

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25年 5月27日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510007

研究課題名（和文） 不織布型固相抽出材を用いる降水中微量元素の多点観測用オンサイト固定化システム

研究課題名（英文） On site preconcentration of trace elements in rainwater using a non-woven fabric made from a chelating fiber

研究代表者

加賀谷 重浩（KAGAYA SHIGEHIRO）

富山大学・大学院理工学研究部（工学）・教授

研究者番号：50272894

研究成果の概要（和文）：

降水中の微量元素を現場にて濃縮，固定化できるシステムを開発した。あらかじめ適度にカルボキシメチル化したポリエチレンイミンを，ビスコース溶液と混合し，湿式紡糸することにより，繊維状固相抽出材を調製した。これをニードルパンチ法にて不織布化した。これを市販のろ過器に装着し，降水を通過させることにより微量元素を固定化することが可能であった。

研究成果の概要（英文）：

A system using a non-woven fabric made from a chelating fiber was developed for on site preconcentration of trace elements in rainwater. The chelating fiber containing carboxymethylated polyethyleneimine as a polymer ligand was prepared with a wet spinning technique using a mixture of a viscose solution and the polymer ligand. A non-woven fabric was also prepared with a needlepunch technique using the chelating fiber. When a rainwater sample containing trace elements was then passed through into the non-woven fabric placed on a commercially available filter folder, the trace elements could be captured on the non-woven fabric.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境分析，降水分析，微量元素定量，固相抽出法，不織布

1. 研究開始当初の背景

（1）近年，人の健康や生活環境に影響をおよぼす有害元素が世界各地に降る雨から検出されており，その沈着量の慎重な監視が必要となってきている。一方，微量元素は環境における物質循環を解明するための重要な

指標として利用されている。このように，降水に含まれる微量元素量を把握することは，それら元素の大気圏，水圏，生物圏などでの循環を理解し，我々の健康・生活環境を保全する上できわめて重要である。

（2）急速な経済成長が続く東アジア地域に

おいては、大気汚染が深刻な問題となっている。日本海沿岸地域、特に富山県においては、大陸からの偏西風の風下にあたり、酸性降下物質や黄砂などが大量に輸送されていることから、経済活動により人為的に排出された様々な元素の沈着が懸念される地域である。

(3) 我が国における降水中微量元素の定量は、東京や東広島などで行われている。しかし、これらはいずれも定点あるいは数点での観測であり、多点での同時観測による微量元素沈着の全体像の把握を試みた例はない。また、富山県内の降水中微量元素を定量した例も見当たらない。

(4) 多元素を同時定量可能な ICP 発光分光分析、ICP 質量分析などは、降水中微量元素の定量に有用である。しかし、これらを用いて多点観測を行う場合、試料採取時に微量元素が採取容器壁への吸着やそれ自身による沈殿により損失する、採取した大量の試料の研究室への搬送が予想以上に大変である、研究室で多数の試料に煩雑な前処理（分離濃縮など）を施さねばならない、などの問題が生じる。もし、降水採取時にオンサイトで微量元素を固相抽出材などに分離濃縮・固定化できれば、これらの課題は一気に解消できるだろう。

(5) 固相抽出材としては、キレート樹脂など、粒子状のものが市販されており、便利に利用できる。しかし、これらキレート樹脂を降水中微量元素のオンサイト固定化に適用すべく予備検討を行ったところ、樹脂が微細ゆえ降雨の自然通液性に難があること、元素捕捉速度が小さいため定量的な捕捉が困難であること、などの課題が明らかとなった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、降水中微量元素をオンサイト固定化するための固相抽出材を開発することを第一の目的とした。開発する固相抽出材の特長としては、大きな元素捕捉速度を有し、自然通液性に優れることを目指した。

