



セレン(IV)の過酸化水素による酸化の経時変化及び 土壌試料中の砒素の酸化状態の測定

勝田長貴¹, 氏名 香川雅子^{1,2}

岐阜大学教育学部理科教育講座地学教室, 2 愛知学院大学教養部物理学教室

キーワード：Se(IV), As, 過酸化水素, 土壌

<セレン(IV)の過酸化水素による酸化の経時変化>

1. 背景と研究目的

セレン(Se)は生体必須元素であるとともに、過剰に摂取しすぎても少量過ぎても健康に問題を起こす^[1]。Seは4つの価数を持ち(-II, 0, +IV, VI)、価数ごとにLD₅₀で示されるような毒性が異なる^[2]。大気中の価数別Se濃度を知ることは、毒性学の点からも重要であると考えられるが、大気中の濃度が低いことから、価数や酸化過程の基礎データは少ない。特に霧・雲水中のSeの価数別の存在状態や酸化過程は報告例がない。Seは化石燃料に多く含まれ二酸化セレン(Se(IV))として大気中に放出され、雲や霧の凝結核となる。本研究の目的は、霧・雲水中のSeの酸化過程を知るために、これまでに観測されたデータを元に、室内実験で霧水中のSe(IV)が、霧・雲水中の重要な酸化剤である過酸化水素(H₂O₂)による酸化の経時変化を再現することである。

2. 実験内容

これまでに観測された山岳(岐阜県乗鞍岳)に発生する霧水中のSe(IV)とH₂O₂の濃度はSe(IV)1 ppb, H₂O₂3 ppmである。予備実験の結果、10 ppmのSe(IV)溶液であればXANES信号・測定時間ともに十分測定可能であることから、試料のSe(IV)溶液濃度は10 ppmで行った。Se(IV)濃度を10 ppmとすることから、霧水中の濃度比を再現して、添加後のH₂O₂濃度は3%になるようにした。セレン標準溶液1000 ppm(亜セレン酸)(和光純薬)を10 ppmに希釈した溶液をHNO₃, H₂SO₄, NaOHを用いてpH4に調整し、7日前から1日毎にH₂O₂を添加した試料を準備した。測定直前にH₂O₂を添加し、酸化の経時変化を測定した。

3. 結果および考察

分析の結果、測定直前にH₂O₂を添加し5分後に測定した試料も、1~7日前にH₂O₂を添加した試料もSe(IV)からSe(VI)への酸化は見られず、Se(IV)のままであった(図1)。このことから、霧・雲水中でのH₂O₂によるSe(IV)からSe(VI)への酸化は行われていない可能性が考えられる。この原因として、(1)H₂O₂の酸化力ではSe(IV)は酸化されない(2)HNO₃, H₂SO₄, NaOHを添加し、天然での状態を再現したため、錯体が作られ酸化が起こらなかったという可能性が考えられる。今後の課題として、HNO₃, H₂SO₄, NaOHなどの添加物がないSe(IV)とH₂O₂のみで酸化実験を行い、錯体の生成によって酸化が起こらなかった可能性を検討する必要がある。

4. 参考文献

1. Fordyce, F. 2007. Selenium Geochemistry and Health. A. J. Human Environ. 36, 94-97.
2. USHHS. 2003. U.S. department of health and human services toxicological profile for selenium. Available at public health service agency for toxic substances and disease registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92.pdf>. <https://www.env.go.jp/chemi/report/h28-01/pdf/chpt1/1-2-2-09.pdf>

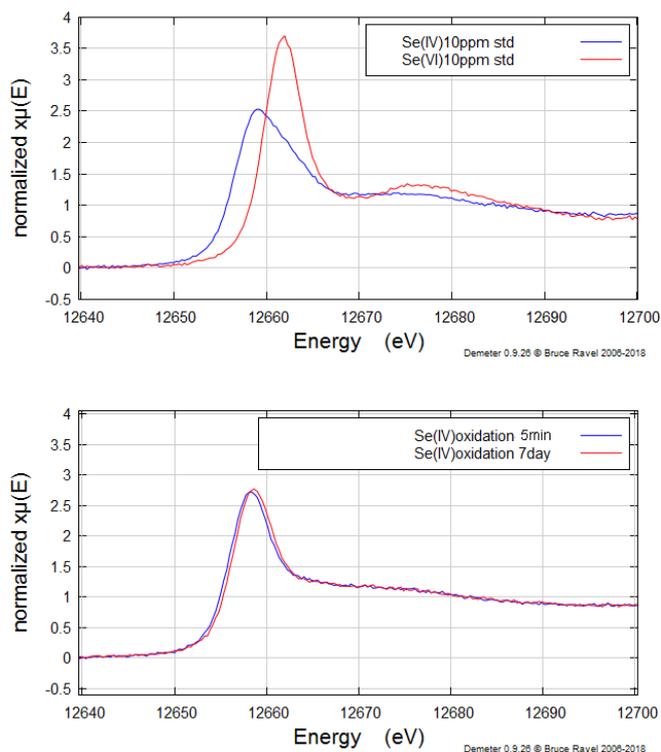


図1. Se(IV), Se(VI) 10ppm 標準溶液 XANES スペクトル (a) と H₂O₂ 添加 5 分後に測定した試料 (青線) および H₂O₂ 添加 7 日後に測定した XANES スペクトル (b)

