様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　６ 月 ２４ 日現在

機関番号：１４３０１
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2020
課題番号：１９Ｋ１５１２２

研究課題名（和文）抗生物質処理のための木質系廃棄物からの酸化グラフェン・ナノTiO2複合材料の開発

研究課題名（英文）Development of wood waste-derived graphene oxide/TiO2 composites for antibiotic treatment

研究代表者
賀　凱（HE, KAI）

京都大学・工学研究科・特定助教

研究者番号：４０８２３２５８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、触媒を添加した高温炭化反応による木質系廃棄物から酸化グラフェンを合成することが可能となった。木質系廃棄物由来酸化グラフェンの溶液と酸化チタン水熱法でを複合して光触媒材料を作成した。キノロン系抗生物質を対象として、ナノ酸化チタン・木質系廃棄物由来酸化グラフェン複合材料によるキノロン系抗生物質の効率的な除去を明らかにして、分解産物と除去機構の解明も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究は光触媒材料における水処理技術の実用化への貢献したい、医療・畜産分野と連携することにより抗生物質の排出源における現場低減対策を提案することにも繋がる。また、光触媒分解の対象となる従来の下水処理方法では対応できない種々の難分解性物質に対する応用範囲の拡大が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, graphene oxide (GO) was synthesized from wood waste by high-temperature carbonization with catalyst, and novel photocatalytic materials were prepared by the composite of wood waste-derived graphene oxide and titanium oxide using the hydrothermal method. Through GO/TiO2 composite, the efficient removal of quinolone antibiotics was performed, and their transformation products and removal mechanism during the degradation were elucidated.

研究分野：水処理、バイオマス利用

キーワード：木質系廃棄物　酸化グラフェン　複合材料　抗生物質　分解産物

※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、研究者個人に帰属します。

1 研究開始当初の背景

近年、医療や畜産業等における多種多様な抗生物質の使用と環境中への排出により、薬剤耐性（Antimicrobial resistance, AMR）を有する微生物の出現･蔓延が世界的に問題視されてきている。世界保健機関（WHO）では、AMR に関するグローバル・アクション・プランが採択され、日本でも厚生労働省が薬剤耐性対策アクションプランを作ってきている。家庭や工場で使用・廃棄した抗生物質は、従来の生物処理による下水処理では分解しきれず、環境中に排出されることになる。抗生物質が頻繁に検出される医療・畜業排水等では、薬剤耐性菌出現の可能性が高く、一部の抗生物質の代謝物も薬理活性を有するために、代謝物を含めた抗生物質の薬理活性を失うことができる処理技術を開発することが緊要である。

一方、材料科学の分野では、光触媒性能を大幅に向上させることができるナノ TiO_2 と炭素系材料を複合した新型光触媒材料の探索が行われている。炭素系材料である酸化グラフェン（GO）は、活性炭と比べると、性能面で優れたナノ TiO_2 の担体材料であり、また、GO・ナノ TiO_2 複合光触媒材料は光触媒の効率を著しく向上させる可能性がある。一方、木質系廃棄物が大量発生していることを考慮すると、従来の有毒ガスを排出する酸化 GO の化学合成方法の代わりに、環境に優しい木質系廃棄物から GO の合成方法の探索が実施され始めている。

2 研究の目的

本研究の目的は、木質系廃棄物から GO と TiO_2 の新型複合材料の開発の上、得られた GO・TiO_2 複合材料を用いて、抗生物質の分解速度および分解経路を解明することである。具体的には以下の 3 項目の検討を行う。①木質系廃棄物を原材料とする GO 材料の合成および特性評価；②新型 GO・TiO_2 複合材料の合成手法および比較的特性評価；③GO・TiO_2 複合材料による抗生物質の除去機構および分解経路の解明

3 研究の方法

3.1 木質系廃棄物を原材料とする酸化グラフェンの合成

本研究では、大量発生する木質系廃棄物（杉・檜の散材等）を対象とし、木質系廃棄物の粉砕粒径、加える触媒の種類（フェロセン、コバルト化合物等）・割合、高温炭化反応の温度および時間等条件の影響を検討したことを踏まえ、木質系廃棄物の成分を分離・精製し、触媒を添加した高温炭化反応による GO の合成を行い、不純物を除くための酸化グラフェン精製プロセスも検討した。ラマンスペクトル、X 線光電子分光法、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析、透過型電子顕微鏡で酸化グラフェンの物性を評価した。