(2) 大きな元素捕捉速度を有する固相抽出材とするため、元素を捕捉するための化合物（配位子）を高分子化することにした。基本骨格をポリエチレンジアミンあるいはポリアリルアミンなどの高分子アミン化合物とし、これを未修飾のまま、または適切に修飾し、元素捕捉挙動を詳細に検討し、有用な高分子配位子を探索した。

(3) 自然通液性に優れた固相抽出材とするため、形状を従来の粒子状ではなく、繊維状

とすることにした。繊維状固相抽出材の基材にはレーヨンを採用し、一般的な製法であるビスコース法において、高分子配位子や粉砕して微粒子化した高分子配位子固定化キレート樹脂をビスコース溶液に加え混合し、湿式紡糸することにより調製した。

(4) さらに調製した繊維状固相抽出材を不織布化し、実用性向上を目指した。一般的な不織布化法であるウォータージェット法、ニードルパンチ法などによる不織布化を試みるとともに、添加剤による不織布強度・使いやすさの向上についても検討した。

(5) 得られた不織布型固相抽出材を用い、降水中微量元素のオンサイト固定化の可能性に関する検討を行った。

(6) 元素捕捉能力のさらなる向上を目指し、アクリル繊維を基材とし、これにポリエチレンジアミンなどのアミン化合物を化学修飾することにより繊維状固相抽出材を調製した。この元素捕捉特性について、詳細に検討した。

3. 研究の方法

(1) 高分子配位子：高分子配位子の元素捕捉特性について、粒子状基材に固定化して基礎評価した。グリンジルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとを反応させ、基材樹脂を調製した。これに分子量の異なる数種のポリエチレンジアミンあるいはポリアリルアミンを導入した。樹脂状のこれらを、種々のモノクロ酢酸量を用いてカルボキシメチル化した後、固相抽出カートリッジに充填し、20 種以上の元素について、元素捕捉特性（pH、流速、液量の影響など）を評価した。また、導入したポリエチレンジアミンを、未修飾のもの、無水酢酸を用いて *N*-アセチル化したもの、パラホルムアルデヒドと亜リン酸とを用いてホスホメチル化したもの、についても元素捕捉特性を評価した。得られた結果より、繊維状固相抽出材に適した高分子配位子を選択した。

(2) 混合紡糸法による繊維状固相抽出材の調製：ビスコース溶液に高分子配位子、または微粒子化した高分子配位子固定化キレート樹脂を混合した後、湿式紡糸することにより繊維状固相抽出材を調製した。得られた材を固相抽出カートリッジに充填し、20 種以上の元素の捕捉特性を評価し、同種の高分子配位子を導入した樹脂を用いた場合の結果と比較検討した。

(3) 繊維状固相抽出材の不織布化：得られた繊維状固相抽出材をニードルパンチ法な

らびにウータージェット法により不織布化した。これを直径 47 mm に切り抜き、市販の吸引ろ過装置に装着して、元素を含む試験溶液をバキュームコントローラーで速度を調整しながら通液し、元素捕捉特性を検討した。さらに、捕捉された微量元素を溶出させるための溶出方法についても検討した。なお、本研究は、研究協力者である井上嘉則（日本フイルコン）の協力を得て行った。

(4) 不織布型固相抽出材の降水中微量元素のオンサイト固定化：粒子態元素をろ別する粒子カットフィルター、溶存態元素を捕捉・固定化する不織布型固相抽出材を組み合わせ、市販の直径 47mm 用フィルターホルダーを利用した微量元素のオンサイト固定化システムを試作した。

製作したシステムを用い、実際に降水（微量元素を添加したものを含む）をそのまま通液させても十分な元素捕捉能力を発揮できるか評価した。得られた知見をもとに、降水中微量元素の多点観測への応用の可能性について探った。

