

令和元年6月20日現在

機関番号：87402

研究種目：基盤研究(B)（海外学術調査）

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05215

研究課題名（和文）蘭州・黄河および無錫・太湖周辺での多環芳香族類の生成・異性化・蓄積プロセスの解明

研究課題名（英文）Elucidation of production, isomerization and accumulation processes of polycyclic aromatics in Lanzhou-Yellow River and Wuxi-Taihu Lake

研究代表者

永岡 昭二（Nagaoka, Shoji）

熊本県産業技術センター（ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室）・その他部局等・研究主幹

研究者番号：10227994

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,200,000円

研究成果の概要（和文）：PM2.5や黄砂など、一次粒子、二次粒子に含まれる有害な多環芳香族類（PAHs）及びその誘導体は、石炭燃焼、自動車排気ガスなどに見いだされ、緻密にリスク評価がなされている。いずれの発生源も、我が国にとっては偏西風の風上にあたる東アジア諸国であるため、精密な環境分析が重要となっている。本研究では一次粒子の発生源でもある中国甘肅省を中心とした黄河上流域と、揚子江流域に存在する江蘇省の大湖周辺においての、水質の状態を鑑み、我々が設計・調製した3種の独自のカラム充填材を用いて、環境汚染物質（PAHsおよび芳香族炭化水素類、窒素酸化物）に対する分離実験を実施し、その分離特性とメカニズムを検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多環芳香族類（PAHs）及びその誘導体などの環境ホルモン等は、石炭燃焼、自動車排気ガス、木材燃焼、喫煙など日常的に見いだされ、環境保健クライテリアにおいて緻密にリスク評価がなされている。PAHsは水に溶けにくく、河川などに流入するとただちに水中の浮遊物質に吸着し、底質に移行する。さらに、食物連鎖により生物体内にも移行しうる。大気中で光や酸素、窒素により分解した物質も、雨水等によって河川や止水に流入し、水質の汚染が悪化する。一次粒子、二次粒子、さらにはPAHsいずれの発生源も、我が国にとっては偏西風の風上にあたる中国を中心とする東アジア諸国であるため、発生源での精密な環境分析が重要となっている。

研究成果の概要（英文）：Hazardous polycyclic aromatics (PAHs) and their derivatives contained in primary particles and secondary particles such as PM2.5 and yellow sand are found in coal combustion, automobile exhaust gases, etc.. Since all sources are East Asian countries that are upwind of the westerly wind for Japan, precise environmental analysis is important. In this study, we investigated the state of water quality in the upper Yellow River basin centered on Gansu Province, China, which is also a source of primary particles, and around the large lake in Jiangsu Province, which exists in the Yangtze River basin. Separation experiments for environmental pollutants (PAHs and aromatic hydrocarbons, nitrogen compounds) were conducted using three unique column packing materials that we designed and prepared, and their separation characteristics and mechanism were examined.

研究分野：高分子材料、分離分析化学、カーボン

キーワード：分離 カラム充填材 ポリマー粒子 カーボン材料 多環芳香族炭化水素類 環境ホルモン セルロース

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

人体に甚大な影響を及ぼす粒子状物質は、燃焼で生じた煤や風で舞い上がった粒子(黄砂など)、工場や建設現場で生じる粉塵などによって直接生じる一次粒子と、燃焼による排出ガスや石油からの揮発成分が大気中で変質してできる二次粒子からなる。微細な粒子(PM_{2.5}等)は、滞空時間が数日から数週間で、数百kmから数千kmを移動すると推定されており、浮遊性微粒子とともに我が国に飛来することが今日の環境問題のひとつとなっている。粒子状物質の毒性は、粒子の形状や大きさ等による物理作用に起因するものと、粒子に含有される有機性物質による化学作用に起因するものがある。中でも、有害な多環芳香族類(PAHs)及びその誘導体は、石炭燃焼、自動車排気ガス、木材燃焼、喫煙など日常的に見いだし、環境保健クライテリアにおいて緻密にリスク評価がなされている。PAHsは水に溶けにくく、河川などに流入するとただちに水中の浮遊物質に吸着し、底質に移行する。さらに、食物連鎖により生物体内にも移行しうる。大気中で光や酸素、窒素により分解した物質も、雨水等によって河川や止水に流入し、水質の汚染が悪化する。一次粒子、二次粒子、さらにはPAHsいずれの発生源も、我が国にとっては偏西風の風上にあたる中国を中心とする東アジア諸国であるため、発生源での精密な環境分析が重要となっている。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本提案は、黄砂(一次粒子)の発生源であり、PAHsの発生源でもある中国有数の石油化学工業都市を有する甘粛省を中心とした黄河上流域と、揚子江流域に存在する江蘇省の大湖周辺において、汚染状況を鑑みながら、当研究組織において、独自に設計・調製した3種のカラム充填材を用いて、環境汚染物質(PAHsおよび芳香族炭化水素類、窒素化合物等)に対する分離実験を実施し、これらの分離特性とメカニズムを検討する。

