

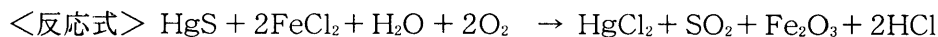
# 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 松 山 明 人

本論文は、塩化第一鉄を添加剤として用い従来処理法の約1/2から1/3程度の加熱温度（300℃以下）で処理できる水銀汚染土壌または底質の浄化技術開発に関するもので5章よりなる。水銀は水俣病の原因となった金属であり、現在国内で本金属により汚染された土壌に対し行われている対策技術には大きく2つある。1つは固化不溶化処理と呼ばれ、土壌中の水銀を薬剤等添加により化学的に安定化させる。2つ目は、汚染土壌を洗浄或いは加熱することにより、汚染土壌から水銀を除去する浄化処理である。しかしこれらの方法には幾つか問題点が指摘されており、固化不溶化処理では、処理後も土壌中に重金属が残存するため安全性に問題が残る。浄化処理は、土壌から水銀を除去する意味で恒久的対策であるが、通常浄化効率にばらつきがあり処理コストが高く一般的ではない。そこで筆者は水銀で汚染された土壌または底質を修復するための技術開発を行うにあたり、概念として浄化処理、基本技術として加熱処理法を採用している。またこれまでの浄化処理で、問題点とされた浄化効率、処理コスト、処理の安全性などを克服することを前提として研究を進め以下の研究を行った。第1章で研究の背景について概説した後、第2章で本検討に用いた実験方法について説明している。

第3章では浄化技術開発に関する複数の検討を行いその結果について述べている。最初に実験に用いる土壌特性を述べた後、加熱した際の鉱物中における硫化水銀の挙動について検討している。すなわち、水銀化合物中最も強固で、安定な硫化水銀（分解点583.5℃）も鉱物中に分散させ加熱した場合、不安定となり標準砂中では300℃の加熱温度で2時間加熱すれば初期水銀濃度（2000ppm）の95%以上が蒸発し除去されることを確認している。またこの加熱による除去反応は、土壌中に含まれる鉄化合物とシリカ鉱物の存在が重要であることを見出した。ついで、上述の反応を現実的な方法として展開するため、300℃程度の加熱温度でより迅速に水銀を除去するための添加剤に関する検討を行っている。その結果、鉄化合物である塩化第一鉄が添加剤として有効に機能することを見出した。そして、この塩化第一鉄を添加剤として用いた場合の各特性について検討しその結果について述べている。すなわち、塩化第一鉄を添加剤として用いた場合、加熱温度として300℃を用い、添加剤量は汚染土壌に含有される水銀モル量の等倍から10倍量程度を添加すれば、土壌の種類に関係なく水銀除去率99%以上を得られ溶出量の環境基準値である0.0005mg/Lを満足できることを導いた。さらに塩化第一鉄の添加は、硝酸水銀、硫酸水銀など硫化水銀以外の水銀化合物の加熱による除去にも有効に働くとしている。また、塩化第一鉄を用いた場合の反応生成物の定量と同定を行い、この結果をふまえ、加熱による硫化水銀の除去反応式の推定と熱力学による検討を行った結果について述べている。すなわち、塩化第一鉄を汚染土壌に添加して300℃に加熱した場合、硫化水銀中の水銀は蒸発して塩化第二水銀となり、硫黄は酸化され

て全量亜硫酸ガスとなり蒸発する。塩化第一鉄中の塩素は塩化水素ガスとなって蒸発し、鉄は酸化鉄となって全量土壌中に残存する。また加熱前後での収支を各構成成分で求めており、結果としてすべてほぼ100%の値を得られている。反応式については以下のように推定した。



上式に対してギブズの自由生成エネルギーの考え方を導入して検討しており、計算の結果  $\Delta H = -131.9\text{kcal/mol}$   $\Delta G = -127.7\text{kcal/mol}$  となり、反応が左から右への正の反応であることを確認している。

第4章では、国内実汚染土壌（水銀初期濃度400ppm）および水俣湾汚染底質（水銀初期濃度200ppm）に対して、塩化第一鉄を添加して加熱処理を試みその結果を述べている。すなわち、塩化第一鉄を鉄として汚染土壌、汚染底質に含有される水銀モル量の10倍量添加し、300℃で1時間加熱すれば99%以上水銀は除去され溶出量基準値（0.0005mg/L）を満足できており、本開発技術が水銀によって汚染された土壌または底質の浄化方法として有意義であることを証明した。

第5章は全体総括と今後の課題にあてられている。

以上を要するに本論文は、塩化第一鉄を添加剤として用いた新しい低温加熱処理方法による水銀汚染土壌または底質の浄化技術を開発したもので、学術上、応用上寄与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。