



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

勝田 長貴¹, 香川 雅子^{1,2}

1 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^[3]、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, H₂O₂ 3 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。前回2019年3月20日行った実験では、セレン標準溶液(Se(IV))(FUJIFILM 和光純薬)を用いたが、溶液中に1 mol/LのHNO₃が添加されており、錯体の影響で酸化が進まなかった可能性が考えられた。そのため、今回は標準試料を作成する際は、毎回、試薬の二酸化セレン(SeO₂)(FUJIFILM 和光純薬)の粉末を超純水に溶解させて1000 ppmに調整した。1000 ppmの標準溶液を10 ppmに希釈した溶液に20日前から10日毎にH₂O₂を添加した試料を準備した。錯体によって酸化が妨げられるかどうか錯体の影響をみるために、H₂SO₄によりpH 4.0に調整した試料も分析を行った。

3. 結果および考察

図1(a)はSe(IV), Se(VI)の標準溶液である。分析の結果、測定直前にH₂O₂を添加し測定した試料も、20日前、10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(b))。H₂SO₄が添加された錯体の生成の可能性がある試料についても同様にSe(IV)からSe(VI)への酸化は見られなかった(図1(c))。加えて、20日前にH₂O₂を添加したSe(VI)試料も価数の変化は見られず、Se(VI)からSe(IV)への還元も行われていなかった。

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、およびSe(VI)からSe(IV)への還元は行われていない可能性が考えられる。また、H₂SO₄によって錯体が生成されていたとしてもその影響は見られないと考えられる。これらの結果から、(1) H₂O₂の酸化力ではSe(IV)およびSe(VI)は酸化も還元もされない(2) H₂SO₄を用いてpH 4に調整した霧・雲水の状態を再現した試料でも、H₂O₂によるSe(IV)およびSe(VI)の酸化・還元は起こらないということが明らかになった。しかし、実際の雲水、

霧水中には Se(IV), Se(VI) ともに存在しているため、雲・霧の凝結核になる前のエアロゾルの段階で、大気中の強い酸化剤（たとえば OH ラジカルなど）によってすでに酸化が起こっており、エアロゾルでの酸化状態を維持したまま凝結核になっていると考えられた。

