

令和 6 年 6 月 22 日現在

機関番号：30108

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15611

研究課題名（和文）自律浮沈機能を有する水質浄化ゲル粒子の開発

研究課題名（英文）Development of water purification gel particles with autonomous flotation and sinking functions.

研究代表者

三原 義広（Mihara, Yoshihiro）

北海道科学大学・薬学部・講師

研究者番号：90733949

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：水質汚染の浄化を目的として、特にフッ素や色素を除去できる吸着剤を内包した浮沈粒子を開発した。この粒子は、自律浮沈機能を有するコア部と、吸着および回収機能を持つシェル部による多層構造で構成されている。従来の水質浄化材料にはない高い吸着効率と回収率が実現する。この粒子は電気を使用せずに機能するため、環境に優しい特長を持つ。さらに、シェル部の機能を各用途に応じてカスタマイズすることで、様々な用途に適用できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水中で自律的に浮沈する水浄化粒子は、大量の薬品使用から脱却し、微生物利用の新たな展開を図る21世紀に求められる水処理技術である。この技術は、飲料水や農業用水、工業用水の問題を解決し、広大な大陸奥地や電力インフラの乏しい地域での水資源を改善する環境負荷の少ない手段となる。大型の浄水施設を建設できない地域や電気が貴重な地域、さらには家庭の小さな水瓶でも、動力や施設を使用せずに有害物質で汚染されていない安全な水を提供する手段となる。

研究成果の概要（英文）：Novel floating-sinking particles containing adsorbents were developed for the efficient removal of contaminants, focusing on fluoride and dyes, from waste water. These particles are engineered with a core component that enables autonomous flotation and sinking, complemented by a multilayered structure featuring an adsorptive and recovery-capable shell. The innovative design of these particles allows for enhanced adsorption efficiency and recovery rates, those of conventional water purification materials. These particles can use without electricity. The versatility of these particles is further demonstrated through the ability to customize the shell component to meet specific application requirements, making them suitable for a wide range of water purification applications.

研究分野：環境修復技術

キーワード：吸着剤 微生物 ナノ材料 汚染物質除去ゲル材料

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

水質汚染問題は深刻であり、日常生活や産業活動、事故によって多種多様な汚染物質が環境中に排出されている。例えば、油分、有機物、懸濁物質、アンモニア、有害金属などが排水基準値を超えることがしばしばある。石油タンカーの座礁事故では大量の原油が海に流出し、石油化学工場の事故では大量の化学物質が土壌や河川に流れ込むことがある。従来の排水処理では、汚濁物質の性質に応じた個々の処理方法が使用されてきた。懸濁物質は沈殿やろ過で除去され、コロイドや溶解物質は化学反応を利用して凝集沈殿させた後、微生物や膜による吸着やろ過で固液分離が行われる。活性汚泥法は最も普及している水処理システムであり、微生物を利用して汚水を処理し、その後沈殿槽で汚泥を沈降させて上澄水を放流する。しかし、この方法には広大な沈殿池、長い処理時間、大量の薬品投入、大量の汚泥発生などの課題がある。フッ素は過剰摂取すると中毒症状を引き起こすため、排水基準値まで含有量を減らす必要がある。高濃度のフッ素含有水は凝集沈殿法で処理され、低濃度のフッ素含有水は吸着法が用いられる。これらの処理法は石炭火力発電所や半導体工場などで使われているが、小規模事業場向けには、既存の排水処理施設に後付けできる安価で維持管理が容易な技術が期待される。

汚染物質はその溶解性や比重に応じて除去方法が異なる。例えば、原油は水面に浮くが、ニトロベンゼンは水底に蓄積しやすい。イオン性物質は水域全体に拡散するため、吸着剤で汚染物質を除去するには、汚染物質との十分な接触時間が必要である。比重が小さな汚染物質には浮かぶ吸着剤を、比重が大きな汚染物質には沈む吸着剤を使用する。また、吸着剤の回収も重要であり、吸着性能と回収効率の両立が求められる。

多くの研究者が有害物質を低コストで除去する技術を研究しており、吸着剤は水、土、空気など幅広い環境で利用されるが、本研究では水環境、特に排水に焦点を当てる。吸着剤としては、活性炭、イオン交換樹脂、ゼオライト、マグネタイト、シリカなどが開発されている。これらはカートリッジに充填して使用したり、凝集沈殿剤として利用されることが多い。中でも、マグネタイトは吸着後に磁石で簡単に回収できるが、その吸着容量や磁力には限界がある。