3. 研究の方法

PAHsは数百種に及ぶとされ、従来の分析カラム(HPLC分離剤)による精密分析は困難である。またPAHsのその毒性は、構造異性、幾何異性、立体異性、あるいは無数に存在する誘導体の構造に依存する。本研究では、申請者らが今までに培ってきた知見の下に、これらの異性体等を高精度かつ高速分析を可能とするHPLC分離剤の設計・合成、分析条件の最適化を行う。

HPLC分離剤の設計・合成は主に 1) セルロースからのグラファイトカーボン充填材の調製、2) ジヒドロナフタレン-環状アミン縮合ポリマーからのアモルファスカーボン充填材の調製、3) ポリブタジエンからの π 電子非認識型ポリマー充填材の調製を検討し、採取サンプル中に含まれると考えられる環境汚染物質(PAHs、芳香族炭化水素類、窒素酸化物)に対する分離実験を行った。本成果報告書ではカーボン系充填材を用いたPAHs、芳香族炭化水素類、窒素酸化物の分離特性について記載した。

下記の日程で、中華人民共和国江蘇省無錫市および甘粛省蘭州市蘭州化学物理研究所を延べ6回訪問し、現地実験と研究討論を実施した。

① 2015.6.11~6.13

江蘇省無錫市江南大学、大湖にて現地実験。

② 2015.9.3~9.6

甘粛省蘭州市蘭州化学物理研究所にて、現地実験および討論。



図1 無錫市江南大学にて討論 (2016.4.15)



図2 蘭州物理化学研究所にて討論 (2017.7.28)

③ 2016.4.14~4.16

江蘇省無錫市江南大学にて、研究討論。

④ 2017.7.27~7.29

甘肅省蘭州市蘭州化学物理研究所にて、研究討論。

⑤ 2018.4.21~4.23

甘肅省敦煌市にて現地実験および研究討論。

⑥ 2018.8.29~9.1

江蘇省江南大学にて、研究討論。

4. 研究成果

高速分析を可能とするHPLC分離剤の設計・合成

4-1 セルロースからのグラファイトカーボン充填材

4-1-1 グラファイトカーボンの調製

図4に示すように、凍結乾燥された多孔質セルロース球状粒子を 300 °C で脱水縮合し、1000 °C で炭化し、最終的に 2800 °C で焼結し、グラファイトカーボン化し、これをカラム充填材とした。



図3 敦煌市にて (2018.4.21-23)

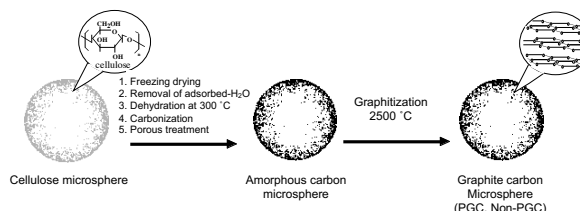


図4 セルロースからのグラファイトカーボン充填材の調製

4-1-2 グラファイトカーボン充填材の分離特性

(1) Nitrobenzene 類の分離

中国吉林省の河川の汚染物質で問題となる、窒素化合物 Nitrobenzene の分離特性を検討した。アルキルシリカゲル ODS はニトロ基の数が增加するに伴い、早く溶出している。それに対して、グラファイトカーボン充填材においては、ニトロ基の数の増加に伴い、遅く溶出した。

一方、とくに位置異性体の *di*-Nitrobenzene 類の分離係数に関しては、グラファイトカーボン充填材の方が5倍以上、大きくなり、グラファイトの六角平面構造のπ電子がニトロ基の酸素原子のローンペア電子を認識していることが示唆された(図5)。

(2) アルキルフェノール類の分離

水中に溶け込む界面活性剤として、Triton X は環境ホルモンのひとつである。Triton X はポリエチレングリコール鎖が結合したアルキルフェノール類であり、その分離は一般的なアルキルシリカゲルでは分離困難であると言われる。