3.2 新型 GO・TiO_2 複合材料の合成

水熱法は GO・TiO_2 複合材料複合材料の作成に常用される方法であり、上記の１から得られた酸化グラフェン溶液と酸化チタンを混合して均一に攪拌することによって、酸化グラフェンは水素結合により酸化チタンと結合するために、水酸化ナトリウムやメタノールを用いて最終的に Ti-O-Ti 三次元ネットワーク構造を有するゲルが形成され、乾燥・焼成・研磨により GO・TiO_2 複合材料が得られた。材料物性分析方法を参考にして、比較的な物性評価を行った。

3.3 抗生物質に対する新型 GO・TiO_2 複合材料の光触媒機構

本研究では、難生分解性抗生物質であるキノリン骨格の 1 ヶ所をカルボニル基で置き換えた構造を持ちニューキノロン系抗生物質（シプロフロキサシンとオフロキサシン）を対象とし、高速液体クロマトグラフ(HPLC)の分析条件の最適化を行った。抗生物質の分解実験は、抗生物質を含む水溶液に新型 GO・TiO_2 複合材料を添加し，ソーラーランプの光触媒反応で経時的に試料をサンプリングし、シプロフロキサシンとオフロキサシンの濃度を測定した。また、高分解能精密質量 LC-MS 装置である Orbitrap LC-MS（Thermo Fisher Scientific）により、ニューキノロン系抗生物質の分解産物に適する分析方法（分析カラム、移動相、質量分析条件など）を開発し、これらの構造および動態解析を行い、抗生物質自体の分解だけではなくその分解産物も含めた処理プロセスの効果を評価した。

4 研究成果

4.1 木質系廃棄物を原材料とする GO の合成および特性評価

本研究の手法に従って高温炭化処理したバイオマス炭素材料のラマンスペクトル結果により、市販の酸化グラフェンと近いラマンスペクトル特性（D バンド、G バンド、2D バンド）を観察した。これらのバイオマス炭素材料の断面は透過電子顕微鏡で観察され、原子層で密につながれたグラフェンシートが積まれた構造になり、高い結晶性を持つことが明らかにした（**図１**）。上記の結果より、触媒作用を起こすことにより炭化した木質バイオマスが促進されたグラフェン化反応がわかった。

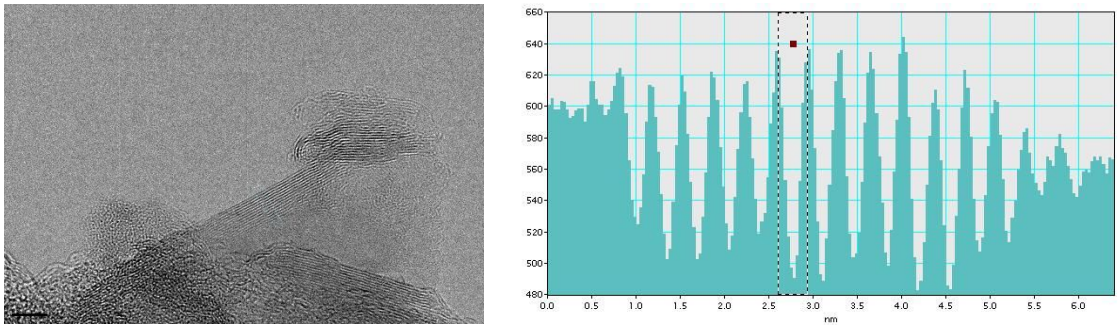


図１．透過電子顕微鏡による木質バイオマス炭素材料の断面（左）と層間距離の測定（右）

4.2 新型 GO・TiO_2 複合材料の合成および特性評価

GO・TiO_2 複合材料の表面 SEM 像を**図２**に示した。図２の SEM 像から、酸化グラフェンの表面が、粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆されてなることを特徴とする酸化チタン被覆炭素材料の多量に生成していることが確認された。得られた粒子状酸化チタンは約 5.0μm の直径を有すことが分かった。また、比表面積の結果より、市販酸化グラフェン・TiO_2 複合材料の BET 比表面積の 70.2315 m^2/g より、木質バイオマス由来酸化グラフェン・TiO_2 複合材料の BET 比表面積は小さい（67.2823 m^2/g）であるが、酸化チタンの可視光の応答性および光触媒の性能を向上させることが期待される。

