

# XAFS を活用した環境試料が含む重金属の化学形態解析

## Analysis for Chemical States of Heavy Metals in Environmental Samples Using XAFS

藤原 茂樹 FUJIWARA Shigeki JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 水システム研究部 副課長  
(現 JFE 技研 アクア・バイオ・ケミカル研究部 主任研究員(副課長))  
河野 崇史 KAWANO Takashi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・博士(工学)  
名越 正泰 NAGOSHI Masayasu JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副部長)・博士(理学)

### 要旨

XAFS (X-ray absorption fine structure) 解析は、極微量の重金属の化学形態を、試料が存在する状態(環境条件)を変えずに特定できる。このため、汚泥、土壌などの環境試料に対して、試料が存在する状態における重金属の化学形態を知ることができる。筆者らは、XAFS 解析により、下水汚泥が含む Zn が ZnS であること、曝気処理により汚泥が含む ZnS の一部が  $Zn^{2+}$  として溶出する過程を明らかにした。また、下水汚泥(余剰汚泥)が含む極微量の As の 18% が  $As_2S_3$  であることを特定した。本報告では、XAFS 解析を活用した環境試料が含む重金属の化学形態の調査方法を示す。

### Abstract:

XAFS X-ray absorption fine structure analysis enables to detect chemical states of trace heavy metals in environment directly without any pre-treatment. It was found that the chemical state of Zn in sewage sludge was ZnS, and it changed to  $Zn^{2+}$  under aerobic condition. It was also detected that 18% of  $As_2S_3$  existed in excess activated sludge which contained trace of As. This report shows the method for chemical states analysis of heavy metals in environmental samples using XAFS.

### 1. はじめに

重金属は、生活を支える素材や、生命維持に欠かせない元素であるが、その化学形態や濃度によっては生物に重大な影響を与える。たとえば、ヒ素化合物の生体毒性は、5 価より 3 価、有機態より無機態の方が強いといわれ、ラットに経口投与した場合の半数致死濃度(50% lethal dose: LD<sub>50</sub>)は亜ヒ酸ナトリウム 41 mg/kg、ジメチルアルソン酸ナトリウム 2.6 g/kg である<sup>1)</sup>。前者は 3 価の無機態ヒ素であり、後者は 5 価の有機態ヒ素である。そのため、環境に存在する重金属の安全性の評価には、濃度に加えて、化学形態を考慮する必要がある。

環境に存在する重金属の化学形態は、物理化学作用や生物作用を受けて変化する。また、環境が含む重金属濃度は、きわめて微量である場合がほとんどであり、水相と固相が混在する湿潤状態であることが多い。分析方法の進歩は、微量の重金属濃度の計測を可能にしたが、重金属が存在する環境条件(pH, 酸化還元電位, 共存元素の種類・濃度, 微生物の存在の有無など)を保持して計測することは難し

い。具体的には、微量重金属の分析は、乾燥、粉碎、溶解、抽出、濃縮などの前処理が必要になり、前処理過程において、試料が有する固有の環境条件が失われるため、化学形態に関わる情報は推定に止まる。

筆者らは、環境に存在する重金属の安全性を評価する基礎情報を得るため、重金属が存在する環境条件を保持したまま、化学形態の特定や、環境条件を変えながら化学形態変化の観察が可能な蛍光 X 線収量モードの XAFS (X 線吸収微細構造: X-ray absorption fine structure) 解析に着目した。

汚泥、土壌などの湿潤状態の試料が含む微量重金属の化学形態の測定において、化学結合状態の識別能力が高く、高エネルギーの X 線を入射・検出できる XAFS 解析は、有力な手段である。

本報告では、XAFS 解析による環境試料が含む重金属の化学形態の解析法について、(財)高輝度光科学研究センターが運営する世界最高性能の大型放射光施設(SPring-8)において、筆者らが実施した研究成果を例に示す。

SPring-8 は、放射光利用研究の共同施設であり、一般開放される共用ビームラインを有し、研究課題を年 2 回公募



提供 SPring-8 ((財)高輝度光科学研究センター)

