

学位論文の要旨

| | |
|--------|--|
| 氏名 | 飯盛啓生 |
| 学位論文題目 | シラスによる重金属の吸着についての研究 (Basic study on the adsorption of the heavy metal ion on Shirasu) |

鹿児島県の地質特異性の一つに火山噴出物によって100m~300mの厚い層で覆われたシラス台地がある。シラスは透水性がよく、地表水の浸透により風化されやすい。このシラスの層を浸透した地下水は良質の飲用水として古くから利用されている。水中の化学成分は周辺の地質と関係が深いことが知られている。シラスはその特性から南九州地域の水質形成、また環境中の微量金属の挙動に大きな影響を及ぼしていると考えられる。しかし、これまでのシラスについての研究は、シラス災害に関する土質工学的なものや、土木建材、セラミック等の工学的な利用に関するものがほとんどであり、シラスへの金属の吸着に関する詳しい基礎的研究はまだなされていない。本研究はシラスへの重金属(Zn, Cu)の吸着現象について明らかにすることを目的として行った。

第1章では従来の研究の概要と、本研究の目的について述べる。

自然界の水の化学成分は降水および土壌・岩石などと接触し、溶解・沈殿などの化学反応によって形成される。したがって、シラス台地周辺地域の水質は地質と密接に関連している。

本研究は南九州地域に広く分布するシラスを用い、水中に含まれる重金属の吸着について研究を行った。今回対象とした重金属はZnおよびCuである。

第2章では鹿児島県の地質環境について述べる。

本研究に用いたシラスを採取した鹿児島県の地質環境について述べる。また、採取したシラスの粒度組成、鉱物組成および化学組成について検討を行った結果について述べる。鹿児島県では、新第三紀以降、現代に至るまで火山活動が活発であり、この時期の火山噴出物が広く分布している。シラスはこの代表的なものである。シラスの粒度組成、鉱物組成および化学組成について検討を行った結果、県内三ヶ所で採取したシラスは粒度<74 μ mのものが、礫等を除くと最も多く含まれており、鉱物組成、化学組成についても、ほぼ同じであった。

第3章ではシラスを採取した地域の水環境について述べる。また、その地域で採取した地下水、温泉水についての化学成分について検討を行った。

測定の結果、地下水の化学成分の含有量は少なかった。温泉水中のZnは泉温が高く、酸性の温泉に最も多く含まれていた(0.111 mg dm^{-3})。泉温が低く、中性またはアルカリ性の温泉中のZnはいずれも低い濃度であった($0.0045\text{-}0.0054 \text{ mg dm}^{-3}$)。

第4章では重金属の標準溶液(亜鉛および銅)を調製しこれを用いてシラスとの吸着実験を行った。金属溶液のpHおよびシラスの粒度を変化させ、種々の組み合わせのもとで、吸着現象を追跡し、その結果をLangmuirおよびFreundlich吸着等温式により解析した。

シラスの粒度による影響は、ZnおよびCuの吸着量はシラスの粒度が最も小さい $<74 \mu\text{m}$ のときが最も大きく、粒度が増大するにつれてZnおよびCuの吸着量は減少した。また、金属溶液のpHが高くなるとZnおよびCuの吸着量は増大した。実験結果より作成したLangmuirおよびFreundlich吸着等温式はいずれもよい直線性を示した。Langmuir吸着等温式から得られた飽和吸着容量 W_0 および吸着平衡定数 b は粒度 $74 \mu\text{m}$ 以下のときが最も大きくなることが示された。また、pHが増大したことによる飽和吸着容量の増大は粒度によるものよりも大きかったことから、pHがシラスにおける吸着に対して、より大きな影響を与えることが示唆された。

次に、重金属標準溶液に代えて、亜鉛を含む環境試料水(温泉水)を用い、シラスへの吸着実験を行った。

温泉水のpHが増大すると、亜鉛の吸着率は増大することがわかった。また、pHが増大すると、温泉水中の亜鉛濃度は減少し、シラスに吸着することがわかった。温泉水のpHが7.0以上になると亜鉛の濃度は測定装置の検出限界以下となった。この理由としては温泉水中の亜鉛の化学系が変わったことが考えられる。

第5章では、2章から4章までの結果について総括した。

本研究はシラス地域が高濃度の重金属を含む産業廃棄物等による汚染を受けた際の、拡散やシラスの浄化能力を評価する基礎的な資料として役立つことが考えられる。

論文審査の要旨

| | | | |
|------|-----------|------|------|
| 報告番号 | 理工研 第231号 | 氏名 | 飯盛啓生 |
| 審査委員 | 主査 | 坂元隼雄 | |
| | 副査 | 早川勝光 | |
| | | 富安卓滋 | |

学位論文題目 シラスによる重金属の吸着についての研究
(Basic study on the adsorption of the heavy metal ion on Shirasu)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、鹿児島県の地質特性の一つであるシラスへの重金属（銅、亜鉛）の吸着現象について詳細に述べたもので、全文5章より構成されている。

第1章は序章である。シラスに関する従来の研究の紹介と本研究の目的と特徴について述べている。

第2章では、鹿児島県の地質環境について地質図を参考にしてまとめている。シラスの採取地点、粒径とその組成比、化学組成などによりシラスの特徴などを記している。また、X線解析装置で鉱物組成について記している。

