

博士論文

環境中 6 価クロムの還元プロセスの解明と汚染修復への応用

Elucidation of Reduction Process of Hexavalent Chromium in Environment  
and  
Application to Pollution Remediation

堀まゆみ

## 目次

第 1 章 諸言 .....	1
1.1 クロム .....	1
1.2 3 価クロムと 6 価クロム .....	1
1.3 Cr(VI)に関連する環境基準 .....	2
1.4 土壌における Cr の挙動 .....	3
1.5 土壌における Cr(VI)還元反応の観測の現状と課題 .....	4
1.6 本研究の目的と概要 .....	5
第 2 章 高時間分解能での Cr(VI)還元反応の観測 .....	7
2.1 土壌中の Cr(VI)還元反応観測における問題点 .....	7
2.2 実験 .....	8
2.2.2 X 線吸収微細構造(XAFS)法による Cr の価数別定量法 .....	8
2.2.3 従来の XAFS 法と Quick-XAFS 法 .....	11
2.2.4 試薬 .....	11
2.2.5 Cr(VI)還元挙動の観測 .....	11
2.2.6 QXAFS 測定・解析条件 .....	12
2.2.7 試料中の Cr(VI)の割合 .....	13
2.3 結果と考察 .....	15
2.3.1 高時間分解能での Cr(VI)還元挙動 .....	15
2.3.2 各還元剤による Cr(VI)還元割合 .....	17
2.3.3 Cr(VI)還元挙動 .....	19
2.4 結論 .....	22
第 3 章 Cr(VI)還元反応へのフミン酸の役割 .....	24
3.1 フミン酸の作用 .....	24
3.2 実験 .....	25
3.2.1 <sup>57</sup> Fe メスバウアー分光法 .....	25
3.2.2 試料調製 .....	25
3.2.3 <sup>57</sup> Fe メスバウアー測定、解析 .....	26
3.3 結果と考察 .....	26
3.3.1 HA による Fe(III)還元反応 .....	26
3.3.2 Cr(VI)-Fe-HA 反応系におけるフミン酸の役割 .....	32
3.3.3 Fig. 2.10 c) における Cr(VI)還元プロセス .....	34
3.4 結論 .....	36

<b>第4章 Fe(II)とフミン酸共存下における Cr(VI)還元プロセス .....</b>	<b>37</b>
4.1 諸言 .....	37
4.2 実験 .....	38
4.2.1 試料調製 .....	38
4.2.2 QXAFS 測定 .....	39
4.3 結果と考察 .....	40
4.3.1 Cr(VI)の還元挙動 .....	40
4.3.2 Cr(VI)還元反応に付随する Fe(II)の酸化挙動 .....	42
4.3.3 Cr と Fe の酸化還元挙動 .....	46
4.3.4 Cr(VI)還元プロセス .....	48
4.4 結論 .....	53
 <b>第5章 土壌中における Cr(VI)還元反応 .....</b>	<b>55</b>
5.1 序論 .....	55
5.2 実験 .....	55
5.2.1 供試土壌 .....	55
5.2.1.1 褐色森林土 .....	56
5.2.2 土壌試料中 Cr、Fe、Mn 含有量の測定 .....	56
5.2.2.1 機器中性子放射化分析(INAA) .....	56
5.2.2.2 INAA 標準試料 .....	57
5.2.2.3 INAA 測定、解析 .....	57
5.2.3 腐植物質量(フルボ酸(FA)、フミン酸(HA))の測定 .....	58
5.2.4 Fe(II)含有量の測定 .....	59
5.2.5 Cr(VI)還元挙動の観測 .....	59
5.3 結果と考察 .....	60
5.3.1 土壌の特性 .....	60
5.3.2 土壌中の Cr(VI)還元反応 .....	60
5.3.3 土壌汚染修復に向けて .....	63
5.4 結論 .....	64
 <b>第6章 クロム鉱滓処理地における Cr(VI)汚染評価 .....</b>	<b>65</b>
6.1 東京都の6価クロムによる土壌汚染 .....	65
6.2 試料採取 .....	68
6.3 試料前処理 .....	70
6.4 試料分析 .....	70
6.4.1 全Cr濃度、Cr(VI)濃度、Fe濃度 .....	70
6.4.2 Cr(VI)とFe化学種の測定 .....	70

6.4.2.1	Fe 標準参照試料の作製 .....	71
6.5	結果と考察 .....	72
6.5.1	公園外周歩道上の全 Cr 濃度および Cr(VI)濃度.....	72
6.5.2	集水樹中のクロム .....	74
6.5.3	気象条件による Cr(VI)流出メカニズム.....	79
6.5.4	地形による Cr(VI)流出メカニズム.....	80
6.5.5	還元処理対策の問題点 .....	80
6.5.6	汚染修復対策への提案 .....	81
6.6	結論 .....	82
<b>第 7 章 結言 .....</b>		<b>83</b>
参考文献 .....		88
謝辞 .....		93

# 第 1 章 諸言

## 1.1 クロム

クロム(Cr)は、-2 価から 6 価の範囲の酸化状態を有する金属元素であり、岩石、動物、植物、土壌および火山灰や火山性ガス中で検出される[1]。Cr の主要鉱物はクロム鉄鉱  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  である。地殻中に多く含まれる元素であり、母材となる岩石の種類により含有量は異なる。地殻濃度は約 100 mg/kg である[2]。Cr の重要な価数は 2、3、6 価であり、それらの特徴を Table 1.1 にまとめる[3]。

Table 1.1 クロムの価数別の特徴

2 価	比較的不安定で容易に 3 価へ酸化
3 価	最も安定。自然界では $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ のような状態で存在。
6 価	自然界での生成はまれ。希少鉱物の紅鉛鉱( $\text{PbCrO}_4$ )に含まれるが、主に人為的排出源から生じる。

## 1.2 3 価クロムと 6 価クロム

クロムは、環境中では主に 3 価クロム(Cr(III))および 6 価クロム(Cr(VI))化合物として安定に存在し、Cr(III)は自然起源の生体必須元素である。ヒトは 50 ~ 200  $\mu\text{g}$  の Cr(III)を 1 日に摂取し、そのうちの 0.5 ~ 3%が体内に吸収される。体内に吸収された Cr(III)は、糖や脂質の代謝に関与し、不足すると糖代謝異常を引き起こすとされる。Cr(III)は発がん性物質とは考えられていないが、高レベルの Cr(III)の吸入、摂取および皮膚接触で暴露すると健康に悪影響を及ぼす場合がある。一方で、Cr(VI)は Cr(III)に比べ、はるかに高い毒性を有する。世界保健機関(WHO)では、体重 1 kg あたり 50 ~ 70 mg の水溶性 Cr(VI)を摂取すると死に至ると判定されている[4]。Cr(III)が細胞膜を容易に通過できないのに比べ、Cr(VI)は容易に細胞に輸送され、細胞内で Cr(VI)が Cr(III)へ還元される。この過程でフリーラジカルが生成することなどが、Cr(VI)有害影響の原因と考えられている。Cr(VI)化合物の吸入暴露による影響は、呼吸器官、消化器官、腎臓等で急性影響がみられ、気道は Cr(VI)化合物の吸入暴露での主要な標的器官である。発がん性としては、呼吸器系、主に肺がんが高い割合であり、クロム酸(Cr(VI))製造工場労働者に高い割合で呼吸器系がんが発症し、肺がんとの因果関係が明らかとなっている。

環境中に存在するほとんどすべての Cr(VI)化合物は人間活動に由来し、化学工業プロセスにより製造され、めっきや塗料、染料、皮なめし、触媒等、広範囲に渡って使用されている[1]。このように、Cr(VI)は広く工業利用されており、これらの Cr(VI)を含む産業廃棄物や廃水の環境中への放出が懸念され、加えて、人体への毒性が極めて高いため、環境動態を始めとしたリスク管理が重要視されている。

### 1.3 Cr(VI)に関連する環境基準

Cr(VI)に関しては、その毒性の高さから法律により厳しく制限されている。日本国内では、地下水、公共用水域に関して環境基本法によって環境基準が定められ、Cr(VI)は 0.05 mg/L とされている。この基準値は維持されることが望ましい基準であり、行政上の政策目標であるため達成義務はない。しかし、この環境基準を達成するための規制措置として、土壤汚染対策法や水質汚濁防止法、水道法等の法律により基準値が定められている。これらは、達成の義務が発生し、この規制措置の下に、各種条例や公害防止規定が制定されている。Table 1.2 に日本における Cr(VI)に関連する基準値を示す。

**Table 1.2 日本における Cr(VI)基準値**

対象		基準	法律	基準値(Cr(VI))
大気		作業環境許容濃度	労働安全衛生法	0.05 mg/m <sup>3</sup>
地下水 (汚染土壤から溶出した有害物質により汚染された地下水等)		地下水基準(および土壤溶出量基準)	土壤汚染対策法	0.05 mg/L
工場排水 事業所排水 生活排水	公共用水域に 排出する場合 (雨水を含む)	有害物質に係る排水基準 有害物質に係る基準 (特定地下浸透水) 特定地下浸透水とは、有害物質を製造、使用、処理する特定施設(有害物質使用特定施設)に係わる水を、地下に浸透する水のこと (非意図的に浸透してしまう場合を含む)	水質汚濁防止法	0.5 mg/L  0.04 mg/L
	下水道に排出する場合	下水排除基準(東京 23 区)	下水道法	0.5 mg/L (特定事業場、非特定事業場)
土壌		土壌含有量基準	土壌汚染対策法	250 mg/kg

大気中濃度については、労働環境における Cr の管理濃度として労働安全衛生法により規定されている。一般環境における大気中濃度については、Cr に関する基準値は定められていない。日本では、Cr(VI)化合物は大気汚染防止法において有害大気汚染物質のうち特に優先的に対策に取り組むべき物質(優先取組物質)の一つに指定されている。Cr(VI)化合物の場合、有害大気モニタリング調査においては Cr(VI)濃度ではなく、Cr の全量が対象となっている。水質に関する基準値は、日本では Cr(VI)濃度として規定がなされているが、WHO や多くの国では、Cr(VI)の検出が技術的に困難なことより、Total-Cr 量として 0.05 mg/L を規定している。土壌に関しては、土壌溶出量基準として 0.05 mg/L が規定され、土壌から地下水に溶出する Cr(VI)濃度が水質基準を超えないよう設定された値である。そのため、地下水の基準値と同じ値になっている。また、土壌溶出量基準とは別に、直接摂取による影響の観点から土壌含有量基準として 250 mg/kg が設定されている。諸外国においては、土地利用形態別に基準値を設定している場合もある[1]。

欧州連合(EU)では、電気電子機器に対して、2003 年 2 月に RoHS 指令(2002/95/EC)が発効され、これは、電気・電子機器における特定有害物質の使用制限に関する指令のことである。これにより、2006 年 7 月 1 日以降、EU 市場に上市(販売)される電気電子製品に、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)の 6 物質の使用が原則禁止された(最大許容濃度は、カドミウムが 0.01 wt%、残りの 5 種類が 0.1 wt%)。

このように Cr(VI)はその毒性から、環境中では法律により厳しく制限されている。

#### 1.4 土壌における Cr の挙動

近年、工場移転及び閉鎖等による跡地の再開発が増加し、工場跡地の Cr(VI)等重金属類による土壌汚染が問題となったため、2003 年に土壌汚染対策法が施行され、工場跡地等の土壌中に含まれる Cr(VI)等特定有害物質の土壌含有量基準が示された。これにより、土壌含有量基準値は、250 mg/kg となった。ちなみに、日本の土壌中の T-Cr(Cr(III)+Cr(VI))濃度は一般的に、20 ~ 2000 mg/kg、平均 40 mg/kg 前後とされる[1, 5]。土壌汚染対策法の制定は、東京都江東区・江戸川区の Cr(VI)による土壌汚染が表面化したことを発端としている。土壌汚染による健康リスク発生の経路としては、(1)汚染土壌の摂食(飛散による土壌粒子の摂食を含む)、(2)汚染土壌を接触することによる皮膚からの吸収、(3)汚染土壌から溶出した有害物質により汚染された地下水等の飲用等、(4)汚染土壌から大気へと揮散した有害物質の吸入、(5)有害物質を含む土壌粒子の公共用水域への流出による魚介類への蓄積、人の摂食、(6)土壌汚染地で成育した農作物等経由の人の摂食が挙げられる[6]。

土壌における Cr の挙動は、Cr の価数によって大きく異なる。土壌中の粒子破断面や非晶質粒子の表面の水酸基に電荷が生じる粘土鉱物存在下では、水溶液中で Cr(VI)は水和により陰イオンのオキソ酸( $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )として挙動することから、正電荷の生じ難い土壌には吸着されにくく As(V)、Sb(V)と同様に移動度が高い。一方、Cr(III)は、溶解性、反応性ともに非常に低い。また、Cr(III)は土壌中で陽イオンとして存在するため、土壌中の粘土鉱物に吸着されるとともに、腐植物質と錯体を形成し、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  や  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$  の形態として強く土壌に固定される[7-13]。この

## 第 1 章 緒言

ように、クロムは酸化還元による形態変化が毒性や挙動に大きな影響を及ぼす元素の一つであることがわかる。

土壌中で有害な Cr(VI)が毒性の低い Cr(III)へ還元される反応は、環境化学的に重要な反応といえる。土壌中の多くの Cr(III)は、主にマンガン酸化物( $\text{MnO}_2$ )によって Cr(VI)に酸化される[7, 14]。Cr(VI)は、Fe(II)、フルボ酸やフミン酸などの土壌有機物、硫化物により Cr(III)に還元される[15-19]。土壌中 Cr の挙動については、Cr の酸化還元反応に大きく関与する  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ および  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ に着目した土壌実験から、含まれる鉱物及び元素組成によって Cr(VI)挙動が大きく異なることが知られている[20, 21]。しかし、土壌中の Cr(VI)吸着形態および吸着量は、共存陰イオンによって抑制される[22]。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ の酸化還元電位は +1.33 V であり、Cr(VI)は高い酸化力を持つ。そのため、Cr(VI)は環境中で様々な還元剤と速やかに反応する[7]。土壌中の Cr(VI)の還元反応は、土壌吸着後、速やかに Cr(III)への還元が始まる[7, 8, 23, 24]。堀らは、還元剤を添加していない土壌に対して Cr(VI)を拡散させるカラム実験により、Cr(VI)は土壌に吸着した直後から Cr(III)への還元が始まり、24 時間程度で 20%の Cr(VI)が還元されることを明らかにした[25]。また、土壌に添加した Cr(VI)が 5 年後にはすべて Cr(III)に還元されることが確認されたという報告もある[26]。しかし、Cr(VI)の高い移動性や還元反応の速さから、土壌中での初期の Cr(VI)の還元挙動に関してはよくわかっていないのが現状である。それゆえ Cr(VI)拡散後の初期の還元挙動をトレースすることは極めて重要な観点である。

### 1.5 土壌における Cr(VI)還元反応の観測の現状と課題

工場跡地等の土壌汚染の問題から、微量でも高い毒性を持つ Cr(VI)の環境中への放出が懸念されており、Cr(VI)の環境中での動態、とりわけ土壌中の Cr(VI)の挙動を知ることは重要である。しかし、重要な反応であるにもかかわらず、これまでの Cr(VI)の挙動に関する研究では、水圏に関する研究が主であり、土壌における Cr(VI)還元挙動については、その測定の困難さからほとんど着目されてこなかった。いくつかの研究では、土壌中で有効な還元剤に着目し、還元反応速度が算出されているものの、溶液系のバッチ実験で行っているため断続した時間での評価であり、連続した時間軸で Cr(VI)の還元挙動を評価していない[23]。加えて、抽出等の操作が必要となるため、数分内の反応初期の挙動を捉えられていない問題点がある。固体である土壌から Cr を溶液状態で抽出する操作は複雑であり、その過程で価数に変化してしまう可能性も懸念事項として挙げられる。非破壊で土壌中の Cr(VI)を観測する手法が求められる一方、土壌中の Cr(VI)還元反応を非破壊で観測することは測定の困難さからほとんど行われてこなかった。加えて、土壌中の Cr(VI)の還元反応は、土壌拡散後速やかに Cr(III)への還元反応が始まり、Cr(VI)は水和して陰イオンとして振る舞うことから土壌中で移動性が高いため、還元反応がいつどこで起こっているかわからない。そのため、拡散した直後の Cr(VI)の還元反応をトレースすることは重要であり、連続した時間軸かつ高時間分解能で初期の還元プロセスならびにメカニズムを明らかにする必要がある。速い Cr(VI)還元反応を捉え、その還元プロセスを詳細に観測するためには、非破壊かつ連続した時間軸を持つ高時間分解能での



測定が求められる。

## 1.6 本研究の目的と概要

土壌中の Cr(VI)は、土壌に含まれる Fe(II)や、フミン酸やフルボ酸などの腐植物質により無害な Cr(III)へ還元されることはよく知られている[8, 16, 23, 27-29]。しかし、Fe(II)単体による Cr(VI)還元反応や、腐植物質による Cr(VI)還元反応については、その還元メカニズムは知られている一方、それらが両方含まれたとき、Fe(II)と腐植物質がどのように Cr(VI)還元反応に寄与し、Cr(VI)が還元されるか、その還元プロセスについては着目されず、明らかになっていなかった。このような還元剤の寄与については将来的に汚染修復を考える上で非常に重要な観点になってくると考えられる。そこで本研究では、これまでの研究では明らかにされてこなかった環境中の Cr(VI)の還元反応について、還元剤である Fe(II)とフミン酸の寄与に着目し、Cr(VI)がどのように還元されていくのか、その還元過程のプロセスを、高時間分解能で明らかにすることを目的とする。

Cr(VI)還元挙動の観測には、抽出等の前処理を必要とせず、固体試料をそのまま非破壊で測定できるシンクロトロン放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)法を適用することにした。しかし、従来の XAFS 法では、時間分解能が約 10 分と速い Cr(VI)還元反応を捉えるには不適である。そこで、本研究では近年高エネルギー加速器研究機構で開発された、1 測定あたり数秒の時間分解能を有する Quick-XAFS(QXAFS)モードを適用することにした。これにより、これまでにない高時間分解能で速い Cr(VI)の還元反応の観測が達成できると期待できる。本論文では第 2 章において、その実現を試みた。

土壌中での Cr(VI)還元プロセスを評価するに当たり、土壌中では様々な物質が複雑に絡み合い反応が起こるため、系を単純化し評価する必要がある。まず、土壌中 Cr(VI)の還元反応に寄与する Fe(II)とフミン酸のみを用いた単純な系で反応初期の Cr(VI)還元プロセスを検討した。第 2 章から第 4 章で単純系における還元プロセスを評価し、第 5 章で実際の土壌における還元プロセスを検討した。

第 2 章では、Fe(II)のみ、フミン酸のみ、Fe(II)とフミン酸が両方含まれる反応系において、Cr(VI)の還元挙動を QXAFS 法で観測し、各還元剤がどのように Cr(VI)還元反応へ寄与し Cr(VI)が還元されていくのか評価することを目的とした。

フミン酸は Cr(VI)を還元するだけでなく、Fe(II)による Cr(VI)還元反応に伴い生成した Fe(III)を Fe(II)に還元できることが知られている。しかし、フミン酸による Fe の価数変化を直接観測した研究例はない。そこで、第 3 章では、Cr(VI)還元反応におけるフミン酸の役割について明らかにすることを目的とし、非破壊分析が可能で、Fe の化学状態の観測に有効な  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を用いてフミン酸による Fe の価数変化をトレースした。これにより、Cr(VI)還元反応進行中に、フミン酸による Fe(III)の還元反応を直接的に観測することが可能になる。さらに、フミン酸が生成した Fe(II)の Cr(VI)還元反応も同時に観測することは、これまで推論でしかなかったフミン酸の Fe(III)還元反応を初めて明らかにできると期待できる。

## 第 1 章 緒言

第 4 章では、Fe(II)/Cr(VI)モル比による違いやフミン酸の有無による Cr(VI)還元挙動を観測するとともに、Fe(II)の酸化挙動についても QXAFS 法で観測することにより、還元剤の寄与の仕方について詳細に議論し、単純系における Cr(VI)還元プロセスの解明を目指した。これにより、今までの Cr(VI)還元反応に関する研究では達成できなかった高時間分解能で Cr(VI)の詳細な還元プロセスを明らかにでき、Fe(II)とフミン酸の Cr(VI)還元への寄与に新たな知見を与えることができると期待できる。

第 5 章では、Fe 量とフミン酸量が既知の土壌試料を用い、実際の環境下で Cr(VI)が流出した際の還元反応のモデル実験を行い、第 4 章までに得られた単純系における Cr(VI)還元プロセスに基づき土壌中の Cr(VI)還元プロセスを評価することを目的とした。還元剤を加えていない実際の土壌中の Cr(VI)還元プロセスが明らかになることで、Cr(VI)に汚染された土壌の修復法を導けると期待できる。

第 6 章では、東京都内で実際に Cr(VI)汚染が引き起こされている場所の環境調査を行い、なぜ Cr(VI)汚染が起こるのか、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。Cr(VI)汚染発生メカニズムが明らかになることで、この地域における将来の Cr(VI)汚染の予測に繋がることが期待できる。また、第 5 章までに明らかにした Cr(VI)還元プロセスから、この地域における Cr(VI)汚染修復法への提案を行った。本研究で得られた知見は、科学的のみならず、行政や企業などが行う環境修復に対する指針に重要な展望を与える。

第 7 章では、本論文の総括を行った。本論文で得られた Cr(VI)還元プロセスは、Cr(VI)に汚染された地域の将来予測のみならず、Cr(VI)に汚染された土壌の効率的な修復法を提案できるものと考えられる。

## 第2章 高時間分解能での Cr(VI)還元反応の観測

### 2.1 土壌中の Cr(VI)還元反応観測における問題点

土壌中の Cr(VI)の還元反応は、土壌に Cr(VI)が拡散後速やかに Cr(III)への還元反応が始まるが、Cr(VI)は土壌中で移動性が高いため、還元反応がいつどこで起こっているか確認する手段がなかった。これらのことから、土壌に拡散した直後の Cr(VI)の還元反応をトレースすることは重要であり、連続した時間軸かつ高時間分解能で初期の還元プロセスならびにメカニズムを明らかにする必要がある。しかし、これまでの研究では、断続した時間での評価であり、連続した時間軸で Cr(VI)の還元挙動を評価していない。今後は、従来の土壌中の Cr(VI)の定量法及び還元能の研究では明らかにされてこなかった還元過程のプロセス、特に拡散初期の Cr(VI)の挙動をこれまでにない高時間分解能で明らかにする事が非常に重要である。

土壌試料等の環境試料中の Cr の分析は、土壌試料を分解後に原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)法等を用いて分析する方法、あるいは土壌試料をそのまま蛍光 X 線分析する方法が広く利用されている[13]。しかし、これらの方法は、試料中の全量 Cr の分析方法であり、Cr(VI)に対する選択性がない。土壌等の環境試料から溶媒抽出した Cr(VI)の定量方法としては、Cr(VI)と選択的に反応するジフェニルカルバジドによる呈色反応後、吸光光度法により測定するジフェニルカルバジド(DPC)法が挙げられ、JIS により規定されている[30]。DPC 法は、Cr(III)と Cr(VI)が混在していても、Cr(VI)のみを直接定量できる点で優れている。しかし、DPC 法は土壌試料中の Cr(VI)の定量において問題点がある。DPC 法は、液相中の Cr(VI)の定量法であるので、固相に吸着した Cr(VI)を直接評価することが出来ず、分解、抽出等の前処理が必要である。抽出等の前処理によって溶液中の Cr(VI)の価数の変化が生じる可能性があり、試料中の Cr(VI)の抽出効率など抽出作業上の問題がある。また、DPC 法は Cr(VI)以外に V(V)、Mo(IV)、Fe(III)にも反応し、特に Fe(III)は定量値に正の誤差を生じる代表的な妨害元素である。加えて、腐植物質を多く含む土壌では、試料溶液(抽出液)が黄色に着色し、Cr(VI)の定量値が低くなることが指摘されている[31]。そのため、DPC 法を土壌溶出系に適用することは、吸光度測定上の問題から信頼性に難点がある。このように、環境試料中の Cr(VI)の既存の定量法は、土壌試料に適用する際に問題点があり、より簡便かつ迅速な Cr(VI)定量法が求められている。Cr(VI)は土壌中で速やかに Cr(III)に還元されるため、Cr 吸着後速やかに測定を開始する必要がある、Cr(VI)の還元を評価する場合、吸着から測定までの時間を最低限にすることが第一に求められる。

土壌中の Cr(VI)の還元反応の観測には、in-situ 状態分析法が必要とされ、非破壊分析が可能なシンクロトロン放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)法が有効である。これまでに私は、環境試料中の Cr(VI)の定量に、XAFS 法を適用すると同時に精度の面でも従来法よりも正確である手法を開発してきた[25]。しかし、Cr(VI)の還元反応は、Cr(VI)吸着後速やかに開始されるため、従来の XAFS 法では速い Cr(VI)の還元反応を捉え、詳細な還元プロセスを評価するには困難であった。そ

## 第2章 高時間分解能での Cr(VI)還元反応の観測

ここで、XAFS 法の測定モードに近年開発された Quick-XAFS(QXAFS)法を本研究に適用することで、速い Cr(VI)の還元反応を初期から観測できると期待できる。QXAFS 法では、1 測定あたり数秒 ~ 数分の時間分解能で測定を行うことができるため、これまで数十分単位でしか評価することのできなかった Cr(VI)の還元反応を in-situ 測定に近いこれまでにない時間分解能で評価することが可能になる。

本章では、従来の土壌中の Cr(VI)定量法および還元能の研究では明らかにされてこなかった初期の還元プロセスを QXAFS 法によってこれまでにない高時間分解能で明らかにすることを目的とする。しかし、土壌中には様々な物質が含まれ、それらが複雑に絡み合い反応が起こる。まずは反応系を単純化して評価し、Cr(VI)還元プロセスを明らかにすることが必要である。そこで本章では、土壌中の Cr(VI)還元反応に強く寄与する Fe(II)、腐植物質を用いた単純な系で Cr(VI)還元挙動の観測を試みた。腐植物質とはフミン酸とフルボ酸の総称である。フミン酸とフルボ酸では、Cr(VI)還元速度に違いがあり、フルボ酸の方が Cr(VI)還元速度は速い[16]。しかし、24 時間当たりの還元速度を比較すると、フミン酸もフルボ酸もほぼ同じである[32]。本研究では、24 時間よりも短い時間に起こる初期の Cr(VI)還元プロセスを評価するため、フミン酸を用いることにした。Cr(VI)還元反応を高時間分解能で観測することにより、どのように Cr(VI)が 2 つの還元剤(Fe(II)とフミン酸)によって還元されていくのか、その Cr(VI)還元挙動について評価した。

## 2.2 実験

### 2.2.2 X 線吸収微細構造(XAFS)法による Cr の価数別定量法

Cr の価数別定量法にシンクロトロン放射光を用いた X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure; XAFS) 法がある。XAFS 法は抽出等の前処理をせずに非破壊で測定できることから、環境試料の測定には簡便な方法である。

XAFS 法は、X 線吸収スペクトルに現れる振動の微細構造から、吸収原子周辺の局所構造に関する情報を得る分析法である。XAFS は、X 線領域の吸収スペクトルに現れる微細構造であるから、その測定は原理的には可視紫外や赤外領域の分光と同様である。X 線のエネルギーを連続的に変えながら、入射 X 線強度  $I_0$  と透過 X 線強度  $I$  を測定し、X 線のエネルギーを横軸に、X 線の吸光度  $\mu = \ln(I_0/I)$  を縦軸にプロットすると、試料に固有の X 線吸収スペクトルが得られる。XAFS 法には、透過法と蛍光法があり、試料による X 線の吸収の原理に忠実に従った実験法が透過法である。それに対し、本研究で用いる蛍光法は、X 線を吸収して励起した原子から放出される蛍光 X 線を測定する実験法である。X 線の吸収によって生じた電子・正孔対は、蛍光 X 線の放出や無輻射遷移(オージェ過程)によって緩和される。その時に放出される蛍光 X 線やオージェ電子の収量は X 線の吸収量に比例するため、これらを測定することにより、透過法による吸収係数の直接測定を代用することができる。入射 X 線強度  $I_0$  と蛍光収量  $I_f$  を測定し、入射 X 線のエネルギーを横軸に、縦軸に吸光度  $\mu(t) = I_f/I_0$  をプロットしたものが、蛍光法で得られる吸収スペクトルである[33]。蛍光法は透過法に比べ高感度であり、低濃度試料の測定が可能である。

入射 X 線のエネルギーを選択することによって、さまざまな元素が存在する試料から対象元素の化学状態のみに由来する情報を得ることができる。入射 X 線のエネルギーを変えて化合物の X 線吸収スペクトルを測定すると、スペクトル上に振動構造が現れることが知られている(Fig. 2.2)。得られた X 線吸収スペクトルのうち、電子励起により X 線吸収が起きてスペクトルが急激に立ち上がる部分を吸収端と呼ぶ。吸収端近傍約 150 eV の領域に現れる振動を X 線吸収端近傍構造(XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ぶ。この領域の振動構造は、吸収原子の電子状態や配位環境等の化学状態により大きく変化するので、中心原子の酸化数や配位対称性に関する情報を得ることができる。一方、XANES 領域より高エネルギー側 50 ~ 1000 eV の領域に現れる微細な波打ち構造を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS : Extend X-ray Absorption Fine Structure)と呼ぶ。EXAFS 領域では、イオン化し殻外へ飛び出した光電子の波と隣接原子により散乱された波との干渉を観察している。この EXAFS の振動構造を解析することにより、中心原子周辺の結合距離や配位元素、配位数などの局所構造を知ることができる。つまり、主に XANES は価数の指標となり、EXAFS は原子間距離の指標となる。XAFS 法は、固体・液体・気体、または結晶質・非晶質という試料の状態によらず適用が可能で、加えて抽出等の前処理を必要とせず非破壊で分析できるという利点がある[33, 34]。さらに、水分を含んだ環境試料でも化学種決定が可能であるため、特に固相中の元素のスペシエーションに理想的な手法である[35]。

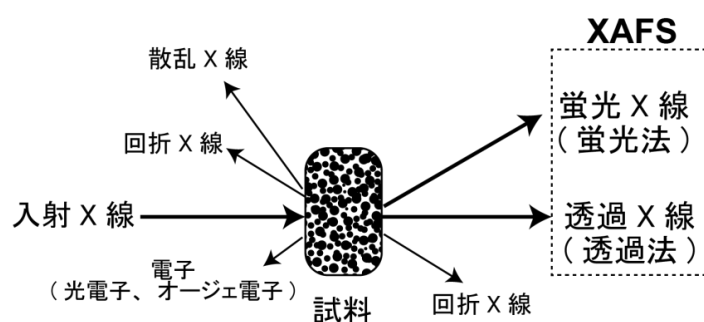


Fig. 2.1 X 線と物質の相互作用

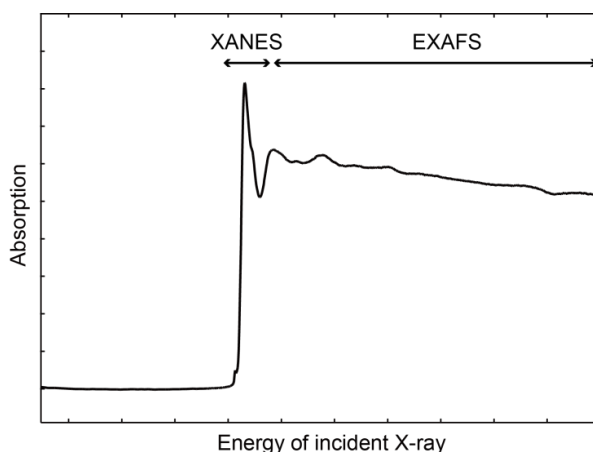


Fig. 2.2 XAFS スペクトル

とりわけ、Cr(VI)のCr K-edge XANES スペクトルには、約 5992 eV に明瞭な pre-edge peak が生じ、これはCr(VI)特有のピークである(Fig. 2.3)。それゆえ、一般的にCrのスペシエーション分析にXAFS法は効果的な分析法である。XAFS法によるクロムの価数別定量は、放射光を用いたXAFS[36-43]、および放射光を用いない実験室系XAFS[44, 45]の両方で行われているが、どちらもCr(VI)に起因する pre-edge peak の強度および面積からCr(VI)を定量している。XANES スペクトル上で最大強度をとる  $\mu(t)$  の最大値に対する pre-edge peak の相対面積および相対強度比が、試料中に含有するCr(VI)の濃度に対して強い正の相関を得ていることから、pre-edge peak の面積からCr(VI)の価数別定量が可能である。これらの価数別定量法では規格化条件が曖昧であり、正確な定量ができないことが問題点としてあげられたため、これまでに私は規格化条件について詳細に検討し、精度の面でより正確な定量法を開発した[25]。

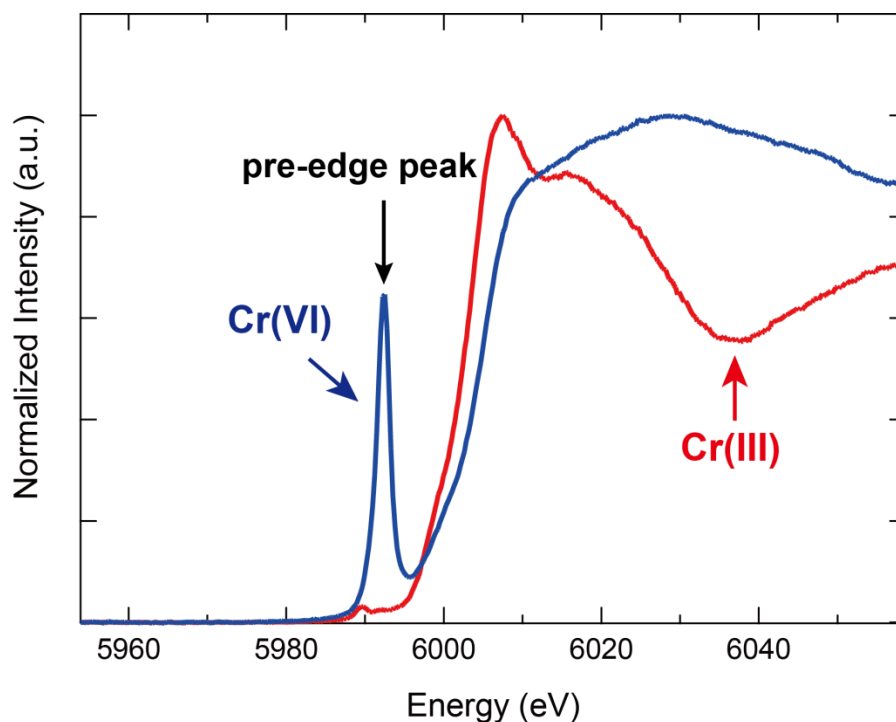


Fig. 2.3 Cr K-edge XANES スペクトル

### 2.2.3 従来の XAFS 法と Quick-XAFS 法

通常の XAFS 測定は、測定エネルギー範囲に対し、入射 X 線のエネルギーを変えてはある時間信号を蓄積し、また次のエネルギーに変えている。そのため、1 つのスペクトルを得るのに時間を要し、これまでの実験では、測定パラメーターは自分で設定できるものの、解析し得るスペクトルを得るには少なくとも約 10 分は必要であった。このため、10 分という比較的短い時間分解能ではあるものの、断続した時間軸であるため、Cr(VI)の還元反応を的確にとらえることができない問題点があった。一方、近年高エネルギー加速器研究機構で開発された Quick-XAFS (QXAFS)モードは、各エネルギー点でモノクロメーターを止めずに連続的に動かしエネルギー範囲を掃引する。そのため、時間分解能は数秒～数分になり、高時間分解分析が可能となる[46-48]。この QXAFS を使い、XANES スペクトルを測定することによって、数秒から数分の短時間の初期の速い価数変化を観測することができる。QXAFS はリアルタイム分析に近く、in-situ 分析としても期待できる。本研究では、Cr(VI)拡散直後の反応を高時間分解能で連続的に測定するために、QXAFS モードを用いた。

### 2.2.4 試薬

Cr(VI)として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬 (試薬特級、和光純薬工業株式会社製)、還元剤である Fe(II)として  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (試薬特級、99.5 %、和光純薬工業株式会社製)を、フミン酸 (HA)は国際腐植学会(IHSS)にて頒布されているフミン酸標準試料(1S102H)を用いた。実験に用いた溶液はすべて超純水(18.4 MΩ, Milli-Q water system)を用いて調製した。

### 2.2.5 Cr(VI)還元挙動の観測

試料として、(1) Fe(II)、(2) フミン酸(HA)、(3) Fe(II)と HA が両方含まれる試料(Fe(II)+HA)の 3 種類のペレット試料をそれぞれ作成した。土壌にみたてた  $\text{SiO}_2$  を基質として、Fe(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、HA をそれぞれ混合した。Fe(II)は、 $\text{SiO}_2$  粉末に Fe(II)として 5%含まれるように  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  から調製した。HA は、10 mg HA/g pellet となるように  $\text{SiO}_2$  粉末と混合し調製した。