Photo 1 Panoramic view of the SPring-8

している。全景を **Photo 1** に示す。SPring-8 は、軟 X 線 (光子エネルギー 300 eV) から硬 X 線 (300 keV) までの広いエネルギー範囲で、世界最高輝度の放射光を発生できるため、基礎科学から産業利用分野まで、幅広く活用されている。

## 2. 従来の重金属の化学形態解析法

環境試料が含む重金属の存在形態を推定する方法として、酸やアルカリなどの溶媒を用い、試料が含む重金属を溶媒に抽出させ、抽出液の重金属濃度を定量する逐次分画法が適用されている<sup>2,3)</sup>。たとえば、下水汚泥が含む重金属の化学形態の特定に適用された逐次分画法の操作例を **Fig. 1** に示す。この方法では、4つの溶媒を用いて段階的に試料が含む重金属元素を抽出分離して分析することにより、重金属の化学形態を推定する。

逐次分画法で得られる情報は、想定した特定の化学形態の定量でしかなく、推定の域に止まる。しかも、試料が含

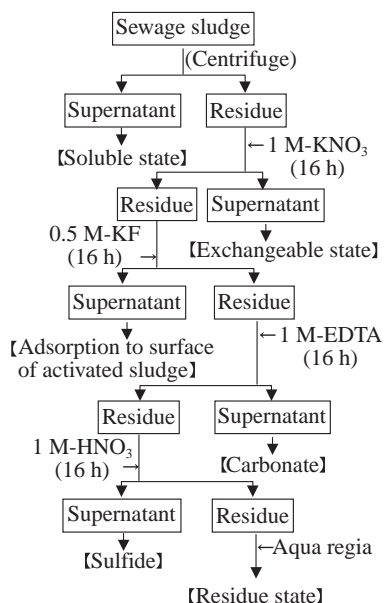


Fig. 1 Schematic diagram of sequential fractional method to detect chemical states of heavy metals in sewage sludge

む重金属が微量の場合は、分画した重金属の分析精度が制約になり、十分な情報を得ることが難しい場合が多い。

## 3. XAFS<sup>4)</sup> 解析

XAFS 解析の原理を **Fig. 2** に示す。試料の原子に X 線が当たると一部が吸収される。エネルギーを変化させて、X 線の吸収率を計測すると、内殻電子の励起エネルギーにおいて急峻に立ち上がり、エネルギーとともに緩やかに減衰する。

このスペクトルには、吸収されるエネルギー付近に大きな変化をもったスペクトル構造が見られ、エネルギーの高い領域にも、小さいながら緩やかな振動構造が見られる。前者を XANES (X 線吸収端構造)、後者を EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) と呼び、両者をまとめて XAFS と総称する。XANES から特定元素の電子構造に関する情報が、EXAFS から原子の周囲の構造に関する情報が得られる。

環境試料の XAFS 解析においては、標準化合物のスペクトルを測定し、環境試料から得られたスペクトルと比較することで化学形態を特定する。対象物質が複数の化学形態で存在する場合は、個々の化学形態に特有のスペクトルが重なった状態のスペクトルが得られる。この場合は、後述するパラメータフィッティング法を利用することで、個々の化学形態の存在割合を特定できる。

また、SPring-8 の共用ビームライン BL01B1 を利用すると、多素子半導体検出器を利用できるため、より高感度の XAFS 解析が可能になる。XAFS 解析の特長を以下に示す。

- (1) 重金属が有する固有の環境状態を失わずに、化学形態の解析が可能である。
- (2) 特定重金属の複数の化学形態を分離して解析することができる。
- (3) 極微量の重金属の化学形態を特定できる。
- (4) その場・瞬時測定が可能であり、測定状態を変化させながら、化学形態の変化を観察できる。

本報告では、XAFS 解析の特長を活かした解析例として、下水汚泥が含む重金属の化学形態の調査結果を 4, 5 章に示す。4 章では、下水汚泥が含む重金属の化学形態と、生物処理過程における化学形態変化を示す。5 章では、下水汚泥が含む極微量の As について化学形態別の存在を明ら

