

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17792

研究課題名(和文) EXAFSスペクトルの温度変化測定による有害元素化合物の吸着構造の詳細解析

研究課題名(英文) Determination of adsorption structure of hazardous chemical compounds by EXAFS measurements at various temperature conditions

研究代表者

田中 雅人(Tanaka, Masato)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任研究員

研究者番号：60648195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有害元素化合物の鉱物への吸着構造は水・鉱物界面における有害元素の分配を決めており、有害元素の環境中における移行挙動の理解につながり重要である。本研究では、吸着構造を詳細に決定する手法として、結合の強さによってDebye-Waller(DW)因子の温度依存性が異なることに着目し、種々の温度条件で測定したEXAFSスペクトルの形状変化を量子化学計算に基づく分子動力学(ab initio MD)シミュレーションと併せて解析する方法を検討した。ヒ素化合物の鉄・アルミニウム水酸化鉱物への吸着について、単座・二座配位の吸着構造の違いによってDW因子の大きさおよび温度依存性が異なることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、結合の強さによってDW因子の温度依存性が異なることに着目し、実際に鉄・アルミニウム水酸化鉱物へ吸着したヒ素化合物の吸着構造によって温度依存性が異なることが実測のEXAFSスペクトルとab initio MDシミュレーションの両方で確認された。本手法の有害元素化合物の吸着構造の詳細決定に対する有用性、またab initio MDシミュレーションがEXAFSスペクトル解析や予測に有効であることが示唆された。有害元素化合物の吸着構造を詳細に決定することにより、吸着量と吸着構造の関係を定量的に扱うことができ、分子レベルでの環境中における有害元素の移行挙動の解明につながる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The adsorption structure of hazardous elements on minerals determines the distribution of the elements at the water-mineral interfaces. Thus, the determination of adsorption structures is important to understand the fate of hazardous elements in environments. In this study, we presented a method to determine the detail of adsorption structures by EXAFS measurements at several temperature conditions and analysis aided by quantum chemical calculation based molecular dynamic (ab initio MD) simulations. The key of this method is that temperature dependence of Debye-Waller(DW) factor differs by its bonding strength. We examined this method for arsenic compounds adsorbed on Fe/Al-(oxyhydr)oxide minerals system and confirmed that the degrees of change of DW factors in various temperatures for bidentate (BB) and monodentate (MM) adsorption structures were different. In addition, the degree for MM is larger than that for BB, which agrees with their bonding strengths.

研究分野：地球化学・環境化学・計算化学

キーワード：有害元素 吸着構造 EXAFS Debye-Waller因子 温度依存性 ヒ素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機ヒ素化合物は無機態(ヒ酸・亜ヒ酸)に比べて毒性が低いため農薬などの用途で使われた経緯から水質・土壌汚染が世界各地で報告されている。また微生物活動による毒性の高い無機態への変換の可能性も示唆されているため、人為起源の有機ヒ素化合物による土壌汚染は深刻な問題である。土壌中において、有害元素化合物の鉱物への吸着構造によって吸着の強さが異なり、吸着が強いほど水相へ溶出しにくいと考えられる。このため、有害元素化合物の鉱物への吸着構造を詳細に決定することは、環境中の有害元素の移行挙動の理解や汚染予測にもつながり重要である。しかし、有機ヒ素化合物の鉱物への吸着挙動についての研究はあまりなされていない。我々は有機ヒ素化合物をフェリハイドライトへ吸着させた試料を用いて、As K 吸収端広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルおよび量子化学計算により吸着構造を調べた。その結果、動径構造関数(RSF)中には、As-Fe 原子間距離に対応するピークが見られ、有機ヒ素化合物は内圏錯体を形成し、二座(BB)および単座配位(MM)の吸着構造が共存することが示唆された(Tanaka et al., 2014)。しかし、二座と単座配位との As-Fe 原子間距離の違いは 0.2 Å 程度で RSF 上では一つのブロードなピークとして現れ、フィッティングにより両者の吸着構造の割合を定量的に求めることは困難であり、置換基の数による吸着構造への影響を議論することはできなかった。一方で、その吸着量は置換基の数が増えるほど減少する傾向が見られ、吸着構造と吸着量との関係が示唆されていた。

### 2. 研究の目的

有害元素化合物の鉱物への吸着構造は水 鉱物界面における有害元素の分配を決めており、これを決定することは有害元素の環境中における移行挙動の理解につながり重要である。通常の単一温度で測定した EXAFS スペクトルを用いた吸着構造解析では、単座と二座配位などの原子間距離が同程度のものを区別するのは困難である。本研究では、結合の強さによって Debye-Waller(DW)因子の温度依存性が異なることに着目し、種々の温度条件で測定した EXAFS スペクトルの形状変化を量子化学計算に基づく分子動力学(ab initio MD)シミュレーションと併せて解析することで、吸着構造を詳細に決定する手法を確立することを目的とした。それによって、有害元素の土壌中における吸着挙動の詳細を明らかにすることを目指す。

