

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560780

研究課題名（和文） 内部貫通孔を有する生体機能分子内包マイクロカプセル型分離材の開発

研究課題名（英文） Development of microcapsule-type separation material containing biological and functional molecules with interconnected spherical holes

研究代表者

塩盛 弘一郎 (SHIOMORI KOICHIRO)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：80235506

研究成果の概要（和文）：

表面から内部への貫通孔を有し、金属イオンや環境ホルモンなどと選択的に結合するタンパク質、DNA およびリポソームなどの生体および機能性の分子を内包させた多孔質マイクロカプセルを調製した。カプセルを貫通孔の多孔質とすることで表面積の増大と内部へ分離対象の水溶液が流入することによりカプセル内部の物質移動距離が短くなり抽出速度が大きく向上した。本カプセルを用いた操作が簡便な廃液からの有価物の分離回収プロセスを構築することができた。

研究成果の概要（英文）：

The microcapsules with interconnected spherical holes from the surface to the inside parts which contains biological and functional molecules, such as proteins binding selectively with metal ions or environmental hormones, DNA and liposome, were prepared. The microcapsules prepared have high surface area and easy accessibility of the outer aqueous solution to the inside of the microcapsules, which achieve high extraction rate. The effective separation processes with easy operation for the recovery of valuable resources and the removal of hazardous substances from wastewater were developed using the porous microcapsules developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：マイクロカプセル・リサイクルプロセス・分離材・多孔質材料・抽出剤・生体分子・金属結合タンパク質

1. 研究開始当初の背景

溶媒抽出による金属や有機化合物の分離は、工業的には広く行われており、高選択的

な分離技術として確立されている。しかしながら、有機溶媒を大量に使用し液体の移送を主とするプロセスであることから、工場での

精製プロセスでのみ実用化されている。溶媒抽出での有機溶媒の使用量を削減し、液体の移送と相分離の操作を簡便にできれば、選択性の高い分離プロセスとしてより広い分野で利用できると考えられる。溶媒抽出に用いられる金属や有機酸と選択的に結合する抽出剤を含んだ有機相をマイクロカプセル化することにより新しい溶媒抽出プロセスを構築できると考えられ研究が行われている。農薬を溶解する有機溶媒を内包させた抽出MCを調製し、環境中の農薬を分離回収し環境保全に利用するという報告もある

代表者は、貴金属および有機酸に結合する長鎖アミンを内包したマイクロカプセルを調製し、抽出平衡および抽出速度を検討している。共同研究者の清山は、最近、ある特定の汎用タンパク質やDNAをマイクロカプセルに内包固定化することにより貴金属のみを選択的に吸着したり、特定の環境ホルモンに対して選択的に吸着することを見だし、さらにこれらの特性は、固定化する生体高分子によって異なり、カプセルに固定化することにより新たな選択性を発現することも見だししている。

これらの結果より抽出速度を高く保つためには抽出MCの表面および内部を多孔質化し内部への貫通孔を形成させてカプセル内部へ対象物質を含んだ水相が自由に流通できるようにして供給速度を高くすると共に、カプセル壁を薄くしながらもその強度が強くなり、内包された抽出剤が自由に流動できるような構造の抽出MCが有効であると考えて本研究を計画した。また、生体高分子のマイクロカプセルへの固定化により、新たな選択性の発現が期待できると共に、その固定化メカニズムを明らかにすることにより選択性制御の新たな知見が期待できタンパク質およびDNAの構造制御による機能付与の新しい方法を提供できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、表面から内部への貫通孔を有し、金属イオンや環境ホルモンなどと選択的に結合するタンパク質、DNAおよびリポソームなどの生体分子および機能分子を高効率で内包させた多孔質マイクロカプセルを調製する。貫通孔の多孔質とすることにより表面積を増大させると共に、内部への分離対象の水溶液が容易に流通することによりカプセル内部への物質移動距離を短くすることにより抽出速度の大きな分離マイクロカプセルの開発を行う。さらに、本カプセルを用いた廃液からの有価物の選択的分離回収や有害物質の除去を目的とする簡便な操作の分離プロセスを構築する。

