

アンチモン(Sb)は高い毒性を持つことで知られるヒ素と同じ15族の元素である。その毒性は多くの研究で示され、日本では法令により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、環境問題の一つになりつつある。Sbは、環境中では主にSb(III)とSb(V)の状態が存在しているが、価数によって性質や毒性が異なり、可溶性アンチモン塩の毒性は、Sb(III)の方がSb(V)よりも10倍強いと言われている。一方で、環境中における挙動の研究は少なく、特に土壌中の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は、より詳しいSbの環境挙動の知見を得ることや将来的な土壌汚染修復のためにも非常に重要であると考えられる。本研究では、土壌におけるSb(III)酸化反応に寄与する酸化剤とその役割を明らかにすることを目的とし、まず、これまで研究されてこなかった土壌中のSb(III)酸化反応について、反応プロセスの解明を試みている。次に、人工土壌を作製して反応系を単純化し、Sb(III)酸化反応のメカニズムについて考察している。その上で、実際の自然土壌を用いてSb(III)で人工的に汚染させ、酸化に寄与する酸化剤を使用して汚染土壌修復への応用を検証している。

本論文は5章で構成されている。第1章では本論文の緒言として、Sbの現状や環境中における挙動についてまとめた上で、土壌環境におけるSb(III)酸化反応に関する研究の現状と課題を挙げ、本論文の目的について述べられている。

第2章では、日本に広く分布する黒ボク土を用いて、黒ボク土に一定濃度のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を付加し、X線吸収微細構造(XAFS)法にて自然土壌におけるSb(III)酸化反応を追跡している。付加したSb(III)は土壌中で酸化され、反応時間につれてSb(V)濃度が徐々に増加し、2週間経過後にはSbのうち約72%がSb(V)として存在していることを見出している。Sb(III)の比率の自然対数を反応時間に対してプロットした結果、明瞭な相関関係が見られ、土壌におけるSb(III)酸化反応が一次反応だと判断され、反応速度定数が0.0865 day<sup>-1</sup>であると見積もっている。反応2週間後の広域X線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルでは、Sb原子の第一近接であるSb-O結合に対応するピークが大きくなる一方、第二近接であるSb-Sb結合に対応するピークがなくなり、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が他の化学形態に変化され、土壌試料に吸着されたと推定している。さらに、Sb(III)酸化反応前後のFeとMnのXAFSスペクトルを測定した結果、Feのスペクトルは変化しなかった一方、Mnのスペクトルは著しく変化していた。土壌に含まれるFe(III)含有量が多いため、Fe(III)の関与を否定することは直ちにはできないが、少なくともMn(IV)については、Sb(III)酸化反応への関与を示唆する結果を得ている。これまで土壌中においては推察でしかなかったMn(IV)のSb(III)酸化反応への寄与を直接的に観測したことで、本研究の意義は大きい。

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するために人工土壌を作製し、Sb(III)酸化反応の検証実験を行っている。その結果、実験室においてもSb(III)酸化反応が観測され、Mn(IV)が

確実に Sb(III)酸化反応に関与していることを明らかにしている。一方、Fe(III)は Sb(III)酸化反応には関与しないが、Sb の吸着に寄与することを明らかにしている。人工土壌における Sb(III)酸化反応速度定数は約  $16.1\text{day}^{-1}$  と見積もられ、自然土壌の結果より約 200 倍速いことを示している。そのことは、自然土壌中に含まれる Mn の含有量が少ないときに人工的に Mn(IV)を添加することで、Sb(III)酸化反応の速度を上げることができることを示唆している。また、具体的な反応メカニズムについても検討を進め、4 段階の反応を経て、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が酸化反応後は  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  の形態として存在していると推定している。このようなメカニズムは、本研究により初めて明らかにされたものであり、環境化学的意義は大きい。

第 4 章では、これまでの結果を踏まえ、実際の自然土壌を用いて Sb(III)で人工的に汚染させ、酸化に寄与する酸化剤を使用して汚染土壌修復への応用を検証している。土壌試料として、Mn(IV)濃度が非常に低い(32.7 ppm)屋久島の土壌を選び、Mn(IV)を加える前後の土壌中 Sb(III)酸化能力の評価をしている。その結果、自然の屋久島土壌では、ほとんどの Sb(III)が酸化されず、Sb(III)のまま残っていた。この結果から Mn(IV)含有量の少ない土壌においては 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ている。一方で、屋久島土壌に  $\text{MnO}_2$  を 1 Mn wt%加えたところ、2 時間半で約 41%の Sb(III)が酸化され、Sb(V)として存在していた。このことから、Sb 汚染土壌に Mn(IV)を人工的に添加し、土壌の Sb(III)酸化能力を向上させ、Sb(III)を移動性や毒性の低い Sb(V)に転換させる方法は、Sb 汚染土壌修復への応用に期待できるものと判断される。本研究で明らかになった Sb(III)酸化メカニズムは、科学的のみならず社会的にも重要な知見となり、行政や企業が行う環境修復法に重要な展望を与えることができるものとして、高く評価できる。

第 5 章では本論文の結言として、全体のまとめが述べられている。

以上のように、本論文では、土壌における Sb(III)酸化反応を確実に観測し、Sb(III)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ている。その上で、人工土壌を作製し、Sb(III)酸化反応のメカニズムを推定している。これを実際に Sb 汚染土壌修復への応用に適用し、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ている。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)挙動や今後の環境修復に対する一つの有力な方向性を示したものとして、大きな学術的貢献があるものと認められる。

よって、本審査委員会は本論文が博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。