

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 23 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23651058
 研究課題名（和文） 比重を自己制御できるインテリジェント吸着剤の開発
 研究課題名（英文） Development of intelligent adsorbents whose specific gravity can be controlled
 研究代表者
 田中 俊逸（TANAKA SHUNITZ）
 北海道大学・大学院地球環境科学研究院・教授
 研究者番号：30142194

研究成果の概要（和文）：実環境での吸着剤の使用を効率的かつ容易とするために、一旦は水の底に沈み、そこで汚染物質を吸着した後、水面に浮上する新規吸着剤の開発を行った。「浮き」として二酸化炭素の気泡やシラスバルーン、「重り」として炭酸カルシウムやグルコースなどを用い、イオン交換反応や酵素反応をゲルビーズ内で展開し、比重を制御することによって、吸着後に水面に浮上する新規の吸着剤の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：In order to make the use of adsorbents in real environments effective and easy, new types of adsorbents, which sink to the bottom of water and adsorb pollutants there, and then can float up on the surface of water, were developed. By using the bubbles of carbon dioxide or balloon of silica as a float and calcium carbonate or glucose as a weight, and introducing the ion-exchange and enzyme reactions into the gel beads, we developed successfully some types of adsorbents having floating ability after adsorption.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |

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：吸着剤、アルギン酸ゲルビーズ、浮きと重り、シリカバルーン、微細気泡

1. 研究開始当初の背景

わが国では日常の企業活動から排出される廃棄物や汚染物質は、国や地方自治体の法律や条例によって管理が十分行われており、現在ではこれらによる汚染はほとんどなくなりつつある。しかし一方で、事故や自然災害による汚染物質の環境への排出は、多くは

ないが時々起っている。古くは福井県沖の日本海でロシアのタンカー事故による原油流出事故が、また最近では東日本大震災の際、福島第一原子力発電所からの放射性物質の排出事故が起こっている。世界的に見ても、2005年に中国東北部で化学工場の爆発事故に伴いニトロベンゼンが松花江へ流出する

事故が起きている。また、メキシコ湾において海上石油採掘施設の事故による原油流出事故が起きている。事故によって流出した汚染物質の回収には常に困難が伴う。事故の際に用いられる吸着剤に求められる機能としては、吸着能力が高いのは言うまでもないが、その他に入手が容易で安価である、移送が容易にできる、回収が容易であるなどである。このうち、吸着剤の回収の容易さは最も重要な機能の一つである。そこで本研究では、汚染物質を吸着後に水面に浮上し、容易に回収可能な吸着剤の開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、吸着剤自らその比重を制御でき、時間とともに、あるいは十分な吸着が行なわれた後で、吸着剤が水面に浮上するような吸着剤の開発を行うことを目的とした。すなわち、吸着体を内包したアルギン酸ゲルビーズの中に比重を制御するシステムを導入し、吸着が実行された後に水面に浮上する吸着剤の開発を行ったものである。アルギン酸ゲルビーズの比重は水よりも大きく、そのままでは水に沈む。これを浮上させるためには、(1) 化学反応によりゲル内に気泡を発生させて浮上させる。(2) 気泡を内包させたゲルビーズに固体物質の「重し」をつけて沈ませ、この重しの水への溶解や分解によって浮上させる。また、(3) 酵素とその基質をゲルビーズ内に内包させ、酵素反応によって生じる気体で気泡をゲル内に蓄積させ浮上させるものなど、様々な方法が考えられる。本研究では、これらの方法による比重制御のシステムをアルギン酸ゲルビーズに導入した。また、シラスバルーンが水に浮く性質を利用して、シラスバルーンの表面にチオール基を導入し、重金属イオンで汚染された土壌と混合したあと、両者を水に投入することで、水面に浮上するシラスバルーンを土壌から分離する方法についても検討した。さらに、放射性セシウムの除去のために、プルシアンブルーを内包したアルギン酸ゲルビーズの開発も行った。

3. 研究の方法

(1) あらかじめゲル内に気泡を内包させ、気泡を「浮き」、炭酸カルシウムを「重し」として作製したゲルビーズは、最初、炭酸カルシウムの重しによって水に沈むが弱酸性溶液中で炭酸カルシウムが徐々に水に溶けることによって重しはずれると、比重が水より軽くなって浮上する。また、「浮き」と「重し」として用いる物質について検討し最適化を図った。