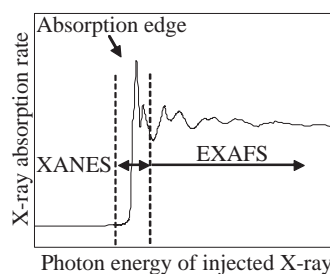


Fig. 2 Schematic diagram of XAFS

かにし、下水処理過程で変化する化学形態を観察した結果を示す。

#### 4. 下水汚泥が含む重金属の化学形態の測定

下水処理場には、生活排水や事業所排水として微量の重金属が流入する。下水処理過程では、生物、物理、化学処理により、汚濁成分が分解あるいは除去され、重金属のほとんどは汚泥に移行する<sup>3)</sup>。

下水、下水汚泥は、基本的には、嫌気（酸素が少ない）状態であるが、曝気により好気（酸素が多い）状態にすることで、微生物による汚濁成分の分解を進行させている。

筆者らは、下水汚泥が含む重金属の化学形態をSPRING-8におけるXAFS解析により求めた。また、特別に空気を吹き込める測定容器を作成し、この測定容器において汚泥スラリーに通気しながらXAFS解析を実施して、生物処理過程における重金属の化学形態変化を明らかにした。

##### 4.1 実験方法

日本国内の中規模下水処理施設（A処理場）から採取した最初沈殿池汚泥および余剰汚泥をXAFS解析に供試した。

下水汚泥は嫌気状態であるため、汚泥の嫌気状態を保持するために、Photo 2に示すように厚さ40 $\mu$ mのポリプロピレン製の袋に試料を入れ、密封状態で冷蔵保管した。また、下水処理における曝気処理（好気状態）を模擬するため、Photo 3に示すアクリル製の測定容器を作成し、空気を吹き込みながら測定を行った。

XAFSスペクトルの測定には、透過X線を測定する方法（透過法）、蛍光X線を測定する方法（蛍光法）がある<sup>4)</sup>。目的の元素含有濃度が数mg/kg程度の非常に少ない本研究では、19素子ゲルマニウム半導体検出器を蛍光X線の検出器に用いた高感度の蛍光法を採用した。標準物質のスペクトルは透過法を採用し、いずれの元素もK吸収端のXAFSスペクトルを測定した。

標準物質は、特定重金属の酸化物、硫化物を市販試薬から選定した。金属イオンは、塩化物の水溶液を供した。

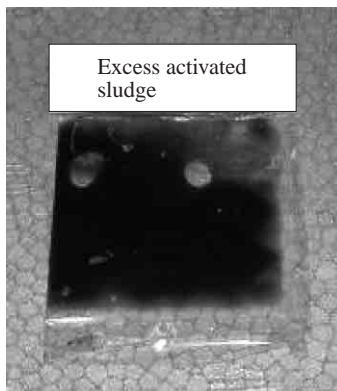


Photo 2 Sample for measurement under anaerobic condition

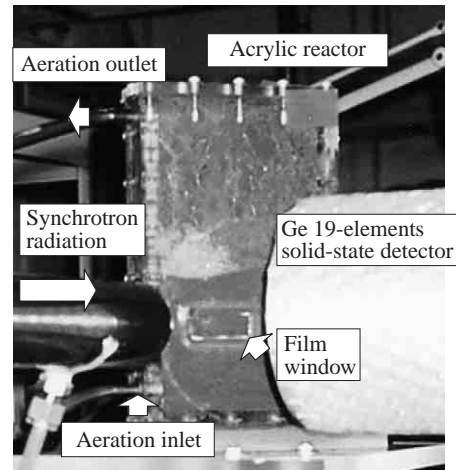


Photo 3 Apparatus of XAFS measurement for aerobic conditions

#### 4.2 結果

##### 4.2.1 Mnの形態変化

A処理場の汚泥が含むMnのK吸収端XANESスペクトルをFig. 3に示す。嫌気状態において、初沈汚泥、余剰汚泥が含むMnはともに2価イオンであることが明らかになった（Fig. 3①、②）。

また、好気状態にすることで、余剰汚泥では6550~6560 eV近傍にMnO<sub>2</sub>のピークが出現し（Fig. 3③）、余剰汚泥を好気状態にすることで、Mn(II)の一部がMn(IV)に酸化されることが示された。一方、初沈汚泥では好気状

