

X線吸収分光を利用した複雑系化合物中有害元素の化学状態分析

篠田弘造¹, 小川泰正², 井上千弘²

¹ 東北大多元研, ² 東北大環境

重金属による土壌の汚染は、古くから公害問題、環境問題として取り上げられ、その対策を目的とする様々な研究がなされてきた。そこでは主に産業活動に伴う人為的汚染が対象となるが、地層中には自然由来の重金属類が存在する場合も多く、地表から人為的に浸入するものと同じ挙動を示すとは限らない。土壌はケイ酸塩を中心とする成分や鉄など金属化合物を中心とする成分からなる複雑系化合物とみることができる。自然由来の重金属は地層中の環境に応じてこれら土壌成分や水分と相互作用しながら平衡を保っているが、土木工事などの際に地上大気中に移動すると、その環境に応じて状態が変化し、重金属類の溶解、流出が問題となる。通常は環境省告示 18 号試験に従い溶出分析を行うが、長期保管時の溶出挙動や保管環境変化に伴う溶出特性変化などが考慮されない環境リスク評価を自然由来重金属の中長期的環境リスク評価に適用するには問題がある。しかし、中長期的評価ではその試験も長期間を要することとなるので、その代替としてより短期間で実施可能な簡易試験法開発も必須である。そのためには、土壌や堆積物中における自然由来有害元素の化学状態分析が不可欠となる。そこで土壌中に 100~150 ppm 程度含まれる砒素 As を対象に、その化学状態分析を目的として多素子 SSD を用いた蛍光収量法による X 線吸収分光測定を SAGA-LS BL11 において実施した。

土壌試料はコア採取後直ちに窒素ガス雰囲気下密封し、-20℃で低温保管しておく。実験に際し、嫌気チャンバー中で解砕後アンダー 2 mm に分級したものを用いた。この分級土壌試料 5 g を 30 mL の純水とともに 50 mL 容器に入れ、窒素ガスパージ後封止した嫌気条件と、大気中開放での好気条件のものを用意し、30℃で振とう溶出させる。As 溶出量の経時変化をみると、嫌気条件では時間経過とともに増加するが、好気条件では逆に減少した。右図に、長期溶出試験終了後の各試料に対する As K 端 XANES スペクトルを示す。試験前は As は 3 価、溶出量から硫化物が主体と考えられ、嫌気条件下ではほとんど状態に変化がなく、好気条件下では酸化されて 5 価が増加する。この結果から、溶出環境と溶出特性の間には、As 化学状態が密接に関連していることが確認された。

本研究は環境省の環境研究総合推進費 平成 23 年度環境問題対応型研究課題（課題番号 B-1107）の一部として実施されたものである。X 線吸収分光実験にあたり、SAGA-LS 岡島敏浩氏にご支援いただいた。ここに謝意を表する。