3. 研究の方法

W/O/W エマルジョンを出発状態として有機相での *in situ* 重合および界面での界面重合を組み合わせるによりカプセル壁を形成させ、表面から内部に連携した球状孔を有する多孔質マイクロカプセルを調製した。リポソーム、リン脂質、タンパク質、亜鉛の抽出剤である 2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A)、またはニッケルの抽出剤である LIX84-I を内包させたマイクロカプセルを調製した。

得られたカプセルの構造および調製条件の影響および金属イオンまたは環境ホルモンや農薬などの抽出特性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) PC-88A 内包多孔質マイクロカプセルの調製と Zn 抽出特性

内水相条件の異なる MC の SEM 写真を Fig. 1 に示す。内水相を添加せずに調製した MC は、内部が密な構造となっており、内水相を添加した MC は内部に連結した球形の穴のあいた多孔質構造であった。また、調製した MC の PC-88A 内包率 (E)、内包収率 (E*) および平均粒径 (D_{mc}) におよぼす内水相 NaCl 濃度の影響を Fig. 2 に示す。内水相条件による内包率の大きな変化はなかった。内包収率は全てのカプセルにおいて 80% 以上であった。平均粒径は、内水相の NaCl 濃度が高くなるに従って増加した。これは、内水相 NaCl 濃度が高くなることで内水相と外水相の浸透圧差が大きくなり、外水相から内水相へと移動する水の量が増え内水相滴が膨潤しカプセルが膨張したためと考えられる。

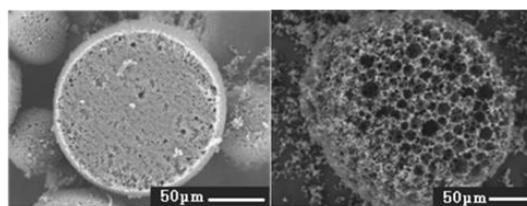
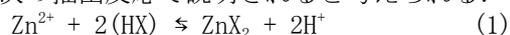


Fig. 1 内水相を添加せずに調製した MC(1) と内水相として 6.0M NaCl を用いて調製した MC(2) の SEM 写真

PC-88A 内包率の異なる MC を用いて Zn(II) 抽出量におよぼす Zn(II) の初濃度の影響を調べ、Langmuir 型吸着式を用いて MC の Zn(II) 最大抽出量を求めた。MC の PC-88A 内包量と Zn(II) 最大抽出量の関係を Fig. 3 に示す。実験結果は、傾きが 1/2 の直線上にプロットされた。このことから、PC-88A 内包 MC による Zn(II) の抽出は、1 つの亜鉛イオンに対して 2 分子の PC-88A (HX) が反応する、次の抽出反応で説明されると考えられる。



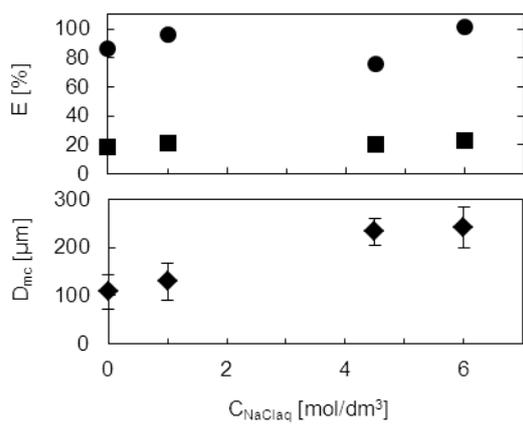


Fig. 2 調製した MC の PC-88A 内包率(E), 内包収率(E^*)および平均粒径(D_{mc})におよぼす内水相の NaCl 濃度の影響

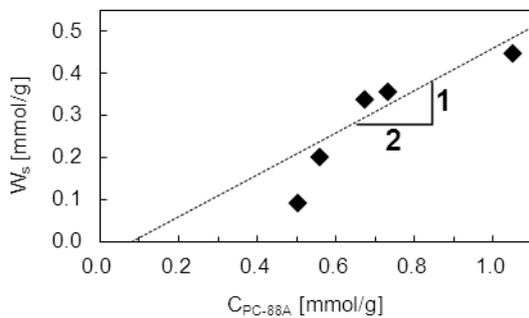


Fig. 3 MC の PC-88A 内包量と Zn(II)最大抽出量の関係

(2) LIX84-I 含浸多孔質ポリマー微粒子の調製と Ni 抽出特性

調製した (W/O/W) 型多孔質ポリマー微粒子の SEM 写真を Fig. 4 に示す. 表面および内部に連結した球状孔が形成され, 表面から内部まで球状孔は連結していた.

