

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05204

研究課題名(和文) 活性炭・バイオチャーを含む炭素質吸着剤によるイオン性有機化学物質の吸着機構

研究課題名(英文) Mechanisms of ionic organic chemicals sorption by carbonaceous sorbents including activated carbon and biochar

研究代表者

遠藤 智司 (Endo, Satoshi)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境リスク・健康研究センター・主任研究員

研究者番号：30748934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：炭素質吸着剤によるイオン性有機化学物質の吸着機構を解明するため、グラファイトカラムを用いたカラム溶出実験、及びさまざまな炭素質吸着剤を用いたバッチ吸着実験を行った。得られた吸着データからイオン性物質の分子サイズや官能基の種類、及び炭素質吸着剤の性状の違いが吸着に及ぼす影響について新たな知見を得た。またデータは計算化学的手法により解析するとともに、物性予測モデルの適用範囲に関する検討を行い、てこ比と予測区間を用いた新たな適用範囲設定方法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

汚染浄化には古くから現在に至るまで活性炭などの炭素質吸着剤が広く用いられてきた。本研究では最も単純な炭素質吸着剤であるグラファイトや、近年、注目されるバイオチャーの吸着データを拡張し、その表面とイオン性有機化学物質との相互作用について検証し、吸着挙動に資する知見を得た。知見は炭素質吸着剤の開発や応用に活用されることが期待される。また吸着係数の予測などに用いられる物性予測モデルについても検証し、モデルが精度の良い予測を与えることのできる範囲を設定する方法について、新たな概念を提案した。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the sorption mechanisms of ionic organic chemicals by carbonaceous sorbents, microcolumn elution experiments using graphite columns and batch sorption experiments with various carbonaceous sorbents were conducted. The data obtained inferred varying effects of the molecular size and functional group type of ionic chemicals and the properties of carbonaceous sorbents on the sorption. The data were analyzed by a computational chemistry approach. Additionally, a new method for setting the applicability domain of predictive models was proposed that uses the leverage and the prediction interval.

研究分野：環境化学

キーワード：吸着 グラファイト バイオチャー 活性炭 イオン性有機化合物 環境汚染物質

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水、空気などの汚染浄化には古くから現在に至るまで活性炭などの炭素質吸着剤が広く用いられている。近年は特徴的な吸着能を有するカーボンナノマテリアル (CNM) や、さまざまなバイオマス (木材、食品廃棄物、下水汚泥、家畜糞など) を比較的低温 (300–800 度) で炭化して得られるバイオチャーが注目されている。バイオチャーは、活性炭には劣るものの比較的高い吸着能を持ち、一方で低価格であるため、廃材利用、地域資源循環促進、途上国の自立産業育成といった社会的な観点からも活用が検討されている[1]。

上述の炭素質吸着剤はすべて元素状炭素を主成分とし、芳香環が高度に縮合したグラフェン構造を基本単位としている。従って炭素質吸着剤の構造特性がその吸着能に与える影響を理解するためには、まずグラフェン構造と水との界面における物質の分子間相互作用を把握する必要がある。そのためには、一貫した実験条件における多数の物質の測定値を揃える必要がある。有機化合物のなかでは水中でイオンとして存在するイオン性有機化合物の吸着に関する研究が特に不足している。工業的に製造される数十万の物質のうち、約半数を占めるイオン性物質は水溶性の高いものが多く、吸着除去における吸着剤の選択は実用上、極めて重要である。科学的にも中性物質の吸着に比べ、イオン性物質の吸着メカニズムは複雑であり、より一層の研究が必要とされている。

2. 研究の目的

研究の究極の目的は、炭素質吸着剤とイオン性有機化合物の間の相互作用を明らかにし、炭素質吸着剤・イオン性有機化合物の組み合わせについて吸着係数を定量的に予測できるモデルを提案することである。このゴールに向けて、まず最も単純な構造を持つグラファイトについて多数のイオン性物質の吸着係数のデータを蓄積し、化学的な解析により分子間相互作用について検討のうえ、吸着係数予測モデルの提案を行うこと、さらに活性炭、CNM、バイオチャーなどさまざまな炭素質吸着剤の吸着係数を一定条件で測定し、吸着剤構造の吸着係数への影響を明らかにすることを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) グラファイトによるイオン性物質の吸着の解明