(2) 吸着剤への汚染物質の吸着の完了（吸着剤の吸着サイトがほぼ全て汚染物質で埋まったとき）を認識して、それをトリガーと

して浮上するような吸着剤の開発のために、プロトン型イオン交換体を用いて、重金属イオンをこの吸着体に吸着させ、このとき重金属イオンと交換され排出されたプロトンが、ゲル内の CaCO_3 と反応し二酸化炭素の気泡をゲル内に生じさせることで浮上させる。

(3) ゲル内にイースト菌とグルコースを内包させ、イースト菌の行う酵素反応によって生じる気体をゲル内に蓄えることによって浮上させる。ゲル内の菌量、基質量や反応条件を制御することによって、浮上に要する時間を制御する。また、反応の温度依存性についての検討も行った。

4. 研究成果

(1) 水底から水面へ移動する機能を持ったアルギン酸ゲルビーズの開発

アルギン酸ゲルビーズは、最初、重りの影響によって沈降するが、炭酸カルシウムの溶解で比重が徐々に小さくなり、最後は炭酸ガスの浮力で水底から水面へ移動する様子を確認した。炭酸ガスはアルギン酸ゲルビーズのゲル化の過程で、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の反応によって発生したものであり、これがゲルビーズの浮力となる。炭酸ガスの量は炭酸水素ナトリウムの濃度によって決まり、またクエン酸の添加量を調整することで、比較的大きさの均一な気泡を内包することができた。炭酸カルシウムの溶解で発生する炭酸ガスは重炭酸イオンに変化するため、全体の浮力として寄与しないと考えられる。従って炭酸カルシウムの含有量が多くなるにつれ、アルギン酸ゲルビーズが底部に滞留する時間は長くなった。比重の変化量は炭酸カルシウムの溶解に作用する水素イオン濃度によって決まる。アルギン酸溶液の濃度が低い条件で作製されたゲルビーズは、炭酸ガスや炭酸カルシウムを多く内包できるがゲル密度が小さくゲル内の水の移動が容易となることから、ゲル内部の炭酸ガスの消滅が早くなった。一方、アルギン酸溶液の濃度が高くなるにつれ、ゲルビーズに内包できる炭酸ガスや炭酸カルシウムの量は少なくなるが、ゲル密度が高い分、炭酸ガスはゲルから抜けにくくなり、ゲルに内包された炭酸ガスの量は長期間維持できることがわかった。これらの結果から、「浮き」となる炭酸ガスの気泡の維持と「重り」となる炭酸カルシウムの溶解によって、水底または水中に集中している汚染物質との接触効率を向上させ、水面での回収が容易となる新たな吸着剤の作製が可能であることを示した。

(2) イオン交換樹脂を用いる吸着の完了によって浮上する吸着剤の開発

プロトン型のイオン交換樹脂をアルギン酸ゲルビーズに内包させ、同時に「重し」としての炭酸カルシウムを「浮き」の気泡と

もに樹脂周辺に配置する。このゲルビーズをセシウムイオンの溶液に投入すると、セシウムイオンと樹脂のプロトンとがイオン交換し、セシウムイオンが樹脂に捕集されると同時にプロトンを放出する。樹脂から放出されたプロトンが周辺に存在する「重し」の炭酸カルシウムを溶解させるため浮上してくる。気泡と炭酸カルシウムの量を調製することにより、樹脂のイオン交換容量の近くまでセシウムイオンを吸着した後でゲルビーズが浮上するように制御することが可能であった。

(3) 超微細中空体（シラスバルーン）への疎水基の導入とハイドロゲルの浮力の制御

シラスバルーンは、火山灰から産出されるシラスを高温で焼成することで得られるシリカとアルミナを主成分とした超微細中空体であり、断熱材や緩衝材等の優れた充填剤として用いられている。しかし、これを水媒体中で用いる時、pHなどの外部環境の変化によってシラスバルーンの表面が劣化しやすく、水中でも長期にわたって中空体を維持する工夫が必要となる。本研究はシラスバルーンの表面にいくつかの疎水基を化学修飾し、材料の耐酸性や耐アルカリ性の効果を評価した。また、アルギン酸ゲルビーズにシラスバルーンと炭酸カルシウムを内包し、アルギン酸ゲルビーズの浮上や沈降の様子から、水中におけるシラスバルーンの浮力の安定性を明らかにした。

