

クロムは、環境中では主に 3 価および 6 価の化合物として安定に存在し、3 価クロム (Cr(III)) は自然起源の生体必須元素である。一方、6 価クロム (Cr(VI)) は微量でも高い毒性を有することが知られている。従って、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である。土壌中の Cr(VI)が、土壌に含まれる 2 価鉄 (Fe(II)) や、フミン酸やフルボ酸などの腐植物質により Cr(III)へ還元されることはよく知られている。しかし、還元プロセスについては、Fe(II)単体や腐植物質単体による Cr(VI)還元反応が知られているものの、それらが両方含まれたときの還元プロセスについてはほとんど着目されてこなかった。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、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している。そのためにも、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ている。その上で、得られた還元プロセスを実際の Cr(VI)汚染地域に適用し、Cr(VI)汚染修復に向けた方法の提案を行っている。

本論文は 7 章で構成されている。第 1 章では本論文の緒言として、上述したような環境中での Cr の挙動や土壌中 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られている。

第 2 章では、速い Cr(VI)還元反応の観測に対し、環境試料を非破壊で分析できる X 線吸収微細構造(XAFS)法において Quick-XAFS(QXAFS)モードを適用し、これまでにない時間分解能で連続的にトレースするだけでなく、各還元剤がどのように寄与しているか詳細に評価している。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を明らかにしている。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、反応後半に速度の上昇が見られることから、Cr(VI)還元反応進行中に還元剤の濃度が高くなったことを見出している。

第 3 章では、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}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ている。Cr(VI)還元反応により生成した 3 価鉄 (Fe(III)) は、フミン酸により出発物質と同じ化学種の Fe(II)に還元されることを明らかにしている。このことは、第 2 章で観測された反応後半での速度の上昇が、フミン酸による Fe(II)の再生によるものであることを示唆するものである。これまで推察でしかなかったフミン酸による Fe(III)還元反応を、直接的に観測しフミン酸の役割を明らかにしたことは本研究が初めての報告になる。

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検討するため、異なる Fe(II)/Cr(VI)モル比で Cr(VI)還元反応の観測を行っている。その結果、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を明らかにしている。実験室系では Fe(II)はフミン酸に優先して Cr(VI)還元反応に寄与し、出発物質の Fe(II)の他、フミン酸により生成された Fe(II)が共に還元反応に寄与する。一方、フミン酸は Fe(III)が生成すると、Cr(VI)よりもむしろ優先的に Fe(III)の還元にまわることを明らかにしている。このようなメカニズムは、本研究により初めて明らかにされたものであり、環境化学的意義は大きい。

第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ている。その結果、実際の土壌の Cr(VI)還元反応では、フミン酸の寄与が大きいことを明らかにしている。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)に還元することから、Cr(VI)汚染土壌の修復には Fe(II)が有効であることを示唆している。Cr(VI)に汚染された土壌の修復法を導いた意義は大きい。

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ている。FeSO₄による 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、そのメカニズムを、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検討している。その結果、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を明らかにしている。また、第5章までで得られた Cr(VI)還元プロセスに関する知見を基に、このような Cr(VI)汚染地帯では、Fe(II)と一緒にフミン酸などの腐植物質を散布する、という汚染修復対策を提案している。本研究で明らかになった Cr(VI)流出メカニズムは、科学的のみならず社会的にも重要な知見となり、行政や企業が行う環境修復法に重要な展望を与えることができるものとして、高く評価できる。

第7章では本論文の結言として、全体のまとめが述べられている。

以上のように、本論文は 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、フミン酸が Fe(II)による Cr(VI)還元反応の促進剤として機能することを明らかにした。これを実際に Cr(VI)による汚染が起こっている場所に適用し、これまでの無害化対策を見直し、改善していく上で重要な知見を示したものとして、大きな学術的貢献があるものと認められる。

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