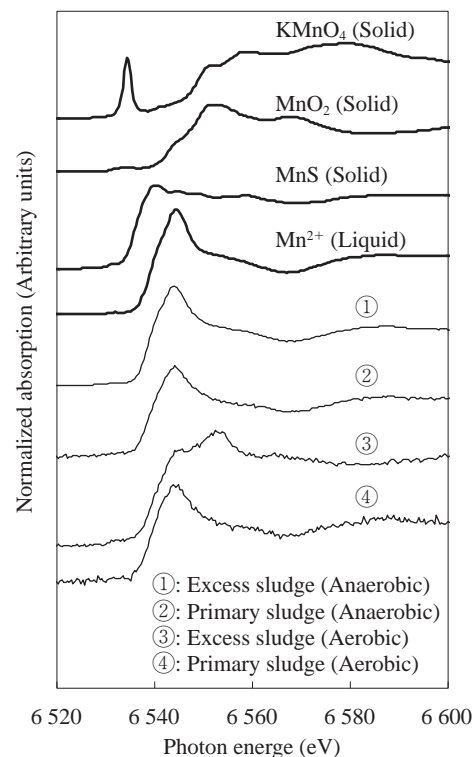


Fig. 3 Mn K-edge spectrum of sewage sludge corrected from wastewater treatment plant A

態にしても価数変化が認められなかった (Fig.3 ④)。これは、余剰汚泥が微生物を主体とする成分であるのに対し、初沈汚泥が粗大な有機物や無機物が主体の汚泥であることに起因する。すなわち、生物主体の余剰汚泥においては、好気状態にすることで、汚泥が含む鉄酸化細菌などの作用によって、Mnが酸化されたと推察した。

#### 4.2.2 Znの形態変化

A処理場から採取した汚泥が含むZnのK吸収端XANESスペクトルをFig. 4に示す。嫌気状態において、初沈汚泥、余剰汚泥に含まれるZnはともにZnSであることが明らかになった (Fig. 4 ①, ②)。

好気状態にすることで、余剰汚泥のスペクトルピークの右肩に幅が認められ、ZnSの一部が $Zn^{2+}$ となって溶出した可能性が示唆された (Fig.4 ③)。また、初沈汚泥についても、ZnSの一部が $Zn^{2+}$ に変化した (Fig.4 ④)。この結果は、汚泥を好気状態にすることで、重金属イオンの溶出性が増加することを示した白壁らの研究結果<sup>5)</sup>に一致する。

#### 4.2.3 Cuの形態変化

A処理場から採取した汚泥が含むCuのK吸収端XANESスペクトルをFig. 5に示す。嫌気状態において、初沈汚泥、余剰汚泥に含まれるCuはともにCuSであることが明らかになった (Fig. 5 ①, ②)。Mn, Znと異なり、Cuの場合は好気状態にしても、余剰汚泥、初沈汚泥ともにCuSであった (Fig. 5 ③, ④)。連続抽出による形態分析法により、下水汚泥中の重金属の化学形態を特定した川嶋らは、下水汚泥が含むCuはすべてCuSであると報告して

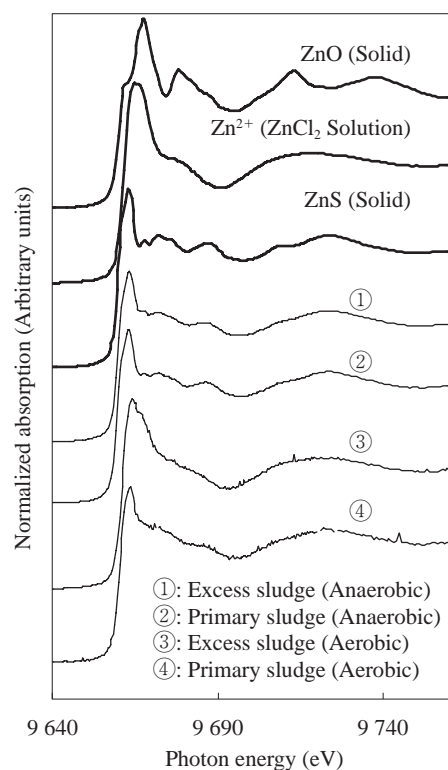


Fig. 4 Zn K-edge spectrum of sewage sludge corrected from wastewater treatment plant A

