

2016 年度  
博士 学 位 論 文

植物由来バイオマスの化学修飾による  
イオン交換体の創製と  
その分析化学的応用に関する研究

中部大学大学院  
工学研究科 応用化学専攻

鈴木 将 司

## 目次

緒言	1
文献	13
第1章 植物由来バイオマスを基体とするイオン交換体の創製	19
1.1 まえがき	19
1.2 実験	21
1.2.1 試薬	21
1.2.2 測定機器	22
1.2.3 木質系リン酸型イオン交換体の創製	22
1.2.3.1 おが屑の前処理	22
1.2.3.2 リン酸基の導入	23
1.2.3.3 リン酸基の測定	23
1.2.3.4 交換容量の測定	23
1.2.3.5 分布係数の測定	24
1.2.4 草本系カルボキシル型イオン交換体の創製	24
1.2.4.1 ケナフの酸処理	24
1.2.4.2 ケナフの酸化処理	24
1.2.4.3 交換容量の測定	25
1.2.4.4 分布係数の測定	25
1.2.4.5 金属イオンの相互分離	25
1.3 結果および考察	26
1.3.1 木質系リン酸型イオン交換体の特性	26

1.3.2	草本系カルボキシル基型イオン交換体の特性	28
1.4	まとめ	33
	文献	35
第2章 木質系リン酸型イオン交換体の $Mg^{2+}$ およびアルカリ土類金属		
	イオンの吸着特性	37
2.1	まえがき	37
2.2	実験	38
2.2.1	試薬	38
2.2.2	測定機器	39
2.2.3	交換速度の測定	39
2.2.4	交換容量の測定	39
2.2.5	分布係数の測定	39
2.2.6	金属イオン分離システム	40
2.3	結果および考察	41
2.3.1	金属イオン吸着特性	41
2.3.2	金属イオンの相互分離	43
2.4	まとめ	45
	文献	46
第3章 草本系カルボキシル型イオン交換体の銅(II)および白金族金属		
	イオン吸着特性	47
3.1	まえがき	47
3.2	実験	49
3.2.1	試薬	49
3.2.2	測定機器	49

3・2・3	交換速度の測定	49
3・2・4	交換容量の測定	49
3・2・5	分布係数	50
3・2・6	金属イオンの相互分離	50
3・3	結果および考察	50
3・3・1	銅（Ⅱ）および白金族金属イオンの相互分離	50
3・3・2	電子基板中の貴金属イオンの回収	53
3・4	まとめ	53
	文献	54

#### 第4章 油脂吸着能を有する木質系スルホ型陽イオン交換体を用いる

	IC-FIA システムによる化粧品中尿素の定量	57
4・1	まえがき	57
4・2	実験	58
4・2・1	試薬及び装置	58
4・2・2	木質系機能材料の調整	59
4・2・3	固定化ウレアーゼの調整	59
4・2・4	透視度の測定	59
4・2・5	フローインジェクション分析システムと尿素検量線	59
4・2・6	実試料の調製	61
4・3	結果および考察	61
4・3・1	油性成分の固定化酵素活性に及ぼす影響	61
4・3・2	陽イオン交換カラムを用いた油性成分の除去	62
4・3・3	化粧品中尿素の定量	64
4・4	まとめ	66
	文献	67

総括・・69

発表文献リスト

謝辞

## 諸言

我々は工業製品原料の多くを石油資源に依存しており，それに替わる資源の開発は枯渇の問題を抱える石油資源の温存に繋がる．また，石油由来製品の利活用は二酸化炭素排出に繋がり，環境汚染<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>という社会的な大きな問題を抱えている．それゆえ，石油資源に替わる二酸化炭素量を増加させないバイオマス資源<sup>3)</sup>を利用した材料開発がなされている．産業資源のバイオマスとは枯渇性資源ではない現生生物体構成物質起源のものであり，再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除いたものである．バイオマス資源の特徴はカーボンニュートラル<sup>4)</sup>、<sup>5)</sup>である．すなわちバイオマス資源は有機物であるため，燃焼させると二酸化炭素が排出される．しかしこれに含まれる炭素は，成長過程で光合成により大気中から吸収した二酸化炭素に由来する．そのため，バイオマス資源の使用は大気中の二酸化炭素量を増加させない．この意味でバイオマスは環境負荷の小さい資源であり，バイオマスの有効利用技術の開発を行うことは循環型エネルギー社会を構築することに繋がる．

バイオマスとは，地球上に存在するすべての動植物を由来とする生物資源<sup>6)</sup>を指し，生態学の用語では生物量，現存量を意味する用語である．この言葉が生態学の領域を超え，「エネルギー源としての生物資源」の意味を含み，認知され始めたのは，石油ショック以後，米国の ERDA(エネルギー研究開発庁)が発表した将来エネルギーの中で，化石燃料や核エネル

ギーと並び太陽エネルギーを主体にとりあげられたからである<sup>7)</sup>。近年では、バイオマスに対する認知度も上がり、エネルギー利用<sup>8),9)</sup>のみならず、工業原材料<sup>10~14)</sup>としても利用されている。産業界では、株式会社タケヒロで天然資源複合材として自動車内装部品としての利用、またパルプの原料や衣類さらには環境分野への進展を果たす総合利用という意味でも、バイオマスの利活用は高い位置づけにある。バイオマスの定義については、

- ① 太陽エネルギーを蓄えた種々の生物体の総称<sup>15)</sup>
- ② 重量またはエネルギー量で示す生体物量、あるいはエネルギーや工業原料などの資源として見た生物体<sup>16)</sup>
- ③ 樹木の全部またはその一部のチップ形態の木産物質<sup>17)</sup>

などがあり、厳密な定義はされていない。エネルギー資源の観点からは、「一定量集積した動植物資源とこれを起源とする廃棄物の総称<sup>18)</sup>」とすることが多く、廃棄物バイオマスとしては、紙、家畜糞尿、食品廃材、建設廃材、黒液、下水汚泥および生ごみなどがあり、また、未利用バイオマスとしては、稲わら、麦わら、籾殻、林地残材(間伐材、被害木)、資源作物、飼料作物およびでんぷん系作物などがあり多種多様な形態をとっている。

バイオマス資源を活用する利点は、

- ① 植林可能な再生エネルギー<sup>18),19)</sup>
- ② 有害ガスや窒素酸化物などの発生を抑えられるクリーンなエネルギー<sup>19)</sup>
- ③ 二酸化炭素を吸収し地球温暖化の防止へ寄与<sup>20)</sup>
- ④ 太陽光発電に似た貯蔵可能なエネルギー資源<sup>21)</sup>
- ⑤ 放置森林や、未処理廃材の利用による森林育成<sup>22)</sup>

などがある。

このような特徴を有するため、バイオマスは環境調和型の石油代替資源としての利活用が見込まれ、今後の環境問題への対策を含めて多くの研究が進められている。

著者は、バイオマス資源として林地残材、建設発生木材、廃材などから派生する木質系バイオマス(スギおが屑)と草本系バイオマス(ケナフ)の化学修飾による機能材料化を目指した。

スギは、ヒノキ科の常緑針葉樹で中生代に登場した起源の古い植物群<sup>23)</sup>であり、現在は本州北端から屋久島まで自生し、また北海道各地にも造林されている<sup>24),25)</sup>。主に住宅の柱材として利用されるほか構造用合板や集成材<sup>26)</sup>として利用される。割裂性がよく、角材から板材<sup>27)</sup>まで作ることができる。このとき製材所で排出するおが屑は一部燃料として利用されるが、多くは木質廃棄物として処分されている。木質廃棄物は廃材およびおが屑を併せて年間100万トンを超えるとされ、スギはその多くを占めている。

ケナフは、一年草<sup>28)</sup>でアオイ科フヨウ属の植物<sup>29)</sup>である。その特徴は、成熟するまでに3~4ヶ月と成長が早く、単位面積当たりの繊維収穫量が多く<sup>30),31)</sup>安価な原料であり、木材パルプに最も近い性能や風合いが得られるので資源植物として注目をあびている。また、成熟する際の二酸化炭素の吸収量は木質類と比較してもその吸収量は倍以上<sup>32)</sup>を有し、また、5倍の二酸化炭素を与えると5倍の速さで成長<sup>33)</sup>し、植物を構成する三大主成分のセルロースの量が他と比較し多いため、官能基の導入が容易<sup>34)</sup>であると共に、土中の窒素やリンの吸収効率も高く環境浄化能力に優れたバイオマスである。

ケナフはベトナムやミャンマー<sup>35)</sup>などのアジア各地で栽培さ



れているが，原産地は西アフリカとされている．ケナフの茎の表面側の繊維は，韌皮部であり針葉樹に近い性質を有し，かつ長繊維であり強度に優れているため，ロープや，米袋，不織布などに活用され，一方，内側の木質部の繊維は広葉樹よりも短く，石油汚染水中の油分の吸着材として活用される．また，ケナフの種は，20%と高い種子油を有し，抽出することで灯火用または石鹼の原料にしたり，種子の搾りかすを家畜の飼料や肥料に活用したりと幅広く利用されている．このケナフ特有の性質に着眼した産業界では，ケナフを織り込んだ製品化に向けた製品開発に取り組んでいる<sup>36-39)</sup>．自動車産業界では，韌皮部から得られたケナフ繊維と石油由来の合成高分子であるポリプロピレンを混合させた天然繊維基材の開発に取り組み製品化に成功している．ケナフ繊維の特徴である繊維強度の強さを生かすことで，合成高分子製品と同等の性能を持つ軽量化製品を実現させ自動車の内装部品に応用活用している<sup>40),41)</sup>．

植物由来(木質系および草本系)バイオマスの主成分はセルロース，ヘミセルロース，及びリグニンであり，木質系に比べて草本系はリグニン含有成分が低く，セルロース含有成分が高い．これらを生物的，または，物理的に変換することで工業原料としての利用が進んでいる<sup>42-47)</sup>．主成分中でも多くの割合を占めるセルロースは，D-グルコースが $\beta$ -グリコシド結合した多糖類であり，ヘミセルロースはD-グルコース，D-キシロース，D-マンノース等を構成ユニットとする多糖類である．また，リグニンはフェニルプロパンとその誘導体を構造ユニットとし，これらが三次元的に絡み合った化合物である<sup>48),49)</sup>．それ故，植物由来バイオマスはカーボンニュートラル

で環境負荷の小さい材料となるため，これらのバイオマスの有効活用技術の開発は，石油資源に依存する我々にとって，循環型エネルギー社会を構築することへと繋がる．植物由来バイオマスは炭素骨格からなる微細構造を有する高分子材料であり，付加価値を付けることで石油製品である合成機能高分子材料に変わる新たな機能材料となりうる可能性を秘めている．また，植物由来バイオマスの活用は，物質循環の実現に寄与するばかりでなく，石油資源の温存に繋がり，かつ二酸化炭素の削減の観点からもその意義は大きい．

そこで著者は植物由来バイオマスに化学修飾を施すことで，その高次元構造を維持したバイオマス系機能材料の開発に着手し，バイオマスを基体とする各種イオン交換体(弱酸性型陽イオン交換体)の創製を実施した．

イオン交換体は種々のイオンを分離する目的で多くの産業界で多岐にわたり用いられている<sup>50)</sup>．イオン交換体の種類は，無機系と有機系に大きく分類されている．ゼオライト，硫化物，ヒドロキシアパタイト，ケイ酸塩，リン酸塩など金属塩を含む無機系イオン交換体<sup>51)</sup>，セルロース，アガロース，デキストラン，リグニンなど多糖類，合成樹脂を基体とした有機系イオン交換体<sup>52)</sup>，<sup>53)</sup>などが知られている．有機系イオン交換体の代表格であるイオン交換樹脂の大部分はスチレン系イオン交換樹脂<sup>54)</sup>である．イオン交換樹脂には，スルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)を有する強酸性型イオン交換樹脂，カルボキシル基(-COOH)及びホスホン酸基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)を有する弱酸性型陽イオン交換樹脂，第四級アンモニウム塩(-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>)を有する強塩基性陰イオン交換樹脂，第一級アミン(-NH<sub>2</sub>)及び第二級アミン(-NRH)を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂がある<sup>7)</sup>．イオ

ン交換体の初期の活用方法は、ボイラー用水の製造や、硬水の軟水化に用いられ、多種類の陽、陰イオンの脱塩処理に使用されていた。技術の多様化が進みイオン交換体の新しい機能の発見により、塩基性アミノ酸の分離研究<sup>55)</sup>、クロマトグラフィーによる酸性アミノ酸の分離研究<sup>56)</sup>、タンパク質のクロマトグラフィーに弱酸性陽イオン交換体を用いた研究<sup>57),58)</sup>などある。現在、工業的利用法では、イオン交換膜法による食塩電解で苛性ソーダと水素を生成するために活用されたり、陰イオン層と陽イオン層によるバイポーラ膜による無機塩および有機酸塩から酸とアルカリを生成する技術や、東日本大震災でおこった福島第一原発事故による放射性物質の処理に活用されるなど多岐にわたっている<sup>59)</sup>。イオン交換体を活用する利点は、

- ①ろ過操作で目的とする生成物を得ることが可能
- ②触媒として活用した時、触媒を容易に回収、かつ再利用が可能
- ③カラム通液による連続反応、処理が可能
- ④通液時に起こる副反応を最低限に制御できる
- ⑤特殊な装置を必要としない

などがある。しかし、これまで活用されてきたイオン交換体の基体となるものは石油資源が占めている。そこでイオン交換体の基体をグリーン原料である植物由来バイオマスで開発をおこなうことが可能となれば、原料を出発点として、プロセス、製品、リサイクルを経てもとの原料に戻る「グリーンサステイナブルケミストリー」<sup>60)</sup>が可能となり循環型社会の構築に寄与することになる。本研究は、グリーンな原料、すなわち木質系および草本系バイオマスをイオン交換体に転換するのを目指し、その活用としてアルカリ土類金属イオンの吸着材ならびに白金族金属イオンの

吸着材としての活用を実施した。また，木質系ポリアミン型キレート樹脂の酵素吸着能に着目し，固定化酵素法に基づくイオンクロマトグラフィーによる尿素定量を実施した。

周期表第Ⅱ族に属するベリウム，マグネシウム，カルシウム，ストロンチウム，バリウムおよびラジウムの6種類の金属元素の内，カルシウム，ストロンチウム，バリウムおよびラジウムはアルカリ土類金属と称される。特にマグネシウムとカルシウムは水圏，岩石圏および生物圏中に大量に分布し，多数の重要な造岩鉱物の主要成分である。単体は融解ハロルド化物の電解で得られ，銀白色で比較的軟らかく延性があり，電気を導く。アルカリ土類金属イオンの選択的吸着特性は，浄化槽や冷却塔，純水装置などのフィルターへの活用が期待できる。すなわち冷却塔における補給水中の硬度成分は熱交換器チューブ内面などにスケールとして付着し伝熱効果の低下やチューブ閉塞，また，二次腐食を起こす。特にカルシウムと二酸化炭素からできる炭酸カルシウムは高温を帯びると優先的に析出しスケールとなる。また，アルカリ土類金属は我々の人体に吸収されると骨に集まる習性があり，そのためラジウムや放射性のストロンチウムが人体に入ると造血機能が破壊され，白血病を発症させる危険性が高い。この意味でアルカリ土類金属イオンに対して高い選択性を有するイオン交換体の開発は価値がある<sup>61)</sup>。

白金族元素は第5および第6周期，第8，9，10族に位置する元素，すなわちルテニウム，ロジウム，パラジウム，オスミウム，イリジウムおよび白金<sup>62)</sup>の総称であり，物理的性質や化学的性質が互いによく似ているため，同じ族として扱われる。いずれも貴金属で水とは反応せず酸や塩基に侵されにくい。装飾材料，電子

機器の接点および化学反応触媒として有用なものが数多く、産業界<sup>63),64)</sup>で多用されている。また、希少金属とも呼ばれ、「地球上に元々の存在量が少ない金属や、量は多くても経済的、技術的に品位の高いものを取り出すのが難しい金属<sup>65)</sup>」である。電気・電子・情報産業、光・電子材料分野および環境・エネルギー産業分野など日本経済を支えるハイテク産業において、製品の小型化・軽量化・高機能化および省エネルギーの観点で大きく貢献し、日本の国際競争力の維持・発展に欠かせない素材・材料であり、レアメタルとも言われている<sup>66)</sup>。これらのハイテク産業で使用された廃棄物中には多くのレアメタルが存在しており、この廃棄資源からの貴金属の分離・回収が多くの関心を集めている。

レアメタルの資源としては、

- ① 使用済み電池・コンデンサー
- ② 劣化触媒
- ③ スクラップ・スラグ・スラッジ
- ④ 電子機器廃棄物<sup>67)</sup>

などがある。最近、このような資源を「都市鉱山」と呼び、廃電子部品や廃触媒からの貴金属やレアメタルの回収を行っている。金属イオンを溶出するために浸出液として塩酸あるいは塩酸と硝酸の混酸が用いられている<sup>68)</sup>。したがって、浸出液には大量の塩化物イオンが共存することになり、クロロ錯陰イオンとして溶存する金属イオンと、陽イオンとして溶存する金属イオンを含むことになる。したがって、金属イオンの回収には3級アミン型や4級アンモニウム型の陰イオン交換体を用いることによって、クロロ錯陰イオンとして存在している金属イオンのみを選択的に吸着・分離することが行われている<sup>59)</sup>。これらのことから、資源循

環社会形成を目指してバイオマス廃棄物を利用した貴金属やレアメタルを回収する研究が活発に行われており、その中でも特にエビやカニの殻から得られる「キチン・キトサン」や「ポリフェノール類(タンニン, リグニン)」の生体がもつ高機能性を利用した吸着剤が開発されている。これらの機能性材料は耐薬品性が高く、それらを化学修飾することによって目的金属イオンに高い選択性を持たせることができ、それらを基材にした新規なイオン交換体や吸着材が開発され、工業的回収材<sup>59)</sup>として期待されている。

固定化酵素法に基づくイオンクロマトグラフィーによる尿素定量に用いた酵素はタンパク質よりなる生体内触媒であり、生体内で多数起こる化学反応に大きく関与している。その特徴は、一般の化学触媒とは異なり、緩和な条件下に効率よく反応し、基質特異性を持つことである。酵素の固定化<sup>69)</sup>とは、一定の空間内に充填された酵素であり、その利点は、連続酵素反応が可能であり、また、回収、再利用ができることである。