実験の効率化のため、液体クロマトグラフィ (LC) にグラファイトカラムを接続し、保持時間を測定することにより吸着係数を算出する方法を検討した。

① グラファイトカラムの作製と保持時間の測定

グラファイトカラムは平均粒径 15 μm のグラファイト粉末 (SNO-15、SEC カーボン社) をステンレスミニカラム (1 mm 長、4 mm 内径) に充填し作製した。カラムを LC システム (ジューエルサイエンス社) に接続し、ピークは UV 検出器により検出した。溶離液には 50 mM NaCl 水溶液を用いた。イオン性物質を同じ水溶液に溶解し、5 μL を注入して保持時間 (t) を測定した。死時間 (t_0) の測定には硝酸ナトリウムをトレーサーとして用いた。保持係数 k は $(t-t_0)/t_0$ として算出した。吸着係数は流量を Q 、充填グラファイト質量を m としたとき、 $Q(t-t_0)/m$ から算出した。

② 多孔性グラファイトカーボンカラムを用いた k の測定

多孔性グラファイトカーボン (PGC) 充填カラム (Hypercarb, Thermo Scientific) を使用し、 k の測定を行った。カラムは LC-MS システム (Agilent Technologies) に接続し、質量分析計を使うことにより多様な物質を検出した。陽イオン性物質はポジティブ、陰イオン性物質はネガティブモードで測定を行った。溶離液はメタノール/水混合溶液 (1 mM ギ酸アンモニウム + 0.1 mM アンモニア)、注入量は 1 μL 、流量は 1 mL/min とした。

③ 計算化学手法による解析

PGC カラムの k のデータは、物性推算ソフトウェア COSMOtherm (BIOVIA COSMOlogic 社) により算出した σ -モーメント記述子を用いて解析した。各イオン性物質について COSMOconfX 及び Turbomole (BIOVIA COSMOlogic 社) により量子化学計算と立体配座の最適化を行い、結果を用いて 28 種類の σ -モーメントを算出し、PGC カラムの保持時間と比較した。

④ 物性予測モデルの適用範囲に関する検討

化学物質の物性予測モデルでは、期待した精度の予測が可能である範囲 (適用範囲、applicability domain) を適切に設定することが重要である。一般に、モデルによる予測では訓練データの範囲外への予測 (外挿) は、範囲内の予測 (内挿) よりも誤差が大きい頻度が高い。しかし多変量解析では適用範囲の設定は単純ではない。炭素質吸着剤への吸着係数予測のモデルを検討するなかで、予測モデルの適用範囲設定に関して、てこ比 (h) と予測区間 (PI) を用いた新たな方法を着想したため、本研究で追加的に検証した。

(2) 炭素質吸着剤の系統的比較

活性炭 2 種類とさまざまな原材料、炭化条件で製造されたバイオチャー 9 種類を用い、バッチ

吸着実験により吸着係数を測定した。(1)のグラファイトカラムの実験にエフォートを費やすこととなったため、CNMは用いず、バイオチャーに注力することとした。

① 炭素質吸着剤

活性炭は、クラレ社製及び和光純薬社製を用いた。バイオチャーは、パール金属社のBBQ木炭、共同産業社のオガ炭2種類(炭化温度500°C及び800°C)、日本エイム社の竹炭3種類(7.5、10、150ミクロン)、京都環境保全公社の竹炭と下水汚泥炭、創和リサイクル社の鶏糞炭を用いた。これらの炭素質吸着剤は比表面積を比表面積計(Quadrasorb SI, Quantachrome Instruments社)、元素組成をCNコーダー(JM3000N, ジェイ・サイエンス・ラボ社)により測定し、吸着性との関連を検証した。

