

別紙 4

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Removal of Engineered Nanomaterials Using
Polyelectrolytes
(高分子電解質を用いた人工ナノマテリアルの除去)

氏 名 SOENARYO Tirto

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナノマテリアルによる環境汚染への対策として、高分子電解質を用いた処理方法を提案し、それらの評価を行ったものである。本論文は、第1章「研究背景および目的」、第2章「人工ナノマテリアルの生産および毒性」、第3章「高分子電解質を用いた環境浄化技術」、第4章「天然高分子のキトサンを用いた水中の人工ナノマテリアルの除去」、第5章「高分子電解質処理による砂中での人工ナノマテリアルの移動防止」および第6章「まとめ」の6章から構成されている。以下に各章の内容を説明する。

第1章では、本研究の背景および既存の研究によるナノマテリアルの環境問題を踏まえて、本論文の目的および各章の内容を示した。ナノマテリアルは1~100 ナノメートル (nm) の粒子状の物質であり、従来の材料にはない優れた性質を有している。そのため、近年、ナノマテリアルの生産は急速に増大し、ナノマテリアルは既に脱臭剤、殺菌剤、強化剤、化粧品、医薬品等に使用されている。ナノマテリアルの生産と利用の拡大にともなって、ナノマテリアルが環境へ漏出と蓄積する懸念が高まって来ている。以前の有害化学物質に比べてナノマテリアルの性質および環境中の挙動が大きく異なるため、現在の浄化過程においてナノマテリアルの除去率が十分ではないことが報告されている。そこで本研究では、高分子電解質を用いてナノマテリアルの除去技術を開発することを目的とした。

第2章では、人工ナノマテリアル生産の現状および主な応用分野について整理し、人工ナノマテリアルのライフサイクルについて議論した。ナノマテリアルに起因する生物への毒性の問題を取り上げ、人や生態系に対するナノマテリアルのリスクを明らかにした文献を整理した。

第3章では、高分子電解質の化学構造および性質を踏まえて、環境学分野における高分子電解質の応用技術について述べた。当研究室の先行研究において開発したナノマテリアルの除去方法を取り上げて、それらの評価および問題について議論した。

第4章では、高分子電解質を用いた水溶液から人工ナノマテリアルの除去方法について

述べた。現在の水処理技術等のナノマテリアルの除去への適用性が十分に評価されておらず、ナノマテリアルの性質は低分子およびマイクロ粒子と異なるため、従来の処理技術において人工ナノマテリアルの除去が困難であることが報告されている。本研究では、安価なバイオマスの一つであるキトサンを高分子凝集剤として用いて、人工ナノマテリアルの水除去方法を提案した。キトサンの水溶解度は溶液の pH により変化するため、キトサン溶液の pH を 4 から 8 へ調整することで、キトサンの凝集体が形成し、沈殿分離することができる。本手法では、キトサンフロックの形成に伴い、溶液中に分散した人工ナノマテリアルがキトサンの凝集体に取り込まれ、キトサンのフロックとともに除去した。水溶液に分散したナノマテリアル（カーボンナノチューブ (CNT)、フラーレン (C₆₀)、無機ナノ粒子) の除去率を測定した結果は、いずれのナノマテリアルについても、90%以上の除去率が得られた。水溶液の組成、フロック形成の時間、キトサンの分子量、キトサン凝集体の分離方法等による除去率への影響を系統的に調べ、除去率の結果を基にナノマテリアルの除去メカニズムを考察した。沈殿分離したキトサンのフロックに含まれる人工ナノマテリアルの回収について議論し、本研究の今後の課題として取り上げた。

第5章では、環境に放出したナノマテリアルの移動問題を対象として、高分子電解質での処理による土壌内での人工ナノマテリアルの移動を防ぐ方法について述べた。土壌の簡単なモデルとして粒径 40~60 μm 石英砂のカラムを選定して、カラム中のナノマテリアルの沈着挙動を調べた。未処理の砂カラムにおいて、すべての人工ナノマテリアルが容易に通過し、通水溶液の化学性 (pH や Na⁺、Mg²⁺イオン濃度など) に依存して 30~100%程度で排出することを示した。砂中のナノマテリアルの移動を防止するため、高分子電解質による処理手法を検討した。処理溶液は、ポリアニオン (ポリアクリル酸ナトリウム) およびポリカチオン (ポリ塩化ジアルルジメチルアンモニウム) を高塩濃度 (~0.5 M NaCl) の溶液に溶解して調製した。イオン強度の高い溶液では、逆電荷の関係にあるポリアニオンとポリカチオン間の静電的相互作用が遮蔽され、高分子イオンの複合体がほとんど形成しない。砂カラム入口にナノマテリアルを注入した後、高分子電解質の混合溶液を散布して処理を行い、排出液中のナノマテリアルの濃度を測定した。その結果は、カーボンナノチューブ、金属ナノ粒子、TiO₂ ナノ粒子は 99%以上、フラーレンは 90%程度で沈着し、このようにナノマテリアルの移動が抑制されることを示した。本手法は、砂の前処理を行うことにより、新たに注入したナノマテリアルを有効にトラップされ、高分子電解質 1 g 当たりナノマテリアルの最大 3 g を沈着させることができる。高分子電解質によるナノマテリアルの沈着メカニズムについて次のように議論した。処理溶液を散布した後、高分子イオンの周りの塩濃度が減少に伴い、ポリアニオンとポリカチオン間の強い静電的な相互作用により高分子イオン複合体が形成し、砂粒子と結合して吸着する。高分子イオン複合体の形成時に、カラム中の人工ナノマテリアルがポリアニオンとポリカチオンで架橋され、高分子イオン複合体とともに砂粒子上に固定化される。

第6章では、本論文で得られた成果について要約し、本研究全体の結論を記述した。