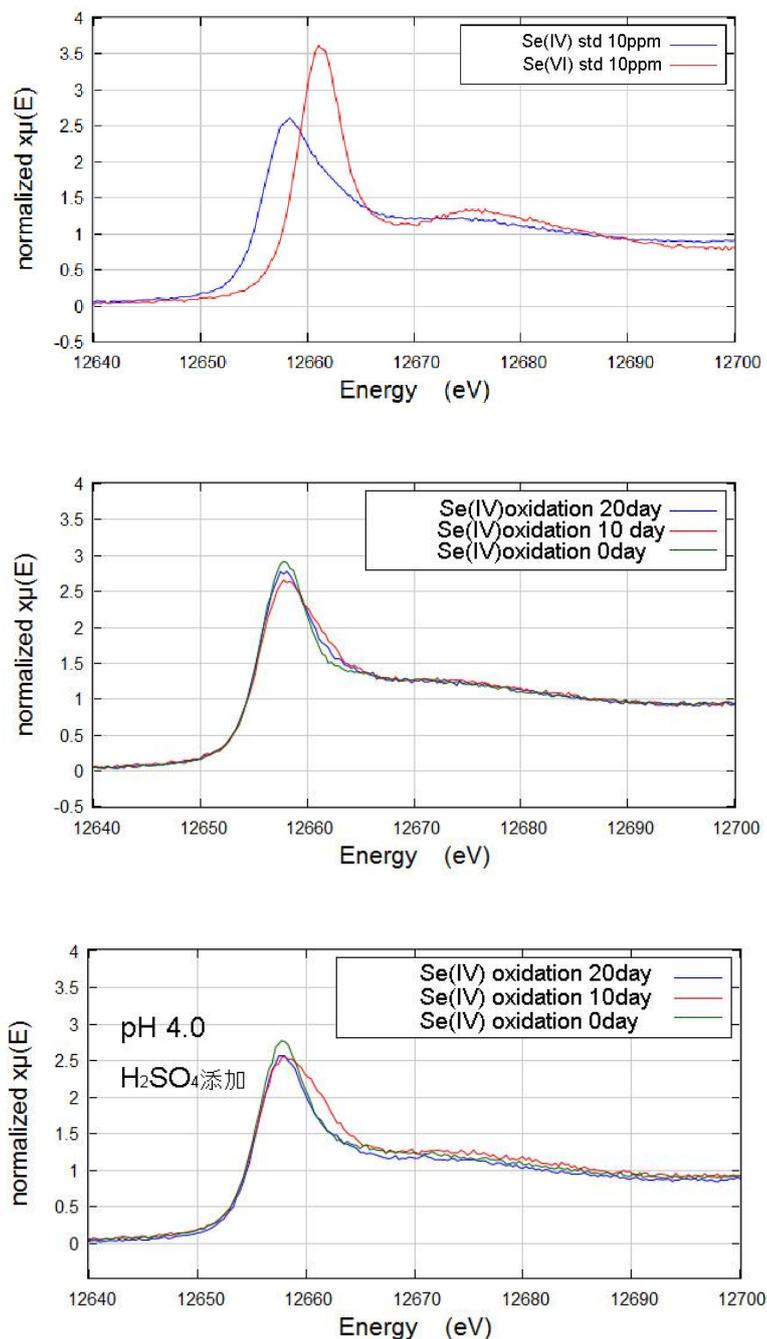


図 1. Se(IV) (青線), Se(VI) (赤線) 10 ppm 標準溶液 XANES スペクトル (a), 測定日の 20 日前(青線)、10 日前 (赤線)、測定直前 (緑船) に H₂O₂ を添加後測定した試料の XANES スペクトル (b), H₂SO₄ で pH4.0 に調整し、測定日の 20 日前(青線)、10 日前 (赤線)、測定直前 (緑船) に H₂O₂ を添加後測定した試料の XANES スペクトル (c)

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>
3. Wen H., Carignan J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. Atmos. Environ. 41, 7151-7165.

<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 5,000 年前）中には、菱鉄鉱（ FeCO_3 ）から成る縞状構造^[1]が発達し、そこには、砒素が縞状構造に沿って分布する。本研究は、堆積物中の砒素の化学状態を解明することを目的とし、XAFS を用いた局所化学状態分析を行っている。

2019 年 3 月 20 日（水）の砒素（As）の元素マッピング測定（図 1）では、As は、(1) Fe 濃集層（ FeCO_3 ）に沿った分布（As-2, As-4）と、(2) 局所的な濃集分布（As-1, As-3）、に分類することができた。これと並行して、(1)と(2)の XANES 測定と解析では、(1)と(2)の XANES スペクトルピークが、リファレンス試料の $\text{As(III)}_2\text{S}_3$ 、 NaAs(III)O_2 、 $\text{Na}_2\text{HAs(V)O}_4$ よりも低エネルギー側にあることが分かった。そこで、今回、 FeAs(-I)S 、 $\text{As(II)}_4\text{S}_4$ のリファレンス試料の XANES 解析を行った。

また、前回の測定では、(1)と(2)の EXAFS 解析の結果から、Fe が As の近接原子であることが推察されたため、Fe と As の関連性を調べるために、Fe の XAFS 測定を合わせて行った。

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（ FeCO_3 ）から成る縞状構造^[1]の酸化状態を分析した。実施日 2019 年 6 月 23 日（金）、ビームライン BL55S1 にて湖底堆積物の元素マッピング分析を行い、前回 2019 年 3 月 20 日（水）に実施した測定点を求め、砒素と鉄の XAFS 測定を行った。鉄のリファレンス試料は、 FeCO_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 FeS_2 、 FeS 、 FeSO_4 、 FeOOH である。元素マッピングと XAFS 測定の条件は、2019 年 3 月 20 日（水）と同様である。

3. 結果および考察

(1)と(2)における As の XANES 解析結果から、(1)分布（As-2, As-4）は As(-I)、As(II)、As(III)、(2)分布（As-1, As-3）は As(-I)、As(III)から構成されることが明らかとなった（図 2）。一方、Fe の XANES 解析結果からは、As-1 と As-2 は FeCO_3 、 FeO 、 FeSO_4 、As-3 は FeCO_3 、 FeO から構成される（図 3）。ただし、As-1 と As-2 の 2 つのピークから成る XANES スペクトルは biotite と思われる。これらの結果から、As の酸化還元状態は、Fe の酸化数や物質とは関連性がないことが明らかとなった。

Fe の EXAFS 解析結果については、Fe の近接原子として、O、OH、Fe、Si、Al が存在していることが推察される。今後はこの結果の妥当性を検証するために、XANES 解析から推定される物質のリファレンス試料の EXAFS 測定を行うことが課題である。