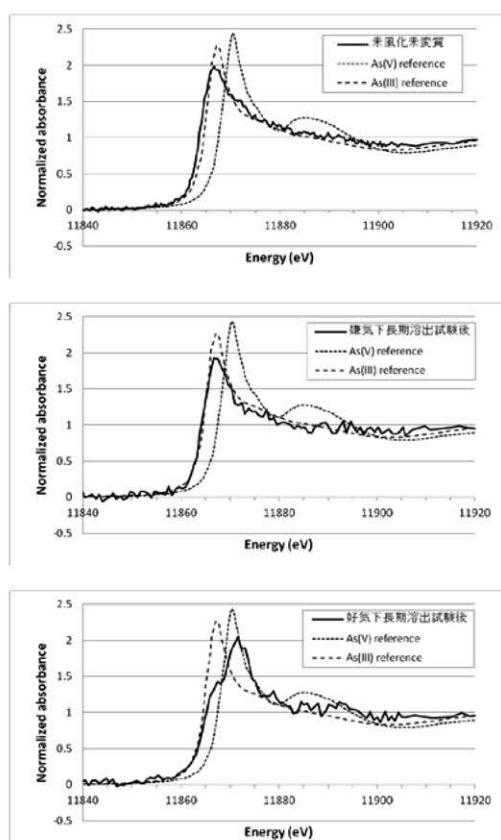


Fig. 砒素含有土壌の As K 端 XANES スペクトル

X線吸収分光を利用した 複雑系化合物中有害元素 の化学状態分析

東北大学多元物質科学研究所 篠田弘造
東北大学大学院環境科学研究科 小川泰正、井上千弘

1

X線吸収分光を利用した複雑系化合物中有害元素の化学状態分析

複雑系化合物 = 土壌

酸化物、硫化物等 金属鉱物
ケイ酸塩、硫酸塩等
水分、ガス等
を含む

有害元素 = 砒素 As

六価クロム、カドミウム、鉛等 重金属類
砒素、セレン等
有機物等

2

土壌中(自然由来)有害元素のリスク評価

有害元素の地圏(土壌、岩石)から人体への移動経路



土壌中の含有量だけで評価することはできない

- ・ 存在状態（化合物の種類）や化学状態（酸化数）
- ・ 溶出後、水溶液中での存在状態（フリーイオン、錯イオン、コロイド）

中長期リスク評価が重要

- ・ 風化など、溶出環境の中長期的変化に対する考慮（好気・嫌気、温度やpH）

公定法に従った分析で溶出量が環境基準を満たしていても
掘削後地上（好気雰囲気下）に置かれた場合や
風化した後埋立処分等により嫌気雰囲気下に置かれた場合、
溶出量が増加する危険性がある

3

環境省告示18号試験

土壌に含まれる有害元素が溶出し⁽¹⁾
地下水を経由⁽²⁾して摂取された場合のリスク評価⁽³⁾

水/土壌 = 1.0/1 で混合、2.0.0 rpm、室温にて6時間振とう後
有害元素の溶出量で評価する

18号試験の問題点

短期間の人為的汚染を対象としており、地質学的長時間
蓄積した自然由来の重金属類を含む地下土壌は想定して
いない
自然由来有害元素を含む土壌が地上に移動あるいは埋立
処分されたあと環境変化や風化を受けることによる中長
期的なリスク評価には対応できない

4

逐次抽出法

試料に対して抽出液を加え振とう抽出
遠心分離やろ過で分離
残渣に対して前段と異なる抽出液で順次抽出
抽出されやすさを基準に、試料中成分の存在形態を分画



5

直接的な状態分析

18号試験の問題点

自然由来有害元素を含む地下土壌の中長期的なリスク評
価に対応できない

逐次抽出法の問題点

一度溶出した化学種が固相に再吸着する可能性がある
抽出剤選択性
各画分の境界が不明瞭

直接分析法としてのX線吸収分光

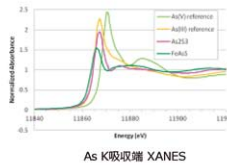
非破壊分析
元素選択性を有する
化学状態（酸化数）分析可能
化合物同定可能

6

X線吸収分光測定実験

九州シンクロトロン光研究センター
(SAGA-LS)
県有局所構造ビームライン BL11

Si(111)二結晶モノクロメータ
イオンチャンバーを用いた透過法
多素子SSDを用いた蛍光収量法



As K吸収端 XANES

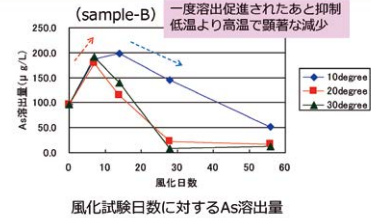


実験結果

土壌試料は沖積層から10cm長さのコア採取

sample-A: 採取深度 4.4~4.5m, As含有量 21mg/kg、水溶出量 8.4μg/L
sample-B: 採取深度 1.9~2.0m, As含有量 140mg/kg、水溶出量 96.0μg/L

風化試験: 10 or 30℃、大気中湿度100%のインキュベータ内で酸化促進



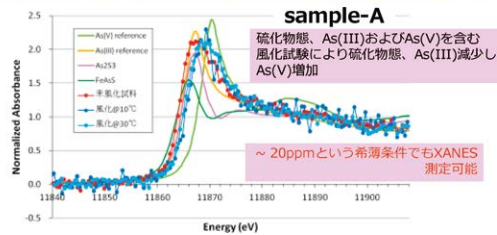
風化試験日数に対するAs溶出量

実験結果

土壌試料は沖積層から10cm長さのコア採取

sample-A: 採取深度 4.4~4.5m, As含有量 21mg/kg、水溶出量 8.4μg/L
sample-B: 採取深度 1.9~2.0m, As含有量 140mg/kg、水溶出量 96.0μg/L

