カーボンナノチューブを用いた環境修復技術の開発

環境物質科学専攻　生体物質科学コース
博士後期課程1年　曽根弘昭　(指導教官　古月文志)

1. 研究背景および目的

従来の日本は工業技術の発達と共に，水質，大気および土壌を汚染していた．政府は汚染を食い止めるために，環境基本法，水質汚濁防止法，大気汚染防止法および土壌汚染対策法を制定し，環境への負荷が最低限に抑えられつつある．更に近年においては，過去に汚染された環境を修復する手法が注目されている．本研究において主点をおいた具体的な対象物質は，Cd，Pbおよびノルマルヘキサン抽出物質とした．何故ならば，CdおよびPbには環境基準および排水基準を超える水は滅多にないが，鉄鋼業などの工場系排水のみならず，土壌由来で地下水に浸出して汚染した場合，深刻な問題になる．また，ノルマルヘキサン抽出物質は飲食および給油業を筆頭に，基準値を超える事がしばしばある．これらの背景を元に，水質および土壌の汚染物質除去方法を開発する事を目的とした．

2. 結果と考察

2. 1.　重金属類除去実験

重金属類をターゲットとしてキレート剤を内包する汚染物質除去膜の作成を試みた．キレート剤には，重金属類と選択的に錯形成をする，HMA-HMDC（Hexamethyleneammonium Hexamethylenedithio-carbamate），Cu-PAN（Cu-EDTA:PAN=11.1:1）及び DTPA（Diethylenetriamine-N,N,N',N",N"-penta-acetic acid）を用いた．吸着対象物質には，Cd^{2+}および Pb^{2+}に，同じ２価陽イオンとして，自然界で存在量の多い Mg^{2+}を添加した混合溶液からの吸着を試みた．Fig.1 にアルギン酸(ブランク)，2%HMA-HMDC，6%HMA-HMDC および 1.5%DNA を内包した膜を，初期濃度 1.0 mM Cd^{2+}溶液をモデルサンプルとした吸着実験結果を示す．Fig.1 より，何れの膜からも Ca^{2+}がイオン交換により溶出されるが，6%HMA-HMDC 膜を用いた場合，吸着した Cd^{2+}と溶出した Ca^{2+}の濃度の和が，他の膜を用いた時の和よりも有意に小さい値を示した．この事から，アルギン酸膜中のキレート剤は，錯形成を行う事が示唆された．

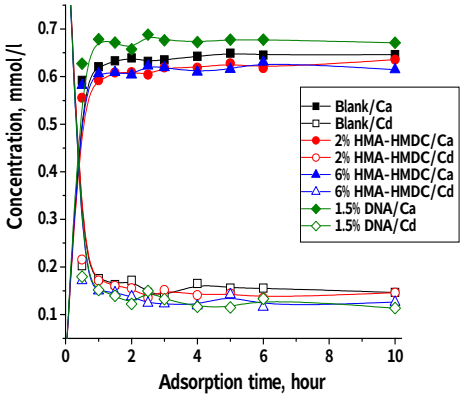

Fig.1 Concentrations of Ca^{2+} and Cd^{2+} after be adsorbed using the membranes. Initial concentrations : 1.0 mmol/l Cd^{2+}

Fig.2 にブランク，HMA-HMDC，Cu-PAN および DTPA を内包した膜の Cd^{2+}，Mg^{2+}および

Pb^{2+}をそれぞれ100μMの混合溶液をモデルサンプルに用いた吸着実験の図を示す．Fig.2(A)より，何れの膜も $Pb^{2+}>Cd^{2+}>>Mg^{2+}$の順番に吸着量が大きい結果が得られた．Cd^{2+}および Pb^{2+}の吸着平衡に達した部分の拡大図，Fig.2(B)より，キレート剤を内包した膜は Pb^{2+}に対する吸着速度が速く，30 分でほぼ全量を吸着した．更に，全ての膜において，60 分後には全量を吸着した．しかしながら，Cd^{2+}の吸着量は，ブランク膜が一番多い結果であった．これは，架橋したアルギン酸の間を，Pb^{2+}と錯形成を行ったキレート剤が広げた事により，Cd^{2+}が配位しづらくなった事が原因であると考えられる．

以上の結果より，膜に対するそれぞれのイオンの吸着選択性は Pb>Cd>>Mg となり，重金属類とアルギン酸膜の親和性が確認された．キレート剤内包アルギン酸膜の吸着量は，それらを内包しないアルギン酸膜と比較して，微量に増加した．

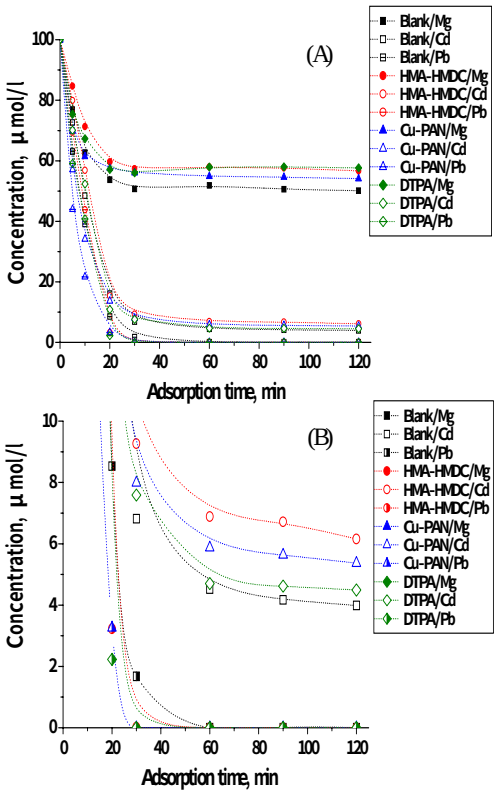

Fig.2 Concentrations of Cd^{2+}, Mg^{2+} and Pb^{2+} after be adsorbed using the membranes.
(A) Full scale. (B) Close-up of Cd^{2+} and Pb^{2+}.
Initial concentrations : 100 μmol/l

