

学位論文題名

Studies on Effect of Humic Substances for Reduction  
and Oxidation of Chromium.

(クロムの酸化還元反応に及ぼす腐植物質の影響に関する研究)

学位論文内容の要旨

天然水中や土壌中などに広く分布している腐植物質は、その溶解度の違いにより、フミン、フルボ酸(FA)、フミン酸(HA)の3つに分類される。これらはともにカルボキシル基やフェノール性水酸基などを数多く有する高分子有機酸であり、重金属イオンとの相互作用(錯形成、酸化還元)や疎水性物質に対する界面活性を有することが知られている。腐植物質のこれらの特性とともに、腐植物質が環境中に広く大量に存在していることから、環境汚染物質との相互作用により、その生物毒性や環境中での拡散などの動的挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

一方、六価クロムなどの重金属による土壌や水系の汚染は未だに深刻である。六価クロムは皮なめし剤や研磨剤など広い分野で用いられており、また過去のクロム鉱滓のずさんな処分などにより、六価クロムで汚染された土壌や水系が数多く存在している。クロム(Cr)は、環境中では主に有毒な Cr(VI)と生体毒性のない Cr(III)の二つの状態で存在し、その存在割合は pH や有機物含量によって変化する。本研究では環境中での Cr の動態や毒性を決定するファクターを考察し、六価クロムで汚染された土壌の修復への腐植物質利用の可能性を探るために、腐植物質による Cr(VI)の還元挙動を追跡するとともに、還元後の Cr 及び有機酸の化学形態について考察を行った。また腐植物質と Cr(III)との錯形成反応や、Cr(III)から Cr(VI)への再酸化挙動に与える腐植物質の影響についても検討したものである。

本研究の内容は以下のとおりである。

第一章では、本研究の背景として腐植物質の一般的な性質と特性、クロムの環境での分布と毒性が述べられている。また本研究の目的と概要が示された。

第二章では、本研究で用いられた腐植物質の土壌からの抽出法と精製法が述べられるとともに、得られた腐植物質のキャラクタリゼーションが示されている。本研究では腐植物質として、北海道石狩郡新篠津村の泥炭質土壌から国際腐植物質学会(IHSS)法に準拠して抽出したフミン酸(SHA)及びフルボ酸(SFA)と、和光純薬工業製のフミン酸(WHA)を精製したものを主に用いた。また比較のための低分子量有機酸としては、和光純薬工業製のタンニン酸(TA)、没食子酸(GA)

を用いた。

第三章では Cr(III)と腐植物質の錯形成について述べられている。陽イオン交換樹脂を用いた方法により Cr(III)化学種について、その錯形成定数が求められた。

第四章ではフミン酸による Cr(VI)還元後の Cr 化学種についての検討を、第五章ではより低分子量の有機酸である没食子酸などによる還元後の化学種についての検討を行っている。腐植物質および低分子量有機酸共存下での Cr(VI)の還元反応は、低い pH ほど速く、また、還元容量が等しくなるように調製した溶液で比較した場合でも低分子化合物(GA、TA)による還元速度は高分子化合物(FA、HA)と比べはるかに速かった。Cr(VI)還元後の主な化学種は Cr(III)-有機酸錯体であり、その割合は GA>TA>HA であった。一方 Cr(III)と有機酸の錯体化学種の割合をこれと比較すると HA ではほとんど変わらないが、低分子ではその割合が減少した。GA による Cr(VI)還元生成物のゲル濾過クロマトグラムは、GA のみの場合とは明確に異なり高分子量側にシフトしていたことから、Cr(VI)の還元に伴い GA が酸化反応により高分子体となって Cr(III)錯体を形成していることが予想された。

第六章では、Mn(II)共存下で Cr(III)が Cr(VI)に酸化される反応に与える腐植物質の影響について述べられている。HA と錯形成させた Cr(III)の場合は Cr(VI)の生成量が錯形成していない Cr(III)の場合の 20%程度まで抑えられ、腐植物質との錯形成が Cr(III)の再酸化による Cr(VI)の生成を抑制することが判明した。

以上、本研究は、有害重金属である Cr の酸化還元及び錯形成反応に対する腐植物質の影響について検討したものであり、腐植物質は Cr(VI)を Cr(III)に還元するとともに、その Cr(III)は腐植物質との錯形成によって安定化し、Cr(VI)への再酸化を抑制することを見出した。これらの知見は、腐植物質が環境中での Cr(VI)の動態や毒性を支配するファクターの一つであることを示すとともに、腐植物質による土壤汚染環境の修復の可能性をも示唆したものである。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	田中	俊逸
副査	教授	中村	博
副査	教授	市川	和彦
副査	教授	長谷部	清

学位論文題名

## Studies on Effect of Humic Substances for Reduction and Oxidation of Chromium.

(クロムの酸化還元反応に及ぼす腐植物質の影響に関する研究)

