

京 都 大 学	博 士（工 学）	氏 名	馬 寅
論 文 題 目	粒 子 状 物 質 の 存 在 を 考 慮 し た 土 壌 溶 出 基 準 に 基 づ く 土 壌 汚 染 の 起 源 判 定		
（ 論 文 内 容 の 要 旨 ） 本 論 文 は、土 壌 溶 出 基 準 を 超 え た 土 壌 の 汚 染 起 源 を 明 ら か に す る 方 法 の 確 立 を 目 標 と し て、土 壌 溶 出 液 中 粒 子 状 成 分 濃 度 の 測 定 法 を 提 案 し、こ の 粒 子 状 成 分 の 元 素 組 成 か ら 土 壌 汚 染 の 起 源 判 定 を 行 う 方 法 に つ い て 検 討 し た 結 果 を ま と め た も の で あ っ て、6 章 か ら な っ て い る。 第 1 章 は 序 論 で あ り、土 壌 汚 染 の 現 状 と、土 壌 汚 染 起 源 判 定 法 確 立 の 意 義 を 説 き、そ の 確 立 に 向 け て 本 論 文 の 研 究 目 的 を 示 し て い る。 第 2 章 で は、ま ず 試 験 用 土 壌 の 特 性 お よ び 組 成 を 調 べ た。そ し て 粒 径 解 析 シ ス テ ム を 用 い、現 行 し て い る 土 壌 溶 出 試 験 で 得 ら れ た 溶 出 液 中 に、粒 径 数 十 ナ ノ か ら 百 数 十 ナ ノ ま で の 粒 子 状 物 質 が 多 く 分 布 し て い る こ と を 確 認 し た。ま た、土 壌 溶 出 液 か ら こ の よ う な 粒 子 状 物 質 を 分 離・定 量 す る た め に、LC/ICP-MS に よ る 粒 径 分 離 法、マ イ ク ロ ウ ェ ー ブ 分 解 /ICP-MS 測 定 法 に よ る 粒 子 状 物 質 を 溶 解 す る 前 後 で の 濃 度 差 を 見 る 方 法、分 光 光 度 法 に よ る 金 属 イ オ ン の み を 測 定 す る 方 法 と 比 較 し、各 方 法 で の 粒 子 状 物 質 の 分 離・定 量 性 能 を 検 討 し た。そ の 結 果、三 つ の 分 離・測 定 法 は 土 壌 溶 出 液 中 粒 子 状 物 質 を 定 量 す る こ と が で き る が、そ れ ぞ れ 測 定 元 素 の 制 限、精 度 管 理 な ど に 欠 点 が あ り、正 確 に 定 量 す る の が 難 し い こ と を 示 し た。 第 3 章 で は、限 外 濾 過 フ ィ ル タ ー で の 粒 子 状 物 質 の 阻 止 機 能 を 確 認 し た 上 で、限 外 濾 過 /ICP-MS 測 定 法 を 用 い、土 壌 溶 出 液 中 粒 子 状 物 質 の 定 量 を 行 い、粒 子 状 物 質 に よ る 溶 出 試 験 溶 出 濃 度 へ の 影 響 を 検 討 し た。そ の 結 果、限 外 濾 過 フ ィ ル タ ー は 粒 径 7nm 以 上 の 粒 子 を 阻 止 す る こ と が で き、他 の 分 離・測 定 方 法 よ り 簡 単 で、測 定 濃 度 と し て も 安 定 し た 値 が 得 ら れ る こ と を 示 し た。よ っ て 限 外 濾 過 /ICP-MS 測 定 法 は 他 の 方 法 よ り 土 壌 溶 出 液 中 粒 子 状 物 質 を 正 確 に 定 量 で き る こ と を 示 し た。粒 子 状 物 質 の 金 属 元 素 溶 出 濃 度 へ の 寄 与 に つ い て は、Al、Fe、Si、Pb の 測 定 濃 度 の 9 割 以 上、Mn、Ni、As も 4 割 程 度 以 上 は 粒 子 状 物 質 で あ る こ と が 明 ら か に な っ た。ま た、溶 出 振 と う 時 間 の 変 化 に よ り、各 元 素 溶 出 濃 度 と 粒 子 状 物 質 の 割 合 は 異 な る 傾 向 を 示 し た た め、振 と う 時 間 に よ る 土 壌 溶 出 液 中 元 素 濃 度 の 変 化 は、主 と し て 振 と う 時 間 の 増 加 に よ り 土 壌 か ら 剥 離・溶 出 し た 一 定 の 金 属 元 素 割 合 の コ ロ イ ド 粒 子 の 濃 度 の 違 い に 起 因 す る と 考 え ら れ た。			

