

| | |
|---------|--|
| 氏名(本籍) | 須 ^す 田 ^だ 碧 ^{あお} 海 ^み (茨城県) |
| 学位の種類 | 博士(農学) |
| 学位記番号 | 博甲第6504号 |
| 学位授与年月日 | 平成25年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 生命環境科学研究科 |
| 学位論文題目 | Improvement of the Methods to Extract Heavy Metals Occluded in Mn and Fe Oxides from Major Soils in Japan (日本の主要な土壌に含まれる Mn/Fe 酸化物吸蔵態重金属の抽出法の改良) |
| 主査 | 筑波大学教授 農学博士 東 照 雄 |
| 副査 | 筑波大学教授 農学博士 田 村 憲 司 |
| 副査 | 筑波大学教授 農学博士 奥 野 員 敏 |
| 副査 | 筑波大学准教授 博士(農学) 山 路 恵 子 |
| 副査 | 農業環境技術研究所 博士(農学) 牧 野 知 之 上席研究員 |

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、日本の土壌、とくに黒ボク土に対して、既存の吸着態重金属抽出法の適用性について評価し、その改良を行うことを目的とした。土壌中のマンガン (Mn) および鉄 (Fe) の酸化物はその内部に重金属を高濃度に吸蔵しており、吸蔵された重金属は酸化物の溶解に伴い放出される。重金属類の農学的および環境学的な重要性から、Mn および Fe 酸化物吸蔵態重金属の抽出法が提案され世界的に汎用されてきた。しかし、その方法の多くは欧米の土壌に関して提案・確立され、黒ボク土などの日本の土壌に対する適用性については、これまで詳細な検討は行われていない。まず、第1章で、上記の観点から、従来の主要な重金属抽出法の詳細なレビューに基づいて現状と課題を明らかにされた。

第2章では、黒ボク土およびその他の日本の主要な土壌に含まれる Mn および Fe 酸化物について、Chao (1972) が提案した Mn 酸化物選択溶解法 (以下 Chao 法と表記) の適用性評価を行うために、0.1 mol L⁻¹ NH₂OH-HCl 溶液 (pH 2.0、30 分間振とう抽出、25°C、固液比 1:50) による Mn および Fe の溶解特性を調べられた。Mn および Fe の抽出量の経時変化から、(1) Al₀+1/2Fe₀ が低い非黒ボク土試料では、30 分間抽出により、ほぼ Mn 酸化物の溶解が終了すること、(2) 黒ボク土試料および Al₀+1/2Fe₀ がやや高い黒ボク土様土壌試料では、30 分間抽出以後も明らかに Mn 酸化物の溶解が継続すること、および (3) 全土壌試料で Fe 酸化物の抽出量は時間とともに増加し、非黒ボク土試料と比較して、黒ボク土および黒ボク土様土壌試料の抽出量は顕著に低いことが明らかにされた。つまり、黒ボク土および黒ボク土様土壌試料に含まれる Mn/Fe 酸化物の溶解性が低く、非黒ボク土中の酸化物とは異なることを示しており、Chao 法は、日本の黒ボク土および黒ボク土様土壌試料に対しては適用できないことが示された。

そこで、第3章では、黒ボク土試料に含まれる Mn 酸化物吸蔵態重金属を抽出するために、Chao 法を改良した新しい抽出法を提案された。提案された方法は、(1) 0.02 mol L⁻¹ NH₂OH-HCl 溶液を用いた 8 時間抽出による Mn 酸化物の還元溶解、(2) 0.5 mol L⁻¹ 酸性 NH₄Cl 溶液を用いた 10 分間抽出による再吸着重金属の回

収、(3) 超純水による洗浄という逐次的な3つの抽出操作からなる。この新法による Mn 酸化物の溶解率は Chao 法と比較して高く、とくに黒ボク土において顕著な差があった。添加回収試験の結果から、Chao 法と同様に、抽出された Cu や Pb は固相に強く再吸着されるが、Cd、Co、Ni および Zn は抽出可能であった。また、新法の Mn 酸化物(吸蔵態)に対する抽出選択性は、Chao 法と同程度であることが示された。以上、特に黒ボク土に対しては、提案された新しい抽出法は、Chao 法よりも日本の土壌、とくに黒ボク土への適用性が高いことが示された。