風化試験: 10 or 30℃、大気中湿度100%のインキュベータ内で酸化促進



sample-A

硫化物、As(III)およびAs(V)を含む
風化試験により硫化物、As(III)減少し
As(V)増加

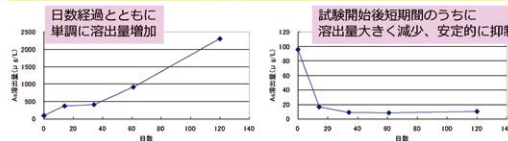
~20ppmという希薄条件でもXANES
測定可能

実験結果

土壌試料は沖積層から10cm長さのコア採取

sample-A: 採取深度 4.4~4.5m, As含有量 21mg/kg、水溶出量 8.4μg/L
sample-B: 採取深度 1.9~2.0m, As含有量 140mg/kg、水溶出量 96.0μg/L

長期溶出試験: イオン交換水中、嫌気(N₂ガス)or好気(大気開放)条件下で
2ヶ月間振とうする



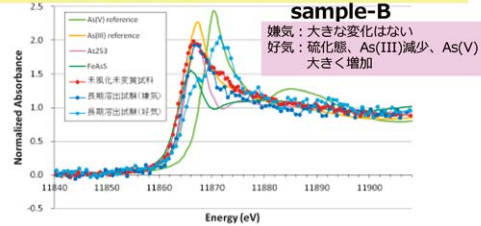
嫌気(左)および好気(右)条件下長期溶出試験結果 (sample-B)

実験結果

土壌試料は沖積層から10cm長さのコア採取

sample-A: 採取深度 4.4~4.5m, As含有量 21mg/kg、水溶出量 8.4μg/L
sample-B: 採取深度 1.9~2.0m, As含有量 140mg/kg、水溶出量 96.0μg/L