② 対象物質

陰イオン性の対象物質として、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の一成分である*n*-デシルベンゼンスルホン酸(C10-LAS)を用いた。また陽イオン性の物質として、弱塩基性の1-ナフチルメチルアミン(NMA)と強塩基性のベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)を用いた。C10-LASとNMAはUV検出器付きLCシステム(島津製作所)、BTMAはLC-MSシステム(Agilent Technologies)により同定、定量した。

③ バッチ吸着実験

バッチ吸着実験は吸着剤5-100mgを遠沈管に量り取り、対象物質の水溶液(2または4mg/L)を遠沈管に5または10mL分注し行った。その後、24h振とう、遠心分離、濾過、機器分析を行った。実験は各サンプル4本ずつ行った。

4. 研究成果

(1) グラファイトカラムの作製、保持時間の測定

比較的保持の弱い物質(サルファメトキサゾールなど)については良好なピークが得られ、12種類の陰イオン性物質について保持時間から吸着係数を得た(図1)。NaCl濃度や緩衝剤の有無による保持時間の変化から、陰イオン性物質の吸着係数は水溶液中のpHと無機イオン濃度の影響を受けることが示された。一方、保持の強い物質(ジクロフェナックなど)についてはピークの平坦化・テーリングの影響から吸着係数の算出が困難であった。不活性粒子である炭化ケイ素(SiC)による希釈やカラムサイズの変更によりピーク形状の改善を試みたが、大きな効果は見られなかった。自作カラムでは吸着の強い物質について良好なピークを得ることが難しかったため、下記の通り市販のカラムを用いて研究を実施した。

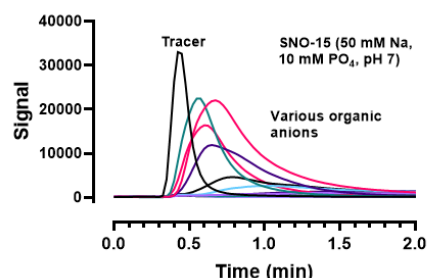


図1 グラファイトカラムを用いた保持時間の測定

(2) PGCカラムによる陽イオン物質、陰イオン物質の保持時間の測定

陽イオン性物質は6種類の物質について、メタノール10-50vol%における*k*値を測定した。Log*k*はメタノールの体積分率と直線的な関係にあった。対象の6物質は炭素数7-10の同程度のサイズの物質であり、アンモニウム基の他に官能基はなく比較的構造の似た物質であったが、4級アンモニウム類の吸着が1級、2級アミン類に比べ顕著に弱かった。アンモニウム基の種類がグラファイト表面との相互作用に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。なお陽イオンは全体的にテーリングしやすかったため、研究の重点は陰イオン性物質に置くこととした。

陰イオン性物質についてメタノール20、40、60、80vol%の溶離液を用い、それぞれ5、21、49、59物質の*k*を測定した。吸着は概して強く、低溶媒条件下ではピークが現れない物質が多数存在した。80%メタノール下の*k*をモル体積(分子サイズの指標)と比較したところ(図2)、アルキル鎖をもつ物質群(図中直線)のlog*k*はモル体積と比例した。イオン基のタイプの影響が大きく、フェノール類、ナフトエ酸類、アントラニル酸類、アルキル安息香酸、直鎖脂肪酸、クマリン系抗凝固薬、シクロヘキサノン類、ハロゲン化安息香酸類、ナフトエ酸類の*k*は置換パターンによって大きく異なり、誘起効果や立体効果の影響が示唆された。

PGCカラムを用いることにより、グラファイトによるイオン性物質吸着に関するデータを同一条件下で、迅速に測定することができた。イオン性の有機化合物を対象としたグラファイトの吸着データとしては、著者の知る限り最も豊富なものである。データから、グラファイトへの吸着では分子サイズ、イオン基の種類が特に大きな影響をおよぼすことが示唆された。

