

## 審査の結果の要旨

氏名 張 春鵬

本論文は、水中の酸化チタンナノ粒子 ( $\text{TiO}_2\text{NPs}$ ) の挙動について、各種イオンや攪拌時間などの影響因子を実験的に評価し、その結果を DLVO 相互作用モデルを用いて解析したものである。

ナノテクノロジーの進歩により、各種のナノ材料の使用量が増加している。なかでも  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  は、日焼け止めや化粧品など身近な消費財に使われており、その使用量は急激に増加している。使用済みの  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  の多くは、家庭から下水道を経由して自然環境に排出されるが、近年の研究では、下水処理後もかなりの  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  が残存していることが明らかになった。そこで本研究では、このような経路を経て自然の水環境中に放出された  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  が、水中のイオンなどとの相互作用を通じて、どのような挙動を示すかを実験的に評価した。

第 1 章は序章であり、研究の背景と目的が述べられている。第 2 章は、関連する既存の研究をまとめたものである。第 3 章は実験方法で、論文全体に共通する水質分析やナノ粒子の分析方法について記述している。

第 4 章は、水中の  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  の安定性について、純水及び湖沼水中で評価したものである。影響因子としては、攪拌時間、イオンの種類と濃度、及び pH について評価した。その結果、 $\text{TiO}_2\text{NPs}$  の凝集は、ゆっくりと進むプロセスであり、凝集・沈殿後の上澄水中に残留する  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  の濃度により評価したところ、湖沼水中では完全に凝集するまでに 12 時間程度かかることが明らかとなった。また、これまで酸化チタン表面で錯体を形成しないと考えられていたナトリウムイオンや塩化物イオンは、酸化チタン表面に吸着し、表面の電荷を変えることから、錯体を形成していることが推定できた。リン酸イオンについては、1mM 程度の低濃度では酸化チタン表面に吸着し、表面の電位をマイナスにする効果があるため、酸化チタンを分散状態に保つことができるが、10mM を超える濃度になると、リン酸イオン濃度を高めても酸化チタンの表面電位は下がらなくなり、反対に溶液のイオン濃度が上昇することから、酸化チタンは凝集しやすい状態となることが実験的に示された。

これらの結果を踏まえて、湖沼水中に分散した  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  の凝集実験を行った

ところ、湖沼水にはフルボ酸などのナノ粒子を分散させる効果がある有機物が含まれているにも関わらず、12 時間後には凝集した。これは、分散効果を有するリン酸イオンを 20mM の濃度で添加した場合や、pH を 4.5 あるいは 9 に変動させた場合でも、同様に 12 時間後には凝集したことから、イオン強度が高い場合には、pH やフルボ酸の存在にかかわらず、一定の時間後には凝集することが示された。これらの実験結果は、DLVO 相互作用モデルにより、理論的に裏付けることができた。

また、TiO<sub>2</sub>NPs の凝集前後での粒径の変化を調べたところ、純水中でも、湖沼水中でも、凝集前のナノ粒子が比較的均一な粒径を有していることに比べて、凝集過程では複数の粒径ピークが現れる一方で、沈殿後に残留した粒子は再び均一な粒径となり、凝集前の粒径よりも小さくなることが明らかとなった。

第 5 章では、陰イオンの TiO<sub>2</sub>NPs への吸着を FT-IR を用いて評価した。その結果、TiO<sub>2</sub>NPs の表面には炭酸イオンが吸着しており、リン酸イオンを添加すると、イオン交換が起きてリン酸イオンが TiO<sub>2</sub>NPs の表面に錯体を形成して吸着することが分かった。

第 6 章は、凝集・沈殿、精密ろ過、及びこれらの組み合わせ処理により水中の TiO<sub>2</sub>NPs の除去を行った結果を報告している。実験前の TiO<sub>2</sub>NPs の濃度が 25mg/L の場合、塩化鉄 (III) またはポリ塩化アルミニウム(PACl)を凝集剤として用いることで、90%以上の TiO<sub>2</sub>NPs が除去された。凝集過程における TiO<sub>2</sub>NPs の粒径変化 (増大) は、凝集剤の添加率が 0.2mM と十分に高い場合のみに観測された。また、同じモル添加率では、塩化鉄 (III) の方が、PACl よりも凝集効果が高かった。

また、TiO<sub>2</sub>NPs は凝集剤添加前から水中で凝集体として存在し、平均粒径は約 145nm または 175nm であった。しかし、凝集過程においては、粒径が増大するとともに、複数の粒径ピークが現れる状態となった。さらに、沈殿後に上澄水中に残留する TiO<sub>2</sub>NPs の粒径は、均一分布に踊っていたが、平均粒径は凝集前よりも小さくなっていた。このため、凝集後の TiO<sub>2</sub>NPs を含む水を膜ろ過した場合、ろ液中に TiO<sub>2</sub>NPs が漏出しやすいという問題があることを明らかにした。

第 7 章は、結論と提言であり、本研究の結論とそれに基づいた将来の研究への提言がまとめられている。TiO<sub>2</sub>NPs は、イオン強度が高い自然水中では凝集するが、凝集には 12 時間程度かかると考えられた。また、凝集には水中に存在するイオンの種類と濃度が影響するため、これらの水質情報を把握し、凝集のしやすさを推定する必要がある。また、凝集後に TiO<sub>2</sub>NPs は、凝集前よりも小さいことから、水処理においては十分な注意が必要である。

これらの研究成果は、水環境中における TiO<sub>2</sub>NPs の挙動について、新しい実

験結果を示すとともに、今後の研究において参考になる情報を多く含んでいる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。