

論文の内容の要旨

論文題目 Nondestructive Speciation of Solid Environmental Samples:
Fate of Heavy Metal Elements in Estuarine Sediments

(固体環境試料の非破壊状態分析: 河口域堆積物中の重金属元素の挙動)

氏 名 久野章仁

化学物質による環境汚染が社会的注目を集める昨今、土壌や水などの環境試料の化学分析に基づく物質循環の解明およびその予測に対する必要性が高まっている。環境試料の化学分析において、各元素の全量については微量元素に至るまで定量が可能になってきているが、元素は化学状態によって挙動を異にするため、その環境動態の解明には各元素の全量のみならず化学状態の把握が不可欠である。しかし、特に土壌や堆積物などの固体環境試料の状態分析は、水試料に比べて困難であり、まだ確立されていない。従来、行われてきた逐次抽出法は種々の溶液を用いた抽出操作を行うため、抽出により試料の化学状態が変化してしまうという問題点があった。そこで、本研究ではメスバウアー分光法およびX線吸収微細構造(XAFS)といった試料の化学状態を非破壊で直接的に分析できる手法を応用することによって、この問題に解決を迫る。本研究の目的は、これらの手法を用いた固体環境試料の非破壊状態分析法を開発し、実際に河口域堆積物に適用して、開発した手法の有用性を検証することである。試料は東京都の多摩川河口域で深さ約 50 cm の柱状堆積物を採取した。採取した堆積物は深さごとに分けて分析することにより、深さによる化学状態の変化を調べた。

状態分析に先立って、中性子誘起即発ガンマ線分析(PGA)および機器中性子放射化分析(INAA)を用いて非破壊で元素分析を行い、33 元素の垂直分布を明らかにした。その結果、硫酸イオンが硫化物イオンに還元される堆積物深層部に Ag,

Cd, Co, Zn が高濃度に濃集していることがわかった。これらの元素の濃集が人間活動の影響によるのか、それとも河口域堆積物に一般的に見られる現象なのか調べるために、人間活動の影響が少ないと考えられる大分県の八坂川河口域で採取した堆積物に対して同様の手法を適用し比較した。その結果、八坂川河口域堆積物でも深層部で S の含有量が増加したが、硫化物を形成する Ag, Cd, Co, Zn の濃集が見られず、多摩川河口域堆積物中のこれらの元素は人間活動により供給された可能性がある。

次に、 ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて非破壊状態分析を行い、多摩川河口域堆積物中の Fe の化学状態とその垂直分布を明らかにした。その結果、深層部ほどケイ酸塩の加水分解に伴いケイ酸塩と結びついていた Fe^{2+} が溶出し、この溶出した Fe^{2+} は 20-40 cm の深さでは pyrite (FeS_2) として固定され、より酸化還元電位の低い深層部では結晶度の低い iron monosulfide (FeS) として固定されていると考えられた。

メスバウアー分光法はこのように優れた非破壊状態分析法であるが、適用できる元素が限られている。一方、XAFS は多くの元素に適用できるが、異なる化学種の示すスペクトルが必ずしも明確に分離して現れるわけではないので、混合物試料に対する定量的取り扱いが困難である。そこで、そのような場合でも各化学種成分の定量ができる可能性を持つ多変量解析法の partial least-squares (PLS) 法を XAFS の中でも感度良く測定できる X 線吸収端近傍構造 (XANES) の解析に応用した。まず、メスバウアー分光法も使える Fe について、両手法の結果を比較することにより妥当性を検討した。3 種類の鉄化合物の混合物について測定した XANES に対して、PLS 法を適用することにより、各化合物の混合比が精度良く求められることが明らかになった。そこで、実際に多摩川河口域堆積物に応用し、化学状態別の垂直分布を調べたところ、メスバウアー分光法による結果と良く一致した。さらに、ニューラルネットワークを XANES の解析に応用した結果、ニューラルネットワークによっても固体混合物試料の XANES スペクトルから各成分の比率が十分な精度で求められることが明らかになった。

上述の通り、PLS 法とニューラルネットワークを用いた XANES による非破壊状態分析の妥当性を Fe について検討したところ、満足できる結果が得られたので、メスバウアー分光法が使えない Cr, Mn, Zn について同様の手法を適用することにより、河口域堆積物中に含まれるこれらの元素の非破壊状態分析を試みた。それぞれの元素の標準混合試料は堆積物中に存在すると推定される化合物の組み合わせをいくつか選択して作成し、PLS 法による回帰を行った。Cr について分析した結果、多摩川河口域堆積物中には、6 価クロムに相当する成分がほとんど検出されず、3 価の成分のみが検出された。しかし、Cr の全量が著しく増大する深層部では、3 価の成分の内、水酸化物に相当する成分の比率が増大し、ク

ロム鉄鉱などの天然に存在する成分が相対的に減少したため、堆積物深層部では人為起源と考えられる Cr が天然に存在する成分とは明確に異なる水酸化物のような形で付加しているものと推察された。Mn については、Mn の全量同様、深さによる変化はあまり見られなかったが、堆積物中の酸化還元電位に対応する価数分布が得られた。Zn については、Zn の全量が著しく増大する深層部で ZnS に相当する成分が増大する傾向が見られ、前述の元素分析により推定された Zn の存在状態について分光学的証明を得ることができた。

以上のように、本研究では、メスバウアー分光法および XAFS を用いた固体環境試料の非破壊状態分析法を開発し、実際に河口域堆積物に適用することで、河口域堆積物中の重金属元素の化学状態に関してこれまでにない知見が得られた。特に、XANES は多くの元素について従来の方法では区別できない化学状態の差異をも検出でき、その差異が PLS 法やニューラルネットワークなどケモメトリックスの分野で発展してきた多変量解析法を応用して定量的に分析できることが本研究によって示された。本研究で提示された手法は、これまで欠けていた固体環境試料中の元素の化学状態別分布を新たなアプローチから明らかにするものであり、環境科学・地球化学の分野において 1 つのブレイクスルーとなる可能性を持っている。さらに、この手法は固体環境試料に限らず原理的にあらゆる試料に対して応用が可能であるので、混合物を扱う広い分野に大きく貢献し得るものである。