

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第 号	氏 名	大 友 一 夫
------	---------	-----	---------

主 論 文 題 目 :

クロムの土壌中の挙動と土壌汚染問題に関する地球化学的研究

(内容の要旨)

近年、多くの土壌汚染問題が発生しており、特に、大都市周辺の工場跡地における土壌汚染という問題は、遊休土地の有効利用と都市の再開発および市民生活との共生を考える上では重要な課題となっている。

都心における土壌汚染は、東京都江東区のクロム鉍滓埋め立て問題（浅見，1975）を契機として、多くの地域で問題となっている。この中で、「東京都江東区六価クロム鉍滓事件」は、日本における市街地土壌汚染の原点であり、その後の廃棄物処理に関する法規制の強化と環境行政の見直しになった事例であった。

本研究では、東京都江東区と江戸川区の境界線を通る旧中川と、かつて $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ 以上の高濃度クロム鉍滓を封じ込めた地域となっている江戸川区大島小松川公園（以下、「風の広場」とする）地域に焦点を絞り、河川の堆積物および公園の表層土壌の重金属元素の分析を行い、特に、クロムの形態的な分布と濃度について検討した。河川水、旧中川の堆積物中には全クロム（以下、T-Cr）を始めとする重金属元素（Zn, Ni, Cu,）濃度が国内の主要河川における堆積物と比べて極めて高い濃度を示していることがわかった。しかし、人体に有害な六価クロム（以下、 Cr^{6+} ）に関しては、公園の表層部や河川の堆積物および河川水からは検出されなかった。

また、クロムの土壌中の挙動とメカニズムを解明するため、国内の主な土壌と岩石試料を選定（9ヶ所）し、この試料に一定濃度（ $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ ）の六価クロム（ K_2CrO_4 ）を添加し、さらに試料に対して10倍量のミリポア水を加えた吸着反応の実験を行った。その結果、関東ローム層（生田緑地）の土壌がクロムを最も効果的に吸着・固定することがわかった。このことにより、関東ローム層に含まれる還元物質、特に、土壌中の2価鉄（ Fe^{2+} ）分が Cr^{6+} を Cr^{3+} に還元し、非晶質物質がクロムを吸着・固定化しているといえる。以上の実験は、公園表層土の成分が関東ローム層と同様の源岩質のために、これらの土壌が公園の表層部分を覆土されており、地下部分から溶出するクロム鉍滓からの不溶化に効果的であることを示している。

一方、風の広場公園の地下部分は、砂質構造になっており、地中に埋められたクロム鉍滓からの Cr^{6+} が再溶出し、これらの物質が地下水とともに外部に流出することも考えられる。したがって、砂質試料と Cr^{6+} 吸着との関係を確認するために荒川上流の汚染されていない砂質試料を用いて、これに $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ の K_2CrO_4 を加え、これと水溶液によるクロム溶出の反応実験を行なった。この実験では、溶液のpHを3種類（pH=3, 7, 11）にpH溶液に調整し、それぞれの溶液に対して、一定時間の振とう操作を行ってクロム濃度の経時変化を求めた。その結果、砂質試料は、溶液のpHに影響されることなく、全ての溶液においてクロムを吸着・固定化する能力が低いことがわかった。したがって、砂層中の地下水中に溶解した Cr^{6+} イオンは、地下水とともに移動することが可能な状態にあるといえる。

さらに、クロムで汚染された土壌を不溶化するためのクロム溶出実験を行った。ここでは、クロムで汚染された工場跡地の土壌（汚染試料）と土壌の標準試料（JS0-1:JS0-2混合試料、以下「混合試料」）に $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ の K_2CrO_4 を加え、その試料と水溶液との溶出反応実験を行なって Cr^{6+} と Cr^{3+} などの挙動と反応メカニズムについての考察を行った。その結果、混合試料にあつては、各ステップごとのクロム溶出量が汚染土壌よりも低くなつたおり、これは、混合土壌に含まれる Fe^{2+} などの還元性物質や非晶質物質および低結晶性物質（アロフェン、フェリハイドライト）などの含有量が汚染土壌よりも多かったこととの関連性があるものといえる。したがって、水溶性の Cr^{6+} を不溶化に適した方法は、土壌中の還元性物質（ Fe^{2+} ）と非晶質物質および低結晶性物質などの物質を多く含んだ土壌を選択することであるといえる。

今回の研究から得られた重要なことは、汚染土壌中のクロムを効果的に不溶化するためには、水溶性の Cr^{6+} から不溶性の Cr^{3+} に還元させる物質（ Fe^{2+} ）や土壌中のクロムに対して有効的な吸着・固定化を行える物質（非晶質物質、低結晶性物質）の存在が必要であり、これらの存在と濃度が土壌試料によって大きく異なることを示した点である。

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Science and technology studies graduate course opening environmental science specialty	Student Identification Number	SURNAME, First name Kazuo Otomo
Title Behavior of the chrome in the soil and geochemical study of the soil pollution		
Abstract <p>In recent years the soil pollution in the urban area in Japan becomes serious environmental problem since the issue of chrome slag landfill of Koto-ward, Tokyo (Asami,1975). The Komatsugawa Oshima, Edogawa-ward Park ("The Kazenohiroba Park") under where chrome slag containing more than 1,000 mg kg⁻¹ Cr⁶⁺ has been disposed was investigated. The soil samples of the park, river sediments and river water samples of the Old Nakagawa river which runs near the park were analyzed for major elements, heavy metal elements (e.g.Cr) and mineralogy. The analytical results indicate very high concentrations of heavy metal elements including total Cr in the river sediments, while not high concentration of heavy metals in the surface soil and river water except Zn concentration in river water which exceeds environmental limit. It was found that Cr⁶⁺ concentration of the river water, soil and river sediments samples was below the detection limit. In order to elucidate mechanism of Cr migration in the soil, the soil samples collected from 9 locations (loam, shirasu, masa etc) were experimentally interacted with Cr⁶⁺ containing solution and the change in Cr concentration and other chemical properties (pH, etc) of the solution were determined. As a result, it was found that Kanto loam sample is the most effective for adsorption and immobilization of Cr from the soil. This is considered to be caused by the high contents of Fe²⁺ which effectively reduces Cr⁶⁺ to Cr³⁺ and amorphous phase which effectively adsorbs Cr from the solution. Cr slag occurs in sand sediment in underground. Thus, experimental study on the interaction between sand sample and Cr⁶⁺ containing solution was conducted. The result indicates that Cr⁶⁺ concentration in the solution after the experimental run was high compared with the other experiments using other kinds of soil. This suggests that Cr⁶⁺ removes from the sand layer containing slag by flowing groundwater. The experimental study in the interaction of soil which contains heavy metals and was added by K₂CrO₄ (1,000 mg kg⁻¹) and without heavy metals and added by K₂CrO₄ (1,000mg kg⁻¹) and aqueous solution was carried out. This Cr in the soils dissolve rapidly and decrease due to adsorption on the soil surface. The final Cr concentration highly depends on the amounts of Fe²⁺ and amorphous material. The Cr concentration is high if the soil contains high Fe²⁺ content which reduces Cr⁶⁺ to Cr³⁺ and amorphous material which adsorbs Cr³⁺.</p>		