第3章では、シラス採取地域周辺の水環境について、シラスが水質形成に重要な役割を果たすことを述べている。特にシラス台地周辺の地下水について重金属（銅、亜鉛）などを中心に調べている。また、温泉水中の重金属（銅、亜鉛）の除去を目指したバッチ実験（第4章）を実施し、pHや泉質との関連性について記している。

第4章ではシラスへの重金属（銅、亜鉛）の吸着現象を粒径、pHと関連させて調べた。その結果、粒径が細かく、pHが高くなるほど吸着量が増大した。また、Langmuir式、Freundlich式を用いて吸着現象を詳細に調べた。Langmuir式から飽和吸着量はpHが高くなるにつれて増加した。また、Freundlich式からの解析によると、シラスには異なる吸着サイトが混合していることが示唆された。これはシラス地域が人為的な重金属汚染を受けた場合、その周辺環境に与える影響を評価する基礎的な資料として役立つことができる。

第5章は、本研究のまとめである。

シラスへの重金属（銅、亜鉛）の吸着量は、粒径が細かく、そのpHが高いほど増加することが分かった。

Langmuir式からシラスは、強い結合サイトが吸着に寄与し、重金属溶液のpHが高くなるとシラス表面の陰イオン結合サイトが増加することが示唆された。また、シラスへの吸着現象がLangmuir式、Freundlich式の両方に従うことから、シラスには多数の吸着力の異なるサイトが存在することが考えられるとした。

以上本論文は、シラスへの重金属（銅、亜鉛）の吸着現象に関する研究で、シラス地域が高濃度の重金属（銅、亜鉛）を含む産業廃棄物等の汚染を受けた際の、拡散やシラスの浄化能力を評価する基礎的な資料として役立つ。また、本研究は地球化学・環境化学に大きく寄与する。

よって、審査委員会は学位（博士）の学位論文として合格と判定した。

最終試験結果の要旨

| | | | |
|--|-----------|------|------|
| 報告番号 | 理工研 第231号 | 氏名 | 飯盛啓生 |
| 審査委員 | 主査 | 坂元隼雄 | |
| | 副査 | 早川勝光 | |
| | | 富安卓滋 | |
| <p>専攻の学術に関する学識並びに研究能力の確認は論文発表会における発表と質疑で行った。</p> <p>平成18年2月13日午後2時から理学部101号教室で行った。論文発表会において、主査及び副査の3名は学位申請に対して、論文の内容について質疑応答を行った。以下に質疑応答の主なものを示す。</p> <p>1. シラスにおける吸着サイトのイメージとしては、物理吸着・化学吸着のどちらを考えているのか？ 答：本研究では両方をひとくくりの吸着として取り扱った。どちらかが優勢であるかを言うことは難しい。しかし、次の質問内容の答えに示すように化学吸着の影響が大きいことが示唆される。</p> <p>2. シラス粒度の表面積とシラスへの金属の吸着との相関がさほど見られない理由は？ 答：一般に、粒径が小さくなれば表面積が増大し、吸着サイト数は粒径の2乗に比例して増大すると期待される。測定結果が、粒径依存性を示さなかったことはCuとZnの吸着が外表面でのみ起こるのではないことが考えられた。したがって、物理吸着がさほど大きくないものと考えられる。</p> <p>3. 石英上では吸着は起こらないのか？ 答：シラスのX線回折より、シラスに含まれる主な鉱物は石英および斜長石であることが確認された。しかし、特定はできなかったが、これら以外の鉱物が含まれていることもピークから推定された。したがって、石英上で吸着が起こっているのか、また他の鉱物上で吸着が起こっているかを調べるためには、石英のみを用いた吸着実験などを行う必要があると考える。</p> <p>4. 他の金属（特に一価）について吸着実験は行ったのか？ 答：今回は二価の重金属イオン(Cu, Zn)でのみ研究を行った。今後は他の金属イオンを用いた吸着実験も行いたいと思っている。</p> <p>5. 溶液中の重金属イオンの化学種がpHの上昇により変化することにより、シラスへの吸着量が増加することは考えられないか？ 答：Cu, Zn溶液のpHを7以上に上昇させると、溶液中の濃度は非常に不安定になった（重金属イオンが減少する傾向を示した）。したがって、pH7以上では、化学種の変化が起きていることが推論される。しかし、実験に用いたpH5の溶液では、金属溶液の濃度は安定していたので、このときは化学種の変化による影響は小さいと考えられる。</p> <p>6. 黒ボク土の方がフミン酸などの腐食を含んでいることから、吸着能といった観点からはこちらが重要ではないのか？ 答：黒ボク土は火山噴出物の風化堆積層上部に暗褐色ないし黒色を呈する非泥炭質の腐食の集積した土壌として定義されるものである。シラスの層の厚さ(100~300 m)と比べて層が薄く、量的にも少ないことから、本研究ではシラスに着目して研究を行った。また、実際に黒ボク土への吸着実験を行っているが、化学量論的な結果は得られていない。黒ボク土は、腐食など、シラスと比べて考慮すべきファクターが多いので、黒ボク土への重金属イオンの吸着については、さらに研究を深めたいと考える。</p> <p>外国語の学力については、学位論文に関する英文の学術雑誌に掲載された論文の内容について説明を求めた結果、的確な回答がなされたことにより、十分な語学力を有していると判断した。</p> <p>以上のことから、3名の審査員は、申請者が博士（理学）の学位を与えるに足る学力を有すると判定した。</p> | | | |