シラスバルーンは、鹿児島県のシラックスウ社で製造されたものを購入し、水との比重差で水面に浮いたものだけを使用した。シラスバルーンの表面にトリクロロオクタデシルシラン基またはステアリン酸基を化学修飾した後、エタノールと水の順で洗浄した。1wt%のアルギン酸に、1wt%のシラスバルーンと0-10wt%の炭酸カルシウムがそれぞれ添加された直径約7mmのアルギン酸ゲルビーズを100粒作製し、硝酸または水酸化ナトリウムでpHを2から10に調整した溶液1Lに添加した。アルギン酸ゲルビーズの比重の変化は1時間毎に測定した。中空体の表面構造の特徴はFT-IRや低真空型SEMを用いて観察した。水中に3日以上曝されたシラスバルーンは亀裂や穴が多数あることをSEMで確認した。シラスバルーンを内包したアルギン酸ゲルも同期間で沈降することから、シラスバルーンの劣化によって内部へ水が入り込み、浮力が徐々に失われたものと考えられる。とくにアルカリ性の環境ではシリカ表面の溶解によって中空構造が破壊されやすくなり、シラスバルーンの浮力はより早く失われた。一方で、疎水基によって修飾されたシラスバルーンを内包したアルギン酸ゲルビーズはアルカリ性の環境でも水面で6日以上浮いていた。ただし、ステアリン酸基を水素結合で修飾したシラスバルーンはプロトンとの反応によってシラスバルーンの表

面から脱離しやすいため、酸性の環境では表面の疎水性と浮力は維持できなかった。オクタデシル基を共有結合で修飾したシラスバルーンは、いかなるpH条件にも関わらず、長期にわたって疎水基を表面に固定できることを確認した。アルギン酸ゲルビーズの比重は、炭酸カルシウムの溶解によって徐々に小さくなり、シラスバルーンの浮力が重力より大きくなったところでアルギン酸ゲルビーズは浮上した。このとき、オクタデシル基が修飾されたシラスバルーンは疎水性の向上によってシラスバルーン表面の劣化や水の浸透を防ぐため、アルギン酸ゲルビーズ内で強い浮力を維持できた。このことから、シラスバルーンの疎水化は水中で中空体を安定に維持するために有効であることが分かった。

シラスバルーンの水に浮く性質をより有効に用いるために、シラスバルーンの表面にチオール基を導入し、重金属イオンとの結合力を付加させた。このチオール修飾シラスバルーンを、カドミウムや鉛イオンで汚染された土壌と酸溶液中で混合した後、静置する。土壌は水の底に沈むが、シラスバルーンは水の表面に浮上するため、両者を簡単に分離することができる。シラスバルーンの物理的強度はあまり強くないので、激しい混合は出来ないが、緩やかな混合であれば、この吸着剤を用いた手法を用いることができ、分離回収が容易な吸着剤の開発を行うことができた。

(4) プルシアンブルーを内包したアルギン酸ゲルビーズの開発とセシウムの吸着除去

プルシアンブルー（PB）はセシウムに対する高い吸着能力が知られている。しかし、土壌からセシウムを溶出させた処理水には多量の酸や塩が含まれているため、実際のPB粉末へのセシウムの吸着容量や吸着速度は著しく低下する。さらに、PB粉末の分散によって処理水からのPBの回収が困難な場合がある。本研究ではPBを内包したアルギン酸ゲルビーズ（PB-AG）を作製し、処理水を想定した水中でのセシウムの吸着除去能力を評価した。特に、pHや塩濃度によるセシウムの吸着容量の影響や、PB-AG内のPB粒子の分散性の違いによるセシウムの吸着速度の影響について検討した。

PB-AG作製方法は、アルギン酸水溶液にフェロシアン化カリウムを加えた溶液を Ca^{2+} 溶液に滴加してAGを作製した。そのAGをFe(III)イオン溶液に浸漬させると、ゲル内部でPBが合成され、PB内包アルギン酸ゲルビーズ（PB-AG(s)と略す）が作製できた。比較のためにアルギン酸水溶液にPB粉末を直接混合したものを Ca^{2+} 溶液に滴加してPB-AG(mix)を作製した。AG中のPB内包量は、液相で生成した沈殿物を秤量することで予測し、結晶状態はXRD分析より同定した。AG内部のPBの分散状態は光学顕微鏡を用いた観察によって確認した。バッチ吸着試験後のセシウム濃度はAASを用いて測定した。

