

氏名・本籍	今坂 祐作 (山口県)
学位の種類	博士 (生命システム科学)
学位記番号	博甲 第66号
学位授与の日付	令和5年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 (課程博士)
学位論文題目	ポリクロロビフェニル類及び重金属等を含む複合汚染土壌の同時 処理技術とその機構解明
学位論文審査委員	主査 教授 三苫 好治 副査 教授 原田 浩幸 教授 大竹 才人 准教授 松本 拓也

学位論文の要旨

残留性有機汚染物質 (以下, POPsとする) と重金属等 (「等」とは, シアン化合物, ヒ素, フッ素, あるいはホウ素を指す) を含む複合汚染土壌の無害化処理について, 現状は, 高い無害化処理効率を維持することに主眼があり, 800 °Cを超える投入エネルギー量の高い方法や比較的薬剤量が過剰となる無害化方法が実装されている。しかしながら, 持続可能な開発目標 (以下, SDGsとする) を加味した取り組みが推奨される社会情勢下において, より温和な条件で簡便かつ安価でありながら確実に処理可能な新手法の開発が望まれている。

このような状況下, 本研究では, カルシウムをナノ粒子化した粉体 (以下, ナノカルシウムとする) とリン酸三カルシウムを組み合わせた新たな土壌改良剤を開発し, POPsの分解特性と重金属等の不溶化効果を個別に高度化し, 次いで, それらを含む複合汚染土壌の同時処理の実現可能性を実証し, そのメカニズムの解明も行った。これらの研究成果は, 次の第一章から第四章にまとめた。

第1章は緒言とした。処理対象として, POPsの1種であるポリクロロビフェニル類 (以下, PCBsとする) と, 重金属等のうちヒ素 (As), カドミウム (Cd), 及び鉛 (Pb) を選定し, それぞれの選定妥当性を述べた。また, それぞれの汚染物の物性, 適正処理に向けた社会的背景, 及び技術的課題等についてまとめた。合わせて, ナノカルシウムを単独で用いた場合の使用限界についてまとめた。

第2章では, まず, ナノカルシウムの調製方法についてまとめた。次いで, PCBs (異性体は209種) の1成分である2-クロロビフェニル (2-Chlorobiphenyl, 以下, 2-CBとする) を用いて, ナノカルシウムが2-CBの分解率に与える, 攪拌, 温度, あるいは含水率の影響等を検討した。生成物は, ビフェニルやシクロヘキシルベンゼンといった還元体をはじめ, ヒドロキシ化されたフェニルフェノール類, 及びカップリングしたクォーターフェニル類が得られたことをGC/MS解析などから明らかにした。さらに興味深いことに, nCaを乾燥した場合, 及び, ラジカル捕集剤を共存させた場合は, いずれの場合も上述の反応が制限されることを明らかにした。次に, ナノカルシウム内を水が拡散する経路と関連づけ, 150 °C付近までの還元反応においては水素源として水分が直接関与し, 200 °C付近を超えた領域ではヒドロキシ化合物のヒドロキシ基が新たな水素源となり, 還元反応が再び進行することを明

らかにした。いずれの場合も、ナノカルシウム中のカルシウム（零価）から生じる電子が2-CBにラジカルを生じさせ、順次、水が水素源となり水素化が進行する機構であることが分かった。最終的に、実汚染土壌（69 mg/kg）に対して同様の操作を行うと、99.9%以上のPCBs無害化効率が認められた。

第3章では、Asを含有する土壌をモデル汚染土とし、ナノカルシウムとリン酸三カルシウムによる不溶化条件の最適化を図った。その結果、最大で99.6%の不溶化率を得た。次いで、As, Cd, 及びPbを含む重金属等汚染土壌の不溶化に与える本手法の効果を検討した。その結果、As, Cd, 及びPbが共存する汚染土壌についても、それぞれ約99.9%, 100%, 及び99.3%の不溶化率を得た。このとき、無溶媒条件下でありながら、カルシウムとリン酸三カルシウムの適正比率における常温混合で、カルシウム系ヒドロキシアパタイト（以下、Ca-HApとする）の形成が粉末エックス線回折法により確認できた。したがって、Ca-HApによる強固な不溶化被膜の形成による不溶化機構が考えられた。また、Ca-HAp結晶が成長する条件下、粒子の団粒化が進み、表面積が減少して不溶化効果が促進したことが、ヒドロキシアパタイト添加試験との比較から予想された。さらに補完的な効果として、Asについては、亜ヒ酸イオンとカルシウム化合物の形成、Cd及びPbについては、使用するpH範囲での難溶性リン酸塩の生成やアパタイト結晶中への取り込みによる不溶化などが関与したと考えられた。次に、重金属等について最適化した不溶化条件と第二章で明らかにしたPCBs分解条件との共通化を図り、PCBs及び重金属等を含む複合汚染土壌の連続式同時無害化法について検討した。複合汚染土壌を最適条件の範囲内で処理した結果、個別に最適化した各処理条件を連結することで（常温1時間攪拌、その後250 °Cで4時間加熱）、土壌中2-CBの分解（34 mg/kg→N. D.）と重金属等の各環境基準を満たすほどの不溶化（As : 99.9%, Cd : 94.7%, Pb : 98.3%）を達成した。また、PCBs分解の副生成物であるヒドロキシ誘導体も、重金属等の不溶化の際に強く土壌表面に固着され、検出下限以下となることが分かった。さらに、ナノカルシウムの構成成分は、固化面の再石灰化を促進することも期待でき、セメントなどによる単なる既存の固化技術に比較し、低い投入エネルギー条件下で、POPsの確実な分解に加え、重金属等やヒドロキシ副生物との難溶性化合物の形成や団粒化、さらに不溶化被膜の形成などにより、幾重にも安全性が高まる処理技術となることが確認できた。

第4章は総括であり、今後の展望についても記した。

以上、本研究では、ナノカルシウムの高い反応性に注目し、土壌中PCBs及び重金属等の複合汚染土壌に対して連続ワンポットによる無害化の可能性を示し、そのメカニズムを明らかにした点において、SDGs的な技術開発を視野に入れた挑戦的な取り組みであり、先進性のある成果を見出すに至った。