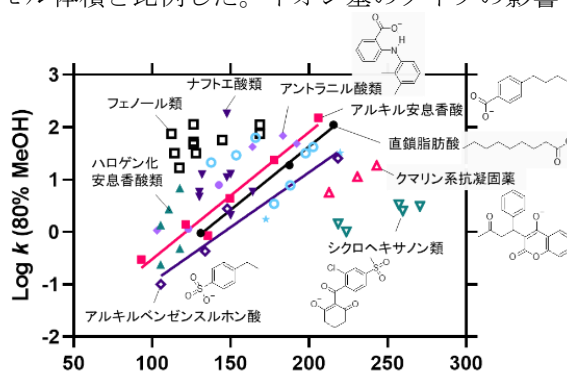


図2 PGCカラムにおける陰イオン性物質の保持係数*k*とモル体積

(3) バイオチャー間の吸着係数の比較

2種類の活性炭及び9種類のバイオチャーを使用しバッチ吸着実験を行い、吸着係数 K [L/kg] を測定した。

C10-LAS の K は炭素質吸着剤間で最大、1000 倍程度の違いがあった。おがくずを原料としたバイオチャーで活性炭に匹敵するほどの高い K が得られた。 K とバイオチャーの比表面積の間には正の相関関係が見られた (図 3)。一方、 K と炭素含有量の間には関係は見られなかった。

弱塩基性の NMA の K は最大、約 10,000 倍の違いがあった。NMA の K も炭素質吸着剤の比表面積と高い相関関係を示した。一方、強塩基性の BTMA の K は比表面積との相関は見られたものの、NMA と比べて弱い相関であった。pH 依存電荷をもつ NMA では炭素質吸着剤の表面積が吸着に支配的な影響を及ぼすのに対し、永久電荷をもつ BTMA では表面積以外の静電的要因が吸着により関与していると考えられる。

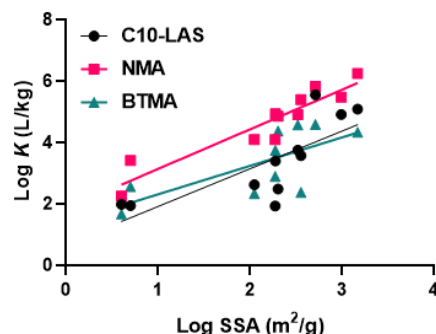


図 3 活性炭及びバイオチャーによる吸着係数 K と比表面積 SSA の関係

(4) 計算化学手法による解析

PGC カラムの 80%メタノール条件下で測定した k の対数値を従属変数、28 種の σ -モーメント記述子を独立変数とし、回帰分析を行った。 σ -モーメント記述子はさまざまな分子間相互作用の程度を定量的に表すとされている。59 物質の $\log k$ データのうち、ランダムに選択した 47 データ (80%) を訓練データへ、残りの 12 データを検証データへと分割した。変数選択及び係数当てはめにはステップワイズ法 (backward-forward、AIC 基準)、部分的最小二乗 (PLS) 回帰、ラッソ (LASSO) 回帰を用い、比較した。データの分割と回帰分析は 20 回ずつ行った。

ステップワイズ法は訓練データにはよくフィットした (平均二乗誤差平方根 RMSE: 0.28 ± 0.03) が、検証データの予測では大きな誤差を生んだ (RMSE: 3.72 ± 6.60)。PLS 回帰と LASSO 回帰は訓練データにおいても検証データにおいても RMSE: 0.42–0.64 と安定した精度の予測を示した。しかしながら 59 物質の $\log k$ の標準偏差が 0.79 であることから、 σ -モーメント記述子が説明できているのは $\log k$ の変動の比較的小さな部分であると言える。 σ -モーメント記述子は分子全体の性質を記述する指標であるのに対し、グラフィットによる吸着には分子の部分的な性質や 3 次元構造も影響している可能性があり、 σ -モーメント記述子のみでは精度の高いモデルが確立できないことが考えられる。

