す[53,54]。この図で示されているのは、各元素の酸化体と還元体の濃度が等しくなる時の海水の酸化還元電位(Eh)の値である。この図のように、元素によって Eh が異なるので、環境中の元素の化学形態を分析することで、該当する環境中の酸化還元状態の評価を行うことが可能になる。

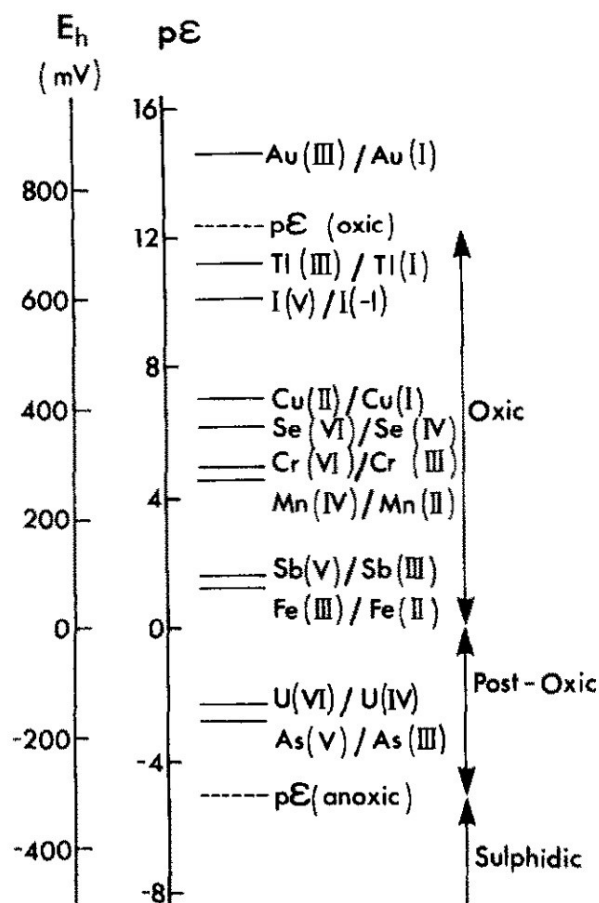


Fig. 2.1 環境中の酸化還元状態による元素の価数変化

また、この図からは各元素の酸化還元能力の比較もできる。Sb の位置を見てみると、海水環境において、酸化能力が比較的高い Mn や Cr、Se、Cu などの元素が Sb の酸化に寄与する可能性が見えてくる。一方で、Fe が Sb よりも下の位置に存在しているため、Sb の酸化に寄与しないことになる。水環境における Sb(III)酸化反応について、いくつか研究が行われ[51,52]、Mn(IV)が Sb(III)の酸化に寄与する結果は一致するが、Fe(III)については検証結果が異なる。一方で、土壌環境における Sb(III)酸化反応の観測については実験方法(逐次抽出)が難しいことと、抽出過程で価数に変化してしまう可能性もあるため、これまではほとんど研究されなかった。近年、XAFS 法による土壌非破壊分析を用いて土壌中の Sb の化学形態をリアルタイムで分析することができるようになった。測定時間が短いため、フィールドサンプルの分析だけでなく、Sb(III)酸化反応の観測も可能になったと考えられる。

上記のように、本章では、Sb、Mn、Fe と対象に、XAFS を用いて自然土壌に人為的に Sb を加えた土壌試料に対して Sb(III)酸化反応プロセスの観測を試みる。そして、Sb(III)酸化反応に寄与する元素について考察し、酸化速度の推定を行う。

2.2 実験

2.2.1 土壌

本研究では黒ボク土を土壌試料として採用した。黒ボク土は亜寒帯南部から湿潤亜熱帯モンスーン地域、特に環太平洋火山帯の火山周辺に広く分布し、母材である火山灰と腐植で構成され、火山山麓の台地や平地で広く分布する。日本では東日本と九州地方の台地を中心に分布し、全国の16.4%を占める。その約1/2が森林であり、約1/4が普通畑、樹園地、水田として利用され、残り1/4は草地などである。全国の普通畑に占める黒ボク土の割合は46.5%と非常に大きい[55]。理化学的な特徴としては、粘土鉱物アロフェンなどの非晶質成分由来の活性水酸基が多いことや土壌粒子表面の荷電がpHの影響を受けやすい、AlやFe含有量が高いことなどが挙げられる[56,57]。また、粘土鉱物アロフェンの含有の有無からアロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土に分類される。前者は弱酸性、後者は強酸性の性質を持つ。一般的な黒ボク土の粘土鉱物組成をTable 2.1に示す。

黒ボク土におけるSb(III)酸化反応を検討することで、自然土壌環境中のSbの化学挙動について有益な知見が得られるものと考えられる。

Table 2.1 黒ボク土の粘土鉱物[78]

珪酸塩鉱物	
1:1型鉱物	ハロイサイト、カオリナイト
2:1型鉱物	スメクタイト、バーミキュライト、雲母
2:1:1型鉱物	クロライト
2:1型-2:1:1型鉱物中間種	
イモゴライト	
アロフェン	
酸化物・水酸化物鉱物	
アルミニウム	
鉄	
マンガン	
珪酸(オパーリンシリカ)	
アルミニウム、鉄-腐食複合体	

2.2.2 土壌採取及び前処理

黒ボク土試料を東京都目黒区にある公園で、表層の落ち葉などの植物遺骸など(O層)を取り除き、表層土壌(0-15cm : A層)を移植小手を用いて採取した(Fig. 2.2)。採取した土壌試料は、ほかの異物の混入がないように注意を払い、よく洗浄したポリ瓶に入れ、実験室に持ち帰り、一部は未乾燥のままビニール袋に密封して室温にて保存した。残りは凍結乾燥機を用いて一昼夜凍結乾燥を行った。その後、動植物遺骸やごみ、小石などを取り除き、2mmの篩を通しよく混合してポリ瓶に入れ室温で保存した。Sb(III)酸化実験を行う前に、土壌の化学組成を求めた。



Fig. 2.2 土壌試料採取地点

2.2.3 土壌試料中 Fe、Mn 含有量の測定

Sb(III)を加える前に、黒ボク土試料中の Fe、Mn 含有量の測定を行った。金属含有量測定は誘導結合プラズマ発行分光法(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry : ICP-OES)と機器中性子放射化分析(Instrumental Neutron Activation Analysis : INAA)法を用いて求めた。

前処理を終えた黒ボク土試料を約 1g 精秤し、酸分解実験を行い、ICP-OES にて土壤中の Fe、Mn 含有量を分析した。また、INAA の場合では、黒ボク土試料を約 30mg 精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入した後、INAA にて短寿命、長寿命法を用いて土壤中の Fe、Mn 含有量を分析した。

2.2.3.1 土壤酸分解実験

フッ化水素酸は、土壤中のケイ素及びケイ素酸塩類と反応して揮発性の四フッ化ケイ素を生成する。加熱により四フッ化ケイ素を揮発させ、ケイ酸塩を破壊し、構成成分として含まれている金属元素類遊離させることができる。土壤に含まれている金属元素を測定するための化学的前処理方法の一種である。

本研究における具体的な操作手順としては、まず、土壤試料を約 1g 精秤しテフロンビーカーに入れ、過塩素酸 5 ml 及び硝酸 5 ml を加え、時計皿を覆い、2~3 時間ホットプレート上で加熱した。次いで時計皿を取り、次第に温度を上げつつ、内容物が飛散しないように注意しながら加熱を続け、蒸発乾固させ、冷却した。その後、過塩素酸 5 ml 及びフッ化水素酸 10 ml を徐々に加え、次第に温度を上げつつ加熱を続け、過塩素酸の白煙を 15 分間ほど激しく出させた後、一旦加熱を中断し、さらにフッ化水素酸 10 ml を追加し、再び温度を上げて加熱を続け、内容物を蒸発乾固させた。放冷後、6 N 塩酸 5 ml 及び硝酸 1 ml を加え、時計皿を覆い、1 時間ほど軽く加熱したあとに水を約 30 ml 加え、時計皿をかぶせたまま 1~2 時間ほど軽く沸騰させて内容物を完全に溶解させた。その後、酸分解液を 100 ml のメスフラスコに移し、放冷後定容し保存した。

2.2.3.2 ICP-OES 分析

土壤試料の酸分解を行った後、誘導結合プラズマ発行分光法(ICP-OES)を用いて、酸分解液適宜希釈し、検量線法により溶液中の Fe、Mn の半定量測定を行った。ICP-OES は、Agilent Technologies 製 720 ICP-OES システムを用いた。ICP-OES 測定条件を Table 2.2 に示す。さらに、土壤試料に含まれる Fe、Mn の半定量分析を行った後に、INAA 法を用いて、非破壊分析で土壤試料中の Fe、Mn の含有量を測定した。次は INAA 法について述べる。

Table 2.2 ICP-OES 測定条件

項目	条件
RF パワー	1.2 kW
プラズマフロー	15 L/min
補助フロー	1.5 L/min
ネブライザフロー	0.75 L/min
Fe 測定波長	238.204 nm
Mn 測定波長	257.610 nm

2.2.3.3 機器中性子放射化分析(INAA)

元素は中性子に照射されると不安定になり、放射性核種へと変化する。その核種は元素によって特有の半減期を持っており、放射壊変するときはその元素特有のエネルギーを有する放射線を出す。INAAはこの性質を利用し、試料に中性子を照射し、出てくる放射線のエネルギーや強度を測定し、そして同時に測定した元素含有量が分かっている標準試料の放射線に比較することで、試料中の元素含有量を分析する方法である。

また、INAAの特徴として、原子炉などの特殊な設備が必要となるが、検出感度が非常に良いこと(ppm~ppb オーダー)や試料を破壊せず多種の元素を一斉測定できること、特別な前処理を要さず分析できること、少量試料で十分測定できること(本研究では約 30mg)などの利点が挙げられる。

INAAでは中性子に照射された試料中の各元素が放射性核種となり、その壊変によって放出される放射線を測定するが、元素によって照射してから壊変するまでの時間(半減期)が異なる。簡単に類別すると短寿命核種(半減期が数十分程度)・中寿命核種(半減期が数日程度)・長寿命核種(半減期が数週間程度)に分けられている。照射直後は短寿命核種からの放射線が強くほかの核種の放射線が正しく検出できず、数日後には短寿命核種の放射線が弱まり、中寿命核種の放射線測定が可能になる。同様に、2週間程度の後には中寿命核種の放射線も弱まり長寿命核種からの放射線を測定できるようになる[58]。

上記のように、INAAは試料に対して特別な前処理を施す必要がなく、非破壊の状態で試料中に含まれる元素の含有量を同時に測定することができる。また、多くの元素に関しては

高感度であり、本研究のように様々な元素が含まれていると考えられる黒ボク土試料の Fe、Mn 定量分析を行うのに非常に有効な手法だと言える。また、土壌酸分解実験を行った後に ICP-OES 測定で得られた結果の検証にもなる。

2.2.3.4 INAA 試料調製

前処理を終えた黒ボク土試料について、短寿命核種用、中・長寿命核種用の 2 種ずつ調製した。2 種とも約 30mg ずつを 0.01mg 単位の精度で精秤し、ポリエチレン製の袋に二重封入した。中・長寿命核種用試料の中性子照射時間が同じであるため、一つの試料にして、測定時期をずらして 2 回測定を行った。

標準試料について、2 種類を準備した。1 種類目は測定対象となる元素の溶液をしみこませたろ紙を乾燥させて作製した一次標準試料、2 種類目は元素の組成が分かっている底質の二次標準試料である。

一次標準試料の作製方法について、まず定量ろ紙 No.5C(東洋濾紙株式会社)を適当な大きさの正方形に切り、0.1N 硝酸に約 1 日漬けてろ紙に含まれている金属元素を溶かし出し、超純水で洗浄し乾燥させた。その後に各元素の原子吸光分析用標準溶液または特級試薬から調製した溶液をマイクロピペットで採取し、上記のろ紙にしみこませて乾燥させ、折り畳んで土壌試料と同様にポリエチレン袋に二重に封入して、測定に用いた。

二次標準試料については、産業技術総合研究所地質調査総合センターの標準試料のうち、JLk-1(湖底堆積物)、JSd-2(河川堆積物)を、得られた測定値の信頼性を確かめるためのものとして用いた。これらの試料も土壌試料と同様の重量を精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入した。

2.2.3.5 INAA 測定、解析

INAA 測定は 2017 年 11 月 13 日～11 月 16 日で京都大学原子炉実験所で行った。中性子の照射は、実験所の研究用原子炉 KUR を使用した。KUR はスイミングプールタンク型の原子炉で、炉心は、約 20%濃縮ウランの板状燃料要素と黒鉛反射体要素とからなり、軽水を減速・冷却材とした最大熱出力 5 MW、平均熱中性子束約 $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$ の原子炉である[59]。また、同実験所にあるホットラボラトリにてゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトルの測定を行った。

測定条件について、 ^{56}Mn (半減期 2.58 時間)は短寿命核種、 ^{59}Fe (半減期 44.5 日)は長寿命核種とした。KUR 出力 1 MW で短寿命核種用試料に対して 10 秒中性子照射をし、約 10 分間

冷却した後に Live time 600 秒で γ 線スペクトルの測定を行った。中・長寿命核種用試料については 20 分中性子照射を行った後、中寿命核種用試料は 2 日間冷却期間において Live time 1200 秒で γ 線スペクトルの測定を行い、長寿命核種用試料は 2~4 週間冷却して Live time 10800 秒で γ 線スペクトルの測定を行った。Table 2.3 に照射・測定条件を纏めて示す。

Table 2.3 INAA 照射・測定条件

Target nuclide	Radionuclide	Half-life	γ -ray energy/keV	Irradiation time and thermal power	Cooling time	Measuring time/sec
^{58}Fe	^{59}Fe	44.5 day	1099.2	20 min, 1MW	2~4 weeks	10800
^{55}Mn	^{56}Mn	2.58 hr	1810.7	10 sec, 1MW	7~10 min	600

得られたデータの解析については、当研究室で作成された INAA のスペクトル解析用ソフトを用いた(aa.exe)。まず、3 点の一次標準試料のデータを用いてエネルギーファイルやスタンダードファイルの校正を行い、スペクトルピーク強度の平均値を基準として二次標準試料や土壌試料のスペクトルを解析した。一次標準試料のスペクトルピーク強度の平均化の際に、大きく値のずれているものは異常値であるとみなして廃却した。また、二次標準試料の解析結果から各元素の検量線を作成した。これらの検量線に基づいて土壌試料に含まれている各元素の含有量を計算した。検出限界はピーク領域における計数値の標準偏差の 3 倍と評価し、ピーク面積がそれよりも小さい場合、存在したいものとみなした。

2.2.4 Sb(III)酸化反応実験試料調製

本研究では採取した自然土壌(黒ボク土試料)に 1,000 mg/kg の Sb(III)を加えることにした。鉍山や精錬所の周辺の土壌において高い濃度(527-11,798 mg/kg)の Sb 汚染が報告されており[11]、本研究に使用される濃度は現実的な土壌汚染のレベル内である。土壌試料に付加する Sb(III)汚染物質は工業製品に広く使用されている三酸化アンチモン(Sb_2O_3 , 99.9%、和光純薬工業株式会社製)を用いた。また、自然土壌を模擬するために、超純水(18.4M Ω , Milli-Q water system)を加え、含水率を調整した。

土壌試料の前処理を含めた XAFS 実験試料の調製手順を Fig. 2.3 に示す。まず、黒ボク土

試料に Sb_2O_3 を入れ、 Sb(III) 濃度を 1,000 mg/kg まで調整した後、高速振とう機を用いて 10 分間混合した。混合した試料から約 1g を精秤し、ポリエチレン製の袋にいった後に超純水を加え、含水量を 30%まで調整し、空気を抜いてから封入して、XAFS 測定に用いた。

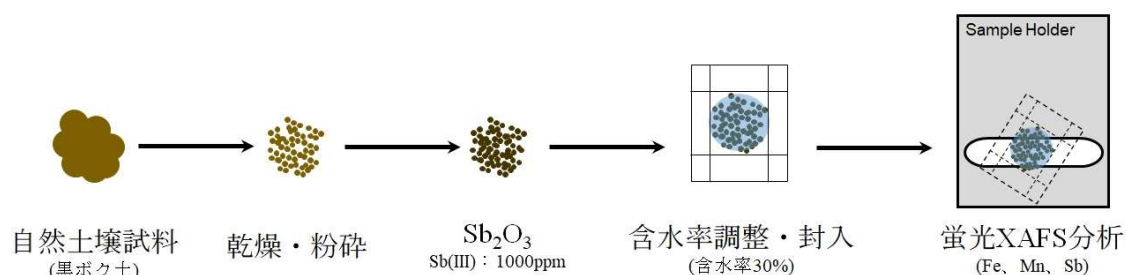


Fig. 2.3 自然土壌における Sb(III) 酸化反応実験試料調製手順

2.2.5 X線吸収微細構造(XAFS)法による Sb(III) 酸化反応の観測

2.2.5.1 原理

原子は、その元素特有のエネルギー(特性吸収端)付近のエネルギーを持つ X 線を照射されると、その一部を吸収して内殻電子を励起させ、光電子を放出して基底状態に戻る。元素の内殻電子の励起とそのあとの緩和過程や光電子の散乱に由来する X 線領域の吸収スペクトルを X 線吸収スペクトルと呼ばれている。このスペクトルは、エネルギー領域によって、吸収端より 50 eV 程度までの高エネルギー領域を X 線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure : XANES)と、それより高エネルギー側の 1 keV にわたる領域ではなだらかな振動構造を広域 X 線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure : EXAFS) の二種類に大きく分けられる(Fig. 2.4)。前者は励起対象になる電子結合エネルギーに由来する吸収端に対して、そのごく近傍に現れる特徴的な構造のことが示され、対象元素の価数や配位構造などに関する情報が得られる。後者は X 線により放出された光電子が隣接原子に散乱されて振動構造が現れ、それをフーリエ変換して得られる動径構造関数から対象元素の近接元素の種類・配位数・原子間距離などの情報を得ることができる。XANES と EXAFS を合わせて X 線吸収スペクトルと呼ぶ。

XAFS 法には、透過法と蛍光法があり、試料による X 線の吸収の原理に忠実に従った実

験法が透過法である。標準試料の測定や物質の密度や元素の状態を調べる時に透過法を用いることが多い。X線のエネルギーを連続的に変えながら、入射X線強度 I_0 と透過X線強度 I を測定し、X線のエネルギーを横軸に、X線の吸光度 $\mu = \ln(I_0/I)$ を縦軸にプロットすることで、試料に固有のX線吸収スペクトルが得られる。それに対し、X線を吸収して励起した原子から放出される蛍光X線を測定する実験法は元素の濃度や物質の極表面の状態を調べるのによく使われている。X線のエネルギーを連続的に変えながら、入射X線強度 I_0 と蛍光収量 I_f を測定し、入射X線のエネルギーを横軸に、縦軸に吸光度 $\mu(t) = I_f/I_0$ をプロットしたものが、蛍光法で得られる吸収スペクトルである[60]。蛍光法は透過法に比べ高感度であり、低濃度試料の測定が可能である。本研究では蛍光XAFS法を用いた。

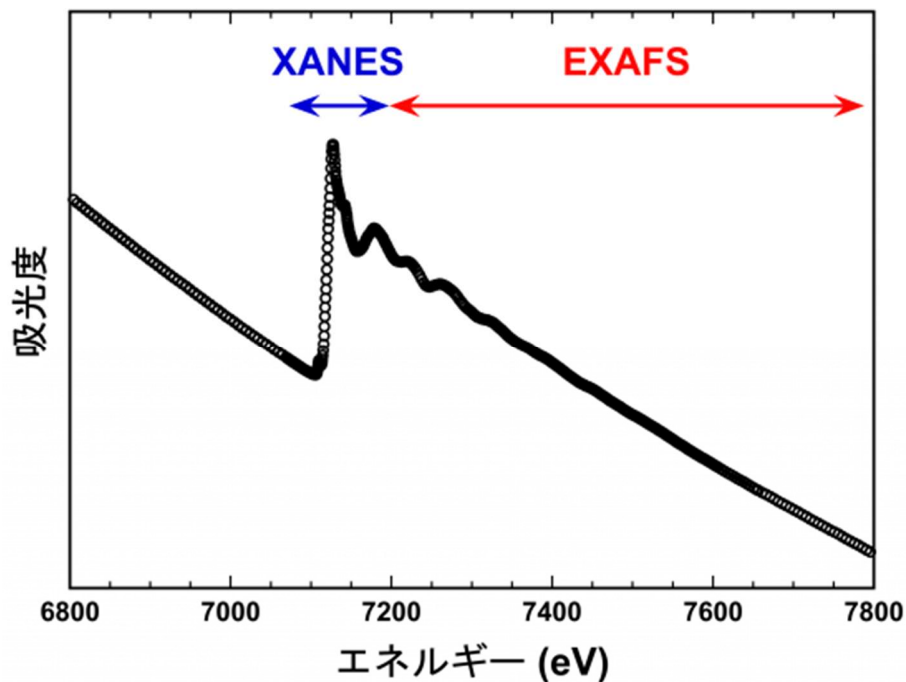


Fig. 2.4 XAFS スペクトルの一例

2.2.5.2 XAFS 測定・解析

XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究施設 Photon Factory で行った。Photon Factory には、電子ビームのエネルギーが 2.5 GeV の PF リング、6.5 GeV の