各混合試料約 200 mg を精秤し、錠剤成型器を用いて、直径 10 mm、厚さ 1.8 mm のペレット試料を作成した。Fe(II)+HA ペレットについては、Fe(II)ペレットに 10 g/L HA 溶液を 25  $\mu\text{L}$  滴下し作成した。HA 溶液は、HA 粉末試薬を少量の 0.1 M NaOH 溶液で溶解させた後、超純水を用いて希釈後、 $\text{HNO}_3$  溶液で pH 6～7 に調節した。それぞれのペレット試料に 1% Cr(VI)溶液を 25  $\mu\text{L}$  滴下後、ポリエチレン袋に入れ密封し、QXAFS 測定を開始した(Fig. 2.4)。Cr(VI)溶液を滴下すると、すぐに Cr(VI)溶液はペレット試料に均一に染み込んだ。試料に Cr(VI)溶液を滴下してから QXAFS 測定を始めるまでの時間を 2 分以内になるようにとどめた。QXAFS 測定は Cr(VI)滴下後、時間分解 60 秒で数時間連続測定を行った。

Fe(II)ペレットと Fe(II)+HA ペレットの Fe(II)と Cr(VI)のモル比は、Fe(II):Cr(VI) = 7:1 である。1% Cr(VI)溶液は、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬から調製し、pH は 3.8 である。

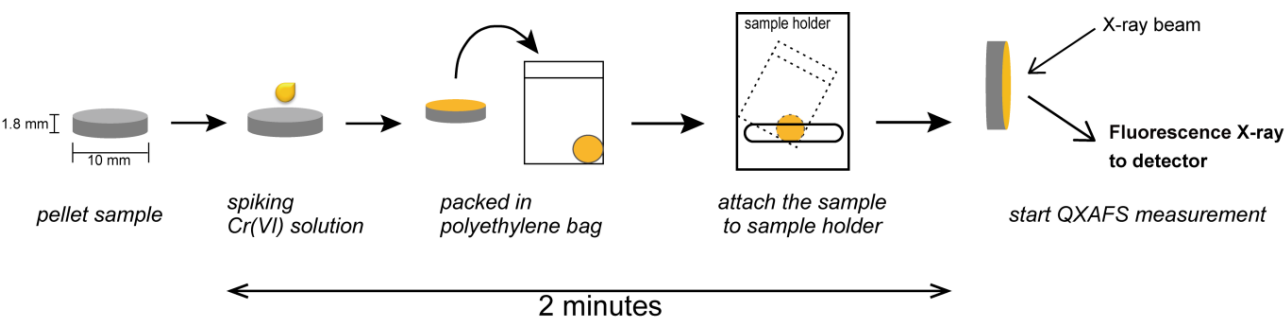


Fig. 2.4 試料調製手順

2.2.6 QXAFS 測定・解析条件

QXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C で行った。セットアップは Lytle 型検出器を用いた蛍光法であり、常温常圧下で行った。Cr K-edge XANES 測定のエネルギー範囲は 5953.8 ~ 6058.8 eV、測定条件は Table 2.1 の通りである。Lytle 型検出器のフィルターにはバナジウム箔(3 μm 厚)を用いた。電離箱には、Ar ガスを使用し、Cu foil でエネルギー校正を行った。その後、Cr foil で pre-edge peak のエネルギー位置を 5992.3 eV となるように補正を行った。モノクロメーター結晶面は Si(111)を使用した。X 線ビーム径は 1 mm × 2 mm である。線源は 2.5 GeV のストレンジリングに蓄積された陽電子からのシンクロトロン放射光を用い、白色光を Si(111) 2 結晶モノクロメーターで単色化し測定を行った。

得られたスペクトルの解析には Rigaku REX2000 を用いた。得られた吸収スペクトルのバックグラウンドは、pre-edge peak の低エネルギー側の吸収に対して一次関数でフィッティングを行い、スペクトル全体から差し引いた。本研究では、価数変化に着目し、XANES 領域のみの測定、解析を行った。

Table. 2.1 QXAFS 測定条件

energy range (eV)	scan time (s)	data points	integration time at each point (s)
5953.8 ~ 6058.8	60	503	0.1170



### 2.2.7 試料中の Cr(VI)の割合

試料中の Cr(VI)/total-Cr 割合の定量には検量線法を用いた。検量線用標準参照試料として、 $\text{SiO}_2$  粉末に、Cr が 1% w/w、Cr(III)/Cr(VI)比が 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 の混合比となるように  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末(Cr(III))と  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  粉末(Cr(VI))を混合したものを作成した。 $\text{SiO}_2$  による Cr(VI)の還元反応が起こらないことは既に確認済みである。

Cr(VI)を含む試料では、5992 eV 付近に Cr(VI)に起因する pre-edge peak が観測され、Cr(VI)濃度と pre-edge peak の高さ及び面積に強い相関関係があることがわかる(Fig. 2.5)。pre-edge peak の面積は、Cr(VI)の XANES スペクトル中の pre-edge 領域においてガウス関数とアークタンジェント関数によりフィッティングを行い、ガウス関数の面積から求めた。スペクトルの規格化条件については、自分自身で既に精度向上のために改良した手法を用いた[25]。この改良法を用いて Cr(VI)の pre-edge peak の相対面積から検量線を作成した(Fig. 2.6)。作成した検量線から試料中の Cr(VI)の割合を求めた。

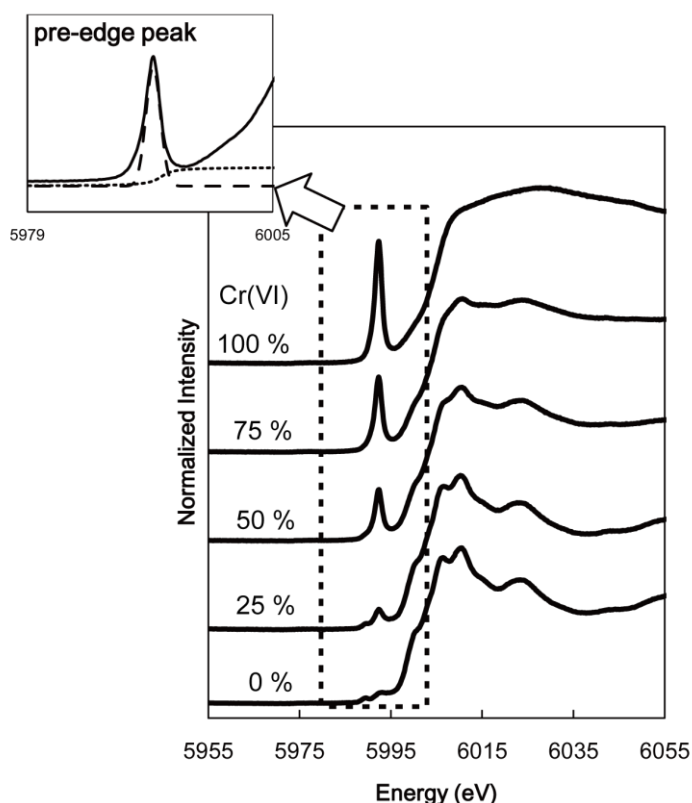


Fig. 2.5 標準参照試料の Cr K-edge XANES スペクトル

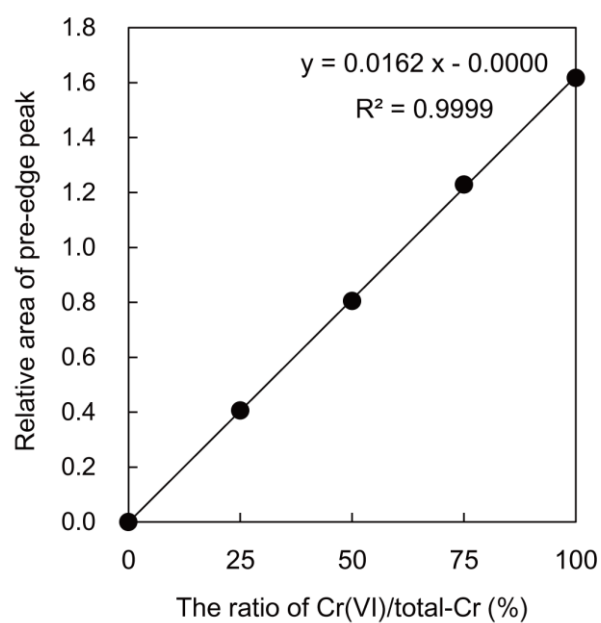


Fig. 2.6 標準参照試料の pre-edge peak から作成した検量線

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 高時間分解能での Cr(VI)還元挙動

Fig. 2.7 に従来の XAFS 法で Cr(VI)の還元反応を観測した時の Cr K-edge XANES スペクトルの時間変化を、Fig. 2.8 に QXAFS 法を用いて Cr(VI)の還元反応を観測した時のスペクトルの時間変化を示す。Fig. 2.7 は Fe(II)と Cr(VI)混合試薬に H<sub>2</sub>O を滴下、混合し、測定を開始したもので、Fig. 2.8 は 2.2.5 項の Fe(II)+HA の反応系で観測したものであり、Fig. 2.7 と Fig. 2.8 では反応系が異なるため、pre-edge peak 強度ならびに Cr(VI)割合の変化については単純に比較できないが、スペクトルの時間変化が QXAFS を使うと連続的に捉えられていることがわかる。

従来の XAFS 法(Fig. 2.7)では、Table 2.2 の条件で測定を行うと 1 スペクトルを得るのに 8 分の時間を要する。試料に Cr(VI)を拡散した直後に XAFS 測定を開始した。Cr(VI)滴下直後、つまり 1 つ目のスペクトルが得られるまで 8 分の時間を要する。最初のスペクトルが得られるまでの 8 分間の Cr(VI)還元挙動を観測することはできず、的確に Cr(VI)の還元挙動を捉えることができない問題点がある。また、反応全体でみると 5992 eV に出現する Cr(VI)特有の pre-edge peak の強度の減少は観測できるものの、測定している 8 分の間に進行している Cr(VI)還元反応を捉えることができない。

そこで、近年開発された QXAFS モードを Cr(VI)還元反応への観測に適用した。scan time や data point 数を検討し、解析し得るスペクトルが得られ、かつ時間分解能が最高になるように条件を検討した。その結果、Table 2.1 の測定条件が最適条件となった。Table 2.1 の条件で QXAFS 測定した時の XANES スペクトルの時間変化の様子が Fig. 2.8 である。時間分解能は 60 秒、得られたスペクトルはスプライン補間を行い 3 次元的に示してある。ここに示された反応系は、2.2.5 項の Fe(II)+HA 系である。Fe(II)+HA ペレット試料に 1% Cr(VI)溶液を滴下後、Cr(VI)の価数変化を QXAFS 法を用いて数時間連続でトレースした。Fig. 2.8 からわかるように、Cr(VI)を滴下した直後からの還元反応を連続的に捉えられている。

QXAFS 法を Cr(VI)還元反応の観測に適用することで、どのように Cr(VI)が還元されるのか、その還元挙動を詳細に観測することが可能となった。これまでの Cr(VI)還元反応に関する研究では、断続した時間での評価であり、その時間軸は、数十分から時間であった。しかし、本実験で QXAFS 法を適用することにより、時間分解能は 60 秒となり、これだけ高い時間分解能を有して Cr(VI)還元反応を観測した研究例はない。

**Table 2.2 従来の XAFS 法における XAFS 測定条件**

energy range (eV)	energy for 1 step	integration time (s)
5953.8 ~ 6058.8	1.00	1.00
5973.8 ~ 6028.8	0.20	1.00
6028.0 ~ 6058.8	3.00	1.00

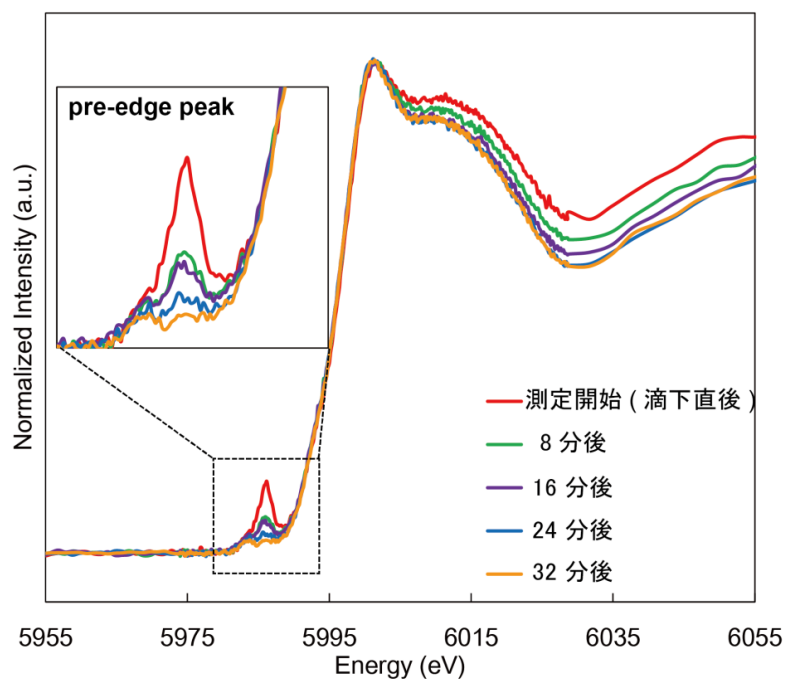


Fig. 2.7 従来の XAFS 法で得られた Cr K-edgeXANES スペクトル

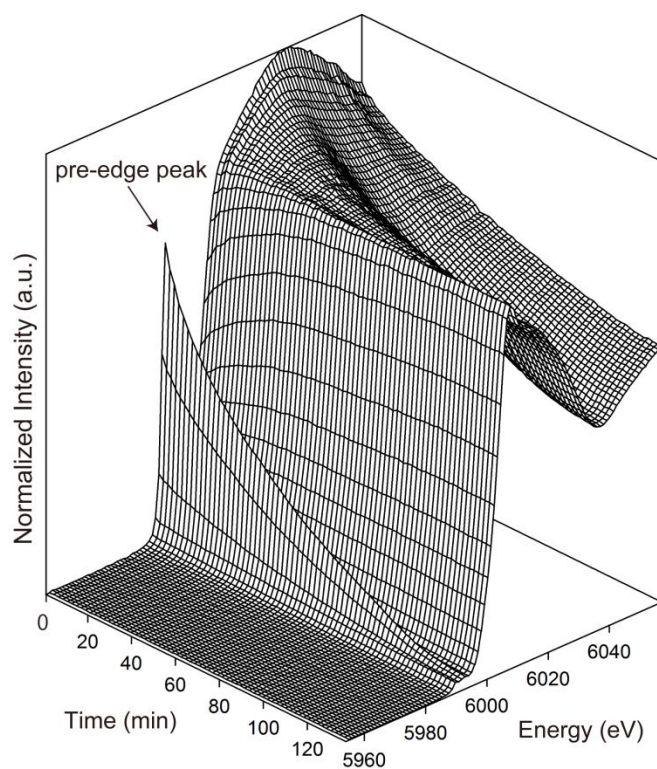


Fig. 2.8 QXAFS 法で得られた Cr K-edge XANES スペクトルの時間変化  
(Fe(II)+HA 反応系)

## 2.3.2 各還元剤による Cr(VI)還元割合

Cr(VI)から Cr(III)への還元過程で、Cr(V)や Cr(IV)を含む中間体が生成するが、これらは速やかに Cr(III)に還元されるため、本実験での反応系では、Cr(III)と Cr(VI)のみが存在するとし、total-Cr の構成成分は Cr(III)と Cr(VI)とした。また、酸素の有無による Cr(VI)還元効果の違いについて報告があるが[49]、本実験では各試料はポリエチレン袋に入れ、密封して測定を行っているので、測定中の酸素の流入および酸素量の変化はないものと考えられる。また、すべての反応系において同条件で試料を調製しているため、各反応系で酸素量の違いはないと考えられる。加えて、試料調製に用いた SiO<sub>2</sub> による Cr(VI)の還元反応についても起こらないことは確認済みである。従って、本実験において観測された Cr(VI)の還元反応は、すべて還元剤(Fe(II)、HA)によるものといえるので、今後その前提の下で考察を進める。

ペレット試料に 1% Cr(VI)溶液を滴下後、Cr(VI)の価数変化を QXAFS 法を用いて数時間連続でトレースした。QXAFS の時間分解能は 60 秒である。滴下された Cr(VI)溶液は、滴下後すぐにペレットに均一に染み込み、反応が開始された。QXAFS 測定までの間に、Cr(VI)溶液とペレット試料は十分に反応ができる状態になっていると考えられる。また、X 線ビームの大きさは、ペレットの大きさよりも小さく、Cr(VI)が染み込んだ場所に X 線を照射しているため、確実に Cr(VI)の還元反応が捉えられているものといえる。

Fig. 2.8 同様、すべての試料において Cr(VI)特有の pre-edge peak の強度および面積の減少が確認できた。測定を続けながら得られたスペクトルを逐一解析し、Cr(VI)に起因する pre-edge peak の強度に変化がみられなくなったところで測定を終了し、終点とした。作成した検量線(Fig. 2.6)から求めた試料中の Cr(VI)の割合の時間変化を Fig. 2.9 に示す。

測定終点までに還元された Cr(VI)は、Fe(II)の反応系では 127 分で 86.5%、HA の反応系では 95 分で 68.2%、Fe(II)+HA の反応系では 138 分で 97.2%であった。測定第 1 点目の反応 60 秒での Cr(VI)の割合は、Fe(II)のみでは 99.8%、HA は 100%、Fe(II)+HA は 90.2%であった。128 秒後には、Fe(II)では 97.4%、HA では 98.1%、Fe(II)+HA では 86.3%となり、すべての試料で Cr(VI)の還元が確認された。Cr(VI)溶液滴下後、QXAFS 測定を開始するまで 2 分かかってしまうが、測定第 1 点目で大きな Cr(VI)の還元が観測されていないことから、この 2 分は反応を考察するうえで大きく影響しないものと考えられる。QXAFS 測定を開始するまでの間の還元反応が捉えられていないが、in-situ セルのような試料容器を用い、リモートで実験を行わない限り短縮は困難と考えられる。

還元剤の効果の比較のために、同じ反応時間における Cr(VI)還元量を比較すると、95 分間での Cr(VI)還元割合は、Fe(II)+HA (84.8%) > Fe(II) (79.3%) > HA (68.2%)となり、本実験での反応系では、Fe(II)+HA が最も効果的な還元剤であることがいえる。尚、比較時間は、HA の反応系の終点に揃えた。

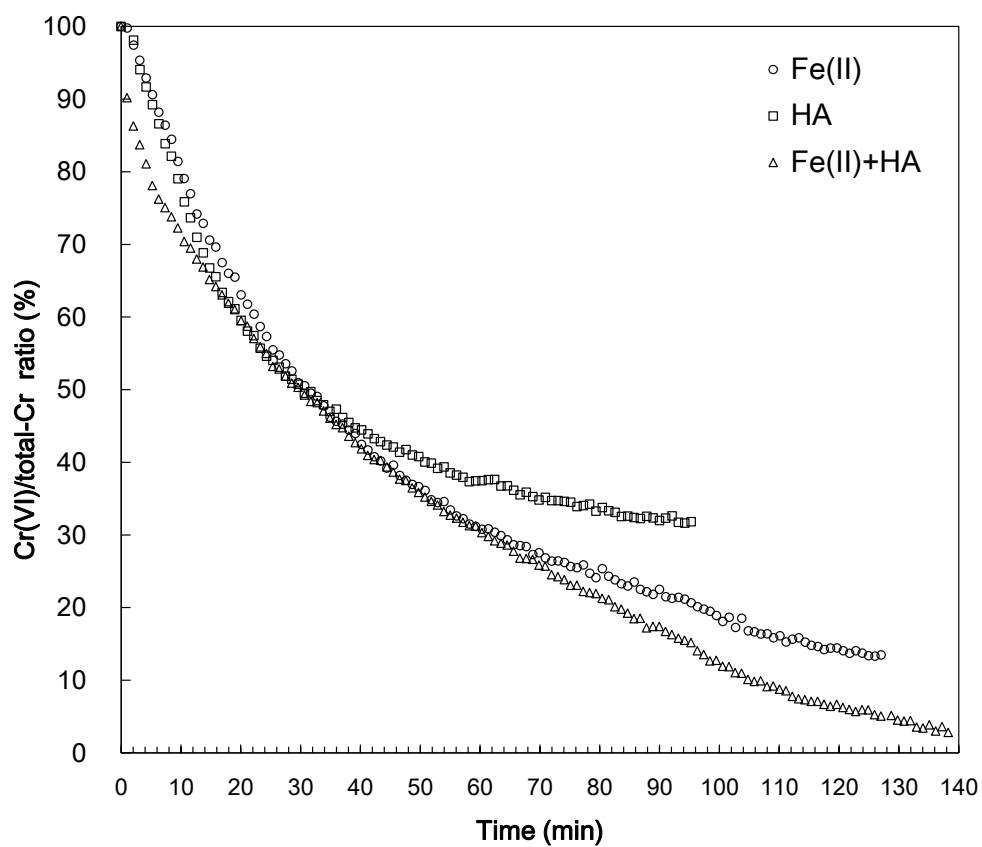


Fig. 2.9 各還元剤におけるCr(VI)割合の時間変化

## 2.3.3 Cr(VI)還元挙動

より詳細に Cr(VI)の還元挙動を評価するために、得られた試料中の Cr(VI)の割合(Fig. 2.9)から、反応時間に対する相対的な濃度変化( $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$  versus time)をプロットした。 $\text{Cr(VI)}_0$ は初期の Cr(VI)割合を表し  $\text{Cr(VI)}_0=100\%$ 、 $\text{Cr(VI)}$ はその時間における試料中の Cr(VI)割合を表している。各反応系における反応時間に対する  $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$ プロットを Fig. 2.10 に示す。この片対数プロットを 1 次反応に基づいて直線近似を行い(eq. 2.1)、各還元剤による Cr(VI)還元挙動を評価した。

$$\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0) = -kt \quad (\text{eq. 2.1})$$

$k$  は 1 次反応に基づく反応速度定数  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ )、 $t$  は反応時間(min)である。各反応系における反応速度定数( $k$ )と相関係数( $R^2$ )を Table 2.3 に示す。相関係数から示される片対数プロットの直線性に基づき、各還元剤における Cr(VI)還元プロセスを評価した。

**Table 2.3** 1 次反応フィッティングに基づく反応速度定数  $k$  と相関係数  $R^2$  ( $n=1$ )

experiment	rate constant $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	correlation coefficients ( $R^2$ )
Fe(II) (Fig. 2.10 a)	$1.58 \times 10^{-2}$	0.9927
HA (Fig. 2.10 b)	$1.51 \times 10^{-2}$	0.7510
combined Fe(II) and HA (Fig. 2.10 c)		
3-94 min (phase 2)	$1.75 \times 10^{-2}$	0.9980
after 95 min (phase 3)	$3.48 \times 10^{-2}$	0.9821

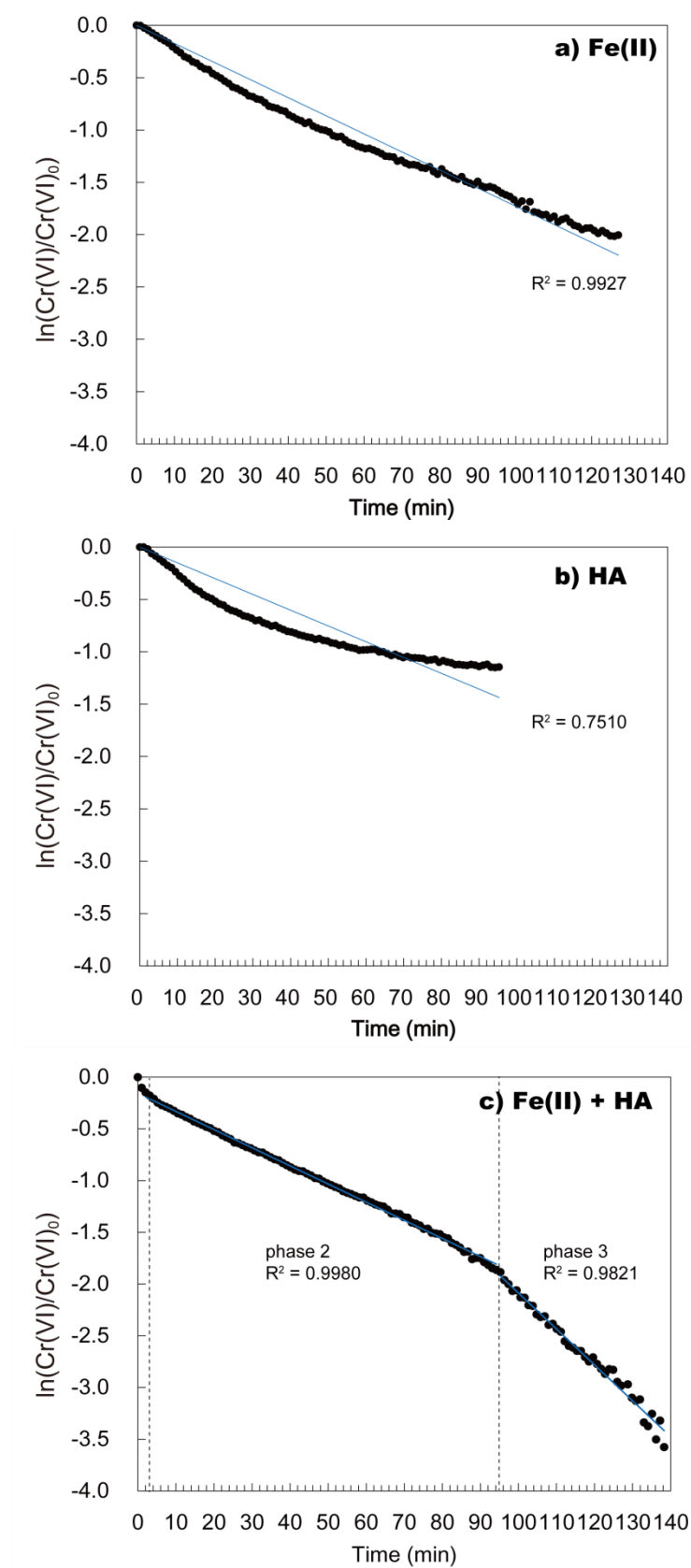


Fig. 2.10 各還元剤におけるCr(VI)還元反応の片対数プロット  
a) Fe(II)反応系、b) HA 反応系、c) Fe(II)+HA 反応系



Fig. 2.10 a)は、還元剤が Fe(II)のみの反応系の片対数プロットである。直線近似により算出した反応速度定数( $k$ )は  $1.58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、相関係数  $R^2 = 0.9927$  である。相関係数から、このプロットは直線性を示すことより、Fe(II)による Cr(VI)還元反応は 1 次反応と考えられる。Fe(II)による Cr(VI)の還元反応は、片対数プロットが直線性を示すことから 1 次反応であるといわれている[50, 51]。これは、上記の直線性を示す結果を支持する。 $n = 1$  の実験であるため、反応速度定数について詳細な議論はできないが、直線性については先行研究と矛盾しない結果である。よって、Fe(II)が Cr(VI)還元反応に寄与すると、片対数プロットは直線性を示すといえる。

還元剤が HA のみの反応系の片対数プロットは、直線性を示さず非線形であった(Fig. 2.10 b))。直線近似により得られた相関係数は  $R^2 = 0.7510$  であり、直線性がなくこれは 1 次反応とはいえない。Fig. 2.10 b)をみると、反応開始から約 20 分を境に Cr(VI)の減少は緩やかになった。反応開始から 20 分間で 40%の Cr(VI)が還元され、その後 75 分で 28%が緩やかに還元された。Wittbrodt らは、様々な HA 濃度で Cr(VI)還元反応実験を行い、1 次反応でフィッティングをしたところ、プロットは非線形を示し、反応初期に速い減少を示すと報告している[32]。彼らの実験の時間分解能は 24 時間(1 日)であるが、Cr(VI)還元反応を 60 秒という高時間分解能でとらえた本実験でも、Cr(VI)の減少は初期に速くその後しだいに緩やかになるという傾向が観測され、Wittbrodt らの結果と一致する。よって、HA が Cr(VI)還元反応に寄与すると、その Cr(VI)還元挙動は、初期の Cr(VI)減少が速く、時間とともに緩やかになる非線形を示すといえる。HA による Cr(VI)還元反応の評価は Wittbrodt らにより精力的に行われているが、HA による Cr(VI)の還元は、1 次反応でも 2 次反応でも擬 1 次反応とも簡単には説明できず、非線形な反応になると結論づけている[32]。HA による Cr(VI)還元反応に関する反応次数についてはいまだに様々な解釈があるが、HA が Cr(VI)の還元反応に寄与すると、片対数プロットは直線性を示さず、非線形になるといえる。

直線性を示す Fe(II)と非線形を示す HA の両方が含まれる反応系ではどのような Cr(VI)還元挙動を示すのだろうか。Fe(II)+HA の反応系の Cr(VI)還元挙動を Fig. 2.10 c)に示す。Fe(II)のみ、HA のみとはプロットの形状は異なっていた。反応速度は一定ではなく、反応開始 3 分で 13%の Cr(VI)が還元され、その後、反応速度は緩やかになったものの、反応後半で速度は上昇した。そこで、2 つの還元剤がどのように寄与しながら Cr(VI)を還元していくのかとともに、なぜ反応後半に還元速度の上昇がみられたのか、そのプロセスを Fe(II)のみ、HA のみの反応系で得られた片対数プロットの形状に基づき評価することにした。

Fe(II)+HA 反応系において観測された片対数プロットを便宜上 3 つのフェーズに分けた。反応開始から 3 分間を phase 1、反応 3 分 ~ 94 分を phase 2、95 分以降を phase 3 とする。phase 1 では、Cr(VI)が急速に減少し、13%の Cr(VI)が還元された。つまり、Cr(VI)還元速度が速いといえる。反応開始直後は、還元剤と Cr(VI)が一気に反応することで接触回数が増えるため、初期の還元速度は比較的速くなったと考えられる。Cr(VI)濃度が緩やかに減少し始めた phase 2 と速度が上昇した phase 3 では、反応速度は異なるものの片対数プロットは直線性を示していた(Table 2.3)。phase 2 における反応速度定数は  $1.75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  であった。この反応速度定数は、Fe(II)のみの反応系の速度定数( $1.58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )と類似しており、さらに片対数プロットが直線性を有していることから、

## 第2章 高時間分解能での Cr(VI)還元反応の観測

phase 2 では Fe(II)の寄与が大きいと考えられる。反応速度の上昇がみられた phase 3 では、反応速度定数は  $3.48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  となり、phase 2 から速度は約 2 倍に上昇した。相関係数  $R^2$  は 0.9821 を示し、直線性を示しているため、ここでも Fe(II)の寄与が大きいと考えられる。これより、phase 2 以降では速度は変化するものの、Fe(II)が寄与しているといえる。Fe(II)の寄与は変わらぬまま Cr(VI)還元速度の上昇がみられたのは、Fe(II)の濃度が何らかの原因で上昇したためと考えられる。酸化還元反応を考えると、Fe(II)は Cr(VI)の還元反応に付随して減少していくはずであり、自然に Fe(II)が増加することは考えられない。この反応系に含まれる物質は、Cr(VI)、Fe(II)、HA であることを考えると、もうひとつの還元剤である HA により Fe(II)が増やされたのではないだろうか。HA は、Cr(VI)を還元できることに加え、Fe(III)を Fe(II)に還元できる[16, 52]。よって、Fe(II)が Cr(VI)還元反応に大きく寄与している裏側で、HA は Cr(VI)還元反応により酸化された Fe(III)を Fe(II)に還元し、Fe(II)を再生していると考えられる。これより、反応後半(phase 3)で観測された速度の上昇は、Cr(VI)還元反応中に還元剤の濃度が高くなったためと考えられる。含まれる HA が Fe(II)を生成したことにより還元反応速度の上昇が起こったと示唆される。HA による Fe(III)の還元反応と本章で観測した Fe(II)+HA 反応系の Cr(VI)還元プロセスについては第3章で詳細に考察することにする。

### 2.4 結論

Cr(VI)還元反応の観測に、1 測定あたり数秒の時間分解能を有し、さらに連続的に測定が可能な QXAFS モードを適用し、速い還元反応を Cr(VI)拡散直後から、60 秒の時間分解能で連続的に観測した。Cr(VI)還元反応の観測に QXAFS 法を適用することで、これまでにない高時間分解能での観測が可能になり、詳細な Cr(VI)還元挙動の評価が可能となった。

Cr(VI)還元挙動を評価するために、土壌中の Cr(VI)還元反応に寄与する Fe(II)、腐植物質(フミン酸)を用いた単純系での Cr(VI)還元反応を進行させた。試料として Fe(II)、フミン酸(HA)、Fe(II)+HA が含まれるペレット試料をそれぞれ作成し、Cr(VI)溶液を滴下し、滴下直後から QXAFS 法を用いて、Cr(VI)の還元反応を数時間のオーダーでトレースした。すべての試料において、Cr(VI)還元反応は試料に Cr(VI)を滴下した直後から始まった。より詳細に還元反応を評価するために、Cr(VI)の時間に対する割合の変化を自然対数をとって評価した(ln relative concentration (Cr(VI)/Cr(VI)<sub>0</sub>) versus time)。還元剤が Fe(II)のみの反応系では、片対数プロットは直線性を示した一方、フミン酸のみの反応系では直線性は示さなかった。これより、Cr(VI)還元反応に Fe(II)が寄与すれば片対数プロットは直線性を示し、フミン酸が寄与すれば非線形になるといえる。還元剤として Fe(II)とフミン酸が両方含まれる反応系(Fe(II)+HA)では、Fe(II)のみ、フミン酸のみとはその還元挙動が異なり、反応速度は一定ではなかった。反応開始 3 分で 13%の Cr(VI)が還元され、その後反応速度は緩やかになったものの、反応後半で速度は上昇した。これは、Cr(VI)還元反応進行中に還元剤の濃度が高くなったためと考えられる。Cr(VI)還元挙動は反応開始 3 分以降良い直線性を示したことから、2 つの還元剤のうち Fe(II)の寄与が大きいことが示唆された。フミン酸は Cr(VI)還元反応により酸化された Fe(III)を Fe(II)に還元できることから、フミン酸が酸化された Fe(III)を還元し、

反応が進むにつれて  $\text{Cr(VI)}$  に対して還元剤である  $\text{Fe(II)}$  の割合が上昇するために、反応速度が速くなったと考えられる。

このように QXAFS 法を用いた測定によって、反応時間に対し還元剤の寄与が変わっていく様子をこれまでにない高時間分解能で示すことができた。さらに、従来法ではデータは数点しか得られないため、フィッティングにはいくつかの可能性が考えられたが、QXAFS 法では、測定点が圧倒的に増えるため、変曲点を見分けることが可能となり、誤ったフィッティングを避けることが可能になった。QXAFS 法を適用したことにより、 $\text{Cr(VI)}$ 還元反応を連続的にトレースできるだけでなく、還元剤がどのように寄与しているか詳細に評価することが可能となった。

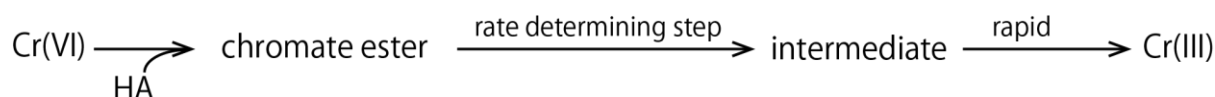
## 第3章 Cr(VI)還元反応へのフミン酸の役割

### 3.1 フミン酸の作用

フミン酸(humic acid; HA)は腐植物質のひとつであり、植物や微生物の残渣に由来し、自然環境に偏在している。土壌生態系では、常に新しい植物遺体が土壌に加わり、それが土壌微生物によって分解・無機化される。植物成分の糖類、タンパク質、ヘミセルロース、セルロースの大部分は比較的容易に分解され、水と二酸化炭素、アンモニアに無機化されるが、一部は微生物の代謝産物として残存し、それらが重合して難分解性化合物が生成する。また、植物成分のワックス、樹脂類とリグニンが分解されにくく、芳香環構造が残存する。これら難分解性の残存物と代謝産物の重合物が反応し、難分解性の高分子化合物、すなわち腐植物質が生成する[53]。

腐植物質であるフミン酸(HA)やフルボ酸(fulvic acid; FA)は自然界での酸化還元反応に関与し、Cr(VI)のような有害重金属を無害な Cr(III)に還元する[17, 32, 52, 54, 55]。HA には様々な有機官能基、特にカルボニル、カルボン酸塩、フェノールと水酸基が存在し、異なる種類の多数の官能基を持つため、HA は様々な金属イオンと効果的に結合することができ、酸化還元反応に関与する。