本研究ではポリエチレングリコール鎖の平均重合度が10の Triton X を分離した。アルキルシリカゲル ODS においては全く分離できなかった。それに対して、多孔質グラファイトカーボン充填材では、重合度12の Triton X に対して、分離係数 9.57、多孔質グラファイトカーボンにおいて分離係数 13.2 と大きな分離特性を示した(図6)。

ODS を用いて、これらの分離が全くできないことは Triton X の ethylene glycol 鎖の重合度が異なってもそれぞれ疎水性に差がないことを示している。

それに対して、グラファイトカーボン充填材では、疎水分配とは他の分離モードを有していることを示しており、ニトロベンゼン類の分離挙動と同様に、六角平面構造のπ電子が ethylene glycol 鎖の酸素原子1の周りのローンペア電子を認識していることが考えられる。しかも分離挙動から確認できるように、重合度の5~12までを認識している。一方、多孔質グラファイトの方が非多孔質グラファイトの方が理論段数は低下しているものの、分離係数と保持が大きくなっており、分子認識のサイトが大きいことが示唆された。

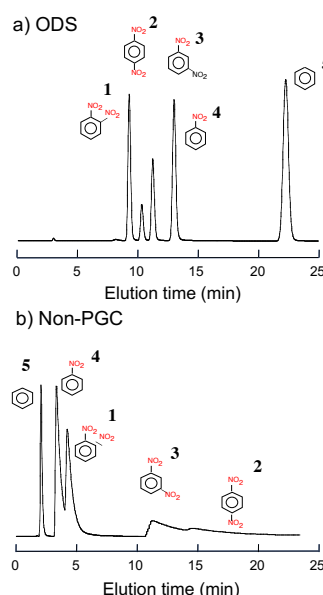


図5 ODS (a)とグラファイトカーボンを用いた Nitrobenzene 類の分離特性
Eluent: ODS: MeOH/H₂O (5/5), Non-PGC; acetonitrile/H₂O (5/5), 0.5 mL/min

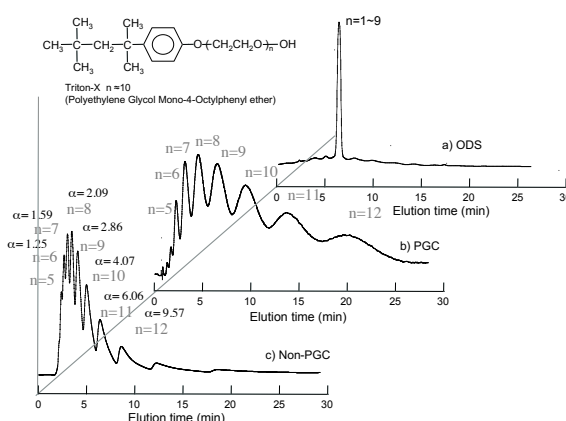


図6 ODS (a)と多孔質(b)、非多孔質(c)グラファイトカーボンによる Triton X の分離
Eluent: ODS: MeOH/H₂O (5/5), Non-PGC, PGC; THF/H₂O (6/5), 0.5 mL/min

4-2 ジヒドロナフタレン-環状アミン縮合ポリマーからのカーボン被覆シリカ充填材

4-2-1 シリカ粒子への被覆

1,5-ジヒドロナフタレンと環状アミン、トリメチルトリアジナンとの反応により、シリカ粒子への被覆を行った。表面で縮合反応すると、孔中に縮合ポリマーが注入され、孔径は小さくなり、窒素雰囲気下、560 °C で焼結すると、孔径は小さくなった。図8に得られたカーボン被覆シリカの走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示した。これをカラム充填材として、分離特性を調査した。

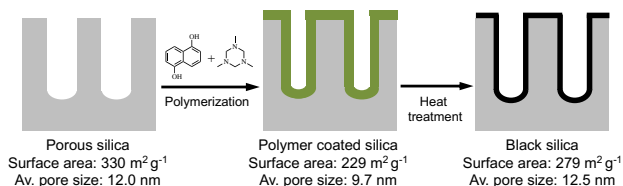


図7 縮合ポリマーからのカーボン被覆シリカ充填材の調製

4-2-2 カーボン被覆シリカの実験特性

(1) 芳香族炭化水素類とアルキルベンゼン類の分離特性
 ODS と得られたカーボン被覆シリカの実験特性の評価を示した。図9に示すように、PAHs に対する保持においてナフタレンと *tert*-butylbenzene とナフタレンを比較するとナフタレンの芳香環を強く保持した。また anthracene は溶出されなかった。