PF-AR(Advanced Ring)の2つの光源加速器(電子蓄積リング)がある。Sb K 端 X 線吸収端近傍構(XANES)スペクトルと広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルは PF-AR NW10A にて測定、そして Fe、Mn K 端 XANES スペクトルは PF BL-12C にて硬 X 線モードで記録した。測定エネルギー範囲や測定条件は Table 2.4 に示す。すべての測定には Lytle 型検出器を用いて蛍光法であり、常温常圧で行った。Sb、Fe、Mn 測定の際に、Lytle 型検出器のフィルターにはそれぞれ In(3 mm)、Mn(3 mm)、Cr(3 mm)を用いた。モノクロメーター結晶面について、Sb 測定の際には Si(311)、Fe、Mn 測定の際には Si(111)を用いた。X 線ビーム径は 1 mm×2 mm であった。また、Fe、Mn K 端 XAFS 測定を行う前に、Cu foil を用いてエネルギー校正を行った。Sb K 端 XAFS 測定前にも Sb 標準試料を用いてエネルギー校正を行った。Fe、Mn 標準試料は異なる酸化数を持つ化合物を用いてそれぞれ標準試料のスペクトルを記録した。

得られた XANES 及び EXAFS スペクトルの解析は XAFS 統合ソフトウェア REX2000(version 2.5.5、Rigaku Corp., Japan)を用いて行った。Sb(III)/Sb(V)比は Sb_2O_3 と $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 二種類の Sb 標準試料のスペクトルを用いて線形結合フィッティング(Linear combination fitting : LCF)を行い算出した。EXAFS 解析の際に位相シフトや X 線散乱振幅などに FEFF 7.0 を用いて計算した[61,62]。

Table 2.4 XAFS 測定条件

Target element	Energy range (eV)	Scan time (sec)	Data points	Integration time at each point	Filter
Sb	30400 ~ 31140	420	1232	0.3313	In-3
Fe	7061.2 ~ 7211.2	450	4168	0.0694	Mn-3
Mn	6487.6 ~ 6637.6	450	3725	0.158	Cr-3

2.3 結果と考察

まず、 Sb_2O_3 は普段空気中に安定しており、酸素により酸化されることが考えられない。実験土壌試料調製の際に、人工的に汚染させた土壌試料をポリエチレン製の袋に入れ、含水率を調整した後に空気を抜いてから封入したため、 Sb(III) 酸化反応は土壌中に含まれる金属成分のみによって発生するものだと考えられる。

2.3.1 土壌試料金属含有量測定

土壌における Sb(III) 酸化反応実験を行う前に、本研究に用いる黒ボク土試料中の Fe、Mn 含有量を測定した。酸分解して ICP-OES を用いて半定量測定した結果と INAA 法を用いて測定した結果を Table 2.5 に示す。また、土壌試料に Sb_2O_3 を加える前に、XAFS 法を用いて土壌中の Sb 測定した結果、検出不能だったため、 Sb(III) 酸化反応過程における Sb スペクトルの変化は土壌に付加した Sb(III) の挙動を示すものと考えられる。

Table 2.5 ICP-OES による土壌試料に含まれる Fe、Mn 濃度測定結果

Analysis method	Total-Fe (ppm)	Total-Mn (ppm)
ICP-OES 半定量	10600 ± 131	860 ± 10
INAA 法	11280 ± 169	1240 ± 13

上記の表に示しているように、土壌試料中の Fe と Mn 含有量を測定したところ、Fe が 1 wt%前後であり、Mn が 860 ppm(ICP-OES 法)と 1,200 ppm(INAA 法)前後であった。ICP-OES を用いて測定した結果はあくまでも半定量であり、INAA 法より低い濃度が得られたが、INAA 法は 2 次標準試料を使って測定結果を検証しているため、INAA 法の結果がより正確だと考えられる。したがって、黒ボク土中に含まれる Mn の含有量は 1,200 ppm 前後と推定した。また、酸分解処理や INAA 法により求めた Fe と Mn の含有量は土壌を構成しているすべての成分の含有量であり、 Sb(III) 酸化反応に関与しない鉱物結晶格子中の Fe や Mn も含まれている。したがって、土壌試料に含まれる Fe と Mn の含有量から直接的に Sb(III) 酸化

反応を評価することはできないと考えられる。

2.3.2 Sb の化学形態

Oorts らによる土壌における 70%の Sb_2O_3 が 2 日間で酸化されたことが報告されており [48]、本研究では Sb(III)酸化反応期間を 5 日に伸ばし、そして、二週間後に最終確認として再度に土壌中の Sb の化学形態を XAFS を用いて測定を行った。反応時間(Reaction Time : RT/day(s))が 0 日(反応開始時)、1 日、3 日、5 日、14 日(最終確認)であり、XANES と EXAFS スペクトルを全て記録した。次は Sb について測定結果を述べる。

2.3.2.1 X 線吸収端近傍構造(XANES)

黒ボク土における Sb(III)酸化反応による Sb K 端 XANES スペクトル経時変化を Fig. 2.5 に示す。上から反応時間 RT/day(s)がそれぞれ 0、1、3、5、14 日の Sb K 端 XANES スペクトルであり、下にある 2 個のデータは標準試料として Sb_2O_3 と $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ の Sb K 端 XANES スペクトルを示す。横軸は X 線の掃引エネルギーであり、縦軸は X 線の吸光度である。

図にしてしているように、反応開始時(RT/day = 0)の Sb K 端 XANES スペクトルが標準試料 Sb_2O_3 の結果にほぼ一致し、Sb がすべて Sb(III)として存在していることを示唆している。また、顕著ではないが、時間につれて吸収スペクトルの吸収端エネルギーが徐々に右側にシフトしていくことが分かる。そして Sb(III)酸化反応実験期間が 2 週間に経った後に最終確認(RT/days = 14)を行った結果、吸収スペクトルの吸収端エネルギーやスペクトルの特徴は標準試料 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ に類似している。XAFS 統合ソフトウェア REX2000(version 2.5.5, Rigaku Corp., Japan)により Sb_2O_3 と $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 二種類の Sb 標準試料のスペクトルを用いて線形結合フィッティング(LCF)を行い、Sb(III)と Sb(V)との比率を計算した結果、Sb(III)酸化反応実験を 2 週間(RT/days = 14)行った土壌試料中の Sb のうち約 71.2%の Sb(III)が Sb(V)に酸化された。土壌試料中の Sb 濃度が 1,000 ppm と高いため、一部の Sb が Sb(III)のままで存在していた。また、反応時間 RT/day(s) = 1、3、5 の XANES スペクトルを LCF を用いて解析を行い、土壌試料における Sb(V)の比率を計算した結果、それぞれ 7.6%、19.4%、30.6%であった。

この測定結果から、XAFS を用いて自然土壌(黒ボク土試料)における Sb(III)酸化反応のプロセス観察に成功したことが言える。また、XANES スペクトルの解析によって、Sb の価数変化が見られた。一方で、酸化速度については Oorts らの実験結果に比べ(2 日間で 70%の Sb が Sb(V)として存在)、比較的遅い結果が得られた。これは本研究で使用した Sb の濃度が

彼らを用いた濃度(510 ppm)よりも約 2 倍高く、そして彼らが植壤土に属するシルトローム (Silt loam)を使っていたので、土壌種類の違いも考慮すべきだと思われる。次は EXAFS スペクトルの解析結果を説明し、Sb の配位数や隣接元素の種類・原子間距離などの情報を考察する。

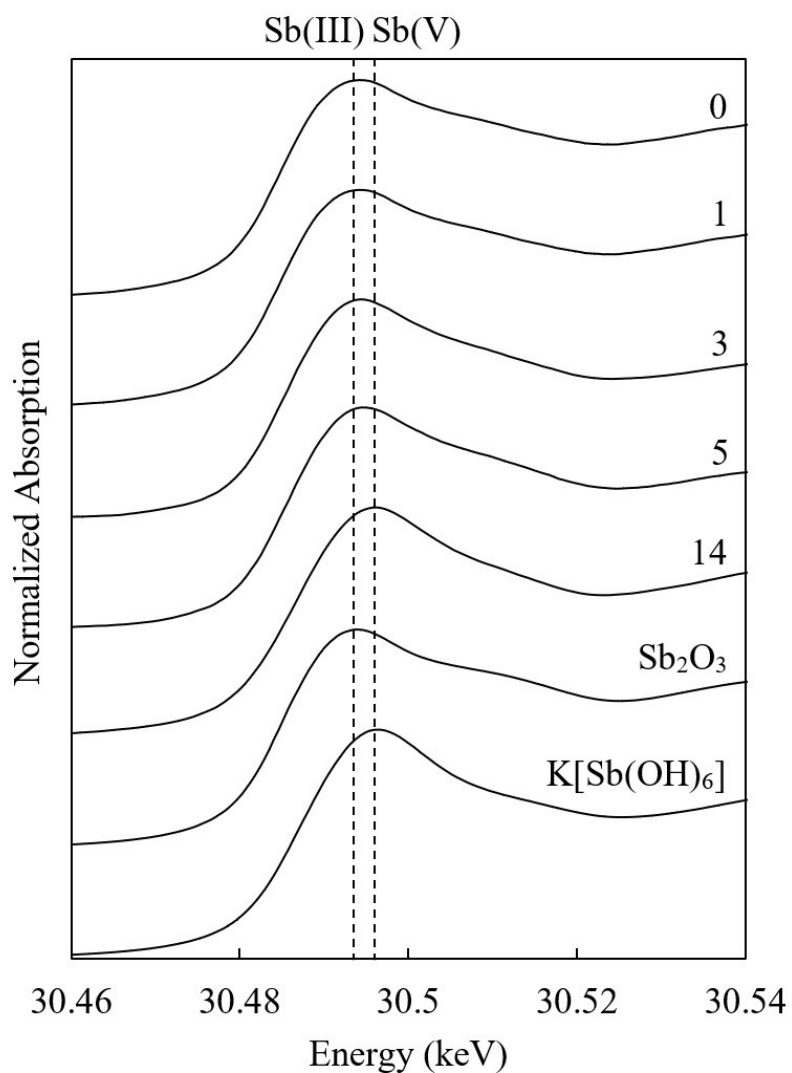


Fig. 2.5 黒ボク土における Sb(III)酸化反応による Sb K 端 XANES スペクトル経時変化

2.3.2.2 広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)

黒ボク土における Sb(III)酸化反応前後の Sb K 端 EXAFS スペクトル変化を Fig. 2.6 に示す。横軸には X 線の掃引エネルギー、縦軸には X 線の吸光度を表している。赤い線が酸化反応を始めた直後に記録した XANES と EXAFS 両方を含めた Sb K 端 XAFS スペクトル (RT/day = 0)、黒い線が 2 週間後 (RT/days = 14) の XAFS スペクトルである。点線に示しているのは EXAFS エネルギー範囲であり、図にしてしているように、わずかな振動が見られる。その振動を拡大し、解析した結果を Fig. 2.7 に示す。左の図(a)には EXAFS エネルギー範囲に現れたわずかに波打った振動構造のスペクトルの中心に線を引き、その中心線を横軸(エネルギーは波数に置き換えられている)に、その横軸に対して振動の様子をプロットした。高エネルギー側になるほど信号強度が弱まってくるため、波数の 3 乗を信号強度に乘した。また、横軸において、k が 3 未満の部分は XANES の情報だと思われるため、切り捨てた。この図をフーリエ変換することにより、動径分布関数(Radial Distribution Function : RDF)が得られ、その結果を右の図(b)に示した。上から反応時間 RT/day(s)がそれぞれ 0 と 14 日の EXAFS スペクトル解析結果が示されている。また、実線は測定したスペクトルの解析結果であり、点線は解析ソフトウェア REX2000 を用いたフィッティング結果である。

2.3.2.1 に述べたように、XANES スペクトルを拡大すると Sb(III)酸化反応前後のスペクトルについて明らかな変化が見られた。一方で、EXAFS スペクトルについてわずかな振動なので、Fig. 2.6 では顕著な変化が見られなかった。そこで、EXAFS スペクトルにおけるわずかな振動だけを抽出して拡大させ、さらにフーリエ変換をしたところ、反応前後のスペクトル変化が明らかになった。また、REX2000 を用いて位相シフトや X 線散乱振幅などに FEFF 7.0 を用いて計算し、スペクトルをフィッティングし、Sb の配位数や隣接元素の種類・原子間距離などの情報を得た (Table 2.6)。

フーリエ変換した動径分布関数図 (Fig. 2.7b) を見てみると、Sb(III)酸化反応開始直後の第一近接シェル Sb-O について、位相シフトを行う前の原子間距離がおおよそ 1.6 Å であり、ピークは低く、2 週間後、このピークが明らかに大きくなり、原子間距離はほとんど変わらなかった。位相シフトを行った後、反応前後第一近接 Sb-O の原子間距離が同じく、約 1.99 Å であった。そしてピークの違いが配位数の変化を示唆しており、フィッティング結果では反応直後の配位数が 3 前後であり、2 週間後には 6 前後になった。これは先行研究で報告されていることに一致しており [9] (第一近接 Sb-O の配位数は Sb(III) の化合物では 3 前後であり、Sb(V) の化合物では 6 前後である)、Sb(III) が酸化されたことを示唆している。また、反応直後の解析結果に、原子間距離が約 3.6 Å にて第二近接 Sb-Sb が発見され、これは土壤試料に加えたための Sb₂O₃ によるものだと考えられる。しかしながら、2 週間後のスペクトル

からは見られなかった。これは、 Sb_2O_3 がすべてほかの化学形態に変化され、黒ボク土試料に吸着されたと思われる。

上記に議論したように、土壌中の Sb(III) 酸化反応において、XANES スペクトル経時変化だけでなく、EXAFS の解析結果からも、反応前後の第一近接 Sb-O の配位数を比較することにより、土壌における Sb(III) 酸化反応を確認することができた。

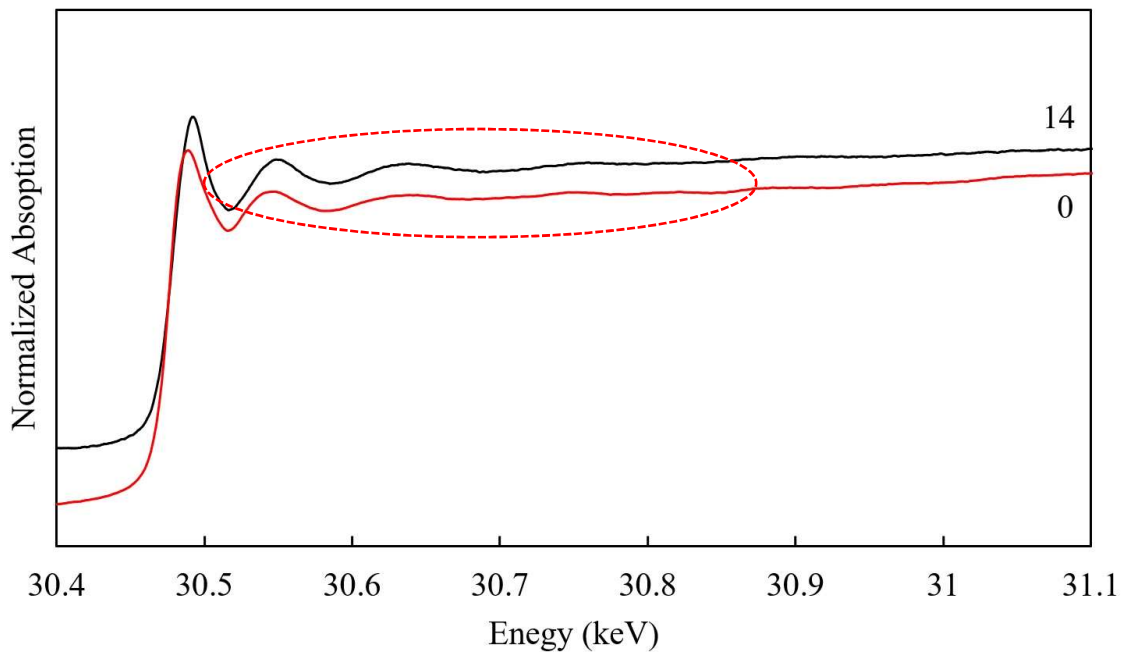


Fig. 2.6 黒ボク土における Sb(III) 酸化反応前後の Sb K 端 EXAFS スペクトル変化

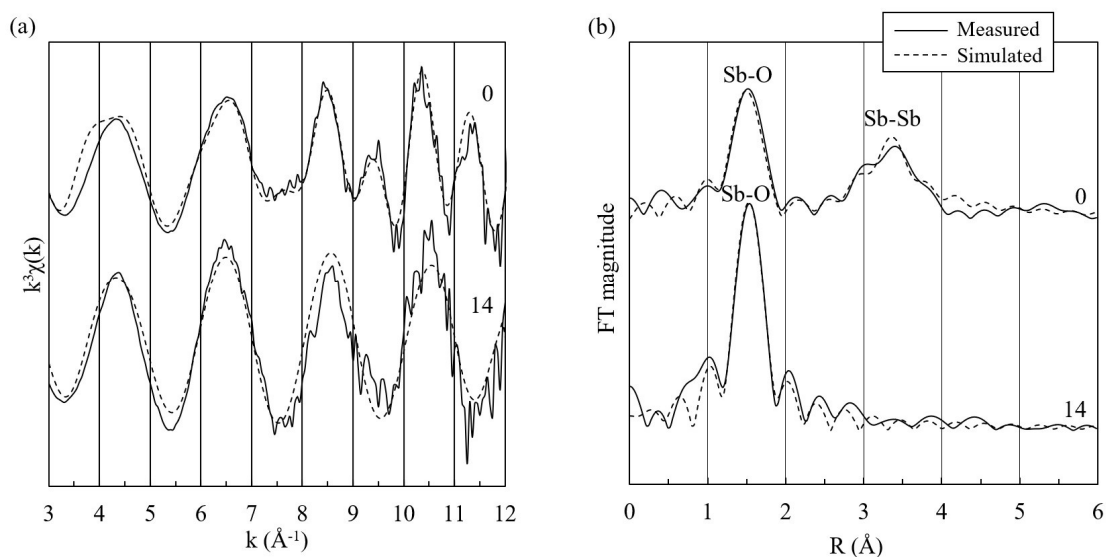


Fig. 2.7 Fourier transformed k^3 -weighted EXAFS spectra of Sb before and after the oxidation reaction in andosol in k space (a) and R space (b). From top: RT/day(s) = 0, 14.

Table 2.6 Sb EXAFS スペクトルフィッティング結果

RT/day(s)	Shell	CN	R(Å)	ΔE_0 (eV)	σ^2
0	Sb-O	3.2±0.3	1.988±0.010	16.0±2.9	0.003 ^a
	Sb-Sb	4.5±1.1	3.588±0.012		
14	Sb-O	5.7±0.5	1.993±0.012	13.1±3.1	0.003 ^a

^a Fixed during fit.