HA による Cr(VI)還元反応を Scheme 3.1 に示す。HA による Cr(VI)の還元反応は、その構造中にあるフェノール基に Cr(VI)が取り込まれ、クロム酸エステル生成後、Cr(V)の中間体を経て Cr(III)に還元されるといわれている。クロム酸エステルの生成には  $\text{HCrO}_4^-$  の化学種が関与するといわれ、中間体としての Cr(V)は不安定なため、すぐに Cr(III)に還元される[17]。HA などの腐植物質による Cr(VI)還元反応は 10 時間経過しても還元反応が観測されない例があるなど、その還元速度は非常に遅く、数日から数週間かかる[16, 52, 55-57]。



Scheme 3.1

HA には Cr(VI)を還元するだけでなく、Fe(III)を Fe(II)に還元する能力を持つ。HA や FA などの腐植物質による Cr(VI)還元反応に Fe(III)を添加したところ、Fe(II)が生成し、Cr(VI)還元反応の促進が確認されている。これは、Cr(VI)の還元反応に付随して Fe(II)は Fe(III)に酸化され、その酸化された Fe(III)は HA などの腐植物質によって Fe(II)に還元され、再び Cr(VI)の還元に寄与するのである[16, 52]。しかし、これらの実験では、HA による Cr(VI)還元反応に Fe(III)を添加し、Fe(II)の出現が確認されたことから Cr(VI)還元反応が進行すると論じており、HA が Fe(III)を Fe(II)に還元する様子を直接的に捉えられていない。また、Cr(VI)還元反応に付随して酸化された Fe(III)の HA による価数変化を観測していないため、Cr(VI)還元反応進行中に HA と Fe がどのような相互作用をしているのか明らかになっていない。このため、実際に Cr(VI)還元反応中で、Fe(II)から Fe(III)または Fe(III)

から Fe(II)への価数変化を観測し、HA の作用を明らかにする必要がある。加えて、HA により新たに生成された Fe(II)の化学種については、その測定の高難さから未だ評価されていない。このように、Cr(VI)還元反応中の HA による Fe の挙動を詳細に捉えた研究はこれまでになく、Cr(VI)還元反応における HA による Fe の挙動を明らかにする必要がある。

Fe の価数変化の観測に有効な手法に、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法がある。この方法は、固体中の Fe の化学状態を非破壊で観測できるため、溶液系への抽出操作の過程での価数変化の懸念を避けることができる。加えて、他の元素による妨害を考慮することなく、Fe の挙動を確実に直接的に捉えることができる方法である。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法は、非破壊でその場の Fe の化学状態を観測できることから、Cr(VI)還元反応中の Fe の価数変化を直接観測する手法として有効であると期待できる。そこで本章では、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を用いて、Fe(II)と HA 共存下での Cr(VI)還元反応中の HA による Fe の価数変化を非破壊で直接的にトレースするとともに、HA によって生成される Fe(II)の化学種についても検討を行い、Cr(VI)還元反応へのフミン酸の役割を明らかにした。さらに、Cr(VI)還元反応へのフミン酸の役割から、第 2 章において観測された反応後半において、なぜ Fe(II)の濃度が上昇したのか、そのプロセスを考察した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法

$^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法は、鉄の原子核のエネルギー状態を  $\gamma$  線による原子核共鳴を用いて分析する手法であり、鉄の化学種の同定および相対含有比の決定が可能である。メスバウアー分光法で分類できる鉄の成分としては、ダブレットのピークを示す常磁性 2 価 high spin の鉄、常磁性 3 価 high spin の鉄、反磁性 2 価 low spin の鉄、セクステットのピークを示す強磁性・反強磁性の鉄などがある。メスバウアーパラメーターとしては、ピークの中心位置を表す異性体シフト、ダブレットの分列幅を表す四極分裂、セクステットの両端のピーク間の磁気分裂幅を表す内部磁場、ピーク幅を表す半値幅がある。フィッティングを行って得られたこれらのパラメーターを基に鉄の化学種を推定することができる。さらに、メスバウアー分光法は、試料の分解、抽出等の前処理を必要とせず、非破壊で Fe の価数変化を観測することができる。そこで本研究では、Cr(VI)還元反応中の HA による Fe の価数変化の観測に、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を適用した。

### 3.2.2 試料調製

Fe(II)として  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、Cr(VI)として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬を、モル比として Fe(II):Cr(VI) = 3:1, 10:1 となるように 2 種類の混合試料を作製した。混合試料を 0.4 g 秤量し、メスバウアー測定用のプラスチック製の容器に入れた(Fig. 3.1)。反応を開始させるために  $\text{H}_2\text{O}$  40  $\mu\text{L}$  ないし 10 g/L HA 溶液 40  $\mu\text{L}$  を滴下し再び混合し、メスバウアースペクトルの測定を開始した。試料中の Fe(II)/Fe(III)の割合が

### 第3章 Cr(VI)還元反応へのフミン酸の役割

変化しなくなり、スペクトルの変化が認められなくなったところで、10 g/L HA 溶液を 40  $\mu$ L 滴下し、再び測定を開始した。

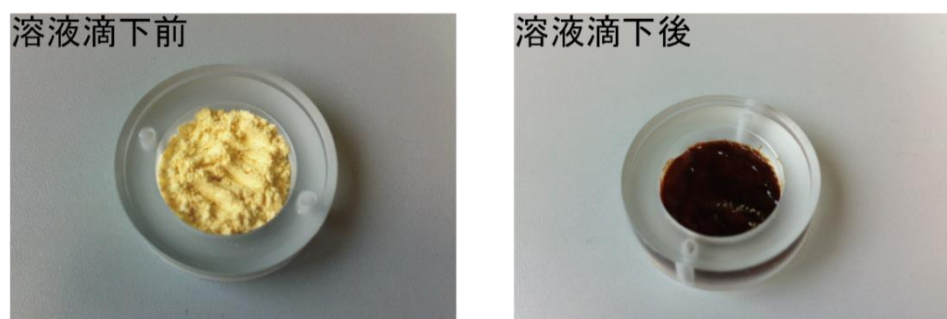


Fig. 3.1      メスバウアー測定のための試料の様子

#### 3.2.3 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー測定、解析

メスバウアースペクトルの測定には、TOPOLOGIC SYSTEMS MFD-110D 型スペクトロメーターを使用し、ガンマ線源として 1.11 GBq  $^{57}\text{Co/Rh}$  を用いた。測定温度は室温、ドップラー速度は $\pm 10.0$  mm/s にて測定した。試料を透過してきた 14.4 keV のガンマ線を数時間測定することによりメスバウアースペクトルを得た。得られたメスバウアースペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型の曲線とし、その線形結合によるカーブフィッティングを行い、メスバウアーパラメーター(異性体シフト、四極分裂、半値幅、内部磁場)を求めた。ドップラー速度軸の較正ならびに異性体シフトの基準として  $\alpha\text{-Fe}$  箔のスペクトルデータを用いた。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 HA による Fe(III)還元反応

Cr(VI)還元反応中の HA による Fe の価数変化を観察する前に、測定中の空気や滴下する  $\text{H}_2\text{O}$  による Fe(II)の酸化反応が生じないことを確認するため、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  に  $\text{H}_2\text{O}$  を滴下し、一昼夜メスバウアー測定を行った。その結果、メスバウアースペクトルに変化はなく、価数変化ならびに化学種の変化は確認されなかった。よって、測定中に空気および  $\text{H}_2\text{O}$  による Fe(II)の酸化はないものといえる。

モル比が  $\text{Fe(II):Cr(VI)} = 3:1$  の当量下で Cr(VI)還元反応を進行させ、Fe の価数変化ならびに化学種の変化を観測した。メスバウアースペクトルの時間変化の様子を Fig. 3.2 に示す。スペクトル中には2種類のダブルットピークが存在し、セクステットピークは存在しなかった。赤い点線で示されたダブルットピークは2価 high spin、青い点線で示されたダブルットピークは3価 high spin と同

定することができる。Fig. 3.2 中の initial Fe(II)と表記された Fe(II)のダブルットピークは、Fe(II)の始状態である  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  に起因するダブルットピークである。

反応を開始させてから 3 時間後には、Fe(III)のダブルットピークが出現し、Fe(II)のダブルットピークは消えた。Cr(VI)還元反応開始後、3 時間以内で Fe(II)が使い果たされたといえる。これより、モル比当量の条件下では、Fe(II)は Cr(VI)還元反応に少なくとも 3 時間以内で消費されてしまうことがわかった。このまま 20 時間後まで測定を続けたが、スペクトルに変化はなかった。HA の効果を観察するために、測定を中断し、試料を取り出した。この試料に HA 溶液を 40  $\mu\text{L}$  滴下し、再度メスバウアースペクトルの変化を観察した。HA 溶液を滴下し 1 時間が経過してもスペクトルに変化はなく Fe(III)ダブルットピークのみであり、さらに 16 時間が経過してもスペクトルに変化はなかった。Fe(III)の量に対し HA が不足している可能性を考え、さらに HA 溶液 10  $\mu\text{L}$  を滴下してみたが、スペクトルに変化は生じなかった。

化学量論では、 $\text{Fe(II):Cr(VI)} = 3:1$  で酸化還元反応が完了することになっている。Fe(II)がすべて Fe(III)に酸化されたのならば、Cr(VI)もすべて Cr(III)に還元されているはずである。今回の観測では、反応 3 時間以内に Fe(II)はすべて Fe(III)になったが、この時 Cr(VI)の還元反応は完了しているか不明である。そこで、同条件で Cr(VI)と Fe(II)を反応させ、メスバウアー測定をし、Fe(II)がすべて Fe(III)となったところで測定を終了し、Cr(VI)の有無を比色分析法による簡易パックテストにより確認した。この簡易パックテストは溶液状態でないと判定できないため、試料を  $\text{H}_2\text{O}$  で溶解し確認した。その結果、Cr(VI)の存在が確認された。これより、Fe(II)と Cr(VI)をモル比当量で反応させた時、Fe(II)はすぐに Fe(III)に酸化される一方、Cr(VI)はすべて還元されないと考えられる。

HA 溶液を滴下しても得られるメスバウアースペクトルは Fe(III)のままであり、変化がなかった。この理由として、(1)滴下した HA 溶液が Cr(VI)還元反応に寄与した、(2)滴下した HA 溶液によって Fe(III)が Fe(II)に還元されたが、その還元された Fe(II)がすぐに Cr(VI)の還元反応に使われたためにスペクトル中には現れなかった、の 2 つが考えられる。しかし、先にも述べたように HA による Cr(VI)還元反応は数日単位の還元速度であることから、添加した HA が Cr(VI)還元に参加しているとは考えにくい。よって、HA により Fe(III)の還元が行われたものの、再生した Fe(II)は Cr(VI)還元反応に直ぐに参加したため、スペクトル中には反映されなかったと考えられる。使用したメスバウアー装置の時間分解能では、これ以上の詳細な Fe の観測はできないと考えられる。

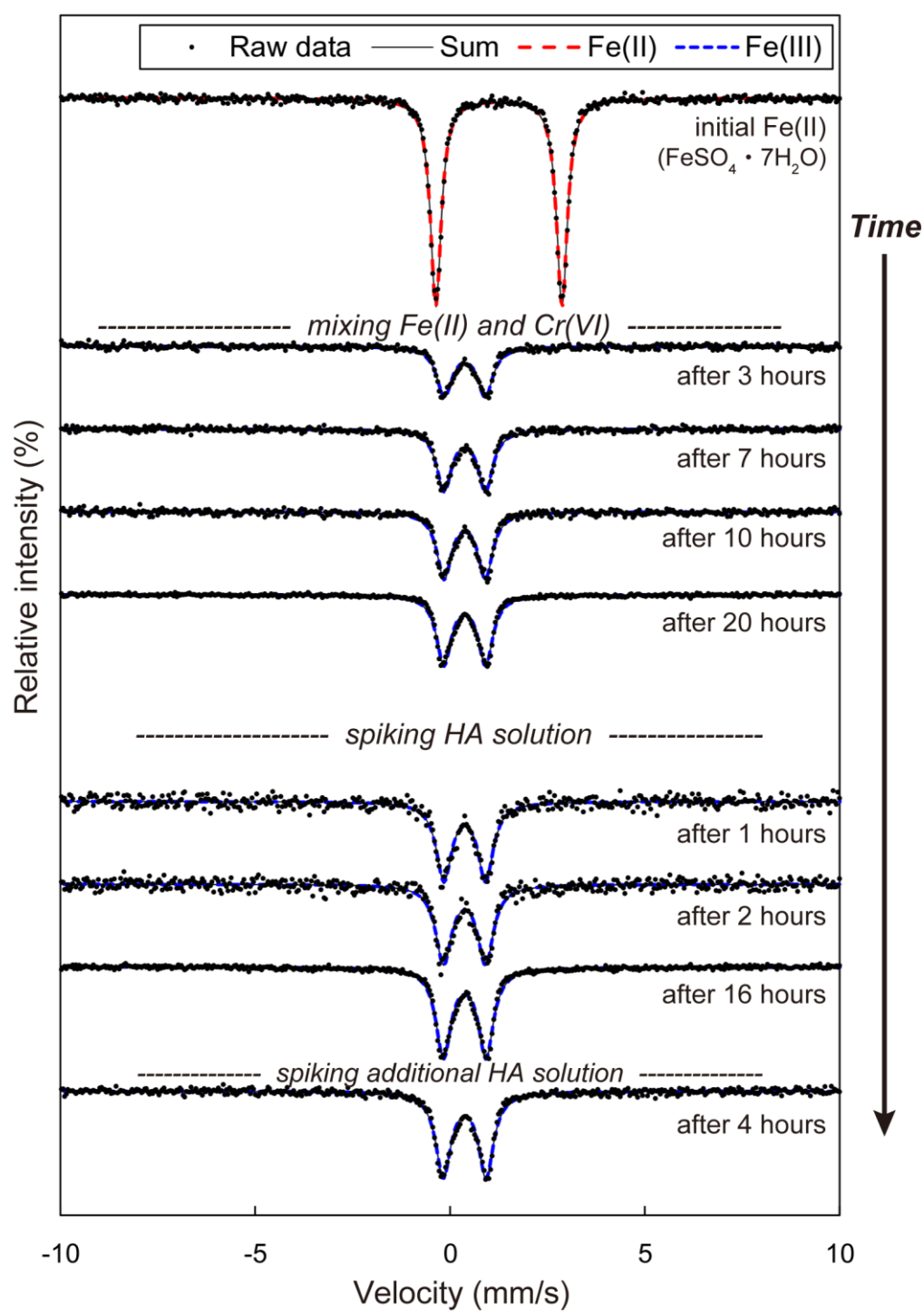


Fig. 3.2  $\text{Fe(II):Cr(VI)} = 3:1$ (モル当量)における Fe の価数変化の様子



そこで、Fe の変化を確実に捉えるため、Fe(II)の量を Cr(VI)に対して当量から大過剰にして実験した。Fe(II):Cr(VI) = 10:1 の条件下で Cr(VI)の還元反応を生じさせ、Fe(III)生成後 HA 溶液を滴下し、Cr(VI)還元反応中の Fe の価数変化を観測した。メスバウアースペクトルの時間変化を Fig. 3.3 に示す。モル比当量下と同様にスペクトル中には2種類のダブルレットピークが存在し、セクステットピークは存在しなかった。

Fig. 3.3 をみると、反応時間の経過とともに、Fe(III)を示すダブルレットピークが出現し、そのピーク強度は増加した。Cr(VI)還元反応に付随して Fe(II)の酸化反応が起こっているといえる。そこに HA 溶液を滴下したところ、Fe(III)ピークは消え、滴下してから 32 時間後には Fe(II)ピークのみとなった。メスバウアースペクトルが示す個々の鉄化学種のピーク面積は、その化学種の含有量に比例し、且つ各ピーク面積の合計と試料中の Fe の総量に比例関係があることから、試料中の Fe(II)と Fe(III)の相対含有比を算出した。その結果とメスバウアーパラメーターを併せて Table 3.1 に示す。試料中の Fe(II)の相対含有比の変化としては、4 時間後には Fe(II)が 71.8%まで減少し、18 時間後には 64.2%、23 時間後に 59.7%、28 時間後には 60.0%になり、40 時間後には Fe(II)が 57.0%まで減少した。反応開始 23 時間後から Fe(II)と Fe(III)の含有比の変化が小さくなったので、40 時間を Fe(III)生成反応終点とした。ここに、HA 溶液を滴下したところ、Fe(III)ピークは消え始め、HA 溶液滴下 5 時間後には Fe(II)は 77.7%に増加し、HA 溶液の滴下により 20.7%の Fe(II)が生成された。さらに、HA 溶液滴下 32 時間後には、Fe(III)がなくなり Fe(II)が 100%となった。HA 溶液滴下後に Fe(II)の含有比の上昇がみられ、すべての Fe(III)が Fe(II)になったことから、HA は Cr(VI)の還元反応によって生成した Fe(III)を Fe(II)に還元できることが明らかになった。

次に、HA により生成した Fe(II)と始状態の Fe(II)の Fe 化学種について評価する。Cr(VI)還元反応中に HA によって生成した Fe(II)のメスバウアースペクトル(32 hours after spiking HA solution)は、最初に入れた Fe(II)SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (initial Fe(II); 始状態)のメスバウアースペクトルと同じ high spin の Fe(II)ダブルレットピークを示した。さらに、始状態の FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O と HA が生成した Fe(II)のダブルレットピークのメスバウアーパラメーター(I.S., Q.S.)を比較すると、両者は同じ値であった。このことから、始状態の Fe(II)と HA が生成した Fe(II)の化学種は同じと判断できる。よって、HA は Cr(VI)の還元反応により酸化された Fe(III)を Fe(II)に還元するだけでなく、始状態(出発物質)の Fe(II)と同じ化学種の Fe(II)に還元することが明らかになった。

<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法を用いることで、これまでは観測できなかった Cr(VI)還元反応中の HA による Fe の価数変化を観測することができた。

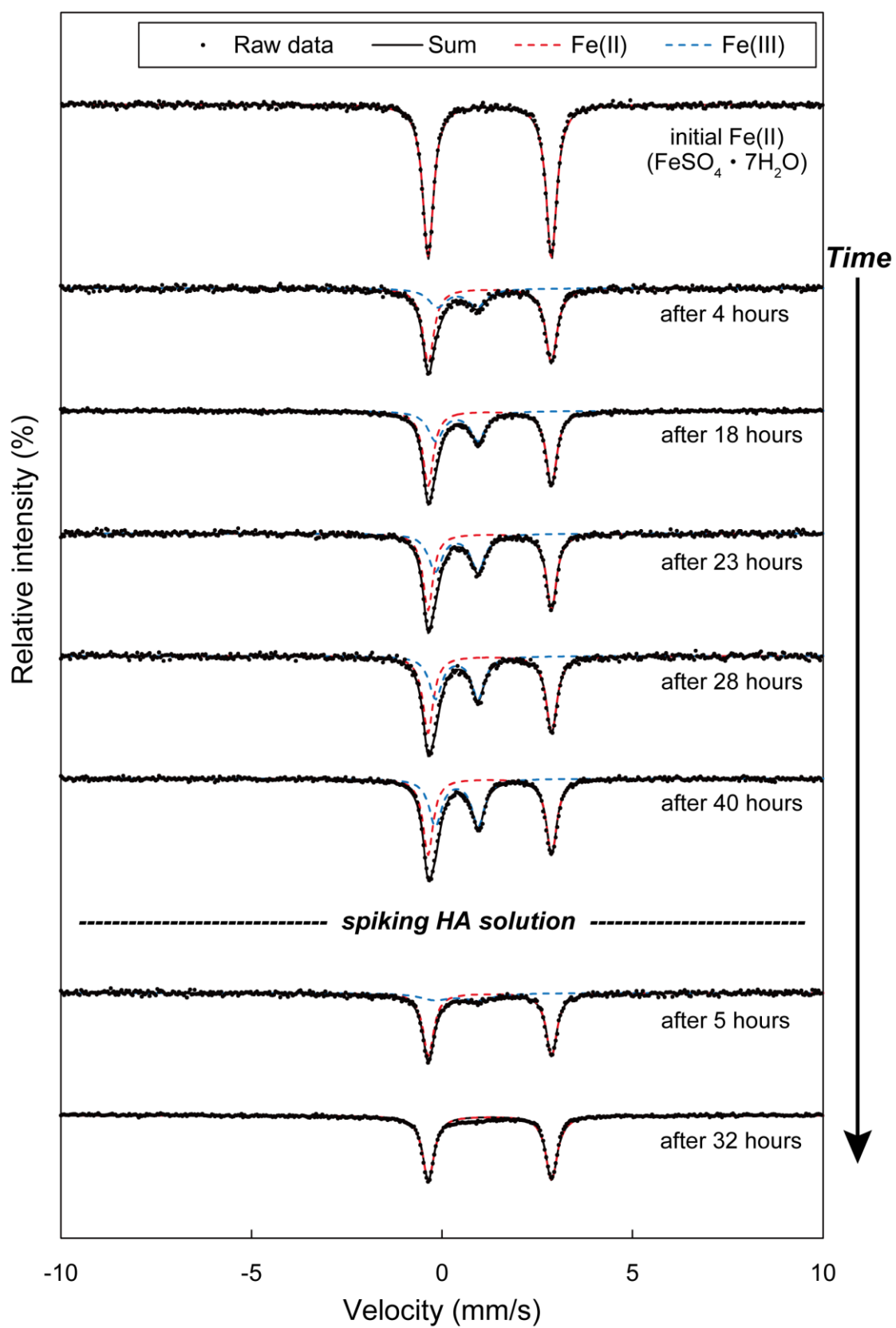


Fig. 3.3 Fe(II):Cr(VI) = 10:1 におけるメスバウアースペクトルの時間変化

**Table 3.1** Fe(II):Cr(VI) = 10:1 におけるメスバウアーパラメーターの時間変化

Sample	Species	Relative peak area (%)	I.S. <sup>a</sup> (mm s <sup>-1</sup> )	Q.S. <sup>b</sup> (mm s <sup>-1</sup> )	H.W. <sup>c</sup> (mm s <sup>-1</sup> )
initial Fe(II) (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Fe(II)	100±0.0	1.255±0.001	3.236±0.002	0.334±0.003
4 hours after mixture	Fe(II)	71.8±0.4	1.255±0.002	3.229±0.004	0.353±0.006
	Fe(III)	28.2±0.4	0.398±0.011	1.036±0.020	0.567±0.029
18 hours after mixture	Fe(II)	64.2±0.2	1.256±0.001	3.236±0.002	0.336±0.003
	Fe(III)	35.8±0.2	0.386±0.004	1.111±0.007	0.483±0.010
23 hours after mixture	Fe(II)	59.7±0.3	1.252±0.002	3.241±0.003	0.321±0.005
	Fe(III)	40.3±0.3	0.384±0.004	1.117±0.008	0.447±0.012
28 hours after mixture	Fe(II)	60.0±0.3	1.255±0.002	3.244±0.004	0.336±0.006
	Fe(III)	40.0±0.3	0.387±0.004	1.114±0.008	0.408±0.011
40 hours after mixture	Fe(II)	57.0±0.2	1.255±0.001	3.242±0.003	0.327±0.004
	Fe(III)	43.0±0.2	0.387±0.003	1.122±0.005	0.400±0.007
5 hours after spiking HA solution	Fe(II)	77.7±0.7	1.259±0.002	3.232±0.004	0.340±0.005
	Fe(III)	22.3±0.7	0.379±0.037	1.148±0.059	0.953±0.099
32 hours after spiking HA solution	Fe(II)	100±0.0	1.258±0.002	3.232±0.003	0.370±0.005

<sup>a</sup> isomer shift<sup>b</sup> quadrupole splitting<sup>c</sup> half width

#### 3.3.2 Cr(VI)–Fe–HA 反応系におけるフミン酸の役割

HA は Fe(III)を出発物質と同じ化学種の Fe(II)に還元することが明らかになった。さらに詳細に HA の Fe(III)還元作用を評価するため、HA の有無により Cr(VI)還元反応中の Fe(II)含有比の減少の仕方に違いが生じるかを検討した。前述までの実験では、Fe(II)-Cr(VI)混合試薬に H<sub>2</sub>O を添加し、反応開始 40 時間後に HA 溶液を添加していたので、40 時間までは HA が含まれていない。つまり、還元剤は Fe(II)のみが含まれている。上記の反応途中で HA 溶液を加えた実験結果(Table 3.1)の HA を加える前(40 時間)までの Fe(II)含有比の変化と、反応開始時から HA が含まれる(還元剤として Fe(II)と HA が含まれる)反応系における Fe(II)含有比の変化を比較した(Fig. 3.4)。Fe(II)-Cr(VI)混合試薬に HA 溶液を添加し、反応開始時から HA が含まれる時の Fe(II)含有比の時間変化を観測した。モル比 Fe(II):Cr(VI) = 10:1 の条件下で、Fe(II)-Cr(VI)混合試薬に 10 g/L HA 溶液を滴下し、反応を開始させ、メスバウアースペクトルの測定を開始した。Fe(II)相対含有比は、スペクトルの面積から求めた。Fig. 3.4 中、Fe(II)+HA と示されたプロット点(○)が反応開始時から HA が含まれる反応系(還元剤: Fe(II)と HA)、Fe(II)と示されたプロット点(◇)が HA が含まれない反応系(還元剤: Fe(II)のみ)である。Fe(II)+HA 系では、メスバウアー装置の線源が新しくなり、時間分解能が 1 時間に上昇したため、プロット点が増えている。

約 20 時間付近から両者の Fe(II)量に大きく差が生じ始めた。Fe(II)系、Fe(II)+HA 系の同じ反応時間における Fe(II)含有比を比較すると、23 時間で Fe(II)系は 59.7%に対し、Fe(II)+HA 系では 75.0%であった。Fe(II)+HA 系の方が Fe(II)含有比の減少が少ないことがわかる。これは、HA が始状態から含まれることで、Cr(VI)還元反応により生成した Fe(III)を HA がすぐに Fe(II)に還元しているためと考えられる。HA により Fe(II)の再生成が起こるため、出発物質の Fe(II)の減少に加えて、HA により再生成された Fe(II)量の増加が起こる。その結果、Fe(II)の減少が遅くなっているのではないかと考えられる。

Wittbrodt らは、HA による Cr(VI)還元反応への Fe(III)添加実験から、Fe(III)は HA によって速やかに還元されると示唆している[16]。本研究は Wittbrodt らの実験結果に支持される。また、Cr(VI)-腐植物質(HA、FA)の反応系に Fe(III)を滴下した時、Fe(III)の濃度が高いほど Cr(VI)還元反応速度は上昇する[16, 52, 56]。Fe(III)は Fe(II)に還元されない限り Cr(VI)の還元に寄与できないので、Fe(III)濃度に Cr(VI)還元反応が依存していることから、Fe(II)の生成が生じていると考えられる。HA により Fe(III)が Fe(II)に還元されることを考えると、添加した Fe(III)の寄与が大きいことがわかる。よって、Cr(VI)還元反応中に Fe(III)ができると、HA は直ぐに Fe(III)の還元に寄与すると考えられる。これは、HA がアニオンとして存在していることにも関係がある。Cr(VI)は水和してアニオンとして存在するが、HA は同じアニオンの Cr(VI)よりも、カチオンである Fe(III)の方が HA と親和性が高いといえる。アニオンである HA はカチオンである Fe(III)を静電的に好み、優先的に還元すると考えられる。よって、Cr(VI)還元反応中に Fe(III)が生成すると、HA は Cr(VI)の還元よりも優先的に Fe(III)の還元を始めると考えられる。つまり、HA はターゲットを Cr(VI)から Fe(III)に変える。その結果、Fe(II)が生成され、生成された Fe(II)は次々に Cr(VI)を還元することができる(Fig. 3.5)。

HA が存在すると、還元剤である Fe(II)を増やす役割をするので、Cr(VI)還元サイクルが機能し、Cr(VI)が促進されるといえる。よって、HA はFe(II)による Cr(VI)還元反応の促進剤となるといえる。

これまでの HA による Fe(III)還元効果の研究では、HA による Cr(VI)還元反応に Fe(III)を添加し、Fe(II)の生成が確認され、Cr(VI)還元反応が促進されたことに基づくものであった[16, 52]。これらは、Cr(VI)–Fe–HA 反応系において Fe が Cr(VI)還元反応を促進させるとしていた。しかし、本実験により Cr(VI)還元反応中に起こる HA による Fe の価数変化を観測し、HA の助触媒効果を明らかにしたことで、Cr(VI)–Fe–HA 反応系では、Fe ではなく HA が Cr(VI)還元反応を促進する役割を担うといえる。

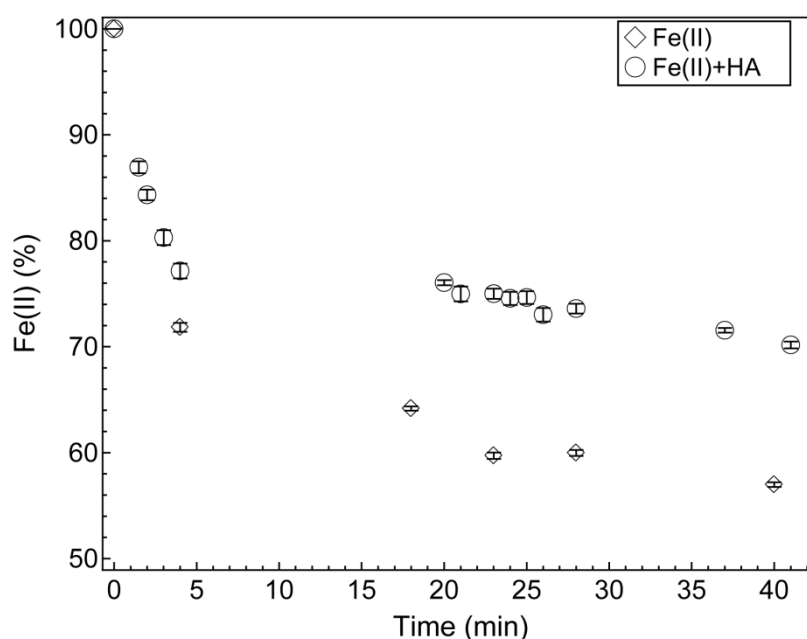


Fig. 3.4 Fe(II)含有比の時間変化

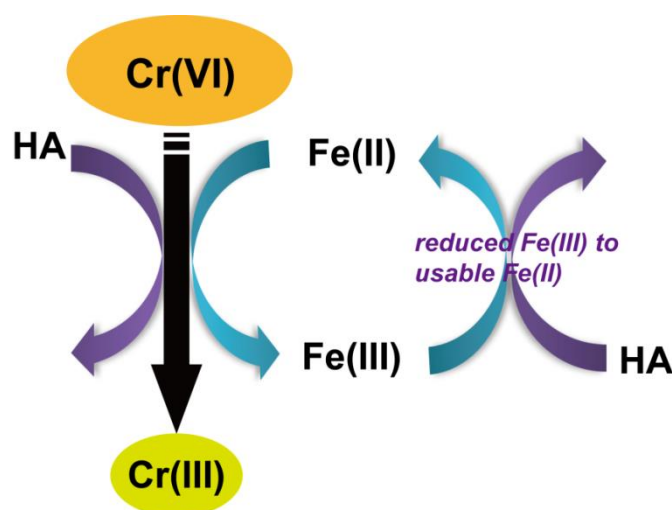


Fig. 3.5 Fe(II)とフミン酸(HA)存在下における Cr(VI)還元サイクル

#### 3.3.3 Fig. 2.10 c) における Cr(VI)還元プロセス

フミン酸(HA)は、Cr(VI)還元反応により生成したFe(III)を出発物質のFe(II)と同じ化学種のFe(II)に還元することが明らかになった。加えて、Cr(VI)還元反応の助触媒的機能を持つことがわかった。このHAの役割を踏まえ、Fig. 2.10 c)で観測されたFe(II)とHAが両方含まれる反応系(Fe(II)+HA)のCr(VI)還元プロセスを考察することにする。

Fe(II)+HA系における還元剤の寄与の仕方をFig. 3.6に示す。この反応系では、2つの還元剤が両方ともCr(VI)還元反応に寄与するのではなく、それぞれ異なる寄与の仕方をしていると考えられる。第2章において、Fe(II)がCr(VI)還元反応に直接寄与する時、片対数プロット (plots of  $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$ )は直線性を示し、HAが寄与している時は非線形になることがわかった。Fe(II)とHAが両方含まれる時、反応開始3分以降(phase 2以降)の片対数プロットは直線性を示していた。これより、Cr(VI)は主にFe(II)によって還元されていると考えられる。一方で、HAはFe(III)が生成するとFe(III)の還元を行うため、HAはCr(VI)により酸化されたFe(III)をFe(II)に還元している。よって、phase 2以降、HAはFe(III)の還元に大きく寄与していると考えられる。反応が進むにつれて、Cr(VI)と初期のFe(II)は酸化還元反応により互いに消費され割合は減少する。しかし、HAがFe(III)からFe(II)を再生するため、Fe(II)の増加が起こり、Fe(II)の減少は見かけ上抑制される。HAによりFe(II)が再生され、Fe(II)の量が増加し、その結果、存在しているCr(VI)を取り巻く還元剤(Fe(II))が増え、残っているCr(VI)に対するFe(II)の割合が上昇し、Cr(VI)還元は速くなったといえる。考察の都合上、95分を境に反応速度定数を求めたが、速度が急に2倍になったのではなく、反応後半の95分付近でCr(VI)とFe(II)の割合のバランスが変化し、速度が次第に上昇したと考えられる。Cr(VI)還元反応が進むにつれて、Cr(VI)濃度は還元されるため減少し、同様にFe(II)、HAも減少する。しかし、Cr(VI)が還元され少なくなる一方で、Fe(II)がHAにより再生され、Cr(VI)に対してFe(II)の割合が増えたとき、Cr(VI)の還元速度は速くなるといえる。これより、phase 2以降、HAはFe(III)の還元反応に強く寄与しているといえる。また、HAによって再生されたFe(II)は、Cr(VI)を還元可能であることがわかる。

Fe(II)とHAが共存する反応系では、それぞれの還元剤が異なる寄与をするために、Cr(VI)還元反応速度は一定にならないことが明らかになった。Fe(II)とHAが同時に入っている時、Cr(VI)還元反応へはFe(II)が直接的に寄与するため、HAよりもFe(II)が主要な還元剤となることがわかった。一方で、HAはFe(II)が直接的にCr(VI)還元に寄与している傍ら、Cr(VI)還元反応によって生成したFe(III)をFe(II)に還元している。HAがFe(II)を再生するおかげで、Cr(VI)還元反応は進むといえる。たとえば、最初に入れたFe(II)がすべて使い果たされたとしても、HAがFe(III)をFe(II)に戻すためCr(VI)還元反応は進行すると考えられる。HAが存在すると、還元剤を増やしてくれる役割をするので、HAはCr(VI)還元反応の促進剤として機能することがわかった。

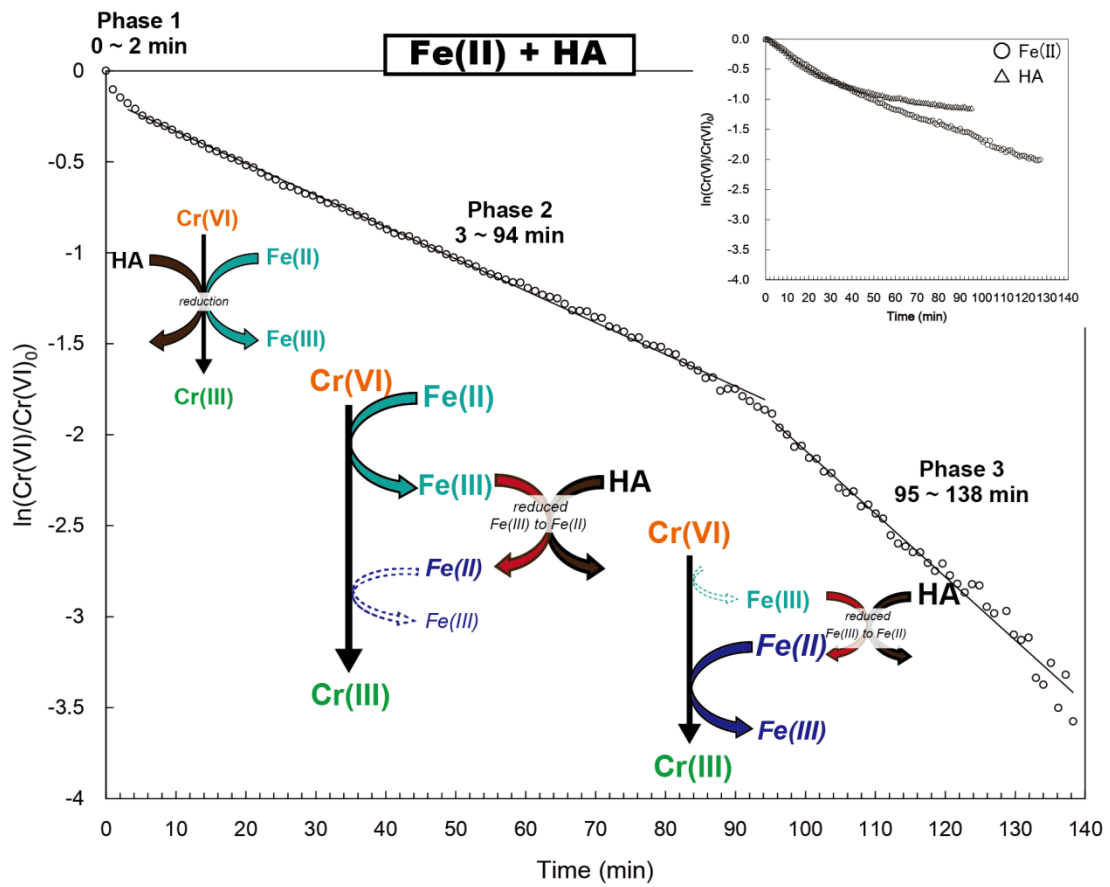


Fig. 3.6 Fig. 2.10 c) における Cr(VI)還元プロセス

### 3.4 結論

Fe(II)とフミン酸(HA)存在下におけるCr(VI)還元反応中にHAによって生成したFe(II)の化学種を明らかにするため、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法を用いてFeの価数変化をトレースした。Cr(VI)還元反応に付随して生成したFe(III)をHAがFe(II)に還元する様子を直接的に捉えることができた。さらに、HAにより生成されたFe(II)のメスバウアーパラメーターと最初に反応させたFe(II)のパラメーターは同じであったことより、HAは出発物質のFe(II)と同じ化学種のFe(II)を生成することが明らかになった。 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法を用いることにより、これまで観測困難とされていたHAによるFeの価数変化の挙動を観測することができた。