### 3. 研究の方法

EXAFS スペクトルにおける DW 因子( $\sigma^2$ )の熱振動による寄与は、散乱原子の熱振動により X 線吸収原子との原子間距離が平衡核間距離付近で揺らぐことに起因する。その揺らぎは結合が弱いほど大きく、また高温条件であるほど揺らぎは大きくなるが、温度上昇に伴う揺らぎの変化の度合いは、結合が弱いほど大きい(図 1)。鉱物表面と一本の結合で結合する MM 吸着構造は、二本の結合で結合する BB 吸着構造より結合が弱い。従って、系統的に測定温度を変えた EXAFS スペクトルの形状変化を調べることで距離や配位数だけではなく結合の強さの情報を用いて、MM と BB 吸着構造が共存する系における、吸着構造をより詳細に解析する。また、ab initio MD シミュレーションでは、MM および BB 吸着構造のモデルを用いてシミュレーションを実行し、原子間距離の変化の統計平均をとることで DW 因子を見積もる。さらに、EXAFS スペクトルの測定と同様に温度条件を変えたシミュレーションにより、MM および BB 吸着構造における DW 因子の温度依存性の違いを調べる。また、XAFS 解析プログラム FEFF を利用することで理論 EXAFS スペクトルを作成する。

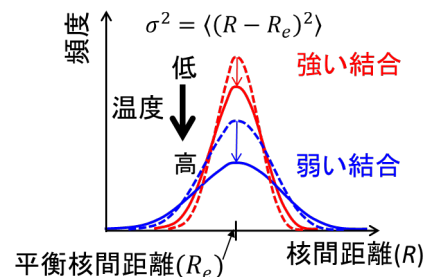


図 1. Debye-Waller(DW)因子の結合の強さによる温度依存性の違い

本研究では土壌中に含まれる各鉱物へのヒ素化合物の吸着構造を詳細に決定することを最終目的として、以下のような研究を行った。

- 鉄およびアルミニウム水酸化鉱物への吸着試料について種々の温度条件での EXAFS スペクトル測定
- Ab initio MD シミュレーションによる DW 因子の見積もりと EXAFS スペクトルの算出
- 土壌試料中における鉄およびアルミニウム水酸化鉱物の化学種解析
- ヒ素化合物の土壌試料中における鉄およびアルミニウム水酸化鉱物への分配割合の見積もり

### 4. 研究成果

鉄およびアルミニウム水酸化鉱物への吸着試料の種々の温度条件での EXAFS スペクトルヒ酸およびメチル有機ヒ素化合物のフェリハイドライトへの吸着構造を調べるために、大型放射光施設において 20-300K の温度条件で As K 吸収端 EXAFS 測定を行った。RSF

中に見られるヒ素化合物の吸着構造に起因する As-Fe ピークの強度は、測定温度が高いほど低くなる傾向が見られた。特にジメチルアルソン酸の As-Fe ピーク領域では、単座および二座配位の 2 種類の吸着構造に対応する二つのピークが見られ、それらの強度の減少度は異なっていた。BB に対応する 3.3 Å 付近のピークに比べて、MM に対応する 3.5 Å 付近のピークの方が測定温度の違いによる変化量が大きかった。従って、本手法によって吸着構造を詳細に決定でき得ることが確認された。

非晶質アルミノケイ酸塩鉱物であるアロフェンについて、測定温度を変えた As K 吸収端 EXAFS 測定を行った。その結果、鉄水酸化鉱物であるフェリハイドライトと同様に温度依存性が確認された。しかし、フェリハイドライトに比べると、その変化の割合は小さく、アロフェンへより強く結合していることを示唆している。量子化学計算によりヒ素化合物と鉱物表面の相互作用エネルギーを見積もるとアルミニウム水酸化鉱物の方がより負に大きく、より強く結合すること示しており、この実測の DW 因子の傾向と一致した。