本研究では、自律浮沈機能を有する水質浄化ゲル粒子を用いた新しい排水処理技術に取り組む。アルギン酸ゲル粒子に吸着素材と微生物を内包し、ゲル粒子の比重や浮力を制御することで、吸着剤の処理と回収が容易になる。吸着剤に移動機能を持たせ、電力や設備を使わずに汚染物質の吸着と回収を1つの吸着剤で達成することを目指している。

### 2. 研究の目的

生体活動により気体を生成する微生物(例えばイースト菌)とその資化物質を含む自律浮沈型粒子を開発し、水質浄化技術の新たな方向性を提案することである。この粒子は、水中に投与されると初めに沈降するが、一定時間が経過すると、粒子内の微生物の生体活動により発生する気体が浮力として作用し、液面に浮上する。浮上時に粒子内の気体が放出され、再び沈降することで、粒子は水中で浮沈を繰り返す(図1)。

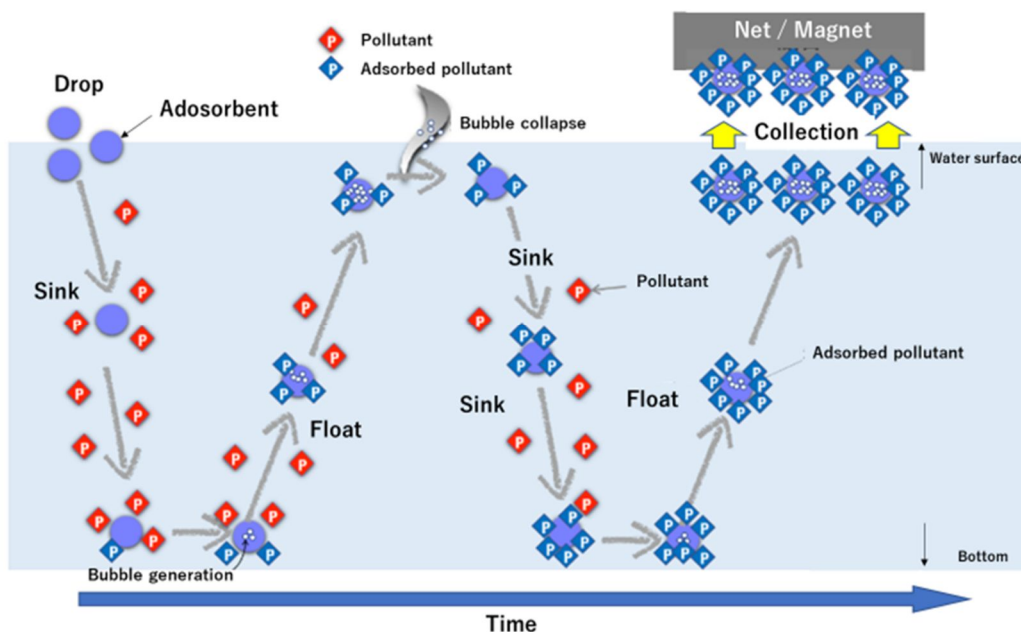


図1 自律浮沈粒子を用いる新しい水浄化技術の提案

この浮沈運動を通じて、ゲル粒子は水中を自由に移動し、汚染物質と十分に接触することができる。吸着素材と微生物を内包したアルギン酸ゲル粒子は、その比重と浮力を制御することで、吸着剤としての処理効率を向上させるとともに、回収も容易になる。この技術により、電力や大規模な設備を必要とせず、水中の汚染物質を効率的に吸着・回収することができる。

本研究の目標は、図1に示すように、水中を自由に移動する機能を持つ吸着剤を開発し、電力や設備が不要な状態でも、水中を自由に移動できる機能を持つ吸着剤を開発し、汚染物質の吸着と回収を一体で実現できる新しい吸着剤を開発することである。このために、ゲル粒子の比重および浮力を制御する初歩的なモデルを構築し、イオン性物質の吸着機能を利用することで、物理的な操作によって様々な水溶液に対して水処理ができるかを試した。アルギン酸ゲル粒子の自律浮沈機能を中心に、その製造技術や水浄化機能の検証も行った。研究の進展により、低コストで環境に優しい水質浄化技術の確立が期待されており、汚染物質の吸着と回収の効率化が図られるとともに、電力や設備に依存しない持続可能な水処理技術の開発が可能となる。

### 3. 研究の方法

本研究では水処理のための繰り返し自律的に浮沈する高機能ゲル粒子の開発を進める上で重要な点として、この水処理剤は乾燥保管が可能で、水源に撒くだけで吸着機能と浮沈機能が迅速に復元する。そして、水を攪拌せずに粒子自体が上下移動し、粒子の攪拌効果で汚染水を浄化できる最大の特長を示すことである。水浄化ゲルの浮沈は、イースト菌の発酵で生じる炭酸ガスの蓄積と消失によって制御される。この研究の実験方法は、(1)自律浮沈ゲル粒子の製造、(2)吸着剤または添加剤の導入による粒子の高機能化、(3)運動性能解析、(4)水浄化の検証に試行錯誤しながら取り組んだ。以下に、各段階の詳細な手順を説明する。

#### (1) 自律浮沈ゲル粒子の製造

まずドライイーストが濡れることなく錠剤を製造するために、イースト菌のゲルへの導入を混練法から直接打錠法に変更した。その結果、錠剤周囲にアルギン酸ゲルをコーティングした粒子は、従来の製法の粒子よりも高頻度で浮沈することが確認された。アルギン酸ゲルのコーティング方法は、凍結法と滴下法を検討し、最終的に滴下法を採用した。この方法は、コアとアルギン酸液を同時にカルシウム液に滴下することで粒径の均一性を確保した。滴下法を採用した水浄化粒子の新たな製造方法を考案し、浮沈ゲル粒子製造試作機を考案した(図2)。試作機ではコア部材となる分注機に取り付ける特製ノズルを製作した。浮沈ゲル(吸着層)コーティング方法では粒子表面上が水に濡れるため、乾燥手段として、凍結乾燥による保管方法を検討した。以上の装置をオフラインで組み合わせ、人由来のばらつきを抑えた粒子の製造を実現する。滴下ポートに設置する特製ノズル開発、プラスチック加工技術のある企業と特製ノズル加工の打ち合わせを行い、試作、製造を行った。



図2 浮沈ゲル粒子製造試作機

#### (2) 吸着剤または添加剤の導入による粒子の高機能化

次に、自律浮沈するゲル粒子を用い、その外側周囲に有害物質を吸着する層(機能層)を設けることで、水浄化の機能を有した浮沈粒子を作製した。この水浄化粒子が水中を動き回り、有害物質を吸着しながら除染あるいは浄化できる構造を目指した。粒子の形状は球形に近いものが望ましく、(1)で提案した方法を使って、打錠成型した錠剤に吸着剤を含むアルギン酸を纏わせた。たとえば、シェル部に水酸化セリウムや活性炭、プルシアンブルーを内包し、特定の有害物質(フッ化物イオンやセシウムイオン)を選択的に吸着する機能を付与させた。また、セルロースナノファイバーやシラスバルーンと呼ばれる中空微粒子、ナノバブルを添加しての多層構造を検討した。吸着剤または添加剤を導入した粒子の水浄化能力を検証した。

#### (3) 運動性能解析

浮沈機能の確認には、作製したゲル粒子がシリンダー内で起こる浮沈動作を長時間ビデオ撮影し、人力で分析していたが、計測に時間がかかるため、画像認識技術による自動計測ソフトを開発した(図3)。このソフトにより、浮沈するゲル粒子の映像を解析し、位置特定や追跡、移動速度や滞留時間を自動計測することができた。その結果、浮沈機能の計測時間が大幅に短縮され、浮沈機能の原理の確認や処方の見直しにつながっている。

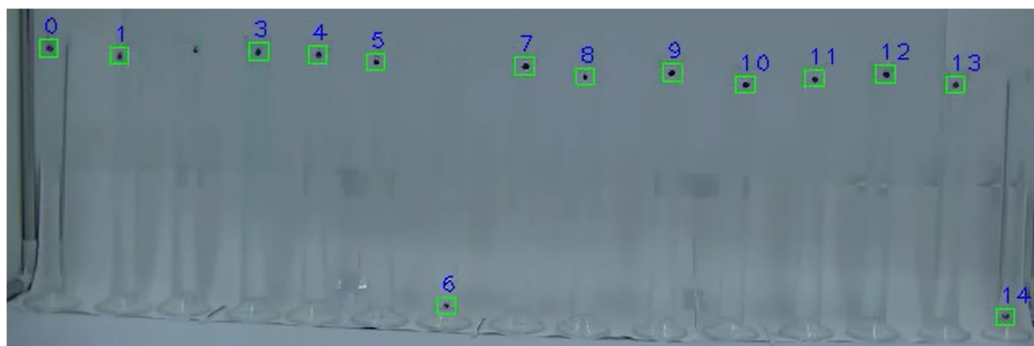


図3 水浄化粒子認識の様子

#### (4) 水浄化の検証

汚染物質の除去実験では、各用途に要求される吸着剤を浮沈粒子およびその外側領域に付与したコアシェル型の多層粒子を作製し、セシウムイオンおよびフッ化物イオン、カドミウムイオン、メチレンブルーなどイオン性物質の浄化能力を確認した。さらにセルロースナノファイバーを添加した浮沈する粒子を撮影して、粒子の移動速度や滞留時間等を自動計測して、除去効率が向上するか検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 自律浮沈ゲル粒子の製造

自律浮沈ゲル粒子の安定製造においては、グルコース、ドライイーストのほか、賦形剤を含む処方方針、製造プロセス、粒子サイズの制御、および形態観察が重要なステップとなる。この粒子は、特定の温度および圧力条件下で混合され、ゲル化が促進される。ゲル化プロセスでは、均一な粒子サイズを得るために攪拌速度や時間が最適化され、最終的には均一の形態を持つ粒子が得られることがわかった(図4)。粒子は水底と水面の間を何度も浮沈しており、粒子位置の画像認識技術によって可視化したプロットデータからも確認できた。例えば、10 cmの直径と80 cmの高さを持つシリンダーに25±2に調整した5 Lの水を入れ、グルコースのイースト菌による発酵システムを導入した粒子を入れて観察した。グルコース濃度が5 wt%以上、イースト菌が2 wt%以上で、粒子は沈降後30分間水底に留まり、その後浮上し、活性が高い時期は1時間の間に12回の浮沈を繰り返した。ゲル粒子内部には炭酸ガスが蓄積しており、表面に気泡が形成された。粒子が水面に浮くと、表面のCO<sub>2</sub>の気泡が剥がれ、再び沈降した。顕微鏡を用いて粒子内部の形態を観察し、製造条件が粒子の形状に与える影響を評価した。浮上時にはガスが蓄積している様子が、沈降時には粒子表面からガスが抜ける様子が観察できた。粒子の製造プロセスが確立され、必要な形態および機能を持つゲル粒子が安定して製造できるようになります。このようにして製造された自律浮沈ゲル粒子は、特定の水中条件下で浮沈を自律的に繰り返す能力を持ち、水処理や環境修復において有効に活用されることが期待される。



図4 自律浮沈粒子

#### (2) 吸着剤または添加剤の導入による粒子の高機能化

自律浮沈ゲル粒子に吸着剤を導入することによって、特定の汚染物質に対する高い選択性と吸着効率が実現された。まず、フッ化物イオンやカドミウムイオンなどの有害イオンを対象に、高機能化を図るための吸着剤を選定し、ゲル粒子に均一に分散させる技術を確立した。フッ化物イオン実験結果では、吸着剤を導入したゲル粒子がこれらのイオンを効率的に除去することが確認された。具体的には、10 ppmのフッ化物イオンを含む実験環境において、水酸化セリウム吸着剤を内包した粒子の除去効率を確認した。その結果初期フッ化物濃度から0.1 ppmまで低減することができ、高い効率が示された(図5)。また、これらの汚染物質の吸着効果の持続時間も評価され、浮沈性能が安定すれば長期

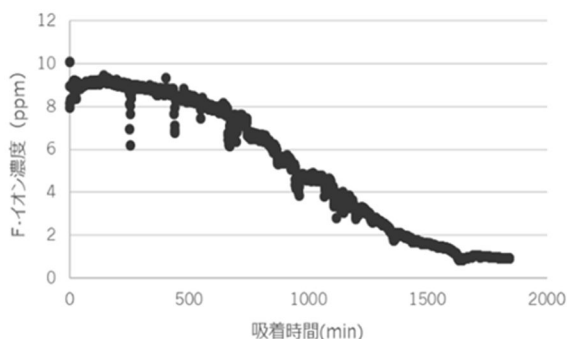


図5 浮沈挙動によるフッ化物イオンの除去

間にわたり吸着性能を維持できることが明らかになった。さらに、汚染物質の除去では、活性炭やシラスバルーンの添加により色素やカドミウムイオンの吸着が可能であることを明らかにした。一方、粒子の再利用性についても調査を行っているが、製造し直す具体的な方策が見つかっていない。自律浮沈ゲル粒子が水浄化において環境負荷の低減とコスト効率の向上が期待されるとともに、再生処理を施すことで、再利用時にも高い吸着性能を保つことが本法の優位性を高めることにつながると考えている。

### (3) 運動性能解析

自律浮沈ゲル粒子の運動性能解析では、粒子がどの程度の頻度で浮沈を行い、どのくらいの時間で安定して動作するかが明らかにできる。次に、水中での移動速度や経路を、トラッキングツールを用いて解析した。生成されたプロットデータより、粒子の1時間当たりの浮沈回数は、高活性条件下では1時間あたり12回程度であった(図6)。浮沈現象は1週間程度持続した。発酵が続く限り水底と水面の間を何度も浮沈するため、水浄化ゲルが1回の浮沈で有害物質を吸着できる量が一定であると仮定すると、浮沈回数を増やせば浄化時間は短くなると考えられる。さらに、自律浮沈ゲルにセルロースナノファイバー(以後、CNF)を添加すると、垂直浮沈運動のみだった自律浮沈ゲルに、水平浮沈機能を付与することの原理確認をしている。この解析により、粒子がどのような動きをするか、外部条件による影響がどの程度あるかを評価した。温度、pH、塩濃度などの外部条件が粒子の運動性能に与える影響も詳細に検討され、これらの条件が粒子の浮沈サイクルや移動経路にどのように影響するかが明らかになった。今後は運動挙動を数理モデルでシミュレーションし、浮沈挙動による水浄化予測を行う予定である。

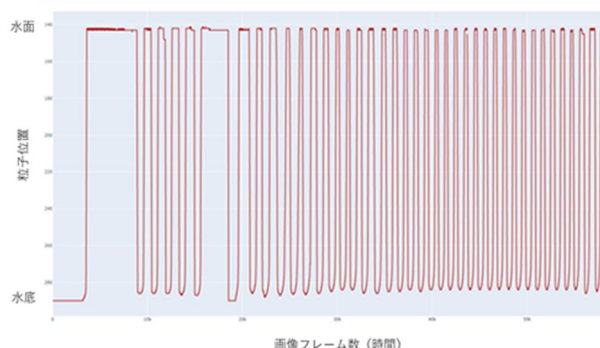


図6 浮沈挙動解析の例

### (4) 水浄化の検証

上記で示した新たな製造方法により浮沈ゲル粒子の品質と安定性が向上し、自律的に浮沈する水浄化粒子の開発が成功した。アルギン酸ゲルに水酸化セリウムやプルシアンブルーなどの吸着剤が配合すれば、粒子はフッ化物イオンやセシウムイオンを効率的に吸着し、自律浮沈による浄化が確認された。自律浮沈粒子を用いたセシウムイオンの除去実験では、48時間後に全セシウムイオンの99.2%を除去することができた。また、水酸化セリウムを含むゲル粒子は、フッ化物イオンの除去にも有効であり、30時間後に10 ppmのフッ化物イオンを含む実験環境で95%の除去効率を示した。メチレンブルーの浄化実験では活性炭をコーティングした水浄化粒子による色素の除去は浮沈挙動が始まると徐々に色が薄くなり、初濃度および浄化後の濃度を比較することで、粒子の浄化効率を評価できた(図7)。これにより、粒子が高い浄化性能を持つことが確認された。最後は浮いてきた粒子を網で回収できる。これらの結果から、自律浮沈粒子は他の汚染物質除去用途にも適用可能であり、水中での移動距離が増大し、浄化効率が向上することが示された。これまでの水質浄化は動力を使って、水を動かしながら吸着させるのが常識であったが、本法は浮沈粒子が自ら動いて吸着を促進できるので、水を動かさない(動力を必要としない)新たな水浄化システムが提案できる。今後は、ラボ実験だけでなく、実際の環境での適用試験を実施し、現場での適用性を確認する。

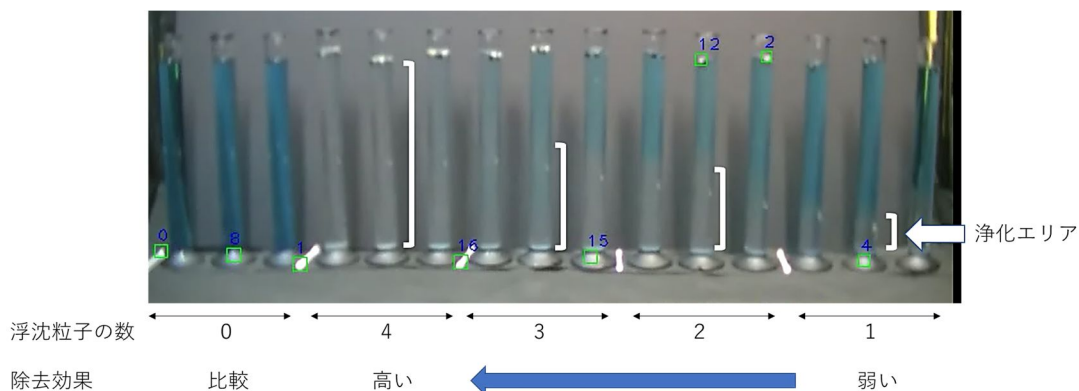


図7 水浄化粒子によるメチレンブルーの除去

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mihara Yoshihiro	4. 巻 141
2. 論文標題 Development of Shuttle Adsorbents between the Bottom and Surface of Water for the Adsorption of Pollutants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 YAKUGAKU ZASSHI	6. 最初と最後の頁 1049 ~ 1055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/yakushi.21-00116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MIHARA Yoshihiro, ZHANG Sijing, SYAHPUTRA Rudy, AKEMOTO Yasuhiro, ITOH Shinji, TANAKA Shunitz	4. 巻 36
2. 論文標題 Functionalization of Shirasu-balloons Surface for Removal of Cadmium Ions from Contaminated Soil	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 553 ~ 560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19SBP06	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三原義広
2. 発表標題 電力不要で自律浮沈する水浄化粒子の開発
3. 学会等名 日本化学会日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 MIHARA Yoshihiro
2. 発表標題 Development of shuttle adsorbent between the bottom and surface of water for adsorption of pollutants
3. 学会等名 International Conference on Advances in Functional Materials 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 三原義広
2. 発表標題 自律浮沈機能を有する水質浄化ゲル粒子の開発
3. 学会等名 日本薬学会第142年会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 三原義広
2. 発表標題 自律浮沈機能を有するアルギン酸ゲル粒子の開発と新規吸着剤への応用
3. 学会等名 日本薬学会北海道支部第148回例会（招待講演）
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 三原義広
2. 発表標題 自律浮沈水浄化粒子の運動性能解析
3. 学会等名 第83回分析化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三原 義広、鈴木 元樹、浅木 優樹、香川 明慧、小山 一人、羽田 典久、塩谷 浩之
2. 発表標題 自律浮沈水浄化粒子の挙動解析
3. 学会等名 日本分析化学会 第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 香川 明慧、三原 義広
2. 発表標題 深層学習を用いたラボラトリー DX による性能評価の効率化
3. 学会等名 第83回分析化学討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 川本克也	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 336
3. 書名 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の最新動向	

1. 著者名 Yoshihiro Mihara , Shunitz Tanaka	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Berlin Heidelberg	5. 総ページ数 34
3. 書名 Easily Collectable Floating-Up Adsorbents to Remove Pollutants	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 粒子、粒子の製造方法	発明者 三原義広、羽田典久	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-077059	出願年 2023年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 粒子	発明者 三原義広	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-198654	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件



〔その他〕

まるで「生き物」？汚染物質を除去する新規吸着剤  
<https://nyushi.hus.ac.jp/academics/labo/pharmaceutical-sciences/75abbc6190314f7e2802352c5df9ed1d2ced8d68/>  
 なぞの生命体ふよふよ  
<https://www.youtube.com/watch?v=rtrxZsT5wRo>  
 薬学部 三原講師による「水中をぐるぐる動く水質浄化材の開発」に向けた研究が始動します  
[https://www.hus.ac.jp/hit\\_topics/2019/11/201911013570.html](https://www.hus.ac.jp/hit_topics/2019/11/201911013570.html)  
 「なぞの生命体 ふよふよ」（メディアデザイン学科 小谷彰宏 教授との共同作品）  
<https://www.youtube.com/watch?v=rtrxZsT5wRo>

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
---------	---------