

氏名（本籍）	Tien Duc PHAM （ ベトナム ）			
学位の種類	博 士 （ 農学 ）			
学位記番号	博 甲 第 7162 号			
学位授与年月日	平成26年11月30日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	生命環境科学研究科			
学位論文題目	Adsorption Characteristics of Organic Anions onto Large $\alpha$ - Alumina Beads with Positively Charged Surface (正に帯電した $\alpha$ - アルミナ巨大粒子に対する有機アニオンの吸着特性)			
主査	筑波大学	教授	農学博士	足立 泰久
副査	筑波大学	准教授	博士（農学）	小林 幹佳
副査	筑波大学	准教授	工学博士	梶山 幹夫
副査	筑波大学	助教	博士（生物工学）	小川 和義
副査	北海道大学	教授	博士（農学）	石黒 宗秀

## 論 文 の 要 旨

ベトナムでは急速な経済発展に伴い様々な環境問題が顕在化している。水環境に関しては都市部における下水道施設の未整備、工場などからの産業排水による汚染、農村部における地質由来の砒素汚染、過剰施肥による土壌や地下水の汚染などが列挙される。これらの水質汚染への技術的な対策を考える場合、物理化学的な水質動態と移動現象を理解することは基本的な課題である。こうした背景を踏まえ、本研究では砂濾過などの浄化プロセスの開発や土壌および地下水汚染対策を念頭に置いて、汚染水に含まれる溶存性の有機物の固体界面への吸着過程を界面科学的な視点に基づいて解析した。実験では、正に帯電した大きさ  $300\ \mu\text{m}$  程度の巨大 $\alpha$ -アルミナ粒子を担体とし、陰イオン性の界面活性剤、高分子電解質、色素分子の吸着挙動をバッチ実験によって測定し、それぞれの結果を物理化学的なモデルに基づいて解析した。巨大 $\alpha$ -アルミナ粒子を用いた理由は、実用的に用いられている砂濾過法に対応させた透水係数を確保した実験が可能となることによるが、この適用は表面を均一に保ち流動電位法による界面の状態の解析を可能とする。界面活性剤および高分子電解質はアルミナ粒子の表面改質剤として使用されるが、実用的には両者を併用した汚染物質である色素分子の除去技術が検討されている。論文は全体で6章から構成される。

第1章では、本研究の経緯となる環境汚染問題の認識と本研究で選択した実験系の中での吸着実験の構成要素、すなわち界面活性剤、高分子電解質、有機色素（染料）、金属酸化物について界面科学的性質を整理し、有機イオンの吸着の理論的モデルをまとめ、最後に分析化学的観点から本論文の目的と構成を述べた。

第2章では、吸着実験に用いた巨大 $\alpha$ -アルミナ粒子担体の界面科学的性質を、pHの関数として流動電位法と水素イオン（以下プロトン）クロマトグラフィー法によって解析した。比表面積の小さな巨大 $\alpha$ -アルミナ粒子に対し、電荷と電位の両面から詳しい界面動電的解析を実施したのは本研究がはじめてである。実験の結果、 $\alpha$ -アルミナ粒子担体の界面動電的性質がpHとイオン強度の関数として明らかになり、加熱処理による影響とプロトン吸着に対する1pK-スターン吸着モデルの適合性が通常のpH領域において確認された。

第3章では、前章で評価したアルミナ粒子に代表的なアニオン性の界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（以下SDS）を吸着させ、その結果得られた吸着等温線について解析を行った。実験は担体の荷電が正となるpH4、5、6の点においてイオン強度の関数として行った。その結果、得られた吸着等温線は2つ以上の変曲点をもつシグモイド状の蛇行したものとなり、SDSの吸着特性は2段階4領域モデルでほぼ説明できることが示された。すなわち、正に帯電した $\alpha$ -アルミナ粒子担体に対しては、初期において界面活性剤分子

が独立に単独に吸着し、吸着等温線は最初のプラトーを示すが、一定濃度以上になると急激に立ち上がる。この挙動からヘミミセル形成（単層吸着層形成）、また、さらに濃度が高くなるとヘミミセルの疎水基末端に SDS の疎水基末端が向かい合うようにしてアドミセル形成（2 層吸着層形成）がなされることが示唆された。また、アドミセル形成の後期は、吸着等温線は最終的なプラトーに達した。さらに、イオン強度依存性に関する実験結果より、イオン強度に独立の共通交差点が存在することが明らかになった。一方、SDS の吸着に伴うプロトンの吸着量が求められ、その量も 2 段階吸着モデルで良好に表現できることをはじめて示し、吸着における両者の協同性の重要性を明らかにした。

第 4 章では、色素分子としてニューコクシン（以下 NC）を用い、その吸着実験を前章の SDS の吸着に対比させながら実施した。吸着実験に際しては、赤外フーリエ分光法（以下 FTIR）を併用し、吸着担体表面と強く相互作用する分子内官能基の特定を試みた。実験の結果、NC 分子の吸着等温線も SDS 同様 2 段階の階段状を示したが、SDS に比べ NC の吸着量の値は低く、また FTIR と流動電位の解析から NC の吸着には静電的相互作用が支配的であり、プロトンの関与は SDS ほど大きくないことを明らかにした。

第 5 章では、アニオン性の高分子電解質として強電解質のポリスチレンサルフォネート（以下 PSS）を用いて、分子量とイオン強度をパラメータとした吸着実験を実施した。測定の結果、PSS の吸着は pH、イオン強度、分子量によらず、初期になだらかで中盤に立ち上がりやがて飽和値に収束する SDS や NC にみられたシグモイド型となることが示された。吸着量は、分子量が高いほど大きくなりイオン強度を上げ PSS 分子内斥力を弱め、pH を下げ PSS と担体との引力を上げることによって上昇すること示した。

第 6 章では、本論文全体を総括し、正に帯電した  $\alpha$ -アルミナ粒子担体に対する有機アニオン分子吸着に対する流動電位法、水素イオンクロマトグラフィー法の有効性と、本研究で採用した有機アニオンに共通した 2 段階吸着モデルの有効性、プロトン吸着の関与さらに今後の発展の方向と課題をまとめた。

## 審 査 の 要 旨

著者は、正に帯電した巨大な  $\alpha$ -アルミナ粒子担体に対する界面活性剤 SDS、色素分子 NC、高分子電解質 PSS の有機アニオン分子の吸着特性をバッチ実験、流動電位法、水素イオンクロマトグラフィー法、FTIR などの分析手法を適用し解析し、その結果を学位論文としてまとめた。本文では、これまで得られていない界面動電的手法に基づくデータを得たことと、2 段階吸着モデルの有効性、吸着におけるプロトンの関与などの情報を得ることに成功したことが述べられている。開発した分析手法、得られた実測値ならびに解析結果は、有機アニオン分子の吸着機構を考える上で重要であり、また技術的にも今後の水環境の汚染対策に役立てられることが期待される。

平成 26 年 9 月 26 日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査および最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。