CN: 配位数(coordination number)。

2.3.2.3 先行研究との比較

フィールド試料(土壌や底質)中の Sb の化学形態について、いくつかの研究では Sb EXAFS スペクトルの解析結果から Sb-Fe が見つかっており [18,63,64]、Sb(V)が α -FeOOH(Geothite)や

酸化鉄に吸着されることが報告されている。また、実験室において Sb(III)や Sb(V)と水酸化鉄との共沈実験や吸着実験でも Sb-Fe が発見された[9,65,66]。一方で、本研究において、Sb EXAFS スペクトルの解析では Sb-Fe が見つかっておらず、自然土壌における Fe(III)による Sb の吸着が見られなかった。実験方法をまとめると、本研究においては黒ボク土中の Fe 含有量測定結果が 10,600 ppm であったため、水酸化鉄やゲータイトを人工的に加えておらず、Sb(III)のみを付加し、2 週間にわたって土壌における Sb(III)酸化反応を観察した。そこで Sb-Fe が見つからなかった理由を考えると自然土壌環境において、水酸化鉄が多く含まれていても、様々な成分が入っていて複雑に絡み合い、Sb(III)酸化反応速度がかなり遅いため、土壌中の酸化鉄や水酸化鉄などの Fe(III)による Sb の吸着はそれ以上時間がかかると考えられる。したがって、2 週間だけの反応では Sb-Fe が見つからなかったと考えられる。第 3 章では人工土壌を調製し、反応系を単純化して Fe(III)による Sb の吸着挙動を再度考察する。

2.3.2.4 酸化反応速度定数推定

XANES 及び EXAFS スペクトルの結果から、土壌(黒ボク土試料)における Sb(III)酸化反応の観察に成功した。そして、酸化速度については先行研究の実験結果に比べて比較的遅い結果が得られた。Sb(V)濃度が反応時間につれて徐々に上がっていくため、本実験の反応については一次反応だと推測し、REX2000 により LCF を用いて解析した Sb(III)の比率の自然対数と反応時間 $RT/day(s) = 1, 3, 5, 14$ 日をプロットした(Fig. 2.8)。横軸は反応日数であり、縦軸は黒ボク土試料中の $Sb(III)/Sb(III)_0$ 比の自然対数になっている。 $Sb(III)_0$ は Sb(III)の初期濃度であり、本実験においては 1,000 ppm である。反応期間を 5 日に設定したため、5 日から 14 日の間の測定値はないが、存在するデータを解析したところ、きれいな線形関係がみられ、相関係数が 0.9924 であった。これで、土壌における Sb(III)酸化反応が一次反応だと考えられる。一次反応では反応物は初期濃度から指数関数的に減少するため、反応速度は速度定数 k_1 のみで決定されている。速度定数は下記の計算式を用いて算出できる。

$$\ln \left(\frac{[Sb(III)]}{[Sb(III)_0]} \right) = -k_1 t, \quad (1)$$

$[Sb(III)]$ と $[Sb(III)_0]$ はそれぞれ土壌中の Sb(III)濃度と Sb(III)初期濃度である。 k_1 は一次反応の反応速度定数である。 t は反応時間である。場合によっては速度定数の代わりに半減期で速度を表すときもある。一次反応において、半減期と速度定数の関係は次の式で示してい

る。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad (2)$$

$t_{1/2}$ は反応の半減期である。

図に示している計算式によって、 y が $\ln ([\text{Sb(III)}]/[\text{Sb(III)}_0])$ で、 x が反応時間 t で、したがって、反応速度定数 k_1 は 0.0865 day^{-1} である。第 3 章ではこの速度定数を用いて、人工土壌における Sb(III) 酸化反応速度定数の比較や考察を行う。

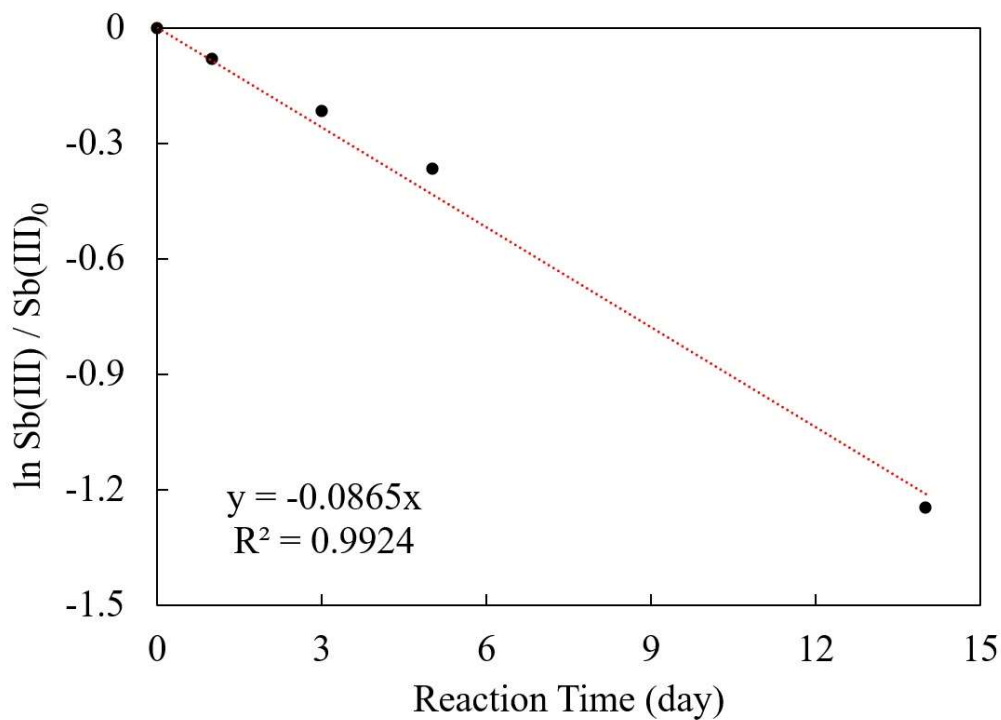


Fig. 2.8 黒ボク土における Sb(III) 酸化反応の Sb(III) 比率変化

2.3.3 Fe、Mn の化学形態

次は土壌中に含まれている Fe と Mn の化学形態が Sb(III) 酸化反応によってどのように変化したかを Fe と Mn の K 端 XANES 測定により考察した。Fig. 2.9 に Sb(III) 酸化反応におけ

る Fe の XANES スペクトルを示す。上から二つが反応時間 RT/day(s)がそれぞれ 0 と 14 日の Fe K 端 XANES スペクトルであり、その下に示しているのは Fe の標準試料としてそれぞれ FeS₂、Fe₃(PO₄)₂、FeSO₄、FeS、Fe₃O₄、Fe₂(SO₄)₃、 α -FeOOH、Fe₂O₃ の XANES スペクトルである。横軸は X 線の掃引エネルギーであり、縦軸は X 線の吸光度である。

Sb(III)酸化反応前後の Fe XANES スペクトルを比較すると、ほとんど変わらず、類似していることが分かった。吸収端エネルギーやスペクトルの形状を標準試料に比べた結果、両方ともほぼ Fe(III)の酸化鉄や α -FeOOH に類似していることから、黒ボク土に含まれている Fe は主に水酸化鉄や酸化鉄の状態 Fe(III)として存在していると推定される。そして、土壤に含まれる Fe の含有量(10600 \pm 131 ppm)が実験添加 Sb 濃度(1,000 ppm)によりもかなり高いため、Sb(III)酸化反応に関与しても Fe(III)がわずかな量しか還元されず、ほとんどの Fe は反応前と同じ化学形態で存在するものと判断された。したがって、Fe XANES スペクトルに関しては著しく変化することを見るができなかったと考えられる。

一方で、Sb(III)酸化反応前後の Mn XANES スペクトルを比較すると(Fig. 2.10)、異なる結果が得られた。Fe スペクトルと同じ、横軸は Mn 測定の X 線の掃引エネルギーであり、縦軸は X 線の吸光度である。上から二つは反応時間 RT/day(s)がそれぞれ 0 と 14 日の Mn K 端 XANES スペクトルであり、その下に示しているのは Mn の標準試料としてそれぞれ MnSO₄、MnS、MnCO₃、Mn(H₂PO₄)₂、Mn₃(PO₄)₂、MnO₂ の XANES スペクトルである。反応直後の Mn スペクトルについて吸収端エネルギーは Mn(IV)に近く、そしてスペクトル特徴は MnO₂ に類似している。しかしながら、反応が進むことにつれ、2 週間後のスペクトルの吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトし、Mn(II)に近づいてきた。これは一部の Mn(IV)が還元された証拠である。土壤中に起きている反応は Sb(III)酸化反応のみなので、Mn(IV)の還元は Sb(III)の酸化によるものだと考えられる。

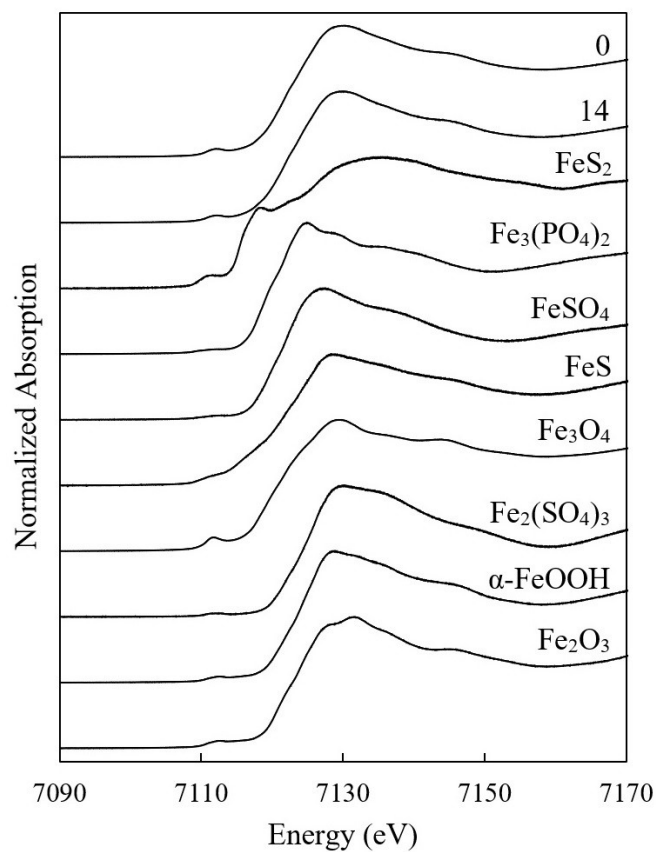


Fig. 2.9 黒ボク土における Sb(III)酸化反応前後 Fe K 端 XANES スペクトル変化

以上に議論したように、土壌(黒ボク土試料)における Sb(III)酸化反応前後の Fe と Mn の K 端 XANES スペクトルを測定した結果、Fe の含有量が Sb よりも 10 倍以上高いため、Sb(III)酸化反応に寄与することを確認することはできなかった。一方で、反応前後の Mn の K 端 XANES スペクトルが著しく変化し、Mn(IV)が Sb(III)の酸化反応に関与していることが分かった。

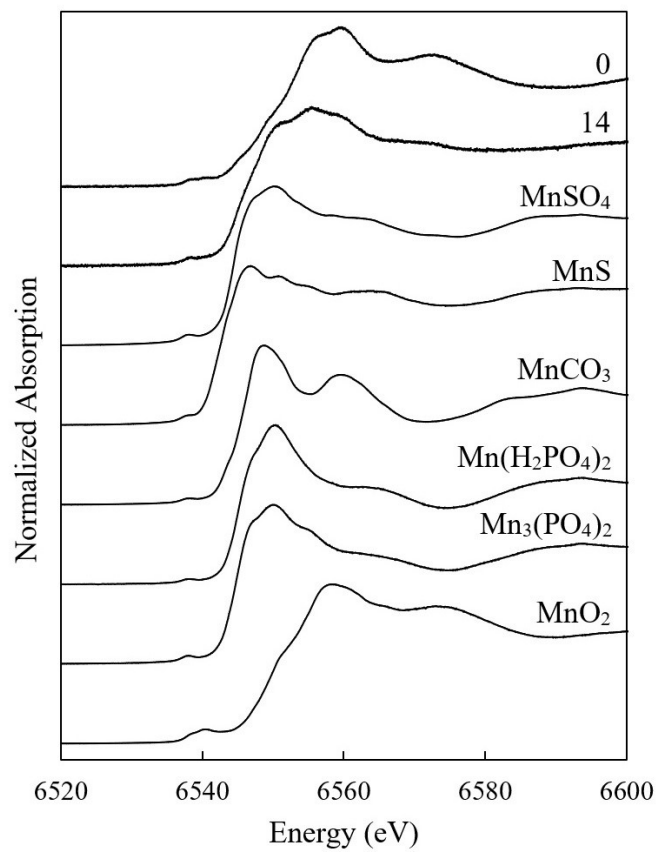


Fig. 2.10 黒ボク土における Sb(III)酸化反応前後 Mn K 端 XANES スペクトル変化

2.4 結論

自然土壌における Sb(III)酸化反応の観測に着目し、日本で広く分布している黒ボク土を選定し、Sb₂O₃ を汚染物質として添加し、XAFS 分析法により土壌非破壊分析を用いて土壌中の Sb の化学形態をリアルタイムで分析することで、Sb(III)酸化反応の観測を試みた。また、反応を行う前に、土壌酸分解実験や INAA 法を用いて、黒ボク土に含まれる Fe と Mn の含有量を分析した結果、Fe が約 1 wt% であり、Mn が 1,000 ppm 前後であった。また、Fe と Mn の K 端 XANES 測定結果により、黒ボク土に含まれている Fe は主に水酸化鉄や酸化鉄の状態 Fe(III) として存在しており、Mn は主に MnO₂ などの Mn(IV) として存在していることが分かった。

XAFS スペクトルには XANES と EXAFS スペクトルが含まれ、Sb に関しては両方のスペクトルを記録した。XANES スペクトルの解析結果では、Sb の価数変化が見られ、反応時間につれて Sb(V)濃度が徐々に増加した。Sb(III)酸化反応が 2 週間経過した土壌試料中の Sb のうち約 71.2% の Sb(III)が Sb(V)に酸化された。また、土壌試料中の Sb 濃度が 1,000 ppm と高いため、一部の Sb が Sb(III)のまま存在していた。さらに、反応時間 RT/day(s) = 1、3、5 の XANES スペクトルを LCF を用いて解析を行い、土壌試料における Sb(V)の比率を計算した結果、それぞれ 7.6%、19.4%、30.6%であった。REX2000 により LCF を用いて解析した Sb(III)の比率の自然対数と反応時間プロットした結果、きれいな線形関係がみられ、相関係数が 0.9924 であった。このことから、土壌における Sb(III)酸化反応が一次反応だと考えられ、推定反応速度定数は 0.0865 day⁻¹ であった。この酸化速度は先行研究の実験結果に比べて、比較的遅い結果であった。さらに、Sb EXAFS スペクトル解析結果について、Sb(III)酸化反応 2 週間後の測定結果では第一近接 Sb-O の配位数が 3 前後から 6 前後まで大きくなり、これが先行研究の結果に一致している[9]。そして原子間距離 3.6 Å にある第二近接 Sb-Sb がなくなり、その理由としては Sb₂O₃ がすべてほかの化学形態に変化され、黒ボク土試料に吸着されたと思われる。

Fe と Mn については XANES スペクトルのみを記録した。そして自然土壌(黒ボク土試料)における Sb(III)酸化反応前後の Fe と Mn の K 端 XANES スペクトルを測定した結果、Fe(III)は Sb(III)酸化反応に寄与することがまだ不明で、Mn(IV)が Sb(III)の酸化反応に関与していることが分かった。

第3章 人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証

3.1 序

第2章において自然土壌(黒ボク土試料)における Sb(III)酸化反応を XAFS 法を用いて観測した結果、その酸化過程で Mn(IV)が還元されたことを確認した。一方で、Fe(III)と Sb(III)酸化反応の関係については更なる検証が必要である。また、EXAFS の解析結果から Fe(III)による Sb の吸着挙動も見られなかったので更なる考察が必要である。そこで、反応系を単純化すべく、人工土壌を作製し、金属成分として Fe(III)、Mn(IV)と Sb(III)だけを加えて Sb(III)酸化反応の検証や酸化に寄与する元素について考察することにした。

そのためにまず、XAFS 検証実験を行う前に、実験室にて人工土壌における Sb(III)酸化反応の予備実験を行った。人工土壌を作製し、Fe(III)と Mn(IV)を加えた後に自然土壌における Sb(III)酸化反応実験と同じく Sb₂O₃ を汚染物質として約 1,000 ppm まで加えた。含水率を 30%に調整して酸化実験を開始させ、一定期間静置し、溶媒に水や有機酸、塩酸などを使用し、人工土壌中の Sb を抽出し、水素化物発生 ICP 発行分光分析法(HG-ICP-OES)による抽出液中の Sb を価数別に Sb(III)と Sb(V)濃度を測定した。

実験室にて人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証をした後、XAFS 法により Fe(III)や Mn(IV)が含まれている人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証を行った。土壌中の Fe(III)濃度が高く、XANES スペクトルについては顕著な変化が起こらないことを想定し、Sb と Mn の K 端 XANES スペクトルを取り、人工土壌における Sb(III)酸化反応を観測した。さらに、Sb(III)酸化反応に寄与する元素の特定をした。

また、2週間にわたって自然土壌(黒ボク土)における Sb(III)酸化反応の観察をした結果、Sb(III)の酸化挙動は見られたが、反応速度が遅かったため、連続した時間軸で Sb(III)酸化反応の観測できなかった。そこで、Mn(IV)が Sb(III)酸化反応に寄与することが分かったので、人工土壌に付加する Mn の濃度を上げ、高時間分解能での Sb(III)酸化反応のリアルタイム観測を試みた。本章後半では Quick-XAFS(QXAFS)法を用いて、人工土壌における Sb(III)酸化反応が開始から 2 時間までのリアルタイム観測を行った。具体的な実験方法は QXAFS 法を用いて、1 分間隔で Sb₂O₃ を加えた直後の人工土壌中の Sb K 端 XANES スペクトルを 2 時間にわたって連続記録し続けた。

最後に、これまで得られた土壌における Sb(III)酸化反応の結果から、土壌における Sb(III)酸化反応の反応式やメカニズムについて考察した。また、人工土壌と自然土壌における Sb(III)酸化反応の反応速度の比較を行った。

3.2 予備実験

本章では人工土壌を作製し、その試料を用いて XAFS を用いて Sb(III)酸化反応の検証をするため、まずは実験室で人工土壌を調製し、Sb(III)酸化反応を一定期間行い、土壌中の Sb を抽出して HG-ICP-OES を用いて酸化反応が確実に行ったことを確認した。さらに、抽出実験に使う溶媒についていくつかの種類を選択してそれぞれの Sb の回収率を計算した。また、上記に述べたように、この予備実験はあくまでも人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証なので、100%の Sb を抽出する必要がなく、Sb の抽出時間にこだわらず、Sb の価数に変化しないことに注意を払い、予備実験を行った。

3.2.1 人工土壌作製

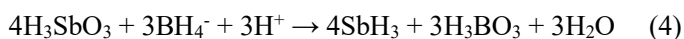
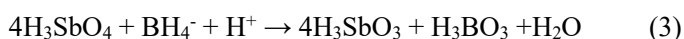
第 2 章の 2.3.3 に示したように、黒ボク土試料における Fe と Mn の化学形態を調べたところ、Fe(III)は主に水酸化鉄や酸化鉄の状態が存在しており、Mn(IV)は主に MnO_2 の状態で存在していた。そして反応系を単純化するため、金属成分は Fe と Mn のみを用いた。人工土壌の基質としては自然土壌でも多く含まれる SiO_2 (Alpha-quartz)を用いて、水酸化鉄(α -FeOOH)や二酸化マンガ(MnO_2)を加えて人工土壌を作製した。XAFS による人工土壌試料中の Sb(III)酸化反応検証実験において最大 24 時間のマシンタイムしかないので、その期間内で Sb(III)酸化反応をより観測できるため、人工土壌に含まれる Fe(III)と Mn(IV)の含有量を黒ボク土試料中の含有量よりも多めにし、それぞれ 5 wt%、1 wt%まで調整した。

Fe(III)と Sb(III)酸化反応の関係を検討するため、4 種類の人工土壌を作製した。それぞれ SiO_2 、 $SiO_2+\alpha$ -FeOOH、 SiO_2+MnO_2 と $SiO_2+\alpha$ -FeOOH+ MnO_2 であった。 SiO_2 に α -FeOOH や MnO_2 加えた後に高速振とう機を用いて 10 分間混合して人工土壌を作製した。 SiO_2 は和光純薬工業株式会社製の試薬特級の Alpha-quartz を用いて、 α -FeOOH と MnO_2 は株式会社レアメタリック製の高純度金属化合物を用いた。

3.2.2 HG-ICP-OES による Sb の価数別測定

土壌中の Fe と Mn の含有量を測定する際に用いる従来の ICP-OES 法は誘導結合プラズマによって溶液試料を原子化・熱励起を起こし、元素が基底状態に戻るときに特有の発光スペクトルを放出し、その発光スペクトルから元素の同定や定量を行う方法である。大半の測定できる微量元素に対して分析感度は高いが、ヒ素、アンチモン、セレンなどの原子化されにくい半金属(Metalloid)元素については分析感度が低く、測定は困難だった。そこで、Holak に

より As、Sb などの半金属についてはそれらの元素を直接原子化せず、水素化して発生した水素化物(Hydride generation : HG)を熱分解して原子化する方法が報告された[67]。さらに還元剤としてテトラヒドロホウ酸ナトリウム(Sodium tetrahydroborate)を用いて As(V)や Sb(V)をそれぞれ As(III)と Sb(III)に還元してから水素化物を発生することによって感度及び選択性が飛躍的に向上した[68]。1994 年から環境庁公示法として採用され、As や Sb の高感度定量に広く応用されてきた。下記の化学反応式に示しているように、溶液試料中の Sb を HG-ICP-OES で測定する場合、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いて、Sb(V)を Sb(III)に還元させた後にさらに Sb(III)をスチピンまで還元させ、最終的には Sb と水素に熱分解して原子化して測定することになる[69]。



上記の反応式に示しているように、溶液中の Total Sb 濃度測定の際に溶液が酸性になるほど、Sb がすべて Sb(III)に還元され、測定感度が高くなる。

一方で、Sb を価数別に分析したいときに、測定溶液が酸性の場合、Sb(V)が水素イオンにより還元される可能性がある。Fig. 3.1 に測定溶液 pH と Sb 測定最大吸光度の関係を示す[70]。図の上部に示しているのは測定溶液 pH 変化による Sb(III)の最大吸光度の変化であり、下部には Sb(V)の最大吸光度変化をプロットしている。図に示しているように、測定溶液 pH が 0~7 の場合、Sb(III)の水素化物が発生されており、吸光度が安定している。Sb(V)については pH が 2 以上であれば水素化物が発生せず、吸光度が低い、pH が 2 以下になると、上記に示した反応式(3)が起こり、一部の Sb(V)が Sb(III)に還元されて試料中に含まれている Sb(III)と一緒に検出されて価数別の分析ができなくなる。また、Fig. 3.2 には測定溶液に HCl 溶液と予備還元剤 KI 溶液を付加した際に Sb(V)の測定最大吸光度が示されている。HCl 及び KI 溶液添加量の増加につれ、Sb(V)の最大吸光度も大きくなるのが分かる。