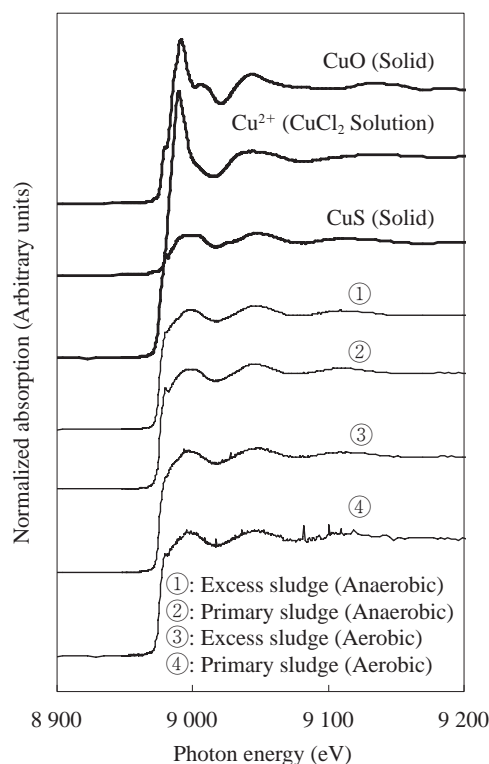


Fig. 5 Cu K-edge spectrum of sewage sludge corrected from wastewater treatment plant A

おり<sup>3)</sup>、本結果はそれを検証する結果になった。

## 5. 下水に流入する微量ヒ素 (As) の化学形態解析

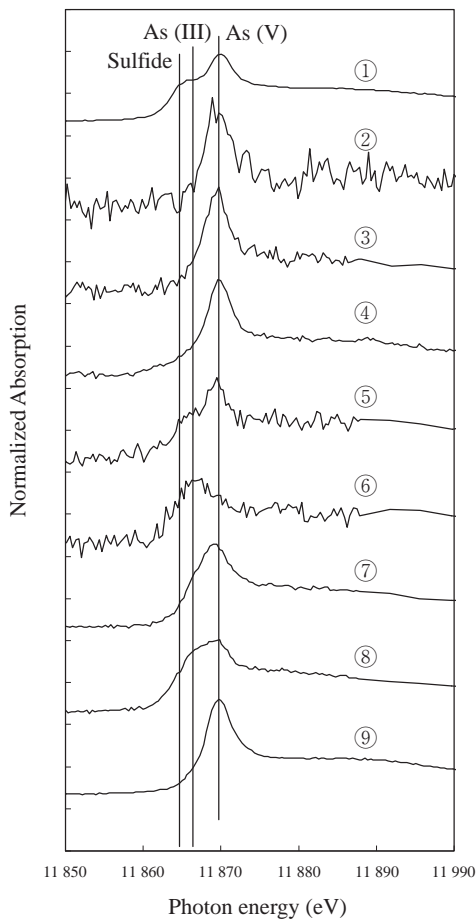
下水汚泥が含む微量のAsについて、XAFS解析を実施した例を示す。下水処理施設は、その立地条件によって、温泉由来のAsを含んだ下水を処理する場合がある<sup>6)</sup>。下水処理過程におけるAsの化学形態変化に注目し、各処理過程から採取した汚泥試料のXAFS解析を行った。

### 5.1 実験方法

温泉処理水が流入するB処理場と、温泉処理水が流入しないC処理場から採取した最初沈殿池汚泥、余剰汚泥、脱水ケーキ、焼却灰をXAFS解析に供試した。試料の保存方法、XAFS解析方法は4.1節に示した。