酵素が触媒作用を発現するには、活性中心が必要であり、この活性中心には機能の異なる2つの部位があり、触媒としての反応性に関与する部位、酵素反応の基質特異性を支配する部位である。これはいくつかのアミノ酸残基によって形成され、また酵素に固有の高次構造を保つことが必要とされている。すなわち、酵素が固定化された状態において触媒作用を発現するためには、活性中心のアミノ酸残基が変化を受けず、固有の高次構造が保持されていることである。そのため酵素を固定化するには非常に厳密な条件が要求される。酵素はタンパク質からできているため、一般に熱、強酸、強アルカリおよび有機溶媒などに不安定であり、酵素環境に適した環境においても比較的早く失活する。酵素反応は

酵素を水に溶解した状態で基質に作用させるバッチ法，すなわち回分法で行われてきたため，反応終了液中より酵素のみを変性させずに回収し，これを再利用することは技術的に非常に困難である．したがって，一反応ごとに酵素を捨てることになり，高価な酵素の損失に繋がり経済性に欠けることになる．そこで，酵素の持つ特異的な触媒活性を保持したまま，水に不溶性の酵素標品，すなわち，固定化酵素を調製することができるならば，固体触媒と同様に取り扱うことができ，酵素の利用法としてコスト低減に繋がる．

実際に工業的に利用する場合において，

- ① 製造価格が安価である
- ② 立地条件や季節的条件に制約されない
- ③ 製造に要する時間が短い
- ④ 大量生産が可能である

などの利点がある．酵素の固定化法には，担体結合法，架橋重合法，ゲル包括法に分類される．担体結合法は水不溶性の高分子担体に適当な長さの結合肢を導入し，これに生体触媒を結合させる方法であり，架橋重合法は生体触媒同士を架橋剤で重合させたものである．また，ゲル包括法は網目構造を持つゲルビーズやマイクロカプセルの中に生体触媒を閉じ込める方法である<sup>69)</sup>．本研究では，担体結合法に準じて，酵素と合成した木質系ポリアミン型キレート樹脂によって固定化酵素を調製し尿素定量を実施した．

尿素は，ヒトがタンパク質などから取り入れた窒素のうち，過剰分のほとんどが尿の中に尿素の形で排泄されるので，自然発生的に人体中に存在する．そのため尿中尿素濃度の観察は健康管理

のバロメーターとして重要である。そのほかに香粧品，肥料および合成高分子(ユリア樹脂)などに多用されており，その存在量を管理することは重要なことである。尿素の定量には酵素反応で生成した  $\text{NH}_4^+$  をウレアーゼ-インドフェノール法(比色法)<sup>70)</sup> およびウレアーゼ-グルタミン酸脱水素酵素法(初速度法)<sup>71)</sup> で測定する方法がよく知られている。尿中尿素，香粧品中尿素および肥料中尿素的測定に関しては内在性  $\text{NH}_4^+$  の除去が必要である。最近ではこの内在性  $\text{NH}_4^+$  の影響を受けない方法として尿素アミドヒドロラーゼによって， $\text{NH}_4^+$  を介さずに，反応過程中で生じるビルピン酸を紫外部あるいは可視部で測定する方法<sup>72)</sup> が利用されているが，前処理操作が煩雑で測定結果の再現性に欠けるのが欠点である。その他に蛍光分析<sup>73),74)</sup>，液体クロマトグラフィー<sup>75),76)</sup> およびイオンクロマトグラフィー(IC)<sup>77),78)</sup> など多数の方法が提案されている。IC を用いた測定法では，IC の注入口の前に固定化酵素を充填した注射形式のカラムを接続し，血清中の尿素を定量する方法が考案されている<sup>79)</sup>。しかしながら，この方法は一種の回分式に相当し測定に時間を要し，医療現場での多数のサンプルには適用できない。また，香粧品中には内在性  $\text{NH}_4^+$  に加えて内在性油性原料があり，香粧品中尿素的定量法を確立することは意義がある。

本論文は，植物由来バイオマス(スギおが屑およびケナフ)を化学修飾することで新たなイオン交換体の合成を目指し，合成条件の確立および物性評価を行い，その分析化学的活用としてアルカリ土類金属イオンの相互分離材および白金族金属イオンの相互分離材としての活用について詳述したものである。また，スギおが屑を基体とするポリアミン系キレート樹脂を用いて固定化酵



素を調製し，イオンクロマトグラフィー(IC)法による香粧品中の尿素の定量についても詳述した．

第 1 章は，スギおが屑およびケナフを基体とするイオン交換体の合成を目指したものである．すなわち，スギおが屑をアルカリ処理後，塩化ホスホリルを作用させることで木質系リン酸型陽イオン交換体，ケナフを塩酸処理後固体過マンガン酸カリウムで酸化処理することで草本系カルボキシル基型陽イオン交換体の創製を実施した．また，両イオン交換体の物性評価を基にバイオマスに導入された官能基の結合状態並びに両イオン交換体の交換速度，交換容量およびカラム操作の適否について考察を行った．

第 2 章は，木質系リン酸型陽イオン交換体に対するアルカリ土類金属イオンの吸着特性を明らかにして，続いて各金属イオン間の相互分離を実施したものである． $Mg^{2+}$ およびアルカリ土類金属イオンに対する分布係数の結果を基に $(Ca^{2+}-Mg^{2+})$ ， $(Ca^{2+}-Sr^{2+})$ ， $(Ba^{2+}-Mg^{2+})$ および $(Ba^{2+}-Sr^{2+})$ 間の二元相互分離について考察を行った．

第 3 章は，有価金属イオンの回収を目的とし，草本系カルボキシル基型陽イオン交換体に対する銅イオンおよび白金族金属イオンの吸着特性を明らかにし，続いて銅イオンおよび白金族金属イオンの相互分離について検討したものである．対象とした白金族金属イオンは，ルテニウム(III)，ロジウム(III)，パラジウム(II)，オスミウム(IV)，イリジウム(III)および白金(IV)であり， $pH=4$ の緩衝溶液と塩酸溶液を用いて $Cu(II)-Pd(II)-Ru(III)$ および $Cu(II)-Rh(III)-Ru(III)$ の三元分離を実施した．また，ノートパソコンの廃電子基板の王水処理液から，各金属イオンの

選択的回収を試みた。

第4章は、良好な酵素吸着能を有する木質バイオマス(スギおが屑)を基体とするポリアミン系キレート樹脂と、油性原料吸着能を有する木質バイオマス(スギおが屑)を基体とするスルホ型陽イオン交換体とを併用して化粧品中尿素定量を実施したものである。すなわち、木質系ポリアミン型キレート樹脂固定化ウレアーゼ充填カラム(IC用ステンレスカラム)と木質系陽イオン交換体充填カラム(IC用ステンレスカラム)の順にICの分取用6ポートバルブの前に連結し、測定試料には、液体クロマトグラフィー用送液ポンプを使用したフローインジェクションシステムによる簡便な化粧品中尿素の定量について検討した。

#### 文献

- 1) ジョン・グリビン, オゾン層が消えた, 株式会社地人書館 (1989).
- 2) 村岡 修, 環境問題って何だ?, 技法堂出版株式会社 (1998).
- 3) 大場龍夫, 森林バイオマス最前線, 松尾印刷株式会社 (2005).
- 4) 湯川英明, バイオマス 究極の代替エネルギー,  
化学工業日報社 (2001).
- 5) 松尾孝之, きちんとわかる木質バイオマス, 白日社 (2009).
- 6) 熊崎 実, 沢辺 攻, 木質資源 とことん活用読本,  
社団法人農山漁文化協会 (2013).
- 7) 黒木和志, 木質バイオマス系機能材料の開発とその吸着分離  
特性に関する研究, 中部大学学位論文 (2009).
- 8) 諸星紀幸, 木材の利用・4 木質バイオマスの利用技術,  
株式会社関山製本社 (1991).

- 9) 横山伸也，芋生憲司，バイオマスエネルギー，  
森北出版株式会社 (2009).
- 10) 辻本直彦，木材を原料とする繊維化，王子製紙株式会社  
中央研究所，紙パルプ技術協会，43 No.2 p167-172 (1989).
- 11) 浦木康光・久保智史，木質系の繊維状炭素材料，  
北海道大学大学院農学研究所・森林総合研究所，  
木材学会誌，Vol152 No.6 p337-343 (2006).
- 12) 矢野浩之，安部賢太郎，セルロースナノファイバーの製造  
および樹脂複合化技術，京都大学生存圏研究所，日本塑性加工  
学会誌，Vol155 No.637, p112-116 (2014).
- 13) 河崎雅行，セルロースナノファイバーの実用に向けた検討，  
日本製紙株式会社 研究開発本部 CNF 事業推進室，紙パ技協誌  
Vol169(1), 54-57 (2015).
- 14) 近藤哲男，セルロースナノテクノロジーの新展開，九州大学バ  
イオアーキテクチャーセンターおよび大学院生物資源環境  
科学府，木材学会誌 Vol.54 No.3 p107-115 (2008).
- 15) 本田淳裕，バイオマス・エネルギー，省エネルギー出版 (1986).
- 16) 山地憲治，バイオエネルギー，ミオシン出版 (2000).
- 17) 熊崎 実，木質バイオマス発電への期待，林業改良普及協会  
(2000).
- 18) 佐藤政次，バイオマスハンドブック，オーム社 (2006).
- 19) 久保田稔，森林バイオマス，川辺書店 (2003).
- 20) 桑原正章，もくざいと環境 エコマテリアルへの招待，海青社  
(1994).
- 21) 真柴孝司，森のバイオマス利用 アイデア集，株式会社技秀堂  
(2001).

- 22) 佐々木恵彦，木平勇吉，鈴木和夫，森林科学，  
文永堂出版株式会社 (2007).
- 23) 佐道健，木がわかる 知っておきたい木材の知識，株式会社  
学芸出版社 (2001).
- 24) 上村 武，木材の実際知識，東洋経済新報社 (2000).
- 25) 林野庁・林木育種センター，林木育種センターだより (2016).
- 26) 岩本恵三，木と木材がわかる本，株式会社日本実業出版社  
(2008).
- 27) 山下晃功，技術研究選書 木材の性質と加工，  
開隆堂出版株式会社 (1993).
- 28) 天野誠，斎木健一，講談社の動く図鑑 MOVE 植物，  
株式会社講談社 (2014).
- 29) 木崎秀樹，広島発 ケナフ事典，株式会社創森社 (2000).
- 30) 釜野徳明，地球にいいことしよう！ケナフで環境を考える，  
第1版，文芸社 (2001).
- 31) 相場博也，NAGANO ケナフの会，一粒のケナフから，  
株式会社創森社 (2001).
- 32) 千葉浩三，そだてて あそぼう ケナフの絵本，社団法人  
農山漁村文化協会 (2007).
- 33) 鶴留俊郎，夢，ケナフー一粒の種から願い広がるー，株式会社  
南方新社 (2001).
- 34) 磯貝 明，セルロースの科学，株式会社朝倉書店 (2003).
- 35) 勝井 徹，世界のケナフ紀行，株式会社創森社 (2000).
- 36) 奥平有三，非木材植物資源「ケナフ」を利用した建材，松下電  
工株式会社新規商品創出技術開発部，化学と教育 28号 (2008).
- 37) 梅岡一哲，内藤茂樹，安藤秀行，鈴木伸一，大野宗一郎，環境

- 配慮型のケナフボード複合建材, パナソニック電工技報 Vol.57,  
No.1, 年度神奈川大学共同研究奨励助成論文 (2005).
- 38) スノム油分吸着材, スノム, 特願 2005-224755.
- 39) 小黒麻美, 茂野俊也, 鈴木敏弘, 中島敏明, 酵母共培養による  
グリーントラップ由来油脂系廃棄物の分解, 日本生物工学会大  
会講演要旨集, 66, 230, 2014-08-05.
- 40) トヨタ紡織株式会社, 特許 2015-020698.
- 41) トヨタ紡織株式会社, 特許 2016-087922.
- 42) T.Noguchi, M.Miyashita, J.seto, M.tan, M.Kawano,  
*Pack.Technol.Sci.*, 10, 161(1997).
- 43) 細川 純, 西山昌史, 高分子, 39(4), 27(1999).
- 44) 日本触媒, 特許 1553584.
- 45) 日本製紙, 特開平 11-181316, 11-181317.
- 46) 日本電池, 日本製紙, 特開平 11-121008.
- 47) Y.Hebeish, Z.H.el-Hilw, *J.Appl.Polym.sci.*, 67, 739(1998).
- 48) 宮内久, 木質の形成 バイオマス科学への招待, 海青社  
(2011).
- 49) 樋口隆昌, 木質生命科学シリーズ・1, 文永堂出版株式会社  
(1998).
- 50) 垣花秀武, 最新イオン交換体, 株式会社廣川書店 (1968).
- 51) 大井健太, 無機イオン交換体, 株式会社エヌ・ティー・エス  
(2010).
- 52) R, W.Payne, M.S.Raben, E.B.Astwood, *J.Biol.Chem.*, 187,  
719(1950).
- 53) E.C.Yackel, W.O.Kenyon, *J.Am.Chem. Soc.*, 64, 121(1942).
- 54) 妹尾 学・安部光雄・鈴木喬, イオン交換, 株式会社講談社

- (1993).
- 55) S.Moore, W.H.Stein, J.Biol.Chem., 192, 663(1951).
- 56) C.H.W.Hirs, S.Moore, W.H.Stein, J.Biol.Chem., 195, 669(1952).
- 57) S.Paleus, J.B.Neilands, Acta Chem. Scand., 4, 1024(1950).
- 58) C.H.W.Hirs, W.H.Stein, S.Moore, J.Am.Chem.Soc., 73,  
1893(1951).
- 59) 井水治博, トコトン優しいイオン交換体の本, 日刊工業新聞社  
(2013).
- 60) 公益社団法人新化学技術推進協会, 化学産業が目指す5ヶ年の  
化学技術戦略 (2016).
- 61) 宮内俊幸, 鈴木将司, 本田恵輔, 吉田剛士, 高分子論集,  
Vol.70, No.4, pp.161-165 (2013).
- 62) 岡田勝蔵, 図解よくわかる貴金属材料, 日刊工業新聞社 (2014).
- 63) 鈴木平, 目黒謙次郎, 貴金属の科学 基礎編, 田中貴金属工業  
(1985).
- 64) 本郷成人, 貴金属の科学応用編改正版, 田中貴金属工業 (2001).
- 65) 金子秀夫, レアメタル, 森北出版株式会社 (1990).
- 66) 櫻田栄一, レアメタル・非鉄金属の高度リサイクル技術,  
N・T・S, (1994).
- 67) 原田幸明, 醍醐市郎, 図解よくわかる「都市高山」開発  
レアメタルリサイクルが招く資源大国への道, 日刊工業新聞社  
(2011).
- 68) 吉田 隆, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成  
材料別技術事例・安定供給に向けた取り組み. 代替材料開発,  
壮光舎印刷株式会社 (2007).
- 69) 野本正雄, 絵で見るバイオテクノロジー 生物工学入門,

株式会社廣川書店 (1990).

- 70) A.Kaplan, *Stand. Methods Clin. Chem.*, 5, 245 (1965).
- 71) G.J.Hallett, J.G.H.Cook, *Clin. Chim. Acta*, 35, 33 (1971).
- 72) 菅野剛史, 仁科甫啓, 安部彰臨床検査技術学 10 臨床化学,  
医学書院 (2003).
- 73) Y.Iida, Y, Suganuma, I.Satoh, *Chemical Sensors*, 22B, 25  
(2006).
- 74) Y.Iida, N.Hara, K.Matsumoto, I.Satoh, *IEEJ Trans. SM*, 123,  
306 (2003).
- 75) H.Jansen, R.W.Frei, U. A. Th. Brinkman, *J.Chromatog*,  
325(1), 255 (1985).
- 76) H. Jansen, E. G. Van Dea Velde, U. A. Th. Brinkman, R. W.  
Frei, *J.Chromatogr., Biomed. Appl.*,378(1), 215(1986).
- 77) S.Uchiyama. Y.Tohfuku, S.Suzuki, G.Muto, *Anal.Chim.Acta*, 174,  
313(1985).
- 78) H.shintani. *J.Chromatogr*, 344, 145(1985).
- 79) 宮内俊幸, 山下浩幸, 石川徳久, 高橋 誠, 盛 秀彦,  
分析化学, Vol.60, No.11, pp.869-872 (2011).