HAは、HA単独のときとFe(II)と一緒に使われたときとは、Cr(VI)還元反応に対し異なる寄与をすることがわかった。Fe(II)とHAが両方適用されたとき、HAはCr(VI)の還元だけでなくFe(III)の還元も行ふことがわかった。HAはアニオンとして存在する一方、Fe(III)はカチオンとして存在する。そのため、Cr(VI)還元反応の進行過程でFe(III)が生成すると、HAはアニオンであるCr(VI)よりもFe(III)との親和性が高いため、還元するターゲットをCr(VI)からFe(III)に変え、Fe(III)を優先的に還元すると考えられる。また、HAによって再生されたFe(II)は、Cr(VI)を還元可能であることがわかった。

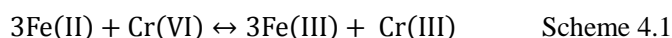
Fe(II)とフミン酸が両方含まれる時、Cr(VI)還元反応の進行過程でFe(III)が生成すると、HAはFe(III)を出発物質と同じ化学種のFe(II)に還元し、そのFe(II)はCr(VI)還元に使われることがわかった。HAが存在するとFe(II)を再生する役割をするので、Fig. 3.5のようなCr(VI)還元サイクルが機能し、Cr(VI)還元反応が効率よく進行する。よって、HAはCr(VI)還元反応に対し、促進剤の役割をすることがわかった。



## 第4章 Fe(II)とフミン酸共存下におけるCr(VI)還元プロセス

### 4.1 諸言

これまでの研究では、Fe(II)とフミン酸(HA)がどのようにCr(VI)還元反応に寄与するかについて、それぞれ単体で反応機構や反応次数に着目した研究が数多く行われてきている。Fe(II)によってCr(VI)が還元されることも、HAによってCr(VI)が還元されることも良く知られている。Fe(II)によるCr(VI)還元反応はFe(II):Cr(VI) = 3:1で進み(Scheme 4.1)、その反応は1次反応に従い進行するとされる[15]。



HAによるCr(VI)還元反応は第3章冒頭で記述した通りであるが、その還元速度はFe(II)に比べてはるかに遅いとされ[56]、反応次数についても未だに様々な解釈がある[32]。しかし、Fe(II)とHAの2つがCr(VI)還元反応に寄与した時、各還元剤がどのように寄与するか、その寄与の仕方については評価されてこなかった。本章では、Fe(II)とHAが一緒に適用されたとき、どのように2つの還元剤がCr(VI)還元反応に寄与しCr(VI)が還元されていくのか、その還元プロセスについて明らかにした。

第3章においてCr(VI)還元反応へのフミン酸(HA)の役割が明らかになったことで、Fe(II)とHA共存下におけるCr(VI)還元プロセスがわかってきた。HAは、Fe(III)をFe(II)に還元し、生成したFe(II)はCr(VI)還元反応に使われる、というCr(VI)還元サイクルを回してくれる役割を持つ。第2章において、高時間分解能でCr(VI)還元反応を観測することにより、Fe(II)がCr(VI)還元反応に寄与すれば片対数プロットは直線性を示し、HAが寄与すれば非線形になることが明らかとなった。第3章では、Fe(II)とHAが両方含まれる系では、HAはCr(VI)還元反応に対し促進剤の役割をすることがわかった。これらの結果に基づき、Fe(II)とHA共存下におけるCr(VI)還元プロセスを明らかにすることができる。しかし、第2章で観測したCr(VI)還元反応は、滴下したCr(VI)溶液と還元剤が含まれたペレット表面での表面(界面)反応であり、ペレットに含まれるすべての還元剤が滴下したCr(VI)と反応しているわけではない。そのため、定量的な評価ができないことが問題点としてあげられる。そこで本章では、混合するすべての試薬を反応させ、より忠実な条件下で定量的にCr(VI)還元反応を観測することにする。Cr(VI)の還元反応について、Fe(II)/Cr(VI)のモル比を当量下とFe(II)過剰下において比較検討し、還元剤の寄与について詳細な議論を行う。さらに、Cr(VI)還元反応に付随するFeの酸化反応についても同様に観測し、Cr(VI)が還元されている裏側でFe(II)がどのような変化をし、Cr(VI)還元に寄与しているかについて評価する。第3章で明らかになったフミン酸の役割に加え、Cr(VI)の変化とFe(II)の変化を同時に観測することで、Fe(II)とHA共存下におけるCr(VI)の詳細な還元プロセスを明らかにできると考えられる。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試料調製

Cr(VI)として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬を、Fe(II)として  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  試薬を用いた。どちらも和光純薬工業株式会社製である。フミン酸は、国際腐植学会(IHSS)のフミン酸標準試料(1S102H)を用いた。5 g/L、10 g/L フミン酸(HA)溶液は、フミン酸標準試料を少量の 0.1 M NaOH 溶液で溶解後、超純水を用いて規定量に希釈し、最終的に  $\text{HNO}_3$  で pH 6 ~ 7 になるように調節した。水( $\text{H}_2\text{O}$ )は超純水(18.4 M $\Omega$ , Milli-Q)を用いた。

反応モル比として Fe(II):Cr(VI) = 3:1、Fe(II):Cr(VI) = 10:1 となるように、Fe(II)と Cr(VI)試薬をメノウ乳鉢で混合した。Fe(II)と Cr(VI)の混合試料に  $\text{H}_2\text{O}$  ないし HA 溶液を滴下後、Cr の K-edge XANES スペクトルを 90 分間連続測定した。 $\text{H}_2\text{O}$  を滴下したものを Fe(II)系、HA 溶液を滴下したものを Fe(II)+HA 系と定義する。また、同条件の試料を作成し、Fe の K-edge XANES スペクトルを 90 分間連続測定した。溶液滴下から QXAFS 測定を開始するまでの所要時間をストップウォッチで計測し、反応時間に加味した。詳しい試料調製手順について以下に記す。

##### 1) Fe(II)のみ

各モル比の Fe(II)と Cr(VI)混合試薬を 0.4 g 秤量し、ポリエチレン袋に入れた。そこに、 $\text{H}_2\text{O}$  を 25  $\mu\text{L}$  滴下し、試料を混合した。ポリエチレン袋を密封し、サンプルホルダーにセットし QXAFS 測定を開始した。

##### 2) Fe(II)+HA

各モル比の Fe(II)と Cr(VI)混合試薬を 0.4 g 秤量し、ポリエチレン袋に入れた。そこに、10 g/L HA 溶液を 25  $\mu\text{L}$  滴下し、試料を混合した。ポリエチレン袋を密封し、サンプルホルダーにセットし QXAFS 測定を開始した。

##### 3) HA のみ

モル比当量(Fe(II):Cr(VI) = 3:1)における上記反応系 1)、2)と同じ Cr のモル数となるように  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬を秤量し、HA 溶液を 25  $\mu\text{L}$  滴下、混合し、90 分間 Cr K-edge XANES スペクトルの測定をした。HA 溶液の濃度は、5 g/L、10 g/L の 2 種類で行った。この反応は、Fe(II)が含まれないため、Fe の QXAFS 測定は行わなかった。

Fe の価数変化を評価するために、構造、組成が既知である Fe 標準参照試料として、硫酸鉄(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鉄(III) ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の Fe K-edge XANES スペクトルを測定した。

## 4.2.2 QXAFS 測定

QXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9A、9C で行った。測定条件を Table 4.1 に示す。セットアップは、Lytle 型検出器を用いた蛍光法、Lytle 型検出器のフィルターにはバナジウム箔(3  $\mu\text{m}$  厚)を用いた。電離箱には Ar ガスを使用し、Cu foil でエネルギー校正を行った。Cr K-edge XANES スペクトルの測定では、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬を用いて pre-edge peak のエネルギー位置を 5992.3 eV となるように補正を行った。Fe K-edge XANES スペクトルの測定では、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を用いてピークトップのエネルギー位置を 7125.5 eV に補正をし測定を行った。モノクロメーター結晶面は Si(111)を使用した。得られたスペクトルの解析には Rigaku REX2000 を用いた。得られた吸収スペクトルのバックグラウンドは、pre-edge peak の低エネルギー側の吸収に対して一次関数でフィッティングを行い、スペクトル全体から差し引いた。本研究では、価数変化に着目し、XANES 領域のみの測定、解析を行った。

試料に  $\text{H}_2\text{O}$  または HA 溶液を滴下後、Cr および Fe の K-edge XANES スペクトルを 90 分連続測定した。Cr(VI)の還元反応には、5992.3 eV に現れる pre-edge peak の面積を評価に用いた。試料中 Cr(VI)割合の定量については、第 2 章 2.2.7 項の通りである。また、Fe の価数変化については、7200 eV 付近のピーク変動を確認することで評価した。尚、QXAFS 測定装置の分解能によるエネルギー誤差は、各データ点において 0.3 eV である。

Table 4.1 QXAFS 測定条件

target element	energy range (eV)	scan time (s)	data points	integration time at each point (s)
Cr	5953.8 ~ 6058.8	30	503	0.0576
Fe	7061 ~ 7211	30	501	0.0579

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 Cr(VI)の還元挙動

Cr(VI)還元反応を観測する前に、QXAFS 測定における時間分解能の検討を行った。第 2 章における測定では時間分解能 60 秒であったが、もう少し時間分解能を上げることはできないかと考え、今回用いる試料で測定条件を再検討した。その結果、時間分解能 30 秒でも解析し得るスペクトルが得られた。これより、本章の実験では、時間分解能を 30 秒に設定し測定を行い、多くのデータポイント数を獲得することにした(Table. 4.1)。第 2 章に比べて時間分解能が上がったことで、更に詳細に Cr(VI)還元挙動の観測ができるようになった。非破壊かつ時間分解能 30 秒で Cr(VI)還元反応を観測している研究例はない。

各モル比の Fe(II)-Cr(VI)混合試薬に H<sub>2</sub>O ないし HA 溶液を滴下し、QXAFS 測定を 90 分間行った。溶液滴下から QXAFS 測定を開始するまでの時間はストップウォッチで計測し、反応時間に加味した。H<sub>2</sub>O を滴下したものは、還元剤として Fe(II)のみが含まれるので、この反応系を「Fe(II)」<sub>HA</sub> 溶液を滴下したものについては、還元剤として Fe(II)と HA の両方が含まれるので「Fe(II)+HA」と表記する。標準参照試料から作成した検量線により試料中の Cr(VI)の割合(%)を求めた。ただし、得られた Cr(VI)の割合には絶対誤差として 2%見込む必要がある。また、本実験においても SiO<sub>2</sub> や酸素による Cr(VI)還元は無く、加えて 90 分間の X 線照射による Cr(VI)還元も起こらないことは確認済みである。よって、Fe(II)と HA による還元以外の副反応は起こらないとし、Cr(VI)の還元反応の評価を行う。溶液を滴下する前の試料の XANES スペクトルを測定し、反応開始前(始状態: 0 min)の Cr(VI)割合は 100%であることを確認した。90 分間における各反応系における Cr(VI)割合の変化を Fig. 4.1 に示す。

モル比当量(Fe(II):Cr(VI) = 3:1)下(Fig. 4.1 (a))において、Fe(II)系では Cr(VI)は 90 分間で 0%になることはなかった。加えて、反応開始 50 分付近で、pre-edge peak の強度の増加がみられ、Cr(VI)割合が反応中に増える結果となった。pre-edge peak 強度が増加し Cr(VI)が増えた理由ははっきりわかっていないが、測定機器の問題なのか、または X 線照射により還元された Cr(III)の酸化が起こったと考えることができる。しかし、X 線照射による酸化が起こったとするならば、すべての反応系において Cr(VI)の pre-edge peak の強度の増加がみられないと整合がとれない。また、測定機器によるものであったとしても、他の反応系でも同様の事象が生じるはずである。繰り返し実験を行っても、この反応系だけに起こる事象なので、理由は現段階でよくわからない。しかし、本研究では、2 つの還元剤がどのように寄与しながら Cr(VI)が還元されていくのか、そのプロセスに焦点を当てているため、Cr(VI)割合が増加することについて、これ以上の詳細な考察は避ける。また、第 3 章において、モル比当量下で Fe の価数変化をメスバウアー分光法により観測した実験においても、Cr(VI)簡易定性パックテストの結果から、Fe(II)が Fe(III)になっても Cr(VI)は残っていた。パックテストは簡易的なものであるため信頼度は低い、本実験でも Cr(VI)がすべて還元されなかったことに一致する。これより、モル比当量下ではすべての Cr(VI)が還元されずに残ってしまうことは起こり得る現象であるといえる。これは当量反応であっても、Fe(II):Cr(VI) = 3:1 ではなく、3.2:1 のような比で

反応が進むのかもしれない。モル比当量下 Fe(II)系では Cr(VI)はすべて還元されずに約 10%残るとし、考察を進めることとする。

モル比当量(Fe(II):Cr(VI) = 3:1)下において、Fe(II)系ではCr(VI)は90分間で0%になることはなく、約 10%の Cr(VI)が還元されずに残っていた。一方、Fe(II)+HA 系では約 50 分で Cr(VI)は 0%になった。Fe(II)過剰下における反応では、Fe(II)、Fe(II)+HA 系ともに類似した還元挙動がみられた。Fe(II)系では 86 分で、HA 系では 85 分で Cr(VI)は 0%になった。Fe(II)過剰下(Fe(II):Cr(VI) = 10:1)では、Cr(VI)に対して還元剤(Fe(II))の割合が多いために、すべての Cr(VI)が還元されたと考えられる。HA があってもなくても同様の還元挙動であり、Cr(VI)の還元割合に HA の有意性が認められないため、Fe(II)過剰下においては、Fe(II)の寄与が大きいことが示唆される。

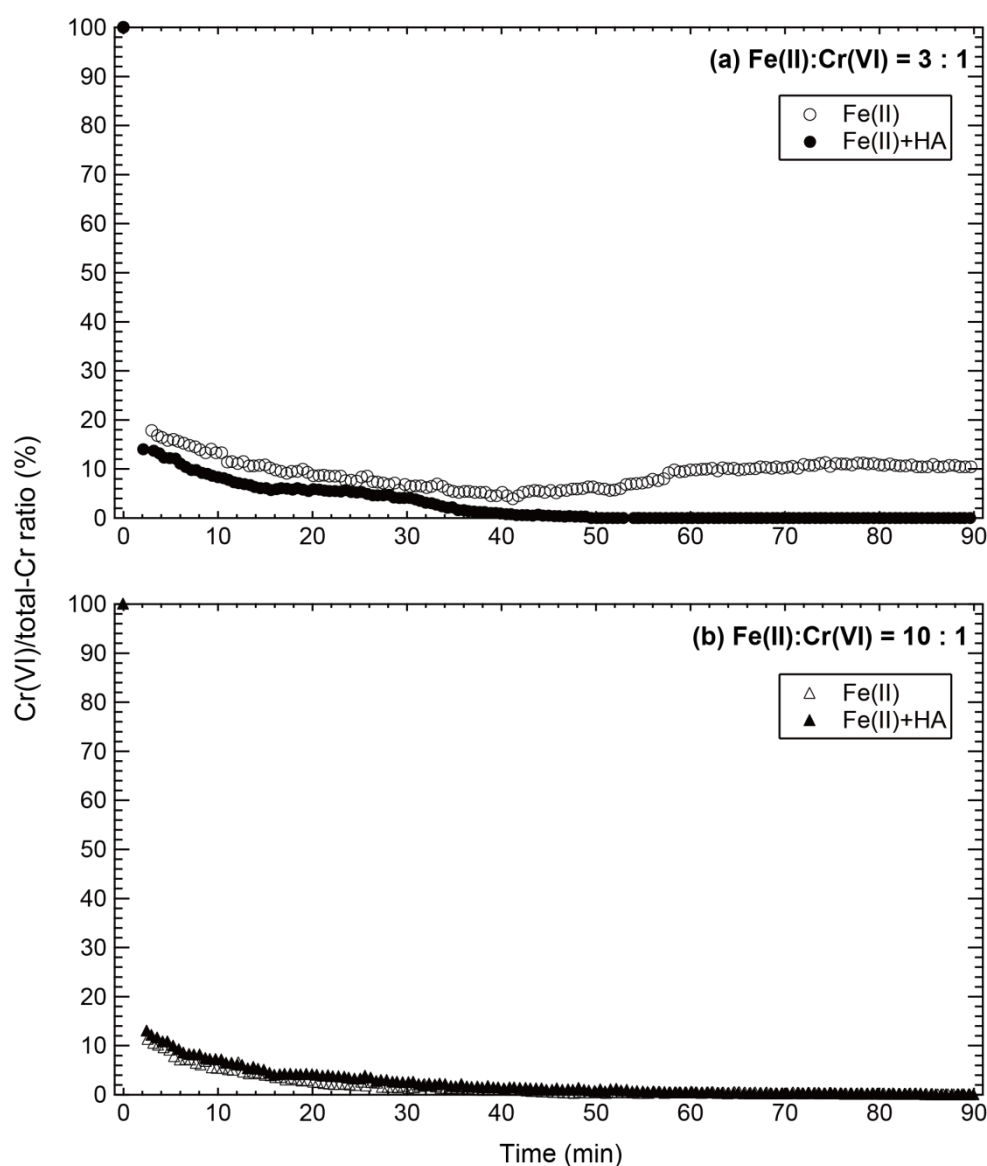


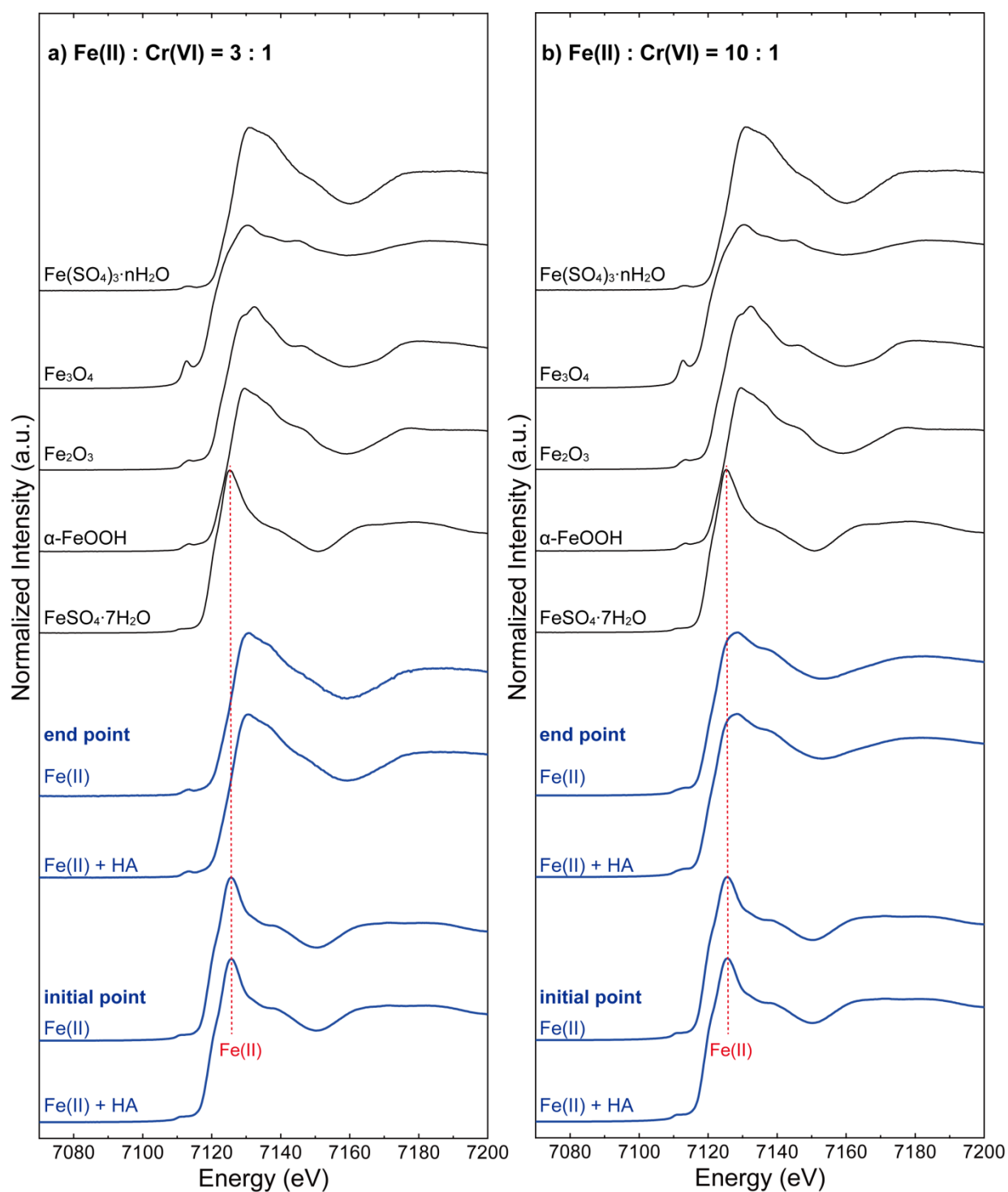
Fig. 4.1 各反応系における Cr(VI)還元割合

### 4.3.2 Cr(VI)還元反応に付随するFe(II)の酸化挙動

Fe(II)の寄与について明らかにするため、Cr(VI)の還元反応を観測した上記の実験と同条件の試料を作成し、ターゲット元素をFeに変更し、同様にQXAFS測定を90分間連続で行った。Feの価数については、得られるFe K-edge XANES スペクトルのピークトップ(吸収端)のエネルギー位置から推定が可能である[58, 59]。これは、内殻電子が励起されるエネルギーは、価数が高いと数eV高くなるため、試料に含まれる鉄の価数(酸化数)が高くなるにつれて、XANES 領域のピークトップのエネルギー位置が高エネルギー側にシフトすることに基づく。そこで、7200 eV 付近のピークトップ位置の変動を確認することで、Fe の価数変化を評価した。価数については、鉄の標準参照試料と比較し、価数の決定を行った。各反応系における溶液滴下前(始状態; initial point)と測定終点(end point)のXANES スペクトルを鉄標準参照試料のXANES スペクトルと併せてFig. 4.2に示す。

まず、H<sub>2</sub>OやHA溶液を滴下する前に、Fe(II)-Cr(VI)混合試薬のFeのXANES スペクトルの測定を行い、始状態(initial point)におけるピークトップのエネルギー値を確認した。ここで、得られるエネルギー値には、装置の分解能から0.3 eVの誤差を見込む必要がある。Fe(II)として使用したFeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O試薬のピークトップのエネルギー値は、7125.5 eVであった。モル比当量下のFe(II)、Fe(II)+HA系のinitial pointにおけるエネルギー値は、それぞれ7125.5、7125.8 eVであった。また、Fe(II)過剰下における各反応系のinitial pointは、ともに7125.6 eVであった。0.3 eVの誤差を加味してもinitial pointはFeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>OのXANES スペクトルと一致している。これより、始状態はすべてFe(II)であることが確認できた。また、Cr(VI)試薬と混合しただけでは、Feの価数変化は生じないことがいえる。

その後、H<sub>2</sub>OないしHA溶液を滴下し、90分間連続でQXAFS測定を行った。測定終点(end point)におけるモル比当量下(Fig. 4.2 a))のXANES スペクトルでは、スペクトルの形状が3価の鉄化合物である $\alpha$ -FeOOHと類似していた。 $\alpha$ -FeOOHのピークトップのエネルギー値は7130.0 eVであり、モル比当量下での各反応系における終点のエネルギーはFe(II)系が7130.7 eV、Fe(II)+HA系が7130.6 eVであった。エネルギー位置が3価の鉄を示す $\alpha$ -FeOOHと類似していることから、モル比当量下での終点はFe(III)になっているといえる。モル比当量下では、Fe(II)は90分の間にすべてFe(III)に酸化されることがわかった。本実験は第3章のメスバウアー分光法によるFeの価数変化の観測と同じ実験条件で行っているが、メスバウアー実験のモル比当量下で観測された3時間後にはすべてFe(III)になっていた結果(Fig. 3.2)と矛盾しない。一方、Fe(II)過剰系のピークトップのエネルギー位置は、Fe(II)系、Fe(II)+HA系ともに7128.3 eVであり、終点はFe(III)ではないことがわかった(Fig. 4.2 b))。



**Fig. 4.2** Fe(II)系、Fe(II)+HA 系における始状態(initial point)と終点(end point)の Fe K-edge XANES スペクトル  
 a) モル比当量 (Fe(II):Cr(VI) = 3:1)、b) Fe(II)過剰 (Fe(II):Cr(VI) = 10:1)

## 第4章 Fe(II)とフミン酸共存下におけるCr(VI)還元プロセス

そこで、反応中どのようにFe(II)からFe(III)に酸化されていくのか、その挙動を評価するために、得られたFe XANES スペクトルのピークトップのエネルギー値を反応時間に対してプロットした(Fig. 4.3)。上述の通り、モル比当量下の反応系における終点はFe(III)であることが確認され、そのピークはFe(II)系が7130.7 eV、Fe(II)+HA系が7130.6 eVである。これより、得られたXANES スペクトルのピークトップのエネルギーが終点と同じエネルギー値を示した時、試料中のFeはFe(III)になったと推定し、Fe(II)の酸化反応を評価することにした。

モル比当量下において、Fe(II)、Fe(II)+HA系ともに4分後にはFe(III)になっていることがFig. 4.3から視覚的にわかる。Fe(III)になった時間を詳細に判断するために、10分間でのエネルギーシフトの様子をFig. 4.4に示した。Fig. 4.4 (a)はFe(II)系、Fig. 4.4 (b)はFe(II)+HA系である。Fe(II)系では、反応開始2分後には7130.3 eVになり、3.1分後には7130.4 eVにシフトし、その後は7130.4~7130.7 eVであった。3.1分以降のエネルギー値は終点である7130.7 eVとエラーの影響を考慮しても同じであるので、Fe(II)系では反応開始3分後にはFe(II)の酸化反応が終了していることがわかる。一方、Fe(II)+HA系(Fig. 4.4 (b))では、反応3.8分以降の測定点においてエネルギー値は終点と変わらなくなった。よって、モル比当量下においては、Cr(VI)還元反応に付随するFe(II)の酸化反応は速く、Fe(II)はすぐに使い果たされることがわかった。両系ともに、4分の時点でFe(II)の酸化反応は終了しているものといえる。

Fe(II)過剰下の始状態から終点までのエネルギーシフトの様子をみると、エネルギーは段階的にFe(III)のエネルギー値へ向けてシフトしているようにみえる(Fig. 4.3)。観測している90分の間では、すべてのFe(II)はFe(III)にならず、Fe(III)への酸化反応の途中であると示唆される。また、終点のスペクトルの形状が $\text{Fe}_3\text{O}_4((\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_3\text{O}_4)$ に類似していることから、Fe(II)とFe(III)が混在している状態と考えられる。第3章のメスバウアーの実験のFe(II)過剰下のFig. 3.3において、反応を開始してから4時間後ではFe(II)とFe(III)のピークが両方確認できていることから、Fe(II)過剰下の終点はFe(II)とFe(III)が混在している状態であるといえる。Fe(II)過剰下では、Cr(VI)に対しFe(II)が過剰に含まれているため、すべてのFe(II)が反応に使われるわけではないと考えられる。そのため、Fe(II)とFe(III)が混在していると考えられる。

第3章のメスバウアー分光法での時間分解能(最短1時間)では、Feの酸化挙動の観測は特にモル比当量下において困難であったが、QXAFS法を用いることで数分という時間スケールでFeの詳細な挙動について観測が可能となった



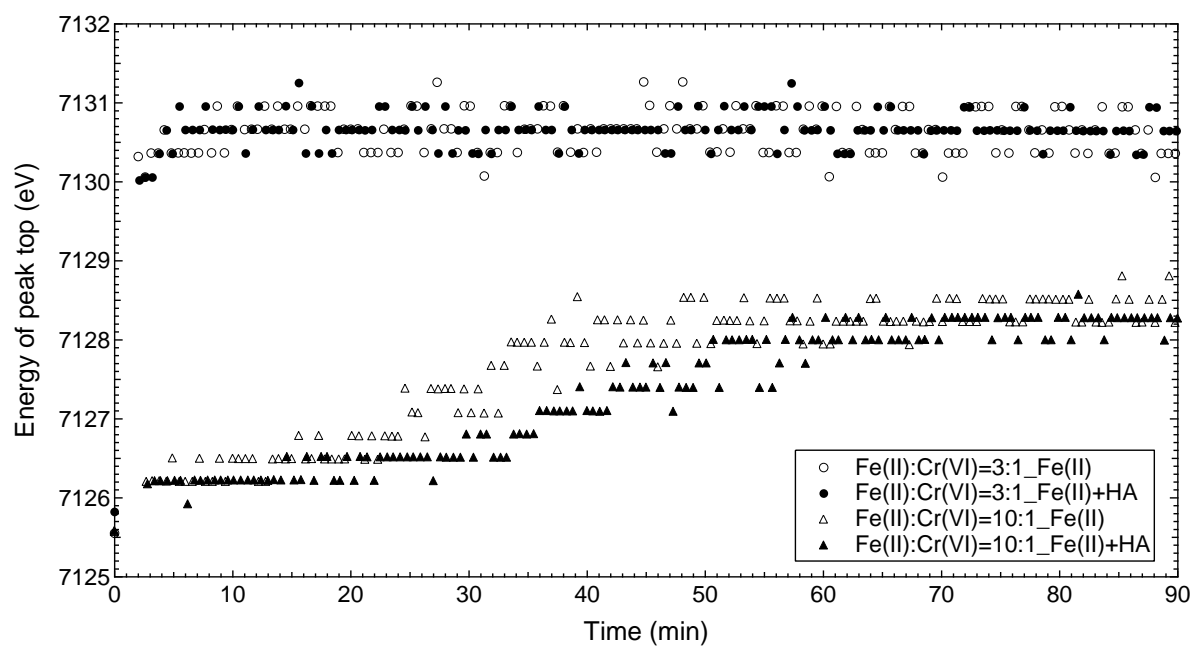


Fig. 4.3 Fe XANES スペクトルのピークトップのエネルギーシフトの様子

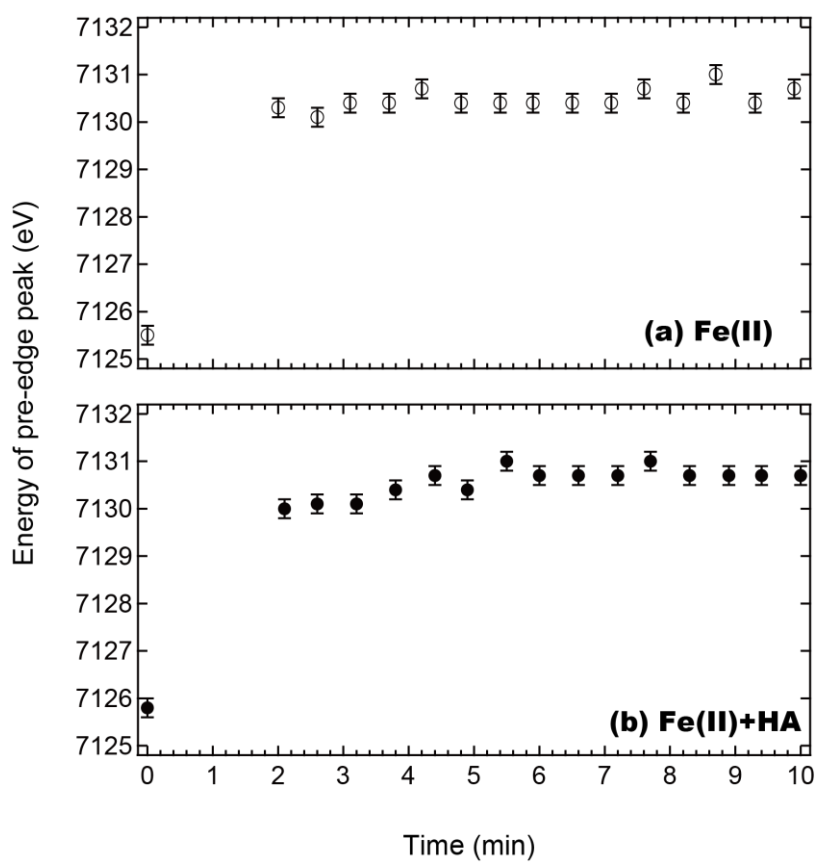


Fig. 4.4 モル比当量下における反応 10 分までのエネルギーシフトの様子

4.3.3 Cr と Fe の酸化還元挙動

次に、Fe(II)の Cr(VI)還元への寄与を評価するため、観測された Cr(VI)と Fe(II)の酸化還元挙動を比較する。Cr と Fe の挙動を同じ図中に示したものが Fig. 4.5 である。ただし、Cr と Fe の XANES スペクトルは同時に測定しているわけではないので、厳密にはFe と Cr の時間的挙動を一緒に考えることはできない。Fig. 4.5 上段がモル比当量下、下段が Fe(II)過剰下であり、左側に並べた図(Fig. 4.5 (a), (c))が Fe(II)系、右側(Fig. 4.5 (b), (d))が Fe(II)+HA 系である。左の縦軸には Cr(VI)の割合を、右側の縦軸に Fe の XANES スペクトルのピークトップのエネルギーを表してある。

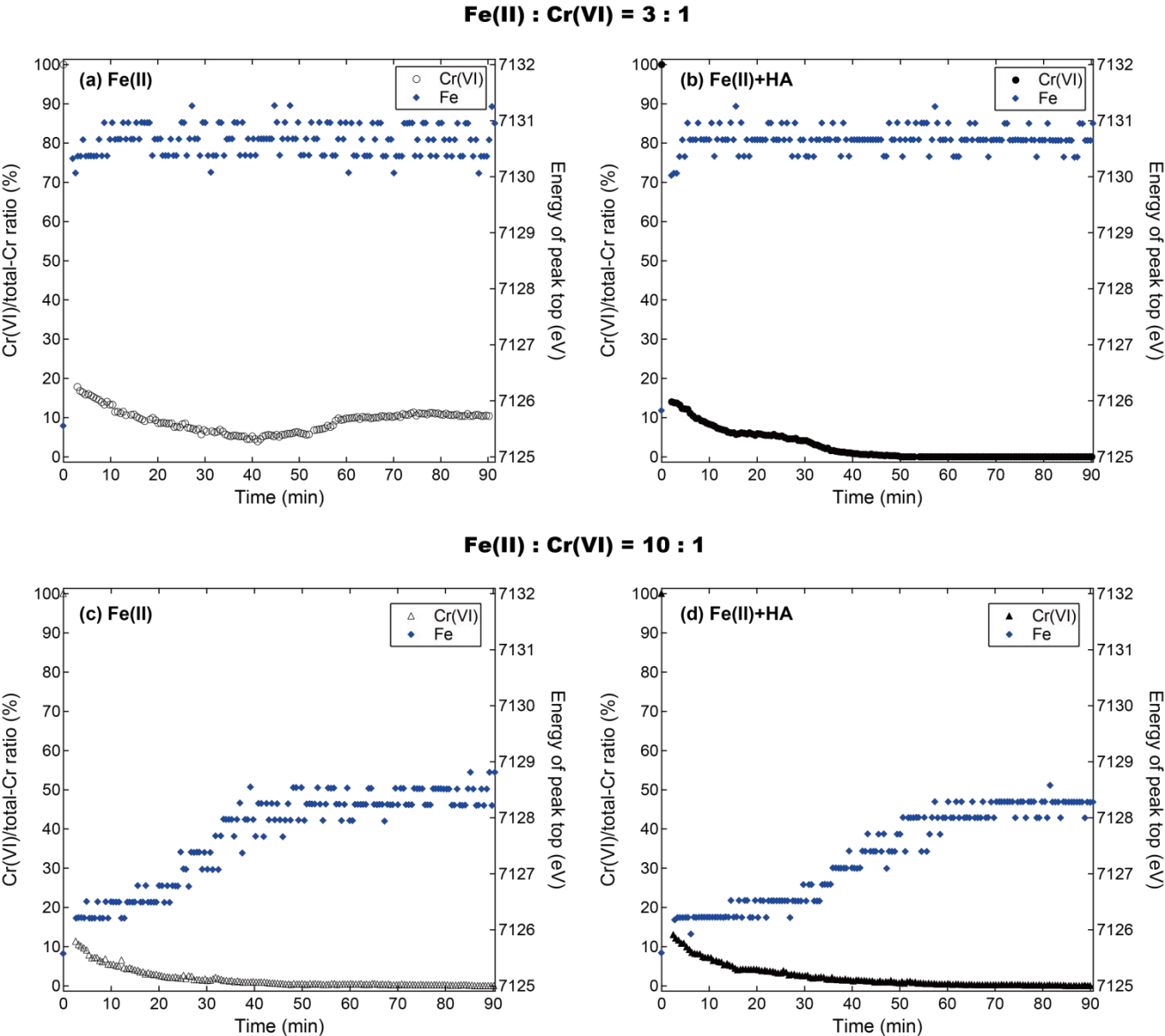
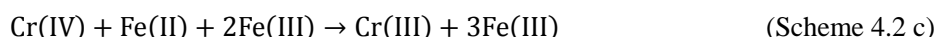
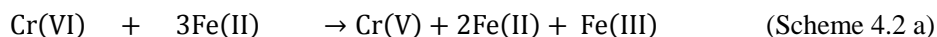