<土壌試料中の砒素の酸化状態の測定>

1. 背景と研究目的

滋賀県姉川河岸段丘に露出する堰止湖堆積物（約 5000 年前）中には、菱鉄鉱（FeCO₃）から成る縞状構造^[1]が発達し、そこには、数%の砒素が縞状構造に沿って含まれることが走査型 X 線分析顕微鏡（SXAM）測定により明らかとなった。このように、砒素が環境試料中に高濃度で含まれることは稀である。そこで、XAFS を用いた局所化学状態分析を通じて、試料中の存在状態を明らかにすることで、天然における砒素の動態に関する知見を得ることを目的としている。

2. 実験内容

滋賀県姉川河岸段丘に露出する堰止湖堆積物（約 5000 年前）中に発達する、菱鉄鉱（FeCO₃）から成る縞状構造^[1]の酸化状態を分析した。実施日 2019 年 3 月 20 日（水）、ビームライン BL5S1 にて湖底堆積物の元素マッピング分析、XANES 分析、EXAFS 分析を行った。

元素マッピング測定では、励起エネルギー 11.91461 keV の放射光を用いて、ビーム径の縦横 0.3 mm で、33 × 34 pixels (9.9 × 10.2 mm²) の範囲で行なわれた。XANES 分析、EXAFS 分析では、ビーム径の縦横 0.5 mm が用いられ、蛍光法で行われた。いずれの分析も 7 素子搭載 Si 半導体検出器が用いられた。

3. 結果および考察

元素マッピング分析結果、As は、(1) Fe 濃集層（FeCO₃）に沿った分布と、(2) 局所的な濃集分布、に分類される（図 1）。(1)は図 1 中 As-2, 4 に、(2)は As-1, 3 に相当する。XANES スペクトル分析から、

(1)は As_2S_3 のスペクトルと一致する。(2)は、 As_2S_3 ピークに比べて低エネルギー側にピークを持つことから、 As(II) もしくは As(-I) を含むものと思われる。今後は、標準試料を用いて定量することが課題となる。EXAFS 分析からは、(1)と(2)共に As の近接原子に Fe が存在し、(2)に関しては As-As 配位子も検出された^[2]。

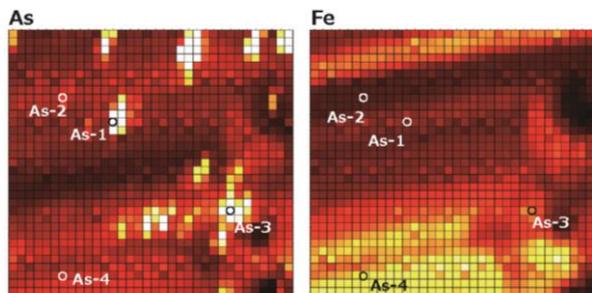


図 1. 縞状堆積物の As と Fe の元素マップ

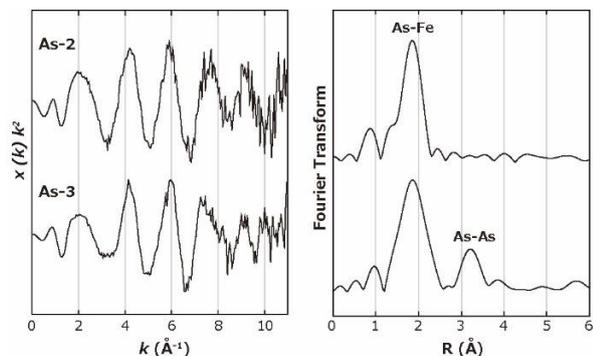


図 3. 縞状堆積物の As の EXAFS 振動と波数スペクトル

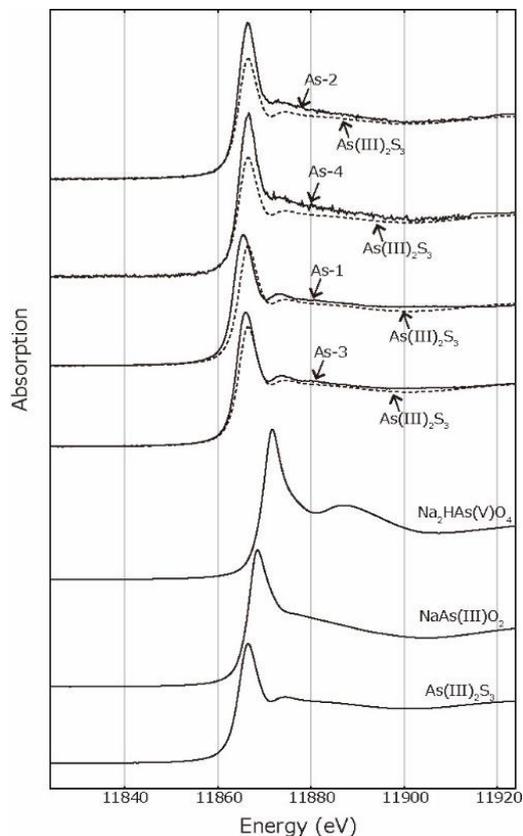


図 2. 縞状堆積物と標準試料の As の XANES スペクトル

4. 参考文献

1. Kojima, S., Nishio, Y., XU, S., Nagasawa, C., Goto, H., Ohtani, T., Yairi, K., 2006. Lithology characters and ^{14}C ages of dammed-lake sediments along the Anegawa River, Eastern Shiga Prefecture, central Japan. *Journal of Japan Society of Engineering Geology* 47, 196-207. Japanese with English abstract
2. Bia, G., García, M. G., Borgnino, L., 2017. Changes in the As solid speciation during of weathering of volcano ashes: A XAS study on Patagonian ashes and Chacopampean loess. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 212, 119-132.