

(第5号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	Moses Wazingwa Munthali
審査委員	主査 松枝 直人 副査 康 峪梅 副査 竹内 一郎 副査 野村 美加 副査 高橋 真

論文名

### Studies on Cation Adsorption Properties of Zeolites and the Development of Radioactive Decontamination Method Using Zeolites

(ゼオライトの陽イオン吸着特性及びゼオライトを用いた放射能除染法の開発に関する研究)

審査結果の要旨

近年、世界各地で重金属類や環境ホルモンなどによる環境汚染が深刻化しており、その浄化、修復が国際的な課題となっている。我が国では 2011 年 3 月の福島第一原子力発電所の事故に伴って放射性物質が拡散する事態が生じ、現在でもその除染が強く望まれている。放射性物質による被汚染物の中でも、セシウム (Cs) やストロンチウム (Sr) によって汚染された土壌は、特に除染が困難であるとされている。これは、水中や土壌中で陽イオン ( $Cs^+$ 、 $Sr^{2+}$ ) として存在するこれら元素が、土壌中の粘土鉱物や腐植などへ強固に固定されるためである。そのため、土壌の除染は表層土のはぎ取りが主な手法となっているが、農耕地の場合には、土壌を除染して農耕の再開を可能にする手法の方が望ましい。本研究は、これら陽イオンの吸着剤としてゼオライトを用い、各種ゼオライトの陽イオン吸着特性を明らかにして水中や土壌中の  $Cs^+$  と  $Sr^{2+}$  の除染にそれぞれ有効なゼオライト種を選定すると共に、それらゼオライト種を用いた  $Cs^+$  と  $Sr^{2+}$  の除染方法を開発することを目的としている。

まず各種ゼオライトの陽イオン吸着特性を明らかにするために、ゼオライトの陽イオン交換容量 (CEC) に及ぼす pH と陽イオン濃度の影響を調べる方法を開発した。この方法を用いて、ゼオライトの CEC が水溶液の (pH-pM) 値 (M: 陽イオンの活量) によって一義的に表されること、(pH-pM) 値の低下に伴いゼオライトの CEC が低下すること、及び、この CEC の低下は Si/Al 比が小さい (同形置換由来負電荷量が多い) ゼオライト種ほど高い (pH-pM) 値で起こる

こと、を明らかにした。また、 $(\text{pH}-\text{pM})$  値に対する CEC 値のプロットが弱酸の解離曲線に類似することから、弱酸の  $\text{pKa}$  値に対応するゼオライトの  $(\text{pH}-\text{pM})_{90}$  値を提案した。

次いで、低濃度の  $\text{Cs}^+$  と  $\text{Sr}^{2+}$  のゼオライトへの吸着選択性を評価するため、各種ゼオライトへ 15 ppm までの  $\text{Cs}^+$  または  $\text{Sr}^{2+}$ （共に安定核種）を含む水溶液を添加した。その際、0.5 M までの  $\text{Na}^+$  または  $\text{K}^+$  を共存させた。その結果、 $\text{Sr}^{2+}$  吸着選択性は  $\text{Si}/\text{Al}$  比が小さいゼオライト種ほど大きいこと、一方で  $\text{Cs}^+$  吸着選択性はゼオライトの  $\text{Si}/\text{Al}$  比とは相関がないことが明らかとなった。これは、 $\text{Sr}^{2+}$  の吸着力が主にゼオライトの負電荷密度に支配された静電的引力であるのに対し、 $\text{Cs}^+$  の吸着にはゼオライトの細孔部分への固定が主に関与しているためである。 $\text{Cs}^+$  と  $\text{Sr}^{2+}$  の各種ゼオライトへの吸着選択性を比較した結果、 $\text{Cs}^+$  の吸着剤としてはモルデナイト型ゼオライトが、 $\text{Sr}^{2+}$  の吸着剤としては A 型ゼオライトが、それぞれ最も適していると結論した。

放射性の  $\text{Cs}^+$  や  $\text{Sr}^{2+}$  で汚染された土壤の除染方法を開発するため、土壤粘土鉱物の中でも  $\text{Cs}^+$  や  $\text{Sr}^{2+}$  の吸着選択性が高いとされるバーミキュライトを模擬土壤、これへ  $\text{Cs}^+$  または  $\text{Sr}^{2+}$ （共に安定核種）を担持させたものを模擬汚染土壤とし、ゼオライトによる除染実験を行った。その際、模擬汚染土壤とゼオライトを水溶液中で共存させる「共存法」を用いた。これは、両者が共存すると、土壤から放出された  $\text{Cs}^+$  や  $\text{Sr}^{2+}$  が速やかにゼオライトへ吸着し水中から除去されるため、土壤からの  $\text{Cs}^+$  や  $\text{Sr}^{2+}$  の更なる放出が起こるからである。除染実験後、バーミキュライト ( $>150 \mu\text{m}$ ) とゼオライト ( $<90 \mu\text{m}$ ) を篩分けした結果、 $\text{Cs}^+$  が  $\text{Cs}^+$  担持バーミキュライトからモルデナイト型ゼオライトへ、 $\text{Sr}^{2+}$  が  $\text{Sr}^{2+}$  担持バーミキュライトから A 型ゼオライトへ、共に 90% 以上移行した。このことは、適切なゼオライト種の選択と「共存法」の採用が、土壤の除染においては有効であることを示している。

以上、申請者は本研究を通じて、ゼオライトの陽イオン吸着特性と、放射性のセシウムとストロンチウムの除染にそれぞれ最適なゼオライト種を明らかにすると共に、これら放射性物質の除染方法を開発した。本学位論文の公開審査会は平成 27 年 8 月 1 日に高知大学農学部で実施され、口頭発表と質疑応答が行われた。引き続いて行われた学位論文審査委員会で本学位論文の内容を慎重に審査した結果、審査員全員一致して、博士（農学）の学位を授与するに値すると判定した。