

平成22年 5月19日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2009

課題番号：18310049

研究課題名(和文) ナノ素材を吸着場にした新規環境浄化材料の開発

研究課題名(英文) Novel adsorbents for environmental remediation by using nano-materials as the functioning sites

研究代表者

古月 文志 (FUGETSU Bunshi)

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・教授

研究者番号：40281844

研究成果の概要(和文)：有害化学物質を選択的に除去するための環境浄化材料の開発を行った。本研究では、まず、カーボンナノチューブ(CNT)の粉末をカラムに充填し、CNTによるVOCsの吸着・除去のメカニズムについて検討した。その結果、CNTは芳香族化合物のVOCsを選択的に吸着することが分かった。また、選択性の順番は、*p*-ジクロロベンゼン>*o*-キシレン>*m*-*p*-キシレン>トルエン>ベンゼンとなった。この選択性についてフロンティア軌道理論を用いて考察した。次に、CNT粉末を水溶液に分散した後、多孔質型の珪藻土に充填した。更に、CNT充填の珪藻土とウレタンポリマーを出発物質として使い、ポリウレタンフォーム型の吸着材を開発した。水溶性染料を対象物質として用い吸着実験を行った。その結果、この複合型の吸着材料はベンゼン環を持つ染料に対して高い選択性と吸着力を持つことが分かった。Langmuir吸着等温線に基づき、吸着機構について考察した。本研究では、白子由来DNAや昆布由来のアルギン酸等のような天然ナノ素材(天然高分子)を、ウレタンポリマーと反応させ、多孔質体の吸着材料の開発に関する研究も行った。白子由来DNAを吸着場とした吸着材料は、臭化エチジウムのような平面構造を有する発がん性物質を、インターカレーションに基づき選択的に吸着することが分かった。一方、アルギン酸を吸着場とした吸着材料は、鉛イオンを、キレート作用に基づき選択的に吸着することが分かった。更に、本研究では、CNTの生体反応性について、植物細胞を使い、*in vitro* および *in vivo* 的に検討した。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel adsorbents using nano-sized materials as the functioning sites for elimination of toxic chemicals from contaminated environmental samples have been established. First, as-received carbon nanotubes (CNTs) were used as absorbing sites and the study was focusing on evaluating the mechanism of absorbing volatile organic compounds (VOCs) with 23 VOCs as the targets. CNTs showed high selectivity and high affinity for absorbing aromatic VOCs (benzene, toluene, *m*-xylene, *p*-xylene, *o*-xylene, and *p*-dichlorobenzene). A model based on Fukui's frontier theory was proposed for explaining the adsorption mechanism. Next, CNTs of agglomerated forms were dispersed into individual tubes. The resultant dispersed-CNTs were inserted into cavities of diatomite to form composites of diatomite/CNTs. These composites were finally immobilized onto the cell walls of flexible polyurethane foams (PUF) through an *in situ* PUF formation process to produce the foam-like CNT-based adsorbent. Water-soluble organic dyes were selected as the targeted chemicals for studying the adsorptive capabilities of the foam-like CNT-based adsorbent. The foam-like CNT-based adsorbents were found to have higher adsorptive capacities than the CNT agglomerates for all five dyes; in addition, they are macro-sized, durable, flexible,

hydrophilic and easy to use. Adsorption isotherms plotted based on the Langmuir equation gave linear results, suggesting that the foam-like CNT-based adsorbent functioned in the Langmuir adsorption manner. Moreover, in this study, double-helix DNA and sodium alginate, the naturally occurred nano-sized materials were also used as the functioning sites for building up the novel adsorbents for elimination of toxic chemicals. A novel approach by encapsulation of the absorbing sites based on *in situ* formation of polyurethane foams was developed. The adsorbent with DNA as the functioning site has shown high ability for absorbing chemicals of planar structures, such as ethidium bromide based on intercalation interactions. While, the adsorbents with sodium alginate as the functioning sites has shown high selectivity for lead (II) ions with the chelating interaction as the dominating absorbing mechanism. Finally, in this study, evaluation of the possible toxicity of CNTs on rice cells and on Arabidopsis T87 suspension cells has also been carried out.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2006年度 | 5,700,000 | 1,710,000 | 7,410,000 |
| 2007年度 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |
| 2008年度 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |
| 2009年度 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |
| 総計 | 15,500,000 | 4,650,000 | 20,150,000 |

