

## 論文内容の要旨

論文題目 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

氏 名 堀まゆみ

微量でも高い毒性を持つ 6 価クロム(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、とりわけ有害な Cr(VI)が毒性の低い 3 価クロム(Cr(III))へ還元される反応は環境化学的に重要な反応である。Cr(VI)は 2 価鉄(Fe(II))や腐植物質により還元されることは定性的に知られている。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。土壌中でどのように Cr(VI)還元反応が生じるのか、その還元プロセスを知ることは汚染修復を考える上で非常に重要であるものの明らかにされていなかった。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、加えて 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を明らかにする必要がある。本論文では、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、その還元プロセスを高時間分解能で明らかにすることを目的としている。まず、Fe(II)とフミン酸を用いた単純系における 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 Cr(VI)還元プロセスを評価した。その上で、得られた還元プロセスを実際の Cr(VI)汚染地域に応用し、Cr(VI)汚染修復に向けた方法の提案を行った。

第1章では、諸言として、環境中でのCrの挙動に関してまとめた。その上で、土壤中Cr(VI)還元反応の観測の現状と課題を提示し、本論文の目的について述べた。

第2章では、Cr(VI)還元反応の観測に、環境試料を非破壊で分析できるX線吸収微細構造(XAFS)法を適用し、さらに1測定あたり数秒の時間分解能を有し、連続的に測定が可能なQuick-XAFS(QXAFS)モードを用い、速いCr(VI)還元反応の連続的かつ高時間分解能での測定を試みた。従来のXAFS法では1測定あたり約10分を必要としていたが、QXAFS法を用いることにより60秒での測定が可能になり、速い還元反応をCr(VI)拡散直後から秒単位でリアルタイムに近い時間軸でトレースすることが可能となった。次に、Fe(II)、フミン酸を用いた単純系での還元プロセスを評価した。試料として、(1) Fe(II)のみ、(2) フミン酸のみ、(3) Fe(II)とフミン酸が両方含まれる試料の3種類の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。還元プロセスを評価するために、反応時間に対して $\ln(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(VI)}_0)$ をプロットした。その結果、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し、フミン酸が寄与するとプロットは非直線になることが明らかになった。また、還元剤として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挙動が異なり、反応速度は一定ではなく、反応後半に速度の上昇がみられた。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示唆された。これまでのCr(VI)還元反応を観測した研究では、Cr(VI)還元反応の観測に、数十分から数時間、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、これまでにない高い時間分解能で連続的に観測することを実現した。

第3章では、既往の研究では明らかにされてこなかったCr(VI)還元反応中に起こるフミン酸によるFeの価数変化および化学種の変化を、 $^{57}\text{Fe}$ 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3価鉄(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、フミン酸により生成されたFe(II)は、出発物質であるFe(II)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、出発物質のFe(II)と同じ化学種のFe(II)に再生することが明らかになった。フミン酸が存在するとFe(II)を増やす役割をするため、Cr(VI)還元サイクルが機能し、Fe(II)によるCr(VI)還元反応が促進されるといえる。第2章で観測された反応後半での速度の上昇は、フミン酸によるFe(II)の再生によるものといえる。よって、Fe(II)とフミン酸共存下では、フミン酸は促進剤の役割をすることが明らかになった。Cr(VI)還元反応中に生じるフミン酸によるFeの価数変化はこれまで測定の困難さから観測されてこなかったが、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法を用いることにより直接的に観測することが可能となった。加えて、Fe化学種についても評価し、フミン酸の役割を明らかにしたことは本論文が初めてなし得たことである。

第4章では、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

のかについて詳細に明らかにするため、異なる Fe(II)/Cr(VI)モル比で Cr(VI)還元反応の観測を行った。併せて、Cr(VI)還元反応に付随する Fe(II)の酸化挙動についても QXAFS 法を用いて観測した。Fe(II)の酸化挙動としては、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、数分という短時間で酸化反応は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 分間で 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。Cr(VI)還元挙動としては、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明らかになった。この 0 次反応の後、反応系に含まれる還元剤の量に応じて、Cr(VI)は異なる挙動で還元されていくことがわかった。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初めてわかったことである。第 2 章で明らかになった片対数プロットの直線性から寄与する還元剤の評価を行った。Fe(II)とフミン酸共存下での 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、(1) 出発物質の Fe(II)、(2) フミン酸が生成した Fe(II)の 2 種類の Fe(II)が寄与することが明らかになった。その一方、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。Fe(II)、フミン酸のどちらも Cr(VI)還元反応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、各還元剤が異なる寄与の仕方をし、Fe(II)が主要な還元剤となり Cr(VI)還元反応に直接的に寄与することが本章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。土壌試料ペレットに Cr(VI)溶液を人為的に拡散させ、速やかに QXAFS 法にて Cr(VI)の還元反応を観測した。第 2 章および 4 章と同様の観点に基づき片対数プロットの直線性により評価をしたところ、プロットは非線形を示し、本土壌の Cr(VI)還元反応には、フミン酸の寄与が大きいことが示唆された。還元剤を添加していない土壌の Cr(VI)還元反応は、フミン酸などの腐植物質が大きく寄与する。その一方、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 Fe(III)を Fe(II)に還元し、Cr(VI)還元を促進すると期待できる。Cr(VI)汚染土壌の修復には Fe(II)が有効であることが示唆された。

第 6 章では、実際に Cr(VI)による汚染が起こっている東京都立大島小松川公園を研究対象とした。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が、Cr(VI)還元処理が施されているにもかかわらず、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、異なる気象条件下で公園周辺の環境試料を採取することで明らかにした。公園外周の歩道上では、晴天が続いた日に採取した試料からは Cr(VI)は検出されず、雪の日に採取した滲出水から Cr(VI)が高濃度で検出された。また、公園周辺の集水樹の水からは、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 266 倍超過していた。他地点の集水樹において、降雨の前後で Cr(VI)濃度の比較を行った結果、降

雨後では降雨前に比べ2.7倍高い値となった。これより、この地域における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。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FeSO<sub>4</sub>によりCr(VI)還元処理を行っている。しかし、Fe(II)はすぐにCr(VI)に酸化されてしまうこと、フミン酸はFe(II)再生能力を持つことを考えると、このようなCr(VI)汚染地帯においては、Fe(II)と一緒にフミン酸などの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、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。

第7章では、結言として本論文で得られた結果をまとめた。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い、(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。すなわち、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す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。本論文で明らかになったCr(VI)還元プロセスは、Cr(VI)により汚染された土壌の効率的な修復法を考える上での一助となることが期待される。