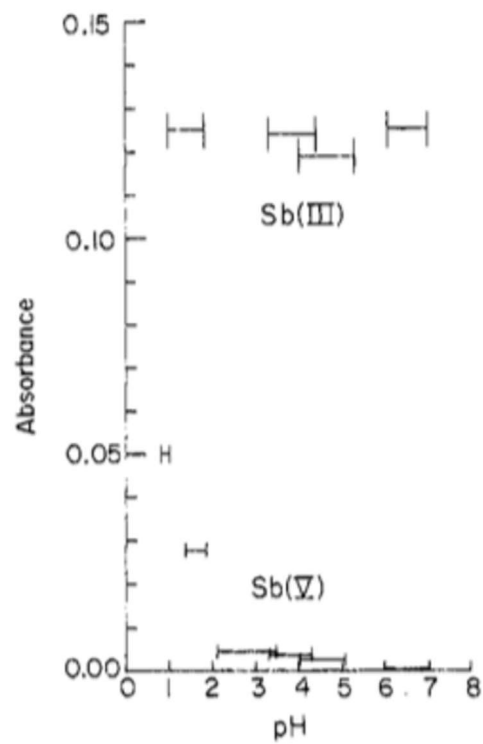


Fig. 3.1 測定溶液中の pH による Sb(V)の最大吸光度変化

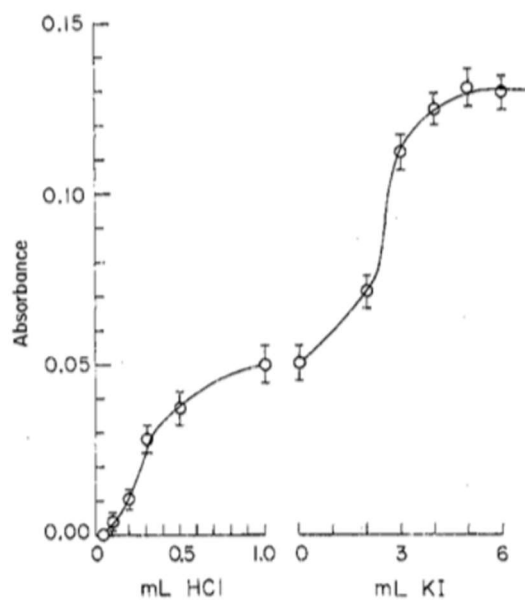


Fig. 3.2 測定溶液に付加した HCl と KI 溶液量による Sb(V)の最大吸光度変化

上記に示したように、溶液中の Sb を価数別に分析する際、溶液の pH や予備還元剤によって Sb(V)が還元され Sb(III)と一緒に検出されてしまう可能性があるため、溶液の pH を弱酸性(2 以上)の状態に調整する必要がある。ここで着目したのはクエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物溶液(Disodium Hydrogen Citrate : DHC)を pH 調整剤としてを用いる方法で、水溶液(50g/L、25°C)での pH が 4.7~5.1 である。Okkenhaug らにより 0.5M の DHC 溶液を用いて Sb の価数別分析に成功した[11]ことから、本研究では DHC 溶液を用いて Sb の価数別に分析の可能性を検証した。実験方法は Fig. 3.3 に示している。K[Sb(OH)₆]を水に溶解させ、Sb(V)溶液を作製した。Sb(III)溶液は和光純薬工業株式会社製の Sb 標準溶液(Sb : 100 ppm)を超純水で希釈して調製した。両方の溶液における Sb の濃度は 20 ppb 前後であった。それぞれの溶液に pH 調整剤(0.5 M DHC 溶液)と予備還元剤(チオ尿素+HCl)を加え、HG-ICP-OES を用いて Sb 濃度測定を行った。測定については日本工業規格[71]に定める工場排水試験方法の Sb 定量方法(水素化物発生 ICP 発行分光分析法)に沿って分析した。土壌試料の Sb 抽出実験を行った後、水素化物発生装置誘導結合プラズマ発行分光法(HG-ICP-OES)を用いて、抽出液適宜希釈し、検量線法により溶液中の Sb の価数別定量測定を行った。ICP-OES は、Agilent Technologies 製 720 ICP-OES システムを用いた。検量線用 Sb 標準溶液は、和光純薬工業株式会社製、Sb 標準溶液(Sb : 100 ppm)を適宜超純水で希釈して調製した。HG-ICP-OES 測定条件を Table 3.1 に示す。

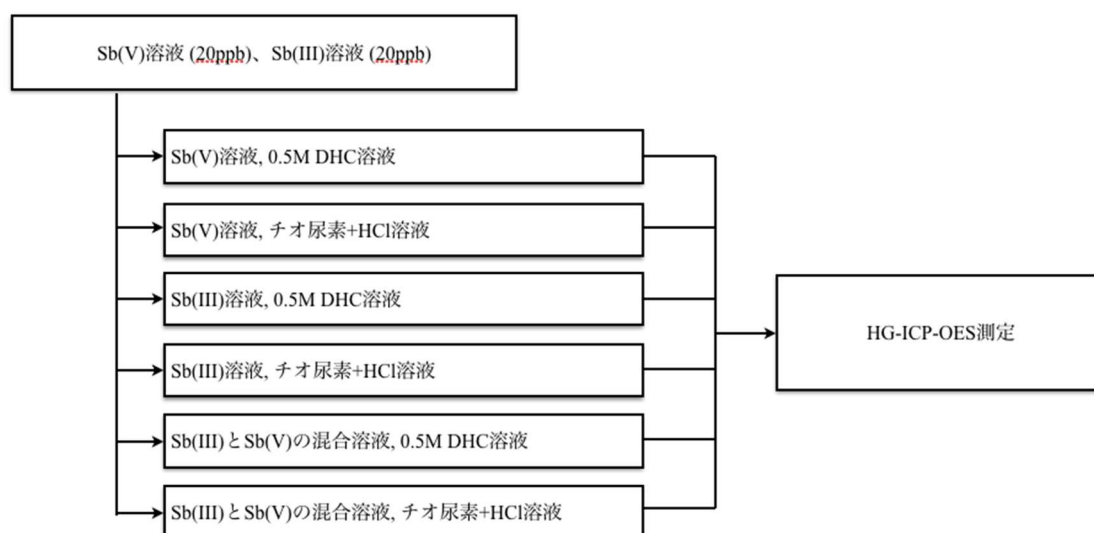


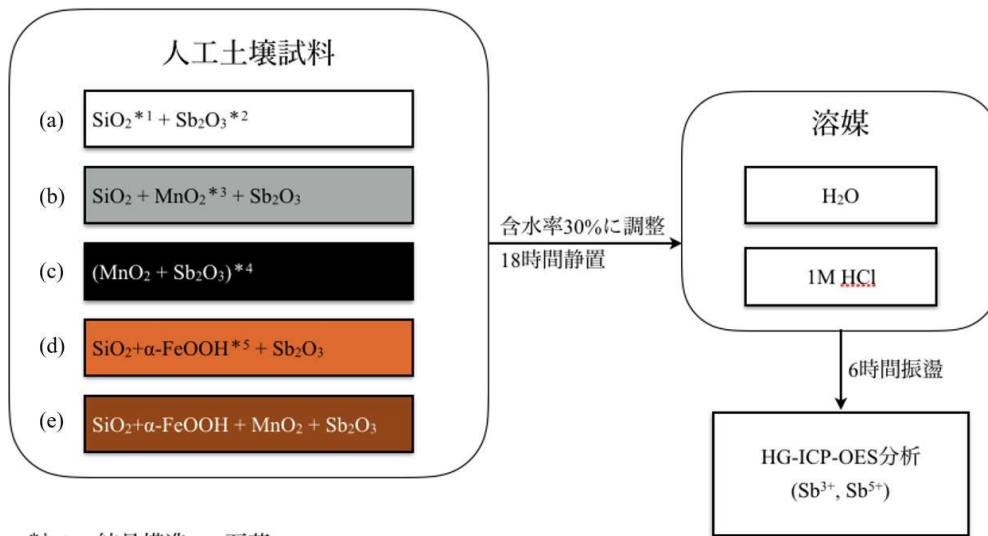
Fig. 3.3 DHC を用いた Sb 価数別に分析

Table 3.1 HG-ICP-OES 測定条件

項目	条件
RF パワー	1.0 kW
プラズマフロー	15 L/min
補助フロー	1.5 L/min
ネブライザフロー	0.75 L/min
VGA キャリアガス圧力	0.35 MPa
Sb 測定波長	206.833 nm

3.2.3 実験室での Sb(III)酸化反応実験

実験室での人工土壌における Sb(III)酸化反応実験手順を Fig. 3.4 に示す。人工土壌は 3.2.1 に述べた 4 種類のほかに、Sb(III)と Mn(IV)の反応を確認するために基質 SiO₂を抜いて MnO₂を合わせすべて 5 種類の試料を準備した。SiO₂の結晶構造や Fe、Mn の含有量などの情報は図の左下に示している。これらの試料に Sb₂O₃を加え(1,000 ppm)、含水率を 30%に調整して XAFS マシンタイム(24 時間)を考慮して 18 時間の静置時間を決め、実験室に保存した。その後、H₂O と 1M 塩酸溶液の 2 種類の溶媒を用いて、人工土壌試料中の Sb 抽出実験を行った。抽出時間について、この実験の目的は主に実験室での人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証なので、100%の Sb を抽出する必要がないため、環境省土壌環境基準・付表にある検液調製方法[72]の溶出時間より 6 時間にした。溶媒の量は上記の検液調製方法に乗っ取って人工土壌試料とを重量体積比 10%の割合で混合した。調製した試料液を常温常圧で高速振とう機を用いて 6 時間連続振とうをしたあと、毎分約 3,000 回転で 20 分間遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過してろ液を採取し、適宜希釈し、水素化物発生 ICP 発行分光分析法(HG-ICP-OES)を用いて検量線法によりろ液中の Sb 価数別に定量測定を行った。



*¹SiO₂ 結晶構造 : α-石英

*²Sb(III) in Sample : ~1000ppm

*³Mn(IV) in Sample : 1 wt%

*⁴MnO₂ と Sb₂O₃ を入れた混合サンプル(10倍添加量)

*⁵Fe(III) in Sample : 5 wt%

Fig. 3.4 人工土壌における Sb(III)酸化反応実験手順

3.3 実験

本節では XAFS 法により Fe(III)や Mn(IV)が含まれている人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証を行った。そして、Sb と Mn の K 端 XANES スペクトルを取り、人工土壌における Sb(III)酸化反応に寄与する元素の特定をした。

また、高時間分解能での XAFS 測定を行い、人工土壌における Sb(III)酸化反応をリアルタイムに観測した。Quick-XAFS(QXAFS)法を用いて、1 分間隔で Sb₂O₃ を加えた直後の人工土壌中の Sb K 端 XANES スペクトルを 2 時間半にわたって連続記録し続けた。

さらに、自然土壌や人工土壌 Sb(III)酸化反応実験の結果から、土壌における Sb(III)酸化反応の反応式やメカニズムについて考察した。また、人工土壌と自然土壌における Sb(III)酸化反応の反応速度の比較を行った。

3.3.1 試料調製

Fe(III)と Sb(III)酸化反応の関係を明らかにするため、3 種類の人工土壌を用いた。それぞれ SiO₂+MnO₂、SiO₂+α-FeOOH と SiO₂+α-FeOOH+MnO₂ であった。人工土壌の作製方法は 3.2.1 に示している方法と同じく、SiO₂ に α-FeOOH や MnO₂ 加えた後に高速振とう機を用いて 10 分間混合して人工土壌を作製した。SiO₂ は和光純薬工業株式会社製の試薬特級の Alpha-quartz を用いて、α-FeOOH と MnO₂ は株式会社レアメタリック製の高純度金属化合物を用いた。人工土壌試料に付加する Sb(III)汚染物質は三酸化アンチモン(Sb₂O₃、99.9%、和光純薬工業株式会社製)を用いた。また、超純水(18.4MΩ、Milli-Q water system)を用いて、含水率の調整を行った。

人工土壌試料に Sb₂O₃ を入れ、Sb(III)濃度を 1,000 ppm まで調整した後、高速振とう機を用いて 10 分間混合した。混合した試料から約 1g を精秤し、ポリエチレン製の袋にいれた後に超純水を加え、含水量を 30%まで調整し、空気を抜いてから封入して、XAFS 測定に用いた。具体的な試料調製手順を Fig. 3.5 に示す。

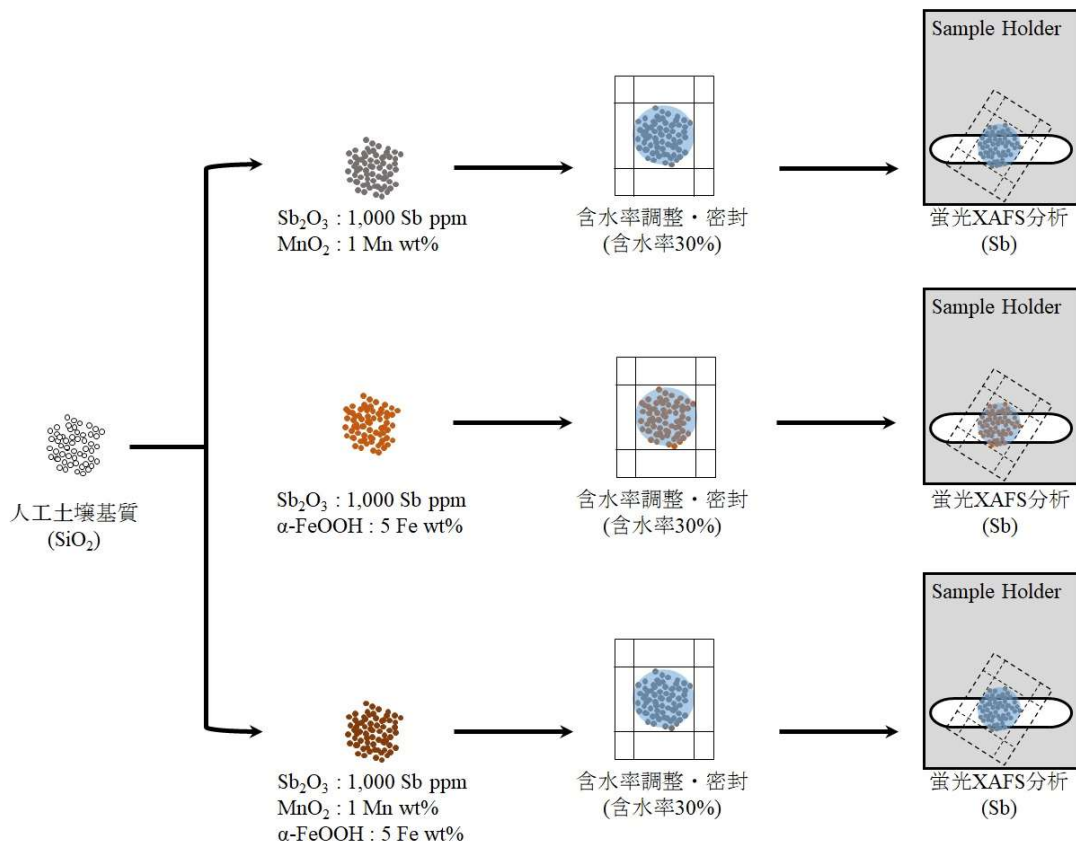


Fig. 3.5 人工土壌における Sb(III)酸化反応実験試料調製手順

3.3.2 XAFS 測定・解析

XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究施設 Photon Factory で行った。Sb K 端 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルと広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルは PF-AR NW10A にて測定した。測定エネルギー範囲や測定条件は Table 3.2 に示す。すべての測定には Lytle 型検出器を用いて蛍光法であり、常温常圧で行った。測定の際に、Lytle 型検出器のフィルターには In(3 mm)を用いた。モノクロメーター結晶面について、Si(311)を用いた。X 線ビーム径は 1 mm × 2 mm であった。また、Sb K 端 XAFS 測定前にも Sb 標準試料を用いてエネルギー校正を行った。

得られた XANES スペクトルの解析は XAFS 統合ソフトウェア REX2000(version 2.5.5、Rigaku Corp., Japan)を用いて行った。Sb(III)/Sb(V)比は Sb₂O₃ と K[Sb(OH)₆]二種類の Sb 標準

試料のスペクトルを用いて線形結合フィッティング(Linear combination fitting : LCF)を行い算出した。

Table 3.2 XAFS 測定条件

Target element	Energy range (eV)	Scan time (sec)	Data points	Integration time at each point	Filter
Sb	30400 ~ 31140	420	1232	0.3313	In-3

3.3.3 高時間分解能での XAFS 測定

1 分間隔での Sb K 端 XANES スペクトル連続測定は PF-AR NW10A で行った。掃引エネルギー範囲は 30400 ~ 30600 eV であり、測定条件を Table 3.3 に示す。高時間分解能での XAFS 測定は元素の価数変化に着目したため、XANES 領域のみの測定・解析を行った。

Table 3.3 QXAFS 測定条件

Target element	Energy range (eV)	Scan time (sec)	Data points	Integration time at each point	Filter
Sb	30400 ~ 30600	60	423	0.1408	In-3

3.4 結果と考察

3.4.1 予備実験

3.4.1.1 HG-ICP-OES による Sb 価数別分析の可能性

まず、DHC 溶液を用いて Sb 価数別分析の可能性を検証した結果を Table 3.4 に示す。表に示しているように、JIS K0102 の Sb 定量方法に用いられる予備還元剤チオ尿素と HCl を測定溶液に添加した場合、すべての Sb が Sb(III)に還元され、水素化物発生装置によってスチビンに還元された後に熱分解して原子化されて分析することができた。Sb(III)溶液をはじめ、Sb(V)溶液や Sb(III)と Sb(V)の混合溶液においても検出率は高く(ほぼ 100%)、Total Sb 濃度の測定ができた。また、pH 調整剤 0.5 M DHC 溶液を用いて定容した測定溶液においては、Sb(III)が含まれている際、溶液中の Sb がすべて検出できた一方、Sb(V)が含まれる場合は検出できなかった。Sb(III)(20 ppb)と Sb(V)(20 ppb)の混合溶液においては添加した Sb 濃度の 40 ppb に対し、Sb(III)のみ(20 ppb)が検出され、正確に Sb(III)と Sb(V)を分けて分析することができた。

Table 3.4 DHC 溶液を用いて Sb 価数別に分析測定結果

溶液種類	添加 Sb 濃度(ppb)	実測 Sb 濃度(ppb)
Sb(V)溶液、0.5M DHC 溶液	20	N.D.
Sb(V)溶液、チオ尿素+HCl	20	19.8 ± 0.4
Sb(III)溶液、0.5M DHC 溶液	20	20.1 ± 0.4
Sb(III)溶液、チオ尿素+HCl	20	20.0 ± 0.3
Sb(III)と Sb(V)の混合溶液、0.5M DHC 溶液	40	20.5 ± 0.3
Sb(III)と Sb(V)の混合溶液、チオ尿素+HCl	40	40.4 ± 0.2

上記に述べたように、DHC 溶液を用いて、正確に試料中の Sb(III)の濃度を測定することができ、そして予備還元剤(チオ尿素+HCl)を使用した場合には試料中の Total Sb 濃度測定ができるため、試料中の Sb(V)濃度は Total Sb 濃度から Sb(III)濃度を差し引いて算出できる。

つまり同じ試料を DHC 溶液と予備還元剤、2 回の測定で Sb の価数別に分析することが可能になる。この測定方法を利用して、実験室での人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証実験を行った。次はその結果について説明する。

3.4.1.2 実験室での人工土壌における Sb(III)酸化反応の追跡

3.2.3 に述べたように本実験においては人工土壌を作製し、Sb₂O₃ を加え(1,000 ppm)、含水率を 30%に調整してから 18 時間静置し、H₂O、1M 塩酸溶液の 2 種類の溶媒を用いて、人工土壌試料中の Sb 抽出実験を行い、水素化物発生 ICP 発行分光分析法(HG-ICP-OES)を用いて検量線法により抽出液中の Sb において価数別の定量測定を行った。その結果について述べる。

まずは H₂O を溶媒に用いた酸化反応実験の結果について示す(Fig. 3.6)。人工土壌試料はそれぞれ上から(a) SiO₂ + Sb₂O₃、(b) SiO₂ + MnO₂ + Sb₂O₃、(c) MnO₂ + Sb₂O₃、(d) SiO₂ + α-FeOOH + Sb₂O₃、(e) SiO₂ + α-FeOOH + MnO₂ + Sb₂O₃ である。横軸は抽出液中の Sb 濃度を示している。青色バーは Sb(III)濃度であり、黄色バーは Sb(V)濃度になっている。人工土壌 abde においては、1 g 土壌試料中に付加した Sb の濃度が 1,000 ppm であり、溶媒を 10mL を用いたので、Sb がすべて抽出された場合、抽出液中の Sb 濃度が 100 ppm となる。また、抽出液中の Sb 濃度が低いほど、Sb がより人工土壌に吸着されていることが推定できる。図に示しているように、すべての人工土壌試料において、Sb(III)と Sb(V)のどちらか片方しか検出されていない。a は α-FeOOH や MnO₂ を添加せず、基質と Sb(III)のみのブランク試料であり、Sb(III)が酸化されないという結果が得られた。MnO₂ が含まれている人工土壌試料(b,c,e)中の Sb(III)はすべて酸化され、Sb(V)として存在していることが分かった。これは第 2 章の結果に一致し、Mn(IV)が Sb(III)酸化反応に関与していることを示唆している。また、自然土壌と異なり、人工土壌試料に含まれる Mn(IV)濃度(1 wt%)が Sb(III)濃度(1,000 ppm)に比べかなり高いため、Sb(III)がすべて酸化されたものだと考えられる。c は人工土壌試料の基質として SiO₂ を使用せず行った実験であり、抽出液中の Sb(V)濃度が一番少ない結果が得られた。これは土壌における Sb(III)の酸化には SiO₂ などの吸着キャリアが必要とすることを示唆している。また、b と e を比較すると、α-FeOOH の存在により抽出液中の Sb 濃度が減少することが分かった。これは α-FeOOH が Sb(V)の吸着に寄与することを示唆している。2.3.2.3 で議論した自然土壌における Sb(III)酸化反応実験では観察できなかった α-FeOOH による Sb の吸着は実験室での検証実験で単純化した反応系で観察できた。一方で、α-FeOOH のみが人工土壌試料に添加する場合では(d)、抽出液中の Sb がすべて Sb(III)であり、Fe(III)によって Sb(III)酸化反応が起こらなかった。この結果から、Fe(III)は Sb(III)酸化反応に寄与しない

のではないかと考えられる。なお、 α -FeOOH が含まれている人工土壌試料(d)抽出液中の Sb 濃度がブランク(a)試料に比べ低い結果が得られたため、 α -FeOOH が Sb(III)の吸着にも寄与することが分かった。また、d と e を比べてみると、Sb(III)が Sb(V)よりも多く溶出することが分かった。このことから、Sb(III)より Sb(V)が α -FeOOH に強く吸着されて安定になり、溶出しにくい、つまり土壌における Sb(V)の移動性が低いことを示唆している。

