

(第5号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	Ponyadira Kabwadza-Corner
審査委員	主査 松枝 直人 副査 高橋 真 副査 康 峪梅 副査 野村 美加 副査 川嶋 文人

論文名 ADSORPTION MECHANISM AND SELECTIVITY OF HEAVY METALS AND PESTICIDES ON ZEOLITES AND MONTMORILLONITE (重金属及び殺虫剤のゼオライト及びモンモリロナイトへの吸着選択性と吸着機構)

### 審査結果の要旨

世界的な産業革命以降、種々の有害物質による環境汚染は、その深刻さを増すばかりである。有害物質の土壌、陸水、海水、生物などへの継続的な蓄積は、生態系に深刻なダメージを与えており、また、食糧、飲料水、大気などを通しての有害物質への暴露は、人間の健康に長期的な影響を及ぼしている。なかでも重金属汚染と農薬汚染は世界的に深刻な環境問題となっている。これらの有害物質が生態系や人間に及ぼす影響を低減するためには、陸水、海水、廃水、飲料水などからの重金属類や農薬などの除去が必要である。水溶液から重金属類や農薬を除去するための方法は種々提案されているが、そのうちの吸着法は、除去効率やコストなどの面から有効な手段となる場合が多い。本研究では、水溶液中における重金属陽イオン及び殺虫剤のモンモリロナイト及び各種ゼオライトへの吸着量や吸着選択性を調べることによって、これら有害物質の水溶液からの吸着除去に有効な吸着剤を探索すると共に、吸着機構を明らかにすることで、より優れた吸着剤開発のための基礎的知見を得ることを目的としている。

吸着剤としてのモンモリロナイト及び各種ゼオライトによる銅(II)イオンの吸着実験は、初期 pH 5.0、0.1 M 硝酸アンモニウム共存のもと行った。ラングミュア型及びフロイントリッヒ型吸着等温式で解析した結果、陽イオン交換容量 (CEC) が大きい吸着剤ほど銅(II)イオンの最大吸着量が大きかった。すなわち最大吸着量は 4A が最大値を示し、次いでフォージャサイト X が大きく、その他のゼオライト種及びモンモリロナイトの最大吸着量は、これら 2 種よりもはるかに小さかった。一方、二価の陽イオンとして求めた銅(II)イオンの最大吸着量 (正電荷量) は、いずれのゼオライト種でも、それらの CEC の半分以下であった。以上より、水溶液からの銅(II)イオンの吸着除去には、ゼオライトのなかでも CEC が大きいゼオライト種が適していること、及び、

ゼオライト構造中の一部細孔への水和銅(Ⅱ)イオンの侵入が困難であることが明らかとなった。

同様の吸着実験を鉛(Ⅱ)イオン及びカドミウム(Ⅱ)イオンでも行ったところ、これら重金属陽イオンの場合も、その最大吸着量は4Aが最大、次いでフォージャサイトXであり、CECが大きいものほど最大吸着量が大きかった。一方、4A及びフォージャサイトXへの、これら3種の重金属陽イオンの最大吸着量は、両ゼオライト種共に、鉛(Ⅱ)イオン > カドミウム(Ⅱ)イオン > 銅(Ⅱ)イオン、の順となった。二価の陽イオンとして求めた鉛(Ⅱ)イオンの最大吸着量(正電荷量)は、これらゼオライトのCECに近い値であった。これは、これら3種の重金属陽イオンのなかで最も低い水和エネルギー値を有する鉛(Ⅱ)イオンが、水和水を一部脱着することで、より小さい細孔へも侵入できたためと推察した。

重金属陽イオンの吸着においては、pHによる影響が顕著に認められた。鉛(Ⅱ)イオンの場合、4A及びフォージャサイトXへの吸着量は、pHが5.5から低下するにつれて急激に減少した。これは、両ゼオライト種が非常に高い水素イオン吸着選択性を有することに起因する。水素イオン吸着選択性が低いモルデナイトの場合には、pH3からpH6の間で鉛(Ⅱ)イオンの吸着量はほとんど変化しなかった。

殺虫剤の一種であるダイアジノン(1)は中性分子であるが、その構造中にP=S基を有することから、鉄を含む物質へのFe-S結合形成による吸着が期待される。モンモリロナイトを鉄(Ⅲ)の塩溶液で処理した鉄修飾モンモリロナイトは、モンモリロナイトよりも高いダイアジノン吸着能を示した。これは、鉄(Ⅲ)イオンの一部が水酸化鉄(Ⅲ)イオンとしてモンモリロナイトの層間へ固着し、ダイアジンを吸着したためと推測した。モンモリロナイトや鉄資材は、天然物を含め容易に入手可能なため、鉄修飾モンモリロナイトは、安価な農薬吸着剤として利用可能である。

以上、申請者は本研究を通じ、水溶液中における重金属陽イオンの種々のゼオライトへの吸着挙動と吸着機構を明らかにし、重金属陽イオンの吸着除去に有効なゼオライト種を提案すると共に、モンモリロナイトをベースとする安価な農薬吸着剤を提案した。本学位論文の公開審査会は平成27年2月7日に愛媛大学農学部で実施され、口頭発表と質疑応答が行われた。続いて学位論文審査委員会を開催して本学位論文の内容を審査した。その結果、本学位論文に記載された研究成果は、新規性と学術性が高く、その内容は環境科学や材料化学を含む広い学問領域に関連するものであることから、審査員全員一致して、博士(学術)の学位を授与するに値すると判定した。