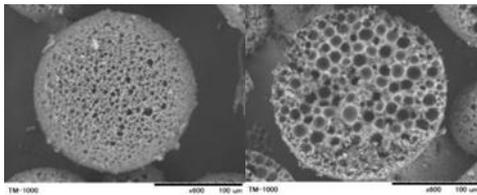


Fig. 4 使用した多孔質ポリマー微粒子の EM 写真 $W_{TOA} = 20\text{wt}\%$, $W_{DVB} = 80\text{wt}\%$, $C_{NaCl} = 4.5\text{M}$.

(W/O/W) 型多孔質ポリマー微粒子に含浸担持した LIX84-I の内包率, E および内包収率, E^* におよぼす LIX84-I 仕込み濃度の影響を Fig. 5 に示す. 内包率は, 仕込み濃度を増加させるに従い徐々に増加し, 60%程度まで増加した. 一方, 内包収率は, 調製した全ての LIX84-I 含浸多孔質ポリマー微粒子で約 80%

であった. Fig. 5 中の曲線は, 内包収率が 100% のときの内包率の理論量である.

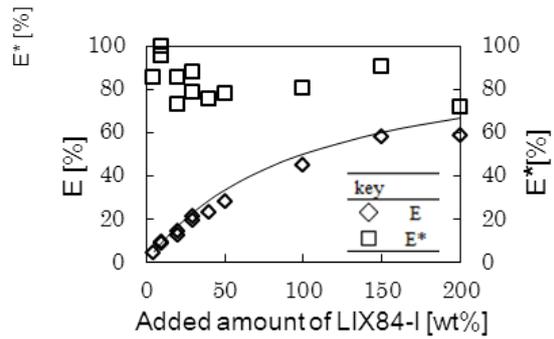


Fig. 5 内包率および担持収率におよぼす LIX84-I 濃度の影響

種々の内包率の LIX84-I 含浸多孔質ポリマー微粒子を用いたときの Ni (II) の抽出量におよぼす Ni (II) の水相平衡濃度の関係を Fig. 6 に示す. 水相の Ni (II) 濃度が増加するとともに抽出量は増加し, Ni (II) 濃度が高濃度になると抽出量は一定となった. (W/O/W) 型多孔質ポリマー微粒子への LIX84-I 含浸量が増加すると Ni (II) 抽出量も増加した.

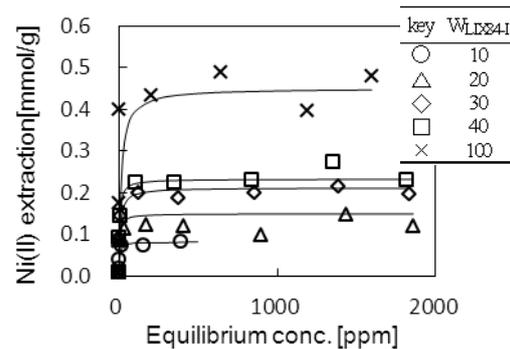


Fig. 6 Ni 抽出量におよぼす水相 Ni 濃度および LIX84-I 内包量の影響

(3) リン脂質含浸担持マイクロカプセルの調製

含浸担持法によりリン脂質を多孔質微粒子に内包させることが出来た. トリプトファンの抽出を測定したが, トリプトファンの抽出量は非常に低いことがわかった. 含浸されたリン脂質が微粒子表面に配列されていないためと考えられる.