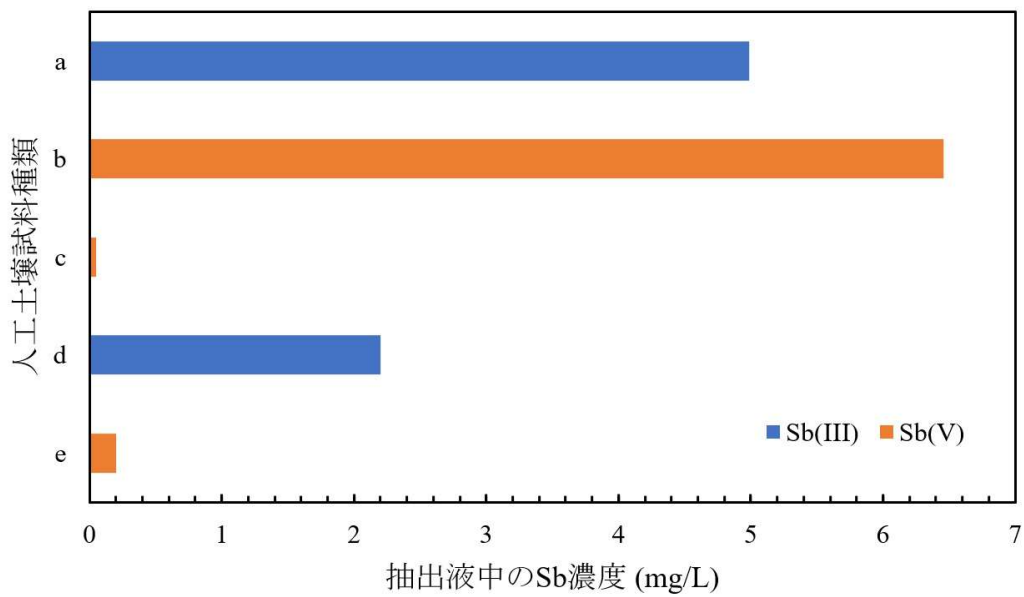


Fig. 3.6 人工土壌試料抽出液中の Sb 濃度変化(溶媒 H₂O)

次は 1 M HCl 溶液を使って人工土壌試料中の Sb を抽出して測定結果について説明する。その結果を Fig. 3.7 に示す。

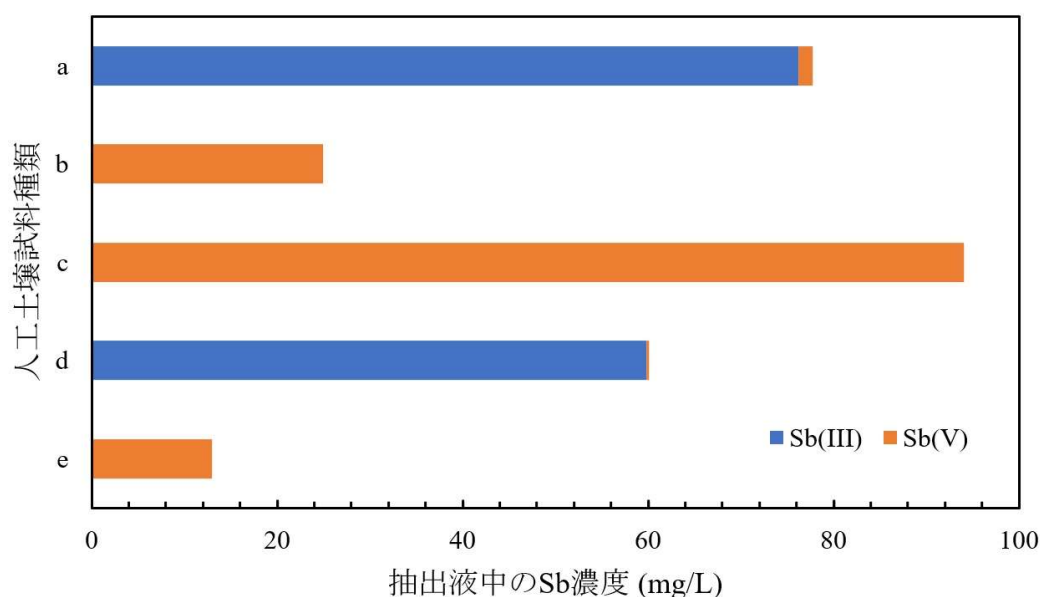
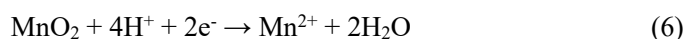


Fig. 3.7 人工土壌試料抽出液中の Sb 濃度変化(溶媒 1M HCl 溶液)

人工土壌試料はそれぞれ上から(a) $\text{SiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(b) $\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(c) $\text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(d) $\text{SiO}_2 + \alpha\text{-FeOOH} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(e) $\text{SiO}_2 + \alpha\text{-FeOOH} + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ である。横軸は抽出液中の Sb 濃度を示している。青色バーは Sb(III)濃度であり、黄色バーは Sb(V)濃度になっている。人工土壌 abde においては H_2O を溶媒に用いた酸化反応実験の結果と同様に、抽出液中の Sb 濃度が 100 ppm となる。また、抽出液中の Sb 濃度が低いほど、Sb がより人工土壌に吸着されていることが推定できる。溶媒 H_2O に比べ、抽出液中の Sb 濃度がかなり大きくなっており、Sb(III)酸化反応挙動については一致している。一つ傾向が異なったのは b と c、つまり基質 SiO_2 の有無の違いによって、HCl を用いて抽出した時に Sb(V)濃度差が逆になっている。これは HCl 溶液が MnO_2 と反応し、Mn(II)になったときに Sb(III)から二つの電子を奪ったと考えられる。この反応を反応式で表すと下記のようになる。



この反応によって、酸性溶液において、より多くの Sb(III)が Sb(V)に酸化され、抽出液中の Sb(V)濃度が高くなった原因だと考えられる。また、a と d について、少しだけ Sb(V)が検出

された。これは塩酸を用いて抽出した際に Sb 濃度が高いため、測定誤差によるものだと考えられる。

最後に、この 2 種類の溶媒において、抽出液中の Sb 回収率について調べた。それぞれの結果を Fig. 3.8 と Fig. 3.9 に示す。縦軸は人工土壌試料種類で、上からそれぞれ(a) $\text{SiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(b) $\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(c) $\text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(d) $\text{SiO}_2 + \alpha\text{-FeOOH} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、(e) $\text{SiO}_2 + \alpha\text{-FeOOH} + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ となっている。横軸は抽出液中の Sb 回収率を表している。図に示しているように、 H_2O 溶媒の場合では(Fig. 3.8)、Sb がほとんど溶出できず、残渣として人工土壌試料に残っている。b と e を比較すると、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の存在により Sb(V) 溶出率が下がり、Sb(V) が $\alpha\text{-FeOOH}$ に吸着され、移動性が Sb(III) より低いことを示唆している。一方で、1M HCl 溶液を溶媒に使うと(Fig. 3.9)、Sb が多く溶出された。c に関しては Fig. 3.7 に示した抽出液中の Sb 濃度が高いが、 MnO_2 と Sb_2O_3 の使用量もほかの試料より 10 倍多いため、Sb 回収率計算結果は b よりも小さい。そして Sb(III) と Sb(V) の回収率を比較した結果、Sb(V) は Sb(III) より安定し、人工土壌試料に吸着され、溶出しにくいことが分かった。

上記に述べたように、 H_2O と 1M HCl 溶液を溶媒として抽出実験を行った結果、1M HCl 溶液を用いた抽出液中の Sb 濃度が H_2O よりかなり高くなるが、別反応が起こってしまう可能性があるため、良い溶媒ではないと考えられる。 H_2O 溶媒の場合、抽出液中の Sb 濃度が低いですが、その代わりに、Sb の価数変化が起こらないことから、人工土壌における Sb(III) 酸化反応の検証に適していると考えられる。さらに、本予備実験により、反応時間が 18 時間以内でも人工土壌における Sb(III) 酸化反応が起こり、酸化反応速度がかなり速いと推測できるため、XAFS を用いて短時間で高時間分解能での観測が可能になったと考えられる。

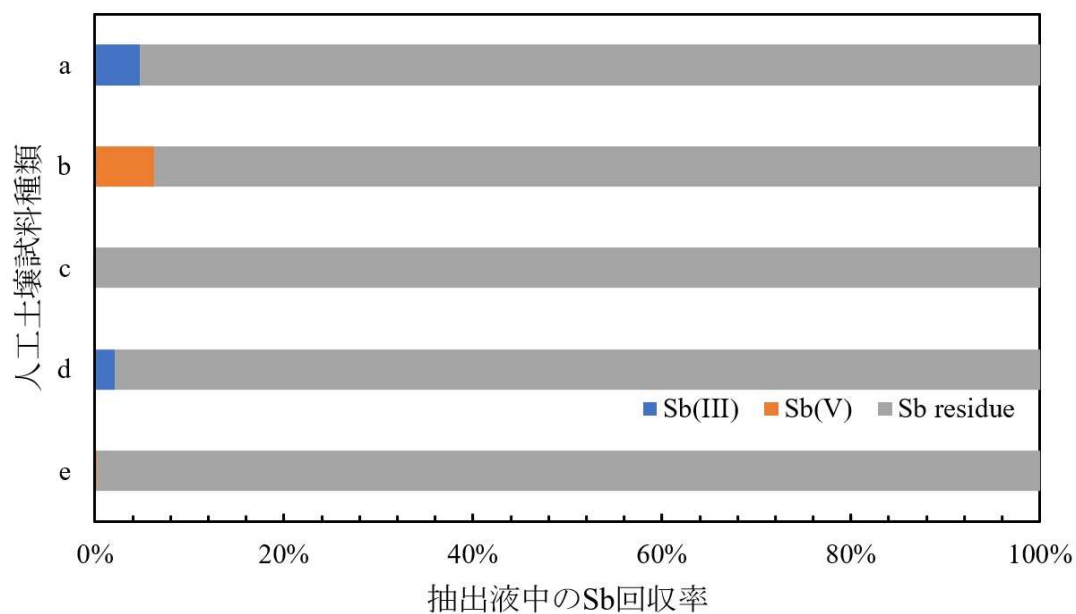


Fig. 3.8 人工土壌試料抽出液中の Sb 回収率(溶媒 H₂O)

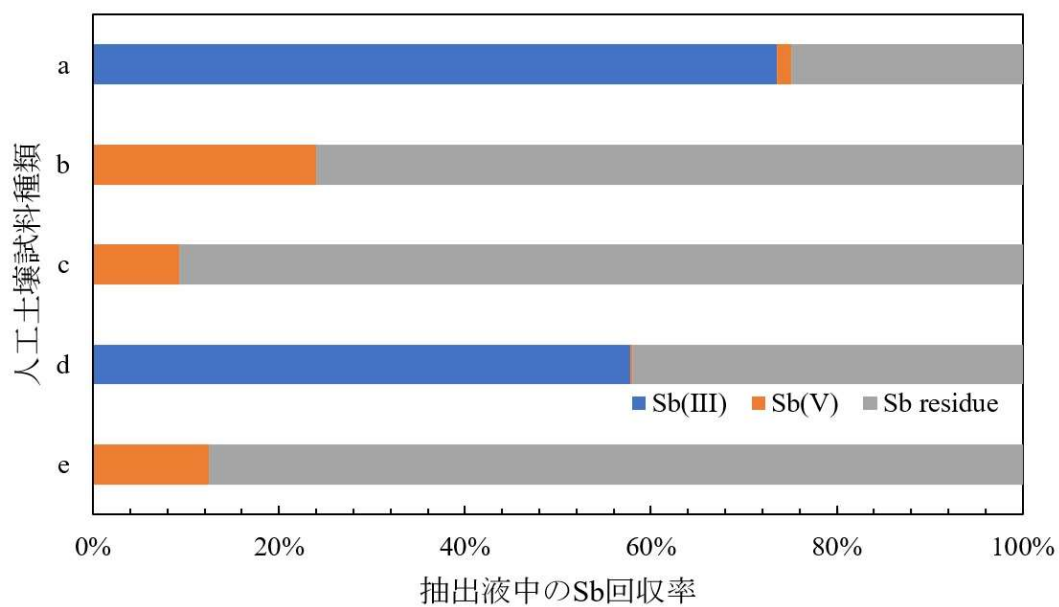


Fig. 3.9 人工土壌試料抽出液中の Sb 回収率(溶媒 1 M HCl 溶液)

3.4.2 Sb(III)酸化反応の検証

人工土壌試料における Sb(III)酸化反応の検証実験による Sb K 端 XANES スペクトルの経時変化を Fig. 3.10 に示す。Mn-1 と Mn-5 はそれぞれ人工土壌試料($\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$)における反応時間 RT/day(s)それぞれ 1 と 5 日の Sb K 端 XANES スペクトルであり、Fe-1 と Fe-5 はそれぞれ人工土壌試料($\text{SiO}_2 + \alpha\text{-FeOOH} + \text{Sb}_2\text{O}_3$)における反応時間 RT/day(s)それぞれ 1 と 5 日の Sb K 端 XANES スペクトルである。Fe, Mn-1 と Fe, Mn-5 はそれぞれ人工土壌試料($\text{SiO}_2 + \alpha\text{-FeOOH} + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$)における反応時間 RT/day(s)それぞれ 1 と 5 日の Sb K 端 XANES スペクトルである。また、一番下にある 2 個のデータは標準試料 Sb_2O_3 と $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ の Sb K 端 XANES スペクトルである。横軸は X 線の掃引エネルギーであり、縦軸は X 線の吸光度である。

図に示しているように、X 線吸収端エネルギーやスペクトルの特徴を見てみると、 MnO_2 が含まれている人工土壌試料(Mn-1; Mn-5; Fe, Mn-1; Fe, Mn-5)においては標準試料 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ のスペクトルに一致し、Sb がすべて Sb(V)として存在していることを示唆している。REX2000 の LCF を行ったところ、1 日の反応時間でも 100%の Sb(III)が酸化され、Sb(V)として存在していることが分かった。一方で、人工土壌試料(Fe-1; Fe-5)においては Sb_2O_3 のスペクトルに一致し、Sb(III)が酸化せずにそのまま試料の中に残っていた。XAFS 結果と実験室での検証実験結果から、Fe(III)は Sb(III)酸化反応に寄与しないと考えられる。一方で、Mn(IV)は Sb(III)酸化反応に大きく関与することが分かった。また、人工土壌試料において、Mn(IV)含有量は黒ボク土に比べて 10 倍以上のため、酸化反応速度は速くなり、黒ボク土において 14 日間の酸化反応時間で 71.2%の Sb(III)が酸化されたに対し、Mn(IV)が含まれる人工土壌においては 1 日間の酸化反応時間で 100%の酸化結果が確認された。

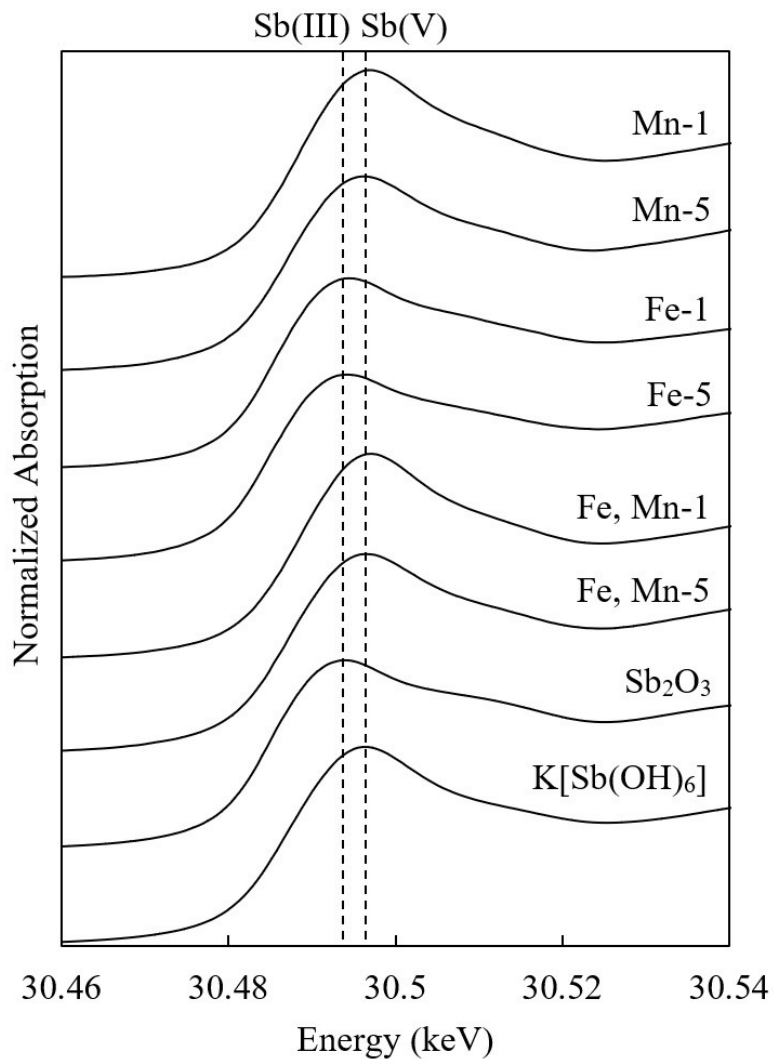


Fig. 3.10 人工土壌における Sb(III)酸化反応による Sb K 端 XANES スペクトル経時変化

3.4.3 高時間分解能での Sb(III)酸化挙動

Mn(IV)が Sb(III)酸化反応に寄与することが分かったが、1日間で100%の Sb(III)が酸化されたため、酸化反応速度の評価はできなかった。そこで、連続した時間軸で Sb(III)酸化反応を観測し、人工土壌試料における Sb(III)酸化反応速度を検討した。Mn(IV)と Sb(III)の反応のみを確認したため、人工土壌試料には $\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ を用いた。また、Sb(III)の価数変化に着目したため、XANES 領域のみの測定・解析を行った。Fig. 3.11 に2時間にわたる1分間隔での連続記録した Sb K 端 XANES スペクトル経時変化を示す。

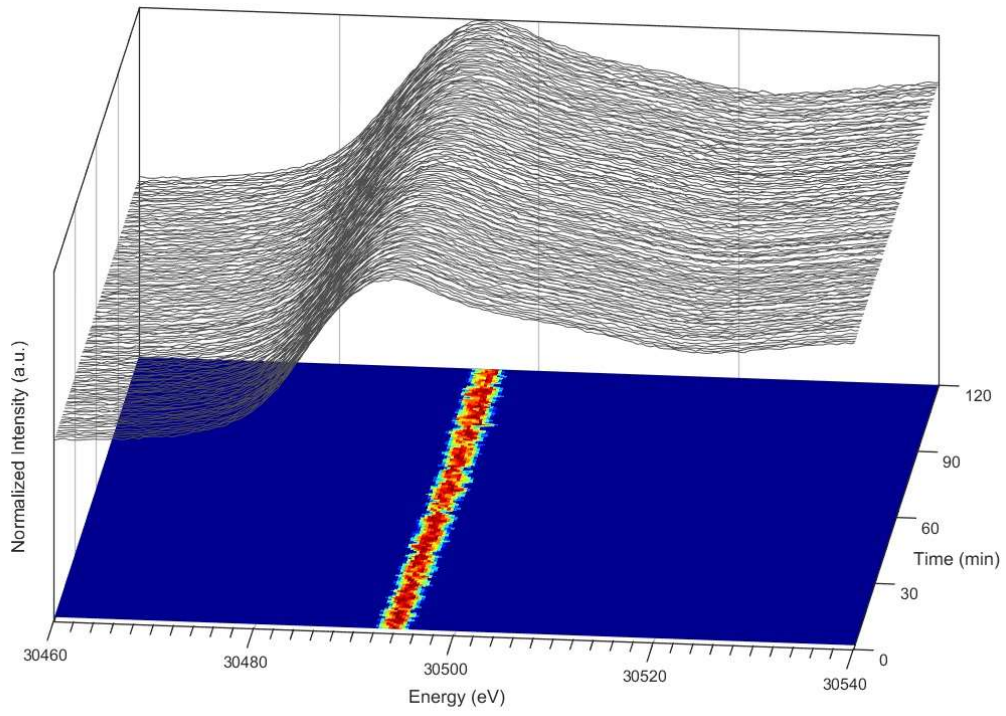


Fig. 3.11 高時間分解能での Sb K 端 XANES スペクトル経時変化

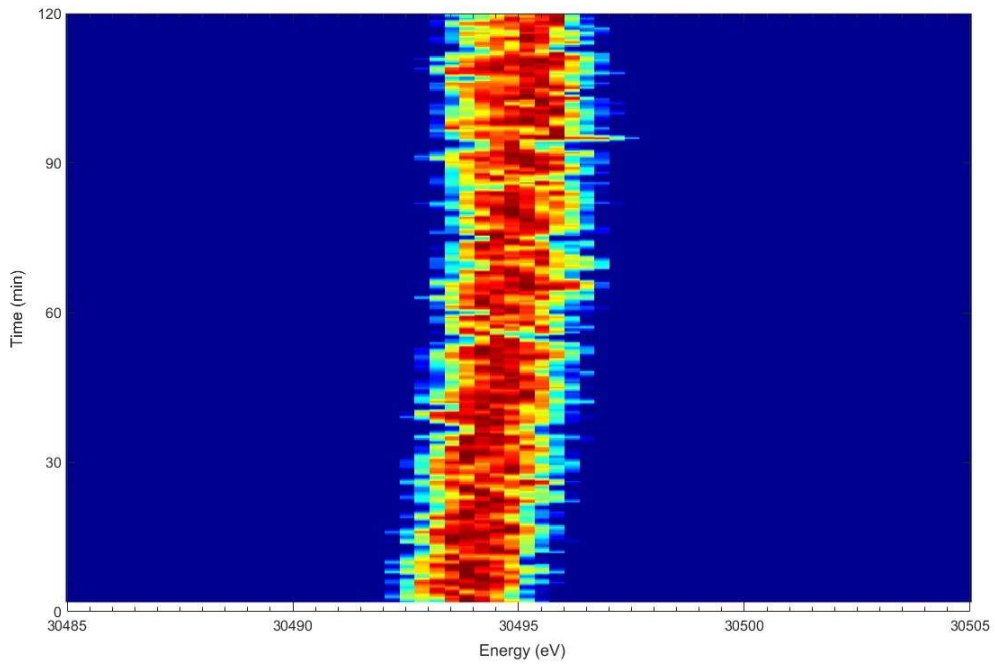


Fig. 3.12 Sb K 端 XANES スペクトル吸収端エネルギー等高線図

x 軸は X 線エネルギーであり、y 軸は反応時間、そして z 軸には X 線の吸光度を表している。Sb(III)と Sb(V)の吸収端エネルギーが約 3 eV で近いので、K 端 XANES スペクトル結果では明らかな変化傾向が見られなかった。したがって、吸収端エネルギーの位置だけを取り出してエネルギー範囲を縮小して等高線図を作成した(Fig. 3.12)。等高線図の赤い部分は X 線吸収端エネルギーの位置を示している。図に示しているように、吸収端エネルギーの位置が徐々に右側にシフトしていくことが分かる。これは Sb(III)が酸化されていくことを示唆している。試料に Mn(IV)しか入っていないため、Sb(III)酸化反応は Mn(IV)によるものだと考えられる。REX2000 の LCF を用いて 2 時間後の試料中の Sb(III)/Sb(V)比を評価した結果、約 57%の Sb は Sb(V)として存在している。また、反応速度を評価するために 1 分間隔で測定したデータを全て Sb(III)/Sb(V)比の自然対数を算出して縦軸に、反応時間(分)を横軸にプロットをした(Fig. 3.13)。Sb(III)₀ は Sb(III)の初期濃度であり、本実験においては 1,000 ppm である。図にあるように、酸化反応が開始して最初の 4 分まで(a)は Sb(V)が検出されなかったため、Sb(III)酸化反応は起こっておらず、Sb₂O₃ が SiO₂ や MnO₂ に吸着されていく過程を示唆している。その後、反応時間につれて Sb(V)が徐々に増え、60 分まではきれいな直線相関が見られ(b)、完全なる一次反応だと考えられる。相関係数が 0.9806 であった。60~90 分間(c)については反応速度が少し落ちており、90 分以降(d)は逆に上昇傾向が見られた。これは Sb(V)の増加につれ、反応が一時的に平衡に達したのではないかと考えた。REX2000 の LCF を用いてフィッティングした結果、試料中の Sb(V)比率は 50%前後に浮動していた。

