

平成 26 年 8 月 4 日現在

機関番号：34419
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2012～2013
課題番号：24651094
研究課題名(和文) 廃棄物由来生分解性ソフトマテリアルの開発

研究課題名(英文) Investigation of soft-material

研究代表者

菅野 憲一 (KANNO, Kenichi)

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号：90330323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円、(間接経費) 360,000円

研究成果の概要(和文)：緑潮を形成するアオサから得られた多糖「ウルバン」および海外の侵略的外来種ワカメから得られる多糖「アルギン酸」からソフトマテリアルを開発した。キトサンと酸性多糖とのポリイオンコンプレックス形成によって得られたゲルは水溶液中の重金属イオンの除去が可能であった。また、血液浄化材料への応用をめざし、尿素やアルブミンとの吸着を調べたところ、尿素については吸着除去するがアルブミンを吸着しないことが示された。ウルバンおよびアルギン酸から発泡ウレタンと未発泡のウレタンを合成し、銅イオンの吸着除去を行ったところ、最大で72.7%の除去率を示した。

研究成果の概要(英文)：I converted acidic polysaccharides (ulvan) from green tide-forming alga *Ulva pertusa* into soft hydrogel materials. In addition to ulvan, the hydrogels also contained alginate in a polyion complex with chitosan. We also found that both ulvan-chitosan gel and alginate-chitosan gel were able to remove urea and heavy metals from aqueous solution.

Ulvan was modified with 3 diisocyanate derivatives to yield urethane foam and its ability to remove Cu(II) ions from an aqueous solution was investigated. Notably, the foam could remove up to 72.7% of Cu(II) ions

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：ソフトマテリアル 生物多様性 廃棄物 循環再生材料設計

1. 研究開始当初の背景

アオサは世界中で大繁殖し、景観の損失、干潟に生息する生物の窒息など生物多様性損失因子として報告されている。生物多様性条約第10回締約国会議において名古屋議定書、愛知目標が採択され、2020年までの到達目標が掲げられた。2020年までに、過剰栄養などによる汚染が、生態系機能と生物多様性に有害とならない水準まで抑えられる事も示されており、その方法の一つとして、湾内の栄養塩を吸収し、成長するアオサの有効利用方法の開発は重要であろう。一方、ワカメは世界各地で侵略的外来種として猛威を振るっている。ワカメに含まれるアルギン酸は有用な物質であるので、ワカメについても多糖に付加価値をつけることで駆除後の有効利用の方法の選択肢が増える。

2. 研究の目的

世界中の湾で大繁殖しているアオサを炭素資源、遺伝資源ととらえ、アオサに含まれるウルバンから新しい循環型ソフトマテリアルを開発することを目的としている。ソフトマテリアルの生体適合性材料、金属イオン回収材料などへの応用を検討し、循環型ソフトマテリアルを開発を目指した。アオサ同様、ワカメも北米西海岸などにおいて侵略的外来種として猛威を振るっている。そこで、ワカメのもつアルギン酸の新規有効方法も同時に検討した。

3. 研究の方法

抽出方法最適化

当該研究では、Robicらによって報告されたシュウ酸ナトリウムでカルシウムをキレートしながら、ウルバンを溶出させる方法の他、硫酸による抽出、熱水抽出、セルラーゼによる方法などを試みた。さらに、抽出後のろ過は時間を要するので、その解決策として凝集沈殿剤の効果を調べた。

ゲル化最適化

ウルバンはカルボン酸を持つ多糖であるのでカルシウムイオンなどの2価カチオンによる架橋が期待できる他、ジアミン類を用いた共有結合も可能と考えられる。そこで、これら種々の方法によって、より安定なウルバンのハイドロゲルを探索した。

生体適合性材料への応用

硫酸化多糖であるウルバンは、血液に対する相互作用が期待されるほか、生体適合性材

料への応用が期待される。そこで、特に血液浄化材料への応用を目指して、血液成分との相互作用を調べた。尿素の吸着除去効果や、血流中の重要なタンパク質であるアルブミンへの吸着を調べた。

環境浄化材料

ウルバンから重金属除去能力のある材料を開発した。競合する方法として、アオサそのものを重金属イオン回収に用いた研究が報告されているが、これはアオサを回収した場所とアオサを使用する場所が異なる場合に、国内別地域からの外来種移入の可能性も考えられる。したがって、分子であるアオサ抽出物を用いた方法の方が外来生物問題の上で安全といえる。そこで、本研究で合成したウルバン-キトサンゲル、アルギン酸-キトサンゲル、ウレタン化ウルバン、ウレタン化アルギン酸への重金属イオン吸着挙動を調べた。