Fig.4.5 Cr と Fe の酸化還元挙動

Fe(II)系(Fig. 4.5 (a), (c))について、モル比当量下の反応(a)では Cr(VI)は完全に還元されなかったが、Fe(II)過剰下(c)においては、すべての Cr(VI)が還元された。これは、Fe(II)の量によるものと考えられ、モル比当量下(a)では、還元剤としての Fe(II)が少なく、Cr(VI)が Fe(II)を使い果たした後、還元剤がないため Cr(VI)は還元されずにそのまま残ったと考えられる。Fe(II)過剰下(Fig. 4.5 (c), (d))では、HA の有無に依らず Cr(VI)はすべて還元された。これは、Cr(VI)に対し Fe(II)が過剰に入っているためと考えられる。

モル比当量下(Fig. 4.5 (a), (b))の反応を考える。Fe(II)は 4 分ですべて Fe(III)に酸化され反応が終了した一方、Cr(VI)は Fe(II)が Fe(III)に酸化された後も、しばらくは還元されていた。Fe(II)の酸化挙動と Cr(VI)の還元挙動が合わない。Cr と Fe の酸化還元電位は、Cr が 1.33 V、Fe は 0.77 V であり、Cr は強力な酸化剤となる。そのため、Fe(II)は Cr(VI)により素早く酸化されると考えられる。また、Cr と Fe の酸化還元反応において授受される電子数を考えると、3つの Fe(II)から3つの電子が Cr(VI)に授受され、Cr(VI)還元反応は進行する(Scheme 4.1)。Cr(VI)は、Cr(V)、Cr(IV)を経て Cr(III)に還元される。酸化還元反応は一般的に、電子を一つずつ授受しながら進行し、Cr(VI)の Cr(III)への還元反応は以下の3つの過程をたどると考えられる(Scheme 4.2)。



電子数(反応分子数)から考えれば、Cr(VI)の Cr(III)への還元速度に比べ、Cr(VI)による Fe(II)の酸化反応は 3 倍速い反応であると推測可能である[15]。Fe(III)と Cr(III)それぞれで生成反応が終了するまでに、1 段階か 3 段階かで差があるとすれば、Fe(II)は Fe(III)にすぐに酸化されるが、Cr(VI)は電子を 3 つもらい、Cr(V)、Cr(IV)を経て Cr(III)に還元されるため、Fe(II)の酸化反応に比べ Cr(VI)の還元速度は遅くなると考えられる。Fe(II)の酸化反応終了時間と Cr(VI)の還元反応の終了時間が合わない理由はここにあると考えられる。よって、Fe(III)が Fe(II)に酸化された後も、Cr(VI)の還元が観測されたと考えられる。

Fe(II)系では Cr(VI)がすべて還元されずに残ったのに対し、Fe(II)+HA 系ではすべての Cr(VI)が Cr(III)に還元された。Fe(II)系では、最終的に約 10%の Cr(VI)が残った。Fe(II)系では出発物質の Fe(II)がすべて Fe(III)に酸化され消費され、還元剤がなくなったため Cr(VI)がすべて還元されずに残ってしまったと考えられる。反応途中で Cr(VI)が増える原因については言及しないが、この反応系では約 10%の Cr(VI)が残るとすると、最初に Cr(VI)が 10%になった時間、つまり 13 分で平衡に達したと推定することができる。本研究では、Fe(II)の Cr(VI)による酸化反応速度を定量的に評価していないため、単純に 3 倍速い反応といえないかもしれない。しかし、4 分間での Fe(II)の酸化反応の完了に遅れて 13 分で Cr(VI)の還元反応が平衡に達したのと考えられる。一方、Fe(II)+HA 系では、50 分で Cr(VI)がすべて Cr(III)に還元され、Fe(II)がない状態でも Cr(VI)は還元された。この反応系には HA が存在しているため、HA の寄与が考えられる。HA は Cr(VI)を還元できるだけでなく Fe(III)

## 第4章 Fe(II)とフミン酸共存下における Cr(VI)還元プロセス

も還元可能である。以上のことより、Fe(II)+HA 系における Fe(II)が消費された以降の Cr(VI)の還元は、(1) HA によるもの、または、(2) HA が還元した Fe(II)によるもの、の2通りが考えられる。

そこで、上記(1)、(2)のどちらなのかを明らかにするため、HA 単独による Cr(VI)還元挙動を観測した。モル比当量下の反応系の Cr のモル数に合わせ秤量した Cr(VI)(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)試薬に、HA 溶液を 25  $\mu$ L 滴下して、90 分間 QXAFS 測定し Cr(VI)還元反応を観測した。5 g/L HA 溶液を Cr(VI)に滴下し、測定を開始したが 90 分経過しても、pre-edge peak の強度および面積に変化は見られなかった。120 分まで測定を続行したが、pre-edge peak の強度の変化は観測できなかった。次に、モル比当量下 Fe(II)+HA 系と同様に HA 溶液の濃度を 10 g/L に変えて同様に観測したが、90 分間経過しても pre-edge peak の強度および面積に変化は見られなかった。HA による Cr(VI)還元反応は HA 濃度が高いほど還元速度は速くなる[32]。しかしながら、90 分間の測定時間内には Cr(VI)の還元反応は生じなかった。これより、HA による Cr(VI)の還元反応は、Fe(II)による還元とは異なり、非常に遅い反応であることがわかった。そして、その反応の時間軸は数時間から数日(hours to days)の反応であることが示唆された。この結果は、腐植物質による Cr(VI)還元反応は非常に遅い反応であることを観測した先行研究と一致する[16, 52, 55-57]。HA による Cr(VI)還元反応を観測するには、非常に多くの時間を要するため、マシンタイムの都合もあり反応終点まで観測することはしなかった。HA のみの Cr(VI)還元反応は、還元剤が Fe(II)のみ、Fe(II)+HA の両方の時とは異なり、とても遅い反応であることがわかった。

話を戻す。Fe(II)+HA 系では、初期の Fe(II)の寄与も含まれるが、50 分ですべての Cr(VI)が還元された。Fe(II)系では 13 分で平衡に達したと考えられるので、初期の Fe(II)の寄与は 13 分とすると、その後 37 分かけて Cr(VI)が上記(1)、(2)のどちらかの寄与により還元されたことになる。前述した Cr(VI) v.s. HA の実験では、90 分間では Cr(VI)の還元反応は観測されなかった。これより、37 分間では HA により Cr(VI)の還元反応は生じないと考えられる。よって、Fe(II)+HA 系で観測された反応終点までの Cr(VI)還元反応には、HA が還元し再生成した Fe(II)が寄与していると考えられる。Fe(II)+HA 系において、HA は Fe(III)の還元反応に主として寄与していると考えられる。

XANES スペクトルのエネルギーシフトからでは、HA による Fe(II)の再生成を捉えることはできなかった。これは、HA により Fe(II)が生成するが、それらはすぐに Cr(VI)還元反応に使われるため、一時的な Fe(II)の増加分を XANES スペクトル上では捉えることができないのではないかと。

### 4.3.4 Cr(VI)還元プロセス

第3章で明らかにした HA の役割と本章での Fe と Cr の QXAFS 連続測定により観測した酸化還元挙動から、Fe(II)と HA 共存下における Cr(VI)還元反応には、主に Fe(II)が寄与していることが推察される。しかし、Fe の XANES スペクトルのピークトップのエネルギーシフトだけでは、Fe(II)と HA の寄与の仕方を明らかにするうえで不十分である。本項では、今までの実験により得られた知見を踏まえ、観測された Cr(VI)還元挙動から 2 つの還元剤の寄与の仕方をより詳細に考察する。

モル比当量下、Fe(II)過剰下どちらにおいても、初期の Cr(VI)還元(減少)量は大きく、約 2 分間で

Cr(VI)は約 10%まで減少した(Fig. 4.1)。モル比当量下、Fe(II)過剰下、HA の有無に関係なく、すべての反応系で類似した挙動をとっていることから、0 次反応ではないかと推測した。0 次反応とは、反応物の濃度に依らない反応のことである。濃度は時間とともに直線的に減少する反応であることから、eq. 4.1 が成り立つ。

$$-\frac{d\text{Cr(VI)}}{dt} = k^0 \text{ (constant)} \quad (\text{eq. 4.1})$$

ここで、Cr(VI)は Cr(VI)の濃度を表しており、ここでは試料中の Cr(VI)割合(%)を用いる。 $k^0$ は、0 次反応における反応速度定数を表す。0 次反応では、 $v = k^0$ となる。

すべての反応系で  $k^0$  の値が同じになれば、初期に観測された速い反応は反応物の濃度、すなわち Fe(II)/Cr(VI)モル比および HA の有無に依存しない 0 次反応とすることができる。そこで、0 次反応であるか検討するため、初期の Cr(VI)減少量の傾きから  $k^0$  を求め、各反応系で比較を行った。各反応系における  $k^0$  の値は Table 4.2 の通りである。

**Table 4.2 初期の 0 次反応における反応速度定数**

No.	Fe(II)/Cr(VI) molar ratio	experiment	$k^0$ (% $\cdot\text{min}^{-1}$ )
A	モル比当量	Fe(II)	$5.9 \pm 0.7$
B	Fe(II) : Cr(VI) = 3 : 1	Fe(II)+HA	$6.7 \pm 1.0$
C	Fe(II)過剰	Fe(II)	$4.4 \pm 0.8$
D	Fe(II) : Cr(VI) = 10 : 1	Fe(II)+HA	$5.2 \pm 0.8$

便宜上、各反応系について Table 4.2 で示した No.を用いることにする。A と C、B と D を比較し、Fe(II)/Cr(VI)モル比の影響を考える。エラーの影響を考慮しても  $k^0$  値は、 $A = C$ 、 $B = D$  となりモル比に依存しない反応であるといえる。次に、A と B、C と D を比較する。HA が入っている方が速度定数は若干大きくなるが、エラーを考慮すると相違はない。よって、HA が反応速度に影響を及ぼさないことがいえる。これにより、この初期の反応は Fe(II)/Cr(VI)モル比および HA の有無に依存していない反応であることが考えられる。A と D、B と C を比較すると、 $A = D$  であるものの、B は C に比べて僅かに高い値を示している。 $B > C$  であることから、モル比に依存する可能性が考えられるが、 $A = D$  であることから、モル比、HA に依存していない反応であると支持される。よって、初期の速い Cr(VI)の減少は、Cr(VI)/Fe(II)モル比および HA の有無に依らない 0 次反応といえることができる。

Cr(VI)の割合や還元剤の割合に依らず、初期には必ず速い Cr(VI)の減少がみられた。これは、反応開始直後は、反応物はまだ消費されておらず、反応量は各反応系で同じであり、それぞれの反応物の接触回数が多いためと考えられる。初期の反応量は同じであり、その後反応が進むにつれて各反応系の Cr(VI)や還元剤の量に応じた Cr(VI)還元挙動が観測されるものと考えられる。これまでの

## 第4章 Fe(II)とフミン酸共存下におけるCr(VI)還元プロセス

研究では、初期の大きな減少を無視し、始点から終点までを区切ることなくフィッティングし、直線性を示すことから1次反応としている研究が殆どであった。しかし、本研究において高時間分解能で異なるモル比で比較することにより、反応開始直後は0次反応となり、反応途中で反応次数が変わることが明らかになった。

次に、Cr(VI)還元反応に対し各還元剤がどのように寄与しているかについて詳しく考察するため、Fig. 4.1 で得られた Cr(VI)還元割合から  $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$  をプロットし、そのプロットの直線性から還元プロセスを評価した。反応初期の速い減少は0次反応と考えられるため、フィッティングは測定第2点以降(約2分以降)から試料中のCr(VI)割合が0%になったところまでを行った。片対数プロットの直線近似に基づき反応速度定数  $k$  および相関係数( $R^2$ )を算出した(eq. 4.2)。各反応系における反応速度定数と相関係数を Table 4.3 に、片対数プロットを Fig. 4.6 に示す。反応速度定数、相関係数を Fig. 4.6 に併せて表記した。また、モル比当量下 Fe(II)系においては、反応途中で Cr(VI)の増加がみられる結果となったので、今後の考察から省くことにした。

$$\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0) = -kt \quad (\text{eq. 4.2})$$

モル比当量下 Fe(II)+HA 系(Fig. 4.6(a))は、他の2つの反応系(Fig. 4.6 (b),(c))と比べて異なる挙動を示していた。モル比当量下 Fe(II)+HA 系(Fig. 4.6 (a))では、反応中に速度は変化した。一方、Fe(II)過剰下(Fig. 4.6 (b), (c))においては、一定の速度で Cr(VI)が還元されていく傾向があることがわかった。第2章において Fe(II)が Cr(VI)還元反応に寄与している時は直線性を示し、フミン酸が寄与している時は非線形になることがわかった。Fig. 4.6 (a) ~ (c)すべてにおいて、測定第2点目の約2分以降の反応は、相関係数が直線性を示していることから、Fe(II)の寄与が大きいと考えられる。Fe(II)+HA 系のモル比当量および Fe(II)過剰下では、どちらも HA が含まれるにも関わらず直線性を示した。よって、Fe(II)と HA 共存下の Cr(VI)還元反応では、Fe(II)の寄与が大きいと考えられる。

**Table 4.3** 1次反応に基づく反応速度定数と相関係数

Fe(II)/Cr(VI) molar ratio	experiment	rate constant $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	correlation coefficients ( $R^2$ )
モル比当量	Fe(II)+HA (Fig. 4.6 (a))		
Fe(II) : Cr(VI) = 3 : 1	2.1 ~ 14.5 min	$7.0 \times 10^{-2}$	0.9911
	14.5 ~ 30.3 min	$2.7 \times 10^{-2}$	0.9082
	after 30.3 min	$1.47 \times 10^{-1}$	0.9942
Fe(II)過剰	Fe(II) (Fig. 4.6 (b))	$5.6 \times 10^{-2}$	0.9748
Fe(II) : Cr(VI) = 10 : 1	Fe(II)+HA (Fig. 4.6 (c))	$5.8 \times 10^{-2}$	0.9906

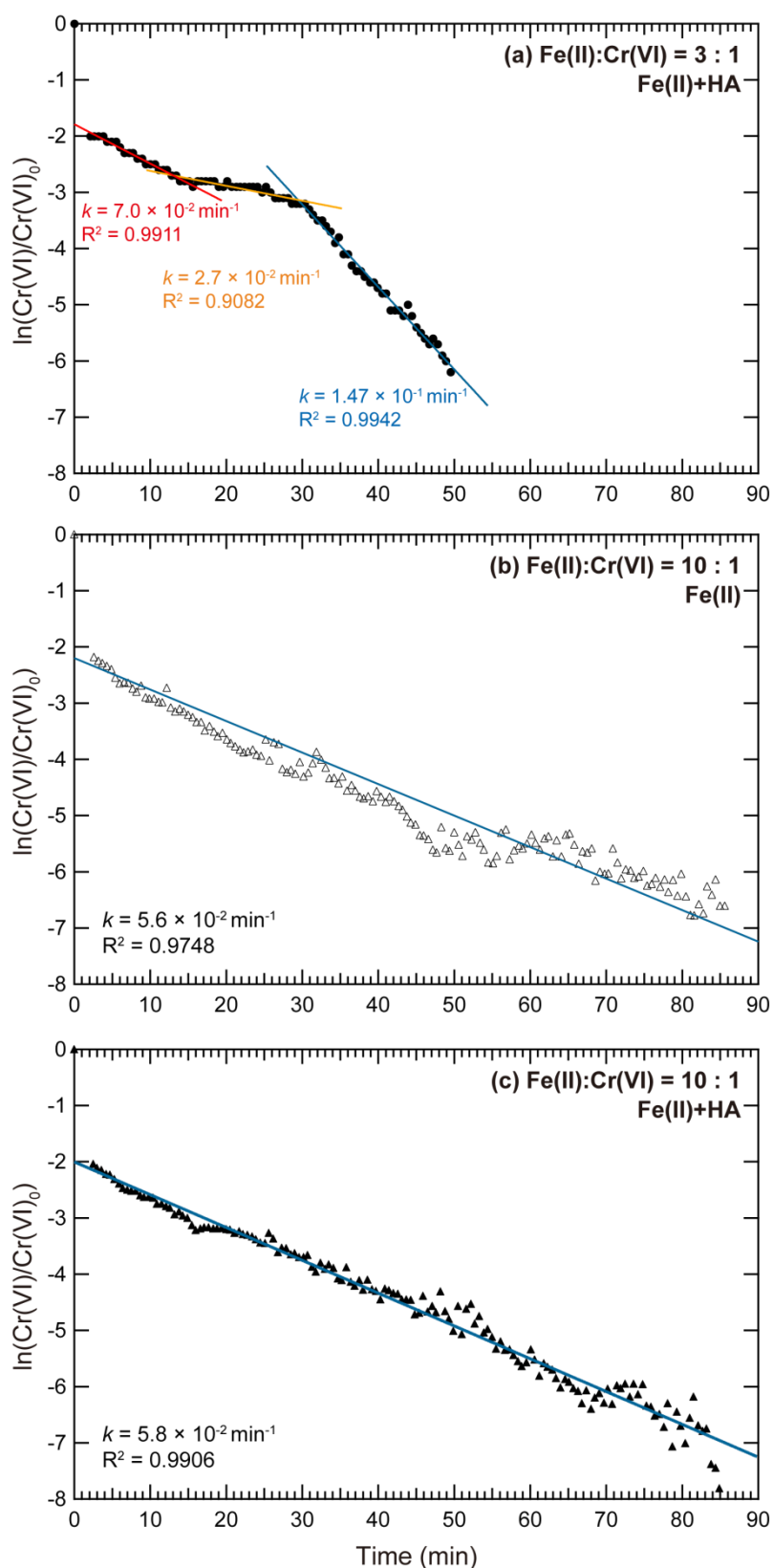


Fig. 4.6 各反応系の半対数プロット

(a) モル比当量( $\text{Fe(II):Cr(VI)} = 3:1$ ),  $\text{Fe(II)+HA}$  系、  
 (b)  $\text{Fe(II)}$  過剰( $\text{Fe(II):Cr(VI)} = 10:1$ ),  $\text{Fe(II)}$  系、(c)  $\text{Fe(II)}$  過剰,  $\text{Fe(II)+HA}$  系

## 第4章 Fe(II)とフミン酸共存下におけるCr(VI)還元プロセス

特異的な挙動をしたモル比当量下 Fe(II)+HA 系(Fig. 4.6 (a))について考察する。Fig. 4.6 (a)では、2.1 分以降、プロットの傾きが3段階(phase)に変化したと考えた。HA 単独による Cr(VI)還元反応は非常に遅いことと Cr(VI)還元反応に付随した Fe の挙動と併せて、Cr(VI)還元反応には出発物質の Fe(II)と HA によって再生された Fe(II)が寄与していると考えられた。さらに、直線近似により求めた各 phase の相関係数から、プロットは直線性を示すことが確認された。これより、モル比当量下 Fe(II)+HA 系における Cr(VI)還元には Fe(II)の寄与が大きいといえる。このことは、第2章において、Fe(II)が Cr(VI)還元反応に寄与すると、片対数プロットは直線性を示すとした結論を支持する。

2.1 分以降、緩やかな減少になり、さらに速度が緩やかになった後、反応後半 30 分付近で速度は上昇した。Fig. 4.6 (a)の赤線で示された1段階目では、出発物質の Fe(II)が寄与していると考えられる。Fe の酸化挙動をみると Fe(II)は4分で使い果たされているので、出発物質の Fe(II)は既に消費されており、矛盾が生じる。しかし、前述した通り、Fe(II)の酸化反応は Cr(VI)の還元反応に比較して3倍速いと推測できる[15]。そのため、Fe(II)の挙動としては4分で Fe(III)に酸化されてはいるものの、それに付随した Cr(VI)還元反応は4分では完了せずに14.5分かかったとものと推測する。その後、段々と Cr(VI)還元反応に使える Fe(II)がなくなり、Fig. 4.6 (a)オレンジ色で示された2段階目のように Cr(VI)の還元反応は緩やかになったのではないかと。この反応の間、HA は Fe(III)から Fe(II)を生成しているものと考えられる。HA により Fe(II)が再生され、それは Cr(VI)還元反応に使われるため、Cr(VI)割合は還元され減る。その一方で、再生した Fe(II)は Cr(VI)に消費されながらも、HA により再び生成されるので Fe(II)の減少は抑えられ、その時点での反応系に占める Fe(II)の存在割合が Cr(VI)の割合よりも増加する。反応後半での速度の上昇は、HA により Fe(II)が再生され、Fe(II)が増加し、その場に存在している Cr(VI)に対して Fe(II)の割合が大きくなったために速度は加速したと考えられる。Cr(VI)の減少と Fe(II)の増加が反応速度を速くし、Cr(VI)と Fe(II)の存在割合が始状態から崩れ、Fe(II)が多くなることで速度は加速すると考えられる。反応が進むにつれ、Cr(VI)は一定に減少するが、還元剤である Fe(II)の割合が HA により増加するために、反応物に対して還元剤の割合が高くなり、残された Cr(VI)は一気に還元されるものと考えられる。以上のことより、HA により生成した Fe(II)が Cr(VI)還元反応に寄与すると、Cr(VI)還元挙動は時間に対して一定の減少速度ではなく、速度に変化が生じることがわかった。

次に、Fe(II)過剰下における Cr(VI)還元反応を考察する。Fe(II)系、Fe(II)+HA 系ともに片対数プロットは直線性を示していた。よって、Fe(II)過剰下においては Cr(VI)還元反応には Fe(II)が主に寄与していると考えられる。加えて、片対数プロットが直線性を示していることから1次反応であるといえる。Fe(II)+HA 系(Fig. 4.6 (c))では、Fe(II)系(Fig. 4.6 (b))と類似した挙動がみられた。HA が含まれているにもかかわらずプロットは直線性を示し、さらに Cr(VI)の還元速度は一定であった。Fe(II)系と相違ない還元挙動が観測されたことから、Fe(II)の寄与が大きいといえる。さらに、反応速度定数が Fe(II)系とほぼ同等の値を示しているため、寄与している Fe(II)は Fe(II)系と同じ Fe(II)と考えられる。よって、出発物質の Fe(II)が寄与しているといえる。還元剤である Fe(II)は過剰の状態であるので、Cr(VI)還元反応は十分に進行し、HA が再生した Fe(II)に頼らなくても反応が進むといえる。この反応系においても、HA による Fe(II)の再生反応は生じていると考えられるが、HA が再生



した Fe(II)の寄与は Cr(VI)の反応速度に現れてこず、Cr(VI)は一定の速度で還元されたと考えられる。Fe のエネルギーシフトの様子(Fig. 4.3)を比較すると、Fe(II)系に比べ Fe(II)+HA 系の方が Fe(III)へのシフトが若干遅い。これは、HA による Fe(II)の再生分が影響していると考えられる。以上のことより、Fe(II)過剰下における Cr(VI)還元プロセスは、還元剤として Fe(II)が過剰に含まれているため、Cr(VI)は Fe(II)によって還元されるといえる。加えて、出発物質である Fe(II)が大きく寄与していることが明らかになった。

Fe(II)が過剰に含まれている時、Cr(VI)は 1 次反応に従い直線的に減少していく。一方で、モル比当量の時は、Cr(VI)の減少は一定ではなく、速度を変えながら減少していき、反応後半で速度の上昇がおこることがわかった。さらに、Fe(II)が少ない環境下では、HA の促進剤としての役割が発揮されることがわかった。第 2 章におけるペレット試料での観測(Fig. 2.10 c))では、Fe(II):Cr(VI) = 7:1 のモル比であり Fe(II)過剰の反応系にもかかわらず、本章におけるモル比当量下(Fig. 4.6 (a))に類似した Cr(VI)還元挙動が観測された。これは、Fig. 2.10 c)はペレット表面での反応であるため、滴下した Cr(VI)溶液により溶出した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンは少なく、実際に Cr(VI)還元反応は当量に近いモル比で進行したためと考えられる。よって、Cr(VI)還元反応に使える Fe(II)が当量や少ない時、Cr(VI)還元速度は一定ではなく、反応途中で速度は変わるといえる。反応速度は変わるものの、Fe(II)が Cr(VI)還元反応に大きく寄与することがわかった。この時、HA は Fe(III)の還元を行い、Cr(VI)還元反応を進行させる助触媒的な役割を担っているものといえる。一方、Fe(II)過剰下においても、Fe(II)が強く寄与することがわかった。加えて、HA の有無にかかわらず一定の速度で Cr(VI)は還元されていくことがわかった。これより、Fe(II)と HA 存在下では、Fe(II)が Cr(VI)還元反応に直接的に寄与し、主要な還元剤となることが明らかになった。そして、HA は Fe(II)を再生し、Cr(VI)還元反応に対して促進剤としての役割を担っていることがわかった。

#### 4.4 結論

Fe(II)と HA 共存下での Cr(VI)還元プロセスを明らかにするために、Cr(VI)の還元反応と同時に Fe(II)の酸化反応を QXAFS 法により観測した。Fe(II)/Cr(VI)モル比、HA の有無に依らず、初期に速い還元反応が観測され、これらは 0 次反応であることがわかった。0 次反応の後、モル比や還元剤に応じた Cr(VI)還元挙動を示すことが明らかになった。Cr(VI)還元反応の片対数プロットの形状から Fe(II)と HA がどのように寄与しながら Cr(VI)を還元していくのか検討した。結果、Fe(II)と HA の両方が Cr(VI)の還元に寄与するのではなく、それぞれの還元剤は異なる寄与の仕方をしていることが明らかとなった。Fe(II)は Cr(VI)還元反応に直接的に寄与し、その一方で、HA は Fe(III)が生成すると、Cr(VI)より Fe(III)の還元に優先的に寄与することがわかった。Cr(VI)還元反応には Fe(II)が主要な還元剤となり、2 種類の Fe(II)、(1) 出発物質の Fe(II)と(2) HA が生成した Fe(II)が寄与することが明らかになった。また、HA は Cr(VI)を還元できるが、その還元速度は非常に遅い反応であるため、HA の Fe(III)を還元する速度の方が速いことが考えられた。これより、HA は Fe(III)の生成に伴い、優先的に Fe(III)を Fe(II)に還元し、その Fe(II)は Cr(VI)還元に寄与することが明らかにな

#### 第4章 Fe(II)とフミン酸共存下におけるCr(VI)還元プロセス

った。これは、第3章でのフミン酸の役割で記述したように、アニオンとカチオンの親和性により、Cr(VI)とFe(III)ではカチオンであるFe(III)の方がHAは親和性が高いことに由来するといえる。

また、異なるFe(II)/Cr(VI)モル比でCr(VI)還元挙動を観測することで、Fe(II)の大きな寄与は変わらないが、HAの寄与の度合いに違いがみられることがわかった。Fe(II)が少量の時は、HAがFe(II)を生成し、Cr(VI)還元反応を助けてくれる、いわば助触媒の機能が顕著に現れた。Fe(II)が過剰にある場合には、既にFe(II)が過剰に含まれるため、HAが再生したFe(II)の寄与分がCr(VI)還元速度に与える影響は少なく、速度に変化は現れてこないと考えられる。もし、添加したFe(II)がなくなってもHAが酸化されたFe(III)からFe(II)を再生してくれるため、Cr(VI)還元反応は進行するといえる。

Fe(II)とHA共存下におけるCr(VI)還元反応では、Fe(II)はCr(VI)還元反応に直接的に寄与するのでFe(II)の寄与の方がHAよりも大きいことが明らかになった。これより、Cr(VI)還元反応にはFe(II)が即効性が高いことがわかる。一方で、HAはFe(II)がCr(VI)還元直接寄与している傍らでFe(III)の還元を行っている。Cr(VI)還元反応には直接的に寄与するFe(II)が有効であるが、HAがそのCr(VI)還元反応を効率よく進めてくれる役割を担っていることが明らかとなった。還元剤の組み合わせによりCr(VI)還元挙動に違いが生じることがわかった。直接的に寄与するFe(II)に加え促進剤であるHAを加えることが、Cr(VI)還元反応を効率的に進める上での有効策である。本章で、還元剤がどのように寄与しながらCr(VI)還元反応が進行するのか、その還元プロセスが明らかになったことで、Cr(VI)汚染土壌の修復法に一つの知見を与えることができたと考えられる。

## 第5章 土壤中における Cr(VI)還元反応

### 5.1 序論

Fe(II)と HA を用いた単純系において Cr(VI)還元プロセスが明らかになったことにより、Cr(VI)に汚染された土壌の修復法が導けると期待できる。本章では、実際の環境下での Cr(VI)が流出した際の還元反応を評価するため、Fe とフミン酸量が既知の土壌試料(褐色森林土)を用いてモデル実験を行い、土壌における Cr(VI)還元プロセスを評価した。さらに、土壌ペレット試料に Cr(VI)溶液を滴下し、汚染を生じさせることで、大量に Cr(VI)が流出した時の土壌における拡散初期の挙動がわかり、Cr(VI)汚染土壌の汚染度に一つの指標を与えることができる。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 供試土壌

土壌試料には、日本の代表的土壌である褐色森林土を用いた。Cr(VI)非汚染土壌を鹿児島県屋久島町(白谷雲水峡地点)で、O 層(A<sub>0</sub> 層)を除き、表層土壌(0 - 15 cm : A 層)を、移植ごてを用いて採取した (Fig. 5.1)。採取した試料は、他の試料の混入がないように注意を払い、よく洗浄したポリ瓶に入れ、冷凍保管した。土壌分類は土壌地図を参照した[60]。採取した土壌試料は実験室に持ち帰った後、凍結乾燥を行い、室温で保存した。Cr(VI)汚染モデル実験を行う前に、土壌の化学組成を求めた。

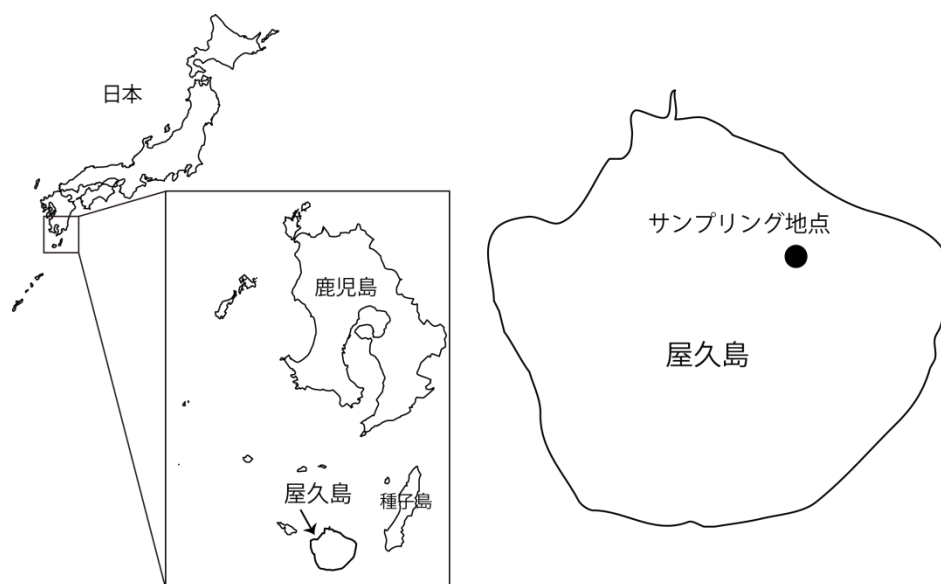


Fig. 5.1 土壌試料採取地点

## 第5章 土壌中におけるCr(VI)還元反応

### 5.2.1.1 褐色森林土

褐色森林土は、日本のみならず世界の湿潤温暖気候地域に分布し、北半球では北緯 30° ~ 50° 付近の山地に多く存在する。日本では沖縄を除く全都道府県に広く分布しており、全国土の 51.3% が褐色森林土である。理化学的な特徴としては、風化が進んでおり、陽イオン吸着などの特性に優れる[60]。

本研究では、アニオンである Cr(VI) の拡散を想定しているため、褐色森林土として屋久島の土壌を用いた。屋久島は花崗岩を母岩とし、塩基性に富んだ火砕流が堆積しているので、全体的には塩基性の土壌である。人為的汚染が極めて少ないとされる山中(白谷雲水峡地点、標高 707 m)の土壌を試料とした(Fig. 5.1)。

### 5.2.2 土壌試料中 Cr、Fe、Mn 含有量の測定

Cr 含有量に加えて、土壌中の Cr の酸化還元反応に寄与する Fe、Mn 含有量に着目した。土壌中の Cr、Fe、Mn 含有量は機器中性子放射化分析(Instrumental Neutron Activation Analysis: INAA)法により求めた。

凍結乾燥し、メノウ乳鉢で粉碎した Cr(VI) 非汚染土壌試料約 50 mg を精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入した。この試料を、機器中性子放射化分析(INAA)の短寿命、長寿命法を用いて土壌試料中の Cr、Fe、Mn 含有量を測定した。

#### 5.2.2.1 機器中性子放射化分析(INAA)

元素はその原子核に中性子が当たると不安定な放射性核種へと変化する。中性子放射化分析とは、試料に中性子を照射して測定対象の元素を放射性核種に転換させ、その放射(放射線のエネルギーと強さ)を測定して定性、定量分析を行う分析法である。試料の化学組成を、非破壊で多元素に渡り、高感度(ppm ~ ppb オーダー)で分析を行うことができる。

本研究では中性子放射化分析のうち、化学的な前処理を施さず非破壊で行う機器中性子放射化分析(Instrumental Neutron Activation Analysis: INAA)を行った。

INAA では主として生成した放射性原子核の壊変によって放出される放射線を測定する。この時、中性子が当たってから壊変するまでの時間(半減期)は元素によってばらつきがある。そこで本研究では、半減期が数十分程度のものを短寿命核種、数日程度のものを中寿命核種、数週間程度の半減期を持つものを長寿命核種とし、短寿命、中寿命、長寿命に便宜的に分けて測定を行った。これは、中性子照射直後は短寿命核種からの放射線が強く他の核種の放射線が正しく検出できず、数日後には短寿命核種の放射線が弱まり中寿命核種の放射線を測定できるようになり、同様に 2 週間程度経過すると中寿命核種からの放射線も弱まり長寿命核種からの放射線を測定できるようになることによる[61]。

この INAA の特徴は、あらゆる組成の試料に対して特に化学的狀態を考慮すること無く、一度に多数の元素の存在量に関する情報が得られることにある。また、多くの元素に関して高感度であり、

本研究のように様々な元素が含まれていると考えられる試料の定性・定量分析を行うのに非常に有効な手法であるといえる。また、先にも述べたように INAA の大きな利点の一つは、試料に対して化学的な前処理を施す必要が無く、試料を非破壊の状態で行う点である。INAA は分析精度や再現性は必ずしも高いとはいえないものの、このような利点によって前処理を行うことによる分析精度低下を防ぐことができ、微量元素における精度や再現性はむしろ高いといえることができる。

