

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	HERRY WIJAYANTO
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<p>Cationic Surfactant for Remediation of ¹³⁷Cs-contaminated Soil and the Influence of Its Head Group Structure on the Cs Desorption from Clays and Clay Minerals</p> <p>(¹³⁷Cs で汚染した土壌修復のためのカチオン界面活性剤とそのヘッドグループ構造の粘土と粘土鉱物からの Cs 除去への影響)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	石坂 昌司	
〔論文審査の要旨〕			
<p>2011 年 3 月に発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故では、環境中に大量の放射性物質が放出された。その中でも ¹³⁷Cs は大量に放出され、30.1 年と長い半減期を持つために現在でも関心事であり、外部被ばく、内部被ばくの原因になり公共の安全にとっても重要である。¹³⁷Cs 汚染物には木や草などのように焼却処分により減容できるものもあるが、土壌は減容できない。したがって、福島土壌からの ¹³⁷Cs の除去は福島復興に向けて特に重要な研究課題となる。この研究は化学が貢献できる場所であり、また、放射線災害復興を推進するフェニックスリーダー育成プログラムにとって重要な研究課題である。</p> <p>土壌からの ¹³⁷Cs の除去方法としてカチオン界面活性剤を用いる洗浄方法に着目した。この方法はこれまでも研究されており、アンモニウムイオンと Cs イオンとのイオン交換により除去がなされる。そして界面活性剤の長鎖アルキル基が長くなると除去効率が上昇することが知られている。そこで、本研究では、界面活性剤を用いて福島土壌の ¹³⁷Cs 除去ができるか、様々な粘土及び粘土鉱物での除去において界面活性剤のヘッドグループの効果を明らかにすることを目的とした。</p> <p>福島県の田の土壌を用い、界面活性剤として benzyl dodecyl dimethyl ammonium bromide (BDAB) を用い、除去実験を行い、塩酸との比較を行った。福島土壌は乾燥させ、75 μm 以下の粘土成分をふるい分けた。まず水でゆるく結合している ¹³⁷Cs を洗い流した。そして土壌を再度乾燥した。比較のためにイライトへ ¹³⁷Cs を吸着させ、そこからの除去を行った。イライトからの除去は BDAB と塩酸でほぼ同程度の除去効果であった。福島土壌からの除去に関しては、同濃度の塩酸より BDAB の方が、除去効果が高いことが分かった。</p> <p>次に、様々な粘土や粘土鉱物へセシウムを吸着させ、界面活性剤及び塩酸を使って除去を行った。用いた界面活性剤は、BDAB と dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) である。両者は、疎水基は同じだが親水基部分の嵩高さが異なる。</p> <p>粘土及び粘土鉱物は Na-ベントナイト、Ca-ベントナイト、カオリナイト、イライトを用いた。¹³⁷Cs が 0.001 mmol/1 Bq の比となるようにセシウムを調製して、それぞれの</p>			

粘土及び粘土鉱物に吸着させた。吸着挙動はラングミュアの吸着等温式に従った。溶液の測定から求めた最大吸着容量と粘土の放射能測定で求めたセシウムの吸着量がよく一致していることから、セシウムは吸着サイトに 100%吸着していることが分かった。

膨潤性の Na-ベントナイトに吸着させたセシウムは、塩酸では除去できなかったが、界面活性剤では除去できた。BDAB と DTAB を比較すると BDAB の方が、除去効率が高かった。粉末 X 線回折測定より、より嵩高い BDAB が粘土層間に入ることにより層間距離がより増加したためセシウムが効率的に除去された。

膨潤性の Ca-ベントナイトに吸着させたセシウムも、塩酸では除去できなかったが、界面活性剤では除去できた。BDAB と DTAB を比較すると、除去効率は、両者で大きな違いは見られなかった。これは粉末 X 線回折測定より、両者で層間距離に大きな違いがないことと一致した。これは二価の Ca^{2+} が負に帯電した上下の粘土層を引き付けているためであり、層間距離の増加に制限を加えている。

Na-ベントナイトの結果と Ca-ベントナイトの結果を比較すると、Ca-ベントナイトの方が層間距離の伸びが小さいにもかかわらず、除去効率は Na-ベントナイトより高かった。これは粘土層の組成から計算される電荷が小さく、 Cs^+ が容易に除去できたものと判断された。

カオリナイトからのセシウム除去は、塩酸で 50%程度の除去であるのに対して、界面活性剤では 90%程度の除去効果があった。BDAB は低濃度で除去効率が大きく上昇するのに対し、DTAB では低濃度で除去効率が上がった後プラトーとなり、さらに濃度が上昇するとまた急激に上昇した。伝導度測定よりセシウム除去が急激に上昇する濃度で界面活性剤がミセルを形成することが分かった。このことはチンダル現象の観察からも確認できた。これは、界面活性剤一つのイオンと比較して、ミセルを形成して集合すると粘土表面とより強く相互作用するためであると考えられた。

イライトからのセシウム除去については、BDAB, DTAB とも塩酸と同程度の除去効率であった。イライトにはフレイドエッジサイトが存在し、セシウムを強く吸着しているためであると考えられた。

各粘土への界面活性剤の吸着の状況は FT-IR 測定により確認し、界面活性剤によるセシウム除去への pH 変化についても詳細に検討した。

粘土と界面活性剤の接触時間を変えてセシウムの除去を行い、セシウム除去の動力学を検討した。その結果は擬二次モデルでよくフィットでき、BDAB と DTAB による除去はイオン交換型で進むことが分かった。Ca-ベントナイト、カオリナイト、イライトでの擬二次モデルの最大吸着容量は BDAB と DTAB でほぼ同じであり、除去の初速度は BDAB の方が DTAB より速かった。一方、Na-ベントナイトでは擬二次モデルの最大吸着容量は BDAB の方が DTAB より大きく、除去の初速度は BDAB と DTAB で同程度であった。

これらの結果は、各粘土の構造を反映してセシウムが吸着され、そこから界面活性剤の親水基の構造を反映して除去されることを詳細に示した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. **Herry Wijayanto**, Masaya Tsujimoto, Triyono Basuki, Satoru Nakashima, “Comparison of cationic surfactant and acid solution for remediation of actual ^{137}Cs -contaminated soil from Fukushima Prefecture”, *AIP-CP*, **2381**, 020107 (2021).
<https://doi.org/10.1063/5.0066492>
2. **Herry Wijayanto**, Satoru Nakashima, “Influence of head group structure of cationic surfactants on the desorption of cesium from clays and clay minerals”, *Applied Clay Science*, **228**, 106649 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106649>