(5) 化学修飾法による繊維状固相抽出材の調製：市販アクリル繊維をペンタエチレンヘキサミン・水・2-プロパノール混合溶液に浸漬して加熱し、繊維上にペンタエチレンヘキサミンを導入した。この際、それぞれの添加量、反応温度、反応時間、反応スケールの最適化を行った。得られた繊維状固相抽出材を用い、回分式操作にて 20 元素以上の元素に対する捕捉特性を評価した。また、固相抽出カートリッジに充填し、流れ式操作による評価も行った。ペンタエチレンヘキサミンよりも分子量の小さいいくつかのエチレンイミンオリゴマーを導入し、元素捕捉能力を比較した。さらに繊維上に導入されたペンタエチレンヘキサミンを、モノクロロ酢酸を用いてカルボキシメチル化し、その元素捕捉特性について、湿式紡糸法により調製した繊維状固相抽出材と比較検討した。

4. 研究成果

(1) 高分子配位子：エチレンイミンオリゴマーを樹脂に導入し、次いでこれをカルボキシメチル化したキレート樹脂を調製し、この元素捕捉特性を明らかにした。エチレンイミンオリゴマーの分子量が大きくなるにつれて元素捕捉能力が増す傾向が認められた。カルボキシメチル化率を変化させることにより、元素捕捉能力を制御できることも明らかにした。また、ポリアリルアミンを同様にカルボキシメチル化することにより、同等の元素捕捉能力が発現されることも見いだした。さらに、未修飾のポリエチレンイミン、

ポリエチレンイミンを *N*-アセチル化したもの、ホスホメチル化したもの、なども高分子配位子として特徴ある元素捕捉特性を有することを明らかにした。得られた結果から、キレート繊維に混合紡糸する高分子配位子の構造としては、多元素同時捕捉能力を有し、捕捉元素の脱離も容易であった、適度にカルボキシメチル化したポリエチレンイミンが有用であると結論した。

(2) 湿式紡糸法による繊維状固相抽出材の調製：ビスコース溶液に、適度にカルボキシメチル化したポリエチレンイミンあるいはポリアリルアミン、または微粒子化したカルボキシメチル化ポリエチレンイミン固定化キレート樹脂を混合し、湿式紡糸することにより繊維状固相抽出材を調製することに成功した。この繊維による元素捕捉特性を評価したところ、元素捕捉の迅速性に優れていることを見いだした。また、元素捕捉挙動は、同種の高分子配位子を導入した樹脂と類似していた。なお、湿式紡糸法においては、既存のレーヨン製造設備を利用可能であり、量産化も容易であることから、繊維状固相抽出材は樹脂状固相抽出材に比べ極めて安価に調製できることが魅力的である。



Fig. 1 調製した繊維状固相抽出材

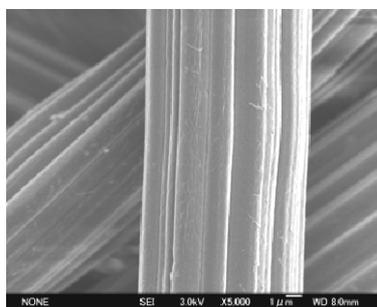


Fig. 2 調製した繊維状固相抽出材の電子顕微鏡写真

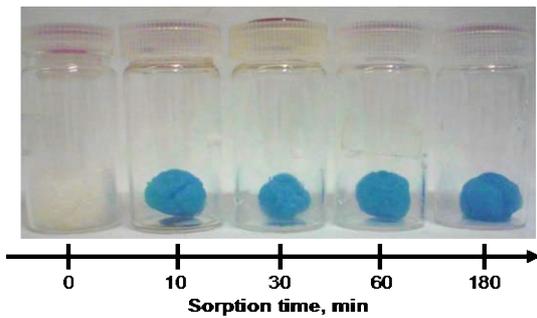


Fig. 3 繊維状固相抽出材による銅イオンの抽出

(3) 繊維状固相抽出材の不織布化：一般的な不織布化法であるニードルパンチ法を用いてキレート繊維を不織布化した。直径 47 mm に切り抜き、これを市販の吸引ろ過装置に装着して元素捕捉特性について評価したところ、同様の官能基を導入した樹脂、原綿であるキレート繊維に比べ遜色ない結果が得られた。捕捉された元素は、硝酸溶液を用いることで容易に脱離可能であった。ウォータージェット法を用いる不織布化も行い、同等の能力を有するものを調製可能であったが、作業性などを考慮し、ニードルパンチ法の方が便利であると判断した。



