

学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	酸化マグネシウム系不溶化材による汚染土壤中の重金属類の不溶化に関する研究
氏名(Name)	中田 英喜

1. 本研究の目的

道路工事やトンネル工事において、鉛、ヒ素、セレンなどの自然由来の重金属類（以下、重金属と略す）を含む土壌や岩石が発生することがある。これらの重金属は金属鉱床や泥質堆積物に含まれることがあり、黄鉄鉱（ FeS_2 ）に代表される硫化鉱物の中に存在しやすい。硫化鉱物は還元環境下では分解することなく安定に存在するが、酸化環境下に曝されると水と酸素との反応により分解しやすくなり、重金属を含む金属イオン、硫酸イオンおよび水素イオンを放出し、重金属の溶出濃度が土壌環境基準を超過するケースがある。その対策技術の一つに、水溶解性が高く溶出しやすい重金属の存在形態を水溶解性が低い存在形態に変換する不溶化技術がある。

本研究では、複合汚染土壌と呼ばれる幾つかの重金属が複合的に溶出するケースを想定し、不溶化材の主成分としては複合汚染土壌に対応できそうな酸化マグネシウム（以下、 MgO と略す）に着目し、 MgO を主成分とする不溶化材が汚染土壌中の鉛、ヒ素（V）、セレン（VI）の不溶化に及ぼす影響を調べ、それらの不溶化プロセスを明らかにし、不溶化効果の長期安定性に関して考察することを目的とした。

2. 本論文の構成と概要

本論文は5章で構成される。第1章は緒論であり、研究の背景および重金属の不溶化について概説し、本研究の目的と概要を述べた。第2章では汚染土壌からの鉛の溶出に影響を及ぼしやすい要因を調べ、鉛の不溶化に及ぼす MgO の添加効果を検証した。また MgO による不溶化処理前後での鉛の収着形態を解析することによりその収着挙動および不溶化プロセスを考察するとともに、不溶化効果の長期安定性を評価した。第3章では MgO によるヒ素（V）汚染土壌の不溶化効果の確認を行うとともに、拡散セルを用いることで汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出試験を行い、その不溶化プロセスおよび不溶化処理の長期安定性について述べた。第4章では MgO 単独ではセレン（VI）の不溶化が困難であったため、 MgO にセレン（VI）より酸化還元電位の低い水溶性の鉄塩（II）を還元剤として混合した不溶化材を用い、第3章と同様に汚染土壌と不溶化材を2相に分けた状態で溶出試験を行うことにより、その不溶化プロセスを考察した。最後に、第5章は本研究の総括であり、本研究で得られた結論を要約した。下記に本研究で得られた主な成果をまとめる。

・鉛汚染土壌の不溶化（第2章）

汚染土壌からの鉛の溶出挙動はpHに影響を受けやすく、酸性雨のような低pH条件下では鉛の溶出量は増加し、土壌環境基準を超過しやすくなることが確認された。これに対して、 MgO で不溶化処理された土壌では低pH条件に曝されても鉛の溶出量は土壌環境基準を満足し、不溶化効果の長期安定性は高くなることが示唆された。これは、 MgO で不溶化処理された土壌では Mg^{2+} イオンにより水溶解性が高いイオン交換態として収着していた鉛を減少（脱着）し、脱着した鉛は水溶解性がより低い炭酸塩態として収着するためであることを明らかにした。

様式7号（第12条，第31条関係）

（様式7号）（Format No.7）日本語版

・ヒ素（V）汚染土壌の不溶化（第3章）

MgO で不溶化処理された土壌では，ヒ素（V）は MgO 添加による pH の上昇に伴い土壌から水相に脱着した後，脱着したヒ素（V）は MgO により水相から収着除去され，不溶化されていることがわかった（十分な量の MgO（350 mg/10 g-drysoil）を添加した場合）。十分な量の MgO を添加した場合は，pH4.0 の酸性雨に曝されても 100 年間はヒ素（V）の溶出量を土壌環境基準以下に抑えることができることが示唆された。一方，MgO 添加量が不十分な場合は，土壌から水相に脱着したヒ素（V）を収着できず，MgO の添加はヒ素（V）の不溶化に負の影響を及ぼすことが明らかとなった。