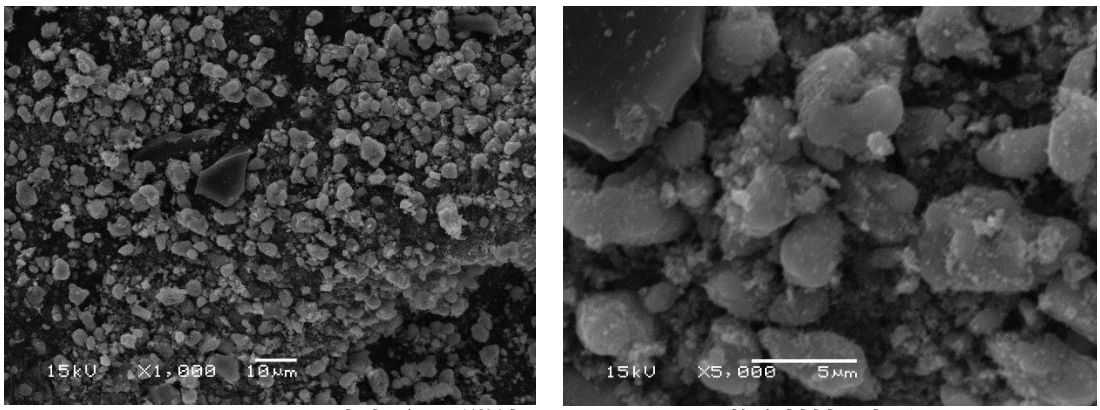


図２．走査電子顕微鏡による GO・TiO_2 複合材料の表面

4.3 抗生物質に対する新型 GO・TiO_2 複合材料の光触媒機構の解明

図３に、同じ水熱法で合成した木質バイオマス由来 GO・TiO_2 複合材料と市販 GO・TiO_2 複合材料を用いて、シプロフロキサシンを分解除去した結果を示した。横軸はソーラーランプで光触媒反応時間であり、縦軸は反応時間 t の時のシプロフロキサシン濃度と初期濃度の比率である。シプロフロキサシンにおいて、光触媒反応時間の増加とともにシプロフロキサシン濃度を減少することが明らかにし、木質バイオマス由来 GO・TiO_2 複合材料より、市販 GO・TiO_2 複合材料におけるシプロフロキサシンの分解速度が速いであることが観測されたが、150 分間の光触媒反応時間で 90%以上のシプロフロキサシン分解できるので、効率的なニューキノロン系抗生物質の除去が認められた。

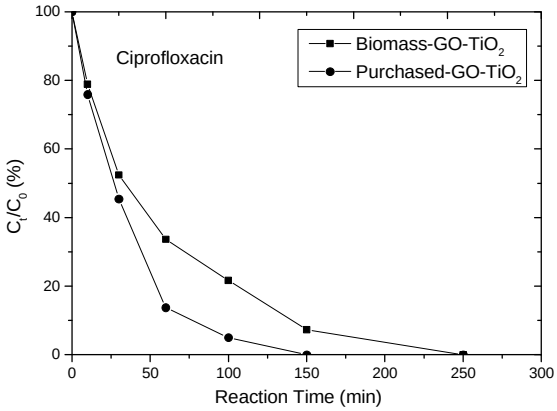


図３．木質バイオマス由来 GO・TiO_2 複合材料と市販 GO・TiO_2 複合材料による水中シプロフロキサシンの分解

グラフェンの優れた電子伝達性と大きな比表面積等特性を利用して、効率が向上させた酸化チタンの光触媒反応で生成したヒドロキシルラジカルがニューキノロン系抗生物質の分解や転換に寄与していると考えられた。**図４と図５**に、m/z＝348.13559 と m/z＝378.14603 の反応産物が観測され、これらの反応産物と親化合物（シプロフロキサシンとオフロキサシン）との質量差が Δm/z=16 である結果に基づいて、反応産物はニューキノロン系抗生物質とヒドロキシルラジカルが反応して、シプロフロキサシンとオフロキサシンの構造に OH を付加する物質（**図６**）であると推断した。また、図４と図５の結果から、OH が付加された反応産物は反応の初期で観測されたので、ニューキノロン系抗生物質の 1 次反応産物であると考えられた。