第 4 章では、第 3 章の実験結果を踏まえ、採取土壤に重金属元素の溶液を添加し人工汚染土壤を作成し、自然環境を模擬した湿潤・乾燥サイクルを行い、各条件で人工汚染土壤と自然土壤中金属元素の溶出量に占める粒子状物質の割合を比較した。その結果、自然土壤では、自然環境の湿潤乾燥サイクルの模擬条件下で土壤中金属元素の溶出量もその中の粒子状物質の割合も模擬条件前に比べ大きな変化はなかった。一方、人工汚染土壤では、重金属汚染溶液を土壤に添加しても、添加する前に比べ汚染土壤中重金属の溶出量にその添加した量をはっきり反映することができなかったが、汚染前後の土壤中重金属の溶出量に粒子状成分が占める割合は大きく変化した。人工汚染土壤と自然土壤の実験結果が異なる主な原因としては、元素の吸着特性や汚染溶液の pH による影響であることを、酸性汚染土壤を用いた検討で明らかにした。従って、酸性人工汚染土壤での土壤中重金属の溶出特性は、元素の特性と土壤 pH に主に支配されることが明らかになった。また、低レベルの重金属汚染土壤、特に酸性重金属汚染土壤では、含有量試験法、蛍光 X 線分析装置を用いて、人為的汚染の有無を判定することは困難であることを示した。第 3、4 章の検討により、ここでは、粒子状物質を考慮した土壤汚染の起源判定法を提案した。本研究で用いたような土壤の場合、ある程度以上の pH があれば、溶出溶液中の粒子状成分が安定して存在している。このとき、Pb、As 等の溶出濃度中で粒子状成分からの寄与が大きい場合、特に元素間の相関性を保ちながら振とう時間とともに粒子状物質に起因する溶出濃度が上昇していく場合は、土壤汚染は自然起源の可能性が高いと判定できる可能性を示した。

第 5 章では、人為的汚染の疑いがあるサイトから採取した土壤を用いて、提案した判定法で汚染起源の判定を行った。その結果、土壤環境基準を超えた地点での鉛溶出濃度で、粒子状成分が 9 割以上、ヒ素では少なくとも 3 割以上を占めていたことから、環境基準を超過した地点は自然起源の可能性が高いと判定した。この判定の有効性を検証するため、同じ土壤を用いて総含有量対照法、クラスター分析法、同位体分析法、粒径と溶出量の関係、含有量試験との比較などから各金属元素の起源を検討し、すべての判定法で同様な結論が得られた。よって、本研究で用いた土壤の溶出溶液中 Pb と As は自然起源である可能性が高いと考えられた。また、これらの判定法での結果は、本研究で提案した判定法の妥当性を支持していると考えられた。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、土壌溶出基準を超えた土壌の汚染起源を明らかにする方法の確立を目標として、土壌溶出液中粒子状成分濃度の測定法を提案し、この粒子状成分の元素組成から土壌汚染の起源判定を行う方法について検討した。さらに人工汚染土を作成し、人為的汚染を受けた土壌における粒子状成分の挙動についても検討した。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 土壌の溶出液から粒子状物質を分離・定量する方法として、いくつかの方法を検討し、限外濾過により微細粒子を除去する前後での濃度差を見る方法が最も簡単かつ有効であることを示した。

2. 人為的汚染を受けていない土壌の溶出濃度中重金属の大部分が粒子状物質であることが明らかになった。また溶出振とう時間を変えた場合、各元素溶出濃度は変化したにもかかわらず、粒子状成分の元素組成は一定になっていたことから、振とう時間による土壌溶出液中元素濃度の違いは、土壌から剥離・溶出した一定の金属元素割合のコロイド粒子に起因すると考えられた。

3. 自然環境を模擬した湿潤・乾燥サイクルを行い人工汚染土壌を作成し、汚染前後の溶出濃度に占める粒子状成分を測定した結果、Pb、As等溶出量中粒子状物質の割合が多い場合は、土壌汚染は自然起源の可能性が高いと考えられることを示した。

4. この方法の妥当性を検証するため、PbやAsの人為的汚染が疑われたあるサイトから採取した土壌を用いて、汚染起源の判定を行った。その結果、土壌環境基準を超えた地点でのPb溶出濃度に粒子状成分が9割以上、Asでは3割以上を占めていたこと、溶出濃度が変化してもPb/Alの比、あるいはAs/Feの比が母岩の値とあまり変わらないことから、環境基準を超過した地点は自然起源の可能性が高いと判定された。

以上、本論文は土壌溶出基準を超過した汚染土壌において、その汚染が自然起源か人為起源かを判別する一つの新たな方法を確立した研究である。得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月21日、論文内容とそれに関連した試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。