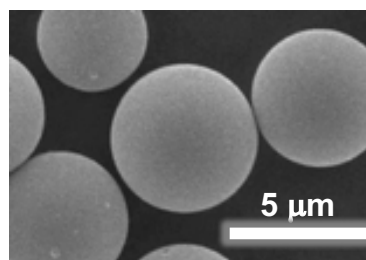


図8 カーボン被覆シリカのSEM画像

(2) 位置異性体の分離特性

表1に示すように、*cis*-, *trans*-Stilbene の分離では分離係数が ODS の14倍と大きくなった。また *o*-, *m*-, *p*-Terphenyl においては ODS の100倍程度の選択性を有しており、優れた分離特性を有することが確認された。

表1 ODSとカーボン被覆シリカの位置異性体の分離特性

Molecular shape	ODS		Black Silica	
	<i>k</i>	α	<i>k</i>	α
Bulky	0.83	1.1	0.98	14
<i>cis</i> -Stilbene				
Planar	0.90		13.7	
	<i>trans</i> -Stilbene			
Bulky	0.99	1.1	0.25	26
	<i>o</i> -Terphenyl			
Planar	1.12	1.2	6.62	
	<i>m</i> -Terphenyl			
	1.19		30.3	121
	<i>p</i> -Terphenyl			

Mobile phase: CH₃CN/H₂O =90/10 for ODS, CH₃CN for Black silica, flow rate: 1.0 mL min⁻¹, column temperature: 20 °C

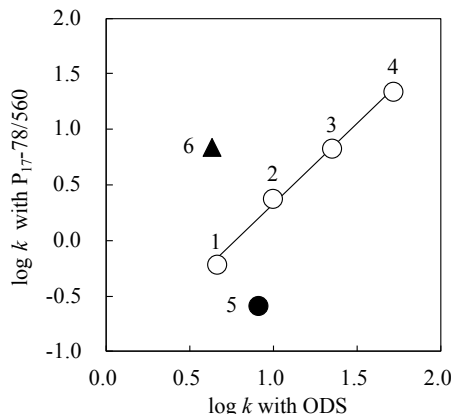


図9 ODS とカーボン被覆シリカの alkylbenzenes に対する log *k* の関係
 (○): (1) ethyl-, (2) butyl-, (3) hexyl- and (4) octylbenzenes, (●): (5) *tert*-butylbenzene, (▲): (6) naphthalene

Chemistry Letters, Vol.46, pp.1233-1236, 2017., 公開

The 3rd Bilateral Academic Symposium of China-Japan Joint Research Program of New Technology on Separation and Analysis, Dunhuang, China, 2018. 04, 敦煌市にて討論

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- Enhancement of Thermal Stability and Selectivity by Introducing Aminotriazine Comonomer to Poly(Octadecyl Acrylate)-Grafted Silica as Chromatography Matrix. *Separation*, Vol.5, pp.15-22, 2018.
 A. K. Mallik, H. Noguchi, Y. Han, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara
- Novel Black Organic Phase for Ultra Selective Retention by Surface Modification of Porous Silica. *Chemistry Letters*, Vol.46, pp.1233-1236, 2017.
 H. Noguchi, T. Liu, S. Nozato, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara
- Facile and versatile method for thin layer coating of π -conjugated polymer onto cellulose-based fibrous materials. *New Materials, Compounds and Application*, Vol.1, pp.10-17, 2017.
 Y. Han, H. Noguchi, N. Yamada, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara

- 4) Effects of substitution groups of glutamide-derived molecular gels on molecular shape recognition. *Journal of Chromatography A*, Vol.1392, pp.56-62, 2015.
H. Noguchi, T. Charoenraks, M. Takafuji, H. Ihara

[学会発表] (計 16 件)