## 第 1 章 植物由来バイオマスを基体とするイオン交換体の創製

### 1.1 まえがき

現在，化石燃料への依存度の低下や，二酸化炭素の削減，および地域経済を活性化させるために，コストが安く，環境負荷の低いバイオマス変換技術が進められている．バイオマス資源には森林系残渣，陸生植物，農業系残渣および下水汚泥などが挙げられているが，本章で取り扱ったバイオマスは森林系残渣すなわち木質系バイオマスのスギおが屑と，陸生植物すなわち草本系バイオマスのケナフである．両バイオマスの特徴として，①植林可能な再生可能資源であること，②カーボンニュートラルであること，③二酸化炭素を吸収し地球温暖化の防止へ寄与すること，④地域独自の植物栽培に寄与することなどである<sup>1)</sup>．このような特徴を有するため，バイオマスは環境調和型の石油代替エネルギー資源としての利用が進められており，併せて環境問題への対策としての研究が進められている<sup>2),3)</sup>．バイオマスの種類は多様であり，化学的性質，物理的性質，含水率および機械的強度がそれぞれ異なり，必然的に木質系バイオマスのスギおが屑と草本系バイオマスのケナフでは，それぞれの材料化への反応工程の違いあるいは創製材料の性質に相違が見られると予測される．スギは本州北端から屋久島まで自生する日本固有種である<sup>4)</sup>．建築用材として使用する際に派生するおが屑は年間 50 万ト



ンを超えるとされ，その一部は燃料として活用されているがほとんどは廃棄されている．また，スギの間伐による材木は再利用されることなく全て廃棄されている．ケナフは一年草<sup>5)</sup>アオイ科フヨウ属の植物<sup>6)</sup>である．その特徴は，成熟するまでに3～4ヶ月と成長が早く，単位面積当たりの繊維収穫量が多く<sup>7)</sup>安価な原料であり，木材パルプに近い性能を有し資源植物として注目をあびている．スギおが屑およびケナフともその主成分はセルロース，ヘミセルロースおよびリグニンであるがそれらの構成比が異なる．スギおが屑はケナフと比べてリグニンの割合が高く，またケナフはスギおが屑と比べてセルロースの割合が高く繊維質に富んでいる．両バイオマスとも炭素骨格からなる微細構造を有する高分子材料であり，付加価値を付けることで石油製品では実現できない新たな合成機能高分子材料に変わる可能性を秘めている．また，植物由来バイオマスの活用は，物質循環の実現に寄与するばかりでなく，石油資源の温存かつ二酸化炭素の削減の観点からもその意義は大きい．そこで著者はスギおが屑およびケナフを化学修飾し，高次元構造を維持したバイオマス系イオン交換体の創製を実施した．

イオン交換体は陽イオン交換体と陰イオン交換体に大別される<sup>8)</sup>．陽イオン交換体には強酸性陽イオン交換体と弱酸性イオン交換体があり，いずれも基体は合成高分子であるスチレン-ジビニルベンゼン共重合体である．前者の官能基はスルホ基であり，後者のそれはメタアクリル酸あるいはアクリル酸である．強酸性型イオン交換体の用途は主に硬水の軟化処理，純水の製造および有機酸の除去など多岐にわたって化学

工業で利用されている。一方，弱酸性型陽イオン交換体の官能基はカルボキシル基であり，そのため弱酸性領域から強アルカリ領域にかけて解離し，この領域間での金属イオンの交換が可能であるため，金属イオン間の相互分離によく利用される。水素イオンに対する選択性が非常に高く，少量の酸での再生が可能であるのも特長である。セルロース，ヘミセルロース，リグニンが複雑に絡み合い高次構造を形成しているスギおが屑およびケナフに対する化学修飾的アプローチに関する研究例は無い。バイオマスは炭素骨格からなる微細構造を有する生体高分子であり，化学修飾による機能材料化は容易である。特に，ケナフは繊維質であるため木質と比較しても，より多くのセルロースを有していることから官能基の導入が安易である<sup>9)</sup>。そこで本章では，スギおが屑およびケナフを化学修飾することにより，前者はリン酸基型弱酸性イオン交換体に，後者はカルボキシル基型弱酸性イオン交換体に変換する合成法を確立した。すなわち，おが屑をおよびケナフの前処理条件，リン酸基導入条件，カルボキシル基生成条件などについて検討した。また，リン酸基と木質中セルロースの結合状態およびケナフ中カルボキシル基の存在を X 線光電子分光により解明し，さらに両イオン交換体の交換容量および交換速度など物性評価を行った。

## 1・2 実験

### 1・2・1 試薬

脱脂スギおが屑は，株式会社東洋樹脂から提供されたもの(60

～80メッシュ)をそのまま使用した。ケナフは、(株)タケヒロから提供されたもの(バングラディッシュ産ケナフ)を使用した。マグネシウム(Ⅱ)およびアルカリ土類金属イオンは塩化物塩を使用し、金属イオン標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を使用した。銅(Ⅱ)および白金族金属イオンの標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を使用した。比較のために使用した弱酸性型陽イオン交換樹脂は、三菱化学社製WK10であり、その他の試薬はすべて市販の1級試薬を使用した。

### 1.2.2 測定機器

リン酸型木質バイオマス陽イオン交換体およびカルボキシル型草本系バイオマス陽イオン交換体の表面観察には、走査型電子顕微鏡 S-3500(日立工機)を用いた。表面結合に関する評価はX線光電子分光法(XPS)ESCA-3300KM (Shimadzu / Kratos)を使用し、X線源は Mg  $\text{K}\alpha$ (1253.6 eV)を使用した。X線の出力ならびにパスエネルギーはそれぞれ 200 W(20 mA・10 kV)、38 eV であり、測定された束縛エネルギーは C1s(285.0 eV)により帯電補正した。金属イオンの測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 ICP プラズマ発光分光分析装置 SPS7800 を使用した。スギおが屑およびケナフの粉碎には遊星型ボールミル pulerisette6 (FRITSCH 製)を使用した。

### 1.2.3 木質系リン酸型イオン交換体の創製

#### 1.2.3.1 おが屑の前処理

スギおが屑 30 g に 1～8 mol L<sup>-1</sup> 水酸化カリウム 100 mL を徐々

に加え浸漬した。室温で 30 分間攪拌した後，水洗し 100℃で 3 時間乾燥した。

#### 1・2・3・2 リン酸基の導入

リン酸基の導入には ELBERT A. PETERSON および HERBERT A. SOBER<sup>10)</sup>のセルロース中へのリン酸基の導入法を改良し行った。すなわちアルカリ処理したスギおが屑 10 g に，氷冷下で塩化ホスホリル 10 mL とジエチルエーテル 10 mL を徐々に加えた。その後，水を 10 mL 加え，塩化水素が発生しなくなるまで攪拌した。さらに，水 10 mL を加え静置した。1 時間後に大量の水中へ注ぎ，水洗後アセトンで洗浄し，100℃で 3 時間乾燥して木質系リン酸型イオン交換体(以下 CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>と略記，粗収量：5.2 g)を得た。

#### 1・2・3・3 リン酸基の測定

CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>中の含有リン量は燃焼フラスコ法<sup>11)</sup>によって求めた。すなわち，所定の CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>をろ紙に包み白金製カゴに入れ，電圧をかけて完全に燃焼させた。燃焼によって生成したリン酸中のリンを ICP-AES で測定した。

#### 1・2・3・4 交換容量の測定

1 g の CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>を秤取し，内径 8 mm，長さ 400 mm のガラスカラムに水を用いて移し，純水で洗浄後，ホウ酸塩緩衝溶液で移動相内を pH≒9 に置換した。5 wt%塩化バリウム水溶液を通液し，ホウ酸塩緩衝溶液で洗浄後，吸着した Ba<sup>2+</sup>を 0.5 mol L<sup>-1</sup>塩酸溶液で溶出した。この Ba<sup>2+</sup>濃度をもとに交換容量(meq g<sup>-1</sup>-R)を算出し求めた。

### 1・2・3・5 分布係数の測定

0.1 g の CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> を秤取し，100 mL メスフラスコに移し，これに各種金属イオン(1 mL = 5 mg)1 mL を加えた．塩酸および緩衝溶液を用いて pH を 1.8～9.2 に調整し室温で 1 時間攪拌した．吸着平衡に達した後，溶液中に含まれる金属イオンを定量し，分布係数  $K_d$  を次式により求めた<sup>12)</sup>．

$$K_d (\text{mL g}^{-1}) = \frac{[\text{M}^{n+}]_r}{[\text{M}^{n+}]_s} = \frac{\text{吸着率}}{100 - \text{吸着率}} \times \frac{\text{液量 (mL)}}{\text{樹脂量 (g)}}$$

ただし，添字 s は溶液相，r は樹脂相を表す．

### 1・2・4 草本系カルボキシル型イオン交換体の創製

#### 1・2・4・1 ケナフの酸処理

ケナフは水洗後，100℃で一昼夜乾燥し，遊星型ボールミルで 60 mesh 以下に粉碎した．粉碎したケナフ 15 g を 100 mL の三口フラスコに入れ，75 mL の濃塩酸(36%)を徐々に加えてなじませた．還流冷却器を付け，湯浴上で 2 時間加熱・攪拌した後，水洗した．その後，アセトン洗浄を十分に繰り返し 100℃で乾燥して塩酸処理ケナフを得た(粗収量 12g)．

#### 1・2・4・2 ケナフの酸化処理

500 mL ビーカーに塩酸処理をしたケナフ 5 g と過マンガン酸カリウム 15 g(重量比 1:3)を加え攪拌すると発熱した．そこへ少量の水を加えるとさらに反応が進行するので，熱が発生しなくなるまで水の添加操作を繰り返し，最後に大量の水で洗浄した．その後，3.0 mol L<sup>-1</sup> 塩酸水溶液を用いて生成物中の夾雑金属イオンを

除去し，十分に水洗後 100℃で乾燥して草本系カルボキシル基型陽イオン交換体を得た(以下，Kenaf-COOH と略記：粗収量 4 g). また，ケナフと過マンガン酸カリウムの量を重量比で 1：0.5，1：1 と変えて同様の酸化処理を行った．

#### 1・2・4・3 交換容量の測定

Kenaf-COOH を 3 g 秤取し，内径 8 mm，長さ 400 mm のガラスカラムに水を用いて移し， $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸水溶液を  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  で 100 mL 通液し，その後純水を展開し洗浄した．続いて，5 wt% 硫酸銅水溶液を 100 mL 通液した．純水で洗浄後， $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸水溶液 50 mL を通液し，銅(II)を溶出させ全量を 100 mL とした．銅(II)濃度を測定し交換容量( $\text{meq g}^{-1} - \text{R}$ )を求めた．

#### 1・2・4・4 分布係数

Kenaf-COOH を 0.1 g はかり取り，100 mL メスフラスコに移し，これに各種金属イオン( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ )を 1 mL 加えた．溶液内の pH を緩衝溶液で  $\text{pH} = 1.0 \sim 4.0$  に調整し常温 ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) で 30 分間攪拌後，溶液中に含まれる金属イオン濃度を測定し，分布係数を求めた．

#### 1・2・4・5 金属イオンの相互分離

金属イオンの相互分離には，内径 8 mm，長さ 400 mm のガラスカラムに Kenaf-COOH 3 g を充填し，流速  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  で純水を通液しカラム内を洗浄した．続いてサンプル注入口から各種金属イオン混合溶液を注入し，カラム内吸着された金属イオンを相当する溶離液を展開しながら 10 mL ずつフラクションコレクターで分取した．

### 1.3 結果および考察

#### 1.3.1 木質系リン酸型イオン交換体の特性

スギおが屑へのリン酸基の導入には塩化ホスホリルが効果的であったが、直接反応では導入されるリン酸基の含有量は 6.48%と低く、含有量を高くするにはアルカリ溶液でスギおが屑を前処理する必要があった。その結果を Table 1-1 に示した。すなわち、1 mol L<sup>-1</sup>KOH で前処理後、塩化ホスホリルと反応させると、リン酸基の含有量は 7.02%と上昇した。さらに、アルカリ濃度を高くするとリン酸基の含有量は増加し、8 mol L<sup>-1</sup>KOH では 12.02%となった。アルカリ濃度が高くなるとリン酸基含有量が増加するのには二つの要因が挙げられる。一つは、おが屑中のセルロースとリグニンは強固に絡み合っているが、アルカリ処理することによってセルロースのヒドロキシル基を露出させ、塩化ホスホリルとの反応が容易となることである。もう一つの要因は、一般的にセルロースはアルカリ溶液中で、低濃度ではセルロースの C6 位のヒドロキシル基の解離が起こり、高濃度では C6 位に加え、さらに C2 および C3 位のヒドロキシル基の解離も進行する<sup>13)</sup>。本研究においてはアルカリ溶液中の反応ではないが、アルカリ前処理濃度が

Table 1-1 Properties of woody functional material containing phosphoric acid

Alkaline pretreatment Concentration of KOH (mol L <sup>-1</sup> )	Phosphoric acid (%)	Exchange capacity (meq g <sup>-1</sup> -R)	Apparent density (g mL <sup>-1</sup> )
0	6.48	0.52	1.46
1	7.02	0.65	1.48
2	7.31	0.70	1.44
4	9.64	0.76	1.45
8	12.02	1.02	1.47
8 <sup>a)</sup>	8.18	0.62	1.31
8 <sup>b)</sup>	5.66	0.52	1.37

<sup>a)</sup>Beech sawdust; <sup>b)</sup>Japanese Cypress sawdust

高くなるにつれて，リン酸基の導入量が増えていることから，木質中のセルロースはアルカリ処理時に受けたセルロース水酸基の上述の各部位が活性化し，塩化ホスホリルとの反応においてリン酸エステル結合が生成し易くなっているものと推察している．また，市販のセルロース(薄層クロマトグラフィー用)を用いて同様の操作でリン酸基の導入を試みたところ，アルカリ前処理濃度によってリン酸基導入量に大きな差が見られた(1 mol L<sup>-1</sup>KOH : 4.73%，8 mol L<sup>-1</sup>KOH : 8.77%)．8 mol L<sup>-1</sup> KOHでの前処理後のCS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>の交換容量は1.02 meq g<sup>-1</sup>-Rであり，この値は，イオン交換体の交換容量として十分なものである．スギおが屑に替えてブナ(落葉広葉樹)およびヒノキ(針葉樹)へのリン酸基の導入を行ったところ，ブナで8.18%，ヒノキで5.66%であった．木質材料中のセルロース含有量(スギ : 52.8%，ブナ : 56.6%，ヒノキ : 54.5%)<sup>14)</sup>にはほとんど差はないが，アルカリ処理後のリン酸基の含有量にはヒノキで2倍以上の差が見られた．スギおが屑の見かけ密度は0.89 g mL<sup>-1</sup>であり，化学材料として扱う上で水に浮くという欠点があるが，リン酸基導入後はリン含有量の大小に関わらず，いずれの場合でもその見かけ密度は1.4 g mL<sup>-1</sup>前後となり，

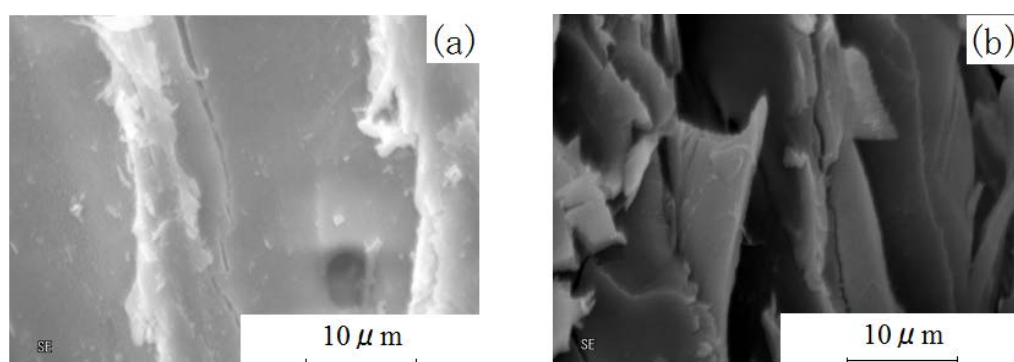


Fig.1-1. SEM picture of woody functional material containing phosphoric acid and cedar sawdust (CS). (a), CS;(b),CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.



その欠点を解消しカラム操作に対応できる弱酸性型イオン交換体として活用できる。CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ の走査型電子顕微鏡写真を Fig.1-1 に示す。スギおが屑自身(a)の表面は均一であるが、リン酸基を導入すると表面が粗くなっているのがわかる(b)。スギおが屑表面のリン原子(P 2p)結合状態を調べるため、XPS スペクトルを測定し、その結果を Fig. 1-2 に示した。リン酸基を導入したスギおが屑では 132 eV にリン酸基のピーク(a)および(b)が観測され、これはリン原子がリン酸基の形を取るとき

のスペクトルであり、文献値<sup>15)</sup>(132~134 eV)と一致しており、リン酸基の存在は明らかである。一方、未処理のスギおが屑(c)ではリン酸基のピークは観測されなかった。また、(a)と(b)のスペクトルを比較するとアルカリ処理後にリン酸基を導入した(a)のピークの方が強度が増しており、実験 1・2・3・3 の結果とも一致している。

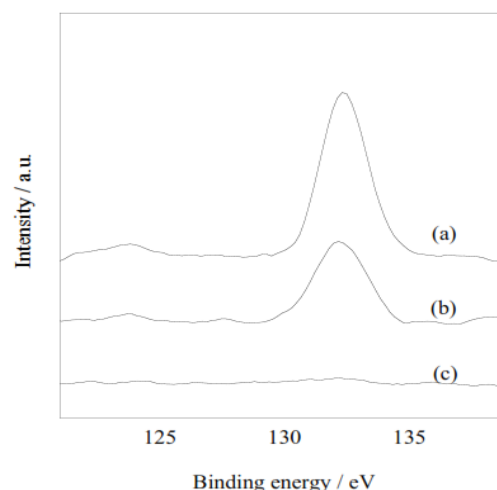


Fig.1-2. P 2p spectra of woody functional material containing phosphoric acid. (a), CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  pretreated with  $8\text{ molL}^{-1}$  KOH; (b), CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  without KOH pretreatment; (c), CS.

### 1・3・2 草本系カルボキシル基型イオン交換体の特性

濃塩酸でケナフを処理するとセルロース中のグリコシド結合が加水分解され還元性末端基(アルデヒド基)を生じる<sup>16)</sup>。そのアルデヒド基を過マンガン酸カリウムで酸化させることで容易にカルボキシル基を有する弱酸性型陽イオン交換体を得ることができる。このケナフ中セルロースの開裂にもとづくカルボキシル基の生成を XPS を用いて確認した。ケナフ表面の炭素原子(C1s)

を調べた XPS スペクトルを Fig. 1-3 に示す。C1s スペクトルより、ケナフ (a) では、C1(C-H : 285.0 eV), C2(C-O : 286.5 eV), C3(C=O : 288.0 eV) の 3 つのピークしか観測されないが塩酸処理ケナフ (b) では、C=O に由来する C3 のピークの割合が増え、ごくわずかではあるが、新たにカルボキシル基に由来する C4(COO : 289.0 eV) のピークが観測された。これは塩酸処理を行う際、加熱攪拌中に空気酸化の影響を受け、アルデヒド基の一部がカルボキシル基へ変換したものと推測している。Kenaf-COOH(c) では、高エネルギー側に裾を引き、カルボキシル基に由来する C4 ピークが増加し、酸化処理によりカルボキシル基の生成が認められた。Kenaf-COOH の交換容量は  $2.80 \text{ Cu(II) meq g}^{-1} \text{-R}$  と高く、イオン交換樹脂とし

て十分に活用できるものである。また，未処理ケナフでは銅(Ⅱ)は吸着されないが，濃塩酸処理ケナフでは  $0.10 \text{ Cu(Ⅱ) meq g}^{-1} \text{-R}$  の交換容量を有することが認められ，先に述べた濃塩酸処理ケナフの XPS スペクトル(C4, COO:289.0 eV)の結果と符合している。濃塩酸処理に続いて過マンガン酸カリウムでの酸化処理を数種の他のバイオマスでも実施した。バイオマスは針葉樹のスギおよびヒノキ，広葉樹のブナ，草本類としてはイネのもみ殻を使用し，カルボキシル基の量(C4 スペクトル)および銅(Ⅱ)に対する交換容量を測定した(Table 1-2)。その結果，草本類であるケナフおよびイネのもみ殻がカルボキシル基の量および交換容量とも木質系バイオマスよりも高い値となった。一般的に草本類は繊維質なた

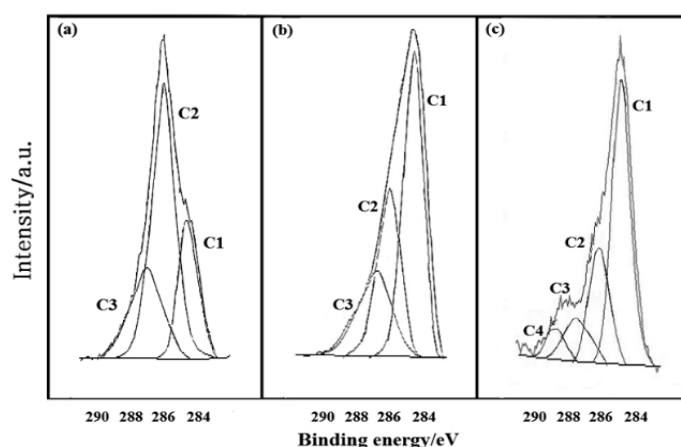


Fig.1-3. C1s spectra of chemical modified Kenaf. (a) Kenaf; (b) Kenaf treated by HCl; (c) Kenaf-COOH.