(5) 物性推算重回帰モデルにおける適用範囲の設定

適用範囲の設定に関してはポリパラメータ線形自由エネルギー相関 (PP-LFER) モデルを例として検証した。またデータは炭素質吸着剤の吸着係数ではなく、溶媒/水や気体/水分配係数など、データが豊富に存在するものを例として用いた。

PP-LFER モデルは平衡分配係数 (K) を予測するための重回帰モデルであり、環境化学物質の様々な K を得るために使われている[2]。PP-LFER は以下のような式で表される。

$$\text{Log } K = c + eE + sS + aA + bB + vV$$

ここで、各記号の意味は以下の通りである： E 、過剰モル屈折； S 、分極度/双極子度パラメータ； A 、溶質水素結合供与性； B 、溶質水素結合受容性； V 、モル体積。小文字は回帰係数・定数であり、 $\log K$ の実験値を訓練データとし、重回帰分析により決定される。

てこ比 h とは、重回帰分析の独立変数によって定義された多次元空間 (PP-LFER は 5 次元) における「全訓練データからの平均的な距離」を表す指標である。重回帰モデルを用いてデータを予測する場合、 h_{mean} (訓練データの h の平均値) の 3 倍を上限として、 $h > 3h_{\text{mean}}$ を外挿の定義とするのが一般的である[3]。予測区間 PI とは、将来の測定値が設定した頻度 (95% など) で出現する範囲を表す。平均値や単回帰ではしばしば計算されるが、重回帰の物性予測モデルで計算されることは少ない。 PI はデータ数 (n)、訓練データからの距離 (h)、モデルフィッティングの質 (標準偏差) を考慮した統計量であり、モデル適用範囲を決める上で h より優れている可能性がある。

オクタノール/水分配係数 (K_{ow}) など様々な K のデータセットを文献から取得し、訓練データと検証データに分割した。訓練データを用いて PP-LFER モデルを訓練し、検証データによりモデルの予測誤差と h の関係を調べた。データの分割から予測誤差の計算までのサイクルを 200 回繰り返した。その結果、RMSE は h とともに増加した。この傾向は訓練データの数が少ない (<40) 場合に特に明瞭であった。データを個別に検証すると、予測誤差の範囲は訓練データの数 (n) が少ないほど広く、 h が大きいほど広がった。また PI は予測誤差の範囲を正確にとらえていた (図 4 上)。PP-LFER を有機フッ素化合物や有機ケイ素化合物に用いると長距離の外挿となることが多いが、その場合も PI は正確に誤差の範囲をとらえていた (図 4 下)。予測区間 PI

