

審査の結果の要旨

氏名 齊藤 拓巳

人類の諸活動によって環境中に放出される重金属やアクチニドなどの有害金属イオンの生物学的利用能や毒性、移行挙動はそれらのイオンの環境中における存在形態に大きく依存する。特に、土壌・水環境中に普遍的に存在する天然有機物質（以下、NOM）や金属（水）酸化物（以下、Ox）に代表される天然コロイドは金属イオンに対する高い結合能を有しており、金属イオンの化学種分布を考える上で重要な役割を果たす。しかし、実環境中には異種の天然コロイドが共存しており、コロイド間の相互作用によって金属イオンの吸着量が単一成分への吸着量の線形和とは異なり、モデルの線形性が成立しないことなどが指摘されている。これは現状の熱力学モデルの大部分がコロイド間の相互作用を取り入れていないためであり、特に、フミン酸（以下、HA）のような比較的分子量が大きな NOM の Ox 表面に対する吸着や HA/Ox 複合体に対する金属イオンの結合のモデル化は未解決の問題となっている。本論文は、HA と代表的な Ox であるゲータイト共存系（3 相系）における銅イオン (Cu^{2+}) の結合実験の結果と 2 相系 (Cu^{2+}/HA , $\text{Cu}^{2+}/\text{ゲータイト}$ 系)での結合実験の結果を比較することで、pH、塩濃度、 Cu^{2+} 濃度、HA 吸着量の変化に応じて、HA のゲータイトへの吸着が Cu^{2+} の結合に及ぼす影響を評価したものであり、7 章から構成されている。

第 1 章では、天然中における重金属イオンの化学形態や生物学的利用能、NOM との結合モデルなどに関する既往の知見を整理し、重金属-NOM-鉱物 3 相系における重金属の動態モデリングの重要性を指摘するとともに、本研究の化学的、工学的な重要性と新規性について明らかにして、本論文の目的を述べている。

第 2 章では、マスターカーブ法を用いた静電相互作用モデルの比較が行われ、イオン-HA 間の静電相互作用をモデル化するためには、サイト近傍での静電ポテンシャルの代表値の計算に HA 分子周辺に形成される電気二重層 (EDL) の寄与を取り込む必要があることを明らかにしている。また、得られたマスターカーブの位置がモデルに依存することから、現状では、フミン酸へのイオンの結合における自由エネルギー変化を静電的な部分と化学的な部分に分離することが一意にできないことを示している。このことから、HA のサイズに関する情報が不要で、多成分系への拡張が容易な Donnan (NICA)モデルが他のモデルと比べて有利であると結論付けている。

第 3 章では、HA に対する H^+ および Cu^{2+} イオンの吸着等温線が電位差滴定法およびバッチ法で測定されている。不均質な天然有機物質へのイオンの競合的な結合を扱うための熱力学モデルである NICA-Donnan モデルを用いて実験結果をフィッティングした結果、一組のパラメータを用いてこれらのイオンの結合を幅広い濃度範囲 ($3 < \text{pH} < 11$; $3 < \text{pCu} < 13$) および異なる環境条件 (pH, 塩濃度) で表すことに成功している。また、最適化されたパラメータの値から、 Cu^{2+} が 2 座配位によって HA に結合していること、特にその傾向はカルボキシル基型サイトへの結合において大きいことを明らかにしている。

第 4 章では、ゲータイトに対する H^+ および Cu^{2+} の吸着が電位差滴定法およびバッチ法で測定さ

れている。結晶性金属(水)酸化物へのイオンの吸着を扱うための熱力学モデルである CD-MUSIC モデルを用いて実験結果をフィッティングした結果、一組のパラメータを用いて、異なる塩濃度におけるゲータイトの帯電挙動および異なる pH, 塩濃度における Cu^{2+} のゲータイトへの吸着等温線を表すことに成功している。特に、 Cu^{2+} の吸着に関しては、広域 X 線吸収微細構造法によって同定されている 2 座表面錯体およびその加水分解生成物に加えて、 Cu^{2+} に対して高い親和性を有するサイトとの 2 座表面錯体形成を考慮しなければならないことを明らかにしている。

第 5 章では、異なる pH, 塩濃度におけるゲータイトへの HA の吸着等温線が測定され、得られた電位差滴定の結果を解析することで、HA/ゲータイト複合体への H^+ の結合挙動の評価が行われている。HA およびゲータイトは pH と塩濃度に依存する電荷を有しており、吸着に際して互いの電荷を調節すること、そして低 pH 領域において吸着した HA に負電荷が誘起され、その量は pH が大きいほど大きくなることを明らかにしている。一方、ゲータイト表面には、HA の吸着によって高 pH 領域で正電荷が誘起され、低 pH 領域ではゲータイト表面が高 pH 領域での電荷を維持したまま、HA が吸着していない場合と同様の帯電挙動を示すことも明らかにしている。これらの結果から、吸着に伴う電荷調節の程度は塩濃度、HA/ゲータイト比にも依存しており、HA/ゲータイト複合体への H^+ の吸着が HA 吸着層の厚さおよび支持電解質による静電相互作用の遮蔽と密接に関係していると述べている。さらに、比較的吸着量が大きい場合、界面に負のポテンシャルの谷が形成され、一方、比較的吸着量が小さい場合、吸着した HA の負電荷によってゲータイト表面の電荷が効率よく遮蔽されることも明らかにしている。

第 6 章では、HA/ゲータイト複合体への Cu^{2+} の結合等温線が、pH, 塩濃度、HA/ゲータイト比が異なる条件で測定され、2 相系での吸着実験の結果や 3 相系での H^+ の吸着実験の結果と比較することで、HA のゲータイトへの吸着の Cu^{2+} の結合に与える影響が評価されている。コロイド間に相互作用が無いと仮定した場合の結合量の和と比べて、3 相系での Cu^{2+} の結合は増加しており、その増加量は pH が低いほど大きく、塩濃度が小さいほど、低 Cu^{2+} 濃度では大きく、高 Cu^{2+} 濃度では小さくなることが示されている。このような 3 相系における Cu^{2+} 結合量の増加は HA/ゲータイト比にも依存し、pH 4 では、HA/ゲータイト比が小さくなるほど、この増加量が大きくなることが示されている。そして、3 相系でのイオンの結合をモデル化するためには、HA 吸着構造および界面でのポテンシャルの扱いが重要であると結論付け、さらにこれら 2 点に関して 3 つの異なるアプローチを考え、モデル化に向けた検討が行われている。

第 7 章では、本研究の総括と結論が述べられ、重金属-NOM-鉱物 3 相系における相互作用の描像が示されている。

以上要するに、本論文では、重金属の自然環境中における挙動を、重金属-天然有機物質-鉱物間の相互作用として捉え、相互作用機構にまで踏み込み、環境動態モデリングとして解明したものである。これらはシステム量子工学、特に重金属の環境挙動解明に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。