1 時間後の酸化反応を見ると確かに Sb(V)の増加により酸化反応速度が落ちていくが、60 分までの直線相関については Sb(V)酸化反応を同じく一次反応と評価した。そして 2.3.2.4 で説明した一次反応の計算式(1)と(2)を用いて酸化反応速度定数を求めた結果、人工土壌における酸化反応速度定数 k_1 は 0.0112 min^{-1} であった。

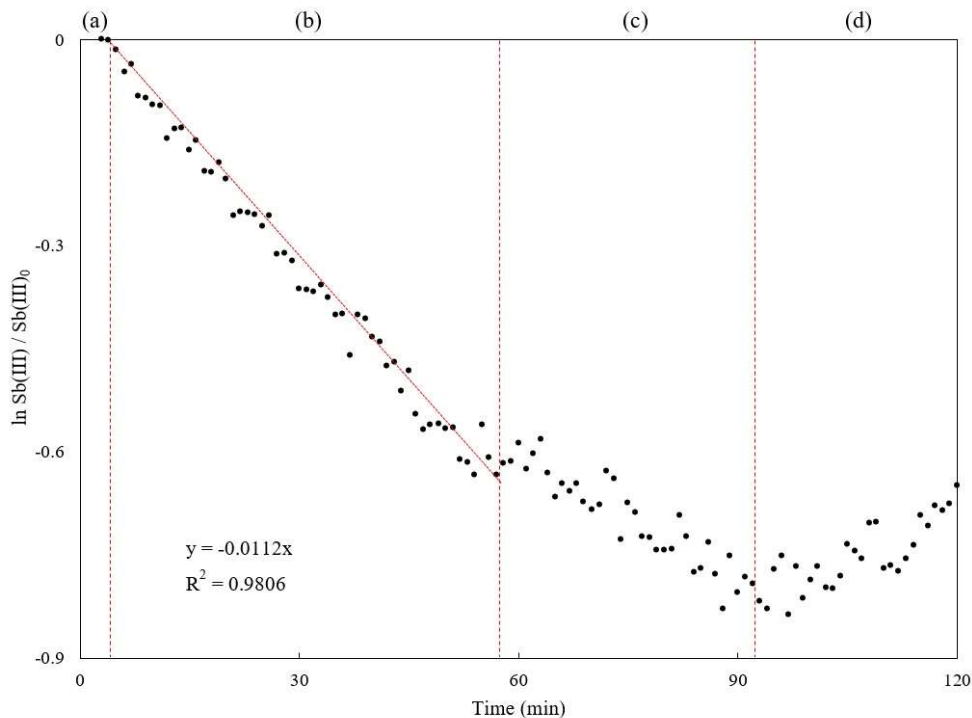


Fig. 3.13 人工土壌における Sb(III)酸化反応の Sb(III)比率変化

3.4.4 酸化反応速度定数比較

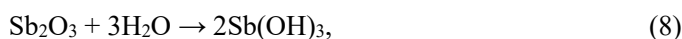
ここまで第2章の自然土壌(黒ボク土)と第3章の人工土壌($\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$)における Sb(III)酸化反応を観察した。そして酸化反応が一次反応と評価され、反応速度定数を求めた。自然土壌においては 0.0865 day^{-1} と比較的遅く、人工土壌においては 0.0112 min^{-1} (換算すると 16.128 day^{-1}) とかなり速かった。その理由について考察する。まず、人工土壌について、基質の SiO_2 と酸化剤の MnO_2 だけの単純化された反応系であり、自然土壌のような様々な成分が入っていて複雑に絡み合い反応が起こらないため、反応速度が速いではないかと考えられる。さらに、還元剤の MnO_2 について、人工土壌試料に付加した MnO_2 の量は 1 wt% であり、本研究で用いられた自然土壌(黒ボク土)に含まれる 1,200 ppm より 8 倍以上高いので、Sb(III)の濃度 1,000 ppm に比べ過剰に人工土壌に付加したため、酸化反応速度についてかなりの差が出たと考えられる。

また、Belzile らの研究報告では、溶液における水酸化マンガン(100 mg/L)により Sb(III)(50 $\mu\text{g/L}$)の酸化反応速度定数を推定した結果[51]、pH が 6.5 の時に反応速度定数が 1.52 day^{-1} であり、pH が 7.2 と 9.0 の時には 2.35 day^{-1} であった。本研究の結果に比べ、彼らが用

いた反応系が溶液のため、本研究の自然土壌における Sb(III)酸化反応速度より早い結果が得られた。一方で、本研究で用いた Sb(III)と Mn(IV)の濃度が彼らの実験に比べてかなり高いため、人工土壌のような単純化した反応系においては本研究の反応速度が速かったと考えられる。さらに、彼らが用いた分析方法は吸着ストリッピングボルタンメトリー (Adsorptive stripping voltammetry : ACSV)であり、本研究で用いられた XAFS 法と異なるので、これも反応速度が一致しない一つの理由かもしれない。

3.4.5 酸化メカニズムの検討

これまで自然土壌と人工土壌における Sb(III)酸化反応の観測結果を議論してきた。また、Sb(III)酸化反応過程において、Mn(IV)の還元挙動もわかってきた。次は土壌における Sb(III)酸化反応のメカニズムについて検討する。これまでの結果をまとめると、XANES スペクトルから土壌における Sb(III)の挙動は酸化され、Mn(IV)が還元されることである。一方で、EXAFS スペクトルからは Sb-Mn が見つからなかったことと Sb-Sb がなくなることである。まず、熱力学データベースを用いて、Sb の pH-Eh 図を Fig. 3.14 に示す。pH-Eh 図とは水素電極基準の電圧、pH をそれぞれ縦軸と横軸にとり、化学組成を与えた水溶液の化学形態と固相形態の変化を関数として表示したものである[73]。Sb に関しては核燃料サイクル機構が公開した JNC-TDB とのデータを用いた。上部の破線より上の領域は水の酸化分解領域であり、下部の破線より下の領域は水の還元分解領域である。つまり、この二本の破線の間の領域が水の安定域である。図に示しているように、pH7・弱酸性水溶液における Sb の安定した形態は主に 2 種類あり、弱酸化的環境までは Sb(OH)₃ として存在し[43,74]、極端な酸化的環境になると Sb(OH)₆として存在している可能性がある。このことから、本研究の土壌環境については酸化的環境であっても 200mV 前後なので、Sb₂O₃ が土壌に入って、水により溶けた後には Sb(OH)₃ として存在することが推定できる。土壌における Sb(III)の酸化反応は Sb(OH)₃ が MnO₂ との酸化還元反応ではないかと考えられる。



酸化メカニズムに関しては Belzile らが提唱したものに近いメカニズムを推定する。その酸化メカニズムを Fig. 3.15 に示す。

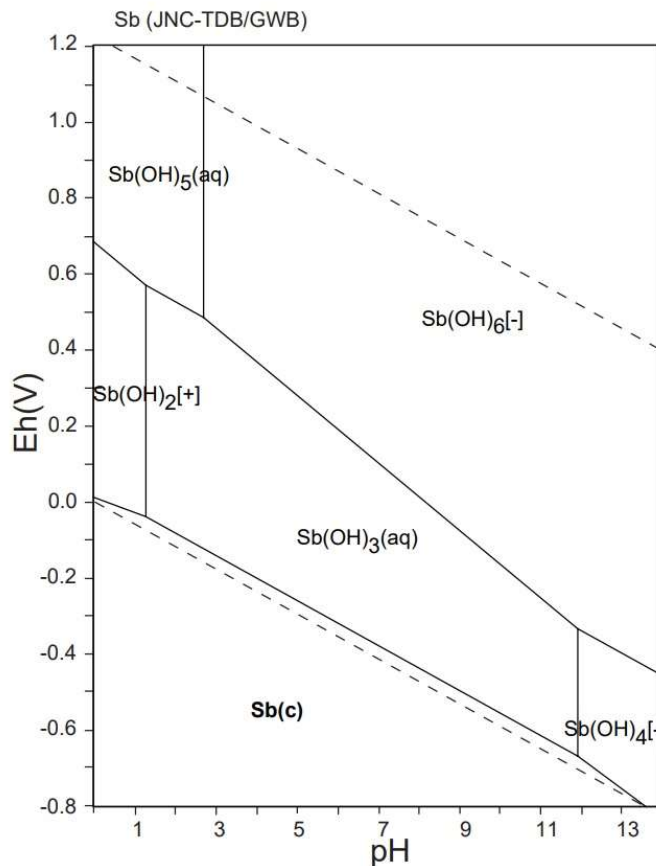


Fig. 3.14 Sb-O-H システムにおける pH-Eh 図

図に示しているように、4段階の反応が考えられる。(a) : Sb_2O_3 が H_2O と反応し、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ を生成する。(b) : $\text{Sb}(\text{OH})_3$ が MnO_2 の表面に吸着して錯体を形成する。(c) : 2個の電子が Sb から Mn に奪われる。(d) : 酸化された Sb(V)と還元された Mn(II)が錯体から解放される。これまで議論したように、Sb EXAFS スペクトルの解析結果から Sb-Sb が見つからなかったのは Sb_2O_3 がすべて $\text{Sb}(\text{OH})_3$ となり、そしてその後 Sb(V)に酸化された。また Sb-Mn が見つからなかった理由としては Sb(III)酸化反応後は H_3SbO_4 の形態として存在し、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ との錯体が形成されなかったと考えられる。

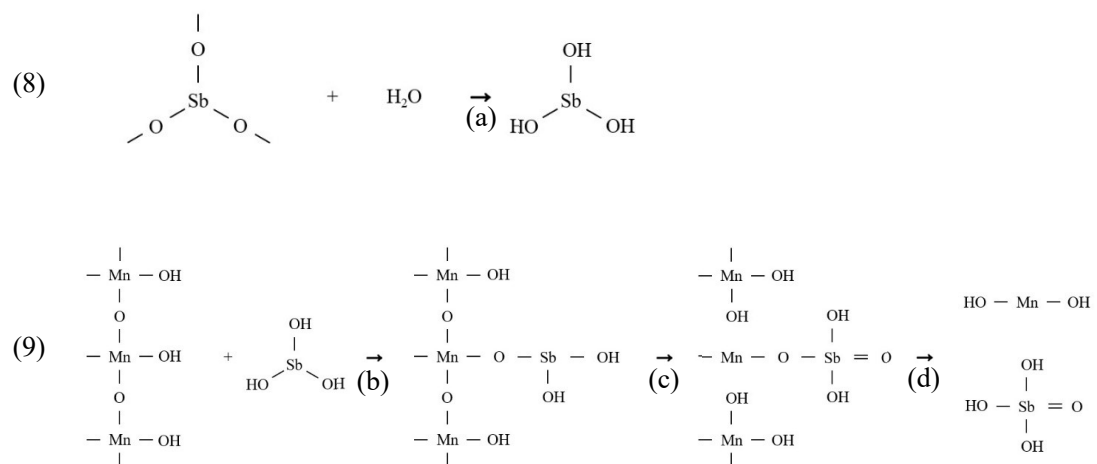


Fig. 3.15 土壌における Sb(III)酸化反応推測メカニズム

3.5 結論

本章では前章で議論した自然土壌環境における Sb(III)酸化反応実験の反応系を単純化し、人工土壌を作製し、金属成分として Fe(III)、Mn(IV)と Sb(III)だけを加えて Sb(III)酸化反応の検証や酸化に寄与する元素について考察を行った。

そのため、まず実験室で人工土壌を調製し、Sb(III)酸化反応を一定期間行い、土壌中の Sb を抽出して ICP-OES を用いて酸化反応が確実に行ったことを確認した。その結果、実験室でも人工土壌における Sb(III)酸化反応が確実に観測でき、Mn(IV)が Sb(III)酸化反応に関与していることが分かった。一方で、 α -FeOOH が Sb の吸着に寄与することを確認したが、Sb(III)酸化反応に関与しないことが分かった。

その後、XAFS 法により Fe(III)や Mn(IV)が含まれている人工土壌における Sb(III)酸化反応の検証を行ったところ、Mn(IV)は Sb(III)酸化反応に大きく関与すること、Fe(III)が Sb(III)酸化反応に関与しないことを再度検証した。2 時間にわたる 1 分間隔での高時間分解能での XAFS 連続測定では Sb(III)が徐々に酸化されていくことを確認した。さらに、人工土壌における Sb(III)酸化反応速度定数を自然土壌に比較し、人工土壌の結果(16.128day^{-1})が自然土壌の結果(0.0865day^{-1})より約 200 倍速いことが分かった。単純化された反応系と人工土壌中の MnO_2 含有量が過剰に入れたことが原因だと考えられる。

最後に、土壌における Sb(III)酸化反応についてのメカニズムを考察した。 Sb_2O_3 が土壌に入って、水により溶けた後には $\text{Sb}(\text{OH})_3$ として存在するものと考え、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ と MnO_2 との酸化還元反応ではないかと推定した。(a) : Sb_2O_3 が H_2O と反応し、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ を生成する。(b) : $\text{Sb}(\text{OH})_3$ が MnO_2 の表面に吸着して錯体を形成する。(c) : 2 個の電子が Sb から Mn に奪われる。(d) : 酸化された Sb(V)と還元された Mn(II)が錯体から解放されるの 4 段階の反応を経て、Sb(III)酸化反応後は H_3SbO_4 の形態として存在することを推定した。

第4章 Sb 汚染土壌修復への応用

4.1 序

土壌における Sb 汚染がさまざまな場所で報告されている。射撃場土壌における 5,900 mg/kg 以上の Sb 汚染が発見されており[12]、鉱山や精錬所の精錬工程における Sb の排出によって周辺土壌や河川への汚染も確認されている。鉱山の土壌に 527-11,798 mg/kg の Sb が発見され[11]、精鉱中瀬精錬所、三国精錬所、日鉱金属佐賀関精錬所周辺土壌においても数百 ppm の Sb が発見された[6,19,20]。また、ゴミ焼却灰中の Sb が濃縮していることを報告しており(10~60 mg/kg) [21]、焼却灰の埋立によって土壌汚染が発生する可能性も出てきた。土壌 Sb 汚染について、Sb₂O₃ が多く廃棄されることにもかかわらず、Sb の化学形態を調べた結果、ほとんど Sb(V)として土壌に存在していることが分かってきた。高濃度 Sb や極端な還元土壌環境においては Sb(III)も発見されている。

本研究は土壌における Sb(III)酸化反応に着目し、自然土壌や人工土壌の Sb(III)酸化反応を議論してきた。さらに、土壌における Sb(III)酸化反応のメカニズムについて検討し、Mn(IV)がこの反応に大きく関与することが分かってきた。よって、自然土壌にある程度の Mn(IV)が MnO₂として存在しているため、土壌中の多くの Sb(III)が主に MnO₂によって Sb(V)に酸化されると考えられる。しかしながら、各種類の土壌において Mn(IV)の含有量が異なるので、Sb(III)の酸化能力も違ってくると思われる。そこで、Mn(IV)を自然土壌に付加することによって、Sb(III)を移動性や毒性の低い Sb(V)に酸化させた後に土壌に固定させ、Sb 汚染土壌修復への応用につながるのではないかと考えた。本章では実際の Sb 汚染土壌ではなく、汚染源が遠く離れたある島の非汚染土壌を用いて、Sb₂O₃を人工的に添加し、汚染させた土壌に MnO₂を加え、XAFS を用いて Sb 汚染土壌中の Sb(III)の酸化挙動を観察し、MnO₂を人工的に加えないときの結果と比較し、汚染土壌修復への応用について考察する。

4.2 実験

4.2.1 供試土壌

供試土壌試料については、排出源から遠く離れた島における Sb 非汚染土壌に着目するため、本研究室の過去研究で採取した土壌試料の中、鹿児島県屋久島町(白谷雲水峡)で、O層を取り除いた表層土壌(0-15cm : A層)を用いた。土壌地図[56]に参照した結果、採取した屋久島の土壌は褐色森林土に分類されている。理化学的な特徴としては風化が進むことにつれ、陽イオン吸着などの特性に優れている。また、屋久島においては降水量が多く、土壌酸性化が加速しており、土壌における Mn の含有量が微量で、今回の実験で人工的に MnO_2 を加えることによって、 MnO_2 を加える前後の土壌 Sb(III)酸化能力の評価ができると考えられる。サンプリング地点は Fig. 4.1 に示す。土壌試料は凍結乾燥、粉碎、篩(2 mm)通しなどの前処理を経て室温で実験室で保存していた。Sb(III)汚染土壌試料調製を行う前に、土壌に含まれる Fe と Mn の含有量を測定した。



Fig. 4.1 供試土壌採取地点

4.2.2 土壤試料中 Fe、Mn 含有量の測定

Sb_2O_3 を加える前に、土壤試料中の Fe、Mn 含有量の測定を行った。金属含有量測定は 2.3.3 に示した機器中性子放射化分析(Instrumental Neutron Activation Analysis : INAA)法を用いて求めた。土壤試料を約 30mg 精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入した後、INAA にて短寿命、長寿命法を用いて土壤中の Fe、Mn 含有量を分析した。

INAA 測定は 2017 年 11 月 13 日～11 月 16 日で京都大学原子炉実験所で行われた。中性子の照射は、実験所の研究用原子炉 KUR を使用した。測定条件について、 ^{56}Mn (半減期 2.58 時間)は短寿命核種、 ^{59}Fe (半減期 44.5 日)は長寿命核種とした。KUR 出力 1 MW で短寿命核種用試料に対して 10 秒中性子照射をし、約 10 分間冷却した後に Live time 600 秒で γ 線スペクトルの測定を行った。中・長寿命核種用試料については 20 分中性子照射を行った後、中寿命核種用試料は 2 日間冷却期間をおいて Live time 1200 秒で γ 線スペクトルの測定を行い、長寿命核種用試料は 2~4 週間冷却して Live time 10800 秒で γ 線スペクトルの測定を行った。照射・測定条件は第 2 章で述べた黒ボク土の測定と同様であり、まとめて Table 2.1 に示している。

4.2.2 汚染土壤試料調製

過去に報告されている土壤 Sb 汚染においては数千 ppm の Sb が土壤に含まれており、第 2 章や第 3 章では 1,000 ppm の Sb 濃度を用いたが、ここでは濃度をもう少し増やして 2,000 ppm を加えることにした。汚染土壤試料の調製手順を Fig. 4.2 に示す。図にあるように、2 種類の汚染土壤試料を調製した。屋久島土壤試料における Sb(III)酸化能力を評価するため、土壤試料に Sb_2O_3 を入れ、Sb(III)濃度を 2,000 mg/kg まで調整した後、高速振とう機を用いて 10 分間混合した。もう一つの土壤試料には MnO_2 を加え(1 Mn wt%)、さらに Sb_2O_3 (2,000 ppm)を加えて混合した。混合した試料からそれぞれ約 1g を精秤し、ポリエチレン製の袋にいった後に超純水を加え、含水量を 30%まで調整し、空気を抜いてから封入して、XAFS 測定に用いた。