Fig. 4 不織布型固相抽出材

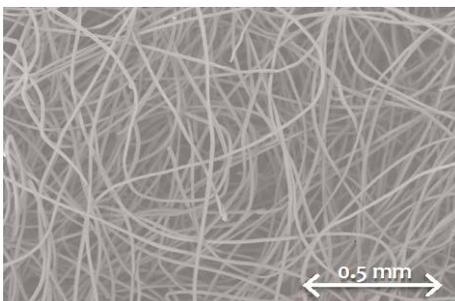


Fig. 5 不織布型固相抽出材の電子顕微鏡写真

この結果を受け、不織布型固相抽出材調製法の改善を、ニードルパンチ法を用いて行った。熱溶融繊維を添加し全体を熱加工したもの、縁のみを熱加工したもの、また紙すき法を用いた場合はキレート繊維を叩解した後不織布化したものなど、全 14 種の固相抽出材を調製し、20 種以上の元素の捕捉特性を調べ、原綿 (キレート繊維) のそれと比較した。その結果、ニードルパンチ法を用い、縁のみを熱加工したものが、元素捕捉におよぼす pH の影響、試料水通液速度の影響、試料液量の影響などにおいて原綿と同等の性能を有し、市販のフィルターホルダーに設置しても液漏れなしに適用できることを明らかにした。

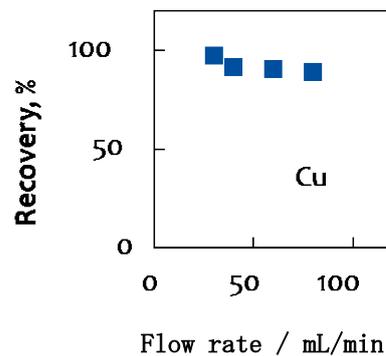


Fig. 6 不織布型固相抽出材を用いる銅イオンの抽出におよぼす試料流速の影響

(4) 不織布型固相抽出材の降水中微量元素のオンサイト固定化：富山市にて降雪を採取し、融解した後、21 種の元素を添加した試料を用い、各元素の分離濃縮を行った。その結果、元素捕捉におよぼす pH の影響においては、純水に元素を添加した場合とほぼ同等の結果が得られた。すなわち、酸性から中性にかけてアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を捕捉せず、モリブデン、バナジウムを捕捉し、また弱酸性からアルカリ性にかけてカドミウム、コバルト、銅、鉄、ニッケル、鉛なども捕捉可能であった。このことから、降雪、降水などに含まれる共存成分の影響なく、これらの元素の分離濃縮に適用可能であると考えられた。また、試料水が固相抽出材を自然流下可能であることが確認され、降水採取時に加圧、減圧などの駆動力なしに降水を固相抽出材に通液できる可能性があることが示唆された。また、市販の吸引ろ過器具 (ろ紙直径 47mm 用) に直径 47mm 不織布型固相抽出材を装着し、粒子状物質の除去を目的としてメンブレンフィルター (親水性 PTFE 製、孔径 0.45 μm) を固相抽出材の上に設置した。このシステムに降水を導入したところ、自然流下可能であることが確認された。固相抽出材と降水との接触時間 (降水の滞留時

間)は、ドレンパイプの高さを調節することにより制御することが可能であったが、降水量の変動による調節が必要であり、この点が課題であることが明らかになった。しかしながら、システムは単純かつ安価にて構築できることから、多点観測にも適用でき、微量元素の湿性沈着に関する二次元的情報を取得できる可能性を有していた。