- 1) Cellulose Spherical Microbeads as Functional Materials Chromatographic Packings and Various Applications to the Other Fields
Special Seminar at Jiangnan University, Wuxi, China, 2018. 08
Shoji Nagaoka, Takao Satoh, Tomohiro Shirosaki
- 2) Supramolecular Gel for Chiroptical Applications
Special Seminar at Jiangnan University, Wuxi, China, 2018. 08
Hiroataka Ihara
- 3) Spherical polymer packings from polybutadiene for non-aqueous size-exclusion chromatography
The 3rd Bilateral Academic Symposium of China-Japan Joint Research Program of New Technology on Separation and Analysis, Dunhuang, China, 2018. 04
Shoji Nagaoka, Takao Satoh, T. Shirosaki
- 4) Carbon-layer formation on silica for ultra-selective adsorption
The 3rd Bilateral Academic Symposium of China-Japan Joint Research Program of New Technology on Separation and Analysis, Dunhuang, China, 2018. 04
Hiroki Noguchi, Hiroataka Ihara
- 5) Alternating Copolymer-Grafted Silica: A Versatile Ligand for High-Selective Liquid Chromatography
2018 International Conference on Advanced Materials Science and Engineering (2018 ICAMSE), Seoul, South Korea, 2018. 07
Abul K. Mallik, Hiroki Noguchi, Nanami Hano, Maino Kajiwara, Mohammed M. Rahman, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara
- 6) 単分散・真球状カーボン化ナノ粒子の新規合成法の開発
第 54 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2017.07
薬野瞳, 村上晶子, 野口広貴, 野里省二, 桑原穰, 高藤誠, 永岡昭二, 伊原博隆
- 7) A novel π -conjugated copolymer-modified cotton fiber: utilization for dye adsorption
平成 29 年度 繊維学会秋季研究発表会, 宮崎, 2017. 11
Yige Han, Hiroki Noguchi, Yutaka Kuwahara, Makoto Takafuji, Shoji Nagaoka, Hiroataka Ihara
- 8) Cellulose microspheres as environment-friendly materials and their applications -Graphite carbon microsphere from cellulose microsphere for HPLC packings
Precise separation analysis series forum (5), Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China, 2017.07
Shoji Nagaoka, Takao Satoh, T. Shirosaki
- 9) 真球状・単分散ブラック粒子の開発
平成 29 年度九州地区高分子若手研究会, 大分, 2017. 11
薬野瞳, 野口広貴, Marzia Sultana, 村上晶子, 桑原穰, 高藤誠, 永岡昭二, 伊原博隆
- 10) Molecular alignment of weak interaction sites for selectivity enhancement in RP-HPLC and HILIC
44th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2016), San Francisco, USA, 2016, 06
Hiroki Noguchi, Tianhang Liu, Abul K. Mallik, Makoto Takafuji, Shoji Nagaoka, Hiroataka Ihara
- 11) Graphite-coating on carrier particles by using supercritical carbon dioxide for HPLC packing materials
44th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2016), San Francisco, USA, 2016, 06
Tianhang Liu, Hiroki Noguchi, Makoto Takafuji, Shoji Nagaoka, Hiroataka Ihara
- 12) Facile Preparation Method for Core-Shell Composite Particles Having Electric Conductive Layer.
Special Seminar, Jiangnan University, Wuxi, China, 2016. 04
Hiroataka Ihara
- 13) Cellulose-based BN core-shell spherical microbeads provide continuous pathways composed of BN in polymer composites leading to high thermal conductivity.
Special Seminar, Jiangnan University, Wuxi, China, 2016. 04
Shoji Nagaoka
- 14) Application of quinoline oligoamide foldamer for chiral HPLC stationary phase
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, 2015. 12
Hiroki Noguchi, Victor Maurizot, Makoto Takafuji, Ivan Huc, Hiroataka Ihara
- 15) Evaluation of chiral recognition ability of quinolone-based oligoamide foldamers with one-handed helical structure
日本分析化学会第 64 年会, 福岡, 九州大学, 2015. 09

- Hiroki Noguchi, Maurizot Victor, Makoto Takafuji, Ivan Huc, Hiroataka Ihara
16) Evaluation of L-glutamide-derived supramolecular gel-forming organic phase in RP-HPLC
250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Boston, USA, 2015. 08
Hiroki Noguchi, Tiraporn Charoenraks, Abul K. Mallik, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：伊原 博隆
ローマ字氏名：Ihara Hiroataka
所属研究機関名：熊本大学
部局名：大学院先端科学研究部
職名：教授
研究者番号（8桁）：10151648

研究分担者氏名：佐藤 崇雄
ローマ字氏名：Satoh Takao
所属研究機関名：熊本県産業技術センター
部局名：その他部局等
職名：研究主任
研究者番号（8桁）：80467977

研究分担者氏名：城崎 智洋
ローマ字氏名：Ihara Hiroataka
所属研究機関名：熊本県産業技術センター
部局名：その他部局等
職名：研究主任
研究者番号（8桁）：70554054

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：野口 広貴
ローマ字氏名：Noguchi Hiroki
研究協力者氏名：QIU, Hongdeng
ローマ字氏名：QIU, Hongdeng
研究協力者氏名：Dong, Wei
ローマ字氏名：Dong, Wei

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。