(4) リポソーム内包多孔質マイクロカプセルの調製

内水相にリポソームを添加した W/O/W エマルジョンを調製し, 油相の塩化テレフタル酸と外水相の L-リシンの界面重合によるナイロン膜で W/O 油滴を被覆後, *in situ* 重合してリポソーム内包マイクロカプセルを調製した. カプセル内部に内包されたリン脂質量を酵素法により測定したところリポソーム

仕込み量の約 20% が内包されていることがわかった。

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 4 件)

- ① K. Shiomori, K. Saeki, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, Y. Hatate, Preparation of Large Size Microcapsules Containing Tri-n-octylamine by In situ Polymerization Combined with a Gel Inclusion Method and Their Extraction Behavior, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, Vol. 17, 2010, pp. 215-224.
- ② S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Extraction of Palladium (II) with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine, Ars Separatoria Acta, 査読有, Vol. 7, 2010, pp. 45-56.
- ③ A. Matsushita, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori, Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties of Zn(II), Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, Vol. 18, 2011, pp. 123-135.
- ④ K. Shiomori, A. Matsushita, S. Kiyoyama, T. Sana, M. Yoshida, Properties of microcapsules containing PC-88A with connected spherical pores for Zn(II) extraction, Proc. International Solvent Extraction Conference 2011, 査読有, 2011, pp. 206 (CD-ROM).

[学会発表] (計 23 件)

- ① 清山史朗, 塩盛弘一郎, 吉田昌弘, 幡手泰雄: "貫通孔保持マイクロカプセルによる貴金属の抽出" 化学工学会 第 41 回秋季大会. (20090925). 広島大学(東広島市)
- ② 清山史朗, 塩盛弘一郎, 吉田昌弘, 幡手泰雄: "貫通孔を形成させたマイクロカプセルによる Pd(II) の抽出速度" 第 2 回化学工学 3 支部合同北九州大会. (20091030). 北九州国際会議場(北九州市)
- ③ 松下明日香, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 吉田昌弘, 幡手泰雄: "抽出剤内包多孔質マイクロカプセルの調製および亜鉛の抽出特性" 第 2 回化学工学 3 支部合同北九州大会. (20091030). 北九州国際会議場(北九州市)
- ④ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 清山史朗, 真隆志, 吉田昌弘, 幡手泰雄: "連結球状孔を有する抽出剤内包マイクロカプセルによる亜鉛の抽出分離" 第 28 回 溶媒抽出討論会. (20091120). 大阪大学基礎工学部 Σ ホール(豊中市)

- ⑤ A. Matsushita, S. Kiyoyama, T. Sana, M. Yoshida, Y. Hatate, K. Shiomori: "Preparation of Porous Microcapsules Containing PC-88A and their Extraction Property of Zn(II)" The 22th Symposium on Chemical Engineering Daejeon/Chungnam (Korea)-Kyushu (Japan). (20091205). Daejeon Convention Center(韓国大田市)
- ⑥ 松下明日香, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 真隆志, 吉田昌弘, 幡手泰雄: "連結球状孔を有する PC-88A 内包マイクロカプセルによる亜鉛の抽出特性" 化学工学会 第 75 年会. (20100320). 鹿児島大学(鹿児島市)
- ⑦ K. Shiomori, A. Matsushita, S. Kiyoyama, M. Yoshida: "Microcapsules with Interconnected-Spherical Pores Containing Extractant for Zn(II)" The 8th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science. (20100625). ラマダホテルソウル(韓国ソウル市)
- ⑧ S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate: "Preparation of Through-Holed Microcapsules Entrapped Tri-n-octylamine and Extraction of Pd(II)" The 5th International Conference on Ion Exchange. (20100719). メルボルン大学(オーストラリア・メルボルン市)
- ⑨ A. Matsushita, S. Kiyoyama, T. Sana, M. Yoshida, Y. Hatate, K. Shiomori: "Preparation of Porous Microcapsules Containing PC-88A and their Extraction Property of Zn(II)" The 5th International Conference on Ion Exchange. (20100719). メルボルン大学(オーストラリア・メルボルン市)
- ⑩ 松下明日香, 塩盛弘一郎, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘: "連結球状孔を有する PC-88A 内包マイクロカプセルによる亜鉛の抽出機構" 化学工学会 第 42 回秋季大会. (20100907). 同志社大学(京都市)
- ⑪ K. Shiomori, A. Matsushita, S. Kiyoyama, M. Yoshida: "Preparation of Microcapsules with Interconnected Spherical Pores Containing 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl ester" 9th Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces. (20101101). Yoesu Convention Center(韓国麗水市)
- ⑫ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 清山史朗, 吉田昌弘: "連結球状孔を有するマイクロカプセルへの抽出剤の内包とその亜鉛抽出機構の解析" 第 29 回溶媒抽出討論会. (20101127). 広島大学(東広島市)