(5) 化学修飾法による繊維状固相抽出材の調製: アクリル繊維をペンタエチレンヘキサミン・水・2-プロパノール混合溶液に浸漬して加熱することにより、アクリル繊維中のニトリル基にペンタエチレンヘキサミンを導入したキレート繊維を調製することが可能であることを明らかにした。この繊維の24元素に対する捕捉特性を評価したところ、酸性領域中で金、パラジウム、白金などを選択的に捕捉可能であることを見いだした。また、pH 上昇とともに遷移金属元素も捕捉可能であった。なお、ペンタエチレンヘキサミンより分子量の小さいエチレンジアミン、トリエチレントラミンを導入した繊維状固相抽出材も調製したが、ペンタエチレンヘキサミンを導入したそれに比べ元素捕捉容量は小さかった。次いで、繊維上ペンタエチレンヘキサミンのカルボキシメチル化を試みたが、元素捕捉挙動に顕著な変化は認められなかった。以上の結果から、ペンタエチレンヘキサミンの一級アミン部位がすべて繊維中のニトリル基と反応し、カルボキシメチル化されにくくなったのではないかと考えられた。このことから、アクリル繊維を基材とし、化学修飾法により調製した繊維状固相抽出材より、湿式紡糸法により調製した材の方が、降水中微量元素のオンサイト固定化には適していると考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① 加藤敏文, 宮崎寛之, 加賀谷重造, 遠田浩司, 井上嘉則, 齊藤満, カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定したキレート樹脂微粒子をビスコースに添加して湿式紡糸したキレート繊維による微量元素の固相抽出分離, 分析化学, 2012, 61, 621-628, 査読有.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/61/7/61_621/_pdf

② S. Kagaya, H. Miyazaki, Y. Inoue, T. Kato, H. Yanai, W. Kamichatani, T. Kajiwara, M. Saito, K. Tohda, Chelating fibers prepared with a wet spinning technique using a mixture of a viscose

solution and a polymer ligand for the separation of metal ions in an aqueous solution, J. Hazard. Mater., 2012, 203-204, 370-373, 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.034>

[学会発表] (計26件)

① 加賀谷重造, 岡山佳聖, 伊藤雅法, ペンタエチレンヘキサミン型キレート繊維による貴金属元素の吸着日本分析化学会第73回分析化学討論会, 2013年05月18日, 函館.

② 加賀谷重造, 廃水からの元素分離除去・回収技術, 富山県生活環境文化部平成24年度産業廃棄物排出抑制・減量化セミナー(招待講演), 2013年02月20日, 富山.

③ 加賀谷重造, 富山の水を... ~元素分離研究からのアプローチ~, 富山大学「高低差4,000m富山環境」プロジェクト第5回富山環境プロジェクトフォーラム(招待講演), 2013年01月16日, 富山.

④ 伊藤雅法, 岡山佳聖, 加賀谷重造, 化学修飾法によるキレート繊維の開発: アクリル繊維へのペンタエチレンヘキサミンの導入条件の検討, 日本分析化学会中部支部「分析中部・ゆめ21」若手交流会・第12回高山フォーラム, 2012年11月16日, 高山.

⑤ 佐伯祐美, 森島大希, 加賀谷重造, 井上嘉則, 上茶谷若, 梁井英之, 齊藤満, カルボキシメチル化ポリアリルアミン型キレート樹脂を用いる微量元素の分離濃縮, 日本分析化学会中部支部「分析中部・ゆめ21」若手交流会・第12回高山フォーラム, 2012年11月16日, 高山.

⑥ 加賀谷重造, 元素分離材とそれを用いる元素分離技術, 日本分析化学会中部支部「分析中部・ゆめ21」若手交流会・第12回高山フォーラム, 2012年11月16日, 高山.

⑦ 加賀谷重造, 池田涼, 井上嘉則, 加藤敏文, 齊藤満, 遠田浩司, メチルホスホン化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いる微量元素の分離濃縮, 日本分析化学会第72回分析化学討論会, 2012年05月19日, 鹿児島.