め、木質系よりもセルロース量が多く、酸処理および酸化処理によってセルロースのグルコシド結合の加水分解による開裂とその後の酸化によるカルボキシル基生成に繋がりがやすいものと考えられる。未処理ケナフおよび合成した Kenaf-COOH の走査型電子顕微鏡写真を Fig.1-4 に示す。未処理のケナフ(a)の表面は滑らかで均一であるが、塩酸処理後、過マンガン酸カリウムで処理を行った Kenaf-COOH(b)は表面が粗くなっていることがわかる。

酸処理によって生じたアルデヒド基の酸化は過マンガン酸カリウム酸性溶液中では進行は見られず、固体過マンガン酸カリウムと混合したときのみ発熱をともなって速やかに進行する。また、酸処理しないケナフは、固体過マンガン酸カリウムを接触させて

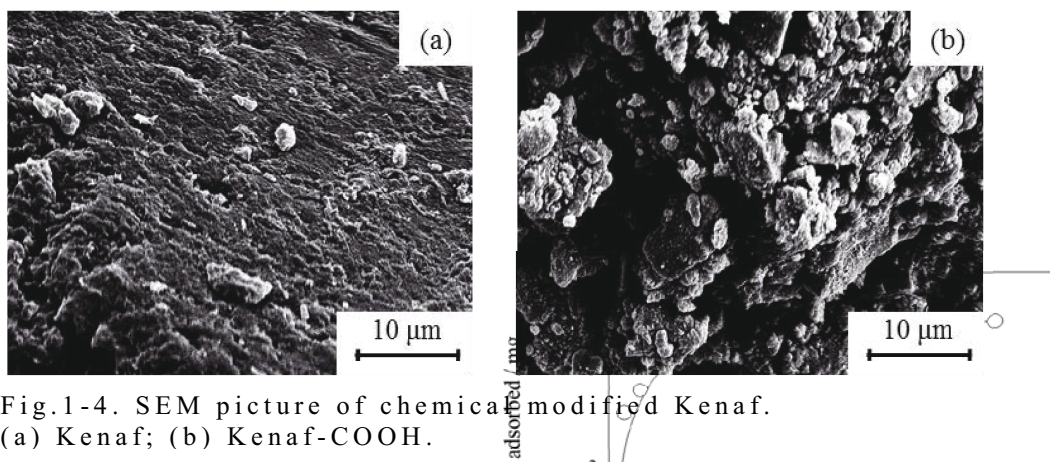


Fig.1-4. SEM picture of chemical modified Kenaf. (a) Kenaf; (b) Kenaf-COOH.

Table1-2. Properties of weakly acidic cation exchanger based on several biomass

Biomass material	O-C=O/%	Exchange capacity/meq g <sup>-1</sup> -R	Apparent density / g mL <sup>-1</sup>
Kenaf	-	-	1.20
Kenaf treated by HCl	1.00	0.10	1.30
Kenaf* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	2.70	0.70	1.60
Kenaf* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	3.10	2.40	1.60
Kenaf* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	10.30	2.80	2.10
Chaff of rice* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	5.20	2.40	2.30
Ceder sawdust* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	4.80	2.20	1.80
Hinoki sawdust* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	5.00	2.30	2.10
Beech sawdust* treated by KMnO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	3.50	1.40	1.60

\*; biomass were pretreated with concentrated HCl

The ratio of Kenaf and KMnO<sub>4</sub>; <sup>a)</sup> 1 : 0.5, <sup>b)</sup> 1 : 1, <sup>c)</sup> 1 : 3.

も酸化反応は発生しない．一般的に固体過マンガン酸カリウムは還元性有機物質と接触すると強く酸化させる性質を持っており，本実験では，酸処理したケナフが還元性有機物質に相当するので，酸化反応が速やかに進行したものと考えている．そこで，酸処理ケナフ 5 g に対して過マンガン酸カリウムの量を 2.5 g, 5 g および 15 g と変えて酸化処理を行った．その結果，カルボキシル基に由来する C4 のピークは，過マンガン酸カリウム量の増加にともない 2.70 % (2.5 g), 3.10 % (5 g) および 10.30 % (15 g) となり，交換容量もそれと対応して，0.70, 2.40 および 2.80 Cu(II) meq g<sup>-1</sup> -R となった．それ故，酸化反応において固体過マンガン酸カリウム量は酸処理ケナフの 3 倍相当量が必要となる．Kenaf-COOH に対する銅(II)の吸着等温線は，上に凸の形で，徐々に飽和吸着に向かい，Langmuir 型である．よって，吸着は単分子吸着であり，カルボキシル基を介して銅(II)を吸着していることは明らかである．さらに Kenaf-COOH の銅(II)に対する吸着速度は速く，約 30 分以内で吸着平衡に達し(Fig. 1-5)，高速でのカラム操作に十分対応できる．すなわち，内径 8 mm，長さ 400 mm のガラスカラムに Kenaf-COOH を 3 g 充填し 50 mg L<sup>-1</sup> の銅(II)溶液を 5 mL min<sup>-1</sup> の高速で 250 mL 展開しても銅(II)はすべて吸着され，漏出は認められなかった．次に酸性領域から中性領域にかけて pH を変化させて銅(II)および白金族金属イオンの分布係数を測定した(Table 1-3)．オスミウム(IV)，イリジウム(III)および白金(IV)は全く吸着せず，また，ロジウム(III)の分布係数も低く(300 以下)極くわずかししか吸着しなかった．これに対してルテニウム(III)およびパラジウム(II)は pH = 2.5 以上で吸着し，pH = 4 で高い吸着率を示した．今回使用した白金族金属イオンの標準溶液は 1 mol L<sup>-1</sup>

Table1-3 Distribution coefficients of copper(II) and platinum group metal ions

Cation	pH = 1.0 <sup>a)</sup>	pH = 2.5 <sup>b)</sup>	pH = 4.0 <sup>c)</sup>
Cu	0	22000	24000
Ru	0	530	6600
Rh	0	100	300
Pd	0	4700	7000
Os	0	0	0
Ir	0	0	0
Pt	0	0	0

Buffer solution

a) 0.1 mol L<sup>-1</sup> Hydrochloric acid.

b) Disodium hydrogen citrate- Hydrochloric acid.

c) Acetic acid- Sodium acetate.

以上の塩酸溶液で調製されており，この条件下では白金族金属イオンはクロロ錯陰イオンを形成してアニオンとして存在している．しかしながら，ルテニウム(III)，ロジウム(III)およびパラジウム(II)の錯生成定数<sup>17)</sup>から判断すると，塩酸濃度が 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>以下ではカチオンとして存在し，その結果，pH = 2.5 以上での吸着がみられたものと考えている．通常カルボキシル基を有する市販の弱酸性型陽イオン交換樹脂(WK10)の吸着 pH 範囲は 5 以上であり<sup>18)</sup>，実際に pH = 4 以下で，この交換樹脂に対する銅(II)および白金族金属イオンの分布係数を測定したが，それらの値はゼロであった(Table1-3)．Kenaf-COOH は激しい酸化処理条件下で調製されたため，より多くのカルボキシル基が生成し多塩基酸型となり pKa が低下し，吸着が起こる pH が低 pH 側にシフトしたものと考えている<sup>19)</sup>．吸着 pH 範囲が広がったことで分布係数の違いを利用した銅(II)および白金族金属イオンの相互分離の可能性が示唆された．

#### 1・4 まとめ

植物由来バイオマスであるスギおが屑およびケナフを化学修飾し，前者はリン酸基を，後者はカルボキシル基を有する弱酸性陽イオン交換体を創製した．

スギおが屑へのリン酸基の導入には塩化ホスホリルが効果的であるが，リン酸基の含有量を高くするにはアルカリ溶液でスギおが屑を前処理する必要がある．すなわち， $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ での前処理ではリン酸基の含有量は7.02%であるが， $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ では12.02%と含有量は高くなった．アルカリ濃度が高くなるとリン酸基含有量が増加するのには二つの要因が挙げられる．一つは，おが屑中のセルロースとリグニンは強固に絡み合っているが，アルカリ処理することによってセルロース中のヒドロキシル基を露出させ，塩化ホスホリルとの反応が容易となることである．もう一つの要因は，アルカリ濃度が高くなるとセルロース中のC6位に加え，さらにC2およびC3位のヒドロキシル基が活性化し，塩化ホスホリルとの反応においてリン酸エステル結合が生成し易くなっているものと推察した．CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ のスギおが屑表面のリン原子(P 2p)結合状態のXPSスペクトルで132 eVにリン酸基のピークが観測され，リン酸基の存在が明らかとなった．CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ の交換容量は $1.02 \text{ meq g}^{-1}\text{-R}$ であり，この値は，イオン交換体の交換容量として十分なものである．また，リン酸基導入後の見かけ密度は $1.4 \text{ g mL}^{-1}$ 前後となり，木質系材料の水に浮くという欠点を解消しており，カラム操作に対応できる弱酸性型陽イオン交換体として十分に活用できる．pKaは約9近傍であり，そのため $\text{Mg}^{2+}$ およびアルカリ土類金属イオンの吸着分離に活用できる．

ケナフを濃塩酸処理し，セルロース中グリコシド結合の加水分解によって生成した還元性末端基(アルデヒド基)を過マンガン酸

カリウムで酸化させることで容易にカルボキシル基を有する弱酸性型陽イオン交換体 (Kenaf-COOH) を得ることができる。このケナフ中カルボキシル基の生成は XPS スペクトル (C4 ピークのシフトと強度増加) で確認した。酸処理によって生じたアルデヒド基の酸化は固体過マンガン酸カリウムと混合したときのみ発熱をともなって速やかに進行する。これはグリセリンなどのアルコールと固体過マンガン酸カリウムとの激しい反応に類似したもので、酸処理したケナフが還元性有機物質に相当するため、酸化反応が速やかに進行したものと考えている。Kenaf-COOH の交換容量は  $2.80 \text{ Cu(II) meq g}^{-1}$  -R と高くイオン交換樹脂として十分に活用できるものである。さらに Kenaf-COOH の銅(II)に対する吸着速度は速く、約 30 分以内で吸着平衡に達し、高速でのカラム操作に十分対応できるものであった。Kenaf-COOH は激しい酸化処理条件下で調製されたため、多くのカルボキシル基が生成し多塩基酸型となり pKa が低下し、金属イオンに対する吸着は低 pH 側にシフトした。そのため、吸着 pH 範囲が広がり銅(II)および白金族金属イオンの吸着およびこれらの金属イオンの相互分離に活用できることが明らかになった。

## 文献

- 1) 真柴孝司, 森のバイオマス利用 アイデア集, 株式会社技秀堂 (2001).
- 2) 小木智子, 日本エネルギー学会誌, 78, 232, (1999).
- 3) 守岡修一, 廃棄物ハンドブック, 廃棄物学会編, オーム社 (1996).



- 4) 佐道 健，木がわかる 知っておきたい木材の知識，  
株式会社学芸出版社 (2001).
- 5) 天野誠，斎木健一，講談社の動く図鑑 MOVE 植物，  
株式会社講談社 (2014).
- 6) 木崎秀樹，広島発 ケナフ事典，株式会社創森社，(2000).
- 7) 釜野徳明，地球にいいことしよう！ケナフで環境を考える，  
第1版，文芸社，(2001).
- 8) 大井健太，無機イオン交換体，株式会社エヌ・ティー・エス(2010).
- 9) 磯貝 明，セルロースの科学，株式会社朝倉書店 (2003).
- 10) ELBERT A. PETERSON, HERBERT A. SOBER, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 751(1956).
- 11) 日本分析化学会編，“分析化学便覧”，第5版，丸善 (2001).
- 12) 日本化学会編，“実験化学講座 2 基礎技術 II” 丸善 (1956).
- 13) A. Isogai, *Cellulose*, **5**, 99(1997).
- 14) 日本木材学会編，“木質の化学”，文永堂出版 (2010).
- 15) P. A. BERTRAND, *J. Vac, Sci, Technol.*, **18**, 28(1981).
- 16) 尾崎萃，中原勝儼，安盛岩雄，石森達二郎，飯田逸夫：“  
貴金属元素の化学と応用”，第1版，p.21，講談社 (1984).
- 17) 三菱化成工業株式会社：“ダイヤイオンイオン交換樹脂  
マニュアル[II]”，第2版，p190，日本印刷興業社 (1975).
- 18) 新井剛，武田邦彦，韋悦周，熊谷幹男，高島洋一：  
*J. ION EXCHANGE*, **6**, 3(1995).
- 19) 井上勝利，大渡啓介，吉塚和治，新原隆司，馬場由成，  
喜納兼勇：分析化学(*Bunseki Kagaku*), **42**, 725(1993).

## 第 2 章 木質系リン酸型イオン交換体の $Mg^{2+}$ および アルカリ土類金属イオンの吸着特性

### 2・1 まえがき

石油を原料とする多くの合成高分子の中に合成樹脂があり、イオン交換樹脂および物質吸着材として多く利用<sup>1),2)</sup>されているが、これらを木質バイオマスで代替できれば、カーボンニュートラルな材料となり、地球環境保全、または資源循環利用の面から社会貢献に繋がるものとなる。また、木質系バイオマスの主成分は、セルロース、リグニン、ヘミセルロースで構成されており、その特性は多くのヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基を有することで、合成高分子にはない新規の化学的な性能を有する機能材料として期待される。すなわち、合成高分子は疎水性であり、かつ枯渇が進む石油を原料とし環境汚染の要因でもあることに対して、木質系バイオマスは親水性に富み空隙が多く、伐採した木材のリサイクル材料としての再生利用が可能であることから、新たな循環型物質吸着材としての価値と吸着特性が期待できる。たとえば陰・陽イオン交換体およびキレート樹脂においてのイオン選択性、色素吸着特性および酵素吸着などがあり、これまでにない新規材料として期待される。我々はこれまでに木質の主成分であるセルロース中のヒドロキシル基を濃塩酸を用いて活性化させ、そこへイオン結合によりスルホ基およびポリアミンの導入を行ってきた<sup>3)~7)</sup>。前者は陽イオン交換体として十分な機能を有し、かつ染

料の吸着に効果的な材料であった。後者はキレート樹脂として十分な機能を有し、水銀および銅イオンに対して高い選択性を有し、かつ酵素吸着材としても有効であった。そこで本研究では、木質系バイオマスへのリン酸基の導入を試み、弱酸性型のイオン交換体を開発した。本イオン交換体は  $\text{pH} \approx 9.0$  以上で解離するので、 $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンの選択的吸着材としての活用を目指した。アルカリ土類金属イオンの選択的吸着特性は、浄化槽や冷却塔、純水装置などのフィルターへの活用が期待できる。すなわち冷却塔における補給水中の硬度成分は熱交換器チューブ内面などにスケールとして付着し伝熱効果の低下やチューブ閉塞、また、二次腐食を起こす。特に  $\text{Ca}^{2+}$  と二酸化炭素からできる炭酸カルシウムは高温を帯びると優先的に析出しスケールとなる。また、アルカリ土類金属は我々の人体に吸収されると骨に集まる習性があり、そのためラジウムや放射性のストロンチウムが人体に入ると造血機能が破壊され、白血病を発症させる危険性が高い。この意味でアルカリ土類金属イオンに対して高い選択性を有するイオン交換体の開発は価値がある。第1章で創製した木質系リン酸型イオン交換体の  $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンに対する吸着特性を検討し、金属イオンの相互分離を行った。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬

$\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンは塩化物塩を使用し、金属イオン標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を使用した。その他の試薬はすべて市販の1級試薬を使用した。

### 2・2・2 測定機器

CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> の表面結合に関する評価は X 線光電子分光法 (XPS) ESCA-3300KM (Shimadzu / Kratos) を使用し, X 線源は Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) を使用した. X 線の出力ならびにパスイエネルギーはそれぞれ 200 W (20 mA · 10 kV), 38 eV であり, 測定された束縛エネルギーは C1s (285.0 eV) により帯電補正した. 金属イオンの測定には, エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 ICP プラズマ発光分光分析装置 SPS7800 を使用した.

### 2・2・3 交換速度の測定

木質系リン酸型イオン交換体 (以下, CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> と略記) の交換速度をバッチ法により測定した. 100mL のメスフラスコに機能材料を 0.5g 採取し, pH を約 9 に調整した. 所定量の Ba<sup>2+</sup> を加え, 一定時間ごとに減少する金属イオンの濃度を ICP で測定した.

### 2・2・4 交換容量の測定

1 g の CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> を秤取し, 内径 8 mm, 長さ 400 mm のガラスカラムに水を用いて移し, 純水で洗浄後, ホウ酸塩緩衝溶液で移動相内を pH $\approx$ 9 に置換した. 5 wt% 塩化バリウム水溶液を通液し, ホウ酸塩緩衝溶液で洗浄後, 吸着した Ba<sup>2+</sup> を 0.5 mol L<sup>-1</sup> 塩酸溶液で溶出した. この Ba<sup>2+</sup> 濃度をもとに交換容量 (meq g<sup>-1</sup>-R) を算出し求めた.

### 2・2・5 分布係数の測定

0.1 g の CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> を秤取し, 100mL メスフラスコに移し, これ

に各種金属イオン(1 mL = 5 mg)1 mLを加えた。塩酸および緩衝溶液を用いて pH を 1.8~9.2 に調整し室温で 1 時間攪拌した。吸着平衡に達した後、溶液中に含まれる金属イオンを定量し、分布係数  $K_d$  を次式により求めた<sup>8)</sup>。

$$K_d (\text{mL g}^{-1}) = \frac{[\text{M}^{n+}]_r}{[\text{M}^{n+}]_s} = \frac{\text{吸着率}}{100 - \text{吸着率}} \times \frac{\text{液量 (mL)}}{\text{樹脂量 (g)}}$$

ただし、添字 s は溶液相、r は樹脂相を表す。

### 2・2・6 金属イオン分離システム

金属イオンの相互分離に使用した装置を Fig.2-1 に示した。内径 8 mm、長さ 400 mm のガラスカラムに 1 g の CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  を充填し、pH ≒ 9 のホウ酸塩緩衝溶液を展開した。流速を  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  に調節し、サンプル注入口から所定濃度(1ml = 0.5mg)の  $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンを注入しカラム内に吸着させた。その後、 $24 \text{ mmol L}^{-1}$  ホウ酸 -  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  酒石酸 -  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  2,6 ピリジンジカルボン酸緩衝溶液(pH ≒ 2.7)を展開し、吸着した金属イオンをフラクションコレクターで分取した。

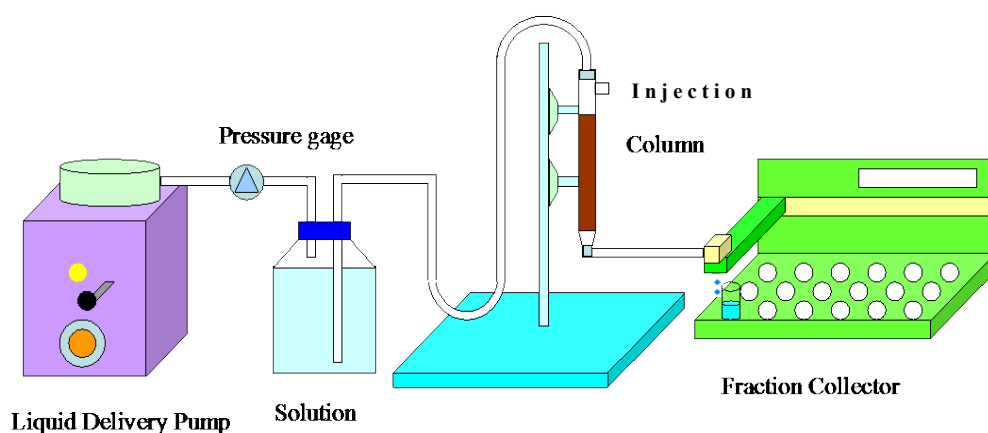


Fig.2-1. Experimental apparatus for separation of metal ion.

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 金属イオン吸着特性

CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> の酸解離定数は pK<sub>a</sub> ≒ 9 であるので、イオン交換は弱塩基～強塩基領域で起こる。Mg<sup>2+</sup> およびアルカリ土類金属イオンの吸着に対する pH の影響について調べた結果を Fig.2-2 に示した。pH ≒ 9 以上では高い吸着能を示すが、pH ≒ 9 以下ではほと

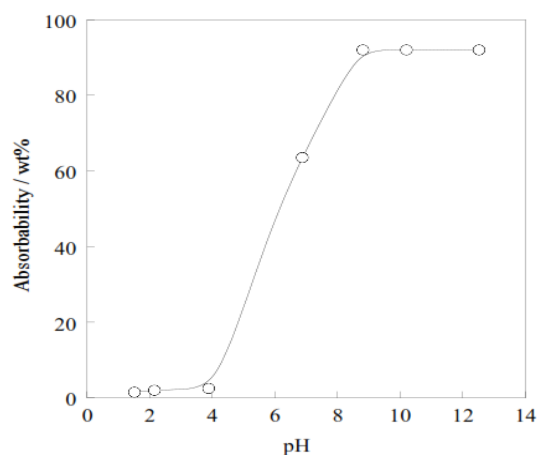


Fig.2-2. Effect of pH on adsorption of Ba<sup>2+</sup>. CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>:0.1g; Concentration of Ba<sup>2+</sup>: 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperature:25°C.

んど吸着しない。次に実験操作 2.2.5 に従い Mg<sup>2+</sup> およびアルカリ土類金属イオンに対する分布係数を測定し、その結果を Table 2-1 に示した。分布係数を比較すると、Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> の順となり、原子量の大きさの順と一致している。また、HSAB 則ではリン酸は軟らかい塩基に分類され、Mg<sup>2+</sup> は硬い酸に分類されるため Mg<sup>2+</sup> は、アルカリ土類金属に比べ分布係数が低下したと推察される。各イオン間の分布係数に大きな差があるので、pH を調

Table 2-1 Distribution coefficient of alkaline earth metal ions.

Cation	pH=1.8 <sup>a)</sup>	pH=4.0 <sup>b)</sup>	pH=6.9 <sup>c)</sup>	pH=9.2 <sup>d)</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0	170	180	280
Ca <sup>2+</sup>	0	200	420	690
Sr <sup>2+</sup>	0	320	570	2640
Ba <sup>2+</sup>	0	760	1840	12700

<sup>a)</sup>0.05 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid solution; <sup>b)</sup>phthalate buffer solution;

<sup>c)</sup>phosphate equimolal buffer solution; <sup>d)</sup>tetraborate buffer solution.

製することにより， $Mg^{2+}$ およびアルカリ土類金属の相互分離ができることを示唆している．また，吸着速度は速く，約10分以内で吸着平衡(Fig.2-3)に達し，高速でのカラム操作に十分対応できる．例えば，内径8 mm，長さ400 mmのガラスカラムに $CS-PO_4H_2$ を1 g充填し，

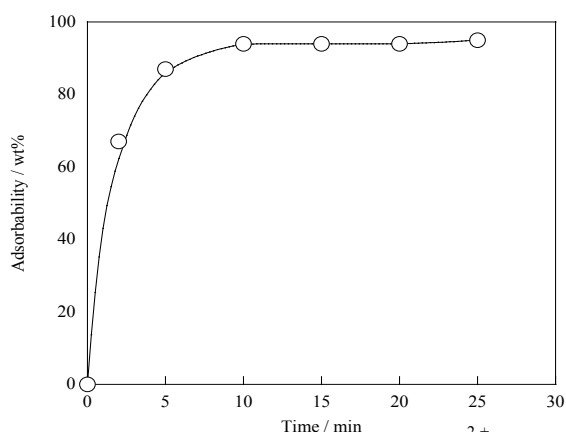


Fig.2-3. Time dependence of  $Bs^{2+}$  adsorption on  $CS-PO_4H_2$ .  
 $CS-PO_4H_2$ :1g;pH:9;concentration of  $Ba^{2+}$ :50mgL<sup>-1</sup>;Temperature:25°C.

そこへ50 mg L<sup>-1</sup>の $Ca^{2+}$ 溶液(pH≒9)を20 mL min<sup>-1</sup>の高速で250 mL展開しても $Ca^{2+}$ はすべて吸着され，漏出は認められなかった．スケールアップを図ると，上記の $Ca^{2+}$ 溶液なら28 L day<sup>-1</sup>吸着処理できると想定される．それ故， $CS-PO_4H_2$ を冷却水などの配管にフィルターとして用いると，配管の腐食の原因となるスケールの生成を制御することができる．カラム操作で $CS-PO_4H_2$ の再生利用について検討し， $Ba^{2+}$ の脱着操作を繰り返し行った(Table.2-2)．10回目での交換容量は1.02 meq g<sup>-1</sup>-Rで初回の交換容量とほぼ同じであり，さらに20回使用しても交換容量の減少率は約10% (0.94 meq g<sup>-1</sup>-R)であった．よってイオン交換体の性能として高く評価される．

Table.2-2 Reduction of exchange capacity on repetition of woody functional containing phosphoric acid type exchanger.

Ran	Exchange capacity / meq g <sup>-1</sup> -R
1	1.02
2~4	1.01
5~10	1.01
11~15	0.99
16~20	0.94
21~25	0.90

Column :φ8×400mm,Flow rate:2.5mL min<sup>-1</sup>  
 $CS-PO_4H_2$ :1g,adsorption of methl ion : $Bs^{2+}$   
 Eluent : 0.5mol L<sup>-1</sup> ; hydrochloric acid solution.

### 2.3.2 金属イオンの相互分離

実験操作 2.2.6 に従って, 所定濃度の  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  および  $Ba^{2+}$  混合溶液を展開し, カラム内に吸着させた. pH  $\approx$  9 の緩衝溶液を通液後, pH  $\approx$  2.7 の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6ピリジンジカルボン酸)を展開した. その溶出曲線を Fig.2-4 に示した. 最初に  $Ca^{2+}$  と  $Ba^{2+}$  がほぼ同時に溶出するが,  $Mg^{2+}$  および  $Sr^{2+}$  はカラム内に保持されたままであった. 続いて塩酸溶液 (pH  $\approx$  2 以下) を展開すると,  $Mg^{2+}$  および  $Sr^{2+}$  は同時に溶出した.  $Mg^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンの溶出挙動は,  $CS-PO_4H_2$  に特有なものであると推察しているが, その詳細については検討中である. この結果から ( $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ ), ( $Ca^{2+}$ - $Sr^{2+}$ ) および ( $Ba^{2+}$ - $Mg^{2+}$ ), ( $Ba^{2+}$ - $Sr^{2+}$ ) 間の二元相互分離を行った. Fig.2-1 の装置を用いて, 所定濃度の  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$ , 混合溶液を展開し, カラム内に

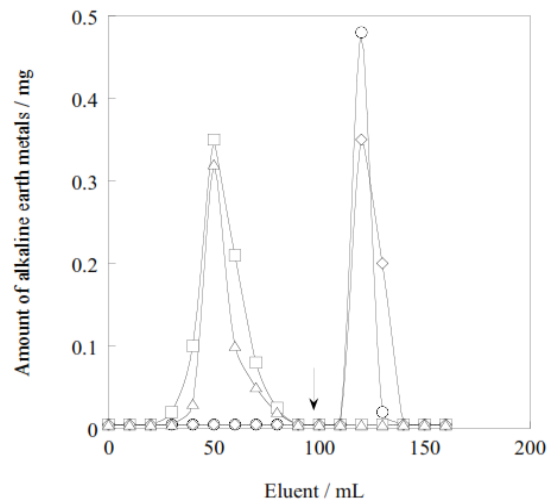


Fig.2-4. Elution curves for alkaline earth metal ions. Column: 8  $\phi$   $\times$  400 mm; Flow rate: 2.5 mL  $min^{-1}$ ;  $CS-PO_4H_2$ : 1 g; Eluent: boric acid- tartaric acid- 2,6 pyridine dicarboxylic acid buffer solution (pH  $\approx$  2.7);  $\downarrow$ : change of eluent: hydrochloric acid solution (pH  $\approx$  1.8);  $\circ$ :  $Mg^{2+}$ ,  $\square$ :  $Ca^{2+}$ ,  $\diamond$ :  $Sr^{2+}$ ,  $\triangle$ :  $Ba^{2+}$ .

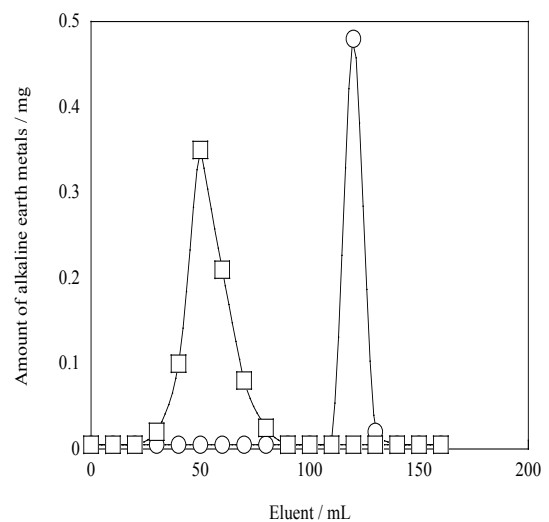


Fig.2-5. Elution curves for  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ . Column: 8  $\phi$   $\times$  400 mm; Flow rate: 2.5 mL  $min^{-1}$ ;  $CS-PO_4H_2$ : 1 g; Eluent: boric acid- tartaric acid- 2, 6 pyridine dicarboxylic acid buffer solution (pH 2.7); change of eluent: hydrochloric acid solution (pH 1.8);  $\circ$ :  $Mg^{2+}$ ,  $\square$ :  $Ca^{2+}$ .



吸着させた。pH≒9の緩衝溶液を通液後、pH≒2.7の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6ピリジンジカルボン酸)を展開すると、Ca<sup>2+</sup>が溶出した。続いて塩酸溶液(pH≒2以下)を展開すると、Mg<sup>2+</sup>の溶出が確認された。その溶出曲線を Fig.2-5 に示した。次に Ca<sup>2+</sup>と Sr<sup>2+</sup>混合溶液を展開し、カラム内に吸着させた。pH≒9の緩衝溶液を通液後、pH≒2.7の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6ピリジンジカルボン酸)を展開すると、Ca<sup>2+</sup>が溶出した。続いて塩酸溶液(pH≒2以下)を展開すると、Sr<sup>2+</sup>が溶出した。その結果を Fig.2-6 に示した。続いて、Mg<sup>2+</sup>と Ba<sup>2+</sup>混合溶液を展開し、カラム内に吸着させた。pH≒9の緩衝溶液を通液後、pH≒2.7の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6ピリジンジカルボン酸)を展開すると、Ba<sup>2+</sup>が溶出した。続いて塩酸溶液(pH≒2以下)を展開すると、Mg<sup>2+</sup>が溶出した。その結果を Fig.2-7 に示

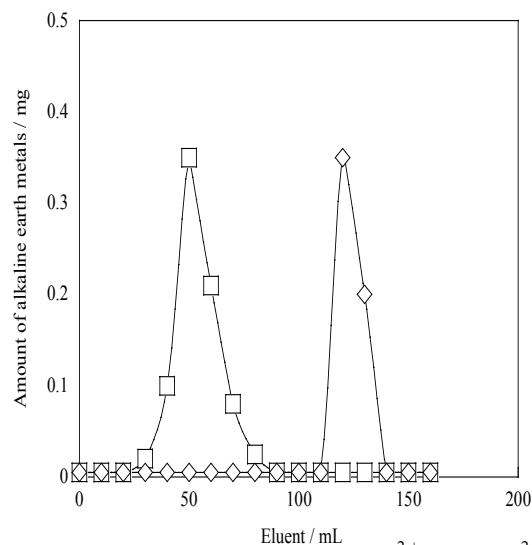


Fig.2-6. Elution curves for Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup>. Column : 8φ×400mm ; Flow rate : 2.5mLmin<sup>-1</sup> ; CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> : 1g ; Eluent : blic acid- tartaric acid-2,6 pyridine dicarboxylic acid buffer solution (pH2.7) ; chang of eluent : hydrochloric acid solution (pH1.8); □ : Ca<sup>2+</sup>, ◇ : Sr<sup>2+</sup>.

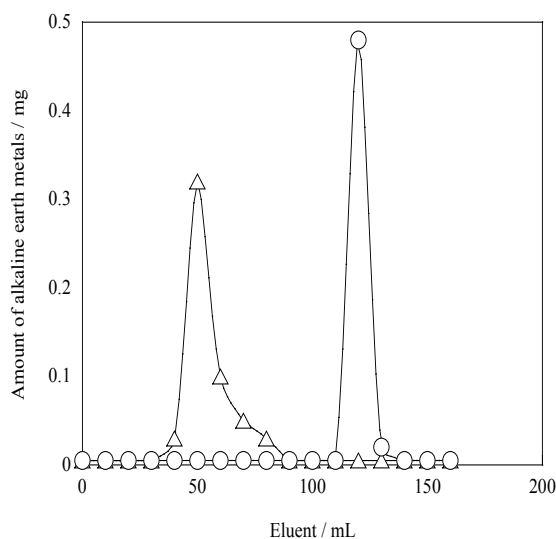


Fig.2-7. Elution curves for Mg<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup>. Column : 8φ×400mm ; Flow rate : 2.5mLmin<sup>-1</sup> ; CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> : 1g ; Eluent : blic acid- tartaric acid- 2, 6 pyridine dicarboxylic acid buffer solution (pH2.7) ; chang of eluent : hydrochloric acid solution (pH1.8); ○ : Mg<sup>2+</sup>, △ : Ba<sup>2+</sup>.

した．さらに， $\text{Ba}^{2+}$ と $\text{Sr}^{2+}$ 混合溶液を展開し，カラム内に吸着させた． $\text{pH} \doteq 9$ の緩衝溶液を通液後， $\text{pH} \doteq 2.7$ の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6ピリジンジカルボン酸)を展開すると， $\text{Ba}^{2+}$ が溶出した．続いて塩酸溶液( $\text{pH} \doteq 2$ 以下)を展開すると， $\text{Sr}^{2+}$ が溶出したその結果をFig.2-8に示した． $\text{Mg}^{2+}$ と4種のアルカリ土類金属イオン間で， $(\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+})$ ， $(\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+})$ ， $(\text{Ba}^{2+} - \text{Mg}^{2+})$ および $(\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+})$ の二元相互分離が可能であった．

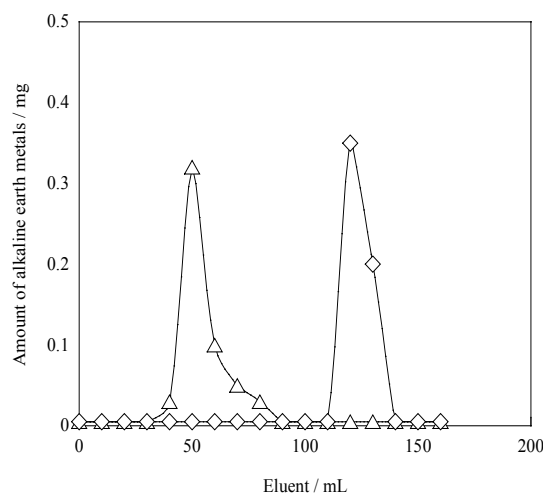


Fig.2-8. Elution curves for  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$ . Column :  $8\phi \times 400\text{mm}$ ; Flow rate :  $2.5\text{mLmin}^{-1}$ ; CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  :  $1\text{g}$ ; Eluent : boric acid-tartaric acid-2, 6 pyridine dicarboxylic acid buffer solution ( $\text{pH} 2.7$ ); change of eluent : hydrochloric acid solution ( $\text{pH} 1.8$ );  $\triangle$  :  $\text{Ba}^{2+}$   $\diamond$  :  $\text{Sr}^{2+}$ .

