

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630070

研究課題名(和文) 淡水化のための新規透過膜の構造に関する分子論的研究

研究課題名(英文) Molecular Mechanism of a New Permeable Membrane for Desalination

研究代表者

泰岡 顕治 (Yasuoka, Kenji)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：40306874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：細胞の内外を分ける細胞膜内に存在するタンパク質であるアクアポリンは、水分子のみを透過する特殊な分子である。この分子の特徴を研究し、カーボンナノチューブを用いて淡水化のための新規透過膜について研究を行った。アクアポリン内部のアミノ酸間の距離のゆらぎを解析した結果、 $1/f$ ゆらぎであることを示した。またカーボンナノチューブを用いた系においては、電場を印可することにより水のみではカーボンナノチューブ内に螺旋状の水構造ができることがわかった。水/アルコール混合系に電場を印可した際には、水分子のみがカーボンナノチューブ内に存在し、水とアルコールの分離を行うことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Aquaporins (AQPs), which transport water molecules across cell membranes, are involved in many physiological processes. Using all-atom molecular dynamics simulations, we analyze water transportation and fluctuations of amino acids within AQP1. The amino acids exhibit $1/f$ fluctuations, indicating possession of long-term memory. Moreover, we find that water molecules crossing the ar/R region obey a non-Poisson process. Molecular dynamics simulations are performed to investigate the effect of an electric field on water-methanol separation by carbon nanotubes (CNTs) with diameters of 0.81 to 4.07 nm. Under an electric field, water molecules strongly prefer to occupy the CNTs over methanol molecules, resulting in a separation effect for water. More interestingly, the separation effect for water does not decrease with increasing CNT diameter. Formation of water structures in CNTs induced by an electric field has an important role in the separation of water from methanol.

研究分野：熱工学

キーワード：分子動力学シミュレーション 淡水化 カーボンナノチューブ アクアポリン

1. 研究開始当初の背景

現在の海水淡水化技術は、大きく分けて蒸発法と膜法の2つがある。蒸発法(多段フラッシュ法, 多重効用法など)とは、海水を加熱し水を蒸発させて、再び凝縮して淡水を得る方法である。膜法(逆浸透法)とは、海水に圧力をかけて、水は通すが水に溶解している塩類は通しにくい半透膜を用いて、真水のみを透過させて淡水を得る方法である。蒸発法は大量の淡水を作り出すことができ、海水の品質は問題ないが、蒸発に多くのエネルギーを使用する必要があり熱効率が悪い。一方膜法は、エネルギー効率に優れている反面、膜に海水中の微生物や析出物が詰まるため、定期的に膜を交換する等、整備にコストがかかるという問題がある。現在実用化もされている技術も多数あるが、新たな技術の開発が求められている。

アクアポリンは、細胞の内外をわける細胞膜内に存在するタンパク質であり、水分子を透過する部分が特殊な筒状の構造をしており、水分子のみを細胞の内外に輸送することができるものである。本研究は、生体内で発現している水分子のみを透過するアクアポリンに着目して、アクアポリンの水分子透過メカニズムを解明し、海水淡水化技術に応用できる親水基付加型カーボンナノチューブ構造の開発を行う研究を提案するものであった。

2. 研究の目的

本研究の当初の目的は、水分子のみ透過させるアクアポリン(膜タンパク質)の水分子透過メカニズムを分子レベルで解明し、海水淡水化技術に応用できる親水基を埋め込んだ新しいカーボンナノチューブ構造を提案することである。まずアクアポリンの分子動力学シミュレーションを行い、アクアポリンの入り口構造がアクアポリン内への水分子の取り込みに与える影響、水分子以外の物質透過を阻害するフィルタメカニズムの解明を行う。次に、得られた知見から、疎水性のカーボンナノチューブに親水基を埋め込んだ親水基付加型カーボンナノチューブ構造を考え、分子シミュレーションを行い、水分子以外の物質を透過させない親水基付加型カーボンナノチューブの構造開発をすることが目的であった。研究を進めて行くうちに海外の他の研究グループで部分的ではあるがカーボンナノチューブに親水基を付加した淡水化の提案がなされたため、生体内においても影響があると考えられている電場を淡水化に用いることを考えた。そこで、本研究は、アクアポリンのゆらぎと水透過に関する研究と、電場を付加した際の水/アルコールの分離に関する研究を行うこととした。

3. 研究の方法

(1) アクアポリン

アクアポリン 1(AQP1)/脂質二重膜/水分子の

系に対して分子動力学シミュレーションを定温・定圧下(310 K, 0.1 MPa)で行い、アクアポリンポア内部のアミノ酸残基のゆらぎと水分子の透過性の関係について解析した。

(2) カーボンナノチューブ

水または水/アルコール混合の系において、グラフェンシートで細胞の内外と同様に系を分けた。その2つをカーボンナノチューブを用いてつなぐことで、一方向からもう一方向に拡散することができる系を作成した。その系に電場をかけることで、分子動力学シミュレーションを実行した。