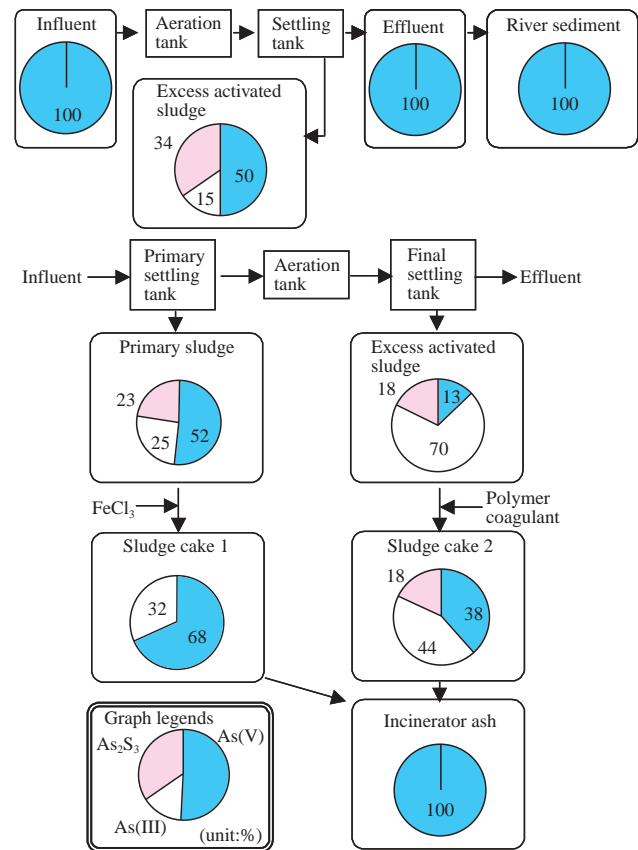
### 5.2 実験結果

Fig. 6にB処理場およびC処理場から採取した汚泥試料および、B処理場下流の河川から採取した底泥が含むヒ素のK吸収端XANESスペクトルと、 $As_2S_3$ 、As(III)、As(V)のピークが出現するエネルギー位置を示す。さらに、標準物質のXANESスペクトルのデータに係数を乗じ、試料から得られたXANESスペクトルと一致するような係数を選択することで、ヒ素の存在割合を推定するパラメータフィッティング法によって算出した供試汚泥が含むヒ素



- ①: Excess activated sludge
- ②: Influent sewage
- ③: Treated sewage
- ①-③: Collected from wastewater treatment plant (WTP)-B
- ④: River sediment collected from downstream of WTP-B
- ⑤: Primary sludge
- ⑥: Excess activated sludge
- ⑦: Sludge cake 1
- ⑧: Sludge cake 2
- ⑨: Incinerator ash
- ⑤-⑨: Collected from WTP-C

Fig. 6 As K-edge spectrum of sewage samples and river sediment sample



Above: WTP-B, Below: WTP-C

Fig. 7 Change of chemical states of As in wastewater treatment plants

の存在率の変化を Fig. 7 に示す。

### 5.2.1 生物反応槽における As の化学形態

B 処理場の流入水と処理水に含まれる As のほぼ全量が As(V) であったが (Fig. 6 ②, ③), 余剰汚泥では As(III) および  $As_2S_3$  がそれぞれ 15%, 23% 検出された (Fig. 6 ①)。他地域の下水処理場から採取した汚泥試料が含むヒ素の化学形態を調べた中原らの研究では、余剰汚泥から As(III) あるいは  $As_2S_3$  が検出されており<sup>7)</sup>、温泉処理水の流入に関わらず余剰汚泥では、As は As(III) と  $As_2S_3$  で存在することが一般的であると考えられる。

余剰汚泥は、生物反応槽内では、曝気的作用により好気状態であるが、生物反応槽から引き抜かれる過程で嫌気状態となる。斎藤らは嫌気性細菌により、 $AsO_4^{3-}$  から  $As_2S_3$  が生成することを明らかにしている<sup>8)</sup>。これらの結果から、

余剰汚泥では、汚泥とともに引き抜かれた As(V) が嫌気性微生物の作用により As(III) に還元され、嫌気条件で  $SO_4^{2-}$  などから生成する  $S^{2-}$  と As(III) が反応し、 $As_2S_3$  を生成したと推察した。