#### 2.4 まとめ

木質系リン酸型弱酸性陽イオン交換体 (CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ ) を用いてその  $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンに対する吸着挙動とこれらの金属イオンの相互分離を行った． $\text{Ba}^{2+}$ の吸着等温線は上に凸の形状であり，その吸着はCS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ 表面への単分子吸着であり， $\text{Ba}^{2+}$ はリン酸基とのイオン結合であると判断された．CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ は，木質系材料の持つ水面浮遊性，通液性が悪いという欠点を解消しており．交換速度は速く，再生利用(20回)を繰り返しても交換容量の減少率は約10% ( $0.94 \text{ meq g}^{-1}\text{-R}$ )であった．CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$ の酸解離定数は  $\text{pK}_a \doteq 9$  であるので，イオン交換は弱塩基～強塩基領域で起こる． $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンに対する分布係数の値は， $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の順となり，各イオン間

の分布係数にも大きな差があるので、pHを調整することにより、 $Mg^{2+}$ およびアルカリ土類金属の相互分離ができる。すなわち、所定濃度の $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ および $Ba^{2+}$ 混合溶液を展開・吸着させた後、 $pH \approx 2.7$ の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6ピリジンジカルボン酸)を展開すると、最初に $Ca^{2+}$ と $Ba^{2+}$ がほぼ同時に溶出するが、 $Mg^{2+}$ および $Sr^{2+}$ はカラム内に保持されたままであった。続いて塩酸溶液( $pH \approx 2$ 以下)を展開すると、 $Mg^{2+}$ および $Sr^{2+}$ は同時に溶出した。したがって、( $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ )、( $Ca^{2+}$ - $Sr^{2+}$ )および( $Ba^{2+}$ - $Mg^{2+}$ )、( $Ba^{2+}$ - $Sr^{2+}$ )間の二元相互分離が可能となった。

#### 文献

- 1) 垣花秀武，最新イオン交換体，株式会社廣川書店（1968）。
- 2) 大井健太，無機イオン交換体，株式会社エヌ・ティー・エス(2010)。
- 3) 黒木和志，宮内俊幸，高橋 誠，田中渥夫，盛 秀彦，*BUNSEKI KAGAKU*，**57**，321(2008)。
- 4) 黒木和志，宮内俊幸，高橋 誠，田中渥夫，盛 秀彦，*Kobunshi Ronbunshu*，**65**，375(2008)。
- 5) 黒木和志，宮内俊幸，石川徳久，田中渥夫，盛 秀彦，*Kobunshi Ronbunshu*，**66**，69(2009)。
- 6) T. Miyauchi, Y. Miyachi, M. Takahashi, N. Ishikawa, H. Mori, *Anal. Sci.*, **26**, 847 (2010)。
- 7) 宮内俊幸，山下浩幸，石川徳久，高橋 誠，盛 秀彦，*BUNSEKI KAGAKU*，**60**，869(2011)。
- 8) 日本化学会編，“実験化学講座 2 基礎技術 II” 丸善（1956）。
- 9) P. A. BERTRAND, *J. Vac, Sci, Technol.*, **18**, 28(1981)。

### 第 3 章 草本系カルボキシル型イオン交換体の銅(Ⅱ)および 白金族金属イオン吸着特性

#### 3・1 まえがき

バイオマス資源から抽出したセルロースに種々の官能基を導入したイオン交換セルロースがあり、タンパク質の精製などに古くから使用されている。しかし、木質系および草本系バイオマスの有する高次元構造を崩すことなく含有するセルロース部位への化学修飾による官能基の導入は初めての試みである<sup>1)~7)</sup>。バイオマス中セルロースへの直接的化学修飾を行うにあたって、木質と草本類では含有するセルロース量が異なり、草本類が繊維質であるため木質よりもセルロースを多く有しているため、目的とする官能基の導入が容易である<sup>8)</sup>。本研究で取り扱ったケナフは草本類の中でも特に成長が早く 3~4 か月で成熟し、収穫高は他の木材よりも多い<sup>9)</sup>。また、ケナフと我々の歴史は長く、約 6000 年も昔から利用されていた繊維である<sup>10)</sup>。主な原産地はアフリカであるが、日本を含めアジア各地で栽培可能であり、その利用活用は木材パルプの代替えや、黄麻の代用繊維として利用されているほか、産業界では自動車の内装部品に使用されるなど幅広い分野で活用されている<sup>11)~14)</sup>。しかしながら、ケナフを化学材料化した研究例は皆無である。弱酸性型陽イオン交換体の基体はメタクリル酸系およびアクリル酸系高分子であり疎水性が高いのに

比して，ケナフを基体とする弱酸性型イオン交換体は親水性に富む．そのため金属イオンの相互分離および特定金属イオンの回収に際してこれまでの石油系高分子を基体とする弱酸性型イオン交換体にみられない特性が期待される．第1章で，ケナフ中セルロースを強酸で加水分解させ，生成した還元性末端基を酸化処理することでカルボキシル基を容易に出現させる簡便な方法で，弱酸性型陽イオン交換体を得ることを述べた．この合成イオン交換体を用いて金属イオンの中でも特に有価金属イオンの回収にターゲットを絞り，銅イオンおよび白金族金属イオンに対する吸着挙動を調べた．貴金属類は装飾材料，電子基板および各種工業触媒として活用され，その製造工程で排出される貴金属イオンはメッキ浴廃液あるいは王水処理廃液として廃棄されている．これらの廃液から貴金属イオンを効率よく回収し，再利用することは有資源保存の観点から重要な課題である<sup>15)</sup>．廃液中の貴金属イオンはクロロ錯陰イオンとして存在し，イオン交換体での回収は難しく，キレート樹脂が多用されている．しかし，キレート樹脂に吸着した貴金属イオンの溶離液による溶出は困難であり，多くの場合樹脂を灰化して貴金属担体として回収している．合成したケナフを基体とする弱酸性型イオン交換体は比較的低い pH 領域で銅イオンおよび白金族イオンを吸着する特性が認められたので，それらのイオンの分離回収について検討した．また，白金族金属は触媒としての反応性や，加工性の良さ，耐腐食性が高い点から利用価値が高く，電子基板等に多く利用されている<sup>16),17)</sup>ので，電子基板中の銅イオン及び白金族金属イオンの分離回収についても検討した．

## 3・2 実験

### 3・2・1 試薬

ケナフは、(株)タケヒロから提供されたものを使用した。銅(Ⅱ)および白金族金属イオンの標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を使用した。比較のために使用した弱酸性型陽イオン交換樹脂は、三菱化学社製 WK10 であり、その他の試薬はすべて市販の一級試薬を使用した。

### 3・2・2 測定機器

ケナフの粉碎には遊星型ボールミル pulerisette6 (FRITSCH 製)を使用した。貴金属イオンの測定には、ICP プラズマ発光分光分析装置 SPS7800(エスアイアイ・ナノテクノロジー製)を使用した。

### 3・2・3 交換速度の測定

ケナフを基体とする草本系カルボキシル基型イオン交換体(以下 Kenaf-COOH と略記する)の交換速度をバッチ法により測定した。すなわち、100 mL のメスフラスコに Kenaf-COOH 0.5 g 採取し、pH を約 9 に調整した。所定量の  $\text{Cu}^{2+}$  を加え、一定時間ごとに減少する金属イオンの濃度を ICP で測定した。

### 3・2・4 交換容量の測定

Kenaf-COOH を 3 g 秤取し、内径 8 mm、長さ 400 mm のガラスカラムに水を用いて移し、 $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸水溶液を  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  で 100 mL 通液し、その後純水を展開し洗浄した。続いて、5 wt% 硫酸銅水溶液を 100 mL 通液した。純水で洗浄後、 $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩

酸水溶液 50 mL を通液し, 銅(II) を溶出させ全量を 100 mL とした. 銅(II) 濃度を測定し交換容量( $\text{meq g}^{-1} -\text{R}$ )を求めた.

### 3.2.5 分布係数

Kenaf-COOH を 0.1 秤取し, 100 mL メスフラスコに移し, これに各種金属イオン( $1\text{mg mL}^{-1}$ )を 1 mL 加えた. 溶液内の pH を緩衝溶液で  $\text{pH} = 1.0 \sim 4.0$  に調整し, 常温( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )で 30 分間攪拌後, 溶液中に含まれる金属イオン濃度を測定し, 分布係数を求めた.

### 3.2.6 金属イオンの相互分離

金属イオンの相互分離に使用した装置は 2.2.6 に準ずる, すなわち内径 8 mm, 長さ 400 mm のガラスカラムに Kenaf-COOH 3 g を充填し, 流速  $2.5\text{ mL min}^{-1}$  で純水を通液しカラム内を洗浄した. 続いてサンプル注入口から各種金属イオン混合溶液を注入し, 吸着された金属イオンを相当する溶離液を展開しながら 10 mL ずつフラクションコレクターで分取した.

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 銅および白金族金属の相互分離

草本類であるケナフを基体とするカルボキシル基型イオン交換体の銅(II)および白金族金属イオンに対する吸着能について評価を行った. 第 1 章で, ケナフは塩酸処理でセルロース中グルコシド結合が開裂しアルデヒド基を生成するが, これを固体過マンガン酸カリウムで酸化するとカルボキシル基をケナフ中に発現させることができることを述べた. 合成した Kenaf-COOH は通液

性，交換容量および吸着速度(Fig.3-1)に優れ，また，市販のカルボキシル基を有する弱酸性型陽イオン交換樹脂(WK10)に比して低 pH 領域からの金属イオンに対する吸着が起こる特徴を有する．金属イオンの中で有価金属と称される銅(II)および白金族金属イオンの相互分離を行った．実験操作 3・2・6 に従って pH = 4 に調整した銅(II)，ルテニウム(III)，ロジウム(III)，パラジウム(II)，オスミウム(IV)，イリジウム(III)および白金(IV)をそれぞれ 1 mg 含む混合溶液をサンプル注入口より注入し，続いて pH = 4 の緩衝溶液を 2.5 mL min<sup>-1</sup> で展開した(Fig.3-2)．オスミウム(IV)，イリジウム(III)および白金(IV)は，カラム内に保持されることなく直ちに溶出するのに対して，銅(II)，ルテニウム(III)，ロジウム(III)およびパラジウム(II)はカラム内に保持されたままだった．そこへ 0.05 mol L<sup>-1</sup> の塩酸溶液を展開すると，カラム内に保持された銅(II)のみが溶出し，さらに 0.5 mol L<sup>-1</sup> の塩酸溶液を展開するとパラジウム(II)とロジウム(III)がオーバーラップし

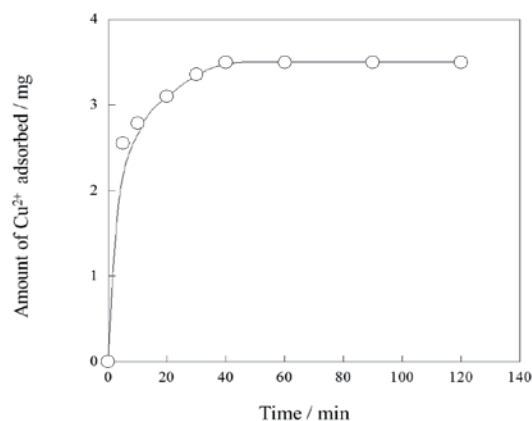


Fig.3-1. Time dependence of Cu(II) adsorption on Kenaf-COOH  
Kenaf-COOH: 0.1 g; pH: 4.0;  
Concentration of Cu(II): 50 mg L<sup>-1</sup>;  
Temperature: 25°C .

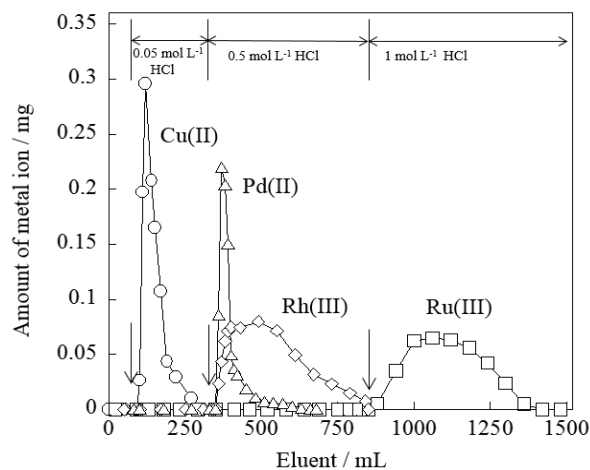


Fig.3-2. Elution curves for Cu(II) and platinum group metal ions  
Column: 8 φ × 400 mm; Flow rate: 2.5 mL min<sup>-1</sup>; Kenaf-COOH: 3.0 g.



て溶出した．パラジウム(Ⅱ)およびロジウム(Ⅲ)が完全に溶出した後， $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液を展開するとルテニウム(Ⅲ)が溶出した．

この一連の銅(Ⅲ)および白金族金属イオンの溶出曲線の結果は，本カラムに吸着しない(Os, Ir, Pt)とカラムに吸着する(Cu, Ru, Rh, Pd)との分離，さらには Cu(Ⅱ)-Pd(Ⅱ)-Ru(Ⅲ)または，Cu(Ⅱ)-Rh(Ⅲ)-Ru(Ⅲ)の三元分離が可能であることを示している．そこで，実際に Cu(Ⅱ)-Pd(Ⅱ)-Ru(Ⅲ)をそれぞれ 1 mg 含む混合溶液をサンプル注入口より注入し，続いて pH = 4 の緩衝溶液を  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  で展開した．そこへ  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸溶液を展開すると，カラム内に保持された銅(Ⅱ)が溶出し，続いて  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸溶液を展開するとパラジウム(Ⅱ)が溶出した．さらに  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液を展開するとルテニウム(Ⅲ)が溶出し，Cu(Ⅱ)-Pd(Ⅱ)-Ru(Ⅲ)の三元分離が可能となった．その結果を Fig.3-3 に示した．また，Cu(Ⅱ)-Rh(Ⅲ)-Ru(Ⅲ)を 1 mg 含む混合

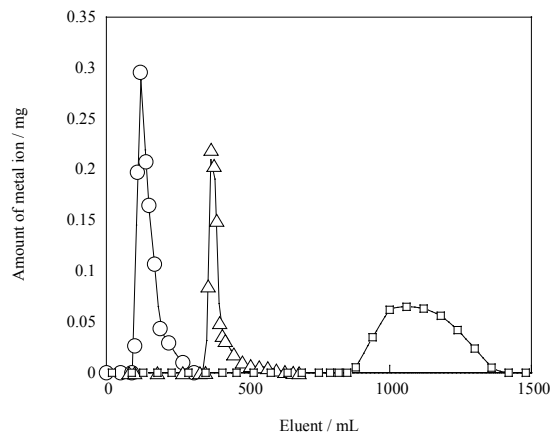


Fig.3-3. Elution curves for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Ru}^{2+}$ . Column:  $8\phi \times 400\text{mm}$ ; Flow rate:  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; Kenaf-COOH:  $3.0\text{g}$ . First eluent:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid solution, second eluent:  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid solution, third eluent:  $1 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid solution.  $\circ$ :  $\text{Cu}^{2+}$   $\Delta$ :  $\text{Pd}^{2+}$   $\square$ :  $\text{Ru}^{2+}$ .

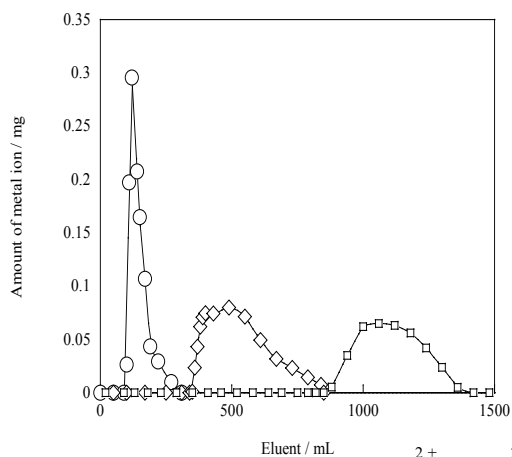


Fig.3-4. Elution curves for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$  and  $\text{Ru}^{2+}$ . Column:  $8\phi \times 400\text{mm}$ ; Flow rate:  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; Kenaf-COOH:  $3.0\text{g}$ . First eluent:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid solution, second eluent:  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid solution, third eluent:  $1 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid solution.  $\circ$ :  $\text{Cu}^{2+}$   $\diamond$ :  $\text{Rh}^{2+}$   $\square$ :  $\text{Ru}^{2+}$ .

溶液をサンプル注入口より注入し，続いて  $\text{pH} = 4$  の緩衝溶液を  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  で展開した．そこへ  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸溶液を展開すると，カラム内に保持された銅(Ⅱ)が溶出し，続いて  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸溶液を展開するとロジウム(Ⅲ)が溶出した．さらに  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液を展開するとルテニウム(Ⅲ)が溶出し， $\text{Cu(Ⅱ)-Rh(Ⅲ)-Ru(Ⅲ)}$  の三元分離が可能であった．その結果を Fig.3-4 に示した．

### 3・3・2 電子基板中の貴金属イオンの回収

上記の結果を踏まえ廃棄処分されたノートパソコンの基板を粉碎し，王水で溶解後，純水で希釈し， $\text{pH} = 4$  の緩衝溶液で調整した資料溶液を Kenaf-COOH 充填カラムに展開した．使用したノートパソコン基板の王水処理液中には銅(Ⅱ)，ロジウム(Ⅲ)および白金(Ⅳ)が含まれていたが，銅(Ⅱ)およびロジウム(Ⅲ)はカラム内に保持され，カラム内に保持されない白金(Ⅳ)と分離できた．また，カラム内に保持された銅(Ⅱ)は  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液，ロジウム(Ⅲ)は  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液でそれぞれ分離回収することができた．

## 3・4 まとめ

草本類であるケナフを材料とするカルボキシル基型イオン交換体(Kenaf-COOH)の銅(Ⅱ)および白金族金属イオンに対する吸着挙動とこれらの金属イオン間の相互分離について評価を行った．Kenaf-COOH の交換容量は  $2.80 \text{ meq g}^{-1}$  と木質系バイオマス(スギおが屑)よりも高い値となった．Kenaf-COOH は草本系バイオマス

の欠点である水面浮遊性を解消し，通液性および吸着速度に優れ，約 30 分以内で吸着平衡に達するため，高速でのカラム操作に十分対応できる．また，市販のカルボキシル基を有する弱酸性型陽イオン交換樹脂(WK10)に比して低 pH 領域からの金属イオンに対する吸着が起こる特徴を有する．そこで，有価金属である銅(Ⅱ)および白金族金属イオン混合溶液を Kenaf-COOH 充填カラム内に展開し相互分離を行った．その結果，オスミウム(Ⅳ)，イリジウム(Ⅲ)および白金(Ⅳ)の吸着は見られないが，銅(Ⅱ)，ルテニウム(Ⅲ)，ロジウム(Ⅲ)およびパラジウム(Ⅱ)は吸着することが認められた．カラム内に保持された白金族金属イオンは  $0.05 - 1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液を展開することによって  $\text{Cu(Ⅱ)-Pd(Ⅱ)-Ru(Ⅲ)}$  および  $\text{Cu(Ⅱ)-Rh(Ⅲ)-Ru(Ⅲ)}$  の三元分離が可能となった．銅および白金族金属を含むノートパソコンの廃電子基板から，各金属イオンの選択的回収を試みたところ，ロジウム(Ⅲ) および白金(Ⅳ)が含まれていたが，銅(Ⅱ)およびロジウム(Ⅲ)はカラム内に保持され，カラム内に保持されない白金(Ⅳ)と分離が可能であった．また，カラム内に保持された銅(Ⅱ)は  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液，ロジウム(Ⅲ)は  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液でそれぞれ分離回収することができ各金属イオンの選択的回収が可能であった．

## 文献

- 1) 宮内俊幸，鈴木将司，本多恵輔，吉田剛士：高分子論文集 (*Kobunshi Ronbunshu*), **70**, 161(2013).
- 2) T. Miyauchi, Y. Miyachi, M. Takahashi, N. Ishikawa, H. Mori: *Anal. Sci.*, **26**, 847 (2010).