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：環境修復技術

1. 研究開始当初の背景

2005年の2月、根室管内羅臼町の海岸で、流氷に閉じ込められて死んだシャチの体内に、高濃度のPCBや水銀が蓄積されていたことが、関連研究機関の調査によって明らかになった。PCB濃度は、8頭成獣の脂肪を調べた結果、74 ppm (平均値) を検出した。また、水銀は、肝臓から、58 ppm (n=6) が検出された「北海道新聞, p.38, 2005年3月10日」。既に環境に流出してしまった有害化学物質は、生物濃縮により生体内での濃度が上昇し、その結果、毒性が発現するレベルに達する恐れが出てくる。それらを放置すれば汚染は広がるばかりであり、汚染され

た環境から汚染物質を除去し元の安全な状態に戻すための環境修復法の開発を緊急な研究課題として取り込めなければならない。有害物質は多様であり、その濃度も高濃度から低濃度まで様々である。特に、ダイオキシンや鉛などのような物質は、極低濃度・少量でも生態系や人間の健康に悪影響を与えるため、低濃度汚染物質に対応した特殊な捕集・除去技術の開発が必要となっている。また、汚染された環境には有害物質の他にさまざまな物質、そして有害物質よりもはるかに高濃度の共存物質が含まれており、これらの物質の中から有害物質だけを選択的に除去することは極めて困難なことである。これま

で多くの有害物質を除去・処理する技術が開発されているが、それらの多くは、高濃度の有害物質を対象としたものであり、低濃度の有害物質の処理に適用するには非効率的である。そこで、複雑な環境と生体の中から選択的に有害物質を捕集・濃縮し、既存の処理法が適用できる濃度まで濃縮することのできる新規な材料・方法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、複雑な環境と生体の中から有害性化学物質を選択的に捕集・除去することのできる新規吸着材料を開発することを目的とした。カーボンナノチューブ (CNT) や白子由来の DNA 等のようなナノ素材を「吸着場」として用いること及び「吸着場」を網目構造を持つ有機高分子のネットワークで取り囲むことは、本研究の基本技術である。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブによる有害物質の吸着機構についての検討: 本研究においては、まず、化学気相成長法 (CVD 法) による合成された CNT を充填した吸着カートリッジを作製し、23 種 VOCs を含む気体をモデルサンプルとして用いて、吸着実験を行った。その結果、CNT は芳香族化合物を選択的に吸着し、特に高結晶性の CNT の芳香族選択性及び吸着量の大きさが顕著に現れた。フロンティア軌道理論を用いて実験結果について考察した。

(2) CNT を多孔質珪藻土に閉じ込めることにより複合型吸着材の開発: CNT を吸着場として用いた場合、材料の均一性及び相対吸着容量 (1 グラム CNT 当たりの吸着量) を確保するために、CNT を 1 本 1 本になるようにその

分散処理を行った。本研究は、まず、CNT の凝集体を 1 本ずつにほぐすための「CNT 分散技術」を開発した。具体的に、原料として安価なドデカノール及び無水イタコン酸を出発物質として用い、ドデシルイタコン酸塩を合成した。得られた分散 CNT を多孔質珪藻土に閉じ込めることにより、多孔質珪藻土を保護層とする CNT を場とする吸着サイトを作成した。更に、このような多孔質珪藻土を保護層とする CNT を、ポリウレタンポリマーと混合・発泡することにより、吸水性の優れたウレタンフォーム型の吸着材を作成した。ベンゼン環を持つ水溶性染料を吸着の対象物質として用い、吸着実験を行った。その結果、作成した吸着材が、凝集した CNT 粉末より優れた吸着性を持つことが分かった。Langmuir 吸着等温線に基づき、吸着機構について考察した。

(3) 白子由来 DNA を「吸着場」として用いた新規吸着材料の開発: 白子由来 DNA (分子量 100 万以上) とポリウレタンフレーポリマーである NB-9000B を出発物質として用い、鎖延長反応、発泡反応および架橋反応を経て、白子 DNA を吸着サイトとする多孔質型の吸着材料を作成した。Ethidium bromide, acridine orange, eosin B, 銅イオン, カドミウムイオン, マンガンイオン及び銀イオンを吸着の対象物質として用い、吸着実験を行った。その結果、作成した吸着材料は、インターカレーションによる有害物質を吸着する特徴を持つことが分かった。

(4) 多孔質ポリウレタン-アルギン酸複合型吸着材料の開発: R-NCO の官能基を持つイソシアネートをあらかじめポリオールで変性・高分子量化されたプレポリマーとアルギン酸ナトリウム水溶液をハンドミキサーで攪拌する事によって反応させること

