

氏 名(国 籍)	ロナルド R. ナバロ (フィリピン)		
学 位 の 種 類	博 士 (農 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 2,045 号		
学位授与年月日	平 成 11 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学 位 論 文 題 目	Development of a Cellulose-based Nitrogen-type Chelating Adsorbent for Toxic Heavy Metal Removal from Wastewater (排水含有毒性重金属の除去を目的とした窒素修飾セルロース・キレート担体の開発)		
主 査	筑波大学教授	工学博士	松 村 正 利
副 査	筑波大学教授	工学博士	国府田 悦 男
副 査	筑波大学教授	農学博士	黒 田 健 一
副 査	筑波大学助教授	農学博士	オボンナ・J・チュクマ

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

近年、廃棄物埋立地からの浸出水はもとより地下水にも毒性重金属の混在が指摘されるようになってきた。これら比較的低濃度・大容量の汚染水から重金属を効率よく分離・除去する手法の確立が急務となっている。従来、生物学的除去法も提案されているが、本研究においてはより高速度に処理するために、安価なキレート担体による物理化学的処理方法の開発を目指した。

固定化菌体の担体として排水処理においても実用化され、安価で入手の容易な多孔性セルロースに着目し、これに化学修飾を施して重金属の吸着能の向上を図った。まず最初の試みとして、セルロース担体をナトリウムメトキシド→エピクロロヒドリン→ポリエチレンイミン (PEI) と反応させ cell-PEI と呼ぶキレート担体を作製した。この担体の水銀吸着能は高く、約288mg/g-担体の吸着能を示したが、Cu, Co, Znなどについては低いものであった。キレートの結合方向は金属によって異なり、リガンドがその方向になれば配位出来ない。そこで、これら金属の低い吸着能は、PEI がクロスリンキングを起こし、リガンドが固定化してモビリティが抑制されたためと考えた。

PEI のモビリティを保持し、3 次元的な配位を可能とする新たな合成法を試みた。最初にエポキシ基を持つモノマー、グリシジルメタクリレートに硝酸セリウムアンモニアを開始剤としてグラフト重合した。ついで、poly (CGMA) に PEI を付加して新たな吸着剤 poly (CGMAPEI) を得た。このプロセスにおける反応の初期段階でセルロースキャリアー中にラジカルが発生し、このラジカルにグリシジルメタクリレートモノマーがすぐに付加するためクロスリンキングが防止される。この新規担体では Cu, Co, Zn の吸着能が劇的に向上し、リガンドの自由度の重要性が明らかにされた。また、塩素、硝酸イオンのようなアニオンの存在下では、最大吸着量が増大する現象が見出された。この現象を理解するために吸着サイトの構造について考察した。PEI のような錯体形成ポリマーでは、多量のカチオンを吸着するとポリマーチェーンに沿って電荷密度が増加する。しかし、アニオンが十分量存在すると吸着された金属イオン同志の反発力を中和でき、より多くの吸着サイトで金属を吸着することが出来る。この考えが正しいことを吸着サイトへのプロトンの移動実験によって明らかにした。

新規吸着剤の実用性を検討するために、銅イオンの吸着・再生実験を繰返し、再利用に際しても安定した吸着能を有することを確認した。さらに、各種の重金属を含む、テレビ・リサイクル工場からの排水に適用し、工業排水からの重金属除去に極めて効果的であることを実証した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

安価な重金属の物理化学的処理法の開発は極めて重要な研究課題である。吸着面積の大きな多孔性セルロース担体のOH基を用いてキレート作用を有するアミンの導入を試みた。PEIを導入した際に担体表面においてクロスリンキングが起こり、リガンドの易動度が低下して複雑な構造を有するZn, Coの吸着力が低下することを見出した。この問題を解決するために易動度を保持した3次元構造を有するリガンドの合成方法を確立し、これによって多くの金属の吸着力を著しく向上させた。また、吸着力に及ぼすアニオンの効果に対する理論的解明を行うと共に、本キレート担体が実際の廃液処理に十分利用し得ることを実証した。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。