- ⑬ A. Matsushita, T. Sana, K. Shiomori, S. Kiyoyama, M. Yoshida: "Preparation of microcapsules containing PC-88A with interconnected spherical pores and their extraction behavior of Zn(II)" The 23rd International Symposium on Chemical Engineering. (20101204). 九州産業大学(福岡市)
- ⑭ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘: "連結球状孔を有する抽出剤内包マイクロカプセルを用いる亜鉛のカラム分離特性" 化学工学会 第 76 年会. (20110322). 東京農工大学(小金井市)
- ⑮ K. Shiomori, A. Matsushita, S. Kiyoyama, M. Yoshida: "Column extraction properties of Zn(II) using microcapsules containing PC-88A with interconnected spherical pores" The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science. (20110531). 関西大学(大阪府)
- ⑯ S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida: "Preparation of TOA Entrapped Microcapsules and Their Morphology Control for Rapid Extraction of Metal Ion" The 8th World Surfactant Congress, (20110606), オーストリアセンター(ウィーン)
- ⑰ K. Shiomori, S. Kiyoyama, M. Yoshida: "Microencapsulation of Lipase In Polymer Nano-Capsules Prepared Using Reverse Micellar System" The 8th World Surfactant Congress. (20110606).オーストリアセンター(ウィーン)
- ⑱ 塩盛弘一郎, 北林卓朗, 清山史朗, 吉田昌弘: "連結球状多孔質を有するポリマー粒子を用いる抽出剤含浸樹脂の調製と吸着挙動" 化学工学会 第 43 回秋季大会. (20110915). 名古屋工業大学(愛知県)
- ⑲ 北林卓朗, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎: "LIX-84I を含浸担持させた連結球状多孔質ポリマー粒子によるニッケルの抽出挙動" 第 30 回溶媒抽出討論会. (20111125). シーガイアコンベンションセンター(宮崎県)
- ⑳ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘: "連結球状孔を有するPC-88A 内包マイクロカプセルによる亜鉛のカラム分離" 第 30 回溶媒抽出討論会. (20111125).シーガイアコンベンションセンター(宮崎県)
- ㉑ S. Inoue, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori: "Extraction of ethanol from aqueous solution using phenolic extractants and their microcapsules" The 24th International Symposium on Chemical Engineering. (20111203). 慶州現代ホテル(韓国・慶州市)

- ㉒ T. Kitabayashi, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori: "Preparation of large porous polymeric particles impregnated LIX84-I and their extraction property of nickel (II)" The 24th International Symposium on Chemical Engineering. (20111203). 慶州現代ホテル(韓国・慶州市)
- ㉓ 菅原 聡一郎, 吉田 昌弘, 愛甲 涼子, 大角 義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗: "強誘電性液晶を認識部位として導入したマイクロスフェアのアミノ酸誘導体のキラル分離能評価" 化学工学会 第 77 年会. (20120315). 工学院大学(東京都)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 無電解ニッケルめっき廃液の再生処理方法

発明者: 塩盛弘一郎, 清山史朗, 福永克明, 真隆志

権利者: 宮崎大学, 都城高専

種類: 特許

番号: 特願 2010-286875

出願年月日: 2010.12.21

国内外の別: 国内

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等: なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩盛弘一郎 (SHIOMORI KOICHIRO)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号: 80235506

(2) 研究分担者

清山史朗 (KIYOYAMA SHIRO)

都城工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号: 90300665

(3) 連携研究者

()

研究者番号: