

学 位 論 文 の 要 旨

Study on sequential extraction of inorganic elements in solid substances

氏 名 趙美超 印

In recent years, with economic development, soil pollution has been getting worse in many countries and regions. Especially soil contamination caused by heavy metals is a serious problem in developing countries. The methods for evaluating the leachabilities of heavy metals in the soil are independently carried out in each country. In the case of Japan, the elution amount and content of heavy metals in soil are evaluated with the elution- and the content-test method. Based on these results, the effect of heavy metals in soil, sediment, and suspended particles on ecosystems is evaluated. In addition, it is also important to assess the effects of valuable metals in soil, sediment, and airborne particles on ecosystems and the possibility of recovery, because of their high values. However, in order to evaluate the influence of heavy metals on the environment and recoverability of valuable metals, not only understanding the total concentration of these elements but also their chemical forms on their solubility are required.

In this study, the concentrations of harmful metals and valuable metals contained in environmental solids such as soil or sediment, and the possibility of elution into environmental water, like river water and groundwater, has been evaluated using sequential extraction method (SEP) based on the gradual addition of extractants with different elution power depending on the chemical form of the element, for example, carbonate, oxide and state of bound to organic matter. In addition, in order to effectively extract the target elements and rapidly elucidate their behaviors in the environment, I developed a novel element extraction apparatus that circulates the extractant and sample in the closed flow path.

1. Monitoring of annual environment changes and palladium concentration of river water and sediment in Kusatsu hot-spring area

In recent years, many researchers have been conducting surveys on the Kusatsu hot spring, but little has been reported on the annual change in the quality of acidic river water. Therefore, in this study, annual monitoring of water quality of Kusatsu hot spring water and river water was investigated. As a result, it was found that the seasonal

fluctuations of pH, EC, water temperature and flow rate of Yukawa and Yazawa rivers in the Kusatsu hot spring area are great. The pH values in both rivers increased from 2-4 to 4-7 after the addition of lime at the neutralization factory, while the EC values decreased. Moreover, it was found that Y and Pd are contained in this area as valuable metals.

Also, distribution and leachability of Pd in the river water and sediments of the Yukawa and Yazawa rivers, and the sediment of Shinaki dam were studied. It was found that the leachability of Pd from the sediment after neutralization was much lower than that of other metals by SEP. Therefore, the recovery of Pd from sediments was found to be very difficult, because of Pd extraction requires a large amount of reducing agent and strong acidic condition.

2 Dynamic sequential extraction procedures of heavy metals and arsenic using a circulating-flow platform

The leaching test and SEP have been established as methods for evaluating the leachability of target elements from solid substances. However, the analysis of the chemical form of the elements with SEP is carried out by a batch method requiring complicated operations. Therefore, in this research, I developed an element extraction system (AI system) from solid materials that does not require complicated operations. Compared with conventional the batch method, the AI system can greatly reduce the amount of waste liquid and operation time. This system was applicable to chemical speciation of not only heavy metals, such as Cu, Zn, Cd and Pb, also of nonmetallic elements, such as As. However, in this system, it was difficult to simultaneously process a plurality of samples due to its structure.

Therefore, in this research, in order to overcome the above problem, the “4-AI” system was developed to extend the performance of the AI-system, which can simultaneously analyze the multiple specimens by simultaneously circulating the extraction reagents in four different channels that insert solid-loaded columns. The amount of waste liquid in one flow path in the 4-AI system was about 2/3 of that produced by batch method. The multichannel closed circulation process is a simple and reliable extraction method for determination of bioavailable element concentrations. In addition, this system was applicable to chelate extraction to obtain highly efficient and selective extraction of analytical elements.

学 位 論 文 の 要 旨

固体物質中の無機元素の連続抽出に関する研究

氏 名 趙美超 印

近年、経済発展に伴い、多くの国や地域で土壤汚染が深刻化している。特に重金属によって引き起こされる土壤汚染は、途上国に於いて深刻な問題となっている。土壤中の重金属濃度に関する評価は、各国で規定された試験方法で実施されているが、日本では、溶出試験法と含有量試験法に従って、土壤中重金属の溶出量および含有量を評価している。その結果を基に、土壤、堆積物、および浮遊粒子中の重金属が生態系に及ぼす影響を評価すると共に、有価金属が含まれている場合にはそれらの回収可能性を評価する。しかしながら、重金属の環境への影響や有価金属の回収可能性を評価するためには、重金属の総濃度だけではなく、それらの可溶性に関する化学形態の知見が必要である。

本研究では、炭酸塩、酸化物および有機物と結合した状態などの元素の化学形態によって溶出力の異なる溶出剤を徐々に加えることに基づく逐次抽出法(SEP)を用い、土壤や堆積物などの環境中の固体試料に含まれる有害金属と有価金属の濃度、並びに河川水や地下水のような環境水中への溶出の可能性について評価した。また、目的元素を効果的に抽出し、環境中でのそれらの挙動を迅速に解明するために、閉鎖流路に抽出剤と試料を循環させる新規元素抽出装置を開発した。

1. 草津温泉地域における河川水水質の年次変化及び堆積物中のパラジウム濃度のモニタリング

近年、多くの研究者が草津温泉を対象に調査を行っているが、酸性河川水の水質の年次変化についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では、草津温泉水と河川水の水質の年間モニタリングを行った。その結果、草津温泉地域の湯川と谷沢川のpH、EC、水温、流量は、季節により大きく変動することがわかった。また、両河川では中和工場での石灰の投入後、pHは2~4から4~7に上昇したが、ECは減少傾向を示すことがわかった。さらに、有価金属としてYとPdが多く含まれていることを見出した。

湯川と谷沢川の河川水と堆積物および品木ダムの堆積物におけるPdの分布と化学形態について検討した。逐次抽出法(SEP)により、中和後の沈殿物からのPdの溶解性は、他の金属の溶解性に比べて極めて低いことが判明した。そのため、堆積物からのPdの回収は、Pdの抽出のために大量の還元剤および強酸が必要であるため、非常に困難であることがわかった。

2. 循環流動システムを用いた重金属および砒素のダイナミック逐次抽出

浸出試験および逐次抽出法(SEP)は、固体物質からの目的元素の浸出性を評価する方法として確立されているが、SEPによる元素の化学形態別分析は煩雑な操作を要するバッチ法によって行われる。そこで本研究では、煩雑な操作を必要としない固体材料からの元素抽出システム(AIシステム)を開発し

た。AIシステムは、従来のバッチ法と比較して、廃液量と時間を大幅に削減することができ、また、Cu, Zn, Cd, Pbなどの重金属だけでなく、Asなどの非金属元素の形態別分析にも適用可能であった。しかしながら、このシステムは装置の構成上、複数のサンプルを同時に処理することは困難であった。

そこで本研究では、上記の課題を克服するため、AIシステムの性能を拡張した4-AIシステムを開発した。これは、土壌充填カラムを挿入した4つの異なる流路に抽出試薬を循環させることにより、複数の試料を同時分析できるシステムである。4-AIシステムにおける1つの流路の廃液量は、従来のバッチシステムの廃液量の約2/3となった。多流路閉鎖型循環プロセスは、生物利用可能な元素濃度の決定に対する、簡単で信頼できる抽出方法であり、分析元素の高効率で選択的な抽出を得るためのキレート抽出にも適用可能であることがわかった。