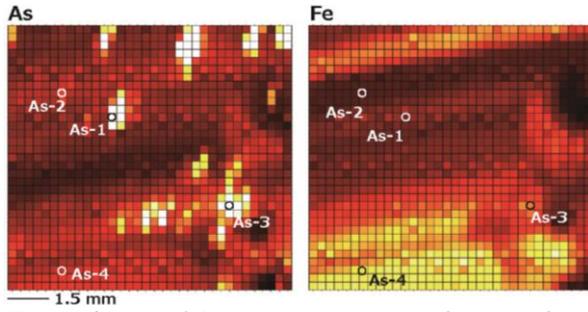


図 1. 縞状堆積物の As と Fe の元素マップ。

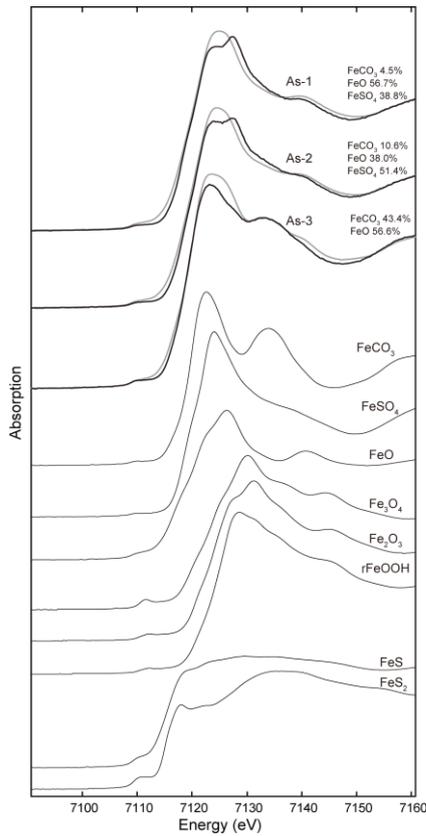


図 3. 縞状堆積物と標準試料の Fe の XANES スペクトル

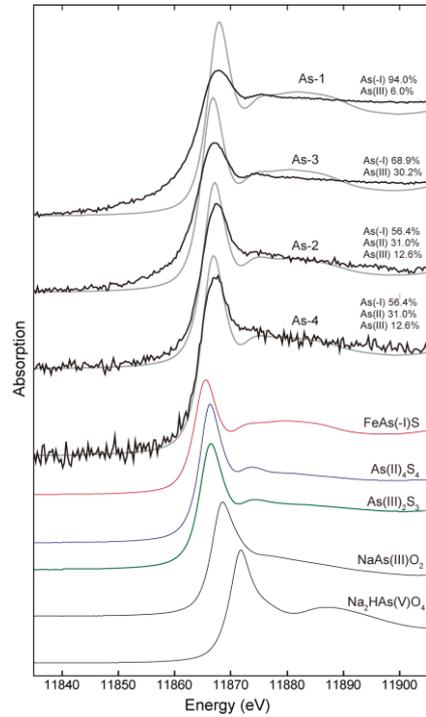


図 2. 縞状堆積物と標準試料の As の XANES スペクトル

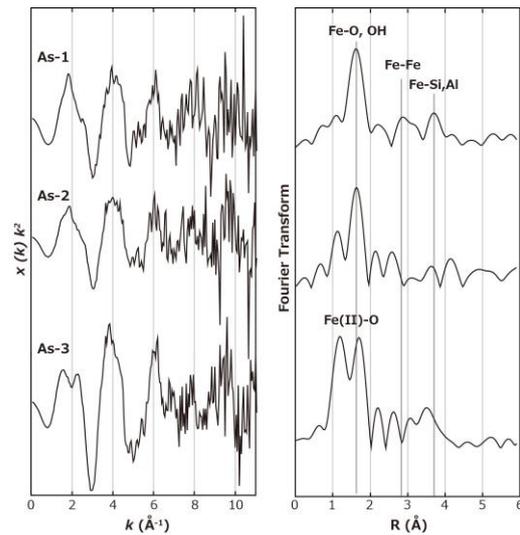


図 4. 縞状堆積物の Fe の EXAFS 振動と波数スペクトル

<石炭中の砒素の酸化状態の測定>

天塩石炭と釧路石炭中の砒素の化学状態を目的に XANES 測定を行い、両試料共に As(III)を主体としており、天塩石炭試料には As(V)も含まれるといった結果が得られた。