4. 研究成果

(1) アクアポリン

図1(a)にアクアポリン内部の水の透過の様子を示す。分子が一行に並んで透過している様子が観察できる。アクアポリンポア内部の構造的ゆらぎを解析するために、Phe58、His182、Cys191、Arg197の四つのアミノ酸残基で構成されるAQP1のar/Rフィルタにおいて(図1(b)), His182とArg197間の距離を計算し、フーリエ変換した。この結果、アミノ酸残基間の距離は1/fゆらぎという長期相関がある特殊なゆらぎを示すことがわかった。他のアミノ酸同士の距離のゆらぎも同様に1/fゆらぎを示していた。また、ar/Rフィルタを超える時間感覚の分布を調べたところ、その確率密度分布は非指数分布をしており、非ポアソン性(時間的相関がある現象)の水分子透過をしていることがわかった。

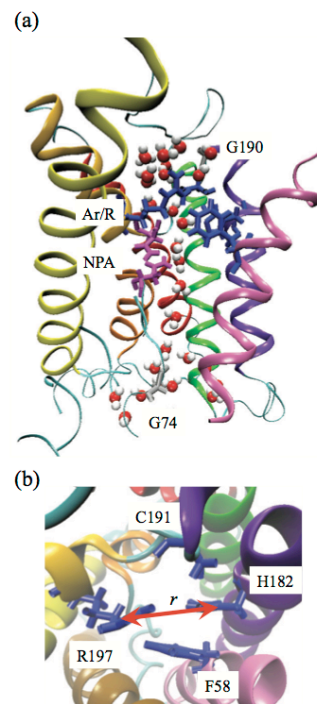


図1 (a)アクアポリンと内部の水分子の様子。(b)ゆらぎを解析するためのアクアポリン内部のアミノ酸の距離 r
雑誌論文(3)の Figure 2 の図の一部を再録。

(2) カーボンナノチューブ

水のみ系の系について電場を印可した場合にカーボンナノチューブ内に螺旋状の氷の構造ができることがわかった。図2(a)はカーボンナノチューブのサイズを変えた場合に、チューブ径が小さい場合は水が螺旋状構造を作るだけであるが、大きくなると螺旋構造の中に水分子が直線上に並ぶことがわかった。また電場の強さによって螺旋構造が異なることもわかった。

水/メタノールの系について電場を印可した場合は、図3のようにカーボンナノチューブ内に水の螺旋状構造ができることにより水とエタノールを分離することを見いだした。これは水淡水化の技術として応用できる可能性あることを示唆している。エタノールについても同様の結果を得た。

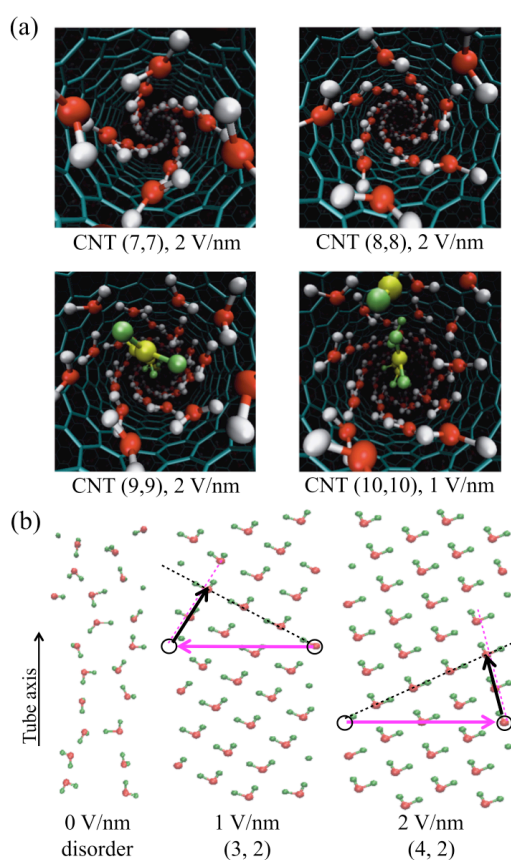


図2 電場を印可した場合のカーボンナノチューブ内の水分子の構造
 雑誌論文(2)のFigure 6の図を再録.