量子化学計算に基づいた分子動力学シミュレーションによる DW 因子の見積もり

ヒ素の鉄水酸化鉱物への吸着構造モデルを用いて実験と同様の温度条件(100-300K)で ab initio MD シミュレーションを行った。二核-二座配位(BB)吸着構造を用いた As-Fe 原子間距離から見積もられた DW 因子は、実測の EXAFS スペクトルの As-Fe ピークの DW 因子と同程度であった。また、温度依存性についても温度が高いほど大きくなる傾向となり、実測と良い相関が見られた。また、単核-単座配位(MM)吸着構造を用いた MD シミュレーションから得られた DW 因子は BB の値よりも大きく、また温度上昇に対する増加量も大きかった。この結果は、結合の強さ(堅さ)の違い(BB > MM)を反映しており、金属固体に見られる傾向と一致し、妥当な結果であるといえる。一方、アルミニウム水酸化鉱物のモデルとしてギブサイトの構造を参照にした吸着モデルを作成し、量子化学計算に基づいた MD シミュレーションを行った。鉄水酸化鉱物のモデルの As-Fe 原子間と比較して、平均 As-Al 原子間距離は短く、実測の EXAFS 解析の結果と整合的であった。また、鉄水酸化鉱物のモデルと同様に、DW 因子の温度依存性を示した。

また、ヒ素化合物-鉄水酸化鉱物の吸着モデルを用いた ab initio MD シミュレーションによって得られた構造から XAFS 解析プログラム FEFF を用いて理論 EXAFS スペクトルを作成した。シミュレーション温度が高くなるほど EXAFS スペクトルの減衰が早くなる傾向が見られ、実測と整合的な結果を得ることができた。

土壌試料中における鉄およびアルミニウム水酸化鉱物の化学種解析

本手法の土壌への適用のため、土壌試料について Fe および Al K 吸収端 XAFS スペクトルによる土壌試料中の鉄およびアルミニウム水酸化鉱物の化学種解析を行った。特にアルミニウム水酸化鉱物については、主な鉱物種が土壌によって異なることが示唆された。土壌試料の化学種解析を行うために、アロフェン、イモゴライトおよびギブサイトの Al K 吸収端 XAFS 測定を行い、アロフェン、イモゴライト、ギブサイトを標準物質として土壌試料の XAFS スペクトルの XANES 領域でのフィッティングを行った。その結果、土壌の種類によってアロフェンとイモゴライトの割合は異なっていたが、今回測定に用いた全ての土壌試料において、化学種は 80% 以上が非晶質アルミニウム水酸化鉱物であることが分かった。このことは、非晶質性の鉄水酸化鉱物であるフェリハイドライトが大きな比表面積を持つことに起因してヒ素化合物の鉄相における主要な吸着媒であること同様にアルミニウム水酸化鉱物が土壌中におけるヒ素化合物の吸着に寄与することを示唆している。

ヒ素化合物の土壌試料中における鉄・アルミニウム水酸化鉱物への吸着分配の見積もり

置換基による鉱物への吸着量に及ぼす吸着構造による影響を比較するために、有機ヒ素化合物および無機態であるヒ素を用いて鉄水酸化鉱物に対する吸着実験を行った。その結果、置換基の数が増えるほど吸着量が減少することが分かった。また、置換基の種類による違いが見られ、同じ置換基数で比較すると、メチル化合物に比べてフェニル化合物の方が吸着量が少なかった。また、吸着量の pH 依存性については、ヒ素および一置換メチル化合物以外は、pH 7 付近で急激に吸着量が減少する傾向が見られた。pH によってヒ素化合物の解離状態が異なるのと同時に、鉱物の表面電荷も変わる。従って、置換基の数によって、吸着構造の割合が異なることが示唆された。

また、土壌試料中のアルミニウム水酸化鉱物が主に非晶質アルミニウム水酸化鉱物であることが分かったので、ヒ素化合物のアロフェンおよびイモゴライトに対する吸着実験を行い、As K 吸収端 EXAFS 測定を行った。得られた EXAFS スペクトルは、アルミニウム水酸化鉱物であるギブサイトに対して同様の吸着実験を行った試料の EXAFS スペクトルとよく一致していた。アロフェンおよびイモゴライトはケイ酸塩層の上にギブサイト層が結合した基本構造を持つ球および柱状の形状をしているが、その形状の特徴はヒ素化合物の吸着構造にほとんど影響しないことが分かった。

さらに、各ヒ素化合物を土壌試料に吸着させた試料の EXAFS スペクトルをフェリハイドライトおよびアロフェンに吸着させた試料の EXAFS スペクトルを用いたフィッティングにより鉄・アルミニウム水酸化鉱物への吸着分配割合の見積もりを行った。また、土壌

