

(第5号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	Salma Sadia
審査委員	主査 松枝 直人 副査 康 峪梅 副査 野村 美加 副査 川嶋 文人 副査 光延 聖

論文名

Development of zeolite-embedded sheets for facile decontamination: radioactive cesium in soil and disease-causing bacteria in water

(簡便な除染のためのゼオライト包埋シートの開発: 土壌中の放射性セシウムおよび水中の病原性微生物)

審査結果の要旨

有害金属や病原微生物などによる土壌や水の汚染は、世界的に深刻な環境問題となってきた。汚染物質の除去には活性炭・酸化チタン・ゼオライトなどの機能性資材が有効であるが、これらの資材は粉末状であるため、除染・浄化の際や、除染・浄化後に土壌や水から分離する際に、カラム・ろ過・遠心分離などの手段を必要とする。本研究では、天然モルデナイト型ゼオライト（以下、モルデナイト）を透水性不織布に熱包埋させたシート（MES）を開発するとともに、MES のような粉末資材包埋シートを用いた、カラム・ろ過・遠心分離などを必要としない土壌や水の除染法の開発を目指した。本研究は2つの内容から構成されている。第一は MES を利用した模擬 Cs 汚染土壌の除染、第二はプロトン担持 MES（H-MES）を利用した大腸菌を含む水の殺菌である。

放射性 Cs で汚染された土壌の除染には、コスト・簡便性の面から、陽イオン交換反応に基づく塩溶液を用いた洗浄法がしばしば用いられている。しかし、土壌成分の Cs⁺ 吸着選択性が高いため、土壌から微量の Cs⁺ が放出された時点で土壌-溶液間の Cs⁺ 交換反応が平衡に達し、結果として土壌からの Cs⁺ 放出量は少ない。ここで、Cs⁺ 吸着選択性が高いモルデナイトを包埋している MES を洗浄時の懸濁液に共存させると、MES が溶液相の Cs⁺ を吸着して濃度を低下させるため、平衡移動の原理によって、土壌から溶液相への更なる Cs⁺ 放出が期待できる。本研究ではこの方法を吸着剤共存法と名付け、その有効性を検証した。Cs⁺ 吸着等温線測定から、モルデナイトの Cs⁺ 吸着選択性は、模擬土壌として用いたモンモリロナイトのそれよりも大きいことがわかった。

た。安定核種の $^{133}\text{Cs}^+$ を担持させたモンモリロナイト（湿潤または乾燥）を洗浄液（水または 0.1 M KNO_3 ）と混合した懸濁液に MES を添加したところ、すべての場合で MES の添加に伴いモンモリロナイトからの Cs^+ 放出量が増大し、吸着剤共存法の有効性が示された。水と 0.1 M KNO_3 による Cs^+ 放出量は同程度であり、処理後の溶液相（廃液）の Cs^+ 濃度は水の方が低かった。このことは、洗浄液として、塩溶液ではなく水（現場では河川水や水道水）を洗浄液として用いる方が望ましいことを示している。また、 Cs^+ 担持モンモリロナイトを乾燥すると、ブランクと MES 添加の両方で Cs^+ 放出量が減少した。このことは、乾燥の過程で Cs^+ が高吸着選択性サイトへ移動したこと、実際の Cs による土壤汚染の場合には、より早い時期での除染が重要であることを示唆している。以上、MES を用いた吸着剤共存法は、Cs で汚染された土壤など固形物の簡便な除染方法として有効であることが示された。

世界保健機関は、途上国貧困層を中心に少なくとも 20 億人が糞便の混入した水を飲用しており、これに伴う病原微生物由来の下痢死が毎年数十万人にも及んでいると報告している。この問題を解決する最善策はインフラ整備であるが、短期的には、家庭で飲料水を浄化するための簡便で効果的な手段の提供が重要となる。このような手段として沸騰や塩素処理などがあるが、手間（沸騰）や臭い・味（塩素処理）のために浄化を怠る人々が多く、このことが上記の健康被害をもたらす要因の一つとなっている。重金属（Ag、Cu など）のナノ粒子やこれらの陽イオンを担持させたゼオライトの殺菌能が知られているが、飲料水の場合は健康被害が懸念される。そこで本研究では、好酸性菌以外の多くの細菌種が低 pH で生存しないことを利用し、H-MES を水に添加して pH を低下させて大腸菌（DH5 α ）を殺菌することを試みた。MES を希硝酸で洗浄して H-MES を得たが、そのプロトン保持量はモルデナイト 1 g あたり 1.2 mmol（モルデナイトの陽イオン交換容量の 75%）であった。大腸菌を含む希薄 TSB 水溶液 100 mL に 0.2 g のプロトン化モルデナイトを含む H-MES を添加し 25 °C で振とうすると、H-MES からのプロトン放出によって pH が 4 以下に低下し、生菌数が減少した。たとえば、約 5000 CFU mL $^{-1}$ の初期生菌数は 24 時間後に 14 CFU mL $^{-1}$ となった（ブランクは 3.8×10^7 CFU mL $^{-1}$ ）。希硝酸を加えても同様の効果が認められたが、家庭で試薬を使用すると予期せぬ事故につながる恐れがあるため望ましくない。水への H-MES の添加と取出しは簡単のため、H-MES は発展途上国の家庭用水瓶中の水を簡便に除去できるツールとして有効である。

以上のように、申請者は、Cs 除染と飲料水殺菌の両者に対する天然モルデナイトの能力を示した。天然モルデナイトは種々の国で豊富に産出し安価であるため、Cs 除染や飲料水殺菌のための資材として適している。これを不織布に熱包埋してシート状とし吸着剤共存法を適用することで、Cs 汚染土壤からの Cs^+ の放出を促進し、殺菌処理済み飲料水からのモルデナイト粉末の分離を容易にした。ほかの機能性粉末資材も、H-MES のようなシート状とすることで、利活用の幅が広がるものと期待される。

本学位論文の公開審査会は令和 4 年 2 月 3 日にリモートシステムを利用して開催され、口頭発表と質疑応答が行われた。引き続き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。その結果、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。