

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K19953

研究課題名(和文) 先端的XAFS法と同位体分析を用いたエアロゾル中の有害元素の起源および動態の解明

研究課題名(英文) A study on the behavior of toxic elements in aerosols based on XAFS and isotope analyses

研究代表者

孫 静 (Sun, Jing)

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：40868428

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)：本研究では、エアロゾルとして放出される有害元素のエアロゾル中の化学種解明や、その環境中での移行挙動を解明するための研究を行った。前者として、極めてエネルギー分解能の高い超伝導転移端検出器を用いたXAFS法を用いて、福島原発事故から放出されたシリカ粒子(CsMP)中の放射性セシウムの化学状態分析を行い、ガラスに溶解した状態で存在することを明らかにした。また後者として、中国貴州省のカルスト台地を研究対象として選び、硫酸イオンの硫黄・酸素同位体比やSr同位体比と種々の元素濃度を組合わせた研究を行い、その水試料中で人為起源成分が50%以上存在することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CsMP中の放射性セシウム(RCs)の化学状態の解明は、沈着後のRCsの挙動を推定する上で極めて重要である。この結果から、シリカ粒子の溶解と共にCsが水に溶出することが示唆され、その風化挙動の理解が今後重要になることが分かった。また本研究から、XAFS法中の微量元素の化学種解明のために超伝導転移端検出器(TESE)が有効であることが分かった。またカルスト中の元素の人為起源の割合推定に成功したことは、今後さらにエアロゾルとして沈着した有害重金属元素の起源と環境挙動を解明する上で重要な貢献をすると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we conducted research to elucidate the speciation of toxic elements released as aerosols and their migration behavior in the environment. As the former, we analyzed the chemical state of radiocesium in silica particles (CsMP) released from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident using the X-ray absorption fine structure (XAFS) method with a superconducting transition edge sensor detector (TES: Transition Edge Sensor) that has extremely high energy resolution, and found that radiocesium exists in a dissolved state in glass. The latter study was conducted in a karst plateau in Guizhou Province, China, using sulfur and oxygen isotope ratios of sulfate ions and strontium isotope ratios in combination with concentrations of various elements. As a result, it was revealed that the presence of more than 50% anthropogenic elements in the water samples. We are also planning to conduct further research on heavy metal elements in these samples.

研究分野：環境化学

キーワード：XAFS 有害元素 カルスト

## 1. 研究開始当初の背景

2050年の地球環境において健康リスクが最も高い環境因子は大気汚染といわれ、年間600-900万人の人の寿命短縮が生じると予想されている(OECD, 2012)。特に重要な大気中のエアロゾル(PM<sub>2.5</sub>など)の重要構成成分の1つが、比較的揮発性の高い有害金属元素(例: Ni、Zn、Cd、Sb、Pbなど)である。これらの大気中濃度には多くの研究がなされているが、挙動解析で本質的に重要な各元素の化学種や、これら元素の起源を反映する同位体比については、研究が十分ではない。

また福島原発事故では、放射性セシウムを含む微粒子(CsMP)が環境中に放出されたことが分かっているが、こうした微粒子中のセシウムがどのような化学種で存在するかは分かっていない。同様の原子力関連事故が起きた際に、このようなセシウムがどのような化学種として存在するかを解明することが極めて重要である。

さらにこうした有害元素が沈着した後で環境中でどのように移行するかも本研究では重要であり、その際には、本研究で主対象とする同位体比の利用が有効である。

## 2. 研究の目的

上記の背景から本研究では、微量元素の超高感度なX線吸収微細構造(XAFS)分析による化学種解析と同位体分析を駆使して、エアロゾル中の有害元素の化学種解明やその沈着後の環境中での挙動解明などを進めた。このうち、超伝導転移端検出器(TESE)を用いた超高感度なX線吸収微細構造(XAFS)分析による化学種解析は、手法的にも極めて新規性が高く、今後の発展が期待される。具体的に以下の研究を行った。

### (i) 福島原発事故で放出されたシリカ粒子中のセシウムの化学状態解明

2011年の福島原発事故で放出されたシリカ粒子中のセシウムの化学状態をTESEを用いたXAFS分析により解明することを目指した。

### (ii) エアロゾルで拡散した有害元素の環境影響解明

中国貴州省のカルスト地下水システムは、重要な生態系を形成しているが、鉱山などから排出されたエアロゾルの拡散による人為的な汚染が原因で地下水の水質が著しく悪化し、地下水の水質が著しく低下している。本研究では、地球化学的プロセスを適切に解明し、カルスト帯水層を保護することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (i) 福島原発事故で放出されたシリカ粒子(CsMP)中のセシウムの化学状態解明

CsMPの中でもType Bの粒子では、核燃料由来の放射性核種の濃度が低く、その存在状態の解明のためには、より高感度なXAFS法を開発する必要がある。そこでMiura et al. (2020)は、高感度な蛍光XAFSに用いられるゲルマニウム(Ge)やケイ素(Si)の半導体検出器(SSDおよびSDD)の代わりに、ラウエ型の結晶分光器を使用し、低濃度UのXAFS分析を行っている。しかしセシウムについては、ラウエ型の結晶分光器では蛍光X線が分光器に吸収され、十分な信号が得られなかった。そこでここでは、SDDに比べて25倍のエネルギー分解能を持つTESEを用いた分析を行った。いずれの実験もSPring-8 BL37XUで行った。

### (ii) エアロゾルで拡散した有害元素の環境影響解明

カルスト地下水システムの保護は、科学的・工学的な観点から依然として困難な状況にある。そのた寄与を定量化するために49の表層水や地下水の試料を採取した。カルスト地形の洞窟中の水試料(CW)、人工ため池中の水試料(AS)、天然の温泉・鉱泉(GS)から49試料を採取した。その主要溶存成分の濃度、重金属元素濃度、硫黄同位体比を測定した。

## 4. 研究成果

### (i) 福島原発事故で放出されたシリカ粒子中のセシウムの化学状態解明

ウランの分析では、ラウエ型の結晶分光器を使用し、低濃度UのXAFS分析を行った。特に検出に用いるUのL<sub>1</sub>線は、共存するRbのK線とエネルギーが近く、半導体検出器では分析が困難である。ここでL<sub>1</sub>線やK線は、蛍光X線の種類を表し、各元素固有のエネルギーをもったX線として試料から放出される。分光結晶を用いた分析は、一般に結晶の調整に時間を要するため、多種の元素を調べる環境試料分析では多くの時間を要する。そのため、限られた時間内で実験をする必要がある放射光実験では、効率がよくない。そこで、干渉の影響を避けられるよりエネルギー分解能の高い検出器として、超伝導転移端(Transition-edge sensor; TESE)検出器を蛍光XAFSに応用した。ここでは不定形Type BのCsMPに含まれる50 ppm程度のCsにつ

いて TES を用いた蛍光 XAFS 法を適用した。不定形 Type B はカルシウム (Ca) やチタン (Ti) を含む難揮発性元素の濃度が高い。一方で、Ca の  $K_{1}$  線 (4.013 keV) や Ti の K 線 ( $K_{1}$ : 4.511 keV;  $K_{2}$ : 4.505 keV) は、Cs  $L_{111}$  吸収端の蛍光 XAFS 測定で検出する L 線 ( $L_{1}$ : 4.287 keV;  $L_{2}$ : 4.272 keV) とエネルギーが近接するため、Si 素子の半導体検出器 (SDD) では蛍光 XAFS を得ることが困難であった。そこで本研究では TES を用いた XRF 分析で Cs の L 線を選択的に検出し、Cs  $L_{111}$  吸収端蛍光 XAFS を得た。環境試料中の微量元素の蛍光 XAFS への TES 応用は本研究が初めてで、TES は半導体検出器に比して 20 倍以上のエネルギー分解能があるため、多元素を含む環境試料の蛍光 XAFS 分析に有効である。しかし、5 keV 以下の軟 X 線に対しては、透過型配置で X 線を分光するラウエ型分光器は利用できないため、Cs については TES による蛍光 XAFS が特に優位性がある。これまでの電子顕微鏡による研究で、Type A 中では Cs が CsCl のような揮発した際の塩の状態が存在することが指摘されているが、今回の不定形の Type B で得られた XAFS では、Cs は不溶性 Cs 粒子のシリカガラスに溶解した状態で存在すると考えられた。これは、熔融状態から固相表面で固化して生成したと考えられる不定形 Type B の生成モデルと整合的である。

#### (ii) エアロゾルで拡散した有害元素の環境影響解明

人為的な汚染の増加に伴い CW、AS、GS の水試料の水質は、Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> 組成で特徴づけられた。また特に pH と SO<sub>4</sub> 濃度は、USEPA の飲料水二次基準を超えていた。これは、水と岩石の相互作用、降雨、人為的な影響に起因するものである。これは、水と岩石の相互作用、降雨、および人為的原因 (主に下水と肥料) の影響によるもので、硫酸イオンの硫黄および酸素同位体比 ( $d^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $d^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ) から得られた傾向とも一致した。さらにこれら  $d^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $d^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  の組成、主成分分析などの結果とよく一致した。

これらから得られた端成分を用いた混合モデルに基づくと、降雨と人為起源の寄与は、GS ではそれぞれ 47% と 33%、CW では 52% と 41%、AS では 58% と 35% であった。このことから、カルスト地下水の水質は、主に降雨と人為的要因 (特に土地利用) によって支配されていることが示唆された。この結果は、自然および人為的な水源がカルスト地下水に与える影響を適切に評価するために応用できる可能性がある。

さらにこれらの結果に基づいて、貴州省で主にエアロゾルとして放出される有害元素が、これら環境にどの程度影響を与えるかについて、今後さらに研究を進めている。こうした結果は、カルスト地下水への自然および人為的な供給源の影響を適切に評価し、潜在的な汚染源を効率的に制御するための対策に応用できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sun Jing, Takahashi Yoshio, Strosnider William H.J., Kogure Toshihiro, Wang Bing, Wu Pan, Zhu Lijun, Dong Zhifen	4. 巻 263
2. 論文標題 Identification and quantification of contributions to karst groundwater using a triple stable isotope labeling and mass balance model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 127946 ~ 127946
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2020.127946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹田早英桂・孫 静・浜本貴史・石田圭輔・田中雅人・板井啓明・高橋嘉夫
2. 発表標題 Fe( )を含むスメクタイトによるU(VI)の還元
3. 学会等名 日本地球化学会 第67回オンライン年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹田早英桂・孫 静・浜本貴史・田中雅人・板井啓明・高橋嘉夫
2. 発表標題 Fe(II)を含むスメクタイトによる U(VI)のU(IV)への還元
3. 学会等名 日本放射化学会第64回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋嘉夫・孫 静・浜本貴史・佐々木隆之
2. 発表標題 Fe(II)を含むスメクタイトによるU(VI)のU(IV)への還元
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------