

氏名(国籍)	荘 坤 遠 (中国)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	博甲第3014号
学位授与年月日	平成14年12月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	Electromigration and electrochemical remediation of hexavalent chromium in soil and biological treatment-effluent (土壌および生物処理廃水中の六価クロムの電気動力学および電気化学的リメディエーション)
主査	筑波大学教授 農学博士 前川 孝 昭
副査	筑波大学教授 学術博士 水 鮑 揚四郎
副査	筑波大学助教授 農学博士 杉 浦 則 夫
副査	筑波大学教授 工学博士 松 村 正 利

論文の内容の要旨

工業からの排出物による土壌や水の汚染は重要な環境問題である。日本では、最近10年間で土壌汚染の報告はほぼ10倍に増加しており、それらの事例のうち56.4%は重金属に関連するものである。これらの重金属は人体や植物にとって有害である。その中で、六価クロム (Cr^{6+}) はほとんどの生体にとって高い毒性を持ち、それは Cr^{6+} のより低い酸化状態への還元のプロセスに関係している。この論文では、土壌や廃水からの Cr^{6+} の除去について研究を行った。

大規模な民間の廃水処理においては、機械的あるいは生物学的な技術による処理が非常に有効である。しかしながら、廃水中のさまざまな微量元素の除去については、除去技術の効率は未だ低いままで高い効率を持つ技術開発が必要である。土壌のリメディエーションにおいては、電気化学的な技術に基づいた電気的動力学手法は、土壌からの有害金属イオンの除去に対して比較的低コストな手段を考えられる。従来の手法では、金属カチオンは水酸基とともに水酸化金属を形成することで沈殿し、金属除去の効率を低下させる。このように電気化学的手法は、いまだ解決すべき問題を残すものの、重金属除去において多くの利点を持っている。本論文はイオン選択性の膜を用いることで、水酸化金属の沈殿や金属の電極への付着の問題を解決することを狙った。

ある種の生体は金属を蓄積し還元するポテンシャルを持っており、生体からえられる生化学的物質を用いることで重金属汚染のリメディエーションを強化しうる。キトサンはカニやエビなどの甲殻類の殻に由来し、日本や中華民国のような海洋国家においては比較的低コストが低い。さらに生分解性であることから、さまざまな廃棄物処理において、より活性しやすい。

この研究では、生物学的に処理された廃水及び土壌中の Cr^{6+} の除去における、キトサン粉末とその膜による Cr^{6+} の吸収効果を検討し、電極への金属の付着防止効果を調べた。

汚染土壌を対象とした動電学的リメディエーションの結果は、キトサン粉末が Cr^{6+} の除去効率を従来の電気的動力学手法よりも50%増となることを示した。これは汚染土壌中の Cr^{6+} を平均90%除去したことを示す。また廃水を対象とした電気化学的リメディエーションの結果は、電気化学的プロセスとキトサン膜の組合せは生物学的に処理された廃水中の Cr^{6+} の除去を高いレベルで達成した。処理水中の Cr^{6+} 濃度は日本の環境基準 (0.05mg/L) を下回り、さらに処理後の廃水の濁度は大幅に改善された。

また、キトサン膜は陽極への水酸基の移行を妨げる能力があることを発見した。この新しい知見は、処理土壌中の金属カチオンのアルカリ沈殿を減少させ、電気的リメディエーションの効率を大きく改善させた。廃水処理において電気化学的プロセスの中でキトサン膜を使用することで、懸濁物質の除去を制御できることがこの研究で明らかになった。

キトサンのように官能基 $-NH_2$ と $-CH_2OH$ の双方を持つ重合体は、金属の吸収と Cr^{6+} を還元する能力を持つものと思われる。

この研究の結果は、電気化学的プロセスにおいてキトサンが高い金属吸収容量 ($171mg Cr^{6+}/g$ キトサン) を示し、 Cr^{6+} の還元に関与することが明らかになった。さらに、その吸収容量は、電荷を持つ官能基の濃度変化がpHに伴って変化するため、pHに依存する。また、アノードから発生する過剰なプロトンが電気化学的プロセスにおけるキトサンの金属吸収容量を強化することを見出した。

キトサンは吸収した金属を水やアルカリ性溶液によって抽出することで、再利用可能であった。キトサンは土壌や廃水からの Cr^{6+} の除去に関して大きなポテンシャルを持つが、その生体膜は強酸性溶液中での耐久性を持つかどうかについては確実でなく、今後検討する必要がある。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、生物学的に処理された廃水及び土壌中の六価クロム (Cr^{6+}) の除去における、キトサン粉末とその膜による Cr^{6+} の吸収除去効果と電極へのクロムの付着防止効果を調べたものである。この研究の成果は、電気化学的プロセスにおいて、キトサンが強い金属吸収容量 ($171mg Cr^{6+}/g$ キトサン) を示し、 Cr^{6+} の還元に関与することを明らかにした。さらに、陰極側の電極のクロムの付着を防止できることを示した。その吸収容量は、電荷を持つ官能基の濃度変化がpHに伴って変化するため、pHに依存することを明らかにした。その結果、アノードから発生する過剰のプロトンが電気化学的プロセスにおける吸収容量を強化することが判明した。

また、キトサンは吸収した金属や水やアルカリ性溶液によって抽出することで、再利用可能であった。キトサンの活用は土壌や廃水からの Cr^{6+} の除去に関して大きなポテンシャルを持つと判断された。本論文は土壌中の Cr^{6+} の高効率除去技術の進展に貢献し、食品工業の廃水処理や湖沼、河川の環境修復技術に応用するための基礎研究として評価できる。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。