- 3) 宮内俊幸, 山下浩幸, 石川徳久, 高橋誠, 盛秀彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 869(2011).
- 4) 宮内俊幸, 鈴木将司, 鈴木拓也, 水野佑哉, 石川徳久: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 751(2014).
- 5) 黒木和志, 宮内俊幸, 石川徳久, 田中渥夫, 盛秀彦: 高分子論文集 (*Kobunshi Ronbunshu*), **66**, 67(2009).
- 6) 黒木和志, 宮内俊幸, 高橋誠, 田中渥夫, 盛秀彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 321(2008).
- 7) 宮内俊幸, 黒木和志, 石川徳久, 高橋誠, 盛秀彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 9(2007).
- 8) 磯貝 明, セルロースの科学, 株式会社朝倉書店 (2003).
- 9) 釜野徳明, 地球にいいことしよう! ケナフで環境を考える, 第1版, 文芸社 (2001).
- 10) 千葉浩三, そだてて あそぼう ケナフの絵本, 社団法人農山漁村文化協会 (2007).
- 11) 奥平有三, 非木材植物資源「ケナフ」を利用した建材, 松下電工株式会社新規商品創出技術開発部, 化学と教育 28号, (2008)
- 12) 梅岡一哲, 内藤茂樹, 安藤秀行, 鈴木伸一, 大野宗一郎, 環境配慮型のケナフボード複合建材, パナソニック電工技報 Vol.57, No.1, 年度神奈川大学共同研究奨励助成論文 (2005)
- 13) スノム油分吸着材, スノム, 特願 2005-224755.
- 14) 小黒麻美, 茂野俊也, 鈴木敏弘, 中島敏明, 酵母共培養によるグリーントラップ由来油脂系廃棄物の分解, 日本生物工学会大会講演要旨集, 66,230,2014-08-05.
- 15) 吉田 隆, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成

材料別技術事例・安定供給に向けた取り組み．代替材料開発，  
壮光舎印刷株式会社（2007）．

16) 田中貴金属工業株式会社：“貴金属のおはなし”，第1版  
（日本規格協会）（1988）．

17) 尾崎萃，中原勝儼，安盛岩雄，石森達二郎，飯田逸夫：“貴金  
属元素の化学と応用”，第1版，講談社（1984）．

## 第4章 油脂吸着能を有する木質系陽イオン交換体を用いる

### IC-FIA システムによる化粧品中尿素の定量

#### 4.1 まえがき

尿素は天然保湿成分の一つとして、肌の角質層内に保持されている。しかしながらごく微量で、汗の成分にも含まれており、古くから抗角化粧品として治療薬や市販薬と幅広く利用されている成分である。尿素の性質は保湿能に加えタンパク質変性の性質があり、これは骨格細胞を構成するタンパク質のひとつであるケラチンを分解する効果である。すなわち人体からの尿素的低下は、あかぎれ、しもやけ、アトピー性皮膚病といった、角質層の乾燥による裂傷を引き起こすことの原因になる。そのため尿素はハンドクリーム、化粧水及び石鹸などの化粧品をはじめ、シャンプーやリンスの中にも含まれ、人肌の角質の分解に欠かせない成分となっている。しかしながら、この化粧品中尿素は健康な肌の角質まで分解する恐れがあるのに加え、浸透圧が高く皮膚から水分を奪い刺激的な痛みを感じさせる。そのため化粧品等に含まれる尿素量は厳密な管理下で製造されている。そこで著者はこれまで木質系ポリアミン型キレート樹脂を担体とする固定化ウレアーゼ充填カラムをイオンクロマトグラフィー(IC)に連結し、フローインジェクション分析(FIA)による血中尿素及び尿中尿素の定量について報告した<sup>1),2)</sup>。本研究ではこの IC-FIA シス

テムを用いて化粧品中尿素の定量を試みた。このとき化粧品に含まれる尿素の定量には、化粧品中油脂成分の存在が IC 分析用カラムの劣化および固定化ウレアーゼの活性の低下をもたらすことが懸念される。また、油性成分は測定試料を濁らすため、従来の吸光光度法による定量においても妨害物質であり、油性成分の除去には煩雑な操作が繰り返され、そのため定量値の再現性に欠ける問題が生じていた。

そこで木質系スルホ型強酸性イオン交換体が油性成分の吸着能に優れていることが見出されたので、IC-FIA システムにおいて、固定化酵素充填カラムの前に木質系スルホ型強酸性陽イオン交換体充填カラムを接続することによって化粧品中尿素定量を実施した。油性成分の固定化酵素に及ぼす影響および合成したスルホ型強酸性陽イオン交換体の油性成分除去能などについて検討した。

## 4・2 実験

### 4・2・1 試薬及び装置

木質系イオン交換体の基材である脱脂スギおが屑は、東洋樹脂から提供されたもの(60~80メッシュ)を使用した。ウレアーゼは、和光純薬工業製のナタ豆由来(EC.3.5.1.5 Activity:130 U<sub>mg</sub><sup>-1</sup>)を使用した。尿素はエタノールから再結晶化して用いた。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>標準溶液は市販の IC 用のものを用いた。陽イオン交換樹脂は三菱化学製 SK1B(Lot No.7L08)、非イオン界面活性剤は関東化学製 Tween20 を使用した。IC は島津製作所製で電気伝導度検出器 CDD-10Avp を使用した。その他の試薬はすべて市販の一級試薬を使用した。

#### 4.2.2 木質系機能材料の調製

固定化ウレアーゼの調製に使用したポリアミン系キレート樹脂および油脂成分除去に使用したスルホ型陽イオン交換体は、脱脂スギおが屑を濃塩酸で4時間加熱処理後、水洗・アセトン洗浄し乾燥した後、前者はトリエチレンテトラミンを作用させ合成したものであり<sup>3),4)</sup>、後者は発煙硫酸を作用させてスルホ基を導入したもので<sup>5)</sup>である。

#### 4.2.3 固定化ウレアーゼの調製

木質系ポリアミン型キレート樹脂をガラスカラムに充填し、カラム内のpHを約7近傍にした後、0.05wt%ウレアーゼ溶液を展開し、ウレアーゼを吸着させた。その吸着量は $190 \text{ mg g}^{-1}$ であり、固定化ウレアーゼの活性は $3500 \text{ U g}^{-1}$ であった。なお、1 unitは $1 \mu\text{mol}$ の尿素を加水分解する酵素量とした。

#### 4.2.4 透視度の測定

透視度の測定は工業用試験方法<sup>6)</sup>に基づき行った。すなわち30度まで測定可能な30形透視度計を用いて測定した。希釈された香粧品サンプルを比色管へ泡立たないように注いだ。下口のピンチコックを緩めて試料水を速やかに流出させ、底部標識板の二重十字がはじめて明らかに識別できたときコックを閉じ、このときの高さ(cm)を透視度とした。

#### 4.2.5 フローインジェクション分析システムと尿素検量線

IC-FIAシステムの装置図をFig.4-1に示す。すなわち、測定試料、送液ポンプ、木質系陽イオン交換体充填カラム(IC用ステン



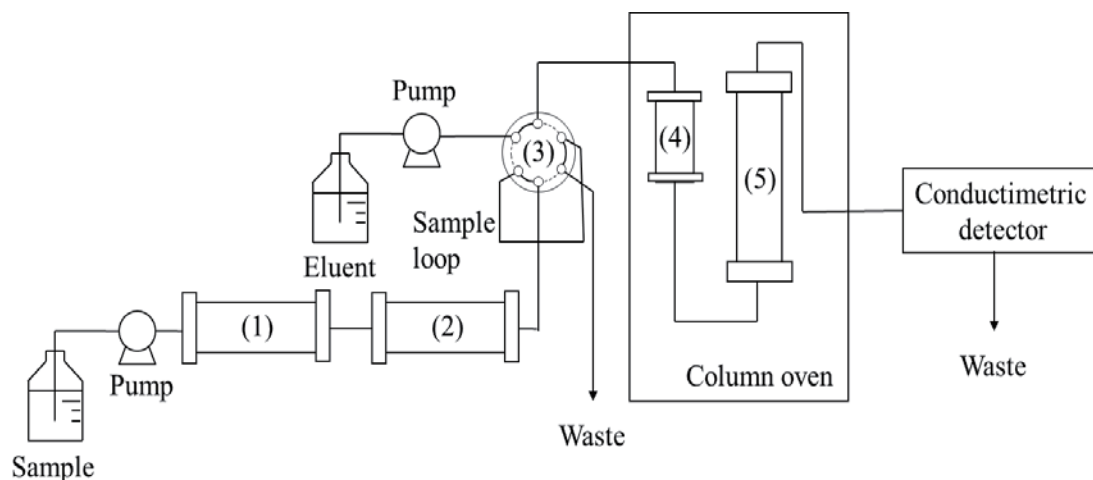


Fig.4-1.Schematic diagram of urea determination in cosmetics by FIA system placing cation exchanger-immobilized urease column on IC. (1): cation exchanger column; (2) imobilized urease of urea column; (3) 6-port valve; (4) guard column;(5) YK-421 column.Injection loop: 20  $\mu\text{L}$ , Rate of eluent: 1  $\text{mL min}^{-1}$ , Rate of sample solution: 9  $\text{mL min}^{-1}$ , Eluent: boiric acid- tartaric acid- 2,6- pyridine- dicarboxylic acid.

レスカラム： $\phi 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ )および木質系ポリアミン型キレート樹脂固定化ウレアーゼ充填カラム(IC用ステンレスカラム： $\phi 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ )の順に IC の分取用 6 ポートバルブの前に連結した。なお試料の送液には、液体クロマトグラフィ用送液ポンプ(LC 6A)を使用し送液速度は 9  $\text{mL min}^{-1}$ に設定した。IC 陽イオン分析カラム( $\phi 4.6 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ )のキャリアーは 24  $\text{mmol L}^{-1}$ ホウ酸 - 5  $\text{mmol L}^{-1}$ 酒石酸 - 1  $\text{mmol L}^{-1}$ 2,6-ピリジンジカルボン酸緩衝溶液を使用した。そこで、所定濃度の尿素溶液をリアクターに展開し、生成した  $\text{NH}_4^+$ を IC で測定し、尿素濃度に対して  $\text{NH}_4^+$ のピーク面積をプロットした。この検量線は予め作成した  $\text{NH}_4^+$ の検量線によって検定した。

#### 4・2・6 実試料の調製

尿素測定に用いた化粧品は、クリーム、化粧水、シャンプー、リンスおよび動物用シャンプーである。クリームとしては興和株式会社製ケラチナミンコーワ 20%尿素配合クリーム、サンノーバ株式会社製チョコラザーネプラス、株式会社資生堂製やわらかスベスベクリーム N およびニコスタービューテック株式会社製 U ディープモイストクリームである。測定に際して、U ディープモイストクリームは 2 g、それ以外のクリームは 0.1 g 秤取し、1 L の水に溶解した。化粧水としては株式会社ちふれ化粧品製 ayaka ローション I を 20 倍に希釈し、株式会社セニルラボラトリーズ製 U ディープモイストウォーターを 10 倍に希釈し、大明化学工業株式会社製天使の肌水さっぱりタイプは希釈せずにそのまま使用した。シャンプーは(株)イデアインターナショナル製ビオリスタオーガニックスジュシーシャンプー ZR であり、200 倍に希釈して使用した。リンスはインターナショナル・トイレットリーズ株式会社製ナノアミノトリートメント RM であり、100 倍に希釈して使用した。動物用シャンプーは株式会社ビルバックジャパン製ヒュミラックであり、2000 倍に希釈して使用した。

### 4・3 結果および考察

#### 4・3・1 油性原料の固定化酵素活性に及ぼす影響

木質系ポリアミン型キレート樹脂を担体とする固定化ウレアーゼは高活性( $3500 \text{ U g}^{-1}$ )を有し、その半減期は 60 日と操作安定性に富むものであり、IC に連結すると、尿素のフローインジェクション分析が可能となる。一般的に市販化粧品中油性原料の総濃

度は 1 wt% 以下であり，この油性原料の含有量がウレアーゼ固定化酵素の尿素分解に及ぼす影響について調べた．油性原料には植物性油脂としてヒマシ油，鉱物性油として流動パラフィンおよびワセリンを使用し，これらの油性原料をそれぞれ 0.01～1wt% になるように沸騰水中に添加し，続いて非イオン界面活性剤 (Tween20) を加え，それぞれの模擬試料において 1 wt% になるようにした．冷却後，尿素濃度が 20 mg L<sup>-1</sup> となる模擬試料を調製した．これらの模擬試料を Fig.4-1 の装置図から陽イオン交換体充填カラムを取り外した IC-FIA システムに展開した．その結果を Table 4-1 に示す．油性原料含有量が 0.03～0.3 wt% までの模擬試料においては添加した尿素のアンモニアへの変換効率は 100 % だった．油性原料含有量が 1.5 wt% になると変換効率は 85 % となり，さらに 3 wt% に増加すると変換効率は 45 % と半減した．この結果から化粧品中尿素の定量においては含有する油性原料を除去する必要がある．そこで試料溶液の透視度から油性原料による濁りを評価することにより，木質系スルホ型陽イオン交換体による油性原料の除去効果について検討した．

Table4- 1 Effect of oils concentration on urea conversion efficiency by immobilized urease column.

Oil concentration <sup>a)</sup> wt %	Urea concentration		Conversion efficiency
	Taken / mg L <sup>-1</sup>	Found / mg L <sup>-1</sup>	%
0.01	20	20	100
0.05	20	20	100
0.10	20	20	100
0.50	20	17	85
1.00	20	9	45

<sup>a)</sup> Castor oil, Liquid paraffin, Vaseline

#### 4・3・2 陽イオン交換カラムを用いた油性原料の除去

調製した模擬試料(油性原料総量：0.03～3 wt%)をそれぞれ 100

mL 取り，木質系スルホ型陽イオン交換体 0.1 g 加え 20 分間攪拌し静置後溶液の透視度を測定した．また，同時に市販の陽イオン交換樹脂 (SK1B)，脱脂スギおが屑および塩酸前処理スギおが屑に対しても行い，その結果を併せて Fig.4-2 に示す．木質系スルホ型陽イオン交換体においては，油性原料含有量 0.3 wt% 以下の模擬試料の透視度 (2~4.3 度) はいずれも 30 度以上となり，さらに油性原料含有量 1.5 wt% および 3 wt% の模擬試料でも透視度はそれぞれ 24 度および 8.4 度となった．これに対して市販の陽イオン交換樹脂では，油性原料が 0.03 wt% で透視度は 10 度となり若干透視度が上昇するが，油性原料の除去効果は低い．また，脱脂スギおが屑は，市販の陽イオン交換樹脂よりも透視度はさらに低くなり，油性原料の除去効果はみられない．ところが，濃塩酸で前処理したスギおが屑においては，油性原料含有量 0.15 wt% 以下ではいずれの透視度も 30 度以上となった．また，油性原料含有量 0.3 wt%，1.5 wt% および 3 wt% の模擬試料でも透視度はそれぞれ 23，13 および 4 度となり，油性原料含有量の増加につ

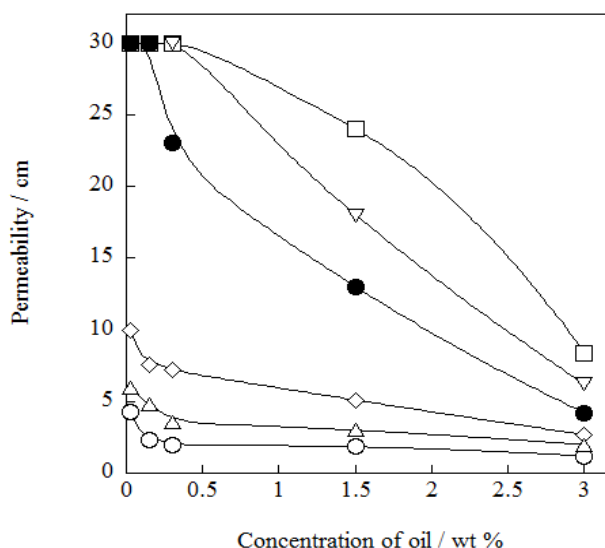


Fig.4-2. Change of permeability in oil samples solution after stirring those with cation exchanger.  
 ○ : Prepared oil sample solution; □ : Adding synthetic cation exchanger;  
 ◇ : Adding commercial cation exchanger (SK 1B); △ : Adding cedar sawdust; ● : Adding cedar sawdust pretreated with HCl; ▽ : Adding synthetic chelating resin.  
 Amount of cation exchanger: 0.1 g each other, Oil sample solution: Castor oil, Liquid paraffin and Vaseline was dissolved in water with surfacant, Temperature: 25°C, Stirring time: 20 min.