### 5.2.2.2 INAA 標準試料

INAA では標準試料を二種類用いる。一種類目は既知の濃度の元素を含むろ紙、二種類目は元素の組成が分かっている底質の標準試料である。前者は INAA 解析時のエネルギーファイル、スタンダードファイルの校正に用い、後者は得られた定量値の信憑性を確かめるための二次標準試料として用いる。

一種類目の標準試料として、測定の対象となる元素を既知濃度で含むろ紙を用いた。これは、硝酸で洗って金属元素などを除いた後のろ紙(No.5C、東洋ろ紙株式会社)に原子吸光分析用標準溶液または特級試薬から調製した溶液をしみこませ乾燥させたものである。このろ紙を折り畳んだものを底質試料と同様にポリエチレン袋に二重に封入して、測定に用いた。

二次標準試料としては、国立環境研究所発行の Pond Sediment(NIES Certified Reference Material No.2; NIES No.2)、及び地質調査所発行の岩石標準試料である Jlk-1 を用いた。これらを土壌試料と同様に約 50 mg を精秤したものをポリエチレン袋にシールした。ただし、NIES No.2 は水分を除去するため、実験用オーブンで 110 °C、5 ~ 6 時間強熱乾燥したものを用いた。

### 5.2.2.3 INAA 測定、解析

中性子の照射は茨城県東海村にある日本原子力研究開発機構の研究炉 JRR-3M を使用し、ガンマ線のスペクトルの測定も同研究所にて行った。それぞれの元素の半減期から、Mn(半減期: 2.58 時間)については短寿命核種、Fe(半減期: 44.6 日)、Cr(半減期: 27.7 日)については長寿命核種として Table 5.1 の条件でガンマ線スペクトルの測定を行った。試料は、短寿命核種測定用と長寿命核種測定用の 2 種類作成し、別々に照射した。解析には当研究室で作成された INAA のスペクトル解析用ソフト(aa.exe)を用いた。まず、3 点のろ紙の標準試料の測定結果の平均化を行い、エネルギーファイルとスタンダードファイルの校正を行う。これを用いて各試料のスペクトルを解析する。標準試料の平均化の際に、他の二つの標準試料と大きく値のずれているものは異常値として除去した。

**Table 5.1 INAA 測定条件**

	Mn (短寿命核種測定)	Fe、Cr (長寿命核種測定)
照射時間	15 秒	5 分
冷却時間	約 10 分	約 20 日
測定時間(Live Time)	600 秒	9000 秒

5.2.3 腐植物質量(フルボ酸(FA)、フミン酸(HA))の測定

土壌中の腐植物質量を測定するため、全有機炭素(TOC)分析による測定を行った。TOC 分析とは、土壌などの乾燥試料中の炭素を腐植物質(HS)態炭素(フミン酸(HA)、フルボ酸(FA))、非 HS 態炭素(non-HS)および、その他の有機物(NaOH 不溶分)に分画し、試料中全炭素に対する上記成分の割合を把握する手法である。

2 mm の篩を通した Cr(VI)非汚染乾燥土壌試料 5 g を測定試料とした。TOC 分析実験操作は Fig. 5.2 の通りである。

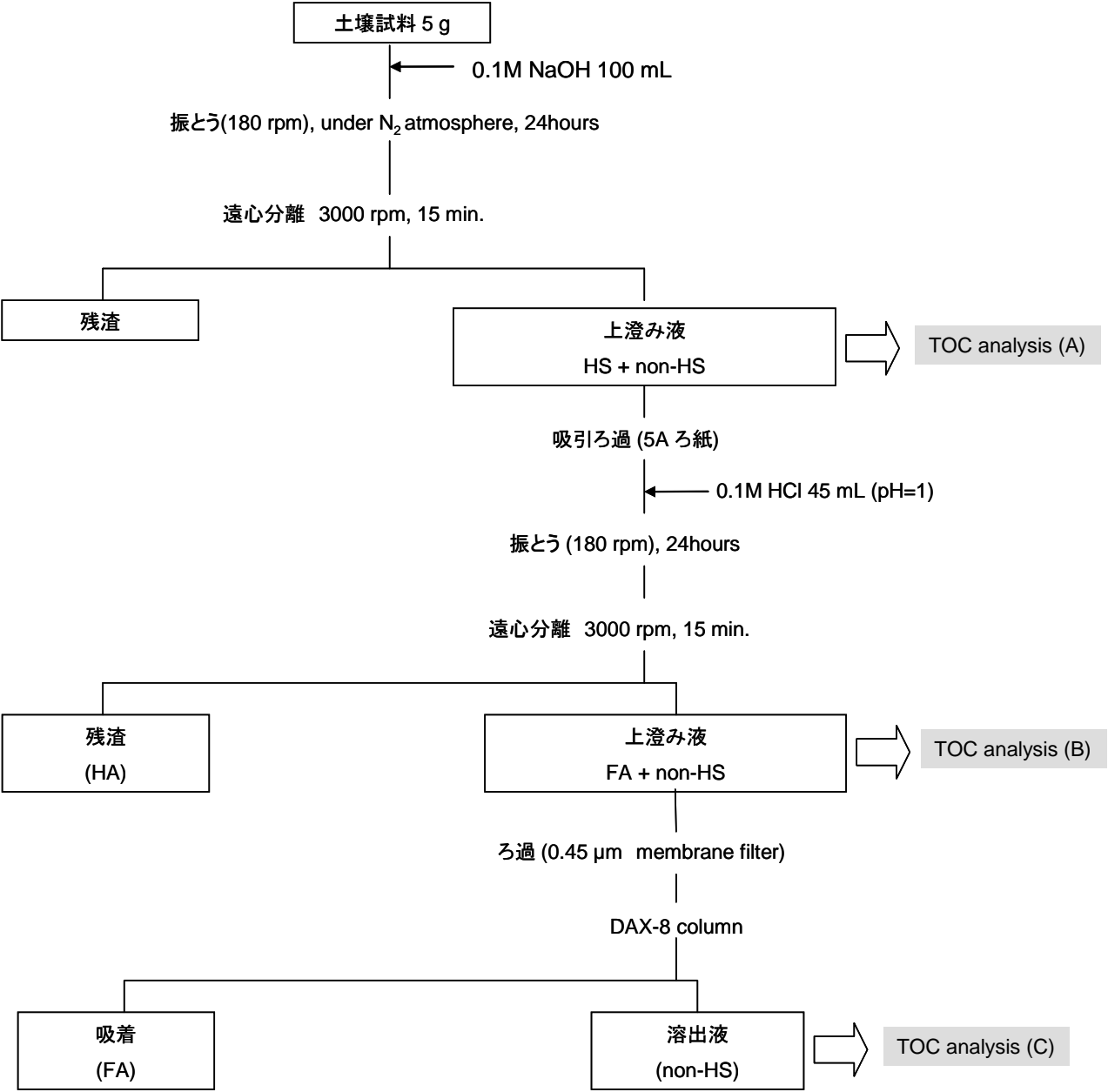


Fig. 5.2 TOC 分析実験操作

HS 態炭素、HA 態炭素、FA 態炭素量の求め方は以下のとおりである。

HS 態炭素の量 = (HS 態炭素) - (non-HS 炭素) = TOC analysis (A) - TOC analysis (C)

HA 態炭素の量 = (HS 態炭素) - (non-HS + FA 炭素) = TOC analysis (A) - TOC analysis (B)

FA 態炭素の量 = (non-HS + FA 炭素) - (non-HS 炭素) = TOC analysis (B) - TOC analysis (C)

#### 5.2.4 Fe(II)含有量の測定

Fe(II)含有量の測定には、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を用いた。150  $\mu\text{m}$  の篩を通した Cr(VI)非汚染乾燥土壌試料を、メスバウアースペクトル測定用真鍮製ホルダー(内径 16 mm、厚さ 1 mm)に 200 mg 程度入れ、測定を行った。メスバウアースペクトルの測定・解析条件は第 3 章 3.2.3 項の通りである。得られたスペクトルのピーク面積から Fe(II)の相対含有比を求め、INAA 法で求めた Fe 含有量から Fe(II)含有量を求めた。

#### 5.2.5 Cr(VI)還元挙動の観測

150  $\mu\text{m}$  の篩を通した Cr(VI)非汚染乾燥土壌試料約 200 mg を精秤し、第 2 章で作成したペレット試料と同様に、錠剤成型器を用いてペレットを作成した。その後、ペレット試料に 1% Cr(VI)溶液を 25  $\mu\text{L}$  滴下し、ポリエチレン袋に封入後、速やかに QXAFS 法にて Cr(VI)の還元反応を観測した (Fig. 2.4)。

QXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C で行い、セットアップは Lytle 型検出器を用いた蛍光法であり、常温常圧下で行った。QXAFS 測定条件は Table 5.2 の通りである。Lytle 型検出器のフィルターにはバナジウム箔(3  $\mu\text{m}$  厚)を用いた。電離箱には、Ar ガスを使用し、Cu foil でエネルギー校正を行った。その後、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬を用いて pre-edge peak のエネルギー位置を 5992.3 eV となるように補正を行った。モノクロメーター結晶面は Si(111)を使用した。得られたスペクトルの解析には Rigaku REX2000 を用いた。得られた吸収スペクトルのバックグラウンドは、pre-edge peak の低エネルギー側の吸収に対して一次関数でフィッティングを行い、スペクトル全体から差し引いた。本研究では、価数変化に着目し、XANES 領域のみの測定、解析を行った。Cr(VI)割合の算出は第 2 章 2.2.7 項と同様に行った。

Table 5.2 QXAFS 測定条件

energy range (eV)	scan time (s)	data points	integration time at each point (s)
5953.8 ~ 6058.8	60	503	0.1170

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 土壌の特性

QXAFS による Cr(VI)還元反応の観測を行う前に、本実験に用いた土壌の化学的特性を調べた。結果を Table 5.3 に示す。また、Cr(VI)溶液を滴下する前に、XAFS 法により Cr(VI)非汚染であることを確認した。

**Table 5.3 土壌の特性**

soil type	organic matter		total-Cr (mg/kg)	total-Fe (%)	Fe(II) (%)	total-Mn (mg/kg)
	humic acid	fulvic acid				
	(mg/g)	(mg/g)				
brown forest soil	20.8	4.07	15.7	6.45	1.03	882

Cr(III)は Mn(IV)によって酸化されることはよく知られており、土壌中では MnO<sub>2</sub> に由来する Mn(IV)と Cr(III)が反応するといわれている[8]。INAA 法により求めた Mn 濃度は 882 mg/kg であったが、土壌中の Mn(IV)と Cr(III)の反応は表面反応であり、INAA 法により求めた Mn 含有量は土壌を構成しているすべての成分の含有量であり、Cr の酸化還元反応に関与しない鉱物中の内圈の Mn 量も含まれる。そのため、この Mn 量から直接的に酸化還元反応を評価することはできない。しかし、Eh-pH ダイアグラムより、本実験条件下では MnO<sub>2</sub> による Cr(III)の Cr(VI)への酸化は考えられない。これより、本実験では還元された Cr(III)の酸化反応は起こらないと考えられる。

#### 5.3.2 土壌中の Cr(VI)還元反応

土壌ペレットに Cr(VI)溶液を滴下し、土壌に Cr(VI)汚染を生じさせた。滴下した Cr(VI)溶液は、すぐにペレット試料に染み込み、反応が始まったと考えられる。土壌に Cr(VI)溶液滴下後からの Cr(VI)の割合の時間変化を Fig. 5.3 に示す。反応開始 10 分から 17 分と 80 分から 82 分までは、装置のエラーによりデータが欠損しているが、考察に影響はしないものと考えられる。Fig. 5.3 に示したように、土壌中の Cr(VI)の還元反応は Cr(VI)滴下後速やかに始まり、124 分で 86%の Cr(VI)が Cr(III)に還元された。還元剤を添加しなくても Cr(VI)の還元は生じたことより、本実験に用いた土壌には Cr(VI)還元能力があるといえる。



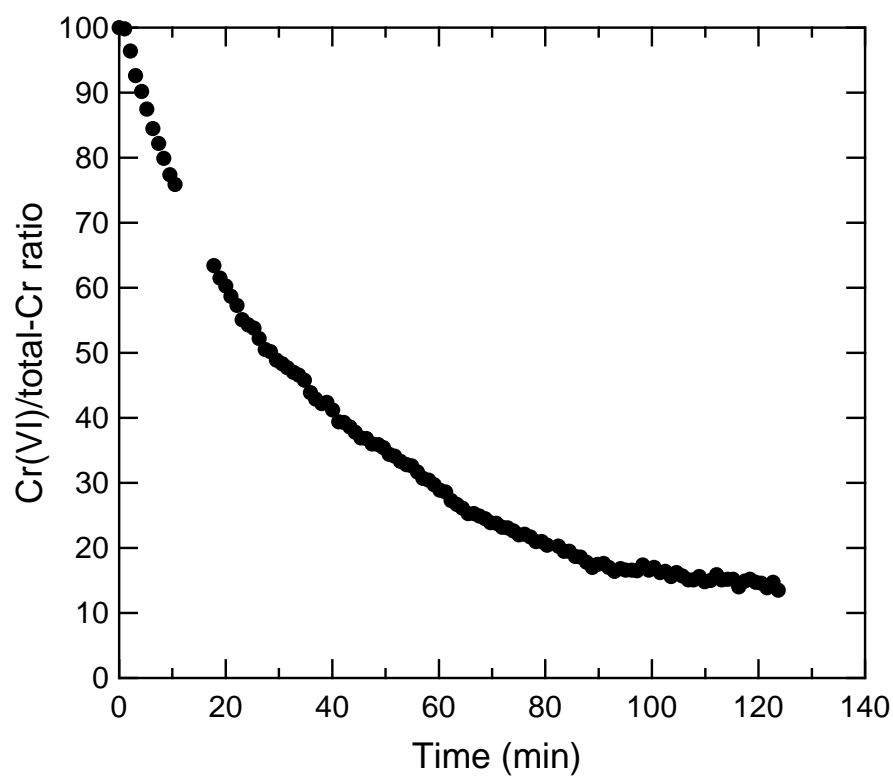
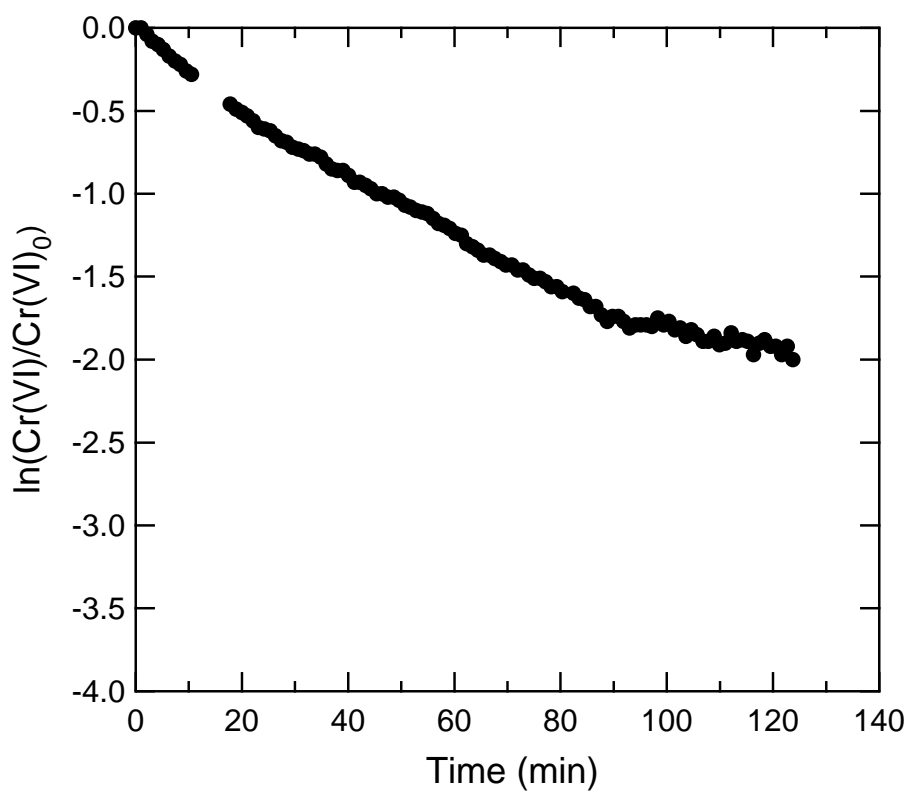


Fig 5.3 土壌中の Cr(VI)還元割合

Fig. 5.4 反応時間に対する  $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$  プロット (片対数プロット)

## 第5章 土壌中におけるCr(VI)還元反応

単純系で得られたFe(II)とHAの還元プロセスに基づいて、土壌中におけるCr(VI)還元プロセスを評価した。Fig. 5.3のCr(VI)還元割合を反応時間に対して $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$ でプロットしたものをFig. 5.4に示す。Fig. 5.4をみると、プロットは90分以降緩やかになり、ここで速度が変化していると考えられる。90分における試料中のCr(VI)の割合は17%であることから、まだ還元反応は終了していないと考えられる。約90分までの還元反応速度が速く、その後還元速度は緩やかになった。これは、第2章で観測したHAの反応系(Fig. 2.10 b))と類似しており、初期の還元速度が相対的に速く、時間とともに緩やかになる反応系と考えられる。よって、本土壌においてはHAの寄与が大きいといえる。しかし、Fig. 2.10 b)のHAのみの系よりも初期の還元速度が速いのは、本土壌中のHA含有量の違いに起因していると考えられる。HA含有量が多いほどCr(VI)還元反応速度は上昇する[32]。本実験で用いた土壌中のHA含有量は、第2章で評価した単純系におけるHA含有量の2倍であるので、初期の還元速度は単純系より速くなったと考えられる。

本実験で使用した土壌中のFe量は、全Cr、Cr(VI)量に比べて明らかに多い。しかし、片対数プロットの直線性から考えるとFe(II)のCr(VI)還元への寄与は少なかった。土壌中に含まれるFeの主な成分はFe(III)であり、Fe(II)は鉱物中に取り込まれている[59]。そのため、土壌中のFe(II)によるCr(VI)還元は、鉱物からのFe(II)の溶解に依存する[62]。今回滴下したCr(VI)溶液量25  $\mu\text{L}$ では、鉱物からの $\text{Fe}^{2+}$ イオンの溶出は起こらなかったと考えられる。また、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法で得られたスペクトルの面積から求めたFe(II)量は1.03%であるが、この値は鉱物中の内圏のFe(II)も含めたFe(II)の総量を示している。そのため、鉱物表面上でのCr(VI)と反応するFe(II)量ではない。Cr(VI)還元反応に寄与するFe(II)を直接示していないが、1.03%のFe(II)のうち、溶液量25  $\mu\text{L}$ で溶出されるFe(II)量は僅かな量であると考えられる。それゆえ、本土壌では、Cr(VI)還元反応に使えるFe(II)が少なく、HAの寄与が大きくなったと考えられる。もし、Fe(II)がCr(VI)還元に寄与した場合は、Cr(VI)の還元により生成したFe(III)がHAにより有用なFe(II)に還元されるため、Fe(II)+HAの反応系で観測されたように反応後半で還元速度は速くなり、かつそのプロットは直線性を示す反応になることが予想される。

土壌中のCr(VI)還元には、腐植物質やFe(II)だけでなく、微生物など多くの物質、加えて土壌pHも関係してくる。その複雑系の中で、KořuhやXiaoらは土壌中のCr(VI)還元反応には腐植物質が大きく寄与すると報告している[8, 23]。その一方で、Kořuhらは、土壌中のCr(VI)還元反応に対し、初期の速い還元反応をCr(VI)濃度に対して1次反応としている[8]。本実験に照合すると、90分までが1次反応ということになる。また、Xiaoらは、様々な土壌でCr(VI)還元反応を評価し、反応初期から終点までを区切ることなく、片対数プロットの直線性( $R^2 = 0.76 \sim 0.96$ )から還元反応は1次反応としている[23]。このように、両者は直線性を認めるも、腐植物質の寄与を示唆している。片対数プロットが直線性を示すことからFe(II)の寄与を推定することは本研究のオリジナリティであるが、本研究をXiaoらの結果に結びつけ考察すると、HAの寄与が強いと考えられる。本実験で得られた土壌中のCr(VI)還元反応(Fig. 5.4)の片対数プロットを直線近似したところ、相関係数( $R^2$ )は0.9365であり、2章で評価したHAのみの系( $R^2 = 0.7510$ )に比べて直線線がある。プロットが直線性を示せばFe(II)の寄与が大きいことといえるが、Fe(II)の溶解が起こりにくいことを考えるとHAの寄

与が大きいと考えられる。もし、Fe(II)が寄与していた場合には、Fe(III)の生成後に HA が Fe(II)を再生成してくれるので、反応後半で速度の上昇が観測されるはずである。また、土壌中の Cr(VI)還元能と腐植物質の間には相関があり、土壌中の Cr(VI)還元能は腐植物質に影響される。これまでに私が行った、本実験と同じ土壌と金精峠で採取した黒ボク土を用いたカラム実験による Cr(VI)還元能の比較により、Cr(VI)還元能は Fe と腐植物質のうち腐植物質量によることが明らかになっている[25]。以上の先行研究や片対数プロットの直線性から、本土壌の Cr(VI)還元反応は HA の寄与が大きいといえる。また、先行研究より、土壌中の Cr(VI)還元反応は HA が大きく寄与することがわかる。

### 5.3.3 土壌汚染修復に向けて

腐植物質を含む有機物に加えて Fe(II)は土壌中の Cr(VI)還元にも最も一般的な物質である[63]。Buerge らは、Fe(II)が酸化還元反応の触媒となり、自然由来の有機物による Cr(VI)還元を促進させると報告している[27]。しかし、Fe(II)が促進剤となるのではなく、HA が促進剤になると本研究では考えられる。Fe(II)は Cr(VI)還元反応に直接的に寄与し、Cr(VI)の減少とともに Fe(II)は消費される。しかし、HA は Cr(VI)還元過程で Fe(III)が生成した時、HA は還元するターゲットを Cr(VI)から Fe(III)へ変え、Fe(II)の生成を始める。HA は消費された Fe(II)を再生する役割を果たすため、HA が Cr(VI)還元反応の促進剤としての役割を担うと考えられる。

土壌には HA がもともと含まれているため、利用できる Fe(II)の量が少なくても、Cr(VI)の還元は生じる。しかし、Fe(II)があれば、Fe(II)は Cr(VI)還元にも直接的に寄与し、酸化された Fe(III)を HA が Fe(II)に還元し、その Fe(II)が Cr(VI)を Cr(III)に還元するという Cr(VI)還元サイクルがまわる(Fig. 3.5)。Fe(II)は Cr(VI)還元反応に直接的に寄与するため、HA よりも Fe(II)の方が Cr(VI)還元にも有効である。さらに、HA は Cr(VI)と Fe(III)を両方還元するが、HA の Fe(III)還元速度は Cr(VI)還元速度よりも速い。加えて、Fe(III)が存在するとき、HA は Fe(III)を優先的に還元する。Fe(II)が存在すれば、Fe(II)が Cr(VI)の還元にも大きく寄与し、それにより生成した Fe(III)を HA が reactive な Fe(II)に還元してくれるため、Cr(VI)還元が進む。HA の Fe(III)を Fe(II)に還元できる能力を発揮させるためには Fe(II)を散布することが有効である。HA は Cr(VI)還元反応の促進剤となるが、それは Cr(VI)還元反応に利用可能な Fe(II)が存在するときに促進効果を発揮する。土壌中に Fe(II)が多量に存在していても、それが Cr(VI)還元にも有効かはわからない。前述の通り、土壌中の Fe(II)による Cr(VI)還元は鉱物からの Fe<sup>2+</sup>イオンの溶出に依存するため[62]、鉱物の内圏に存在するような Fe(II)は容易に Fe<sup>2+</sup>イオンを溶出せず、Cr(VI)還元にも寄与しにくいと考えられる。一方で、FeSO<sub>4</sub> のような水への溶解性が高く、Fe<sup>2+</sup>イオンを溶出しやすい Fe(II)化合物は Cr(VI)還元反応に使える Fe(II)であるといえる。Cr(VI)還元にも使える Fe(II)を加えることで Cr(VI)還元反応が進む。そうすることで、Fe(II)が Cr(VI)還元にも直接的に寄与し、Cr(VI)還元が促進されると期待できる。よって、Cr(VI)が流出した土壌の改良には、Fe(II)を散布することが有効と考えられる。そして、土壌中に元来含まれる HA が、使われた Fe(II)を再生するという、促進剤の役割を担うといえる。

### 5.4 結論

実際の環境下での Cr(VI)が流出した際の還元反応を評価するため、Fe とフミン酸(HA)量が既知の土壌試料(褐色森林土)を用いてモデル実験を行った。土壌試料ペレットを作成し、Cr(VI)溶液を人為的に試料に拡散させ、速やかに QXAFS 法にて Cr(VI)の還元反応を観測した。土壌中の Cr(VI)の還元反応は速やかに始まり、124 分で 86%の Cr(VI)が Cr(III)に還元された。これにより、大量に Cr(VI)が流出した時の土壌における拡散初期の挙動がわかり、Cr(VI)汚染土壌の初期の汚染評価に一つの指標を与えることができた。

また、反応時間に対して  $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$  をプロットしたところ、土壌試料は HA のみの系と同様のグラフの形状となり、直線性は示さなかった。これより、本土壌の Cr(VI)還元反応には、HA の寄与が大きいことが示唆された。本実験で使用した土壌中の Fe 量は、滴下した Cr(VI)量に比べはるかに多いが、土壌に含まれる Fe(II)は鉱物中に取り込まれているため、滴下した Cr(VI)の溶液量では Fe(II)は溶解しなかったものと考えられる。その結果、本土壌に多く含まれていた HA の寄与が大きくなると考えられる。

土壌中には元来、腐植物質は多かれ少なかれ含まれている。そのため、Fe(II)がなくても Cr(VI)の還元反応は進行する。しかし、Fe(II)が存在すれば、Fe(II)は Cr(VI)還元に直接的に寄与し、さらに土壌中の HA が Fe(III)を Fe(II)に還元し、Cr(VI)還元を促進すると期待できる。Fe(II)が添加されることで、HA は Fe(III)の還元反応に役割を変え、Fe(II)による Cr(VI)還元反応の促進剤としての能力が発揮される。Cr(VI)汚染土壌に Fe(II)を添加することで、土壌中にもともと含まれている HA の Cr(VI)還元反応への助触媒効果が最大限に発揮され、Cr(VI)還元サイクルが機能する。よって、Cr(VI)汚染土壌の修復には Fe(II)の散布が有効である。

## 第 6 章 クロム鉍滓処理地における Cr(VI)汚染評価

### 6.1 東京都の 6 箇クロムによる土壤汚染

1973 年、日本化学工業株式会社の旧所有地であった江東区大島 9 丁目の都営地下鉄 10 号線用地および市街地再開発用地で、多量の Cr(VI)を含んだクロム鉍滓の投棄、埋め立てが発見された。その後、江戸川区堀江地区、小松川地区等、江東区、江戸川区の各所で大量のクロム鉍滓が投棄、埋め立てによる土壤汚染が散在している事実が続々と判明した[64, 65]。これが東京都の Cr(VI)汚染問題の発端である。

東京都江戸川区小松川地区には、1915 年から 1972 年 12 月まで日本化学工業株式会社小松川工場が操業しており、クロム酸塩の製造を行っていた。その製造過程で発生した Cr(VI)を含む大量のクロム鉍滓がこの周辺に大量に投棄された。1940 年以降生産停止までのクロム鉍滓量は 573,000 t と推定され、そのうち処分先および処分量が判明しているのは、1965 年以降の 327,500 t である[64]。これら鉍滓は、東京都江東区、江戸川区だけでなく、千葉縣市川市にも処分され、各地でクロム鉍滓による Cr(VI)汚染が確認され深刻な問題となった[65-68]。

東京都江東区と江戸川区にまたがる場所に都立大島小松川公園がある。この公園の地中には無害化処理を施されたクロム鉍滓が埋められている。東京都は 6 箇クロム鉍滓を処理するために、1980 年から 2001 年にかけて、再開発地域内に集中処理地を 5 箇所（1. 南北工場跡地(風の広場)、2. 和解に基づく処理地(わんさか広場)、3. 江戸川区処理地(自由の広場)、4. 江東区処理地、5. 日本化学工業株式会社本社敷地内処理地) 設けて、鉍滓の還元・封じ込め処理を行った。6 箇クロム鉍滓は、硫酸鉄(II)( $\text{FeSO}_4$ )による Cr(III)への還元処理を施し、その上に覆土をし、封じ込めが行われた。大量の土を使用し 4 ~ 6 m の覆土によって遮蔽されているため、この公園の広場は周囲の土地と比べると丘のように盛り上がっている(Fig. 6.1)。また、地下水への漏出を防ぐため、鋼矢板により仕切りをし、周囲に漏れることがないように整備し、公園として市民に開放されている[64]。この公園は、上述した処理地の 1、2、3 の広場を含んでいるが、わんさか広場には 86,000 m<sup>3</sup>、風の広場と自由の広場には合わせて 335,000 m<sup>3</sup> の鉍滓の封じ込め処理が施され、公園として利用されている[69]。

しかし、鉍滓の還元・封じ込め処理をしているにもかかわらず、今なお公園周辺では Cr(VI)が検出されている。東京都は、この地域の大气中の粉じんや水質の Cr(VI)のモニタリングを定期的に行っており、Cr(VI)の検出は無いと報告している[70]。一方で、2011 年 2 月に自由の広場で、2012 年 4 月にはわんさか広場(Fig. 6.2)から Cr(VI)を含む地下水の流出が報道されており、2011 年 3 月には自由の広場近くの新大橋通り高架下道路の路面上で Cr(VI)を含んだ液体が発見されている[71]。さらに、自由の広場近くの集水桝から基準値を超えた Cr(VI)の流出が農工大のグループにより継続的に確認されている[72, 73]。都は 2014 年 6 月にこの集水桝中の Cr(VI)を含んだ泥土を撤去したが、その後も Cr(VI)の流出が確認されている。東京都は Cr(VI)汚染が発見される度に還元処理対策を行っているが、繰り返し汚染が起こっているのが現状である。

## 第6章 クロム鉱滓処理地における Cr(VI)汚染評価

東京都による Cr(VI)還元処理対策は、還元剤として硫酸鉄(II)( $\text{FeSO}_4$ )を散布し、流出した Cr(VI)の還元処理を行い、その後、歩道上であれば清掃後再舗装を行い、集水桝であれば泥土の撤去が行われる。 $\text{FeSO}_4$ である Fe(II)は、Cr(VI)還元に直接的に寄与し、Cr(VI)汚染の修復に非常に有効であることが第4章によって明らかになった。しかし、Fe(II)が散布されているにもかかわらず、Cr(VI)による汚染が引き起こされることから、この地点における Cr(VI)の流出は一時的なものではなく、継続的に起こっていると考えられる。Fe(II)の散布をすることで一時的に Cr(VI)汚染修復はされるものの、恒久的な還元処理対策にはなっていない問題点がある。

本章では、継続的に Cr(VI)汚染が生じている大島小松川公園周辺にて環境試料の採取を行い、Cr(VI)汚染状況の把握を行った。それにより、なぜ還元処理後も Cr(VI)汚染が引き起こされるのか、その Cr(VI)流出メカニズムを明らかにした。さらに、これまで得られた Cr(VI)還元プロセスに関する知見を基に今後の汚染対策法について提案したい。



Fig. 6.1 大島小松川公園の様子

- a) 広場は歩道よりも高い位置にあり、b) 広場に行くには階段を用い、  
c) 階段を上がると広場が広がる



## 6.2 試料採取

2012年11月から2014年8月にかけて、大島小松川公園外周の歩道上および集水桝において、水、雪、表層土壌(< 5 cm)を天候の異なる日にそれぞれ採取した。採取試料は、ガラス製バイアル瓶に保存し、冷蔵保存した。試料採取地点は、Fig. 6.2、6.3、6.4 の通りである。集水桝試料については、数字の頭に A という記号を付け、公園外周の歩道上から採取した試料とは分けて記してある。公園外周の歩道上とは、Fig. 6.1 a)で示したような広場を下った歩道上を示している。集水桝は、新大橋通りの高架下の歩道上に位置している。A1 の集水桝については、保安柵で囲われていたが、小松川まちづくり協議会の皆様のご好意で柵を開けていただき、採取を行った。

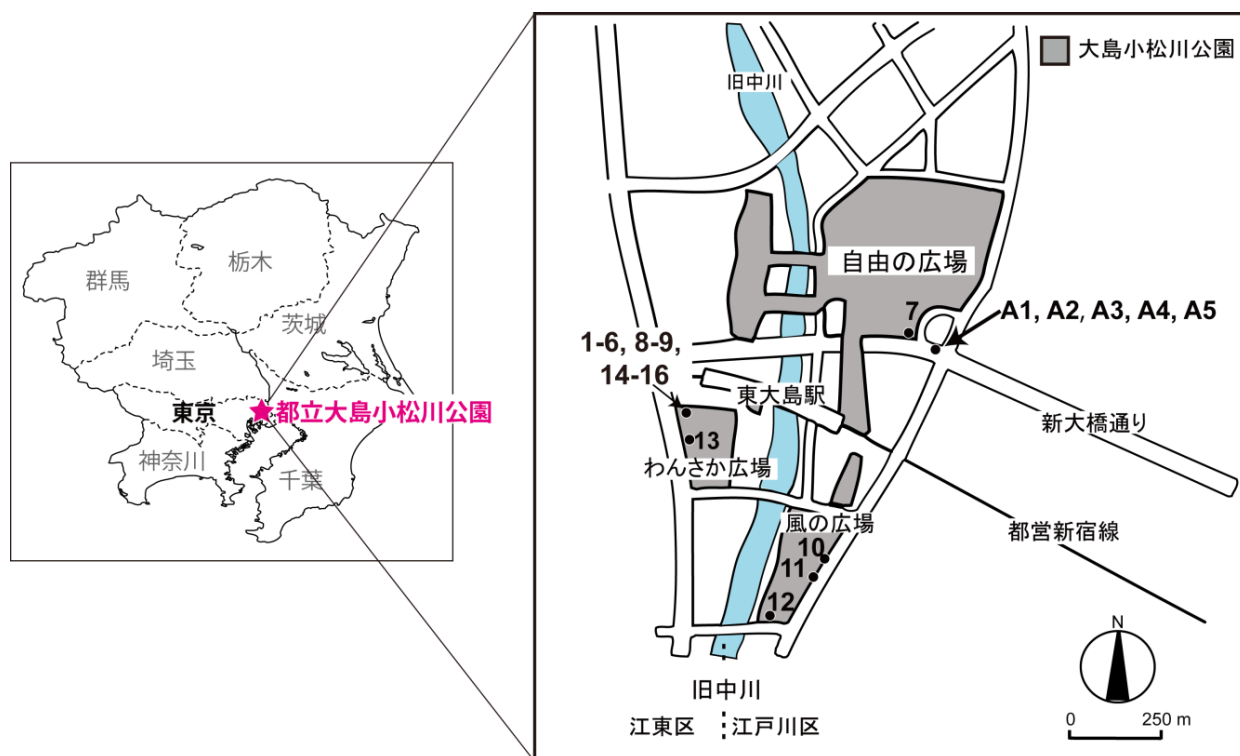


Fig. 6.2 大島小松川公園と採取地点



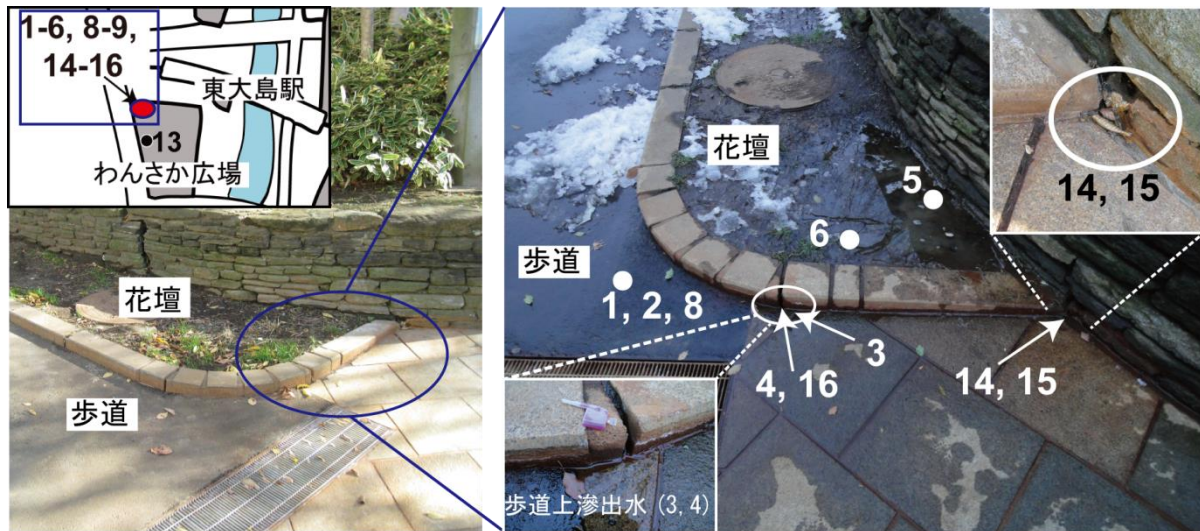


Fig. 6.3 わんさか広場北側の採取地点

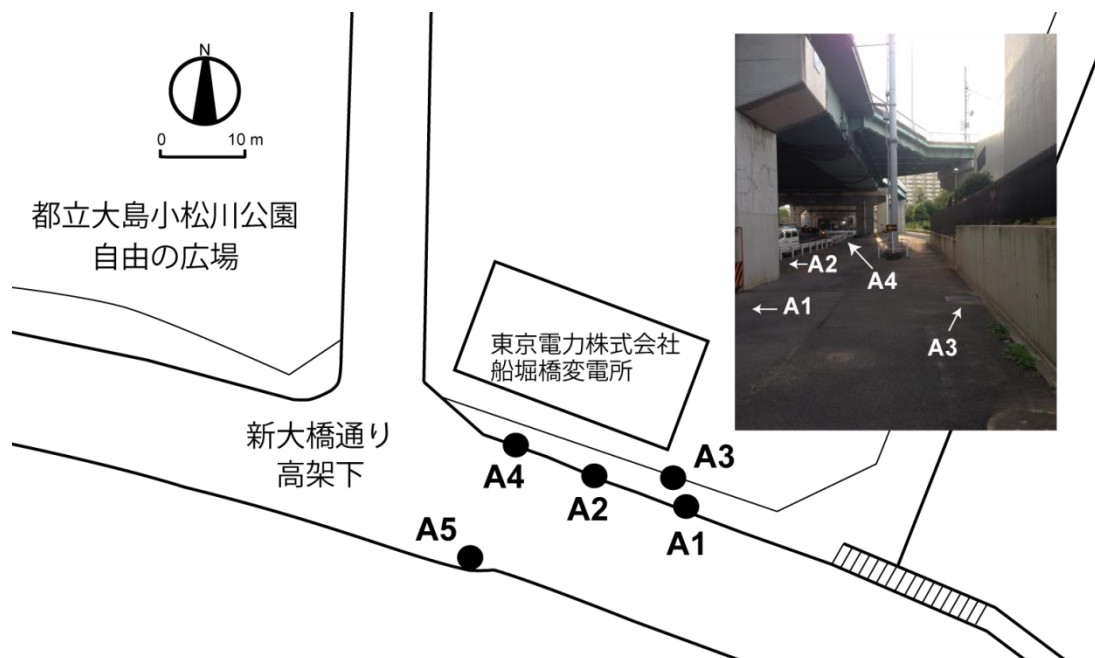


Fig. 6.4 集水樹の試料採取地点

### 6.3 試料前処理

水および雪試料については、採取後 0.22  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、試料溶液とした。土壌試料は 4 M  $\text{HNO}_3$  により室温で 42 時間振とう溶出後、4000 rpm、15 分間遠心分離し、0.22  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターでろ過を行い、これを試料溶液とした。

