

氏名	NGO THI THU THAO
授与学位	博士(工学)
学位記番号	博甲第231号
学位授与年月日	令和8年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	Development of Sustainable Water Treatment Technologies for Pesticides and Dyes Using Organically Modified Clay Minerals (有機修飾粘土鉱物を用いた農薬および染料の環境水処理の持続可能な技術の開発)
論文審査委員	主査 准教授 邱 泰瑛 教授 小西 正朗 教授 新井 博文 准教授 宮崎 健輔 准教授 霜鳥 慈岳 名誉教授 齋藤 徹

学位論文内容の要旨

本研究は、粘土鉱物を利用した環境低負荷かつ高効率な水処理技術の開発を目的としており、染料、農薬など高い生物活性をもつ有機汚染物質を同時に除去するための新しいアプローチを提案するものである。

まず、二本鎖界面活性剤 didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) でモンモリロナイト (MT) を修飾し、オルガノクレー (DDAB-MT) を調整した。得られたオルガノクレーを用いて、殺菌剤イプロジオン (iprodione) の吸着および分解反応を検討した。粘土鉱物は修飾により層間が疎水化され、イプロジオンを捕集する。捕集後、イプロジオンはオルガノクレーで速やかに加水分解を促進し、生成物として 3,5-dichloroaniline (DCA) が得られた。通常の水溶液中での半減期が約 7 日であるのに対し、オルガノクレー中ではわずか 15 分で半減し、反応活性が顕著に増大した。

また、反応の活性化エネルギーは $65.4 \pm 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ から $43.9 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ に低下し、オルガノクレーが加水分解を促進する触媒的役割を果たすことが明らかとなった。さらに MnO_2 およびカテコールを存在すると、生成 DCA が酸化されて不溶性沈殿物として除去され、溶液中から完全に消失した。これらの結果は、オルガノクレーによる吸着と触媒分解を組み合わせた複合メカニズムが、農薬の毒性低減および環境拡散の抑制に極めて有効であることを示している。

次に、染色排水に含まれる色素汚染の解決を目的として、分散性クレー浮選法 (DC-flotation) を開発した。

分散性クレー (DC) は、モンモリロナイト K-30 をフッ化ナトリウム溶液中で処理し、ナトリウムヘキサメタリン酸塩の存在下で超音波処理を行うことで得られた。この処理により層状構造が部分的に崩壊しつつも、比表面積約 $278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という高い値を保持した。しかし DC は分散性が高く、水中からの分離が困難であるため、カチオン界面活性剤 cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) を添加して粒子の凝集および浮上を促進した。

その結果、陰電荷をもつ DC 表面と静電的に相互作用するメチレンブルー (MB) は 98% 以上除去され、酸性染料メチルオレンジ (MO) も CTAC の存在下で 5 分以内に 96% 以上除去できた。これにより、DC-flotation 法は、異なる電荷特性をもつ有機汚染物質を短時間で同時に除去できることが明らかとなった。

以上の結果から、粘土鉱物の構造および表面特性を工夫することで、親水性から疎水性、分散性から凝集性へと自在に制御できることが示され、吸着選択性の向上および迅速な処理が実現した。したがって、オルガノクレー (DDAB-MT) および分散性クレーを基盤とした捕集・触媒・浮選の統合システムは、低コストで環境負荷の少ない次世代型水処理技術として有望であり、多様な有機汚染物質の同時除去に適用可能である。

審査結果の要旨

本論文は、粘土鉱物を基盤とした環境低負荷かつ高効率な水処理技術の開発を目的とし、農薬および染料といった有機汚染物質を対象に、吸着・分解・分離を統合した新規処理手法を体系的に検討したものである。著者はまず、二本鎖界面活性剤 **Didodecyldimethylammonium bromide (DDAB)** で **Montmorillonite** を修飾したオルガノクレー (**DDAB-MT**) を調製し、殺菌剤 **Iprodione** に対する吸着および分解挙動を検討した。その結果、疎水化された層間構造により **Iprodione** が効率的に捕集され、速やかに **3,5-Dichloroaniline** まで分解されることを明らかにした。さらに、分解反応における活性化エネルギーの低下に伴う半減期の大幅な短縮を示し、オルガノクレーが単なる吸着材にとどまらず、触媒的役割を果たすことを実験的に示した点は高く評価できる。加えて、**MnO₂** およびカテコールの共存条件下で分解生成物が固定化・除去されることを示し、農薬の毒性低減および環境中への拡散抑制に対する有効性を確認している。さらに著者は、廃水中の染料除去を目的として、分散性クレー浮選法 (**DC-flotation**) を新たに提案した。分散性クレーの調製条件と構造特性を明らかにするとともに、一本鎖カチオン界面活性剤 **Cetyltrimethylammonium chloride** を用いた凝集・浮上機構を活用し、異なる電荷特性をもつ染料を短時間かつ高効率で同時除去できることを示した。これは、従来の単一除去メカニズムに依存した水処理法に対し、実用性の高い代替手法を提示するものである。

本研究は、学術的独創性と実用的価値の両面において意義が大きく、低コスト・低環境負荷型の次世代水処理技術として、将来的な社会実装も期待される。よって、本論文は所定の学位論文として十分な研究水準に達しているものと認められ、学位授与に値するものと判断する。