天然水中や土壌中などに広く分布している腐植物質は、その溶解度の違いにより、フミン、フルボ酸(FA)、フミン酸(HA)の3つに分類される。これらはともにカルボキシル基やフェノール性水酸基などを数多く有する高分子有機酸であり、重金属イオンとの相互作用(錯形成、酸化還元)や疎水性物質に対する界面活性を有することが知られている。腐植物質のこれらの特性とともに、腐植物質が環境中に広く大量に存在していることから、環境汚染物質との相互作用により、その生物毒性や環境中での拡散などの動的挙動に影響を及ぼしていると考えられる。一方、六価クロムなどの重金属による土壌や水系の汚染は未だに深刻な状況にある。特に、六価クロムは皮なめし剤や研磨剤など広い分野で用いられており、また過去のクロム鉱滓の杜撰な処分などにより、六価クロムで汚染された土壌や水系が数多く存在している。クロム(Cr)は、環境中では主に有毒なCr(VI)と生体毒性のないCr(III)の二つの状態で存在し、その存在割合はpHや有機物含量によって変化する。本研究は、環境中でのCrの動態や毒性を決定するファクターを考察し、六価クロムで汚染された土壌の修復への腐植物質利用の可能性を探るために、腐植物質によるCr(VI)の還元挙動を追跡するとともに、還元後のCr及び有機酸の化学形態について考察を行ったものである。また腐植物質とCr(III)との錯形成反応や、Cr(III)からCr(VI)への再酸化挙動に与える腐植物質の影響についても検討したものである。

論文は七章からなり、第一章では、本研究の背景として腐植物質の一般的な性質と特性、クロムの環境での分布と毒性が述べられるとともに、本研究の目的と概要が示されている。

第二章では、本研究で用いられた腐植物質の土壌からの抽出法と精製法が述べられると

ともに、得られた腐植物質のキャラクタリゼーションが示されている。本研究では腐植物質として、北海道石狩郡新篠津村の泥炭質土壌から国際腐植物質学会(IHSS)法に準拠して抽出したフミン酸(SHA)及びフルボ酸(SFA)と、和光純薬工業製のフミン酸(WHA)を精製したものを主に用いている。また比較のための低分子量有機酸として、和光純薬工業製のタンニン酸(TA)、没食子酸(GA)が用いられている。

第三章では Cr(III)と腐植物質の錯形成について述べられている。陽イオン交換樹脂を用いた方法により Cr(III)化学種について、腐植物質との錯形成定数が求められた。

第四章と第五章は腐植物質による六価クロムの還元について検討したものであり、特に第四章ではフミン酸による Cr(VI)還元後の Cr 化学種についての検討が行われ、第五章では腐植物質による Cr(VI)の還元速度と、より低分子量の有機酸である没食子酸などによる還元速度の比較検討が行われている。腐植物質および低分子量有機酸共存下での Cr(VI)の還元反応は、低い pH ほど速く、また、還元容量が等しくなるように調製した溶液で比較した場合でも低分子化合物(GA、TA)による還元速度は高分子化合物(FA、HA)と比べはるかに速いことを示している。また Cr(VI)還元後の主な化学種は Cr(III)-有機酸錯体であり、その割合は  $GA > TA > HA$  であることを明らかにしている。一方 Cr(III)と有機酸の錯体化学種の割合をこれと比較すると HA ではほとんど変わらないが、低分子ではその割合が減少した。GA による Cr(VI)還元生成物のゲル濾過クロマトグラムは、GA のみの場合とは明確に異なり高分子量側にシフトしていたことから、Cr(VI)の還元に伴い GA が酸化反応により高分子体となって Cr(III)錯体を形成している可能性を示している。

第六章では、Mn(II)共存下で Cr(III)が Cr(VI)に酸化される反応に与える腐植物質の影響について述べられている。HA と錯形成させた Cr(III)の場合の Cr(VI)の生成量は、錯形成していない Cr(III)の場合の 20%程度まで抑えられ、腐植物質との錯形成が Cr(III)の再酸化による Cr(VI)の生成を抑制することを明らかにしている。一方、没食子酸は、Cr(III)の再酸化に対する抑制効果をほとんど示さないことを見出している。

第七章はまとめであり、腐植物質は Cr(VI)を Cr(III)に還元するとともに、その Cr(III)は腐植物質との錯形成によって安定化し、Cr(VI)への再酸化を抑制すると結論づけている。

以上本研究で得られた知見は、腐植物質が環境中での Cr(VI)の動態や毒性を支配する大きなファクターの一つであることを示すとともに、腐植物質による土壤汚染環境の修復の可能性をも示唆したものである。

審査員一同は、これらの成果を評価し、大学院課程における取得単位なども併せて、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。