・セレン（VI）汚染土壌の不溶化（第4章）

MgO に水溶性の鉄塩（II）を混合した不溶化材で処理された土壌では，セレン（VI）は鉄塩（II）の水和・酸化反応が起こる際にセレン（IV）に還元され，生成したセレン（IV）として土壌や不溶化材に収着することで，不溶化されていることがわかった。その不溶化プロセスにおいては，不溶化材の水和反応に伴い，不溶化材の水和生成物により多く収着されていくことが明らかになった。また，セレンの収着挙動は共存する陰イオンの種類（ Cl^- ， SO_4^{2-} ）によって異なり，共存する SO_4^{2-} イオンがセレン（VI）の還元反応に負の影響をもたらし，その結果として不溶化材の水和生成物に収着されにくいものと考えられた。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	中田 英喜
審査委員	主 査：新苗 正和
	副 査：小松 隆一
	副 査：今井 剛
	副 査：樋口 隆哉
	副 査：鈴木 祐麻
論文題目	酸化マグネシウム系不溶化材による汚染土壤中の重金属類の不溶化に関する研究 (Immobilization of heavy metals in soils by the addition of magnesium oxide-based materials)
【論文審査の結果及び最終試験の結果】 <p>道路工事やトンネル工事において、鉛、ヒ素、セレンなどの自然由来の重金属類（以下、重金属と略す）を含む土壌や岩石が発生することがある。これらの重金属は金属鉱床や泥質堆積物に含まれることがあり、黄鉄鉱 (FeS_2) に代表される硫化鉱物の中に存在しやすい。硫化鉱物は還元環境下では分解することなく安定に存在するが、酸化環境下に曝されると水と酸素との反応により分解しやすくなり、重金属を含む金属イオン、硫酸イオンおよび水素イオンを放出し、重金属の溶出濃度が土壌環境基準を超過するケースがある。その対策技術の一つに、水溶解性が高く溶出しやすい重金属の存在形態を水溶解性が低い存在形態に変換する不溶化技術がある。</p> <p>本研究では、複合汚染土壌と呼ばれる幾つかの重金属が複合的に溶出するケースを想定し、不溶化材の主成分としては複合汚染土壌に対応できそうな酸化マグネシウム（以下、MgO と略す）に着目し、MgO を主成分とする不溶化材が汚染土壤中の鉛、ヒ素 (V)、セレン (VI) の不溶化に及ぼす影響を調べ、それらの不溶化プロセスを明らかにし、不溶化効果の長期安定性に関して考察することを目的とした。本論文は 5 章で構成され、その構成と内容は、以下の通りである。</p> <p>第 1 章では、研究の背景および重金属の不溶化について概説し、本研究の目的と概要を述べている。</p> <p>第 2 章では、汚染土壌からの鉛の溶出に影響を及ぼしやすい要因を調べ、鉛の不溶化に及ぼす MgO の添加効果を検証し、さらに、MgO による不溶化処理前後での鉛の収着形態を解析することによりその収着挙動および不溶化プロセスを考察するとともに、不溶化効果</p>	

の長期安定性を評価している。

第 3 章では、MgO によるヒ素 (V) 汚染土壌の不溶化効果の確認を行うとともに、拡散セルを用いることで汚染土壌と不溶化材を 2 相に分けた状態で溶出試験を行い、その不溶化プロセスおよび不溶化処理の長期安定性について述べている。

第 4 章では、MgO 単独ではセレン (VI) の不溶化が困難であったため、MgO にセレン (VI) より酸化還元電位の低い水溶性の鉄塩 (II) を還元剤として混合した不溶化材を用い、第 3 章と同様に汚染土壌と不溶化材を 2 相に分けた状態で溶出試験を行うことにより、その不溶化プロセスおよび不溶化処理の長期安定性を考察している。

第 5 章では、各章の結果を総括し、今後の課題についても言及している。

公聴会には、学内外から 21 名の参加者があった。公聴会における主な質問事項は、1) 長期安定性の保証、2) MgO と土壌の混合処理、3) 鉛の不溶化への有機物の影響、4) 従来のオキソアニオンの長期安定性評価法に代わる評価法に関するアイデア、5) 重金属の溶出挙動、などであり、いずれの質問に対しても発表者からは的確かつ十分な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分に値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文 (査読付) の発表状況は下記の通りである。(関連論文: 計 3 編)

【関連論文】

1) Tasuma Suzuki, Akira Nakamura, Masakazu Niinae, Hideki Nakata, Hiroshi Fujii, Yukio Tasaka, Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: Immobilization mechanism and long-term evaluation, Chemical Engineering Journal, Vol.232, pp.380—387, 2013

2) 鈴木祐麻, 中村哲, 片山ひとみ, 新苗正和, 中田英喜, 藤井啓史, 田坂行雄, 酸化マグネシウム系不溶化剤によるヒ素 (V) 汚染土壌の不溶化処理, Journal of MMIJ, 第 129 巻, 第 10・11 号, pp.650—656, 2013

3) 中田英喜, 横島美香, 鈴木祐麻, 新苗正和, 酸化マグネシウムと鉄 (II) によるセレン (VI) 汚染土壌の不溶化プロセス, Journal of MMIJ, 第 135 巻, 第 11 号, pp.101-108, 2019