ウレタン化ウルバン、ウレタン化アルギン酸

ウルバンやアルギン酸は天然多糖であるのでそれらを架橋した得られるウレタン材料には生分解性が期待できる。一方、種々のウレタン材料にエラストマーとしての物性が期待される。そこで、ウレタン化ウルバン、ウレタン化アルギン酸の開発を行った。3種類のジイソシアナートを用いて、ウルバンおよびアルギン酸を架橋し、さらに発泡したウレタン化ウルバン、ウレタン化アルギン酸と未発泡のウレタン化ウルバン、ウレタン化アルギン酸とを合成した。それぞれの重金属吸着除去挙動を調べた

4. 研究成果

抽出方法最適化

シュウ酸ナトリウムによる抽出、硫酸による抽出、熱水抽出による方法でウルバンの収量に大きな差は見られなかった。さらに、抽出後のろ過は時間を要するので、その解決策として凝集沈殿剤の効果を調べた。硫酸バンド、塩化第二鉄を凝集剤に使い、種々のpHで凝集を行い、ろ過工程を迅速化した。しかし、得られた多糖の赤外吸収スペクトルからはウロン酸多糖リッチである可能性が示された。

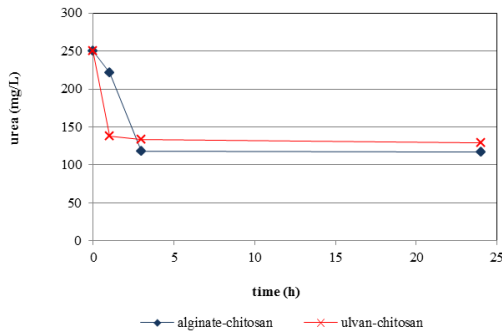
ゲル化最適化

種々の方法によって、より安定なウルバンのハイドロゲルを探索したところ、キトサンとのポリイオンコンプレックス形成によっ

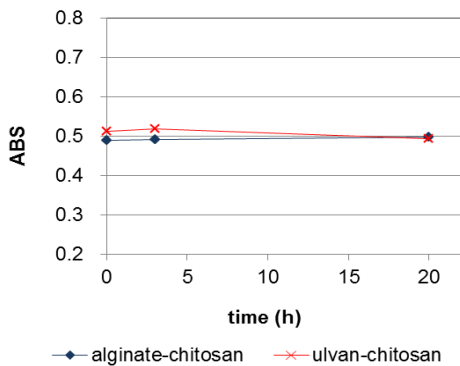
て安定なゲルが得られた。しかし、ゲルからの多糖溶出が確認された。そこで、グルタルアルデヒドで架橋することで、溶出を抑制できた。

生体適合性材料への応用

ウルバン - キトサンゲルおよびアルギン酸 - キトサンゲルは、水溶液中の尿素を吸着除去することが示された。ほぼ3時間で最大値に達し、50%以上の除去率であった。一方、血流中の濃度が減少すると倦怠感を感じるアルブミンについては、いずれのゲルも吸着除去しないことが示された。



図．ウルバン - キトサンゲルおよびウルバン - キトサンゲルによる尿素吸着除去

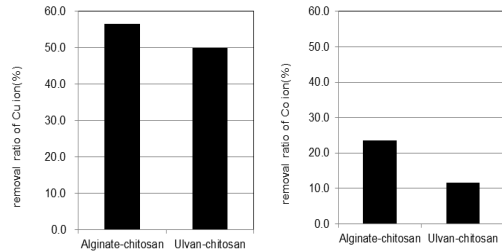


図．ウルバン - キトサンゲルおよびウルバン - キトサンゲルによるアルブミン吸着

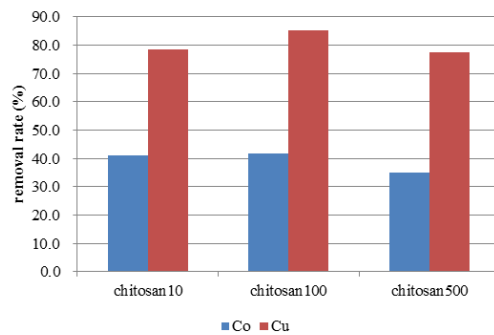
環境浄化材料

ウルバン - キトサンゲルおよびアルギン酸 - キトサンゲルは、水溶液中の銅イオンおよびコバルトイオンを吸着除去することが示された。24 時間後には最大の除去率に達した。ウルバン - キトサンゲルおよびアルギン酸 - キトサンゲルの吸着能力を比較すると、銅イオン、コバルトイオンいずれに対してもアルギン酸 - キトサンゲルのほうが高い除去率を示した。これは、アルギン酸のカルボン酸含量の高さおよびエッグボックスモデルとして知られる 2 価カチオンへの強いキレートサイトがあることが原因と考えられ