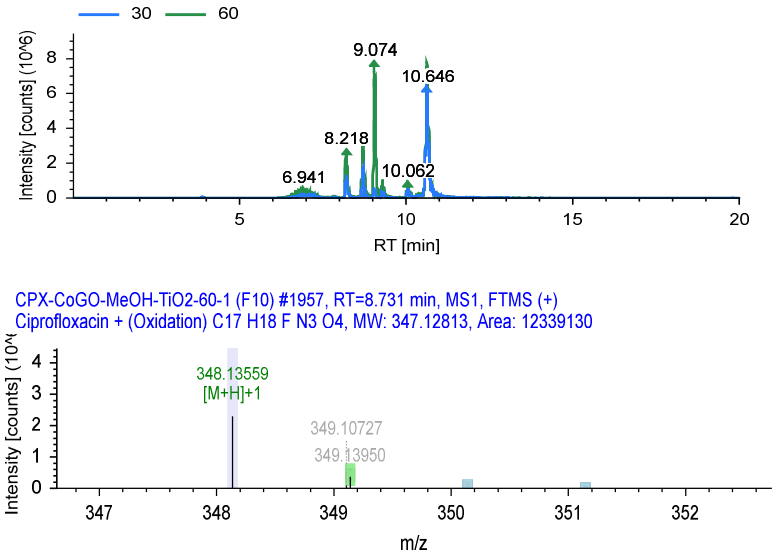
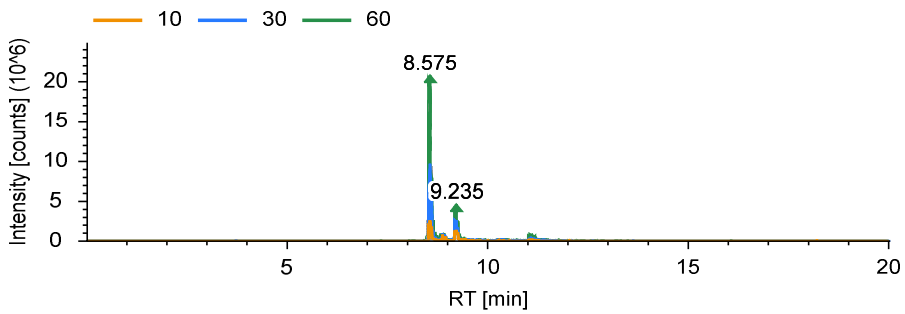


図４．Orbitrap LC-MS によるシプロフロキサシン分解産物の同定



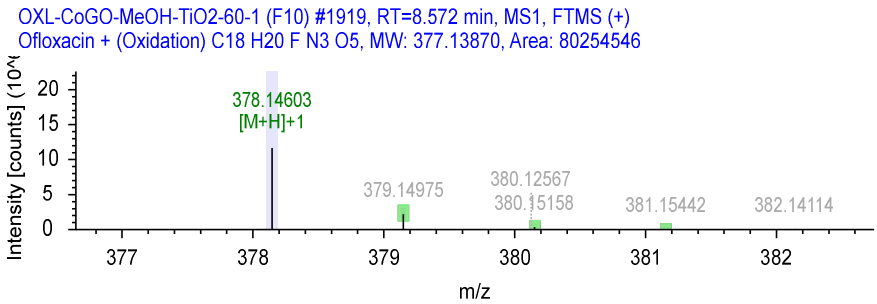


図５．Orbitrap LC-MS **によるオフロキサシン分解産物の同定**

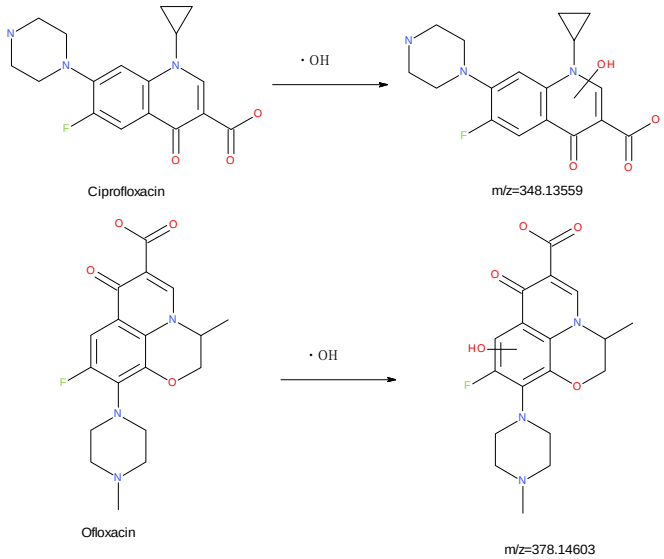


図 6．**ニューキノロン系抗生物質**の反応式

研究成果の総括

本研究では、**触媒を添加した高温炭化反応による木質系廃棄物から酸化グラフェンを合成することが可能となった。木質系廃棄物由来酸化グラフェンの溶液と酸化チタン水熱法でを複合して光触媒材料を作成した。キノロン系抗生物質を対象として、ナノ酸化チタン・木質系廃棄物由来酸化グラフェン複合材料によるキノロン系抗生物質の効率的な除去を明らかにして、分解産物と除去機構の解明も行った。以上より、光触媒材料における水処理技術の実用化への貢献したい、医療・畜産分野と連携することにより抗生物質の排出源における現場低減対策を提案することにも繋がる。また、光触媒分解の対象となる従来の下水処理方法では対応できない種々の難分解性物質に対する応用範囲の拡大が期待される。**

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計0件

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

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