次に、第4章および第5章では、2つの既存の Mn/Fe 酸化物溶解法の日本の土壌に対する適用性の評価を行った。まず、ヨーロッパで汎用されている化学形態別逐次抽出法の第2画分(還元画分)である $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 法 (pH 1.5; 16 時間振とう抽出; 室温; 固液比 1:40; 以下 HH_{mBCR} 法と表記) の検討を行った。 HH_{mBCR} 法は、全土壌試料中の大部分の Mn 酸化物を溶解し、非黒ボク土試料中の大半の短周期型 Fe 酸化物を溶解した。しかし、黒ボク土試料中の短周期型 Fe 酸化物はごく一部しか溶解されないことが示された。さらに、Fe と比較して、多量のアルミニウム (Al) が黒ボク土試料から抽出されたことから、アロフェンや腐植と結合した Al が抽出されていると考えられた。つまり、黒ボク土試料から HH_{mBCR} 法で抽出された重金属には、アロフェン吸蔵態や有機物結合態の重金属も含まれ、 HH_{mBCR} 法は黒ボク土試料に対して適用できないと結論付けられた。なお、短周期型 Fe 酸化物の溶解率は活性 Al 含量と強い負の相関が認められ、活性 Al を多量に含む黒ボク土試料では短周期型 Fe 酸化物の溶解率が低いことが強く示唆された。

以上のように、 HH_{mBCR} 法は黒ボク土試料に対しては適用できないため、第5章では、改めて、Tessier *et al.* (1979) により提案され、現在でも広く用いられている化学形態別逐次抽出法の「Fe/Mn 酸化物結合態」を抽出する $0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (25% 酢酸中) 法 (6 時間湯煎抽出; 固液比 1:20; 以下 Tessier 法と表記) の適用性評価を行った。この方法は、全ての Mn/Fe 酸化物を溶解することを目的としているにも関わらず、黒ボク土試料からは、比較的溶解されやすい短周期型 Fe 酸化物においても、抽出されない割合が高くなった(最大で 40%)。また、その他の土壌試料を含めた場合、全 Fe 酸化物の 40% 程度しか溶解されなかった。この理由として、供試土壌試料中の全 Fe 酸化物を還元溶解するには $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液の濃度が不足する可能性が化学量論的計算結果から示されたため、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液の濃度を段階的に上昇させた実験を行った。その結果、濃度の上昇に伴い、Mn と Fe の抽出量も増加し、 0.6 mol L^{-1} でほぼ全ての Mn/Fe 酸化物が溶解され、この抽出条件を新しい方法として提案した。提案された方法の各重金属類への抽出選択性は、Tessier 法と同程度であり、前述の HH_{mBCR} 法や、シュウ酸・アスコルビン酸法と比較すると明らかに高かった。従って、新しく提案された抽出法は、Tessier 法よりも Mn/Fe 酸化物吸蔵態重金属抽出法として優れていることが示された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

重金属類の農学および環境学的重要性から、Mn および Fe 酸化物吸蔵態重金属の抽出法が提案され世界的に汎用されてきた。しかし、その方法の多くは欧米の土壌に関して提案・確立され、黒ボク土などの日本の土壌に対する適用性については、これまで詳細な検討は行われていなかった。本研究によって、とくに日本の黒ボク土試料では、Mn/Fe 酸化物の低い溶解性により、既存の汎用されている Mn/Fe 酸化物吸蔵態重金属の抽出法が適用できないことが世界で初めて示されたことは、極めて意義深い成果であることが評価された。さらに、日本の主要な土壌へ適用するために、既存方法の改良を行い、新しい抽出法を提案したことは、今後、既存の化学形態別逐次抽出法に新しく組み込まれて汎用される可能性が高く、日本の土壌における重金属の化学形態や動態の解明が進むことが期待される点が高く評価された。

平成 25 年 1 月 17 日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験

を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。