### 5.2.2 脱水・焼却処理における As の化学形態

C 処理場の初沈汚泥 (Fig. 6 ⑤)、余剰汚泥 (Fig. 6 ⑥)、脱水ケーキ 1 (Fig. 6 ⑦)、脱水ケーキ 2 (Fig. 6 ⑧) とともに、分析値は定量下限値 (5 mg/kg-dry) 未満であったが、As の K 吸収端 XAFS スペクトルが得られた。

解析結果から、初沈汚泥が含む As の存在率は As(V) 52%, As(III) 25%, 硫化物 23%、余剰汚泥では As(V) 13%, As(III) 70%, 硫化物 18% であった。

湿潤状態の汚泥が含む As 濃度は、初沈汚泥は 0.1 mg/kg-wet 未満、余剰汚泥は 0.2 mg/kg-wet 未満であり、従来の逐次分析法では不可能であった極微量の As の化学形態を特定できた。名越らは下水汚泥が含む極微量の As について、乾燥状態と湿潤状態で化学形態が異なることを報告しており<sup>9)</sup>、本結果は XAFS 解析でなければ得られない知見である。また、脱水工程では As は酸化されるが、使用する凝集剤によって As が酸化される割合が異なった。焼却灰からは 14 mg/kg-dry の As が検出され、すべてが As(V) であった (Fig. 6 ⑨)。

## 6. まとめ

世界に先駆けて SPring-8 の高輝度放射光を利用した XAFS 解析を下水汚泥の重金属の化学形態の調査に活用し、下水汚泥が含む極微量の重金属の化学形態、および処理過程における化学形態の変化を明らかにした。

このように、重金属が有する固有の環境条件を失わずに、極微量の重金属の化学形態を特定できる XAFS 解析は、生態系を含む環境試料を解析する強力なツールであり、今後の活用が期待される。

筆者らは、環境に排出される重金属の安全性評価や、環境への影響が少ない重金属処理技術の開発などの基礎情報を得る手段として XAFS 解析を活用したいと考える。

本報告で実施した XAFS 解析は、(財)高輝度光科学研究センターの成果非占有課題として実施した(課題番号 2002A-0239-NX-np, 2002B-0290-NX-np, 2003B-0598-NX-np)。測定・解析にあたり、宇留賀朋哉博士をはじめ同センターの皆様の協力を深く感謝の意を表す。

### 参考文献

- 1) 石西伸, 岡部史郎, 菊池武昭監修. ヒ素・化学・代謝・毒性. 恒星社厚生閣, 1985.
- 2) Stover, R.C. Evaluation of metals in wastewater sludge. J. WPPFC. vol. 48, no. 9, 1976, p. 2165-2175.

- 3) 川嶋幸徳, 坪井博和, 森田弘昭. 重金属の汚泥への蓄積および存在形態に関する研究. 下水道協会誌. vol. 40, no. 486, 2003, p. 127-139.
- 4) 太田俊明編. X線吸収分光法—XAFSとその応用—. アイビーシー, 2002.
- 5) 白壁高史, 柿井一男, 田村寿康, 栗山光央. 嫌気性汚泥からの重金属イオンの除去・回収. 日本化学会誌. no. 10, 1995, p. 830-837.
- 6) 渡辺正彦, 北本洋紀, 加藤祐子, 飯塚正紀. 下水処理場におけるヒ素, ほう素及びびふっ素の挙動に関する研究. 下水道協会誌. vol. 39, no. 482, 2002, p. 121-129.
- 7) 中原啓介, 藤原茂樹, 名越正泰, 河野崇史. 下水汚泥が含む重金属の化学結合状態変化. 第40回下水道研究発表会講演集. 2003, p. 907-909.
- 8) 斎藤範三, 小西康裕, 中原啓介, 藤原茂樹. 嫌気性細菌によるヒ素, セレンの還元基礎特性. 第40回下水道研究発表会講演集. 2003, p. 910-912.
- 9) Nagoshi, M.; Kawano, T.; Fujiwara, S.; Udagawa, S.; Nakahara, K.; Takaoka, M.; Uruga, T. Chemical states of trace heavy metals in sewage sludge by XAFS spectroscopy. Physica Scripta. vol. T115, 2005, p. 946-948.



藤原 茂樹



河野 崇史



名越 正泰