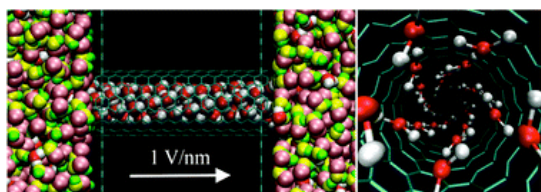


図3 水/メタノール混合系に電場を印可した場合のスナップショット.
 雑誌論文(1)のAbstractの図を再録.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) 山本詠士, 泰岡顕治, “アクアポリンの $1/f$ ゆらぎと水分子透過”, 高分子 **65**, 175 (2016). 【査読有】(解説記事)
- (2) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., “Water-methanol separation with carbon nanotubes and electric fields”, *Nanoscale*, **7**, 12659-12665 (2015). 【査読有】
[DOI : 10.1039/C5NR02182K](https://doi.org/10.1039/C5NR02182K)
- (3) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., “Structures of water molecules in carbon nanotubes under electric fields”, *J. Chem. Phys.*, **142**, 124701 (2015). (9 pages) 【査読有】
[DOI : 10.1063/1.4914462](https://doi.org/10.1063/1.4914462)
 :Selected as a cover
- (4) Yamamoto, E., Akimoto, T., Hirano, Y., Yasui M., and Yasuoka K., “ $1/f$ fluctuations of amino acids regulate water transportation in aquaporin 1”, *Phys. Rev. E.*, **89**, 022718 (2014). (6 pages) 【査読有】
[DOI : 10.1103/PhysRevE.89.022718](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.022718)

[学会発表] (計 15 件)

- (1) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., “Effect of electric field on water molecules confined in carbon nanotubes”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 19, 2015, Hawaii Convention Center (Honolulu, USA).
- (2) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., “Structures of water molecules in carbon nanotubes induced with electric field and its application for water-alcohol separation”, International Conference on Mechanical and Manufacturing Engineering (ICMME), November 6, 2015, Eastparc Hotel (Yogyakarta, Indonesia).
- (3) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., “Formation of ordered structures of water in carbon nanotubes with electric fields”, International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences (ISCPMS), November 4, 2015, Margo Hotel Depok (Depok, Indonesia).
- (4) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., “Water confined in carbon nanotubes under the influence of electric fields for water-alcohol separation”, 4th IGER International Symposium on Science of Molecular

- Assembly and Biomolecular Systems, August 31, 2015, 名古屋大学 (愛知県, 名古屋市).
- (5) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., "Preferential Adsorption of Water-Methanol Mixture in Carbon Nanotubes with Electric Field", 5th International Symposium on Micro and Nano Technology, May 18, 2015, University of Calgary (Calgary, Canada).
- (6) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., "Water molecules structure confined in carbon nanotube and electric field and its separation effect", International Workshop on Extended-nano Fluidics, March 26, 2015, 東京大学 (東京都, 文京区).
- (7) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. and Yasuoka, K., "Ordered-structures of water molecules in carbon nanotubes induced with electric field", Global Environmental System Leaders (GESL) Workshop on Molecular Simulation, March 17, 2015, 慶應義塾大学 (神奈川県, 横浜市).
- (8) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E., and Yasuoka, K., "Preference of Water and Methanol Molecules Flowing into Carbon Nanotubes under Influence of Electric Field", International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nosé Dynamics 30 Years (NOSE30), November 10, 2014, 慶應義塾大学 (東京都, 港区).
- (9) Yamamoto, E., Akimoto, T., Hirano, Y., Yasui, M., and Yasuoka, K., "1/f fluctuations of amino acids generate non-Poisson water transportation in AQP1", Biophysical Society 58th Annual Meeting, February 18, 2014, Moscone Center (San Francisco, California, USA).
- (10) 山本詠士, 秋元琢磨, 平野秀典, 安井正人, 泰岡顕治, "アクアポリン内部の水分子透過に関する分子シミュレーション", 第34回日本熱物性シンポジウム, 2013年11月21日, 富山県民会館 (富山県, 富山市).
- (11) Yamamoto, E., Akimoto, T., Hirano, Y., Yasui, M., and Yasuoka, K., "Molecular Dynamics Simulation on Conformational Fluctuation and Water Transport within AQP1", 3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013), November 19, 2013, Kobe International Conference Center (兵庫県, 神戸市).
- (12) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E., Akimoto, T., and Yasuoka, K., "Study of Water-Methanol Mixture Flowing into a Carbon Nanotube with Molecular Dynamics Simulation: Effect of Electric Field", 3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013), November 19, 2013, Kobe International Conference Center (兵庫県, 神戸市).
- (13) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E., Akimoto, T., and Yasuoka, K., "Water Transport Through a Carbon Nanotube with Molecular Dynamics Simulation", The 4th International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT-4), October 9, 2013, Shanghai International Convention Center (Shanghai, China).
- (14) Yamamoto, E., Akimoto, T., Hirano, Y., Yasui, M., and Yasuoka, K., "Water Transportation in Aquaporin-1 Follows non-Poisson Statics", 1st International Symposium on Computational Materials and Biological Sciences, September 12, 2013, 早稲田大学 (東京都, 新宿区).
- (15) Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E., Akimoto, T., and Yasuoka, K., "Study of Water-Methanol Mixture Flowing into Carbon Nanotubes with Molecular Dynamics Simulation", 1st International Symposium on Computational Materials and Biological Sciences, September 11, 2013, 早稲田大学 (東京都, 新宿区).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

泰岡 顕治 (YASUOKA KENJI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 40306874