

A study on the interaction between arsenic and ferric ion in hydrosphere

アチャレ, サビタ

<https://hdl.handle.net/2324/1500496>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名	サビタ アチャレ			
論 文 名	A study on the interaction between arsenic and ferric ion in hydrosphere (水圏におけるヒ素と鉄(III)イオンの相互作用に関する研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	横山拓史
	副 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	准教授	宇都宮 聡
	副 査	九州大学	助教	大橋 弘範

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ヒ素による地下水汚染が深刻な東南アジア、東アジアでは、WHO の基準よりもヒ素濃度の高い井戸水を多くの人が飲料水として利用せざる得ない状況にある。このヒ素汚染の原因を解明するには、地球表層における地球化学的なヒ素の循環について明らかにする必要がある。そのために、ヒ素の起源、水圏におけるヒ素の挙動に関して多くの研究がなされ、マクロ的にはヒ素の挙動は解明されたと考えられている。その中でヒ素と鉄(III)鉱物との相互作用が極めて重要である。しかし、鉄(III)鉱物へのヒ素の固定化におけるマイクロレベル（原子レベル）の機構は未解明な部分が多く、現在のヒ素の環境化学における最先端の研究課題の一つである。そのために、アルミナ、鉄(III)酸化物、水酸化物鉱物やマンガン(IV)酸化物に吸着したヒ素の構造や結合に関する研究が赤外線吸収分光法(IR)や X 線吸収分光法(XAFS)を用いて行われている。その結果、上記鉱物に吸着したヒ素(ヒ酸と亜ヒ酸)の吸着モード(内圏型表面錯体か外圏型表面錯体)が明らかになった。しかし、鉄(III)イオンからなる化合物とヒ素との相互作用には下記に述べるように、未だに多くの課題が残されている。

申請者は、次の三つのトピックを取り上げ、ヒ素の環境化学の立場からマクロ・ミクロの両レベルで研究を行った。(1) 水酸化物鉱物と同様に土壌圏に広く分布すると考えられている土壌有機物に固定されている孤立した鉄(III)イオンとヒ素の相互作用、(2) ヒ素の硫化鉱物の代表であるパイライト(FeS_2)が酸化分解する際の鉄(III)イオンおよびヒ素のマイクロレベルでの挙動、(3) (2)の研究で検出された、酸性化された土壌圏に生成する特異的な構造をもつ鉄(III)酸化水酸化硫酸塩鉱物の一つであるシュベルトマナイト($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)とヒ素のマイクロレベルでの相互作用(ヒ酸イオンおよび亜ヒ酸イオンの固定化機構)。

本博士論文は5つの章から構成されている。

第1章では、ヒ素の環境化学の歴史と未解明な点を概説し、本研究の目的を述べている。

第2章では、天然有機物に結合している孤立した鉄(III)イオン(土壌粒子を被覆しているフミン物質に結合している鉄(III)イオン)とヒ素との相互作用をマイクロ、マクロのレベルで研究し、無機ポリマーであるゲータイトとヒ素との相互作用を比較した。孤立した鉄(III)イオンとしてキレート樹脂に吸着した鉄(III)イオンをモデル物質として用いた。その結果、孤立した鉄イオンは1:1の組成でヒ素を固定化することを明らかにした。また ^{57}Fe メスバウアー分光法および XAFS を用いた

研究から、As(V)は孤立した鉄(III)イオンと静電的な相互作用により固定化されるが、As(III)はFe-O-As(III)結合生成により固定化することを明らかにした。

第3章では、パイライトの酸化分解過程におけるヒ素の放出および鉄イオンの沈殿とヒ素の固定化について検討した。その結果、パイライトの分解とともに、シュベルトマナイトが生成し、放出されたヒ素をすぐに固定化することをXRDおよびSEM-EDXを用いて直接的に明らかにした。

第4章では、未だに未解明であるシュベルトマナイトへのヒ酸(As(V))と亜ヒ酸(As(III))の固定化機構をゲータイト(FeOOH)への固定化反応と対比させて検討した。ゲータイトとシュベルトマナイトへのAs(V)の吸着挙動の大きな違いとEXAFSの解析結果から、As(V)はシュベルトマナイトのトンネル構造に存在する硫酸イオンとイオン交換反応により取り込まれ、静電的な結合により固定化されることを明らかにした。一方、ゲータイトとシュベルトマナイトへのAs(III)の吸着挙動はほぼ同じであった。このこととEXAFSの解析結果から、As(III)はシュベルトマナイトの外表面のFe-OH基と相互作用し、Fe-O-As(III)結合の生成のために固定化されることを明らかにした。この固定化モデルの妥当性を精密な速度論解析により確認した。

第5章では、全体の結論および得られた結果の環境化学的意義についてまとめている。

本論文で明らかにした鉄イオンとヒ素のマイクロ・マクロレベルの相互作用に関する新しい知見は、ヒ素の環境化学およびヒ素で汚染された環境の修復に関して重要な情報である。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。