

論文の内容の要旨

論文題目 土壤中のアンチモン(III)酸化メカニズムに関する研究

氏名 傅 磊

アンチモン(Sb)は高い毒性を持つことで有名なヒ素と同じ 15 族の元素である。その毒性は多くの研究で示され、日本では毒物及び劇物取締法及び毒物及び劇物指定令によりアンチモン化合物及びこれを含有する製剤は硫化アンチモンなど一部の例外を除いて劇物に指定されている。しかしながら、高い毒性を持つ一方、Sb は工業材料として広く利用され、環境中への排出量が年々多くなり、自然界への蓄積が進み、一つの環境問題になってきた。一方で、環境における挙動の研究が少なく、特に土壤中の Sb(III)酸化反応について、メカニズムが明らかにされていなかった。酸化メカニズムの解明については、より詳しい Sb の環境挙動の知見を得ることと将来的な土壤汚染修復のためにも非常に重要な観点になってくると考えられる。本研究では、土壤における Sb(III)酸化反応に寄与する酸化剤を明らかにすることを目的とし、これまで研究されなかった土壤中における Sb(III)酸化反応について、反応プロセスの観測を試みた。さらに人工土壤を作製し、反応系を単純化し、Sb(III)酸化反応のメカニズムについて考察した。本研究の最後には、実際の自然土壤を用いて Sb(III)を人工的に汚染させ、酸化に寄与する酸化剤を使用して汚染土壤修復への応用に検証を試みた。

第 1 章では、緒言として、Sb の現状や環境中における挙動についてまとめた。その上で、土壤環境における Sb(III)酸化反応の観測の研究現状と課題を挙げ、本論文の目的について述べた。

第 2 章では日本で広く分布している黒ボク土を用いて、土壌試料に一定濃度の Sb(III)を付加し、XAFS 法にて土壌中の Sb K 端 X 線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure : XANES)、広域 X 線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure : EXAFS) スペクトルを測定することで、自然土壌における Sb(III)の酸化反応を観測し、酸化反応速度定数を求めた。また、その酸化過程で Fe と Mn がどのような挙動を取っていたかの Fe と Mn K 端 XANES スペクトルから解析し、Sb(III)酸化反応に関与する元素の特定をした。その結果、Sb K 端 XANES スペクトルの解析結果では、Sb の価数変化が見られ、反応時間につれて Sb(V)濃度が徐々に増加した。Sb(III)酸化反応が 2 週間経過した土壌試料中の Sb のうち約 71.2%の Sb(III)が酸化され、Sb(V)として存在していた。なお、土壌試料中の Sb 濃度が 1,000 ppm と高いため、一部の Sb が Sb(III)のままで存在していた。さらに、反応時間 RT/day(s) = 1、3、5 日の XANES スペクトルを用いて XAFS 統合ソフトウェア REX2000 にて線形結合フィッティング(Linear combination fitting : LCF)解析を行い、土壌試料における Sb(V)の比率を計算した結果、それぞれの反応時間に対して 7.6%、19.4%、30.6%であった。Sb(III)の比率と反応時間の自然対数の値をプロットした結果、きれいな相関関係がみられたため、土壌における Sb(III)酸化反応が一次反応だと考えられ、推定反応速度定数は 0.0865 day^{-1} であった。この酸化速度は先行研究の実験結果に比べると、比較的遅い結果であった。Sb EXAFS スペクトル解析結果について、Sb(III)酸化反応 2 週間後の測定結果では第一近接である Sb-O のピークが明らかに大きくなり、配位数も大きくなり、これは先行研究結果に一致した。一方で、本研究において原子間距離 3.6 \AA にある第二近接 Sb-Sb がなくなり、その理由としては Sb_2O_3 がすべてほかの化学形態に変化され、黒ボク土試料に吸着されたと思われる。また、Sb-Fe が見つかっておらず、自然土壌における Fe(III)による Sb の吸着が見られなかった。その理由としては自然土壌環境において、水酸化鉄が多く含まれていても、様々な成分が入っていて複雑に絡み合い、Sb(III)酸化反応速度がかなり遅いため、土壌中の酸化鉄や水酸化鉄などの Fe(III)による Sb の吸着はそれ以上時間がかかると考えられた。そして自然土壌(黒ボク土試料)における Sb(III)酸化反応前後の Fe と Mn の K 端 XANES スペクトルを測定した結果、Fe XANES スペクトルは変化しなかった一方、Mn の K 端 XANES スペクトルは著しく変化した。土壌に含まれる Fe(III)含有量が多いため、Fe(III)と Sb(III)の関係については更なる検証が必要であるが、Mn(IV)については Sb(III)の酸化反応に関与していることが示唆された。

第 3 章では Sb(III)酸化反応に寄与する元素を特定すべく、実験室において、複雑な自然土壌環境における反応系を単純化した。人工土壌を作製し、Sb(III)を付加し、酸化反応を開始させ、一定期間後に Sb の抽出実験を行い、HG-ICP-OES 法を用いて抽出液中の Sb 価数別に分析することによって、Sb(III)酸化反応の検証実験を行った。その結果、実験室においても

Sb(III)酸化反応が確実に観測でき、Mn(IV)が Sb(III)酸化反応に関与していることが明らかになった。一方で、 α -FeOOH が Sb の吸着に寄与することを確認したが、Sb(III)酸化反応には関与しないことが分かった。その後、高時間分解能での XAFS 連続測定で人工土壌における Sb(III)酸化反応の観測に試みた結果、Sb(III)が徐々に酸化されていくことを確認した。さらに、人工土壌における Sb(III)酸化反応速度定数を第 2 章で算出した自然土壌における酸化反応速度と比較し、人工土壌の結果(16.128day^{-1})が自然土壌の結果(0.0865day^{-1})より約 200 倍速いことが分かった。単純化された反応系と人工土壌中の MnO_2 含有量が過剰に入れたことが原因だと考えられた。したがって、自然土壌中に含まれている Mn の含有量は少ないときに、人工的に Mn(IV)を添加することで、土壌における Sb(III)酸化反応の反応速度が速くなることが示唆された。最後に、土壌における Sb(III)酸化反応についてのメカニズムを議論した。熱力学データベースを用いて、Sb の pH-Eh 図から、 Sb_2O_3 が土壌に入って、水により溶けた後には Sb(OH)_3 として存在するものと考え、 Sb(OH)_3 と MnO_2 との酸化還元反応ではないかと推定した。具体的な反応メカニズムについては、(a): Sb_2O_3 が H_2O と反応し、 Sb(OH)_3 を生成する。(b): Sb(OH)_3 が MnO_2 の表面に吸着して錯体を形成する。(c): 2 個の電子が Sb から Mn に奪われる。(d): 酸化された Sb(V)と還元された Mn(II)が錯体から解放されるの 4 段階の反応を経て、Sb(III)酸化反応後は H_3SbO_4 の形態として存在することを推定した。

第 4 章ではこれまでわかってきたことを実践し、Sb 汚染土壌修復への応用に着目した。排出源から遠く離れた屋久島における Sb 非汚染土壌用いて Mn(IV)を加える前後の土壌中 Sb(III)酸化能力の評価をした。その結果、Mn(IV)を付加せずに Sb(III)汚染された屋久島土壌試料を用いて Sb(III)酸化反応を観察したところ、ほとんどの Sb(III)が酸化されず、Sb(III)のまま土壌に残っていた。この結果から Mn(IV)含有量の少ない土壌(本実験に用いられた屋久島土壌試料においては 32.7 ppm)においては Sb(III)酸化能力が低く、Sb は廃棄した形態のまま土壌に存在するものと推定した。一方で、屋久島土壌試料に MnO_2 を 1 Mn wt%加えてから同じ Sb(III)酸化実験を行い、XAFS 連続測定で Sb(III)酸化能力を評価したところ、2 時間半経った頃には約 41.2%の Sb(III)が酸化され、Sb(V)として存在していることが分かった。 MnO_2 を付加せずに行った Sb(III)汚染土壌における Sb(III)酸化反応結果に比べてかなり高い酸化能力を持ち、Mn(IV)の付加により短時間(7 時間)内に 50%以上の Sb(III)が酸化され、移動性や毒性の低い Sb(V)になり、Sb を土壌に固定することができた。このことから、Sb 汚染土壌に Mn(IV)を人工的に追加し、土壌の Sb(III)酸化能力をアップさせ、Sb(III)を移動性や毒性の低い Sb(V)に転換させ、Sb 汚染土壌修復への応用に期待できるのではないかと考えた。

第 5 章では、結言として本研究で得られた結果をまとめた。本研究では、土壌における Sb(III)酸化反応を確実に観測し、Sb(III)の酸化反応に Mn(IV)が大きく寄与していること、

Fe(III)が Sb の吸着に関与していることを明らかにした。その上で、人工土壌を作製し、Mn(IV)による Sb(III)の酸化反応をリアルタイムで観測し、Sb(III)酸化反応のメカニズムを推定した。最後に、Sb 汚染土壌修復への応用に着目し、Mn(IV)を人工的に添加することで、土壌における Sb(III)酸化能力の向上に成功した。この研究で明らかになった Sb(III)酸化反応についての知見は土壌環境中の Sb(III)挙動や今後環境修復に対する一つの有力な参考になることが期待される。