れて透視度は低下するが，いずれも脱脂スギおが屑より油脂除去効果は高くなった．この結果から，イオン交換基が油性原料の吸着に寄与しているというよりも塩酸処理で木質主成分のリグニン，セルロース，ヘミセルロース中のヒドロキシル基が表面に露出し，これが界面活性剤を介して水中に分散した油性原料を吸着しているものと推察している．なお，合成した陽イオン交換体およびポリアミン系キレート樹脂において油脂吸着能が良好なのは(Fig.4-2)，前者は処理後発煙硫酸を，後者は塩酸処理後トリエチレンテトラミンを作用させているので，さらに木質表面に露出するヒドロキシル基が増加したためであると考えられる．油性成分含有量 0.15wt% 模擬試料について合成した強酸性陽イオン交換体による除去効果を透視度の変化で示した(Fig.4-3)．約 20 分以内で模擬試料の透視度は 30 度を超え，比較的早い速度で油性成分が除去されることを示している．したがって，カラム法による操作が可能であり，合成陽イオン交換体充填カラムを IC-FIA システムに組み込むことによって油性成分含有量中の尿素定量が可能となる．

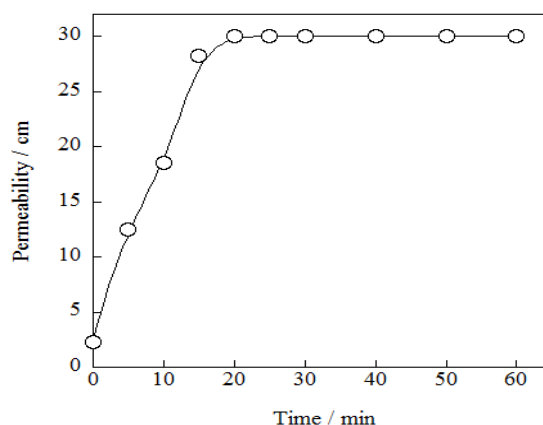


Fig.4-3. Time dependence of removal of oil in samples solution using synthetic cation exchanger  
Amount of cation exchanger: 0.1 g,  
Oil sample solution: Castor oil,  
Liquid paraffin and Vaseline was dissolved in water with surfacant,  
Concentration of oil sample solution; 0.05 wt% each other,  
Temperature: 25°C, Stirring time: 20 min.

#### 4・3・3 化粧品中尿素の定量

市販の尿素入り化粧品の尿素定量を実施し，その結果を Table4-

2に示した.対象とした化粧品はクリーム(4種類),化粧水(3種類),シャンプー(人用,動物用)およびリンスである.化粧品は,予想される含有尿素に応じて,水で希釈溶解して測定に供した.また,同時に化粧品測定試料を木質系陽イオン交換体充填カラムに通液させた後(測定試料透過度:30度以上),ジアセチルモノオキシム法<sup>7)</sup>で尿素量を測定した(Table 4-2).この結果とIC-FIAシステムでの本法との相関係数は $r=0.999$ となり,良い相関性を示している.また,指定医薬部外品に相当するクリーム(興和株式会社製,サンノーバ株式会社製および株式会社資生堂製)および化粧水(ちふれ化粧品製)は尿素配合量が表記してあるが,本法による測定値はそれらの表記配合量とよく一致している.このように木質系陽イオン交換体充填カラムをIC-FIAシステムに組み込むことで化粧品中に共存する油性成分を除去し,化粧品中の尿素定量が可能となった.また,本法での1サンプルの測定時間は約7分以内であり,迅速な定量となっている.なお,固定化酵素カラムは操作安定性に富むので,本システムの耐久性は油脂除去の機能を持つ陽イオン交換カラムに依存する.化粧品に含まれる油性成分および陽イオンは,化粧品ごとに異なり,その希釈によって大きく左右される.化粧水(3種類)およびシャンプー(2種類)では,希釈後,透視度は30度以上となり,木質系陽イオン交換カラムの繰り返し利用は木質系陽イオン交換体の交換容量に依存する.また,希釈後も透視度の低いクリーム(4種類)などについては交換容量よりも油性成分の量が大きく影響してくる.そこで希釈後に透視度が13度のクリーム(興和株式会社製)を5L連続で展開後もその透視度は30度以上となり,尿素量の測定に影響はなかった.すなわち,本システムで最低限必要なサンプル量を5mLとすると100

サンプルまで測定可能であった。

Table4-2 Determination of urea in cosmetics by two methods.

Cosmetics	Manufacturer	Permeability	Determined urea concentration / wt wt <sup>-1</sup> %	
			Present method, <i>Y</i>	Diacetylmonooxime method, <i>X</i>
Cream <sup>1)</sup>	Kowa	12.75	20.60	21.70
Cream <sup>2)</sup>	Sannova	10.00	20.90	20.82
Cream <sup>3)</sup>	Shiseido	13.25	9.70	10.70
Cream	Nicostar beautech	1.95	4.85 × 10 <sup>-1</sup>	5.50 × 10 <sup>-1</sup>
Face lotion <sup>4)</sup>	Chifure	30 over	1.99 × 10 <sup>-2</sup>	2.11 × 10 <sup>-2</sup>
Face lotion	SENIL laboratories	30 over	1.05 × 10 <sup>-2</sup>	1.15 × 10 <sup>-2</sup>
Face lotion	Taimei chemicals	30 over	1.08	1.21
Shampoo for men	I.D.E.A. international	30 over	1.52 × 10 <sup>-1</sup>	1.61 × 10 <sup>-1</sup>
Rinse	International toiletries	0.85	1.58 × 10 <sup>-2</sup>	1.45 × 10 <sup>-2</sup>
Shampoo for animals	Virbac japan	30 over	3.17	3.21

Regression line  $Y = -0.0572 + 0.971X$

Correlation coefficient  $r = 0.999$

Dilution ratio: Cream (Kowa, Sannova and Shiseido), 10000 times; Cream (Nicostar beautech), 500 times;

Face lotion (Chifure), 20 times; Face lotion (SENIL laboratories) 20 times; Face lotion (Taimei chemicals), 1 time;

Shampoo for men, 200 times; Rinse, 100 times; Shampoo for animals, 2000 times.

Ingredient labeling: Cream (Kowa and Sannova), 20 wt%; Cream (Shiseido), 10 wt%; Face lotion(Chifure), 0.02 wt %

#### 4・4 まとめ

木質系ポリアミン型キレート樹脂を担体とする固定化ウレアーゼは高活性(3500 U g<sup>-1</sup>)を有し, その半減期は 60 日と操作安定性に富むものであった。調整した固定化ウレアーゼを IC に連結すると, 尿素のフローインジェクション分析が可能となる。この時化粧品中油性成分がウレアーゼ固定化酵素の尿素分解に影響するが, 油性成分含有量が 0.3 wt% 以下では尿素のアンモニアへの変換効率には問題はなかった。しかしながら, 油性成分含有量が 1.5 wt% を超えると変換効率は著しく低下するので化粧品中尿素の定量においては含有する油性成分を除去する必要がある。化粧品中油性成分の除去には木質系スルホ型陽イオン交換体が適しており, 油性成分含有量 1,5wt% 模擬試料について合成陽イオン交換体による除去効果を透視度の変化で調べた。約 20 分以内で模擬試料の透視度は 30 度を超え, 比較的速い速度で油性成分

が除去されることを示した。したがって、合成陽イオン交換体充填カラムを IC-FIA システムに組み込むことによって油性成分含有中の尿素定量が可能となった。市販の尿素入り化粧品(クリーム 4 種類, 化粧水 3 種類, シャンプーおよびリンス)について IC-FIA システムで含有する尿素定量は再現性 (ジアセチルモノオキシム法<sup>7)</sup>との相関係数は  $r=0.999$ ) に富み良好な結果であった。また, 本法での 1 サンプルの測定時間は約 7 分以内であり, 迅速な定量となっている。なお, 固定化酵素カラムは操作安定性に富むので, 本システムの耐久性は油脂除去の機能を持つ陽イオン交換カラムに依存する。化粧品に含まれる油性成分は, 化粧品ごとに異なり, その希釈によって大きく左右される。希釈後に透視度が 13 度のクリーム(興和株式会社製)を 5 L 連続で展開後もその透視度 (30 度以上) は高く, 木質系陽イオン交換体の油性成分除去能は優れたものであった。

## 文献

- 1) T. Miyauchi, Y. Miyachi, M. Takahashi, N. Ishikawa, H. Mori, *Anal. Sci.*, **26**, 847 (2010).
- 2) 宮内俊幸, 山下浩幸, 石川徳久, 高橋 誠, 盛 秀彦:  
分析化学(*Bunseki Kagaku*), **60**, 869, (2011).
- 3) 黒木和志, 宮内俊幸, 高橋 誠, 田中渥夫, 盛 秀彦:  
分析化学(*Bunseki Kagaku*), **57**, 321, (2008).
- 4) 黒木和志, 宮内俊幸, 石川徳久, 田中渥夫, 盛 秀彦:  
高分子論文集(*Koubunshi Ronbunshu*), **66**, 69, (2009).
- 5) 黒木和志, 宮内俊幸, 高橋 誠, 田中渥夫, 盛 秀彦:



- 高分子論文集 (*Koubunshi Ronbunshu*), **65**, 375, (2008).
- 6) 工業用水試験方法, JIS K 0101, p.297(1998)
- 7) 日本分析化学会編:“分析化学便覧”, 第 5 版, (2001), (丸善).

## 総括

本論文は、植物系バイオマス(スギおが屑, ケナフ)を原料とする新たなイオン交換体の合成とその分離・分析化学的活用に関して詳述したものである。すなわち、イオン交換体の合成法の確立と物性評価を行い、合成した弱酸性型イオン交換体の応用として、アルカリ土類金属イオンの相互分離材、白金族金属イオンの相互分離材としての評価を行った。また、スギおが屑を基体とするポリアミン系キレート樹脂を用いて固定化酵素法による香粧品中の尿素定量を実施した。

第1章では、植物系バイオマスに化学修飾を施し、分析化学材料としての転換を試み、イオン交換体の創製を実施した。植物系バイオマスは、日本各地に豊富に存在しているスギのおが屑および、原産地は南アフリカのケナフを対象とし、化学修飾をすることによってイオン交換体への転換を目指し、木質系リン酸型イオン交換体(CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)と草本系カルボキシル型イオン交換体(Kenaf-COOH)を合成した。CS-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>はスギおが屑をKOHで前処理後、塩化ホスホリルと反応させることによって容易に合成できる。交換容量は1.02 meq g<sup>-1</sup>-Rであり、イオン交換体の交換容量として十分なものである。スギおが屑の見かけ密度は0.89 g mL<sup>-1</sup>であり、化学材料として扱う上で水に浮くという欠点があるが、リン酸基導入後は1.4 g mL<sup>-1</sup>前後となった。そのためカラム操作に対応でき弱酸性型イオン交換体として活用できる。Kenaf-COOHはケナフを濃塩酸で前処理後生成するセルロースの還元性末端

基(アルデヒド基)を過マンガン酸カリウムで酸化させることで容易にカルボキシル基を有する弱酸性型陽イオン交換体を得ることができた。交換容量は  $2.80 \text{ Cu(II) meq g}^{-1}$  -R と高くイオン交換体として十分に活用できるものであった。また、吸着速度は速く約 30 分以内で吸着平衡に達し、高速でのカラム操作に十分対応できものであった。一般的にカルボキシル基を有する市販の弱酸性型陽イオン交換樹脂(WK10)の吸着 pH 範囲は 5 以上であるが、Kenaf-COOH は  $\text{pH} \approx 3.0$  まで低下し金属イオン吸着 pH 領域が広がっている。これは Kenaf-COOH が激しい酸化条件下で調製されたため、多数のカルボキシル基が生成し多塩基酸型となり  $\text{pK}_a$  が低下したものと結論した。

第 2 章では、CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  を用いて  $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンに対する吸着分離材としての評価を行った。CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  は水面浮遊性及び通液性の問題点を解消しており、また、その吸着速度は早く高速でのカラム操作に十分対応できた。CS- $\text{PO}_4\text{H}_2$  の酸解離定数は  $\text{pK}_a \approx 9$  であり、イオン交換は弱塩基～強塩基領域で起こる。 $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンに対する分布係数は  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  の順となり、原子量の大きさの順と一致していた。その結果、pH を調整することにより、 $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属の相互分離ができる。そこで所定濃度の  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Ba}^{2+}$  混合溶液を展開し、カラム内に吸着させ、 $\text{pH} \approx 2.7$  の緩衝溶液(ホウ酸-酒石酸-2,6 ピリジンジカルボン酸)を展開すると、最初に  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Ba}^{2+}$  がほぼ同時に溶出し、続いて塩酸溶液( $\text{pH} \approx 2$  以下)を展開すると、 $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Sr}^{2+}$  は同時に溶出した。 $\text{Mg}^{2+}$  およびアルカリ土類金属イオンの溶出挙動は、創製したリン酸型イオン交換体に特有なものである。この結果から ( $\text{Ca}^{2+}$ -

Mg<sup>2+</sup>), (Ca<sup>2+</sup>- Sr<sup>2+</sup>)および(Ba<sup>2+</sup>- Mg<sup>2+</sup>), (Ba<sup>2+</sup>- Sr<sup>2+</sup>)間の二元相互分離が可能となった。

第3章では, Kenaf-COOHの銅(II)および白金族金属イオンに対する吸着特性とこれら金属イオンの相互分離について評価を行った。Kenaf-COOHの交換容量(2.80 meq g<sup>-1</sup>-R)は高く, 通液性および吸着速度に優れていること, 約30分以内で吸着平衡に達し, 高速でのカラム操作に十分対応できること, また, 低pH領域からの金属イオンに対する吸着が起こることなどの特徴が見出されたので銅(II)および白金族金属イオンの相互分離を行った。そこで, 有価金属である銅(II)および白金族金属イオン混合溶液をKenaf-COOH充填カラム内に展開し相互分離を行った。その結果, オスミウム(IV), イリジウム(III)および白金(IV)の吸着は見られないが, 銅(II), ルテニウム(III), ロジウム(III)およびパラジウム(II)は吸着することが認められた。カラム内に保持された白金族金属イオンは0.05-1 mol L<sup>-1</sup>塩酸溶液を展開することによってCu(II)-Pd(II)-Ru(III)およびCu(II)-Rh(III)-Ru(III)の三元分離が可能となった。銅および白金族金属を含むノートパソコンの廃電子基板から, 各金属イオンの選択的回収を試みたところ, ロジウム(III)および白金(IV)が含まれていたが, 銅(II)およびロジウム(III)はカラム内に保持され, カラム内に保持されない白金(IV)と分離が可能であった。また, カラム内に保持された銅(II)は0.05 mol L<sup>-1</sup>塩酸溶液, ロジウム(III)は1.0 mol L<sup>-1</sup>塩酸溶液でそれぞれ分離回収することができ各金属イオンの選択的回収が可能であった。

第4章では, 木質系ポリアミン型キレート樹脂用いてウレアーゼを吸着させた固定化ウレアーゼを調製した。本固定化ウレアーゼ

ぜは高活性(3500 U g<sup>-1</sup>)を有し、その半減期は 60 日と操作安定性に富むものであり、IC に連結すると、尿素のフローインジェクション分析が可能となる。市販化粧品中油性成分はウレアーゼ固定化酵素の尿素分解に影響を及ぼすので、化粧品中尿素の定量においては含有する油性成分を除去する必要がある。そこで木質系スルホ型陽イオン交換体による油性原料の除去効果について検討した。油性原料含有量 0.15 wt% 模擬試料について本合成陽イオン交換体による除去効果を透視度の変化で調べた。約 20 分以内で模擬試料の透視度は 30 度を超え、比較的速い速度で油性原料が除去される。したがって、合成陽イオン交換体充填カラムを IC-FIA システムに組み込むことによって測定試料中の油性成分の除去が可能となり尿素定量が出来ることを見出された。そこで市販の尿素入り化粧品(クリーム 4 種類、化粧水 3 種類、シャンプーおよびリンス)について IC-FIA システムで含有する尿素定量を実施した。この結果は、ジアセチルモノオキシム法との結果と良好な相関性を示し、両方での相関係数は  $r=0.999$  であった。また、本法での 1 サンプルの測定時間は約 7 分以内であり、迅速な定量となっている。なお、固定化酵素カラムは操作安定性に富むので、本システムの耐久性は油脂成分除去の機能を持つ陽イオン交換カラムに依存する。化粧品に含まれる油性成分および陽イオンは、化粧品ごとに異なり、その希釈によって大きく左右される。化粧水(3 種類)およびシャンプー(2 種類)では、希釈後、透視度は 30 度以上となり、木質系陽イオン交換カラムの繰り返し利用は木質系陽イオン交換体の交換容量に依存する。また、希釈後も透視度の低いクリーム(4 種類)などについては交換容量よりも油性成分の量が大きく影響してくる。希釈後に透視度が 13 度のクリーム

(興和株式会社製)を5L連続で展開後もその透視度は30度以上となり、尿素量の測定に影響はなかった。すなわち、本システムで最低限必要なサンプル量を5 mLとすると100サンプルまで測定可能であった。

以上、植物由来バイオマス系機能材料の開発とその吸着分離特性および分析化学的活用について述べた。植物由来バイオマスを原料とする本機能材料は、合成高分子に比べ原料が安価であり低コストである。また、石油資源と異なり再生可能な原料であり、カーボンニュートラルであるため廃棄に関しても焼却処分において環境汚染を最小限に抑え、石油資源の確保および環境保全の両面に寄与する魅力的な材料である。本研究により、植物由来バイオマス系機能材料の吸着分離特性および分析化学的活用は、従来の合成高分子が担ってきた分野(各種陽イオン交換体、金属イオン分離材、固定化酵素、油脂成分除去材)の一端に替わり得る可能性が見出せた。今後は、草本系バイオマス機能材料の成形に取り組み、機能を有し且つ、コストダウンおよび軽量化した自動車内装部品を目指しベンチプラントへの適用を検討し、工業的な実用化を目指したい。

## 発表論文リスト

学位申請に用いた論文

1. ケナフを材料とした弱酸性型陽イオン交換体の合成とその銅(Ⅱ)及び白金族金属イオン吸着特性

鈴木 将司・宮内 俊幸・水野 佑哉・石川 徳久

分析化学 Vol.65, No.1, pp.33-38(2016)

2. 油脂吸着能を有する木質系陽イオン交換体を用いる IC-FIA システムによる化粧品中尿素の定量

宮内 俊幸・鈴木 将司・鈴木 拓也・水野 佑哉・石川 徳久

分析化学 Vol.63, No.9, pp.751-755(2014)

3. リン酸型木質バイオマス機能材料の合成と金属イオン吸着特性

宮内 俊幸・鈴木 将司・本田 恵輔・吉田 剛士

高分子論文集, Vol.70, No.4, pp.161-165(Apr., 2013)

## 謝辞

本研究を行うにあたり，中部大学大学院工学研究科応用化学専攻宮内俊幸講師には時に厳しく，時に優しく多大なご指導を賜りましたことを心より感謝いたします。

本論文の審査には中部大学大学院工学研究科応用化学専攻石川徳久教授，今枝健一教授，幅上茂樹教授ならびに中部大学大学院応用生物学研究科応用生物学専攻石田康行教授に貴重なご指摘を賜りました。また，本研究を行うにあたり，同大学総合工学研究所分析計測施設河村益徳技師にご助力を賜りました。記して感謝申し上げます。

そして，このような機会を与えていただいた株式会社タケヒロ後藤信一代表取締役社長をはじめ，ご支援ご協力をいただいた技術部飯沼聡取締役，技術部の皆様に感謝申し上げます。最後に宮内研究室の学生諸君のご協力に対し厚くお礼申し上げます。