



Title	Experimental studies on organic-inorganic interactions between fulvic acid and goethite in the aquatic environment
Author(s)	Otsuka, Takahiro
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27603">https://hdl.handle.net/11094/27603</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	大 塚 高 弘
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 7 8 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学 位 論 文 名	Experimental studies on organic-inorganic interactions between fulvic acid and goethite in the aquatic environment (溶存有機物と鉄鉱物の有機無機相互作用の実験的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 嶋 悟 (副査) 教 授 土 山 明 教 授 松 田 准 一 准教授 久 富 修 准教授 廣 野 哲 朗

### 論 文 内 容 の 要 旨

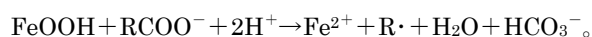
溶存腐植物質は水環境中の溶存有機物の約半数を占める不定形の高分子物質である。腐植物質は様々な形態と性質を持ち、特に COOH や OH などの活性な官能基を持つため、汚染物質との錯体形成や酸化還元反応などを通じて、地球表層物質循環において大きな役割を果たしている。

本研究では、腐植物質特にその官能基構造の分解過程の長期挙動と時間スケールを評価するため、いくつかの分光学的手法を開発して、溶存腐植物質の加熱変化を追跡した。腐植物質の分解によって生成するガス成分の分析には、水熱反応容器とガスセル赤外分光法を組み合わせた分析システムを開発した。また、鉱物存在下での溶存有機物の濃度や官能基構造を直接観察する手段として、紫外可視分光法・減衰全反射赤外分光法を利用した水熱その場観測法を開発した。

腐植物質水溶液 (Nordic フルボ酸、フミン酸 ; 100 mg/L) をテフロン容器に入れ、80~180℃で数時間から数日間、加熱実験を行なった。その結果、全ての温度・時間範囲で 254 nm での吸光度が最大 80%減少し、減少速度は 1 次反応で近似でき、その活性化エネルギー  $E$  は 85 kJ/mol であった。この吸光度の減少は、主に芳香族度の減少、すなわち腐植物質の主構造である芳香環の分解によると考えられる。また、この吸光度の減少が 10%程度までの範囲においては、上記の腐植物質分解反応よりも速い反応 ( $E=29$  kJ/mol) が観察された。この初期に進行する 254 nm の減少反応は、ガスセル赤外分光によって得られた二酸化炭素の生成反応 ( $E=22$  kJ/mol) の速度・変化量と一致しており、脱炭酸反応であると考えられる。

一方、鉄鉱物存在下での溶存腐植物質の挙動を調べるため、ゲーサイト存在下でのフルボ酸の水熱実験を行なった。その結果、フルボ酸はゲーサイト表面に迅速に吸着し、その後、二酸化炭素が生成されることが観察された。この二酸化炭素生成反応 ( $E=32$  kJ/mol) は、上記フルボ酸単独での反応と比べ大きい速度を持ち、ゲーサイト存在下で促進されたと考えられる。またこの二酸化炭素生成反応は、十数時間程度でゆっくりと進行するゲーサイトへのフルボ酸の吸着反応が示す速度・活性化エネルギーと同様であり、この吸着過程に律速されていることが示唆された。

ゲーサイト存在下でのフルボ酸の水熱実験において、二酸化炭素、二価鉄の生成量および水素イオンの減少量から、次のような化学反応を化学量論的に確認した。



ゲーサイトに吸着したフルボ酸のカルボキシル基は、ゲーサイトの三価鉄に電子を与えて酸化されて  $\text{CO}_2$  を生成し、一方、ゲーサイトの三価鉄は還元されて二価鉄となって溶解する。生成した  $\text{CO}_2$  は、ゲーサイト近傍の pH が中性のため  $\text{HCO}_3^-$  となるが、ゲーサイトの細孔を拡散して溶液に至ると pH が酸性のため  $\text{CO}_2$  となって気体として放出される。