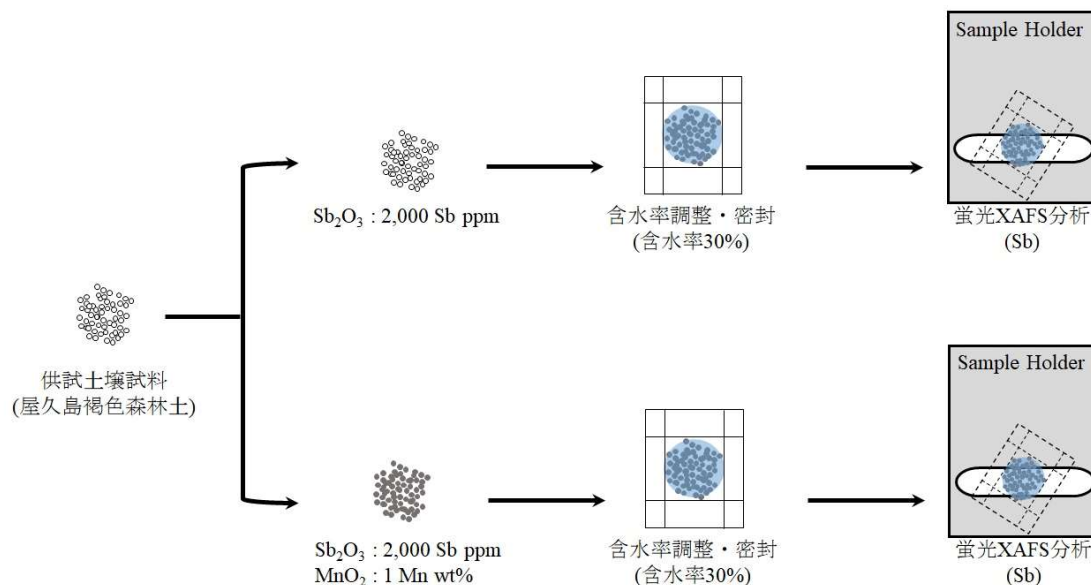


Fig. 4.2 汚染土壌における Sb(III)酸化能力実験試料調製手順

4.2.3 XAFS 測定・解析

汚染土壌における Sb(III)酸化反応実験の XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究施設 Photon Factory で行った。Sb K 端 X 線吸収端近傍構(XANES)スペクトルは PF-AR NW10A にて測定した。測定エネルギー範囲や測定条件は Table 4.1 に示す。測定には Lytle 型検出器を用いて蛍光法であり、常温常圧で行った。Sb 測定の際に、Lytle 型検出器のフィルターには In(3 mm)を用いた。モノクロメーター結晶面については Si(311)を用いた。X 線ビーム径は 1 mm × 2 mm であった。また、Sb K 端 XAFS 測定前の前に Sb 標準試料を用いてエネルギー校正を行った。Sb 標準試料は異なる酸化数を持つ化合物(Sb_2O_3 、 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$)を用いてそれぞれ標準試料のスペクトルを記録した。

得られた XANES スペクトルの解析は XAFS 統合ソフトウェア REX2000(version 2.5.5、Rigaku Corp., Japan)を用いて行った。Sb(III)/Sb(V)比は Sb_2O_3 と $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 二種類の Sb 標準試料のスペクトルを用いて線形結合フィッティング(Linear combination fitting : LCF)を行い算出した。

Table 4.1 汚染土壌 XAFS 測定条件

Target element	Energy range (eV)	Scan time (sec)	Data points	Integration time at each point	Filter
Sb	30400 ~ 31140	600	2220	0.2707	In-3

4.3 結果と考察

4.3.1 土壌試料中 Fe、Mn の含有量

本実験に用いる屋久島土壌試料中の Fe、Mn 含有量を INAA 法にて測定した。その結果を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 INAA による土壌試料に含まれる Fe、Mn 濃度測定結果

Analysis method	Total-Fe (ppm)	Total-Mn (ppm)
INAA 法	62400 ± 811	32.7 ± 1.1

上記の表に示しているように、土壌試料中の Fe と Mn 含有量を測定したところ、Mn が 30 ppm 前後であった。INAA 法は 2 次標準試料を使って測定結果を検証しているため、結果が正確だと考えられる。この結果から、屋久島土壌試料中の Mn 含有量は黒ボク土に比べかなり低いことが分かった。よって、この土壌試料を用いて Mn(IV)を人工的に添加し、添加前後の Sb(III)酸化能力の差異が黒ボク土より明確ではないかと考えられる。

4.3.2 Sb XANES 経時変化

4.3.2.1 屋久島土壌における Sb(III)酸化能力

屋久島 Sb 汚染土壌における Sb K 端 XANES スペクトル測定結果を Fig. 4.3 に示す。反応時間 RT/day(s)を第 1 章の実験と同じく 5 日に設定し、5 日目の Sb K 端 XANES スペクトルを図の一番上に載せてある(Yakushima + Sb₂O₃)。下にある二つのデータは標準試料 Sb₂O₃ と K[Sb(OH)₆]のスペクトルである。横軸は X 線の掃引エネルギーであり、縦軸は X 線の吸光度である。図にあるように、屋久島土壌に含まれる Mn の含有量が 32.7 ppm と低いので、Sb(III)がほとんど酸化されず 5 日に経っても Sb(III)のままで土壌に存在していた。REX2000 の LCF を用いて Sb(V)の比率を求めたところ、ほぼ 0%の結果が得られ、Sb はすべて Sb(III)

のままで土壌に存在していることが分かった。

この結果から排出源から遠く離れた島における Mn 含有量の少ない土壌においては Sb(III)酸化能力が低く、 Sb_2O_3 のままで土壌に存在するのではないかと考えられる。これは Ainsworth らが報告した結果に一致し、おそらく彼らを用いた精錬所周辺の草原土壌中の Mn(IV)の含有量が少ないため、 Sb_2O_3 が排出され後もそのまま表層土壌中にそのまま存在しているのではないかと推測できる[49]。

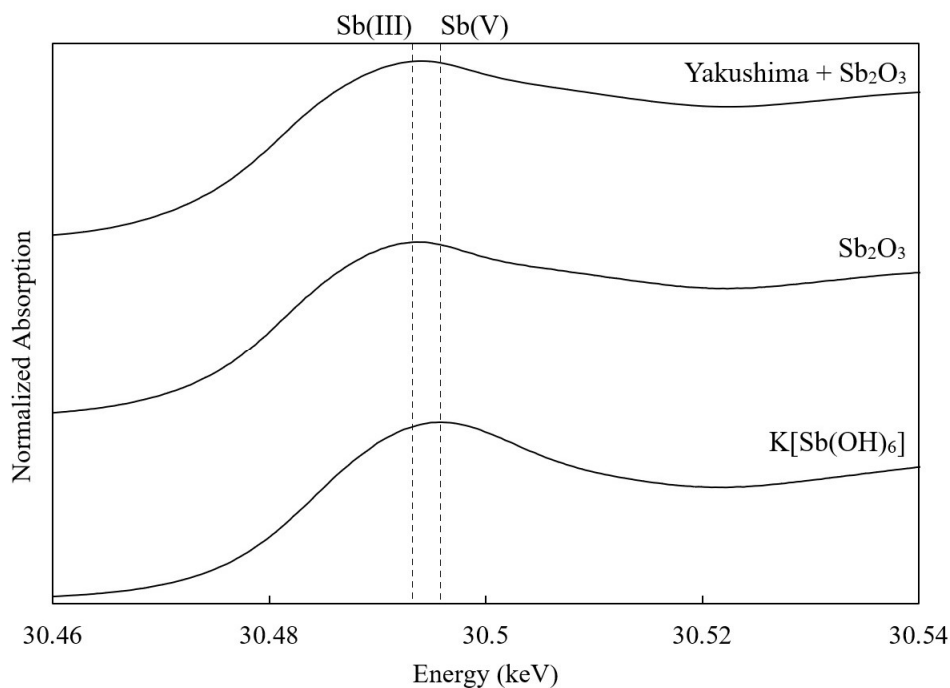


Fig. 4.3 汚染土壌試料中の Sb K 端スペクトル(反応時間：5 日)

4.3.2.2 Mn(IV)付加後の Sb(III)酸化能力

屋久島土壌における Sb(III)酸化能力が低いことが検証できたところで、次は MnO_2 をその土壌に添加し、Sb(III)酸化能力の変化を考察する。Sb(III)酸化反応が速いことを推定し、Sb K 端 XAFS 連続測定を行った。30 分間隔で測定した Sb K 端 XANES スペクトル経時変化を Fig. 4.4 に示す。横軸は X 線の掃引エネルギーであり、縦軸は X 線の吸光度をとっている。試料調製が終わってから最初の測定までは 5 分がかかったので、最初のスペクトルを図の一番下に載せ、30 分ずつ測定を繰り返して 7 時間程度のスペクトルを得た。点線は左側と

右側それぞれ Sb(III)と Sb(V)の吸収端エネルギーの位置を示している。図に示しているように、各スペクトルの吸収端エネルギーの位置を確認すると、人工土壌における Sb(III)酸化反応実験結果と同様に、反応時間につれて徐々に右側にシフトしていくことが分かる。これは Sb(III)が Mn(IV)により徐々に酸化されていくことを示唆している。また、第2章と同様に、反応速度を評価するためにすべてのデータを Sb(III)/Sb(V)比の自然対数を算出して縦軸に、反応時間(分)を横軸にプロットをした(Fig. 4.5)。本実験において、初期濃度(Sb(III)₀)は2,000 ppm である。

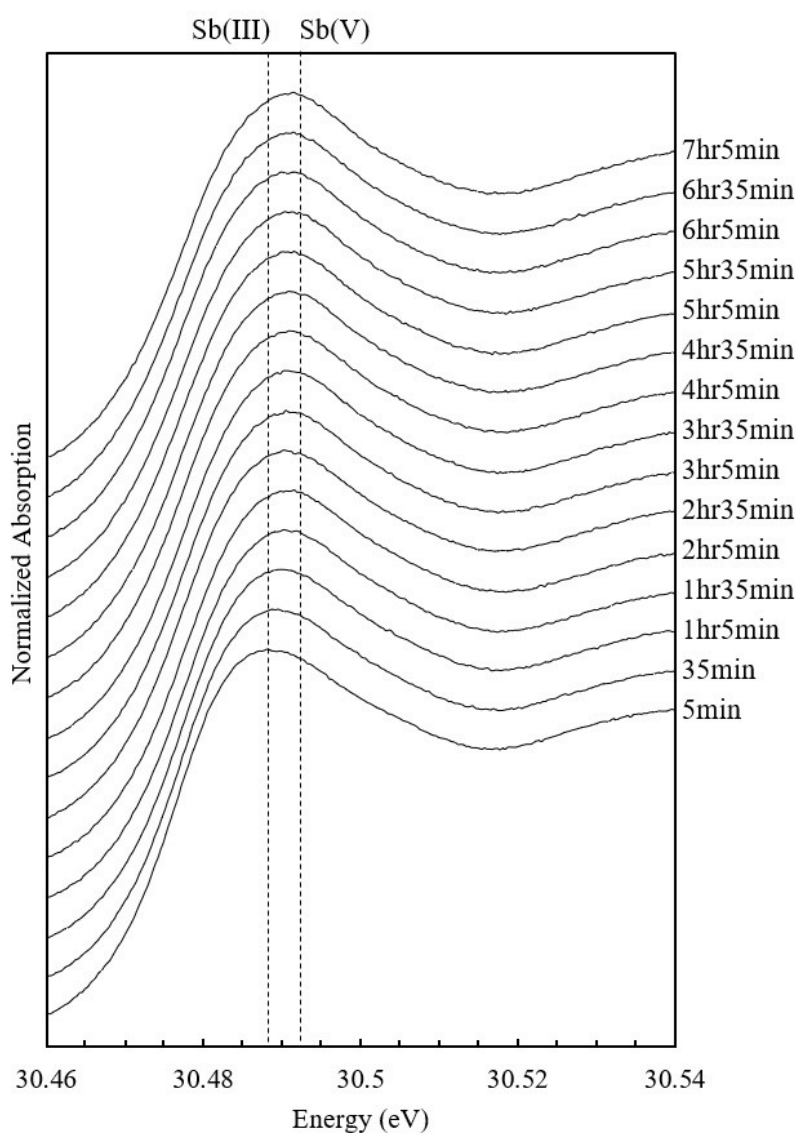


Fig. 4.4 汚染土壌試料中の Sb K 端 XANES スペクトル経時変化

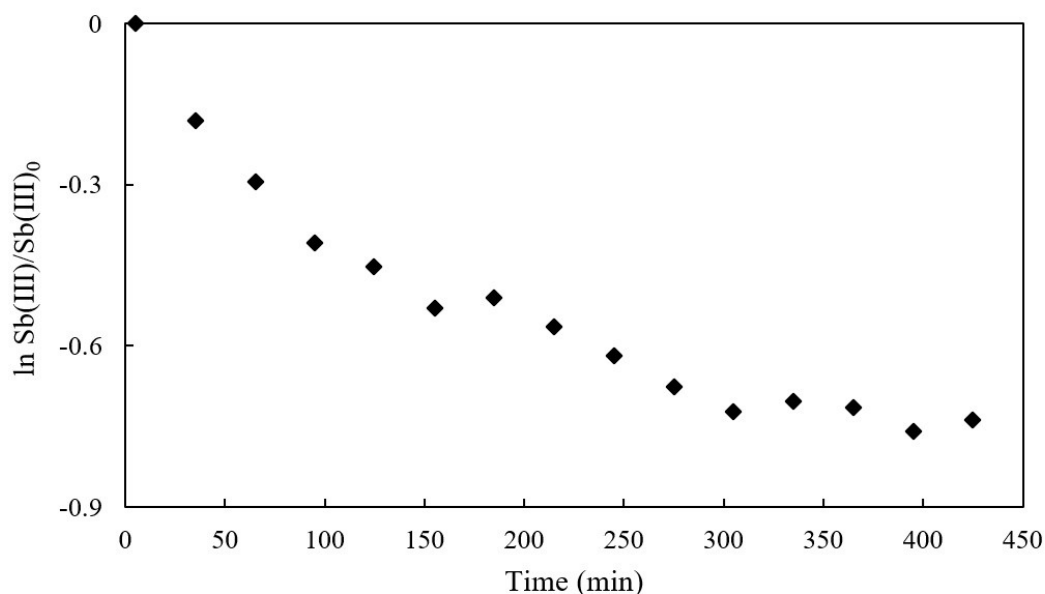


Fig. 4.5 汚染土壌試料中の Sb(III)比率変化

Fig. 4.5 に示したように、Sb(III)の割合が徐々に減少していくことが分かる。425 分まですべての測定結果において直線相関は見えないが、反応開始から 150 分までは反応速度がほぼ一定であり、155 分の測定結果では約 41.2%の Sb は Sb(V)として存在している。第 3 章で説明した人工土壌における Sb(III)酸化反応の速度より少し遅くなった理由としては自然土壌を用いた結果であり、また土壌に Sb(III)の付加濃度が 2 倍になっている (1,000 ppm → 2,000 ppm) ことも酸化反応速度に影響していると考えられる。MnO₂を付加せずに行った汚染土壌における Sb(III)酸化反応結果に比べ、Mn(IV)の付加により短時間内(7 時間)50%以上の Sb(III)が酸化され、移動性や毒性の低い Sb(V)になり、Sb を土壌に固定することができた。

4.3.3 汚染土壌修復の可能性

以上の結果から、自然土壌における Sb 汚染があった際、土壌に含まれる Mn(IV)の含有量によって一部の Sb(III)が酸化反応を起こり、Sb(V)に酸化され、土壌に固定されていく過程が推定できる。土壌中の Mn(IV)含有量が低い場合、Sb(III)のまま土壌に存在し、雨によって地下水に浸出され、水環境への二次汚染や人類にも影響を及ぼす可能性がある。そこで、土壌に Mn(IV)を人工的に添加し、土壌の Sb(III)酸化能力をアップさせることが期待できる。

Sb(III)をすべて移動性や毒性の低い Sb(V)に転換させ、Sb 汚染土壌修復への応用に期待できるのではないかと考えられる。しかしながら、土壌中に毒性の低い Cr(III)などが含まれる場合では、MnO₂によって Cr(III)が高毒性の Cr(VI)に酸化されてしまうことも報告されており [75,76]、Mn(IV)を用いて Sb(III)汚染土壌修復の時に注意しなければならない。

4.4 結論

本章ではこれまで自然土壌や人工土壌における Sb(III)酸化反応の観察や酸化メカニズムを議論した上に、Sb 汚染土壌修復への応用の可能性について評価した。供試土壌試料としては排出源から遠く離れた島における Sb 非汚染土壌に着目し、本研究室の過去の研究で採取した鹿児島県屋久島町(白谷雲水峡)で取れた表層褐色森林土を用いた。土壌における Mn の含有量が INAA 法にて分析され、さらに MnO₂を加えることによって、MnO₂を加える前後の土壌 Sb(III)酸化能力の評価をした。

INAA 法を用いて屋久島土壌における Mn の含有量を分析した結果、Mn の含有量は 32.7 ppm であった。その土壌試料に高い濃度の Sb₂O₃(2,000ppm)を加え、XAFS にて Sb(III)酸化反応を観察した結果、ほとんどの Sb(III)が酸化されず、Sb(III)のままに土壌に残っていた。この結果から Mn(IV)含有量の少ない土壌においては Sb(III)酸化能力が低く、Sb は廃棄した形態のままに土壌に存在するのではないかと考えられる。

一方で、屋久島土壌に MnO₂を 1 Mn wt%加えてから同じ Sb(III)酸化実験を行い、XAFS 連続測定で Sb(III)酸化能力を評価した結果、2 時間半経った頃には約 41.2%の Sb(III)が酸化され、Sb(V)として存在していることが分かった。第 3 章で議論した人工土壌における Sb(III)酸化反応の速度より少し遅くなったが、MnO₂を付加せずに行った汚染土壌における Sb(III)酸化反応結果に比べればかなり高い酸化能力を持ち、Mn(IV)の付加により短時間(7 時間)内に 50%以上の Sb(III)が酸化され、移動性や毒性の低い Sb(V)になり、Sb を土壌に固定することができた。

このことから、Sb 汚染土壌に Mn(IV)を人工的に添加し、土壌の Sb(III)酸化能力をアップさせ、Sb(III)を移動性や毒性の低い Sb(V)に転換させ、Sb 汚染土壌修復への応用に期待できる可能性が示された。なお、一つ注意しなければならないこととして、汚染土壌中に Cr(III)などほかの汚染元素が含まれる場合、MnO₂によって Cr(III)が高毒性の Cr(VI)に酸化されてしまうこともありうるので、土壌中に含まれる組成や成分を把握してから具体的な土壌修復プランや作業を開始した方が安全だと考えられる。

第5章 結言

本章では本研究の総括を行う。

本研究では、土壌における Sb(III)酸化反応に着目した。これまで研究されなかった土壌中の Sb(III)酸化反応について、反応プロセスを観測し、酸化に寄与する酸化剤を明らかにすることを目的とし、さらに Sb(III)酸化反応のメカニズムについて考察した。本研究の最後には、実際の自然土壌を用い、Sb(III)を人工的に汚染させ、酸化に寄与する酸化剤を使用して汚染土壌修復への応用に検証を試みた。

グローバルにおいて Sb の排出量が多く[77]、土壌 Sb 汚染環境問題が年々増えていく一方で、環境における Sb の化学挙動についての研究が少なく、特に土壌の Sb(III)酸化反応についてメカニズムが明らかになっていなかった。酸化メカニズムの解明についてはより Sb の環境挙動の知見を得ることと将来的に土壌汚染修復にも非常に重要な観点になってくると考えられる。そこで、自然土壌(黒ボク土)を用いて Sb(III)を汚染させ、X 線吸収微細構造(XAFS)法にて Sb K 端 XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを記録し、Sb(III)酸化挙動を観察した。酸化速度を算出し、先行研究との比較を行った。さらに Sb(III)酸化反応に寄与する元素を特定すべく、複雑な自然土壌環境から実験室に戻り、反応系を単純化し、人工土壌を作製し、高時間分解能での XAFS 連続測定で人工土壌における Sb(III)酸化反応の観測を試みた。人工土壌における Sb(III)酸化反応速度を算出し、自然土壌における Sb(III)酸化反応速度との比較を行った後に、Sb(III)酸化反応のメカニズムについて検討した。その後、Sb 汚染土壌修復への応用に着目し、排出源から遠く離れた非汚染土壌試料を用いて、Sb(III)を人工的に汚染させ、酸化剤を加える前後の土壌 Sb(III)酸化能力の評価をした。

Sb(III)酸化反応の観測は逐次抽出実験ではなく、固体試料をそのまま非破壊で測定できる XAFS 法を用いた。自然土壌においては酸化速度が遅いため、土壌試料を定期的に XAFS 測定し、Sb K 端 XAFS スペクトルの経時変化の観察結果から酸化反応を評価した。一方で、人工土壌における Sb(III)酸化反応の反応速度が自然土壌よりかなり速く、連続した時間軸かつ高時間分解能で観測できる手法が求められる。そこで Quick-XAFS(QXAFS)法を適用し、2 時間にわたって 1 分間隔での Sb K 端 XANES スペクトルの連続測定を行った。