長期溶出試験: イオン交換水中、嫌気(N₂ガス)or好気(大気開放)条件下で
2ヶ月間振とうする



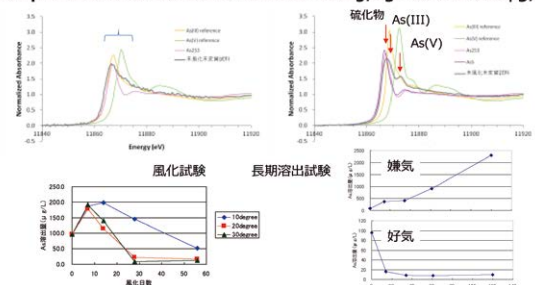
sample-B

嫌気: 大きな変化はない
好気: 硫化物、As(III)減少、As(V)
大きく増加

高エネルギー分解能測定

分光結晶 Si(111) → Si(311)
Spring-8 BL14B2

sample-B: 採取深度 1.9~2.0m, As含有量 140mg/kg、水溶出量 96.0μg/L



風化試験

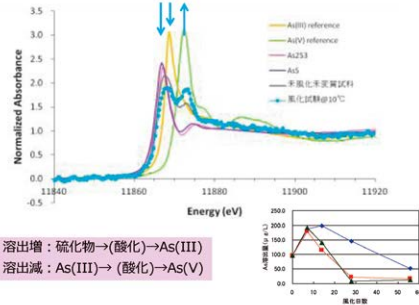
長期溶出試験

嫌気

好気

高エネルギー分解能測定

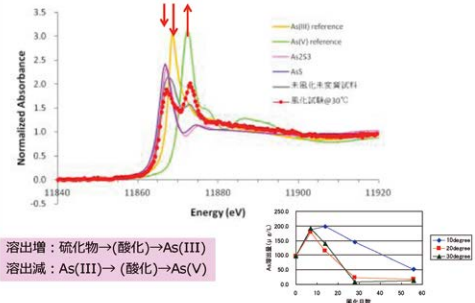
風化試験：10 or 30℃、大気中湿度100%のインキュベータ内で酸化促進



13

高エネルギー分解能測定

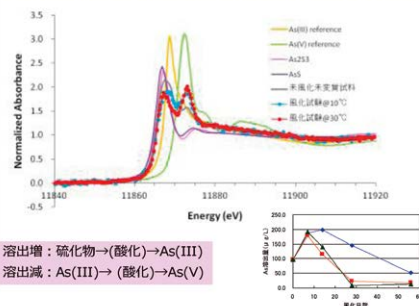
風化試験：10 or 30℃、大気中湿度100%のインキュベータ内で酸化促進



14

高エネルギー分解能測定

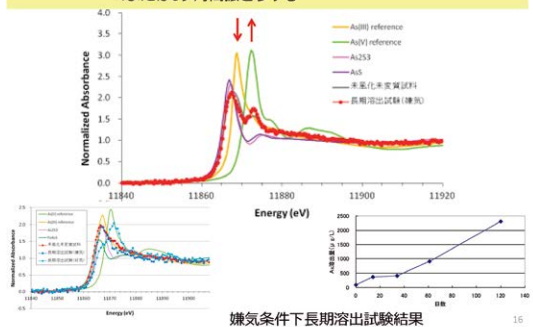
風化試験：10 or 30℃、大気中湿度100%のインキュベータ内で酸化促進



15

高エネルギー分解能測定

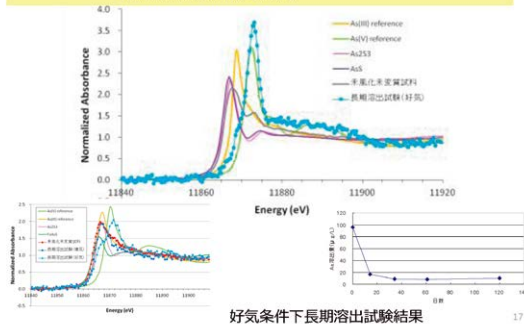
長期溶出試験：イオン交換水中、嫌気(N₂ガス)or好気(大気開放)雰囲気下で4または6ヶ月間振とうする



16

高エネルギー分解能測定

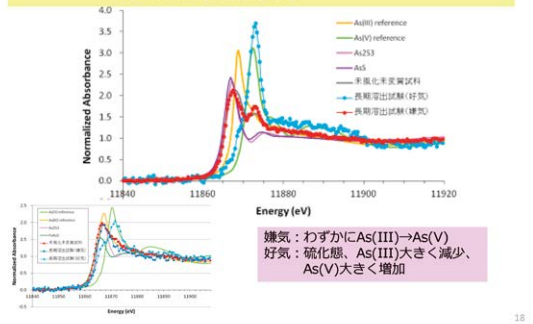
長期溶出試験：イオン交換水中、嫌気(N₂ガス)or好気(大気開放)条件下で4または6ヶ月間振とうする



17

高エネルギー分解能測定

長期溶出試験：イオン交換水中、嫌気(N₂ガス)or好気(大気開放)条件下で4または6ヶ月間振とうする



18

まとめ

「土壌」という複雑系化合物中の有害元素状態分析

非破壊

元素選択性

化学状態（酸化数）分析可能

化合物同定可能

中長期リスク評価に対するX線吸収分光の有用性

硫化物、酸化物(As(III), As(V))の判別

風化試験、長期溶出試験による状態変化

数十mg/kg : XANES、要高エネルギー分解能

100mg/kg以上 : EXAFSも可能

環境省・環境研究総合推進費 環境問題対応型研究課題（平成23～25年度）
「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」

19

東北（仙台）ユーザーにとってのSAGA-LS利用のメリット

課題募集インターバルが短い（月毎）

・ KEK-PFでは年2回

・ SPring-8では一般は年2回、産業利用は年4回

一日のビームタイム10.5時間

・ 夜ゆっくり休める

・ 複数日の利用でも、毎日スケジュール検討がゆっくりできる

コスト

・ 公共等利用（学・官）は 90,000円/日だが、

探索先導利用（産・学・官）ならば 9,000円/日（10.5時間）

SPring-8ならば、成果非占有利用で10,300円/シフト（8時間）

・ 旅費

9万円/人くらい（SPring-8の場合6万円/人くらい？）

実験メンバー少人数でも可能なので、トータル旅費コストは不利ではない

20