は定量的に予測誤差の範囲を示すことができるため、重回帰物性予測モデルの適用範囲の設定指標として有用であると考えられる。

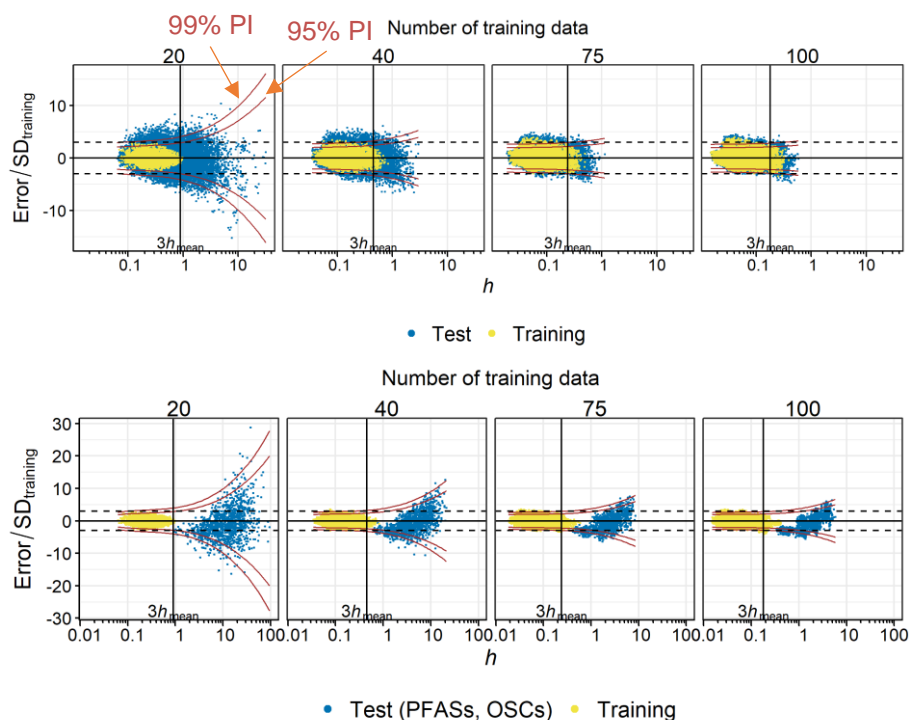


図4 $\text{Log } K_{\text{ow}}$ データの予測誤差とてこ比 (h) の関係。200 回の繰り返し計算の全データを表示している。(上) 有機フッ素化合物 (PFAS) と有機ケイ素化合物 (OSC) を除く全データを使用、(下) 有機フッ素化合物 (PFAS) と有機ケイ素化合物 (OSC) のみを検証データとして使用。 $\text{SD}_{\text{training}}$ は訓練データの標準偏差、縦実線は訓練データの h の平均値の 3 倍、横点線は $\text{SD}_{\text{training}}$ の 3 倍を表す。図は Endo, S., *Environmental Science & Technology* 2022 **56** (9), 5572-5579, DOI: 10.1021/acs.est.2c00865 から抜粋、一部改変。

引用文献

- [1] Hale, S. E.; Endo, S.; Arp, H. P. H.; Zimmerman, A. R.; Cornelissen, G., Sorption of the monoterpenes α -pinene and limonene to carbonaceous geosorbents including biochar. *Chemosphere* 2015, 119, 881-888.
- [2] Endo, S.; Goss, K.-U., Applications of polyparameter linear free energy relationships in environmental chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, (21), 12477-12491.
- [3] Gramatica, P., Principles of QSAR models validation: internal and external. *QSAR Comb. Sci.* 2007, 26, (5), 694-701.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Satoshi Endo	4. 巻 56
2. 論文標題 Applicability Domain of Polyparameter Linear Free Energy Relationship Models Evaluated by Leverage and Prediction Interval Calculation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5572-5579
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.est.2c00865	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 遠藤智司
2. 発表標題 多孔性グラファイトカーボンカラムにおけるイオン性有機化学物質の吸着挙動
3. 学会等名 第55回水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Ueno, Satoshi Endo, Yoshinori Kanjo
2. 発表標題 Comparison and Evaluation of Adsorption Properties of Biochars for Hydrophilic Organic Chemicals
3. 学会等名 The 10th Forum on Studies of Environmental and Public Health Issues in Asian Mega-cities (EPAM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野紘暉, 遠藤智司
2. 発表標題 バイオチャーの親水性有機化学物質吸着能の比較・評価
3. 学会等名 第28回環境化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Endo
2. 発表標題 Interpolation and Extrapolation of Polyparameter Linear Free Energy Relationships (PP-LFERs) to Predict Partition Coefficients
3. 学会等名 SETAC Europe 32nd Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠藤智司
2. 発表標題 てこ比と予測区間を用いた物性予測線形重回帰モデルの適用範囲の評価
3. 学会等名 環境化学物質3学会合同大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

国立環境研究所HP 活性炭・バイオチャーを含む炭素質吸着剤によるイオン性有機化学物質の吸着機構 https://www.nies.go.jp/subjects/2021/25716_fy2021.html https://www.nies.go.jp/subjects/2020/25303_fy2020.html https://www.nies.go.jp/subjects/2019/24874_fy2019.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------