集水樹試料については、0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、溶存態と懸濁態とに分別した。溶存態試料は全 Cr 濃度、Fe 濃度、Cr(VI)濃度の測定に用い、懸濁態試料については、XAFS 法により Cr と Fe の化学種の同定を行った。

Cr(VI)濃度測定用試料については、ろ過用フィルターの母材、特にセルロースによる Cr(VI)の還元反応を避けるため[74]、PTFE 製のメンブランフィルターを用いた。

### 6.4 試料分析

#### 6.4.1 全 Cr 濃度、Cr(VI)濃度、Fe 濃度

全 Cr 濃度および Fe 濃度は ICP-OES(誘導結合プラズマ発光分光分析)を用い、試料溶液を適宜希釈し、検量線法により定量した。ICP-OES は、Agilent Technologies 製 720 ICP-OES を用いた。検量線用 Cr 標準溶液は、和光純薬工業株式会社製、クロム原子吸光用標準溶液(Cr(VI); 1000 ppm)を適宜純水で希釈して調製した。検量線用 Fe 標準溶液は、和光純薬工業株式会社製、鉄標準液(1000 ppm)を適宜純水で希釈し調製した。

Cr(VI)濃度の定量には、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いた[30]。試料の一部を 25 mL メスフラスコに取り、硫酸(1+9)を 1.25 mL 加えた後、速やかにジフェニルカルバジド (DPC)溶液を 0.5 mL 加え、定容とした。発色を安定させるため 5 分待った。検量線用 Cr(VI)標準溶液は、クロム原子吸光用標準溶液(Cr(VI); 1000 ppm)を用いて、硫酸(1+9)、DPC 溶液を所定量加えた後、0、0.2、0.4、0.8、1.0 ppm になるように調製した。その後、検量線用 1.0 ppm 標準溶液を用いて吸収極大波長を求めた。得られた吸収極大波長(542.0 nm)において各試料の吸光度を測定し、試料中の Cr(VI)濃度を定量した。吸光度測定には、HITACHI U-2900 分光光度計を用いた。DPC 溶液は、1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド試薬 0.5 g を 50 mL の水/アセトン(2:3, v/v)に溶かして調製した。その他、Cr(VI)の定量に用いる試薬は、JIS K 0102 に準拠した[30]。

#### 6.4.2 Cr(VI)と Fe 化学種の測定

集水樹試料の懸濁態中の Cr(VI)および Fe の化学種を XAFS 法により調べた。化学種を評価するため、構造、組成が既知である参照物質を用いた。Cr(VI)標準参照試料には、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  試薬を  $\text{SiO}_2$  試薬で、Cr(VI)が 1% w/w となるように希釈したものをを用いた。また、Fe 標準参照試料には、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に Cr を共沈させたものをそれぞれ作製し用いた。試料の適当量をポリエチレン袋に入れ密封し、XAFS 法により測定した。

XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C で行い、測定条件は Table 6.1 の通りである。セットアップは、Lytle 型検出器を用いた蛍光法、Lytle 型検出器のフィルターにはバナジウム箔(3  $\mu\text{m}$  厚)を用いた。電離箱には、Ar ガスを使用し、Cu foil でエネルギー校正を行った。Cr K-edge XANES スペクトルの測定では、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬を用いて pre-edge peak のエネルギー位置を 5992.3 eV となるように補正を行った。Fe K-edge XANES スペクトルの測定では、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  試薬を用いてピークトップのエネルギー位置を 7125.5 eV に補正を行い、測定を行った。モノクロメーター結晶面は Si(111)を使用した。得られたスペクトルの解析には Rigaku REX2000 を用いた。得られた吸収スペクトルのバックグラウンドは、pre-edge peak の低エネルギー側の吸収に対して一次関数でフィッティングを行い、スペクトル全体から差し引いた。本研究では、価数変化に着目し、XANES 領域のみの測定、解析を行った。

Table 6.1 QXAFS 測定条件

target element	energy range (eV)	scan time (s)	data points	integration time at each point (s)
Cr	5953.8 ~ 6058.8	60	406	0.1456
Fe	7061 ~ 7211	60	501	0.0578

#### 6.4.2.1 Fe 標準参照試料の作製

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  は、塩化鉄(III)( $\text{FeCl}_3$ )水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 7.5 ~ 8 として水酸化鉄(III)( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )の沈殿を生成し、1 時間攪拌し沈殿を熟成させた後、沈殿を吸引ろ過により回収し XAFS 測定に用いた。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Cr 共沈試料は、100 ppm Cr 溶液 10 mL に塩化鉄  $\text{FeCl}_3$  水溶液を加え、水酸化ナトリウムにより pH 7.5 ~ 8 として  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を生成し、Cr を共沈させた。沈殿を吸引ろ過により回収し、XAFS 測定に用いた。

## 6.5 結果と考察

## 6.5.1 公園外周歩道上の全 Cr 濃度および Cr(VI)濃度

2012 年 11 月と 2013 年 1 月、水(雪解け水を含む)、雪、土壌試料を採取した。各試料の全 Cr 濃度および Cr(VI)濃度を Table 6.2 に示す。Sample No.は Fig. 6.2、6.3 と一致している。

Table 6.2 公園外周における各試料中の全クロム濃度および Cr(VI)濃度

Sample No.	Sample type	Sampling date	Weather condition	Total-Cr concentration (mg/L, mg/kg)	Cr(VI) concentration (mg/L, mg/kg)
1	water	2013.01.14	heavy snow	27.6	23.4
2		2013.01.14	heavy snow	17.8	16.9
3		2013.01.15	cloudy	39.0	37.0
4		2013.01.15	cloudy	38.3	36.5
5		2013.01.15	cloudy	n.d.	n.d.
6		2013.01.15	cloudy	n.d.	n.d.
7		2013.01.16	cloudy	n.d.	n.d.
8	snow	2013.01.14	heavy snow	13.7	11.8
9		2013.01.14	heavy snow	0.012	n.d.
10	soil	2012.11.27	sunny	1.37	n.d.
11		2012.11.27	sunny	1.95	n.d.
12		2012.11.27	sunny	0.633	n.d.
13		2012.11.27	sunny	1.23	n.d.
14		2012.11.27	sunny	37.1	n.d.
15		2013.01.14	heavy snow	35.7	n.d.
16		2013.01.15	cloudy	330	2.19

n.d.: not detected

2012 年 11 月 27 日、大島小松川公園の自由の広場、風の広場、わんさか広場の外周の歩道上で土壌試料の採取を行った。わんさか広場北側の No. 14 地点では、比較的高い全 Cr 濃度を確認したが、わんさか広場の別地点 No. 13 の全 Cr 濃度は 1.23 mg/kg と低い値であった。風の広場で採取した No.10 ~ 13 の試料では、全 Cr 濃度が 0.633 ~ 1.95 mg/kg と低く、Cr(VI)は検出されなかった。このことから、大島小松川公園周辺の土壌中の全 Cr 濃度のバックグラウンド値は 2 mg/kg 以下といえる。この日は晴れていたため、ICP-OES および DPC 法による定量分析に必要な量の歩道上に滲出している水試料の採取が困難であった。そのため、水試料を現場で簡易バックテストにより Cr(VI)

の有無を確認した。その結果、Cr(VI)の検出は確認できなかった。

大雪の降った 2013 年 1 月にわんさか広場北側で採取した水、雪試料から Cr(VI)が高濃度で検出された。わんさか広場北側の採取地点の詳細を Fig. 6.3 に示す。歩道と花壇はブロックで仕切られ、歩道上に比べて花壇の土壌表層は一段高くなっている。1 月 14 日の雪が降った日に採取した歩道上の雪解け水から、23.4、16.9 mg/L と高い Cr(VI)濃度が検出された。雪が降った翌日(2013 年 1 月 15 日)に採取した歩道と花壇を仕切るブロックの裂け目付近に滲出した水(No. 3, 4)から Cr(VI)が 37.0、36.5 mg/L と高い濃度で検出された。参考までに最高値である 37.0 mg/L は、Cr(VI)の地下水基準値(0.05 mg/L)の 740 倍である。しかし、花壇表層土上にできた水たまりの水(No. 5, 6)からは、Cr は検出されなかった。また、No. 7 地点の近くでは、2011 年 2 月と 3 月に Cr(VI)の検出が報告されており、Cr(VI)の汚染を予想していたが、今回採取した試料からは検出されなかった。Cr(VI)の検出は地点により異なることが示唆される。

わんさか広場北側の歩道上に降り積もった雪の一部分が黄色くなっているのを確認できた。この黄色は Cr(VI)に特有の黄色であると推測した。黄色みを帯びている雪試料を現場で簡易パックテストによる Cr(VI)定性分析をしたところ、Cr(VI)が検出された(Fig. 6.6)。このパックテストは、ジフェニルカルバジド吸光光度法によって比色分析するものであり、色の濃さに応じて Cr(VI)の検出および含有濃度を簡易的に知ることができる。Cr(VI)が検出された雪試料を採取し、定量したところ、Cr(VI)が 11.8 mg/L 含まれていた。雪のブランク試料では全 Cr 濃度が 0.01 mg/L、Cr(VI)は検出されなかった。この黄色みを帯びている雪試料の近くで採取した雪解け水試料からもそれぞれ 23.4、16.9 mg/L と高い Cr(VI)濃度が確認された。よって、この黄色い色は流出した Cr(VI)に起因しているといえる。水と雪の試料では、全 Cr のうち、その殆どが Cr(VI)であった。

水試料において高い Cr(VI)濃度が検出された地点から採取した土壌試料(No. 16)では、全 Cr 濃度が 330 mg/kg と非常に高く、Cr(VI)濃度は 2.19 mg/kg と比較的高かった。Cr(VI)が検出されなかった No. 14 と 15 の試料においても、全 Cr 濃度は 35.7 ~ 37.1 mg/L と高い値であった。全 Cr 濃度が高いにもかかわらず Cr(VI)濃度が低いのは、土壌中に流出した Cr(VI)が、土壌中の有機物や以前散布された硫酸鉄(II)(FeSO<sub>4</sub>)により Cr(III)に還元されたためと考えられ、以前にこの場所で Cr(VI)が流出していたと推察できる。また、土壌中の Cr(VI)の還元は Cr(VI)吸着後速やかに開始されるため[25]、この地点に流出した Cr(VI)は Cr(III)に還元されたといえる。その結果、全 Cr 濃度は高い値を示していると考えられ、全 Cr 濃度の値が過去の Cr(VI)流出有無の指標になるといえる。No. 14 と 15 の試料は、採取日が異なるが全 Cr 濃度はほぼ同じである。よって、採取した 11 月から 1 月の間に、この地点で Cr(VI)の流出は起こっていないと示唆される。No. 16 の全 Cr 濃度は No. 14、15 に比べて約 10 倍高い値を示していることから、過去に No. 16 付近で Cr(VI)の流出が起こり、その周囲が Cr(VI)に汚染されたと考えることができる。

このわんさか広場北側の同地点においては、試料採取前の 2012 年 4 月に Cr(VI)を含む滲出水が確認され、東京都は還元剤により滲出水の無害化処理を行い、汚染土壌を取り除き、歩道の再舗装を行っている。しかし、2013 年 1 月の調査により Cr(VI)汚染が起こっていることを確認した。無害化処理をしたにもかかわらず、この場所において汚染は続いていることが明らかとなった。

また、Cr(VI)は11月の晴れの日採取した試料からは検出されなかった。その後、1月の雪が降る日まで晴天が続き、雪の日採取した試料からはCr(VI)が検出された。この雪の日は、都内でも稀にみる大雪が降り、降水量は68 mm、積雪は東京都心で8 cmを観測した。これより、Cr(VI)の流出は天候により左右されると示唆される。



Fig. 6.6 雪試料の Cr(VI)簡易テストの様子

### 6.5.2 集水樹中のクロム

2013年3月、自由の広場近くの東京電力船堀橋変電所脇の歩道上の集水樹A1から、高濃度Cr(VI)が検出されたとの報道があった。2013年6月に東京都の分析により集水樹内の泥土にはCr(VI)が含まれるとされ、泥土の撤去が行われた。しかし、集水樹には継続的にCr(VI)が流出していると考えられたため、集水樹中の滞留水の採取を行い、集水樹におけるCr(VI)汚染を評価した。採取日別の集水樹中の滞留水の全Cr濃度、Cr(VI)濃度およびpHをTable 6.3に示す。

Table 6.3 集水樹中の滞留水の全Cr(T-Cr)濃度、Cr(VI)濃度およびpH

sampling point	2013.12.03			2014.06.14			2014.08.08			2014.08.11		
	T-Cr (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	pH	T-Cr (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	pH	T-Cr (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	pH	T-Cr (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	pH
A1_yellow	133	133	12.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1_orange	0.046	n.d.	8.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	-	-		1.57	-	7.18	5.71	5.53	-	16.0	14.9	7.01
A3	-	-		0.002	-	6.25	0.043	n.d.	-	0.043	n.d.	-
A4	-	-		0.004	-	6.71	0.043	n.d.	-	0.043	n.d.	-
A5	-	-		0.075	-	7.31	0.043	n.d.	-	0.045	n.d.	-

n.d.: not detected

-: not analyzed



2013 年 12 月、A1 地点の集水桝に滞留している水を採取した。Fig. 6.5 は集水桝の様子であり、滞留水は黄色を呈しており、部分的にはオレンジ色をしていた。黄色を呈している部分とオレンジ色の部分の 2 か所から滞留水を採取した。採取した水は、静置しておくで溶存態と懸濁態(沈殿物)に分離した(Fig. 6.6)。そこで、吸引ろ過を行い溶存態と懸濁態を分離し、溶存態中の Cr(VI)濃度および全 Cr 濃度を測定した。黄色を呈している滞留水(溶存態)から Cr(VI)濃度が 133 mg/L 検出された。集水桝中の水は、下水排除基準に該当し、その基準値は 0.5 mg/L である。この値は下水排除基準値を 266 倍超過していた。一方、オレンジ色を呈している滞留水からは、Cr(VI)は検出されなかった。黄色を呈した滞留水では、全 Cr 濃度も Cr(VI)濃度と同じ値を示し、高濃度で Cr(VI)が確認されたことから、この集水桝では常に Cr(VI)が流入していることが示唆された。2013 年 6 月に行われた東京都による泥土撤去後も Cr(VI)が確認できたことより、集水桝の Cr(VI)は泥土に由来するものではなく、この桝に流れ込んでくる Cr(VI)溶液に由来するといえる。



Fig. 6.5 A1 地点の集水桝の様子



Fig. 6.6 A1 集水桝から採取した滞留水  
左が黄色を呈している部分から採取した試料、右がオレンジ色部分の試料

流出している Cr(VI)の化学種を明らかにするために、吸引ろ過により集めた懸濁態を XAFS 測定し、得られた XANES スペクトルの形状から化学種を検討した。懸濁態中の Cr の XANES スペクトルと Cr(VI)標準参照試料の XANES スペクトルを Fig. 6.7 に示す。オレンジ色を呈していた試料中の懸濁態(A1\_orange)の XANES スペクトルには、Cr(VI)を示す pre-edge peak が確認できないことから、この懸濁態中には Cr(VI)は含まれていないことがわかった。A1\_orange の溶存態においても Cr(VI)が検出されなかったことから、集水樹中のオレンジ色の部分は Cr(III)が占めているといえる。この A1\_orange 試料の XANES スペクトルを Takaoka らがまとめた種々の化合物の Cr XANES スペクトルと比較し化学種を推定した[75]。A1\_orange のスペクトルは、Cr(OH)<sub>3</sub> と類似していた。一方、黄色部分の懸濁態(A1\_yellow)のスペクトルには、pre-edge peak が明瞭にわかり、Cr(VI)の存在が確認できた。このスペクトルを Cr(VI)標準参照試料の XANES スペクトルと比較したところ、Fig. 6.7 中に矢印で示した 5999 eV 付近のスペクトルの形状が、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> に類似している。これらのうちどれに相当するかは、スペクトルの形状から絞り込むことはできないが、流出している Cr(VI)の形態は、Cr(VI)のオキソ酸(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)であるクロム酸塩であることがわかった。

この大島小松川公園の地中に埋められているクロム鉍滓は、FeSO<sub>4</sub>による還元処理が施されている。Cr(VI)と一緒に Fe が流出している可能性もあり、それらはどのような形態をしているのか評価するため、A1 集水樹の懸濁態(沈殿物)の Fe の XANES スペクトルの測定を行った。Cr(VI)と反応し酸化された Fe(Fe(III))は、Fe(OH)<sub>3</sub>や Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>のような形態で存在する[7]。A1 のオレンジ色の懸濁態(A1\_orange)の Fe の XANES スペクトルを、Fe 標準参照試料(Fe(OH)<sub>3</sub>、(Fe(OH)<sub>3</sub>-Cr))と比較した(Fig. 6.8)。A1\_orange 試料の Fe の XANES スペクトルをみると、Fe(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>-Cr に類似していた。また、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O のスペクトルに比べ、ピークトップのエネルギー位置が高エネルギー側にあるため Fe(III)であることが定性的にわかり、FeSO<sub>4</sub>の存在は認められなかった。これより、A1\_orange 試料中の Fe は Fe(III)であり、Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>の形態として存在していると示唆される。A1\_orange 試料には、溶存態、懸濁態ともに Cr(VI)が含まれていないことから、流出してきた Cr(VI)は FeSO<sub>4</sub>により Cr(III)に還元され、Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>として固定されているといえる。また、A1 集水樹における溶存態試料中の Fe 濃度を ICP-OES により定量したところ、A1\_orange 試料では Fe は不検出(n.d.)であり、A1\_yellow 試料では 3.2 mg/L であった。A1\_orange 試料では、Fe はすべて懸濁態に移行し、Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>として沈殿していることがわかった。

滞留水(溶存態)と懸濁態(沈殿物)の Cr の価数についての結果は一致し、黄色を呈している部分には Cr(VI)が存在し、オレンジ色の部分には Cr(VI)は存在せず Cr(III)であった。この集水樹では、黄色い部分とオレンジ色の部分では異なった Cr の形態を示していることが明らかになった。また、Cr(VI)が高濃度で検出された黄色部分の pH は 12.3 と強アルカリ性を示した一方、オレンジ色部分の pH は 8.42 であった。この高い pH は、散布された FeSO<sub>4</sub>に由来しているものと考えられる。同じ集水樹内であるにもかかわらず異なった形態、pH で平衡を保っているという特異的な特徴があることがわかる。Cr(VI)の溶存形態は、物理的、化学的条件に大きく左右され、集水樹という狭い空間の中で、流出条件等に影響され、存在形態に違いが起こっているものと考えられる。



A1 の集水桝の調査により、高濃度 Cr(VI)の流出が確認できた。この集水桝の水は、合流式下水道を通り、下水処理場へ流れ込む。下水排除基準を 266 倍超過している高濃度の Cr(VI)が下水処理場へ流れていることが懸念される。この集水桝は東京都によって保安柵で囲われ、敷き鉄板を設置してあるため、継続的採取は困難な状況にある。

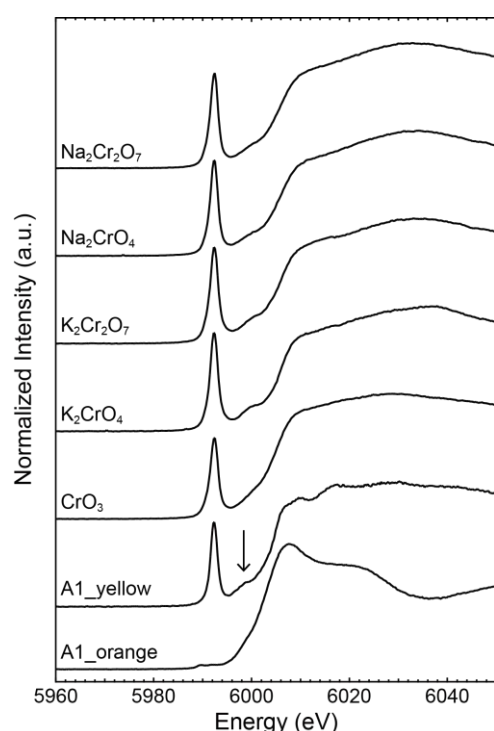


Fig. 6.7 A1 懸濁態と Cr 参照試料の Cr K-edge XANES スペクトル (矢印(↓)は 5999 eV を示す)

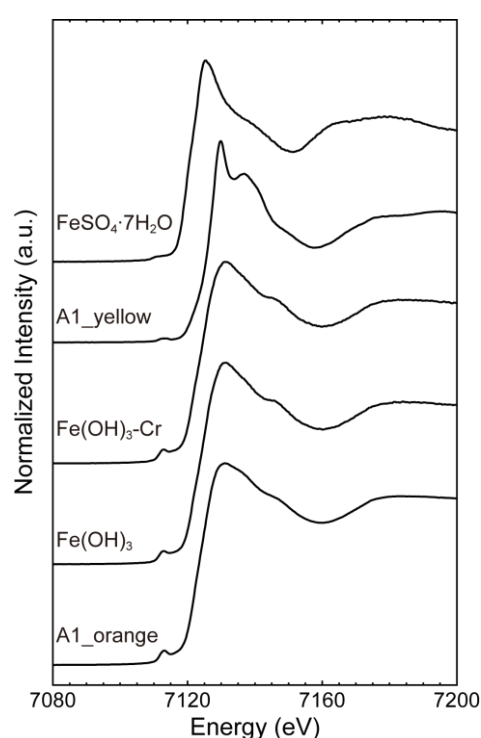


Fig. 6.8 A1 懸濁態と Fe(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>-Cr の Fe K-edge XANES スペクトル

2014 年 6 月に別地点 A2 ~ A5 の集水桝中の滞留水を採取した。全 Cr 濃度および Cr(VI)濃度は、Table 6.3 に示してある。全 Cr 濃度が低かったため Cr(VI)の定量は行わなかったが、A2 地点の滞留水は他地点に比べて全 Cr 濃度が高いことから、Cr(VI)が検出された可能性も示唆される。A2 ~ A5 の滞留水の pH を pH 試験紙にて調べたところ、いずれも pH 7 ~ 8 を示し中性領域であった。8 月採取時の集水桝 A2 については、Cr(VI)の検出が確認できたため、pH メーターで測定を行ったところ、pH 7.01 であった。この集水桝では 6 月から pH の大きな変動はなく、中性領域を保っていることがわかる。

雨による Cr(VI)の溶出を確認するため、雨が降る前後で Cr(VI)濃度を比較した。2014 年 8 月 10 日、東京地方を降水量 45 mm を観測する台風が通過した。この台風通過前後で集水桝中の滞留水を採取し Cr(VI)濃度の変動を観測した。集水桝 A2 では台風通過前、Cr(VI)濃度は 5.53 mg/L、全 Cr 濃度は 5.71 mg/L であった。台風通過前ですでに下水排除基準値(0.5 mg/L)を 11.1 倍超過してい

た。台風通過後の8月11日、Cr(VI)濃度は14.9 mg/Lと台風通過前に比べ2.7倍高い値になった。雨が降った後の方がCr(VI)濃度が高いことより、雨によってCr(VI)の流出が引き起こされていることがわかる。6月採取時点でA2では全Cr濃度は1.57 mg/LとA3～A5地点と比較して高い値である。さらに、6月から8月の採取までの2か月間で全Cr濃度として4 mg/L増加し、台風後に顕著に増加した。8月採取時点でのA2の集水桝では、全Cr濃度とCr(VI)濃度の値に大きな違いはないので、6月時点でもCr(VI)濃度は下水排除基準値(0.5 mg/L)を超過していた可能性が示唆される。A2については雨によるCr(VI)濃度の上昇が確認できたが、A3～A5ではCr(VI)は確認できなかった。おそらく、A2の集水桝は、クロム鉱滓を通った雨水や排水を集めている桝であると考えられる。A3、A4の集水桝では6月から8月の間にわずかではあるが全Cr濃度の上昇がみられていることから、いつかCr(VI)が検出される日がくるかもしれない。すべての集水桝で高濃度Cr(VI)の流入が確認できたわけではないが、環境基準値を超過したCr(VI)を含む水が下水道に流れていることは確かである。

A1～A5の各集水桝を調査したところ、Cr(VI)の流出は各集水桝で特異的であることがわかった。加えて、桝内でも異なった形態で平衡が保たれていることがわかった。集水桝によっては、環境基準を超える高い濃度でCr(VI)が確認されることから、常にCr(VI)の流入が起こっていることが示唆される。また、雨の前後で集水桝中の濃度を比較したところ、台風通過に伴う雨の後の方がCr(VI)濃度は高かった。これより、雨によりCr(VI)の流出が引き起こされることが明らかとなった。

## 6.5.3 気象条件による Cr(VI)流出メカニズム

公園外周の歩道上では雪の日に Cr(VI)の流出が確認できたこと、集水桝では台風通過後に Cr(VI)濃度が高くなったことから、雨や雪により Cr(VI)の流出が起こることが明らかになった。なぜ雨や雪により Cr(VI)の流出が引き起こされるのか、そのメカニズムについて考察した。この公園の地中に埋められているクロム鉱滓に含まれる Cr(VI)は、水に溶けやすい性質をもつクロム酸ナトリウムといわれている[65, 66]。加えて、本調査による集水桝の懸濁態試料の XAFS 測定により、流出している Cr(VI)はクロム酸塩であることが確認できた。また、Cr(VI)は水和して、陰イオンのオキソ酸となるため土壤中で移動性が高い性質をもつ[8]。これらの性質から、雨や雪により覆土内のクロム鉱滓から Cr(VI)の溶出が起こるのではないだろうか。公園の覆土内に雨水や雪解け水が染み込むと、クロム鉱滓中の Cr(VI)が溶け出して地下水とともに流れ、大雨による地下水位の上昇とともに地表面に流出すると考えられる。土壌は雨水を吸収することができるが、その量は限られている。雨量が少ない時や晴天が続いた時は、土壌が乾燥しており、雨水が覆土(土壌)に浸透流下する速度も速く、雨水は地表面に滞水せず、土壌に浸透し吸収される。そのため、鉱滓中の Cr(VI)の溶出は起こりにくいと示唆される。一方で、連続降雨や積雪などの雨量が多い時には、水分が土壌に地下浸透する速度がしだいに遅くなる。それ以上、覆土(土壌)が雨水を浸透、吸収できなくなった時、埋められている鉱滓中の Cr(VI)を雨水が溶出する。地下で溶出した Cr(VI)が地下水とともに流れ、地下水や雨水を集める集水桝に流れ込む。加えて、地下水位が上昇し地上に溢れたときに、Cr(VI)が雨水と共に地表に溢れてくると考えられる(Fig. 6.9)。それゆえ、この地点においては大雨や積雪の場合に Cr(VI)の流出が引き起こされるといえる。公園外周の歩道上では晴れの日に採取した水、土壌試料からは Cr(VI)は検出されず、大雪の日には検出されたこと、集水桝 A2 では台風通過後に通過前の 2.7 倍高い Cr(VI)濃度が確認されたことから、この地点では、大雨や雪が降ると鉱滓中の Cr(VI)が溶出し、Cr(VI)が検出されることが明らかになった。

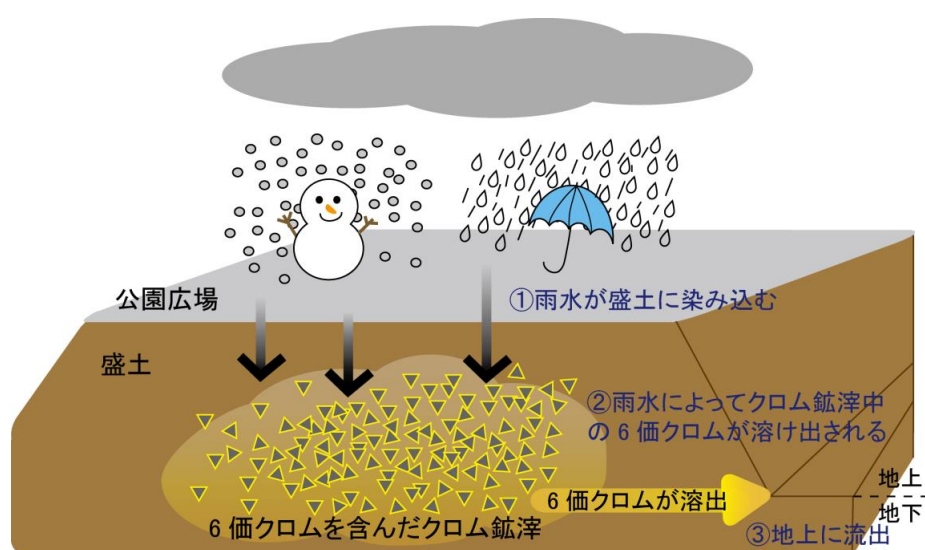


Fig. 6.9 気象条件と Cr(VI)流出メカニズム

#### 6.5.4 地形による Cr(VI)流出メカニズム

Table 6.3 からわかるようにすべての集水桝から Cr(VI)の流出が起こっているわけではなく、場所によって異なることから、クロム鉱滓を通った雨水が流れてくる場所では大雨や雪により Cr(VI)の流出が起こると考えられる。また、高濃度で Cr(VI)が検出されたわんさか広場北側地点は、高低差 2 m の坂道を下った場所であり、周囲より標高が最も低い場所である(Fig. 6.10)。雨水により溶出した Cr(VI)は、地下水や排水とともに標高が高い場所から低い場所へと流れる[76]。これより、歩道上における高濃度 Cr(VI)は標高が低い場所で検出されやすいといえる。このように、気象条件に加えて地形が Cr(VI)の流出に絡んでいるものと考えられる。

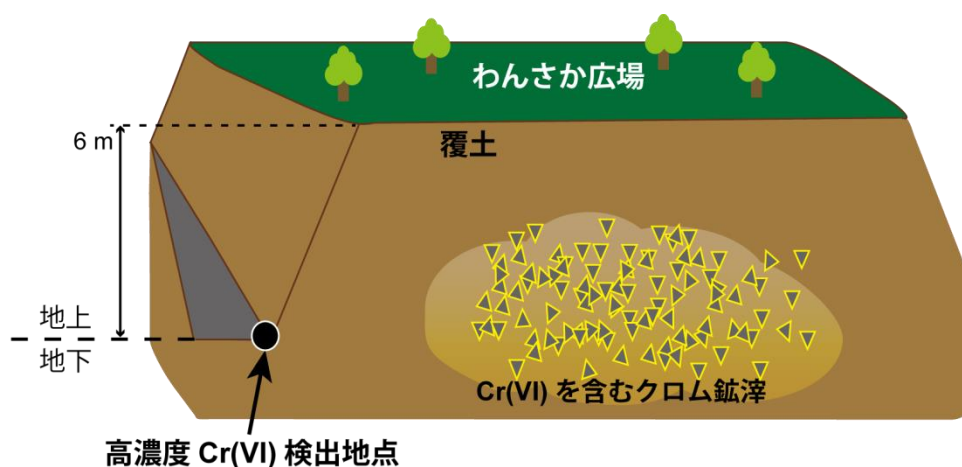


Fig. 6.10 わんさか広場北側における高濃度 Cr(VI)検出地点

#### 6.5.5 還元処理対策の問題点

この大島小松川地区で今なお Cr(VI)が基準値を超過して検出されるのは、埋立て時の還元処理に問題があったのではないかと考えられる。東京都は、投棄されたクロム鉱滓および Cr(VI)汚染土壌に対し、即効性還元剤、遅効性還元剤、吸着剤を適用し、過剰量の硫酸鉄(II)(FeSO<sub>4</sub>)を混合し、Fe(II)の作用により Cr(VI)を還元することを柱とした。即効性還元剤には FeSO<sub>4</sub>を用い、100 ppm 以上の汚染土壌については平均 1000 ppm として FeSO<sub>4</sub>の量を計算し、さらに安全のために理論量の 10 倍量の FeSO<sub>4</sub>を散布した。具体的な計算の記述を抜粋すると、最大汚染箇所 2 地点の 11000 ppm と 6200 ppm の値から、これらを考慮して 100 ppm 以上の汚染土壌については平均 1000 ppm と見積もり FeSO<sub>4</sub>の量を決定している。また、汚染度が場所により異なるため、予めその地区の最大汚染度の土壌および鉱滓を処理する必要量以上の還元剤を使用し、測定していない場所についても理論量以上の FeSO<sub>4</sub>を散布したとされている。遅効性還元剤としては亜炭を使用し、FeSO<sub>4</sub>により還元されなかった Cr(VI)や未粉碎粒子の内部より徐々に滲出してくる Cr(VI)の還元のために散布された。そして、

吸着材に酸性白土、ゼオライトを用い、クロムを捕捉固定している。この方法で無害化処理を行い、地中に埋められ、さらに覆土をすることで遮蔽された[64]。

このような無害化処理が施されているにもかかわらず、この公園周辺では未だに  $\text{Cr(VI)}$  の流出が起きている。これは、埋立て時の還元処理に使う  $\text{Fe(II)}$  の散布量の見積もりが甘く、散布した  $\text{FeSO}_4$  の量が足らずに、すべての鉍滓を還元処理することができなかったためではないか。ここに埋立て当時の還元処理の不十分さが指摘できる。先にも述べた通り、100 ppm の  $\text{Cr(VI)}$  汚染土壌について平均 1000 ppm として見積もりを行っているが、1000 ppm より高濃度の  $\text{Cr(VI)}$  が存在していた可能性は否定できない。また、実際の処理工事においては、当初の想定量を上回るクロム鉍滓の発見が相次いだといわれていることから[77]、 $\text{Cr(VI)}$  が現在も地中に存在している可能性を示唆している。還元剤の散布量の見積もりが甘かったことが示唆される。

同様の汚染が起こった千葉縣市川市のクロム鉍滓処分場では、鉍滓表面 20 cm に  $\text{FeSO}_4$  を混和し、その上を 1 m 以上の土砂で覆土を行ったが、覆土表層および周囲の水から  $\text{Cr(VI)}$  が検出されている[66, 67]。これより、還元処理を施しても、クロム鉍滓中のすべての  $\text{Cr(VI)}$  が  $\text{Cr(III)}$  に還元されないことがわかる。千葉県クロム鉍滓問題技術検討委員会では、覆土中の  $\text{Cr(VI)}$  の移動に関する実験を行った。それによると、鉍滓中、主として移動するものは  $\text{Cr(VI)}$  であり、鉍滓層直上の覆土層に  $\text{Cr(VI)}$  は移動できると報告している[78]。また、大島小松川公園に近い堀江町銭高組およびその周辺では、地面上に投棄・堆積されたクロム鉍滓から、多量の  $\text{Cr(VI)}$  が溶出し、その上下の土層を汚染し、地下 10 m においても高濃度の  $\text{Cr(VI)}$  が定量されている点が少なくない[64]。このことから鉍滓層または覆土内を  $\text{Cr(VI)}$  が移動することがわかる。

東京都、千葉県ともに  $\text{Cr(VI)}$  の還元に必要な量の還元剤を散布し覆土を施しても、 $\text{Cr(VI)}$  の検出が相次いでいる。 $\text{Cr(VI)}$  の移動性の高さが還元処理対策が恒久的なものにならないことの一つの理由として考えられる。 $\text{Cr(III)}$  から  $\text{Cr(VI)}$  への酸化は、 $\text{MnO}_2$  が大量に存在した場合や大きな圧力がかかった場合には起こり得るが、通常の酸素による酸化や酸性雨では起こらないと考えられる。やはり、埋め立て当時に還元処理されずに残ってしまった  $\text{Cr(VI)}$  が、現在もこの地において  $\text{Cr(VI)}$  汚染を継続的に引き起こしているものと考えられる。

### 6.5.6 汚染修復対策への提案

各行政による  $\text{Cr(VI)}$  汚染土壌への修復対策は、入手しやすさと比較的安価であることから  $\text{FeSO}_4$  によるものがほとんどである。大島小松川公園周辺でも、 $\text{Cr(VI)}$  の流出が確認される度に  $\text{FeSO}_4$  が散布されているのが現状である。しかしながら、第 4 章において  $\text{Fe(II)}$  は  $\text{Cr(VI)}$  によりすぐに酸化されてしまうことがわかった。これより、 $\text{FeSO}_4$  の散布だけでは、 $\text{Cr(VI)}$  がすべて還元されずに残ってしまう可能性が考えられる。また、第 3 章では、フミン酸は  $\text{Fe(II)}$  による  $\text{Cr(VI)}$  還元反応に対し、促進剤の役割をすることか明らかになった。以上のことから、 $\text{Cr(VI)}$  の流出が発覚する度に  $\text{FeSO}_4$  を散布してばかりではなく、そこにフミン酸などの腐植物質も一緒に散布することを提案したい。腐植物質を散布することで、酸化された  $\text{Fe(III)}$  を  $\text{Fe(II)}$  に再生できるばかりではなく、これ

まで散布されてきた  $\text{FeSO}_4$  由来の  $\text{Fe(III)}$  も  $\text{Fe(II)}$  に還元することができる。また、腐植物質も時間はかかるが  $\text{Cr(VI)}$  を還元してくれる。加えて、 $\text{FeSO}_4$  の効能は高いが人工物である。無害であるからといって散布していいわけではなく、自然環境に負荷を与えていることに違いはない。それに比べてフミン酸のような腐植物質は天然物であり、天然物で環境修復を進めることは、環境に負荷をかけない点でも非常に有用なことである。このような  $\text{Cr(VI)}$  汚染地帯においては、 $\text{Fe(II)}$  とともに腐植物質を散布することが汚染修復に有効であると考えられる。腐植物質を混合することで、 $\text{Cr(VI)}$  還元反応に使われた  $\text{Fe(III)}$  を腐植物質が  $\text{Fe(II)}$  に還元するため  $\text{Cr(VI)}$  還元サイクルが機能する。

また、雨や雪が  $\text{Cr(VI)}$  流出のトリガーになることが明らかになったことで、この地域周辺や同様の汚染が生じている地域での  $\text{Cr(VI)}$  汚染対策手法を考える上での一助となることが期待できる。 $\text{Cr(VI)}$  が検出されないような公園全体の恒久的な還元対策が必要とされ、汚染対策の再構築が必要とされる。

### 6.6 結論

都立大島小松川公園外周の歩道上や集水桝に、 $\text{Cr(VI)}$  を含んだ水が環境基準を超過して流出していることを確認した。異なる気象条件下で環境試料を採取することで、 $\text{Cr(VI)}$  の流出は大雨や雪がトリガーとなっていることが明らかとなった。大雨によって都立大島小松川公園周辺のあらゆる場所で  $\text{Cr(VI)}$  の流出が起こるわけではないが、常に  $\text{Cr(VI)}$  が流入しているとされる集水桝もあり、クロム鉱滓を通った雨水が流れてくる場所では、大雨が降ると今後も  $\text{Cr(VI)}$  の流出が起こり得る可能性がある。この大島小松川地区で今なお  $\text{Cr(VI)}$  が基準値を超過して検出されるのは、埋立て時の還元処理に使った  $\text{Fe(II)}$  の散布量の見積もりが甘く、すべての鉱滓中の  $\text{Cr(VI)}$  を還元処理することができなかったためではないか。ここに埋立て当時の還元処理の不十分さが指摘できる。このような  $\text{Cr(VI)}$  に広く汚染された土地を修復する場合には、 $\text{Fe(II)}$  とともに腐植物質を散布しないと  $\text{Cr(VI)}$  はすべて還元されないであろう。腐植物質を混合することで、 $\text{Cr(VI)}$  還元反応によって酸化された  $\text{Fe(III)}$  を腐植物質が  $\text{Fe(II)}$  に還元するため  $\text{Cr(VI)}$  還元サイクルがまわる。このような  $\text{Cr(VI)}$  汚染地帯においては、 $\text{Fe(II)}$  と一緒に腐植物質を散布することが有効であるといえる。

また、本章で述べた調査および  $\text{Cr(VI)}$  流出メカニズムは、この地域における  $\text{Cr(VI)}$  汚染の将来予測のみならず、これまでの無害化対策を見直し、改善していく上でも重要な知見になりうるものと期待できる。

## 第7章 結言

本章では、本論文の総括を行う。

本論文では、環境中の  $\text{Cr(VI)}$  の還元反応について、還元剤である  $\text{Fe(II)}$ 、フミン酸の寄与に着目し、 $\text{Cr(VI)}$  がどのように還元されていくのか、その還元過程のプロセスを明らかにするため、これまでになく高時間分解能で測定し、 $\text{Cr(VI)}$  の還元挙動を観測した。

どのように  $\text{Cr(VI)}$  が還元されるのか、その還元プロセスを知ることは汚染修復を考える上で重要であるものの、これまでの研究では明らかにされていなかった。とりわけ、土壌における還元プロセスについては、非破壊で測定することの困難さからほとんど着目されてこなかった。土壌中における  $\text{Cr(VI)}$  還元プロセスを評価するに当たり、土壌中には様々な物質が複雑に含まれているため、系を単純化し評価する必要がある。本論文では、 $\text{Fe(II)}$  とフミン酸を用いた単純系における  $\text{Cr(VI)}$  還元プロセスを評価し、その後、実際の土壌中における  $\text{Cr(VI)}$  還元プロセスを評価した。得られた還元プロセスを実際の  $\text{Cr(VI)}$  汚染地域での汚染評価に応用し、 $\text{Cr(VI)}$  汚染修復に向けた方法の提案を行った。

$\text{Cr(VI)}$  還元反応の観測には、抽出等の前処理を必要とせず、環境試料をそのまま非破壊で測定できる XAFS 法を適用した。しかし、土壌中の  $\text{Cr(VI)}$  の還元反応は、拡散後速やかに  $\text{Cr(III)}$  への還元反応が始まり、加えて  $\text{Cr(VI)}$  は水和して陰イオンのオキソ酸として振る舞うことから土壌中で移動度が高いため、還元反応がいつどこで起こっているのか捉えることが難しいことが問題点として挙げられた。拡散した直後の  $\text{Cr(VI)}$  の還元反応をトレースすることは重要であり、連続した時間軸かつ高時間分解能で観測できる手法が求められている。そこで本論文では、 $\text{Cr(VI)}$  の還元反応の観測に、1 測定あたり数秒の時間分解能を有し、さらに連続的な測定が可能な Quick-XAFS(QXAFS)モードを適用した。

第2章では、 $\text{Cr(VI)}$  還元反応の観測に QXAFS 法を適用し、高時間分解能で  $\text{Cr(VI)}$  還元反応を観測することを試みた。従来の XAFS 法では、1 スペクトル当たりの時間分解能は約 10 分要していたが、QXAFS 法を用いることで時間分解能 60 秒での測定が可能になった。これにより、速い  $\text{Cr(VI)}$  還元反応を  $\text{Cr(VI)}$  拡散直後から秒単位でリアルタイムに近い時間軸かつ連続的にトレースすることが可能となった。次に、QXAFS 法を用いて、土壌中の  $\text{Cr(VI)}$  還元反応に寄与する  $\text{Fe(II)}$ 、フミン酸を用いた単純系での  $\text{Cr(VI)}$  還元反応を観測した。(1)  $\text{Fe(II)}$  のみ、(2) フミン酸(HA)のみ、(3)  $\text{Fe(II)}$  と HA が含まれるペレット( $\text{Fe(II)}$ +HA)の3種類を作成し、 $\text{Cr(VI)}$  溶液を滴下し、滴下直後から QXAFS 法を用いて、 $\text{Cr(VI)}$  の還元反応を数時間のオーダーでトレースした。この反応系では、 $\text{Fe(II)}$  とフミン酸を同時に適用( $\text{Fe(II)}$ +HA)することが、 $\text{Cr(VI)}$  還元反応に有効であることがわかった。より詳細に還元挙動を評価するために、 $\text{Cr(VI)}$  の時間に対する相対的な濃度変化( $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$ )をプロットし、片対数プロットを直線近似することにより還元剤の寄与を検討した。結果、 $\text{Fe(II)}$  が直接的に  $\text{Cr(VI)}$  還元反応に寄与すると、片対数プロットは直線性を示し、フミン酸が直接的に寄与すると片対数プロットは非線形になることがわかった。一方、還元剤として  $\text{Fe(II)}$  とフミン酸が両方含ま



れる反応系では、Fe(II)のみ、フミン酸のみとはその還元挙動が異なっており、反応速度は一定ではなかった。反応速度は 3 段階に変化し、反応後半では速度の上昇が観測された。これは Cr(VI)還元反応進行中に還元剤の濃度が高くなったためと考えられ、含まれるフミン酸が Fe(II)を生成したために Cr(VI)還元反応速度が上昇したことが示唆された。先行研究では、Cr(VI)還元反応の観測に、数分から数時間、または年という長期スパンかつ断続的な時間軸であったが、QXAFS 法を用いて測定することにより、どのように Cr(VI)が Cr(III)へ還元されていくのか連続的に測定することが可能になり、今までは捉えることができなかった Cr(VI)還元挙動を詳細に観測することが可能となった。

第 3 章では、これまで観測されてこなかった Cr(VI)還元反応中に起こるフミン酸による Fe の価数変化を  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を用いてトレースし、フミン酸の役割について評価した。その結果、Cr(VI)還元反応により生成した Fe(III)は、フミン酸により Fe(II)に還元されることが明らかになった。さらに、フミン酸により再生成された Fe(II)は、出発物質である Fe(II)(FeSO<sub>4</sub>)と同じ化学種であった。以上のことより、フミン酸は Fe(III)を Fe(II)に還元するだけでなく、もともとある Fe(II)と同じ化学種の Fe(II)を生成することが明らかになった。第 2 章において観測された Fe(II)とフミン酸が含まれる反応系における反応後半での還元速度の上昇は、Cr(VI)還元反応で生成した Fe(III)をフミン酸が Fe(II)に還元し、Fe(II)の濃度が Cr(VI)に比べて相対的に高くなり、還元剤の濃度が高くなったために速度が上昇したものと考えられる。これより、フミン酸によって再生される Fe(II)は、Cr(VI)を還元可能であるといえる。フミン酸が存在すると、還元剤(Fe(II))を増やす役割をするので、Cr(VI)還元サイクルが機能し、Cr(VI)還元反応が促進されるといえる。Fe(II)とフミン酸が両方含まれる時、フミン酸は Cr(VI)還元反応に対し、促進剤の役割をすることが明らかになった。先行研究では、フミン酸による Fe の価数変化を測定の困難さから直接観測できていなかったが、本研究において、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法により直接的に観測し、加えて化学種についても評価したことにより、フミン酸の役割を具体的に明らかにした。Cr(VI)還元反応中に起こるフミン酸による Fe の価数変化を直接的に観測した例はこれまでになく、本章が初めての報告になる。

第 4 章では、Fe(II)とフミン酸共存下における Cr(VI)還元プロセスを明らかにするために Fe(II)と Cr(VI)の混合モル比を変えて Cr(VI)還元反応の観測を行い、より詳細に評価した。加えて、Cr(VI)還元反応の観測だけでなく、それに付随する Fe(II)の酸化挙動についても QXAFS 法を用いて観測し、Fe(II)とフミン酸がどのように Cr(VI)還元反応に寄与し Cr(VI)が還元されるのかについて評価した。Fe(II)/Cr(VI)モル比、フミン酸の有無に依らず、反応初期に速い Cr(VI)還元反応が観測され、この初期の反応は 0 次反応であることがわかった。これは、QXAFS 法を用いて時間分解能 30 秒という高い時間分解能で測定したが故にわかったことである。その後、反応系に含まれる還元剤の量に応じて、Cr(VI)は還元されていくことがわかった。Fe(II)の酸化挙動を観測した結果、モル比当量下(Fe(II):Cr(VI) = 3:1)では Fe(II)は 4 分ですべて Fe(III)になり、Fe(II)と Cr(VI)の反応は数分で終了することが明らかになった。一方、Fe(II)過剰下(Fe(II):Cr(VI) = 10:1)では、90 分間の測定中に Fe(II)の酸化反応は終了せず Fe(II)と Fe(III)の混在状態であることが示唆された。反応モル比当量下、Fe(II)のみしか含まれない反応系では、すべての Cr(VI)が還元されなかったのに対し、Fe(II)とフミン酸



が含まれる系ではCr(VI)はすべて還元された。このCr(VI)還元反応は何によってもたらされるのか、フミン酸のみのCr(VI)還元反応を観測し評価した。結果より、フミン酸が直接的に寄与するのではなく、フミン酸が還元し生成したFe(II)が寄与していることがわかった。Fe(II)過剰下におけるCr(VI)還元挙動は、フミン酸の有無に依らず類似した挙動がみられた。これより、Cr(VI)還元反応にはFe(II)の強い寄与が示唆された。より詳細な還元プロセスを第2章と同様の観点から片対数プロットの直線性から評価した。その結果、モル比当量下Fe(II)+HA系では、還元反応中に速度が3段階に変化し、反応後半では還元速度は上昇した。一方、Fe(II)過剰系では、一定の速度でCr(VI)の還元は進行した。モル比当量下、Fe(II)過剰下を比較すると速度の変化に違いがあるものの、プロットは直線性を示していた。このことから、Cr(VI)還元反応にはFe(II)が強く寄与することが明らかになった。モル比当量下で見られた反応後半における速度の上昇は、フミン酸によりFe(II)が再生され、再生されたFe(II)がCr(VI)の割合に対して増えたためと考えられる。Fe(II)過剰下では、既にFe(II)が過剰に含まれるため、フミン酸により再生されたFe(II)の増加によるCr(VI)還元速度の上昇は起こらずに、一定の速度でCr(VI)は還元されたものといえる。

還元剤としてFe(II)とフミン酸の両方が存在するCr(VI)還元反応においては、それぞれの還元剤は、Cr(VI)の還元反応に対し異なる寄与をしていることが明らかとなった。Fe(II)はCr(VI)還元反応に主要な還元剤となり、2種類のFe(II)、(1) 出発物質のFe(II)と(2) フミン酸が生成したFe(II)が寄与することが明らかになった。一方、フミン酸はFe(III)の生成に伴い、優先的にFe(III)をFe(II)に還元し、そのFe(II)はCr(VI)還元に寄与することが明らかになった。また、異なるFe(II)/Cr(VI)モル比でCr(VI)還元挙動を観測することで、Fe(II)の大きな寄与は変わらないが、フミン酸の寄与の度合いの見え方に違いがみられることがわかった。Fe(II)が少量の時は、フミン酸がFe(II)を生成し、Cr(VI)還元反応を進めてくれる、いわば助触媒の機能が顕著に現れることがわかった。もし、添加したFe(II)がなくなってもフミン酸が酸化されたFe(III)からFe(II)を再生してくれるため、Cr(VI)還元反応は進行するといえる。Fe(II)、フミン酸のどちらもCr(VI)還元に寄与することはよく知られているが、これらが共存してCr(VI)還元反応に適用された時には、各還元剤が異なる寄与の仕方をし、Fe(II)が直接的にCr(VI)還元反応に寄与することが本研究により明らかとなった。

第5章では、実際の環境下でのCr(VI)が流出した際の還元反応を評価するため、Feとフミン酸量が既知の土壌試料(褐色森林土)を用いてモデル実験を行った。土壌中のCr(VI)の還元反応は速やかに始まり、124分で86%のCr(VI)がCr(III)に還元された。片対数プロットが非線形を示したことより、還元剤を何も添加していない自然な状態の土壌におけるCr(VI)還元反応には、フミン酸の寄与が大きいことがわかった。土壌中にはもともとフミン酸が含まれているため、Fe(II)がなくてもCr(VI)還元反応は進行する。しかし、Fe(II)が存在すれば、Fe(II)はCr(VI)還元に直接的に寄与し、さらに土壌中のフミン酸が生成したFe(III)をFe(II)に還元し、Cr(VI)還元が促進すると考えられる。よって、Cr(VI)汚染土壌の修復にはFe(II)が有効であると考えられる。そして、フミン酸のCr(VI)還元反応中に生成したFe(III)からFe(II)に還元できる能力が発揮され、Cr(VI)還元反応が効果的に進行するといえる。

第6章では、実際にCr(VI)汚染が継続的に生じている東京都立大島小松川公園周辺をモデルケー

スとした。この公園の地中には Cr(VI)を含んだクロム鉱滓が還元処理を施された上で埋められている。Cr(VI)還元処理を施した後も、なぜ Cr(VI)汚染が引き続き起こるのか、Cr(VI)流出メカニズムを明らかにした。そこで、Cr(VI)流出原因を明らかにするため、異なる気象条件下で、公園周辺の環境試料(水、雪、土壌)の採取を行った。大雪が降った 2013 年 1 月、高濃度の Cr(VI)が歩道上の滲出水から検出され、その濃度は最大で 37.0 mg/L であった。また、公園周辺の別地点の集水桝中の水からは、Cr(VI)が 133 mg/L と高濃度で検出され、下水排除基準(0.5 mg/L)を 267 倍超過していた。集水桝では、歩道に滲出した水とは異なり、常に高濃度の Cr(VI)が流入していることが示唆された。他地点の集水桝において、降雨の前後で Cr(VI)濃度の比較を行った結果、降雨後の Cr(VI)濃度が降雨前に比べ 2.7 倍高い値となった。これより、Cr(VI)の流出は大雨や雪がトリガーとなっていることが明らかとなった。この地点では、大雨や雪が降ると地中に埋められたクロム鉱滓中の Cr(VI)が溶出し、Cr(VI)が検出されるといえる。この大島小松川地区で今なお Cr(VI)が基準値を超過して検出されるのは、埋立て時の還元処理に適用される Fe(II)の散布量の見積もりが甘く、すべての鉱滓を還元処理することができなかったためと考えられる。また、東京都は現在も Cr(VI)の汚染が確認される度に、Fe(II)である  $\text{FeSO}_4$  により Cr(VI)還元処理を行っている。しかし、このような Cr(VI)に広く汚染された土地を修復する場合には、Fe(II)とともにフミン酸などの腐植物質を散布しないと Cr(VI)はすべて還元されないであろう。腐植物質を混合することで、Cr(VI)還元反応によって酸化された Fe(III)を腐植物質が Fe(II)に還元するため Cr(VI)還元サイクルがまわる。このような Cr(VI)汚染地帯においては、Fe(II)と一緒に腐植物質を散布することが有効であるといえる。本調査によって明らかになった Cr(VI)流出メカニズムは、この地域における Cr(VI)汚染の将来予測のみならず、この地域周辺や同様の汚染が起こっている地域におけるこれまでの無害化対策を見直し、改善していく上でも重要な知見になりうるものと期待される。

本論文では、QXAFS 法を用い、これまでにない高時間分解能での Cr(VI)還元反応を観測することにより還元プロセスを解明した。従来の XAFS 法や抽出等の前処理を行う溶液系のバッチ実験による手法では、初期の Cr(VI)還元挙動を正確に捉えることが出来なかったが、QXAFS 法を用いることで、初期には 0 次反応で進行するという、今までは捉えられなかった反応を観測することが可能となった。Cr(VI)還元反応のみならず詳細な反応機構や反応速度を評価する上で QXAFS 法は有効な手法であると考えられる。本論文では、Fe(II)とフミン酸が寄与する時の Cr(VI)還元プロセスの解明を行った。その結果、(1) Cr(VI)の還元反応にはフミン酸よりも Fe(II)の直接的寄与の方が大きいこと、(2) フミン酸は Cr(VI)還元反応中に生成した Fe(III)を出発物質と同じ Fe(II)に再生すること、の 2 つを明らかにした。よって、Cr(VI)-Fe(II)-フミン酸反応系において、フミン酸は Fe(II)による Cr(VI)還元反応の促進剤として機能していることが明らかとなった。これより、Cr(VI)に汚染された土壌の修復には Fe(II)が有効であることがいえるが、Fe(II)を散布することに加えフミン酸などの腐植物質も同時に散布することで Cr(VI)還元反応が効率よく進行し、Cr(VI)の汚染修復に繋がるといえる。



## 参考文献

- [1] 中西準子, 小野恭子, 六価クロム, 丸善, 東京, 2008.
- [2] 藤原靖, 六価クロム, 土と基礎, 50 (2002) 41-42.
- [3] Toxicological profile for chromium, in, Agency Toxic Substances Disease Registry, 1993, pp. 250 pp.
- [4] W.H. Organization, Environmental health criteria ; 61 Chromium, World Health Organization, Geneva, 1988.
- [5] 牧野知之, 土壌中における重金属の酸化還元に伴う形態変化, 日本土壌肥料学雑誌, 73 (2002) 803-811.
- [6] 東京都環境局, 第7回土壌汚染対策セミナー資料, 東京都環境局, 東京都, 2013.
- [7] D. Rai, L.E. Eary, J.M. Zachara, Environmental chemistry of chromium, Science of The Total Environment, 86 (1989) 15-23.
- [8] N. Kožuh, J. Štupar, B. Gorenc, Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils, Environmental Science & Technology, 34 (1999) 112-119.
- [9] D. Rai, B.M. Sass, D.A. Moore, Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide, Inorg. Chem., 26 (1987) 345-349.
- [10] B.M. Sass, D. Rai, Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, Inorg. Chem., 26 (1987) 2228-2232.
- [11] B.R. James, R.J. Bartlett, Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed chromium(III) added to soil, J. Environ. Qual., 12 (1983) 169-172.
- [12] B.R. James, R.J. Bartlett, Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation, J. Environ. Qual., 12 (1983) 173-176.
- [13] S.A. Katz, H. Salem, The Biological and Environmental Chemistry of Chromium, VCH, New York, N. Y., 1994.
- [14] R. Bartlett, B. James, Behavior of chromium in soils: III. Oxidation, J. Environ. Qual., 8 (1979) 31-35.
- [15] S.E. Fendorf, G. Li, Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron, Environ. Sci. Technol., 30 (1996) 1614-1617.
- [16] P.R. Wittbrodt, C.D. Palmer, Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances, Environ. Sci. Technol., 30 (1996) 2470-2477.
- [17] M. Fukushima, K. Nakayasu, S. Tanaka, H. Nakamura, Speciation analysis of chromium after reduction of chromium(VI) by humic acid, Toxicol. Environ. Chem., 62 (1997) 207-215.
- [18] C. Kim, Q. Zhou, B. Deng, E.C. Thornton, H. Xu, Chromium(VI) Reduction by Hydrogen Sulfide in Aqueous Media: Stoichiometry and Kinetics, Environ. Sci. Technol., 35 (2001) 2219-2225.

- [19] R.J. Bartlett, J.M. Kimble, Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms, *J. Environ. Qual.*, 5 (1976) 383-386.
- [20] A. Manceau, L. Charlet, X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of chromium(III) at the oxide-water interface. I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on manganese oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 148 (1992) 425-442.
- [21] C.C. Ainsworth, D.C. Girvin, J.M. Zachara, S.C. Smith, Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53 (1989) 411-418.
- [22] M. Nanzoy, R. Dahlgren, S. Shoji, Chapter 6 Chemical Characteristics of Volcanic Ash Soils, in: M.N. Sadao Shoji, D. Randy (Eds.) *Developments in Soil Science*, Elsevier, 1993, pp. 145-187.
- [23] W. Xiao, Y. Zhang, T. Li, B. Chen, H. Wang, Z. He, X. Yang, Reduction kinetics of hexavalent chromium in soils and its correlation with soil properties, *Journal of environmental quality*, 41 (2012) 1452-1458.
- [24] F.C. Richard, A.C.M. Bourg, Aqueous geochemistry of chromium: A review, *Water research*, 25 (1991) 807-816.
- [25] 堀まゆみ, 小豆川勝見, 松尾基之, X線吸収微細構造法におけるクロム価数別定量法の改良と土壤中6価クロムの還元評価, *分析化学*, 60 (2011) 379-387.
- [26] H. Tsuno, A. Ohta, H. Kagi, N. Imai, H. Tao, M. Nomura, Speciation of chromium in artificially contaminated soil reference material GSJ JSO-2 using XANES and chemical extraction methods, *Geostand. Geoanal. Res.*, 30 (2006) 55-62.
- [27] I.J. Buerge, S.J. Hug, Influence of Organic Ligands on Chromium(VI) Reduction by Iron(II), *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2092-2099.
- [28] L.E. Eary, D. Rai, Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 (1991) 676-683.
- [29] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13 (1994) 1727-1735.
- [30] JIS K 0102, 工場排水試験方法, 2013.
- [31] 川久保進, 鈴木保任, 山野井崇, 丸田俊久, 長瀬孝宏, 超音波抽出-ジフェニルカルバジド吸光度法による土壤中の溶出性クロム(VI)の現場定量, *分析化学*, 56 (2007) 231-235.
- [32] P.R. Wittbrodt, C.D. Palmer, Reduction of Cr(VI) by soil humic acids, *Eur. J. Soil Sci.*, 48 (1997) 151-162.
- [33] 宇田川康夫, X線吸収微細構造 : XAFS の測定と解析, 学会出版センター, 東京, 1993.
- [34] 太田俊明, X線吸収分光法 : XAFS とその応用, アイピーシー, 東京, 2002.
- [35] 光延聖, 放射光源 X線吸収分光法を駆使した地球表層でのヒ素やアンチモンの挙動解明, *地球化学*, 48 (2014) 131-145.
- [36] S. Bajt, S.B. Clark, S.R. Sutton, M.L. Rivers, J.V. Smith, Synchrotron x-ray microprobe determination of chromate content using x-ray absorption near-edge structure, *Anal. Chem.*, 65

(1993) 1800-1804.

[37] J.K. Hawkins, H.S. Isaacs, S.M. Heald, J. Tranquada, G.E. Thompson, G.C. Wood, An investigation of chromate inhibitors on aluminium using fluorescence detection of X-ray absorption, *Corrosion Science*, 27 (1987) 391-399.

[38] M.W. Kendig, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes), *Corrosion Science*, 34 (1993) 41-49.

[39] F.W. Lytle, R.B. Greigor, G.L. Bibbins, K.Y. Blohowiak, R.E. Smith, G.D. Tuss, An investigation of the structure and chemistry of a chromium-conversion surface layer on aluminum, *Corrosion Science*, 37 (1995) 349-369.

[40] R.E. Shaffer, J.O. Cross, S.L. Rose-Pehrsson, W.T. Elam, Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration, *Analytica Chimica Acta*, 442 (2001) 295-304.

[41] M.D. Szulczewski, P.A. Helmke, W.F. Bleam, Comparison of XANES Analyses and Extractions To Determine Chromium Speciation in Contaminated Soils, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 2954-2959.

[42] F.E. Huggins, M. Najih, G.P. Huffman, Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy, *Fuel*, 78 (1999) 233-242.

[43] J.G. Parsons, K. Dokken, J.R. Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, J.L. Gardea-Torresdey, X-ray Absorption Near Edge Structure and Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Standards and Biological Samples Containing Mixed Oxidation States of Chromium(III) and Chromium(VI), *Applied Spectroscopy*, 61 (2007) 338-345.

[44] 宮内宏哉, 中西貞博, 山本孝, 河合潤, 実験室系 X 線吸収分光分析装置を用いる土壌及びプラスチック中クロムの価数評価, *分析化学*, 58 (2009) 321-325.

[45] K. Shinoda, H. Hatakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki, Chemical State of Chromium in CaO–SiO<sub>2</sub> Base Oxides Annealed under Different Conditions, *ISIJ International*, 48 (2008) 1404-1408.

[46] S. Mitsunobu, Y. Takahashi, T. Uruga, Observation of Chemical Reactions at the Solid-Water Interface by Quick XAFS Combined with a Column Reactor, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 7040-7043.

[47] G. Landrot, M. Ginder-Vogel, D.L. Sparks, Kinetics of Chromium(III) Oxidation by Manganese(IV) Oxides Using Quick Scanning X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (Q-XAFS), *Environmental Science & Technology*, 44 (2009) 143-149.

[48] M. Ginder-Vogel, G. Landrot, J.S. Fischel, D.L. Sparks, Quantification of rapid environmental redox processes with quick-scanning x-ray absorption spectroscopy (Q-XAS), *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 (2009) 16124-16128.

[49] L. Di Palma, M.T. Gueye, E. Petrucci, Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A

comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron, *Journal of hazardous materials*.

[50] P.M. Jardine, T.L. Mehlhorn, W.B. Bailey, S.C. Brooks, S. Fendorf, R.W. Gentry, T.J. Phelps, J.E. Saiers, Geochemical Processes Governing the Fate and Transport of Chromium(III) and Chromium(VI) in Soils, *Vadose Zone Journal*, 10 (2011) 1058.

[51] D.L. Sedlak, P.G. Chan, Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (1997) 2185-2192.

[52] D.M. Zhilin, P. Schmitt-Kopplin, I.V. Perminova, Reduction of Cr(VI) by peat and coal humic substances, *Environmental Chemistry Letters*, 2 (2004) 141-145.

[53] 石渡良志, 米林甲陽, 宮島徹, 日本腐植物質学会, 日下部武敏, 環境中の腐植物質 : その特徴と研究法, 三共出版, 東京, 2008.

[54] P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of The Total Environment*, 424 (2012) 1-10.

[55] P.R. Wittbrodt, C.D. Palmer, Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 255-263.

[56] S.G. Agrawal, R.L. Fimmen, Y.-P. Chin, Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Fe(II) in the presence of fulvic acids and in lacustrine pore water, *Chemical Geology*, 262 (2009) 328-335.

[57] B. Gu, J. Chen, Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (2003) 3575-3582.

[58] A. Ohta, H. Tsuno, H. Kagi, Y. Kanai, M. Nomura, R. Zhang, S. Terashima, N. Imai, Chemical compositions and XANES speciations of Fe, Mn and Zn from aerosols collected in China and Japan during dust events, *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 40 (2006) 363-376.

[59] S. Mitsunobu, Y. Sakai, Y. Takahashi, Characterization of Fe(III) (hydr)oxides in arsenic contaminated soil under various redox conditions by XAFS and Mössbauer spectroscopies, *Applied Geochemistry*, 23 (2008) 3236-3243.

[60] 永塚鎮男, 原色日本土壌生態図鑑, フジ・テクノシステム, 東京, 1997.

[61] 日本化学会, 富永健, 佐野博敏, 馬場宏, 核・放射線, 丸善, 東京, 1992.

[62] L.E. Eary, D. Rai, Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C, *Am. J. Sci.*, 289 (1989) 180-213.

[63] B.R. James, R.J. Bartlett, Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms, *J. Environ. Qual.*, 12 (1983) 177-181.

[64] 東京都公害局規制部特殊公害課, 6 価クロム鉱さいによる土壌汚染対策報告書, 東京都公害局編, 東京, 1977.

[65] 蜷木翠, クロムによる土壌汚染, 渋谷政夫 編著, 土壌汚染の機構と解析, 産業図書, 東京, 1979, pp. 100-128.

- [66] 浅見輝男, 埋立資材として用いられたクロム鉍滓による環境汚染, 日本土壤肥料学雑誌, 44 (1973) 223-225.
- [67] 浅見輝男, 三瓶英敏, 埋立資材として用いられたクロム鉍滓による環境汚染(その 2), 日本土壤肥料学雑誌, 48 (1977) 323-328.
- [68] 久保田正亜, 浅見輝男, 南澤究, 土橋幸司, 日本化学工業株式会社小松川工場跡地の土壤等のクロム汚染, 人間と環境, 21 (1995) 15-18.
- [69] 東京都環境局, 六価クロム汚染土壌対策,  
<https://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/information/cr6.html>
- [70] 東京都環境局, 大気中の粉じんや水質の六価クロムモニタリング結果,  
<https://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/attachement/h2607cr6result.pdf>
- [71] 尾崎宏和, 一瀬寛, 鉄田陽介, 東日本大震災との関連が疑われる鉍滓埋立地近傍の強アルカリ滲出水における高濃度クロム, 人間と環境, 37 (2011) 18-22.
- [72] 大野由芙子, 尾崎宏和, 野村あづみ, 佐藤幸太, 一瀬寛, 渡邊泉, 東京都江戸川区の鉍滓処理地横における高レベル 6 価クロムの継続漏出, 第 22 回環境化学討論会講演要旨集, (2013) 466-467.
- [73] 大野由芙子, 尾崎宏和, 一瀬寛, 佐藤幸太, 渡邊泉, 市街地に投棄された鉍さい由来の 6 価クロムの継続漏出, 第 23 回環境化学討論会講演要旨集, (2014) 189-190.
- [74] S.-L. Wang, J.-F. Lee, Reaction mechanism of hexavalent chromium with cellulose, Chemical Engineering Journal, 174 (2011) 289-295.
- [75] M. Takaoka, T. Yamamoto, S. Fujiwara, K. Oshita, N. Takeda, T. Tanaka, T. Uruga, Chemical states of trace elements in sewage sludge incineration ash by using X-ray absorption fine structure, Water Sci. Technol., 57 (2008) 411-417.
- [76] 佐藤賢司, 古野邦雄, 原雄, 奥田庸雄, 高梨祐司, 楡井久, 下総台地における 6 価クロム地下水汚染機構, 地質学論集, (1983) 105-113.
- [77] 佐藤克春, 国内外の環境問題のとりくみ 東京都六価クロム事件--日本における市街地土壌汚染処理のファースト・ケース, 人間と環境, 32 (2006) 95-104.
- [78] 千葉県, 千葉県におけるクロム鉍滓埋立地の環境汚染防止対策に関する報告書, 千葉県クロム鉍滓問題技術検討委員会 編, 千葉県, 1976.



## 謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々の助けをいただき、こうして成果をまとめることができました。

松尾基之教授には、修士課程修了後、博士課程へ入学に快く受け入れていただき、修士課程時代から常に丁寧にご指導していただきました。日常の議論の中で、専門的な知識からのご助言は、私が気づかなかった新しい知見となり、問題解決への糸口となりました。また、学会発表、サンプリングなど、多くの場面で温かくご指導して下さったこと、深く感謝申し上げます。

小豆川勝見助教には、修士課程時代から、分析、サンプリング、学会発表などあらゆる面で、大変お世話になりました。また、いつも温かく親身に研究相談に応じてくださり、研究に関するアドバイスをいただき、本当にありがとうございました。お忙しい中、多くの時間を私の指導に当てていただき、深く感謝いたします。

XAFS 測定、解析にあたり、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 Photon Factory(KEK-PF)、物質化学グループの先生方にはとてもお世話になりました。

また、東京都立大島小松川公園周辺の調査において全面的にご協力をいただきました、小松川まちづくり協議会の中 眞久様、西田 實様にはとてもお世話になりました。ご協力の下、大変貴重な試料の採取をさせていただき、大島小松川地区の6価クロム流出メカニズムの解明、さらにはプレスリリースに繋げることができました。これはご協力があったからこそなし得たことと感じております。ここに感謝の言葉を述べさせていただきます。

研究室の先輩、後輩の皆様には、研究面のみならず様々な話に付き合ってください、様々な刺激をいただきました。皆様のおかげで大変充実した研究生生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

また、研究室以外の同期の皆様や温かく接していただいた助教の先生方、公私に渡って大変お世話になり、ありがとうございました。皆様のおかげで大変有意義な生活を送ることができました。ありがとうございました。

最後になりますが、今まで支えて下さった多くの方々にこの場を借りて御礼申し上げます。