実験で得られた速度定数と活性化エネルギーから、これらの反応の常温での半減期を予測すると、ゲーサイトの存在により促進される脱炭酸反応は 10 時間程度、フルボ酸単独の脱炭酸反応は 1 ケ月程度であった。これは従来の年代測定法などによって予測されていた腐植物質分解の時間スケール（数百年程度）よりも大幅に短い。一般に分解されにくいと考えられていた腐植物質においても、その活性な官能基構造は環境中で比較的容易に変化し、鉄鉱物の存在によってさらにその変化が速くなることが示され、環境汚染などの地球表層物質循環の再評価が必要である。

## 論文審査の結果の要旨

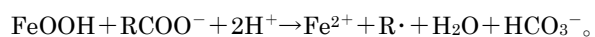
溶存腐植物質は、水環境中の溶存有機物の約半分を占める不定形の高分子物質であり、様々な形態と性質を持ち、特に  $\text{COOH}$  や  $\text{OH}$  などの活性な官能基を持つため、汚染物質との錯体形成や酸化還元反応などを通じて、地球表層物質循環において大きな役割を果たしている。しかしながら、その複雑さのため、溶存腐植物質の環境中での長期挙動を定量的に予測することは殆ど行われてこなかった。

大塚高弘氏は、腐植物質特にその官能基構造の分解過程の長期挙動と時間スケールを評価するため、まずいくつかの分光学的手法を開発して、溶存腐植物質の加熱変化を追跡した。腐植物質の分解によって生成するガス成分の分析には、水熱反応容器とガスセル赤外分光法を組み合わせた分析システムを開発した。また、鉱物存在下での溶存有機物の濃度や官能基構造を直接観察する手段として、紫外可視分光法・減衰全反射赤外分光法を利用した水熱その場観測法を開発した。

大塚氏は、これらの方法を用いて、腐植標準物質水溶液の  $80\sim 180^\circ\text{C}$  での加熱実験を解析した。初期に 254 nm 吸光度が急速に 1 次反応で減少し、ガスセル赤外分光によって得られた二酸化炭素の生成反応の速度・変化量と一致し、脱炭酸反応と考えた。また、254 nm 吸光度はさらに長期的にゆっくり 1 次反応で減少し（活性化エネルギー  $E=85\text{ kJ/mol}$ ）、腐植物質の主構造である芳香環の分解によると考えた。

一方、鉄鉱物存在下での溶存腐植物質の挙動を調べるため、ゲーサイト存在下での溶存腐植物質の水熱実験を行なったところ、腐植物質はゲーサイト表面に迅速に吸着し、その後、二酸化炭素が生成された。この二酸化炭素生成反応 ( $E=32\text{ kJ/mol}$ ) は、上記腐植物質単独での反応と比べはるかに速く、ゲーサイト存在下で促進されたと考えられる。またこの二酸化炭素生成反応は、ゲーサイトへの腐植物質の吸着反応が示す速度・活性化エネルギーと同様であり、この吸着過程に律速されていることが示唆された。

大塚氏は、ゲーサイト存在下でのフルボ酸の水熱実験において、二酸化炭素、二価鉄の生成量および水素イオンの減少量から、次のような化学反応を化学量論的に確認して、反応機構を明らかにした。



すなわち、ゲーサイトに吸着したフルボ酸のカルボキシル基は、ゲーサイトの三価鉄に電子を与えて酸化されて  $\text{CO}_2$  を生成し、一方、ゲーサイトの三価鉄は還元されて二価鉄となって溶解する。生成した  $\text{CO}_2$  は、ゲーサイト近傍の pH が中性のため  $\text{HCO}_3^-$  となるが、ゲーサイトの細孔を拡散して溶液に至ると、pH が酸性のため  $\text{CO}_2$  となってガスとして放出される。

本研究で得られた速度定数と活性化エネルギーから、これらの反応の常温での半減期を予測すると、ゲーサイトの存在により促進される脱炭酸反応は 10 時間程度、腐植物質単独の脱炭酸反応は 1 ケ月程度であった。これは従来の年代測定法などによる腐植物質分解の時間スケール（数百年程度）よりも大幅に短い。一般に分解されにくいと考えられていた腐植物質においても、その活性な官能基構造は環境中で比較的容易に変化し、鉄鉱物の存在によってさらにその変化が速くなることが示され、環境汚染などの地球表層物質循環の長期評価において、極めて高い貢献をし、複雑な有機無機相互作用の定量的観測の道を拓いた。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。