２．２．有機物除去実験

有機物をターゲットとしてカーボンナノチューブを内包する汚染物質除去膜の作成を試みた．活性炭，グラファイトおよびカーボンナノチューブを吸着サイトに用い，植物油の主成分である，オレイン酸の吸着実験を行った．カーボンナノチューブは活性炭同様に，疎水性の有機物を強固に吸着させることが可能である．カーボンナノチューブの特徴としては，六員環で組み合わされたグラフェンシートを円筒状に巻いた構造を取り，巻き方によって，金属または半導体の性質を持つ事が知られている．更に，強度が強く，熱伝導率が高い事に加え，化学的に安定であるため，様々な方向から研究されている．そこで，炭素－炭素間がsp^2結合の電子状態にあるため，π結合を持つ有機化合物に対して選択的に結合する事に目をつけた．また，同時に比較検討したグラファイトは，カーボンナノチューブと表面構造が類似し，グラフェンシートを層状に重ねた構造を持っている．Fig.3 にアルギン酸（Blank），多層カーボンナノチューブ（MWCNT），グラファイト（GP）および活性炭（AC）をアルギン酸膜内に内包した膜を，25 mg のオレイン酸を

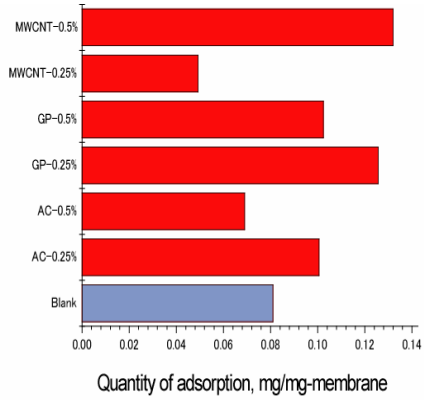

Fig.3 Concentrations of oleic acid per adsorbent.
Initial quantities : 25 mg oleic acid and 10 g of 1.5% alginate.

含むモデルサンプルからのオレイン酸吸着後の，膜重量あたりの吸着量を示す．その結果，概ねブランク膜よりも吸着量が多く，吸着量を比較すると，MWCNT >GP>AC であった．

Fig.4 に，アルギン酸膜内包前のそれぞれ 25 mg の粉末および Fig.3 で得られた吸着量を膜内の吸着剤のオレイン酸に対する吸着剤重量あたりの吸着量を示す．アルギン酸に内包すると，吸着場を剥き出しにした文末よりも吸着効率は減少した．そこで，粉末のオレイン酸に対する吸着量 (mg/mg) を比較した結果，GP において活性炭の 1.43 倍，MWCNT において 1.03 倍であった．ただし，このときの粉末らはどれも分散させておらず，凝集した状態である．分散前の活性炭の表面積は，GP の約 80 倍，MWCNT の約 13 倍であり，Fig.3 で用いた膜は，分散させて膜に吸着場を導入するため，AC よりも吸着量が増加したと考えられる．

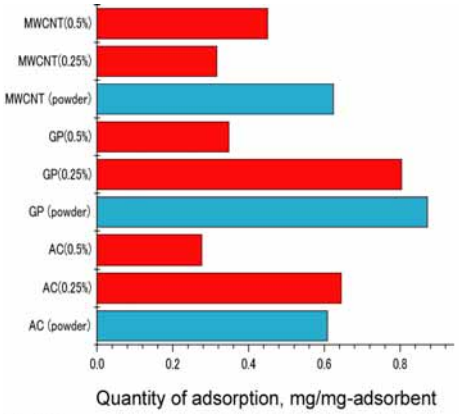

Fig.4 Concentrations of oleic acid per adsorbent.
Initial quantities : 25 mg oleic acid and 10 g of 1.5% alginate.

3．今後の展望

アルギン酸単体であっても，重金属類に対する選択性が得られた．故に，より堅牢な吸着素材作成を目指し，ポリウレタンへアルギン酸を導入した後，重金属類の吸着実験を行う．また，有機物質の吸着に対しては，カーボンナノチューブをより分散させる技術を確立すると共に，アルギン酸同様，ポリウレタンへ導入する．そこで，有害性が指摘されている有害物質に対する吸着を目刺し，汎用性を持った吸着素材の開発を行う．

4．学会発表

・重金属除去膜の試作と評価，日本分析化学会第 54 年会，名古屋（2005 年 9 月 14～16 日）

・Encapsulation of chelating agents in Ca^{2+}-alginate to form chelating membranes and their application to pre-concentration /elimination of toxic heavy metal ions. 18th Annual International Ion Chromatography Symposium, Montreal, Canada (18-21, September, 2005)