

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 高松利恵子

カドミウム(Cd)による土壤汚染は日本における典型的な汚染問題の1つであるため、土壤汚染防止法のもとで、汚染土壤の除去や浄化、あるいは客土法など、様々な対策が講じられてきた。しかし近年、Codex 委員会による世界的な基準値を厳格にするといった動きも現実化しつつあるので、これまで以上に厳しい土壤浄化が必要となっている。すなわち、日本の土壤の Cd 汚染を根本的に解決する必要に迫られており、土壤と Cd の相互作用を詳細に把握しなければならなくなった。このような背景の下で、本研究は、典型的な粘土鉱物であるモンモリロナイトへの Cd 収着挙動を明らかにすることを目的とした。特に、近年飛躍的に発展した手法である EXAFS 測定法を導入した。

第1章では、日本における Cd による土壤汚染問題について過去から現在までの経緯を示すと共に、既往の研究を総括したうえで、用いた各種測定手法、および解析手法について、本研究の構成を示し、研究の目的と位置づけを明確にした。

第2章では、モンモリロナイトへの Cd 収着挙動の pH 依存性を明確にするための収着実験について述べ、pH-収着率曲線を示した。比較のために、構造の異なるパイロフィライトおよびカオリナイトの pH-収着率曲線も用いた。モンモリロナイトへの Cd 収着挙動を pH 領域で区分した結果、pH 6 以下(範囲 I)では、層間に外圏型表面錯体を形成していること、pH 7 付近(範囲 II)では、外圏型表面錯体と結晶端面部位の表面沈殿とを共に形成していること、pH 8 以上(範囲 III)では主に結晶端面部位に表面沈殿を形成していることが推察できた。また、Cd 収着挙動では、pH 依存性と共に、イオン強度依存性も確かめる必要があるため、外液として用いた  $\text{NaNO}_3$  (硝酸ナトリウム) 溶液濃度の影響も調べ、この収着が特異吸着タイプではなく、イオン交換タイプであることを確認した。

第3章では、モンモリロナイトおよびパイロフィライトに収着した Cd を、EDTA および  $\text{HNO}_3$  という 2 種の脱離剤を用いて脱離させ、その特性から Cd の収着サイトおよび収着形態を考察した。その結果、モンモリロナイトの脱離実験において、pH4.3 ではモンモリロナイト層間の外圏型表面錯体から Cd が脱離し、pH7.4 では、層間の外圏型表面錯体と結晶端面の表面沈殿の双方から Cd が脱離し、pH8.6 では、主に結晶端面の表面沈殿からの溶解により Cd が脱離することを確かめた。さらに、表面沈殿がバルク沈殿よりも溶解性が低く、安定した構造を形成しているという重要な知見が得られた。

第4章では、モンモリロナイトに収着された Cd の EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)測定を行った。特に、層間の外圏型表面錯体と結晶端面の表面沈殿という複数の Cd 収着形態が同時に存在することが予測されたので、EXAFS 振動スペクトルの多重回帰分析を行い、これら複数の収着形態につき、それぞれの存在比率を求めることに成功した。これまでのモ

ンモリロナイトへの金属収着に対する EXAFS 研究では、同時に複数の収着形態がある場合、その平均構造を求める手法にとどまっていたので、本研究は Cd 収着に関する研究としての新規性が高い。

EXAFS 測定の結果、pH 範囲 I(pH3.2、pH4.8)では、外圏型表面錯体の存在比が 90%以上、表面沈殿の存在比が 10%以下、pH 範囲 II(pH7.1)では、外圏型表面錯体が 58%、表面沈殿が 42%、pH 範囲 III(pH10.2)では、外圏型表面錯体が 34%、表面沈殿が 66%となり、外圏型表面錯体と表面沈殿の存在比を明確にした。計算の過程で、各収着形態の局所原子構造情報も明らかになり、外圏型表面錯体の構造は水溶液中の水和した Cd イオンと一致すること、表面沈殿の構造は  $\text{Cd}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  に似ていることが明らかになった。さらに、表面沈殿は、Cd 八面体層のみが成長する異方性の構造を持ち、pH によって構造が変化しないこと、なども明らかにした。

第 5 章では、Cd 収着サイトのみに着目し、熱分析の TPD(熱脱離)実験を用いて、Cd 脱離エネルギー(脱離温度)について検討した。その結果、pH 範囲 I でモンモリロナイト層間に収着された Cd は高い脱離エネルギーを要すること、pH 範囲 II および III でモンモリロナイト結晶端面に収着された Cd は強く拘束されており、その結果、結晶端面の Al および Si の脱離を抑制する作用を及ぼすことがわかった。

第 6 章では、モンモリロナイトへの Cd 収着について総合考察を行い、pH6 以下(範囲 I)、pH7 付近(範囲 II)、pH8 以上(範囲 III)の違いを明確にした。さらに、本研究で得られた知見から、Cd 汚染土壌の修復技術関し、Cd を粘土鉱物表面沈殿として捕捉すれば溶解度と移動性の低い状態が得られること、土壌洗浄用に用いられる脱離剤の効果が現れにくい場合もあること、などを示唆した。

以上要するに、本論文は、重金属の固体表面への収着挙動に関する最新知識と最新測定手法を導入しつつ、モンモリロナイトを主とする粘土鉱物への Cd 収着挙動を分子レベルで明らかにし、その収着特性をもとに、Cd 汚染土壌の浄化技術への示唆を与えたものであり、学術応用上寄与するところが大きい。よって、審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。