第 2 章では日本で広く分布している黒ボク土を用いて、土壌試料に一定濃度の Sb(III)を付加し、XAFS 法にて土壌中の Sb、Fe、Mn K 端 XANES、EXAFS スペクトルを測定し、Sb(III)酸化反応を観測し、酸化反応速度定数を求めた。また、その酸化過程で Fe と Mn がどのような挙動を取っていたかのを Fe と Mn の XANES スペクトルから解析し、Sb(III)酸化反応に関与する元素の特定をした。その結果、Sb K 端 XANES スペクトルの解析結果では、Sb の価数変化が見られ、反応時間につれて Sb(V)濃度が徐々に増加した。Sb(III)酸化反

応が2週間経過した土壌試料中のSbのうち約71.2%のSb(III)がSb(V)に酸化された。また、土壌試料中のSb濃度が1,000 ppmと高いため、一部のSbがSb(III)のまま存在していた。さらに、反応時間RT/day(s) = 1、3、5のXANESスペクトルをLCFを用いて解析を行い、土壌試料におけるSb(V)の比率を計算した結果、それぞれ7.6%、19.4%、30.6%であった。REX2000によりLCFを用いて解析したSb(III)の比率の自然対数と反応時間をプロットした結果、きれいな直線関係がみられたため、土壌におけるSb(III)酸化反応が一次反応だと考えられ、推定反応速度定数は 0.0865 day^{-1} であった。この酸化速度は先行研究の実験結果に比べると、比較的遅い結果であった。Sb EXAFSスペクトル解析結果について、Sb(III)酸化反応2週間後の測定結果では第一近接Sb-Oのピークが明らかに大きくなり、配位数も3前後から6前後まで大きくなり、これは先行研究に一致した。一方で、本研究において原子間距離3.6 Åにある第二近接Sb-Sbがなくなり、その理由としては Sb_2O_3 がすべてほかの化学形態に変化され、黒ボク土試料に吸着されたと思われた。また、Sb-Feが見つかっておらず、自然土壌におけるFe(III)によるSbの吸着が見られなかった。その理由としては自然土壌環境において、水酸化鉄が多く含まれていても、様々な成分が入っていて複雑に絡み合い、Sb(III)酸化反応速度がかなり遅いため、土壌中の酸化鉄や水酸化鉄などのFe(III)によるSbの吸着はそれ以上時間がかかると考えられた。そして自然土壌(黒ボク土試料)におけるSb(III)酸化反応前後のFeとMnのK端XANESスペクトルを測定した結果、Fe XANESスペクトルは変化しなかった一方、MnのK端XANESスペクトルは著しく変化した。土壌に含まれるFe(III)含有量が多いため、Fe(III)とSb(III)の関係については更なる検証が必要であるが、Mn(IV)についてはSb(III)の酸化反応に関与していることが示唆された。

第3章では、まず、Sb(III)酸化反応に寄与する元素を特定すべく、実験室において、複雑な自然土壌環境における反応系を単純化した。人工土壌を作製し、Sb(III)を付加し、酸化反応を開始させ、一定期間後にSbの抽出実験を行い、HG-ICP-OES法を用いて抽出液中のSb価数別に分析することによって、Sb(III)酸化反応の検証実験を行った。その結果、実験室でもSb(III)酸化反応が確実に観測でき、Mn(IV)がSb(III)酸化反応に関与していることが明らかになった。一方で、 $\alpha\text{-FeOOH}$ がSbの吸着に寄与することを確認したが、Sb(III)酸化反応には関与しないことが分かった。その後、高時間分解能でのXAFS連続測定で人工土壌におけるSb(III)酸化反応の観測に試みた結果、Sb(III)が徐々に酸化されていくことを確認した。さらに、人工土壌におけるSb(III)酸化反応速度定数を第2章で算出した自然土壌における酸化反応速度と比較し、人工土壌の結果(16.128 day^{-1})が自然土壌の結果(0.0865 day^{-1})より約200倍速いことが分かった。単純化された反応系と人工土壌中の MnO_2 含有量が過剰に入れたことが原因だと考えられた。したがって、自然土壌中に含まれているMnの含有量は少ないときに、人工的にMn(IV)を添加することで、土壌におけるSb(III)酸化反応の反応速度が

速くなることが示唆された。最後に、土壌における Sb(III)酸化反応についてのメカニズムを考察したところ、 Sb_2O_3 が土壌に入って、水により溶けた後には $\text{Sb}(\text{OH})_3$ として存在するものと考え、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ と MnO_2 との酸化還元反応ではないかと考えられる。(a) : Sb_2O_3 が H_2O と反応し、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ を生成する。(b) : $\text{Sb}(\text{OH})_3$ が MnO_2 の表面に吸着して錯体を形成する。(c) : 2 個の電子が Sb から Mn に奪われる。(d) : 酸化された Sb(V)と還元された Mn(II)が錯体から解放されるの 4 段階の反応を経て、Sb(III)酸化反応後は H_3SbO_4 の形態として存在することを推定した。

第 4 章ではこれまでわかってきたことを実践し、Sb 汚染土壌修復への応用に着目した。排出源から遠く離れた島における Sb 非汚染土壌用いて Mn(IV)を加える前後の土壌中 Sb(III)酸化能力の評価をした。その結果、Mn(IV)を付加せずに Sb(III)汚染された屋久島土壌試料を用いて Sb(III)酸化反応を観察したところ、ほとんどの Sb(III)が酸化されず、Sb(III)のまま土壌に残っていた。この結果から Mn(IV)含有量の少ない土壌においては Sb(III)酸化能力が低く、Sb は廃棄した形態のまま土壌に存在するものと推定した。一方で、屋久島土壌に MnO_2 を 1 Mn wt%加えてから同じ Sb(III)酸化実験を行い、XAFS 連続測定で Sb(III)酸化能力を評価したところ、2 時間半経った頃には約 41.2%の Sb(III)が酸化され、Sb(V)として存在していることが分かった。 MnO_2 を付加せずに行った Sb(III)汚染土壌における Sb(III)酸化反応結果に比べればかなり高い酸化能力を持ち、Mn(IV)の付加により短時間(7 時間)内に 50%以上の Sb(III)が酸化され、移動性や毒性の低い Sb(V)になり、Sb を土壌に固定することができた。このことから、Sb 汚染土壌に Mn(IV)を人工的に添加し、土壌の Sb(III)酸化能力をアップさせ、Sb(III)を移動性や毒性の低い Sb(V)に転換させ、Sb 汚染土壌修復への応用に期待できるのではないかと考えた。また、汚染土壌中に含まれる組成や成分を把握してから具体的な土壌修復プランや作業を開始した方が安全だと考えられる。

本研究では、土壌における Sb(III)酸化反応に着目し、非破壊で測定できる XAFS 法を用いて Sb(III)酸化反応の観察に成功し、そして土壌における Sb(III)酸化反応のメカニズムを解明した。土壌中に含まれる Fe(III)が Sb(III)の酸化に関与せず、吸着のみに関与することに対し、土壌中に含まれる Mn(IV)が Sb(III)の酸化反応に大きく関与することを発見した。そしてこのことを利用し、精錬所や鉱山などの高濃度 Sb 汚染土壌にて Sb(III)が検出した時に、一定量の MnO_2 をその土壌に加え、その土壌の Sb(III)酸化能力をアップさせ、残っている Sb(III)を移動性や毒性の低い Sb(V)に転換させ、Sb 汚染土壌修復への応用にも期待できることから、本研究で得られた情報や知見は、土壌 Sb 汚染環境問題解決に貢献しうるものと考えられる。

参考文献

- [1] Poon, R., Chu, I., Lecavalier, P., Valli, V. E., Foster, W., Gupta, S., Thomas, B., 1998. Effects of antimony on rats following 90-day exposure via drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, 36(1): 21-35.
- [2] Lynch, B. S., Capen, C. C., Nestmann, E. R., Veenstra, G., Deyo, J. A., 1999. Review of subchronic/chronic toxicity of antimony potassium tartrate. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30(1): 9-17.
- [3] 松嶋健一, 1960. アンチモン粉塵による塵肺並びに中毒の臨床的実験的研究. *産業医学*, 2(7): 538-556.
- [4] Foy, C. D., Chaney, R. T., White, M. C., 1978. The physiology of metal toxicity in plants. *Annual review of plant physiology*, 29(1): 511-566.
- [5] Gebel, T., 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-biological interactions*, 107(3): 131-144.
- [6] 久保田正亜, 1999. 道路わき粉じんおよび土壌のアンチモン汚染. *金属*, 69(7): 623-628.
- [7] Onishi, H., 1978. Antimony. In K. H. Wedepohl (Ed.), *Handbook of Geochemistry*. Berlin: Springer.
- [8] Carlin Jr, J.F., 2000. Antimony. *US Geological Survey mineral commodity summaries*, 295-306.
- [9] Scheinost, A. C., Rossberg, A., Vantelon, D., Xifra, I., Kretzschmar, R., Leuz, A., Funke, H., Johnson, C. A., 2006. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13): 3299-3312.
- [10] Guo, X., Wang, K., He, M., Liu, Z., Yang, H., Li, S., 2014a. Antimony smelting process generating solid wastes and dust: characterization and leaching behaviors. *Journal of Environmental Sciences*, 26(7): 1549-1556.
- [11] Okkenhaug, G., Zhu, Y. G., Luo, L., Lei, M., Li, X., Mulder, J., 2011. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 159(10): 2427-2434.
- [12] Fahrenhorst, C., Renger, M., 1990. The effects of very large amounts of lead, antimony and arsenic on agricultural soils in the vicinity of shooting ranges. *Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs-und Forschungsanstalten, Reihe Kongressberichte*, (32): 827-830.
- [13] Basunia, S., Landsberger, S., 2001. Contents and leachability of heavy metals (Pb, Cu, Sb, Zn, As) in soil at the Pantex firing range, Amarillo, Texas. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(10): 1428-1435.

- [14] Knechtenhofer, L. A., Xifra, I. O., Scheinost, A. C., Flühler, H., Kretzschmar, R., 2003. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(1): 84-92.
- [15] Johnson, C. A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P., Wenger, C., 2005. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, 34(1): 248-254.
- [16] Ackermann, S., Gieré, R., Newville, M., Majzlan, J., 2009. Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. *Science of the Total Environment*, 407(5): 1669-1682.
- [17] Reimann, C., Caritat, P. D., 1998. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*.
- [18] Mitsunobu, S., Harada, T., Takahashi, Y., 2006. Comparison of antimony behavior with arsenic under various soil redox conditions. *Chinese Journal of Geochemistry*, 25: 98-99.
- [19] 久保田正亜, 浅見輝男, 松木正浩, 樫村亮, 南澤究, 1992. アンチモン製錬工場周辺の道路わき粉じんおよび土壌のアンチモン等重金属による汚染. *日本土壌肥科学雑誌*, 63(6): 719-722.
- [20] 根目澤卓男, 太田寛行, 久保田正亜, 2001. 日鉱金属佐賀製錬所周辺土壌のアンチモン等金属元素による汚染. *人間と環境*, 27(3): 115-120.
- [21] Paoletti, F., Sirini, P., Seifert, H., Vehlow, J., 2001. Fate of antimony in municipal solid waste incineration. *Chemosphere*, 42(5): 533-543.
- [22] 独立行政法人 金属資源情報, 鉱物資源マテリアルフロー2016 アンチモン(Sb). (http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2017/06/22_201701_Sb.pdf).
- [23] 独立行政法人 金属資源情報, 鉱物資源マテリアルフロー2014 アンチモン(Sb). (http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/old_uploads/reports/report/2015-03/22_201504_Sb.pdf).
- [24] Gurnani, N., Sharma, A., Talukder, G., 1994. Effects of antimony on cellular systems in animals: a review. *Nucleus-Calcutta-International Journal of Cytology*, 37(1): 71-96.
- [25] Rondon, C., Burguera, J. L., Burguera, M., Brunetto, M. R., Gallignani, M., de Pena, Y. P., 1995. Selective determination of antimony (III) and antimony (V) in liver tissue by microwave-assisted mineralization and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 353(2): 133-136.
- [26] Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4): 269-298.

- [27] Milford, J. B., Davidson, C. I., 1985. The size of particulate trace elements in the atmosphere—a review. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 35(12): 1249-1260.
- [28] Stoessel, R. P., Michaelis, W., 1986. Wet and dry deposition of heavy metals. *Environ. Contam., Int. Conf.*, 2nd. pp: 85-88.
- [29] Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M., 2004. Elements and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance (No. Ed. 2). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [30] 古田直紀, 酒井和広, 飯島明宏, 神戸亜希子, 2005. 大都市東京における粒径別大気粉塵に含まれる主成分元素及び微量元素濃度の長期モニタリング及びアンチモンの発生源の解明. *中央大学理工学研究所論文集*, (10): 73-83.
- [31] Schroeder, W. H., Dobson, M., Kane, D. M., Johnson, N. D., 1987. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. *Japca*, 37(11): 1267-1285.
- [32] Mueller, J., 1985. Heavy Metals in the Environment, *Int. Conf.* 5th, Vol. 1, pp: 214-216.
- [33] Tanizaki, Y., Shimokawa, T., Yamazaki, M., 1992. Physico-chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation. *Water Research*, 26(1): 55-63.
- [34] Roper, W. L., 1992. Toxicological Profile for Antimony and Compounds. Atlanta, Georgia, USA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Statement, 1-5.
- [35] Filella, M., Belzile, N., Chen, Y. W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57(1): 125-176.
- [36] Electric Power Research Institute, Rai, D., Zachara, J. M., 1984. Chemical Attenuation Rates Coefficients and Constants in Leachate Migration: Final Report February 1984: Volume 1. Electric Power Research Institute.
- [37] Andreae, M. O., 1983. The determination of the chemical species of some of the “hydride elements” (arsenic, antimony, tin and germanium) in seawater: methodology and results. In *Trace metals in sea water* (pp. 1-19). Springer US.
- [38] Andreae, M. O., Froelich JR, P. N., 1984. Arsenic, antimony, and germanium biogeochemistry in the Baltic Sea. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 36(2): 101-117.
- [39] Mok, W. M., Wai, C. M., 1987. Simultaneous extraction of trivalent and pentavalent antimony and arsenic species in natural waters for neutron activation analysis. *Analytical Chemistry*, 59(2): 233-236.
- [40] Ainsworth, N., Cooke, J. A., Johnson, M. S., 1990. Distribution of antimony in contaminated grassland: 1—vegetation and soils. *Environmental pollution*, 65(1): 65-77.
- [41] 不破敬一郎, 1981. 生体と重金属. 講談社, 東京: 46.

- [42] 堀内将人, 長崎晶, 井上頼輝, 1996. アンチモンの土壌中での収脱着反応特性に関する実験的検討. 環境衛生工学研究, 10(3): 140-149.
- [43] Thanabalasingam, P., Pickering, W. F., 1990. Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al. *Water, Air, & Soil Pollution*, 49(1): 175-185.
- [44] Leyva, A. G., Marrero, J., Smichowski, P., Cicerone, D., 2001. Sorption of antimony onto hydroxyapatite. *Environmental science & technology*, 35(18): 3669-3675.
- [45] 内田篤志, 古屋仲秀樹, 柴山敦, 藤田豊久, 2003. 鉛化合物を用いたアンチモンイオンの吸着除去. 資源と素材, 119(3): 113-117.
- [46] 福谷哲, 2000. 汚染土壌からのアンチモンの断続溶出実験. 水処理技術, 41: 257.
- [47] Leleyter, L., Probst, J. L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73(2): 109-128.
- [48] Oorts, K., Smolders, E., Degryse, F., Buekers, J., Gasco, G., Cornelis, G., Mertens, J., 2008. Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil. *Environmental science & technology*, 42(12): 4378-4383.
- [49] Ainsworth, N., Cooke, J. A., Johnson, M. S., 1991. Biological significance of antimony in contaminated grassland. *Water, Air, & Soil Pollution*, 57(1): 193-199.
- [50] Hammel, W., Debus, R., Steubing, L., 2000. Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, 41(11): 1791-1798.
- [51] Belzile, N., Chen, Y. W., Wang, Z., 2001. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174(4): 379-387.
- [52] Bai, Y., Jefferson, W. A., Liang, J., Yang, T., Qu, J., 2017. Antimony oxidation and adsorption by in-situ formed biogenic Mn oxide and Fe-Mn oxides. *Journal of Environmental Sciences*, 54: 126-134.
- [53] Thomson, J., Higgs, N. C., Croudace, I. W., Colley, S., Hydes, D. J., 1993. Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 579-595.
- [54] Turner, D. R., Whitfield, M., Dickson, A. G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25 C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6): 855-881.
- [55] Ministry of Agriculture, Fishery and Forestry, 1991. Current status and countermeasures of arable soils in Japan. *Jpn Soc Soil Sci Plant Nutr* (ed), Hakuyuusha, Tokyo, pp: 40-41
- [56] 永塚鎮男, 1997. 原色日本土壌生態図鑑. フジ・テクノシステム, 49-50.

- [57] Shindo, H., Honma, H., 2001. Significance of Burning Vegetation on the Formation of Black Humic Acids in Japanese Volcanic Ash Soils. SPECIAL PUBLICATION-ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 273: 297-308.
- [58] 富永健, 佐野博敏, 馬場宏, 1992. 核・放射線, 丸善, 東京.
- [59] 京都大学原子炉実験所, 京都大学研究用原子炉 (KUR). (<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/facilities/kur>),
- [60] 宇田川康夫, 1993. X線吸収微細構造. 日本分光学会測定法シリーズ.
- [61] Zabinsky, S. I., Rehr, J. J., Ankudinov, A., Albers, R. C., Eller, M. J., 1995. Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 52(4): 2995.
- [62] Ankudinov, A. L., Rehr, J. J., 1997. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 56(4): R1712.
- [63] Craw, D., Wilson, N., Ashley, P. M., 2004. Geochemical controls on the environmental mobility of Sb and As at mesothermal antimony and gold deposits. *Applied Earth Science*, 113(1): 3-10.
- [64] Asaoka, S., Takahashi, Y., Araki, Y., Tanimizu, M., 2012. Comparison of antimony and arsenic behavior in an Ichinokawa River water-sediment system. *Chemical Geology*, 334: 1-8.
- [65] Fan, J. X., Wang, Y. J., Fan, T. T., Cui, X. D., Zhou, D. M., 2014. Photo-induced oxidation of Sb (III) on goethite. *Chemosphere*, 95: 295-300.
- [66] Guo, X., Wu, Z., He, M., Meng, X., Jin, X., Qiu, N., Zhang, J., 2014b. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure. *Journal of hazardous materials*, 276: 339-345.
- [67] Holak, W., 1969. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical chemistry*, 41(12): 1712-1713.
- [68] Schmidt, F. J., Royer, J. L., 1973. Sub microgram determination of arsenic, selenium, antimony and bismuth by atomic absorption utilizing sodium borohydride reduction. *Analytical Letters*, 6(1): 17-23.
- [69] Slavin, W., 1996. Hydride generation atomic absorption spectrometry: by J. Dedina and DL Tsalev, Wiley, Chichester (UK), 1995, 526 pages; ISBN 0 471 95364 4.
- [70] Andreae, M. O., Asmode, J. F., Foster, P., Van't dack, L., 1981. Determination of antimony (III), antimony (V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Analytical chemistry*, 53(12): 1766-1771.
- [71] 日本規格協会. 2013. 工場排水試験方法. JIS K0102.
- [72] 環境省, 土壤環境基準 付表. (<http://www.env.go.jp/kijun/dt1-1.html>).
- [73] Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report, 419:

102.

[74] Vink, B. W., 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130(1-2): 21-30.

[75] Eary, L. E., Rai, D., 1989. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 degrees C. *American Journal of Science*, 289(2): 180-213.

[76] Bartlett, R., James, B., 1979. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8(1): 31-35.

[77] Tian, H., Zhou, J., Zhu, C., Zhao, D., Gao, J., Hao, J., He, M., Liu, K., Wang, K., Hua, S., 2014. A comprehensive global inventory of atmospheric antimony emissions from anthropogenic activities, 1995–2010. *Environmental science & technology*, 48(17): 10235-10241.

[78] 庄子貞雄, 1984. 黒ボク土. *化学と生物*, 22(4): 242-250.

謝辞

本研究は東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻広域システム科学系環境分析化学研究室（松尾研）において、平成 27 年 4 月からの 3 年間の博士課程を通じて行ったものです。研究を進めるにあたり、様々な方に助けやご指導をいただき、こうして論文をまとめることができました。ここに感謝の意を表したいと思います。

松尾基之教授には、まだ東京大学理学系研究科に研究生として在籍したごろに、本研究室のコロキウムに招いていただき、進学などのご相談をさせていただきました。その後、博士課程へ入学に快く受け入れていただき、常に丁寧にご指導していただきました。コロキウムをはじめ、日常の議論でのご助言をいただき、また、学会発表や XAFS、INAA 測定など、多くの場面で温かくご指導していただき、3 年間不自由なく研究を全うするための大きな助けとなりました。心より深く感謝申し上げます。

小豆川勝見助教には、XAFS、INAA 測定、学会発表などあらゆる面で豊富な知識・経験に基づいた的確なアドバイスを頂くことが多々あり、研究を進めるうえで大きな助けとなりました。本当にありがとうございました。深く感謝致します。

本研究における INAA 法や XAFS 法実験データは、それぞれ京都大学原子炉実験所と高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究施設 Photon Factory での測定より得られました。同機構の先生方に感謝申し上げます。

研究室の先輩、後輩の皆様との 3 年間の研究生活において、研究面のみならず多くの時間を共にし、おかげさまで楽しく過ごすことができました。本当にありがとうございました。

最後になりますが、本研究にかかわってすべての方々のおかげで、研究を遂行することができました。この場を借りてお礼申し上げます。