る。また、キトサンの分子量による影響を調べるために、3 種類の異なる粘度のキトサンからそれぞれウルバン - キトサンゲルを調製し、それらの重金属イオン除去を調べたが、除去率に大きな差は認められなかった。



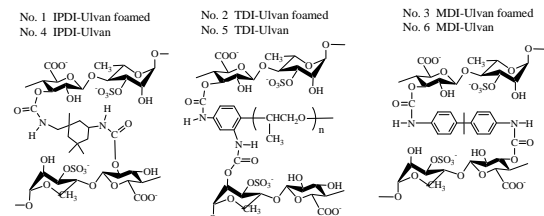
図．ウルバン - キトサンゲルおよびアルギン酸 - キトサンゲルの重金属イオン吸着能力比較



図．ウルバン - キトサンゲル (3 種類のキトサン) による重金属イオン吸着除去

ウレタン化ウルバン、ウレタン化アルギン酸

ウルバンおよびアルギン酸をジイソシアナート誘導体で架橋してウレタン化合物を得た。ウルバンに関しては化学修飾に関する研究が少ないため、どの方法で架橋したものがより効率よく重金属イオンを除去できるのかを調べた。発泡ウレタンと未発泡のウレタンを合成し、銅イオンの吸着除去を行ったところ、最大で 72.7% の除去率を示した。



図．ウレタン化ウルバン

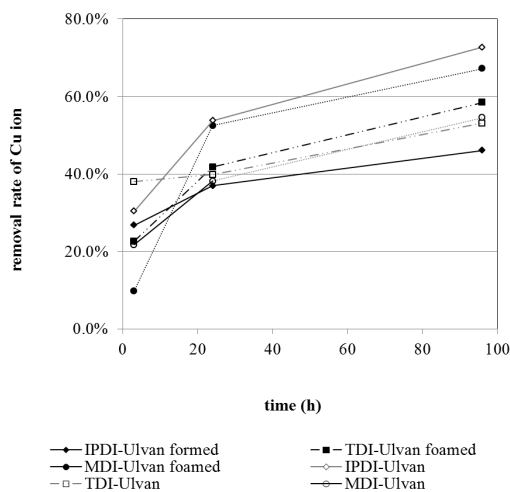


図. ウレタン化ウルバンによる銅イオン吸着除去

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

菅野憲一、藤田雄大、日本農芸化学会 2014 年度大会、2014 年 3 月 30 日(明治大学生田キャンパス(神奈川県川崎市多摩区))

Yoshihiro Fujita, Tetsuya Tanigawa and Kenichi Kanno, Nobel alginate gel for biocompatible material, 15th Asian chemical congress, 2013 年 8 月 20 日 ~ 22 日(セントーサ会議場(シンガポール、セントーサ島))

Kenichi Kanno, Yoshihiro Fujita and Tetsuya Tanigawa, Soft-material from green tide-forming chlorophyta, 15th Asian chemical congress, 2013 年 8 月 20 日 ~ 22 日(セントーサ会議場(シンガポール、セントーサ島))

藤井雄大、谷川哲哉、菅野憲一、海藻由来酸性多糖の化学修飾と血液成分との相互作用、第 50 回化学関連支部合同九州大会、2013 年 7 月 6 日(北九州国際会議場(福岡県北九州市小倉北区))

菅野憲一、下原将史、村永純、納富圭、田崎悠祐、持留涼世、藤田雄大、アオサ多糖由来機能性ハイドロゲルの開発、2012 年 日本化学会西日本大会、2012 年 11 月 10 日 ~ 2012 年 11 月 11 日(佐賀大学(佐賀県佐賀市))

谷川哲哉、本田悟史、見上博之、下原将

史、田崎悠祐、持留涼世、藤田雄大、菅野憲一、アオサ多糖のゲル化と生理活性、第 49 回化学関連支部合同九州大会、2012 年 06 月 30 日(北九州国際会議場(福岡県北九州市小倉北区))

村永純、納富圭、井上藍、田中邦弘、木下聡史、中田興志朗、菅野憲一、アオサ多糖からの重金属吸着ゲル開発、第 49 回化学関連支部合同九州大会、2012 年 06 月 30 日(北九州国際会議場(福岡県北九州市小倉北区))

〔その他〕

新聞掲載(計 1 件)

日刊工業新聞 4 月 28 日版第一面「海藻から金属吸着材 近畿大、環境浄化へ新技術」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 憲一 (KANNO, Kenichi)

近畿大学 産業理工学部 教授

研究者番号: 90330323