中の有機物（腐食物質）が鉱物表面を覆うことによりヒ素化合物の吸着挙動に影響を及ぼす影響が考えられるため、過酸化水素により有機物を除去した土壌も用いた。土壌試料のスペクトルはフェリハイドライトおよびアロフェンのスペクトルでよくフィッティングすることができ、土壌中においてヒ素化合物が主に鉄・アルミニウム水酸化鉱物へ吸着していることが示唆された。また、置換基の数や高さが増すほど鉄水酸化鉱物への吸着の割合が増加する傾向が見られた。量子化学計算による相互作用エネルギー解析により、有機ヒ素化合物の置換基と結合サイト周辺の鉱物表面上のヒドロキシル(OH)基との立体的な反発が、吸着構造や吸着の強さに影響することが示唆された。また、その立体的な反発はBBの方がMMよりも大きかった。ヒ素化合物はアルミニウム水酸化鉱物へより強く結合するため、吸着サイトの周辺のOH基との反発がより大きく、置換基の高さによるBB/MM吸着構造の選択性がより強いと考えられる。そのため、高い有機ヒ素化合物の鉄水酸化鉱物上でのBBの割合が、アルミニウム水酸化鉱物よりも大きくなり、BBの方がMMに比べてエネルギー的に有利であるため、高さが増すほど鉄水酸化鉱物に吸着する割合が増加する傾向が見られたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2件)

M. Tanaka, D. Ariga, T. Kashiwabara, Y. Takahashi, "Adsorption mechanism of molybdenum(VI) on manganese oxides causing a large isotope fractionation" ACS Earth and Space Chemistry, 2, 1187-1195 (2018). (査読有り)

K. Tanaka, M. Tanaka, N. Watanabe, K. Tokunaga, Y. Takahashi "Ligand exchange adsorption and coordination structure of Pd on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> in NaCl solution" Chemical Geology, 460, 130-137 (2017). (査読有り)

### 〔学会発表〕(計 15件)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “モリブデンが海水-鉄マンガン酸化物間で大きな同位体分別を生じる機構” 日本地球惑星科学連合 2018年大会、2018年5月20-24日(千葉)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “鉱物への吸着に伴う同位体分別：モリブデン類似元素” 2018年度日本地球化学学会年会、2018年9月11-13日(沖縄)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “マンガン酸化物への吸着に伴う同位体分別を引き起こすモリブデンの元素的な性質” 2017年度日本地球化学学会年会、2017年9月13-15日(東京)

M. Tanaka, Y. Takahashi "Adsorption behavior of organoarsenic compounds in soils" International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, 7-10 March 2018 (Siem Reap)(招待講演)

田中雅人、高橋嘉夫 “土壌中における有機ヒ素化合物の吸着挙動 - 有機物の影響 - ” 日本地球惑星科学連合 2016年大会、2016年5月20-25日(千葉)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “6族元素の鉄・マンガン(水)酸化鉱物への吸着構造に基づく同位体分別の解析” 日本地球惑星科学連合 2016年大会、2016年5月20-25日(千葉)

M. Tanaka, Y. Takahashi “Adsorption behavior of organoarsenic compounds in soils” Goldschmidt2016, 26 June-1 July 2016 (Yokohama)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “モリブデンの鉱物への吸着構造に基づく同位体分別の解析” 分子科学討論会 2016、2016年9月13-15日(神戸)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “ゲルマニウムの鉱物への吸着に伴う同位体分別の解析” 2016年度日本地球化学学会年会、2016年9月14-16日(大阪)

田中雅人、高橋嘉夫 “Adsorption behavior of organoarsenic compounds in soils” 日本地球惑星科学連合 2015年大会、2015年5月24-28日(千葉)

田中雅人、高橋嘉夫 “有機ヒ素化合物の土壌中における吸着挙動” 第24回環境化学討論会、2015年6月24-26日(札幌)

田中雅人、高橋嘉夫 “有機ヒ素化合物の鉱物への吸着挙動におよぼす置換基の影響” 第18回XAFS討論会、2015年7月29-31日(つくば)

田中雅人、有賀大輔、柏原輝彦、高橋嘉夫 “6族元素の鉱物への吸着構造に基づく同位体分別の解析” 2015年度日本地球化学学会年会、2015年9月16-18日(横浜)

田中雅人、高橋嘉夫 “有機ヒ素化合物の鉱物への吸着挙動におよぼす置換基の影響” 第38回ケモインフォマティクス討論会、2015年10月8-9日(東京)(依頼講演)

田中雅人、高橋嘉夫 “土壌中におけるヒ素化合物の吸着挙動” 2015年度量子ビームサイエンスフェスタ、2016年3月15-16日(つくば)

### 〔図書〕(計 1件)

田中雅人 他、地球の仕組みを理解する、広島大学出版会、2015(分担執筆：分子レベルで見る量子化学計算による環境化学、pp.317-330)。

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。