合成されたPBの結晶構造は、XRD回折パタ

ーンより $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$ と同定した。しかし、セシウム吸着実験後、いくつかの回折ピークの低角側へのシフトが観測された。これはPBの結晶構造がもつ空隙サイトにセシウムが進入したことで面間隔がわずかに拡大したことが影響していると考えられる。AGの断面観察から、PB-AG(mix)は5-30 μm 範囲のPB粒子がAG内で不均一に存在しているのに対して、PB-AG(s)は1 μm 以下のPB粒子がAG内で均一に分散していることがわかった。作製方法の異なるPB-AGの吸着能力を比較すると、セシウムの吸着容量はPBの内包量に依存するために大きな違いがみられなかったものの、PB-AG(s)によるセシウムの吸着速度はPB-AG(mix)のそれより速くなった。したがって、AG内でのPB粒子の分散性の向上はセシウムの迅速な吸着処理という点で重要な要因である。通常、水素イオン濃度や塩濃度の増加に伴い、PB粉末へのセシウムの吸着能力は大きく低下すると言われている。しかし、PB-AG(s)ではAG内にカルボキシ基や鉄イオンを豊富に有しているため、塩や有機酸の影響を緩和し、PBのセシウムの吸着能力の低下を抑制した。さらに、PB-AGを乾燥させると、その重量は乾燥前の3%未満まで減少した。AGへのPBの内包は、セシウムの吸着除去能力の維持や処理水からのPBの回収処理の手段として有効であると考えられる。

(5) イースト菌による酵素反応を用いて浮上する吸着剤の開発

グルコースの濃厚溶液とイースト菌を混合し、アルギン酸溶液に混ぜたもので作製したゲルビーズは、グルコース濃厚溶液の「重し」によって沈むが、イースト菌の働きによってグルコースを分解し二酸化炭素を発生させるため、浮上する。しかし、一旦水面に浮上すると再び沈降する性質を有した。また、イースト菌の働きは温度に大きく依存し25 $^{\circ}\text{C}$ では活発に働くが、10 $^{\circ}\text{C}$ 以下であればその働きは非常に遅い。したがってこの性質を用いると、冬の間は底に沈み、春になって水温が暖かくなると浮上するような吸着剤の開発が可能であることを示すことができた。

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0件)

[学会発表] (計6件)

- ① 三原義広、佐々木隆浩、田中俊逸、プルシアンブルーを内包したアルギン酸ゲルビーズの開発とセシウムの吸着除去、日本分析化学会第73回分析化学討論会、2013年5月19日(函館)(北海道大学函館キャンパス)
- ② 三原義広、田中俊逸、水底から水面へ移

動する機能を持ったアルギン酸ゲルビーズの開発、日本分析化学会第61年会、2012年9月19日(金沢)(金沢大学)

③ 三原義広、張 思京、田中俊逸、超微細中空体(シラスバルーン)への疎水基の導入とハイドロゲルの浮力の制御、日本分析化学会第72回分析化学討論会、2012年5月19日(鹿児島)(鹿児島大学)

④ Y.Mihara, F.Fransisca and S.Tanaka, Control of specific gravity of alginate gel beads for easy collection of adsorbent from environment, the 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 2011年10月4日(東京)(東京国際フォーラム)

⑤ Y.Mihara, F.Fransisca and S.Tanaka, Control of specific gravity of alginate gel beads for easy collection of adsorbent from bottom sediment and water, the 10th International Conference on Materials Chemistry, 2011年7月6日(England)(マンチェスター大学)

⑥ 張思京、三原義広、田中俊逸、超微細中空体(シラスバルーン)の表面への疎水性官能基の修飾とその浮力への影響、化学系学協会冬季研究発表会、2011年2月1日(札幌)(北海道大学)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 俊逸 (TANAKA SHUNITZ)
北海道大学・地球環境科学研究所・教授
研究者番号：30142194

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：