

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	DU Xiaoyu
学位	博士 (工学)
学位記番号	新大院博 (工) 第 505 号
学位授与の日付	令和 2 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
博士論文名	Removal of Chromium(VI) and Uranium(VI) from aqueous solution by the derivative of chitosan (キトサン誘導体を用いた水溶液中からのクロム(VI)およびウラン(VI)の除去)
論文審査委員	主査 准教授・狩野 直樹 副査 教授・児玉 竜也 副査 准教授・戸田 健司 副査 教授・金 熙濬 副査 教授・山内 健

博士論文の要旨

近年、産業の発展とともに、大気汚染、水質汚濁、土壌汚染などの環境問題をはじめ、エネルギー問題、廃棄物問題が多く発生している。環境汚染物質の一つである重金属は、環境水中で様々な形態をとり、その形態や存在状態により毒性や移動性が変化し、濃度によっては生物に悪影響を与えると考えられている。代表的な重金属であるクロム (Cr) のうち、特に潰瘍の原因や発ガン性の疑いがあるとされる 6 価クロムは、工業化や農業排水などから環境水に侵入して汚染源となり、生活循環により人体へ及ぼす影響が懸念されている。またウラン(U) は、地圏、水圏の広範囲に分布していて、環境汚染源として注目されており、U の採鉱、製錬、加工に伴って排出される放射性核種は、重大な遺伝的欠陥を引き起こす可能性がある。そこで環境保全の立場から、Cr や U 等の重金属や放射性核種等の有害物質の除去回収法の開発は、重要な研究課題である。

本研究では、低コストで環境にやさしい点に着目して、天然に存在する多糖類を起源とするキトサンをベースに、その加工性をさらに向上させ、重金属 (Cr や U) を効率よく除去回収できる手法を開発し、吸着剤としての有用性を検証することを目指した。本研究では、大別して、(1) キトサンにエピクロロヒドリン(EP) およびグルタルアルデヒド (GA) の架橋剤を導入することにより創製した架橋キトサンゲル、(2) 界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を修飾させたキトサンビーズを創製した。上記の材料を用いて、既知量の 6 価クロム (あるいはウラニルイオン) 含有溶液中からの吸着実験を、pH、振とう時間、温度、金属の初期濃度、吸着剤の物質量や共存イオンの影響等の条件を変化させながら行い、吸着・捕捉に関する最適条件を決定した。その後、得られたデータを Langmuir や Freundlich 等の吸着等温モデル式や速度論モデルに適用し、吸着メカニズムの検討を行った。この結果に基づき、吸着メカニズムに関係する共存不純物の影響、吸着した金属の効果的脱着方法等について検討した。さらに、本研究で用いた材料の特性を評価するため、走査電子顕微鏡 (SEM)、比表面積測定装置 (N<sub>2</sub>-BET) やフーリエ変換赤外スペクトル解析 (FT-IR)、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、本研究で作成した吸着剤の表面状態や結晶構造、比表面積の定量も行った。

本論文は、以下の5章から成り立つ。

第1章では、本論文の背景を概観し、既往研究や吸着に関する理論等を述べ、これらをふまえて本研究の意義と目的、社会的重要性について言及した。

第2章では、キトサンにEPあるいはGAの架橋剤を導入することにより創製した架橋キトサン吸着剤について、まず作成方法やキャラクタリゼーションの結果について言及した。その後、これらの吸着剤を用いて行った6価クロムの吸着実験の結果を述べ、(1)キトサン単独では吸着が見られなかった酸性領域(pH:1-3)においても、架橋キトサンでは吸着が見られ、pH4において最大値に達した、(2)本実験条件下で、EPの架橋剤を導入することにより創製した架橋キトサンゲルによるCr(VI)の最大吸着容量は、49.9 mg/gから90.9 mg/gに達した、等の知見を得ている。

第3章では、第2章で創製した架橋キトサンゲルについて、ウラニルイオンU(VI)の吸着における有用性を検証した。その結果、(1)U(VI)吸着においても、架橋剤を導入することにより、酸性領域中において吸着能の増加が見られた、(2)U(VI)の吸着能はpH5において最大になった、等の知見を得ている。

第4章では、キトサン表面にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を修飾させたビーズ状の吸着剤を作成した。まず合成したSDS修飾キトサンをSEM-EDS, FT-IR, 元素分析装置, XPS等を用いて特性評価を行った後、Cr(VI)の吸着実験を行った。その結果、(1)pH4において最大の吸着量が得られた、(2)Langmuir plotに高い相関性を示し、最大吸着量 $Q_{max}$ は3.23 mg/gを示し、キトサンビーズの $Q_{max}=1.27$  mg/gと比較すると高い吸着容量が得られた、(3)吸熱反応で乱雑さは増加し、自発的反応であると考えられる、等の知見を得ている。

第5章では、この論文で得られた知見の概略と結論、さらに本研究の今後の応用展開について述べた。

#### 審査結果の要旨

審査は、提出された論文草稿に対する書面審査、および令和2年8月6日(木)午前10時から約1時間30分(質疑・討論含む)にわたってZoomによって行われたweb公開論文発表会での口頭審査の両面から行われた。審査委員会は上記の学位申請論文(以下、論文)について以下の項目を中心にして審査を実施した。

・学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望

- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・専門知識や関連分野の知識

本論文は、新規に創製した「キトサンに2種の架橋剤を導入した架橋キトサンゲル」や「キトサンに界面活性剤を修飾させたSDS-キトサンビーズ」を用いた6価クロム(あるいはウラニルイオン)の除去・回収法の提唱を行っており、環境保全や排水処理に向けてのアプローチがなされている。本論文では、環境保全や排水処理に対する今後の応用が期待される内容が含まれているため、工学的に充分意義のある論文となっている。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしいと評価した。さらに本内容は、レフリーシステムの確立された学術雑誌に4件(筆頭著者で2件)掲載されており、学術価値が高いとの認識が得られた。

よって、本論文は博士(工学)の博士論文として十分であると認定した。