⑧ 加賀谷重造, 元素分離濃縮のためのカルボキシメチル化ポリエチレンイミン型吸着材, 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(依頼講演), 2011年11月5日, 松本.

⑨ 梶原健寛, 上茶谷若, 井上嘉則, 齊藤満, 加賀谷重造, 小林泰之, 山本敦, 両性イオン型高分子混合繊維状吸着材における水溶性化合物抽出に及ぼす担持金属の影響, 日本分析化学会第 60 年会, 2011 年 09 月 16 日, 名古屋.

⑩ 浦嶋翔, 加賀谷重造, 井上嘉則, 梶原健寛, 齊藤満, 遠田浩司, N-アセチル化ポリエチレンイミン型樹脂による貴金属の分離回収, 日本分析化学会第 60 年会, 2011 年 09 月 14 日, 名古屋.

⑪ 佐伯祐美, 加賀谷重造, 井上嘉則, 梶原健寛, 齊藤満, 遠田浩司, カルボキシメチル化ポリアリルアミン型キレート樹脂による微量元素の固相抽出分離, 日本分析化学会第 60 年会, 2011 年 09 月 14 日, 名古屋.

⑫ 加賀谷重造, 富山における大気中水銀の測定, 全国環境研協議会東海近畿北陸支部 支部共同調査研究 第 29 回情報交換会 (依頼講演), 2011 年 07 月 21 日, 富山.

⑬ S. Urashima, S. Kagaya, Y. Inoue, W. Kamichatani, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda, Recovery of iodine using ion exchange resin immobilizing polyethyleneimine, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011 年 05 月 23 日, 京都.

⑭ Y. Saeki, S. Kagaya, Y. Inoue, W. Kamichatani, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda, Comparison of abilities of amino carboxylic acid-type chelate resins for separation and preconcentration of trace elements in water samples, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011 年 05 月 23 日, 京都.

⑮ T. Kajiwara, S. Kagaya, Y. Inoue, W. Kamichatani, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda, Solid phase extraction of trace elements with a chelate resin immobilizing carboxymethyl polyethyleneimine, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011 年 05 月 23 日, 京都.

⑯ 佐伯祐美, 加賀谷重造, 井上嘉則, 上茶谷若, 梁井英之, 齊藤満, 遠田浩司, カルボキシメチル化ポリアリルアミン型キレート樹脂の元素捕捉特性, 日本分析化学会第 59 年会, 2010 年 09 月 15 日, 仙台.

⑰ 梶原健寛, 加賀谷重造, 井上嘉則, 上茶

谷若, 梁井英之, 齊藤満, 遠田浩司, カルボキシメチル化架橋ポリアリルアミン型キレート樹脂における元素捕捉特性, 日本分析化学会第 59 年会, 2010 年 09 月 15 日, 仙台.

⑱ 加賀谷重造, 佐伯祐美, 井上嘉則, 上茶谷若, 梁井英之, 齊藤満, 遠田浩司, アミノカルボン酸型市販キレート樹脂の微量元素分離濃縮能力の比較, 日本分析化学会第 71 回分析化学討論会, 2010 年 05 月 15 日, 島根.

⑲ 梶原健寛, 加賀谷重造, 井上嘉則, 上茶谷若, 梁井英之, 齊藤満, 遠田浩司, カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂による酸性条件下での微量元素分離濃縮, 日本分析化学会第 71 回分析化学討論会, 2010 年 05 月 15 日, 島根.

⑳ 梁井英之, 加賀谷重造, 宮崎寛之, 井上嘉則, 齊藤満, 遠田浩司, 長鎖アミノカルボン酸型キレート性不織布およびキレート樹脂における希土類元素, ウランおよびトリウム抽出特性, 日本分析化学会第 71 回分析化学討論会, 2010 年 05 月 15 日, 島根.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加賀谷 重浩 (KAGAYA SHIGEHIRO)
富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・教授
研究者番号 : 50272894

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし