

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 柳 田 友 隆

生活様式の多様化、大量の食・飼料の輸入が主因となって、わが国の水圏の富栄養化による水質汚濁は大都市周辺は勿論、農村地域においても深刻な状況下にある。水圏の富栄養化をもたらす窒素ならびにリンについては、脱窒反応による窒素の揮散など種々の有効な方法が実用化されているが、リンについては効率的な除去方法はいまだに開発されておらず、しかも、アメリカではすでにリン資材の全面輸出を禁止しているように、リンの資源枯渇化が危惧されている。このような背景から、本研究では排水ならびに環境中からリンを効率的に回収し、回収したリンの再利用が可能である実用的方法を開発したもので、8章から構成されている。

リン除去技術の処理限界濃度は現在 0.5 mg-P/L 程度であり、 0.2 mg-P/L 以下を要求している現状には対応できないことを趣旨とした第1章の序文に続いて、第2章では土壌を主原料として安価で、高性能なリン吸着材を合成することに成功したことを述べている。火山灰土など3種土壌を供試して造粒し、加熱処理後のリン吸着能とそれに関わる性質を調べた結果、リン吸着能は玄武岩質の火山灰土を造粒後 500°C で、15分間加熱すると最高値に達し、造粒前の火山灰土に重量比で20%の硫酸第一鉄を予め添加しておくと、リン吸着能はさらに向上することを見いだした。

第3章では浄水ケーキ（排出量はわが国で年間16万トン）、トンネルおよび浚渫汚泥（同2000万トン）など膨大な量に上る排土を主原料として、高性能吸着材の合成方法を述べている。浄水ケーキには、過酸化水素水（30%液）を重量比で1%加え、 600°C 、15分間加熱することにより、また、トンネルおよび浚渫汚泥を主原料とするものでは、前述の方法で、火山灰の場合と同様の高性能リン吸着材が得られた。

第4章では火山灰土から合成された高性能吸着材のリン吸着機構ならびに吸着特性について述べている。本高性能吸着材の主要成分は二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび酸化鉄から構成されており、リンは中性付近でこれらの成分に対して、短期間に急速に吸着する過程と、その後長時間をかけて徐々に吸着して行く過程の二つから構成されており、全体の吸着パターンはFreundlichの吸着等温式で表された。吸着反応の速い過程は吸着サイトである鉄やアルミニウムの反応性に富んだ配位子とリンならびに一部ケイ酸とが配位子交換で起こること、また、遅い反応は吸着サイトへのリン分子の拡散で起こることを推定した。このような2段階で起こる吸着反応による吸着リンの総量は、平衡溶液のリン濃度が 0.2 mg-P/L の場合、 $10\sim 20 \text{ mg-P/g}$ と著しく高濃度になり、少量の吸着材で低濃度のリンをきわめて効率よく吸着できることを示した。

第5章は現場で採取した種々の試料に対する本吸着材の浄化効果について述べている。富栄養化した

河川水、同じく湖水やヘドロ、観賞用魚類の水槽、合併浄化槽の排水などを供試してカラムによる通水試験や吸着実験を行った結果、何れも高い浄化効果が確認され、本吸着材が富栄養化した現場の水圏域に対してそのまま適用できることを示した。

第6章では使用済み高性能吸着材の再生法および有効利用法について述べている。リンではほぼ飽和された高性能吸着材は、10倍量の 0.5 mol/L 硫酸溶液を加え、常温で15分間振盪抽出することにより、吸着されていたリンの全量が脱着し、吸着材のリン吸着能も完全に回復することがわかった。また、リン吸着反応—硫酸溶液による脱着反応の吸着・脱着の繰り返しを行った結果、11回の反復によっても、リン吸着能は最初の吸着能の78~100%がつねに維持されており、リン吸着能の反復使用による劣化は低く、実用性がきわめて高いと判断された。さらに、リンで飽和された使用済み高性能吸着材を黒ぼく土の未耕土に施用して作物の栽培試験を行った結果、黒ぼく土に対して重量比で20%を添加すると、ハツカダイコンの草丈、地上部ならびに地下部の乾物重はいずれも無添加の対照区に比べると210~290%と著しい増加率を示し、リン酸資材として有効であることがわかった。

第7章では本吸着材によるヒ素とフッ素の吸着特性について検討している。ヒ素はリンと同様、本吸着材とは配位子交換で安定的に吸着されたが、吸着パターンはLangmuirの吸着等温式で表現された。吸着量は、平衡濃度 0.01 mg/L のヒ素溶液に対してヒ素の吸着量は、2.5 g/kg にのぼり、実用化するに十分な吸着能を示した。さらに、従来吸着による除去が困難であった亜ヒ酸に対しても、吸着反応は緩慢ではあるが、安定した吸着特性を示すことを見い出している。一方、フッ素に対してはリンやヒ素に比べて、吸着が強く、本吸着材は 20 g-F/kg という高い吸着能を有し、リン、ヒ素とともに実用性の高い吸着材であることを示した。

以上を要するに本論文は土壤の吸着能を最大限に発揮させる新たな合成法を考案し、その実用性がきわめて高いことを実証したもので、学術上、応用上貢献するところが少なくない。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。