によって、機械強度および安定性が共に高い多孔質体の吸着材料を作製した。鉛イオン(Pb^{2+})、カドミウムイオン(Cd^{2+})、カルシウムイオン(Ca^{2+})、コバルトイオン(Co^{2+})、マンガンイオン(Mn^{2+})及びマグネシウムイオン(Mg^{2+})を吸着対象物質として用いて吸着実験を行った。その結果、これらのモデルイオンに対する親和性は、 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ となった。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブによる有害物質の吸着機構についての検討:

CNTs は芳香族化合物を選択的に吸着し、吸着量の大きさも顕著であった。また、選択性の順番は、*p*-ジクロロベンゼン > *o*-キシレン > *m*-, *p*-キシレン > トルエン > ベンゼンであった。この選択性をフロンティア軌道理論を用いて考察した。フロンティア軌道の相互作用は、それぞれの LUMO 及び HOMO のエネルギー準位の差が小さい組み合わせが、より安定な反応中間体を形成する。即ち、LUMO のエネルギーが小さい芳香族 VOCs は CNTs の π 電子を受け取り易いため、CNTs へ高選択的に吸着されると予測された。この研究成果は、CNT による有害化学物質の除去に関する機構を電子レベルで理解するのに貢献すると理解している。

(2) CNT を多孔質珪藻土に閉じ込めることにより複合型吸着材の開発: CNT を吸着場として使う場合は CNT を保持/保護する必要がある。本研究では、ドデシルイタコン酸塩を分散剤として用い、凝集した CNT を分散し、CNT 分散コロイドを作成した。分散された CNT を多孔質型の珪藻土に充填し、珪藻土を保護層とする吸着場を作成した。吸着材の有効面積及び吸着場を保持するために、珪藻土を保

護層とする吸着場を、ウレタン発泡技術を使い、ウレタンフォームの筋 (cell-wall) に閉じ込めた。吸着実験を行った結果、ベンゼン環を持つ水溶性染料である Ethidium bromide, acridine orange, methylene blue, eosin B および eosin Y に対する吸着容量は、珪藻土を保護層としたフォーム型の吸着材は、凝集した CNT 粉末より優れた吸着性を持つことが分かった。また、Langmuir 吸着等温線に基づき、吸着機構について考察した結果、CNT は主要吸着場であることが分かった。

(3) 白子由来 DNA を「吸着場」として用いた新規吸着材の開発:

白子由来 DNA を R-NCO の官能基を持つイソシアネートをあらかじめポリオールで変性・高分子量化されたプレポリマーと反応させることによって、機械強度および安定性が共に高い多孔質体の吸着材料を作製した。このとき、1% DNA 水溶液から作製した DNA-ポリウレタンに含まれる DNA 量は、約 0.6% であった。インターカレーションの指標物質でもある臭化エチジウムを用いて吸着実験した。その結果、DNA に由来するインターカレーションによる臭化エチジウムの吸着が確認された。更に、銀イオンの吸着実験を行った結果、カドミウム、銅イオン及びマンガンイオンと比べ、銀イオンに対しては、5 倍以上の吸着量を示した。この実験データも、ポリウレタンに閉じ込められていた DNA が 2 重らせん構造が保持されていることを示唆していた。

(4) 多孔質ポリウレタン-アルギン酸複合型吸着材の開発: ポリウレタン-アルギン酸複合発泡体を用いた鉛 (II) イオンを

選択的に吸着する材料を開発した。アルギン酸は D-マンヌロン酸と L-グルロン酸が 1, 4 結合した高分子であり、そのナトリウム塩水溶液は 2 価陽イオンによって錯形成し、高分子のゲルを形成する性質を持っている。架橋剤としての 2 価陽イオンはカルシウムイオンやバリウムがしばしば用いられている。しかし、このような方法で得られていたハンドロビーズ(ゲル)は機械的強度が弱く、乾燥後の利用は難しい等の問題点があった。本研究では、イソシアネートを官能機とするポリオールで変性・高分子量化されたウレタンのプレポリマーを、アルギン酸と架橋反応することにより、機械強度および安定性が共に高い多孔質体の吸着材を開発した。ポリウレタンに内包されたアルギン酸の量を測ったところ、その含有量が $38.2 \pm 1.2 \mu\text{mol/g}$ であった。また、この量は、吸着実験や水洗浄による損失が見られなかった。モデルイオンに対する結合性を示唆する親和定数を測定した結果、 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の順序となった。また、 Pb^{2+} 吸着後の吸着材料をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) にて分析を行ったところ、鉛特有のピークが確認された。

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 11 件)

1. H. Yu, B. Fugetsu, A novel adsorbent obtained by inserting carbon nanotubes into cavities of diatomite and applications for organic dye elimination from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, 査読有, 177, 2010, 138-145.
2. J. He, B. Fugetsu, S. Tanaka, Electrochemical detection of ethidium bromide by using pure single-walled carbon nanotubes sheet as the electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 査読有, 638, 2010, 46-50.
3. C. Lin, B. Fugetsu, B. Xu, F. Watari, Studies on toxicity of multi-walled carbon nanotubes on arabadopsis T87 suspension cells, *Journal of Hazardous Materials*, 査読有, 170, 2009, 578-583.
4. X. Tang, C. Lin, B. Fugetsu, Studies on toxicity of multi-walled carbon nanotubes on suspension rice cells, 査読有, 47, 2009, 3479-3487.
5. 曾根弘昭, 古月文志, 田中俊逸, 有害化学物質吸着のための二重らせん構造を保持した DNA/ポリウレタンフォーム複合材料の開発, *分析化学*, 査読有, 2009, 58, 7-13.
6. H. Sone, B. Fugetsu, S. Tanaka, Selective elimination lead (II) ions by alginate/polyurethane composite foams, *Journal of Hazardous Materials*, 査読有, 162, 2009, 423-429.
7. H. Yu, X. Chen, K. Tsujii, B. Fugetsu, Use of ultra-thin cross-linked polymer films for preparation of stable mono-dispersed carbon nanotubes, *Materials Letters*, 査読有, 62, 2008, 4050-4050.
8. H. Sone, B. Fugetsu, T. Tsukada, M. Endo, Affinity-Based Elimination of Aromatic VOCs by Highly Crystalline

- Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Talanta*, 査読有, 74, 2008, 1265-1270.
9. X. Tan, B. Fugetsu, Multi-walled Carbon Nanotubes Interact with Cultured Rice Cells: Evidence of a Self-defense Response, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 査読有, 3, 2007, 285-288.
10. N. Terui, B. Fugetsu, S. Tanaka, Voltammetric Behavior and determination of 17 β -estradiol at multi-walled carbon nanotube-nafion modified glassy carbon electrode, *Analytical Sciences*, 査読有, 22, 2006, 895-898.
11. C. Zhu, Y. Zhou, H. Yu, T. Nomura, B. Fugetsu, Photo-degradation of humic substances on MWCNT/Nanotubular-TiO₂ composites, *Chemistry Letters*, 査読有, 35, 2006, 890-891.

[学会発表] (計 8 件)

- 賀建軍, 古月文志, 田中俊逸, 「ホウ素複合型ナノグラファイトを用いる電気化学センサーによる生体試料中尿酸の選択的検出」, 日本分析化学会第 58 年会, 札幌, 2009 年 9 月 24 日
- 曾根弘昭, 古月文志, 「カーボンナノチューブの分散技術と廃液処理」, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月 19 日
- 曾根弘昭, 古月文志, 「カーボンナノチューブを吸着剤とした揮発性有機物質の選択除去」, P01, 長崎, 2007 年 7 月 27 日, (九州分析化学若手賞受賞)
- 曾根弘昭, 古月文志, 「カーボンナノチューブを吸着剤とした揮発性有機物質の選択除去」, 第 16 回環境化学討論会, 北九州, 2007 年 6 月 20 日
- 曾根弘昭, 古月文志, 「カーボンナノチューブを吸着剤とした水中揮発性有機物質の選択除去」, 日本分析化学会北海道支部

- 2007 年冬季研究発表会, 2007 年 2 月 6 日, 札幌.
- 曾根弘昭, 齊藤正一郎, 野村朋子, 古月文志, 「重金属除去ポリウレタンフォームの試作と評価」, 日本分析化学会第 55 年会, 大阪, 2006 年 9 月 22 日.
 - H. Sone, B. Fugetsu, 「Carbon Nanotubes as Adsorbents for Affinity-Based Elimination of Volatile Organic Compounds」, 北海道大学国際シンポジウム「持続可能な開発」, 札幌, 2006 年 8 月 7 日.
 - 曾根弘昭, 古月文志, 「カーボンナノチューブを用いた有機物吸着剤の試作と評価」, 第 15 回環境化学討論会, P165, 仙台, 2006 年 6 月 20 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

発明の名称 重金属捕捉剤

出願番号 特願 2006-181155 (公開中)

出願日 平成 18 年 6 月 30 日

発明者 曾根弘昭, 古月文志, 田中俊逸,

藤原直哉, 小笠原竜二, 齊藤正一郎

特許出願人 北海道大学

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古月 文志 (FUGETSU Bunshi)

北海道大学・大学院地球環境科学院・教授

研究者番号: 40281844

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: