

平成 20 年度 卒業研究論文

Development of Functional materials
using

Natural Biomass from Refuse

1. Synthesis of Bio-ceramics using Animal Feces

生命工学技術科

環境科学コース 2 班

064-0013 小川

064-0019 金川

担当教官 南澤 磨優覽

目次

1. 序論・目的.....	1
2. 試薬・器具・機器.....	3
2-1. 使用した試薬・器具.....	3
2-2. 使用した機器.....	5
2-2-1. FT-IR の使用法.....	5
2-2-2. X 線回折.....	7
2-2-3. 電気炉の使用法.....	7
2-2-4. 走査型電子顕微鏡.....	7
2-2-5. 分光光度計の使用法.....	7
3. 実験方法.....	8
3-1. リン酸カルシウム誘導体の合成.....	8
3-1-1. 水熱合成法による合成実験法.....	8
3-1-2. 水熱合成によってできた合成物の焼成.....	10
3-2. 各種リン酸カルシウム誘導体の構造同定.....	13
3-2-1. FT-IR による各種リン酸カルシウム誘導体の官能基の測定.....	13
3-2-2. X 線回折による各種リン酸カルシウム誘導体の結晶構造の測定.....	14
3-2-3. 走査型電子顕微鏡による表面構造の観察.....	14
3-3. 溶液中の色素吸着実験.....	15
3-3-1. 色素溶液の調製.....	15
3-4. タンパク質の吸着実験.....	16
3-4-1. 20 mM リン酸緩衝液の調製.....	16
3-4-2. タンパク質溶液の調製.....	16
3-4-3. 各種リン酸カルシウム誘導体によるタンパク質溶液の吸着実験法.....	16

3-5. アンモニアガスの吸着実験.....	17
3-5-1. 各種リン酸カルシウム誘導体によるアンモニアガス吸着実験法.....	17
4. 結果.....	18
4-1. 各種リン酸カルシウム誘導体の生成反応機構	18
4-1-1. 合成物質への液量・反応液中の pH が与える影響	18
4-1-2. 合成物質への反応液中のアルコールが与える影響	22
4-1-3. 焼成が与える合成物質の構造への影響.....	25
4-2. 各種リン酸カルシウム誘導体の物性評価.....	30
4-2-1. Anion 性色素吸着挙動	30
4-2-2. Cation 性色素吸着挙動	31
4-2-3. 酸性タンパク質 (BSA) 吸着挙動	33
4-2-4. 塩基性タンパク質 (リゾチーム) の吸着挙動	34
4-2-5. 大気中のアンモニアガス吸着経時変化.....	35
5. 考察.....	38
6. 後輩に送る言葉.....	44
7. 参考文献.....	45
8. 謝辞.....	46
9. 和文要旨	47
10. 英文要旨	48

1. 序論・目的

我々は、広く循環活用できる機能性材料を合成し、資源の循環システムに活用したいと考えた、特に機能性材料の原料としてバイオマスの資源化を検討した。木質(間伐材、端材、調炭材)、エネルギー作物(さとうきび、大豆)、畜産廃棄物(家畜糞尿)、生物資質由来の廃棄物、その他に分類され、エネルギー資源、マテリアル資源の両面から注目されている。

昨年度までに、天然資源を用いた水中の重金属吸着剤、廃棄系バイオマスであるレモン残渣、コーヒー残渣等を用いた重金属吸着剤を開発し、これらはイオン交換樹脂や活性炭と同等以上の高い吸着能を示した。しかし、ゲルを合成する際にエポキシ等の高価な化学処理を行うため、真に環境に安全であると言えなかった。

自然界のシステムは非常にシンプルな無駄の無い循環システムを有する、特に土壌中の、モンモリロナイト、リモナイト等の粘土鉱物、腐植酸、水の有機無機物の相互作用が生命循環活動として地球上で繰り返し行われている。このような生命循環活動は人間の生体内でも同様に発生していると考えられ、骨、血液等をマトリックスとして様々な器官が生命維持サイクルを作り上げている。このような自然界の作用は、近年バイオミクリーの概念として産業、工業界にも広く活用されようとしている²⁾。

我々は資源化システムの構築をバイオミクリーの観点から構築し、上記のようなシステムを模倣したいと考えた。今年度は特に自然界、生体内の無機マトリックスと同様の働きを持つバイオセラミックスの開発を行った。

セラミックスとは一般に、基本成分が金属タンパク質で高温での高熱処理によって焼き固めた焼結体を指すが、近年ではシリコンのような半導体、炭化物、窒化物などの無機化合物の成形体、粉末、膜などの無機個体材料の総称としても用いられる。セラミックスの性質は、金属より軽く、プラスチックより重い、常温で固体、硬度は高いが脆性破壊する、強度、破壊靱性が内部の局所的な欠陥構造に左右されやすく、耐熱性に優れるが、熱衝撃破壊を起こしやすい事などが挙げられる³⁾。その中でも生体親和性を高く持つものがバイオセラミックスと呼ばれている。バイオセラミックスは高い生体親和性を持ち、イオン交換能、触媒作用、伝導度が高いという特性を持つため、幅広く活用できる材料と言える⁴⁾。

中でもナノスケールでの機能性材料開発が重要視され、リン酸カルシウム誘導体であるハイドロキシアパタイト(以下HAp)が注目されている⁵⁾。六方晶系の結晶で、ab軸によって作られる面をa面、bc軸によって作られる面をc面と呼ばれる。a面が成長したHapは、針状結晶となりカルシウムがa面に多く露出するためプラスのチャージを持ち塩基性の物質が選択的に吸着される。逆にc面成長すると板状結晶となり、リン酸が表面に多く露出してマイナスのチャージを持ち

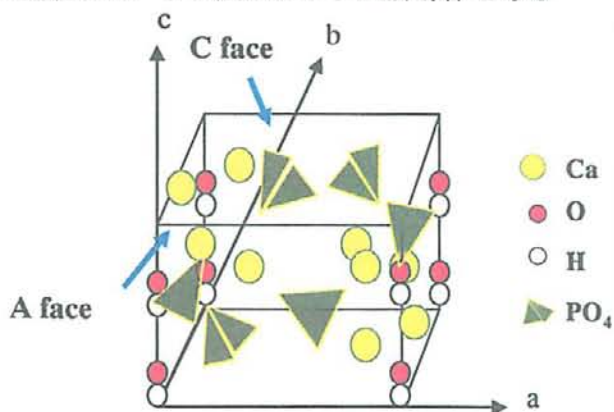


Fig. 1 HApの単位格子

酸性のアミノ酸や、タンパク質が吸着する⁶⁾。

HAp は、歯や骨の 70~97% を占める主成分で、高生体親和性を有することから、人工骨、人工歯、人工関節等のバイオセラミックスとして用いられ、HAp 緻密焼結体を生体機能人工材料として用いる研究やタンパク質や核酸などの生体関連物質の分離・精製を目的としたクロマトグラフィー用の充填剤の開発が盛んに行われている。その他にも、カルシウム強化剤、抗菌、防腐剤、水の浄化、ろ過材、花、食品等鮮度保持、酸化防止剤、蓄熱保存剤、建築資材、内壁材（臭気の吸着）、土壌改良剤への応用など幅広く活用されている⁷⁾。

今後の課題として、生体材料としてより幅広く活用するために、強度の確保が求められている。リン酸カルシウム（以下 TCP）には α 型、 β 型があり HAp よりも強度が低い板状のリン酸カルシウム誘導体です。カルシウム強化剤、土壌改良剤として広く活用されているが、現在最も注目されているのは、人口骨、人工関節への利用で、人口骨を作る際に HAp に TCP を混ぜて使うことによって強度が増すことが知られている。

廃棄系バイオマスである家畜糞は、日本で鳥、豚、牛合わせて年間 9 千万トン産出されている、一部は堆肥として農地に循環利用されているが、過剰に利用すると作物の連作障害や硝酸性窒素汚染が起こる可能性がある。また一部自治体では家畜糞を焼却し熱エネルギーの回収などに用いているが、焼却後の灰の処理が新たな問題となっており、大部分は処理に莫大な費用をかけて廃棄されているのが現状です。この家畜糞の組成に着目すると、豊富なリン酸カルシウム、酸化カルシウム、ミネラルを含んでいるが、生のままでは異臭や病害虫の発生を伴い、炭化物や焼却物では非常に大きな非結晶な化合物の集合体のみです。そこで我々は家畜糞の組成から、リン酸カルシウム誘導体である HAp, TCP を水熱合成法で合成することを考えた⁷⁾。

水熱合成法によって合成した化合物を用いた、大気中のアンモニアガスを用いた汚臭除去作用の検討、バイオセキュリティーを視野に入れた水溶液中のタンパク質の吸着及び、色素を用いた合成物の表面電荷の評価等、人工骨への発展を視野に入れた様々なキャラクター化を検討した。

2. 試薬・器具・機器

2-1. 使用した試薬・器具

- りん酸二水素アンモニウム
- 水酸化カルシウム
- りん酸水素二カリウム
- りん酸二水素カリウム
- アパタイト HAP 単斜晶
- Calcium phosphate dibasic
- 1-プロパノール
- りん酸水素カルシウム二水和物
- りん酸三カルシウム
- アルブミン、ウシ血清由来
- リゾチーム、卵白由来
- pH BUFFER (pH = 4, 7, 10)
- アンモニア
- 水酸化ナトリウム
- 塩酸
- 液体窒素
- 腐植物質

関東化学薬品

和光純薬工業株式会社

和光純薬工業株式会社

和光純薬工業株式会社

和光純薬工業株式会社

SIGMA-ALDRICH

和光純薬工業株式会社

和光純薬工業株式会社

和光純薬工業株式会社

和光純薬工業株式会社

BECKMAN

関東化学薬品

関東化学薬品

関東化学薬品

(株)エアーガシズ東京

各地由来の市販の Humus

- 1000 mL メスフラスコ
- 500 mL メスフラスコ
- 250 mL メスフラスコ
- 200 mL メスフラスコ
- 100 mL メスフラスコ
- 50 mL メスフラスコ
- 10 mL メスフラスコ
- 5 mL メスフラスコ
- 50 mL ホールピペット
- 10 mL ホールピペット
- 5 mL ホールピペット
- 4 mL ホールピペット
- 3 mL ホールピペット
- 2 mL ホールピペット
- 1 mL ホールピペット
- パスツールピペット
- 10 mL 駒込ピペット
- 1000 mL ビーカー
- 500 mL ビーカー
- 300 mL ビーカー
- 100 mL ビーカー
- 50 mL ビーカー
- 5000 mL 三角フラスコ
- 3000 mL 三角フラスコ
- 1000 mL 三角フラスコ
- 50 ml 三角フラスコ
- 100 ml ナスフラスコ
- 300 ml ナスフラスコ
- 500 mL ナスフラスコ

- ニップル 大・小
- 安全ピペッター
- ピペット架台
- 10 mL シリンジ
- 1 mL シリンジ
- 遠心チューブ
- 温度計
- 広口試薬ビン 100 ml
- 広口試薬ビン 200 ml
- メンブレンフィルター (0.80 μ m)
- スチロール箱
- パラフィルム
- サランラップ
- 試験管立て
- 秤量瓶
- スパーテル
- 瑪瑙乳鉢
- 錠剤形成器
- ミニプレス
- 三角フラスコ
- プラスチックシリンジ
- メディウム瓶
- ジムロート管
- 磁性るつぼ
- 漏斗
- 油圧プレス
- 蒸発皿
- 乳鉢
- 乳棒

2.2. 使用した機器

2.2-1. FT-IR の使用法

- (1) FT-IR の電源を入れる。
- (2) ピッと音が鳴ったらパソコンの電源を入れる。
- (3) 【 FT 】のアイコンを選択する。
- (4) 【 スペクトル測定 】を選択する。
- (5) ホルダーに何も入っていないことを確認し【 パラメーター + バックグラウンド 】を選択する。
- (6) 試料をホルダーにセットし【 パラメーター + サンプル 】を選択し、測定を行う。
- (7) スペクトル解析を txt. 形式で保存した。
- (8) パソコンの電源を切る。
- (9) FT-IR の電源を切る。

FT-IR の使用法を次ページの Fig.2 で示す。

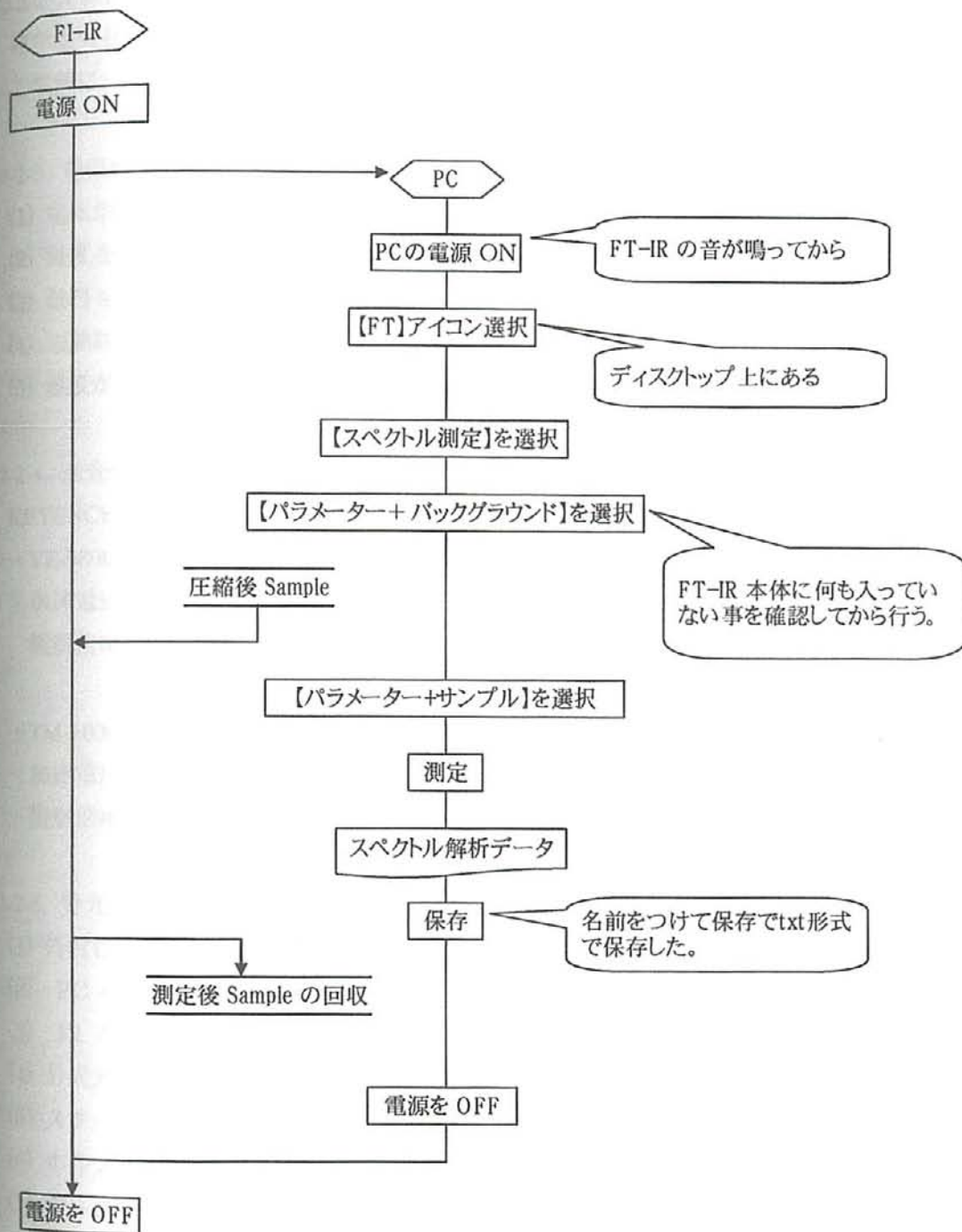


Fig. 2 FT-IR の使用法の Flow chart

2-2-2. X 線回折

理学電気社製回折湾曲結晶モノクロメータ付 RAD-B 型粉末 X 線回折装置で日本大学生産工学部に、日本大学理工学部にて測定をしていただいた。

2-2-3. 電気炉の使用法

- (1) 電気炉の電源を入れる。
- (2) 温度を設定し、設定温度になるまで待つ。
- (3) 試料を電気炉内に入れる。
- (4) 加熱終了後、設定温度を 0 °C にし、扉を開けて放冷する。
- (5) 温度が 100 °C 以下になったら電源を切る。

2-2-4. 走査型電子顕微鏡

KEYENCE の VE-9800 及び、日立ハイテクの TM-1000 にて測定をしていただいた。

・ VE-9800 測定条件

加速電圧：0.5 kV ~

観察倍率：×30000

・ TM-1000 測定条件

加速電圧：15 kV

観察倍率：×20 ~ ×10000

2-2-5. 分光光度計の使用法

- (1) 外付けハードディスクの電源を入れる。
- (2) PC の電源を入れる。
- (3) F1 キーを押す。
- (4) 分光光度計の電源を入れる。
- (5) スタート→プログラム→島津→ UVPC を選択する。
- (6) ホルダーに蒸留水の入ったセルをセットしベースライン測定を行う。
- (7) ホルダーの奥に Blank 、手前に試料をセットし吸光度を測定する。
- (8) PC の電源を切る。
- (9) 外付けハードディスクの電源を切る。
- (10) 分光光度計の電源を切る。

3. 実験方法

3-1. リン酸カルシウム誘導体の合成

3-1-1. 水熱合成法による合成実験法

- (1) 鶏糞灰または炭化鶏糞を 100 g 量り取り、マグネチックスターラーを入れた容量 3 L の三角フラスコに入れた。
- (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (水酸化カルシウム) 13.875 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (リン酸二水素アンモニウム) 115.03 g を量り取り、容量 3 L の三角フラスコに加えた。
- (3) 蒸留水 500 mL または 1500 mL を加えた。
- (4) 添加物として 1-propanol 124 mL (蒸留水 500 mL に対して 20 %) または 929 mL (蒸留水 1500 mL に対して 50 %) を加えた。
- (5) 三角フラスコに温度計を挿し、ホットスターラー上で攪拌しながら温度を 100 °C 未満で 6 h 反応させた。
- (6) 濾過をし、pH が 7 になるまで蒸留水で洗浄、最後にエタノールで洗浄した。
- (7) 200 °C のホットプレートで乾燥させた。

次ページに合成法を Fig. 3 で示す。

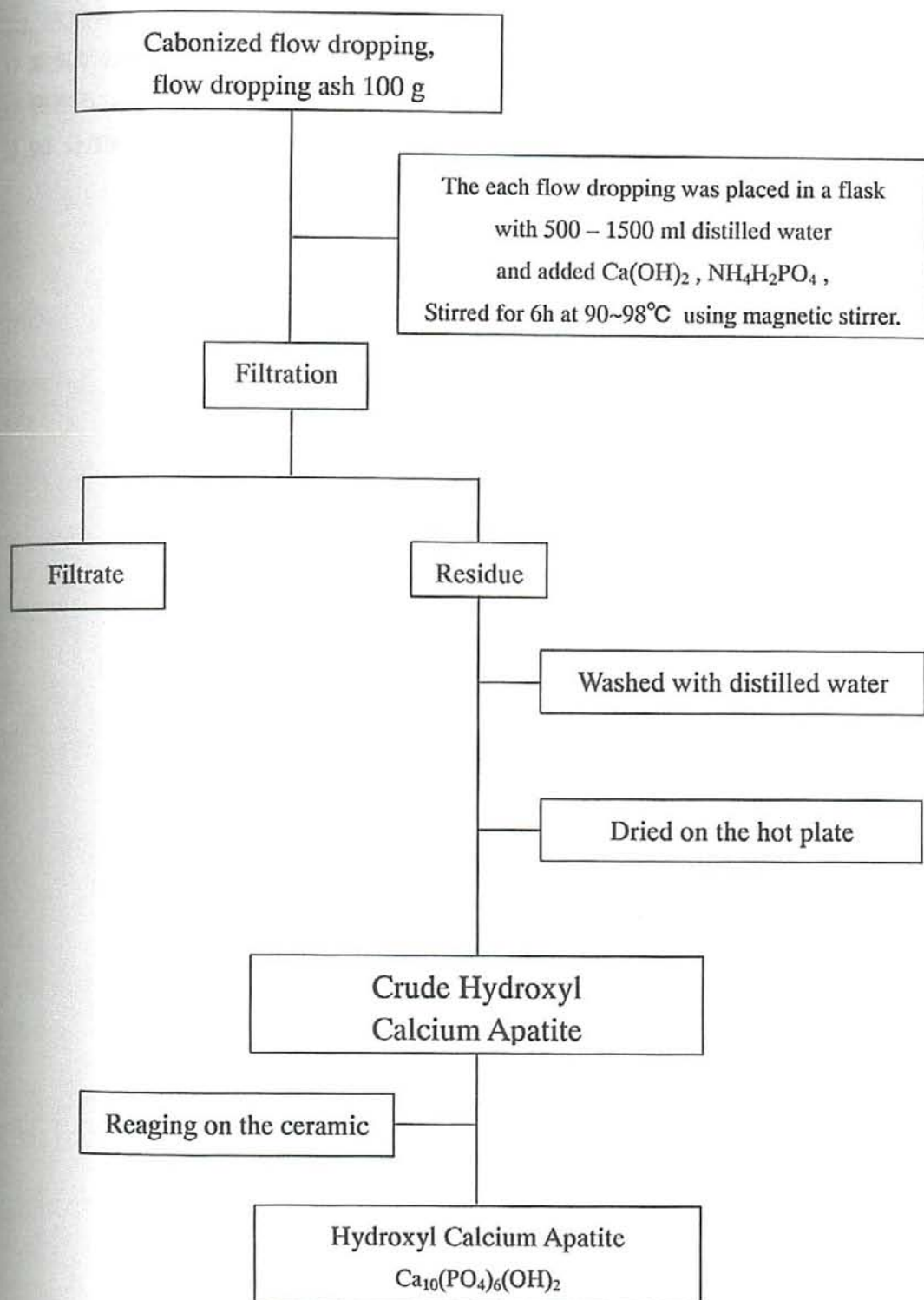


Fig. 3 Synthesis method of Calcium phosphate derivative

3-1-2. 水熱合成によってできた合成物の焼成

- (1) 電気炉の電源を入れ、温度を 800 °C に設定した。
- (2) 磁性るつばに合成物を入れ、蓋をして電気炉内に入れた。
- (3) 90 分加熱後、温度を下げ、放冷した。

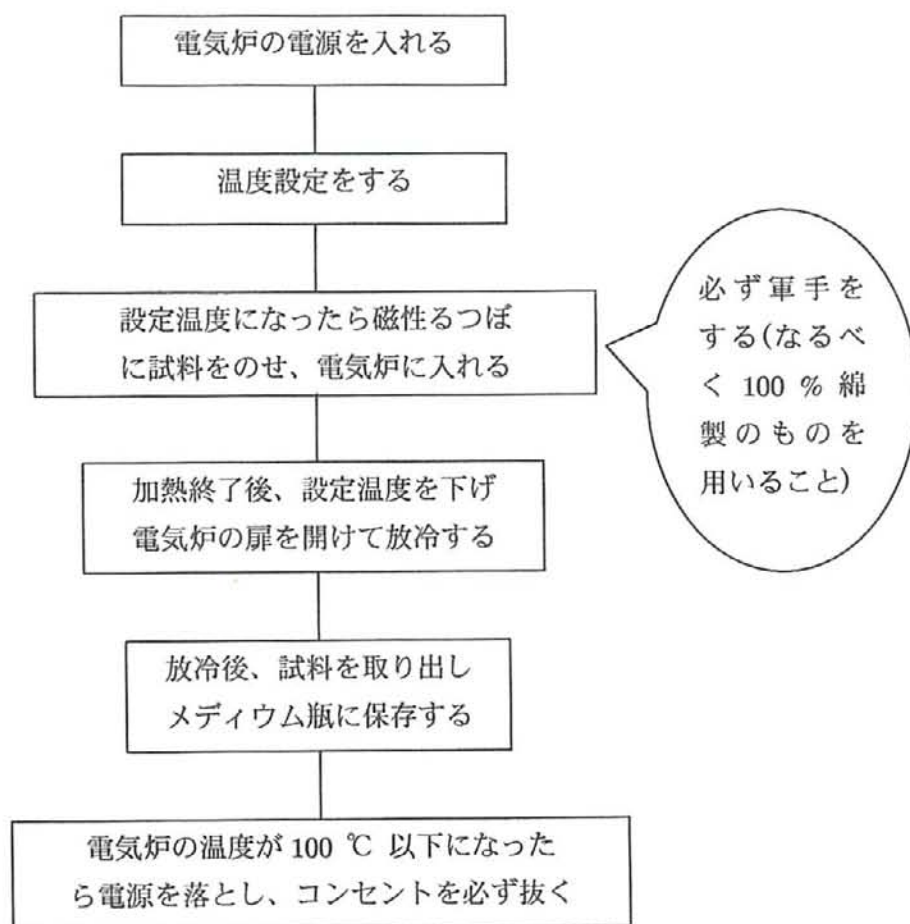


Fig. 4 800°C焼成法の Flow chart

Table 1 炭化鶏糞由来の合成物の一覧表

原料	水 (mL)	添加物	焼成温度 (°C)	焼成時間 (min)	論文内表記
炭化鶏糞	500	なし	200	Dry	1-1
				10	1-2
			600	20	1-3
				30	1-4
			800	10	1-5
				90	1-6
			1000	10	1-7
		アンモニア	200	Dry	5-1
		1-プロパノール20 %	200	Dry	9-1
			600	10	9-2
			800	10	9-3
				90	9-4
			1000	10	9-5
		1-プロパノール50 %	200	Dry	13-1
			800	30	13-2
				90	13-3
	1500	なし	200	Dry	2-1
				10	2-2
			600	20	2-3
				30	2-4
			800	90	2-5
		アンモニア	200	Dry	6-1
		1-プロパノール20 %	200	Dry	10-1
			800	90	10-2
		1-プロパノール50 %	200	Dry	14-1
				30	14-2
			800	90	14-3

Table 2 鶏糞灰由来の合成物の一覧表

原料	水 (mL)	添加物	焼成温度 (°C)	焼成時間 (min)	論文内表記
鶏糞灰	500	なし	200	Dry	3-1
				10	3-2
			600	20	3-3
				30	3-4
				10	3-5
			800	30	3-6
				90	3-7
			1000	10	3-8
		アンモニア	200	Dry	7-1
		1-プロパノール20 %	200	Dry	11-1
			600	10	11-2
			800	10	11-3
				90	11-4
			1000	10	11-5
		1-プロパノール50 %	200	Dry	15-1
			600	10	15-2
			800	10	15-3
				90	15-4
			1000	10	15-5
	1500	なし	200	Dry	4-1
				10	4-2
			600	20	4-3
				30	4-4
			800	90	4-5
		アンモニア	200	Dry	8-1
		1-プロパノール20 %	200	Dry	12-1
			800	90	12-2
		1-プロパノール50 %	200	Dry	16-1
				30	16-2
			800	90	16-3

3-2. 各種リン酸カルシウム誘導体の構造同定

3-2-1. FT-IR による各種リン酸カルシウム誘導体の官能基の測定

- (1) 合成物適量を KBr と混合し、瑪瑙乳鉢中で良くすりつぶした。
- (2) 混合物をマイクロ錠剤成形器に入れ、手動油圧ポンプ P-16B で圧力をかけて薄い膜を作った。
- (3) FT/IR-420 を用いて吸光度で測定した。

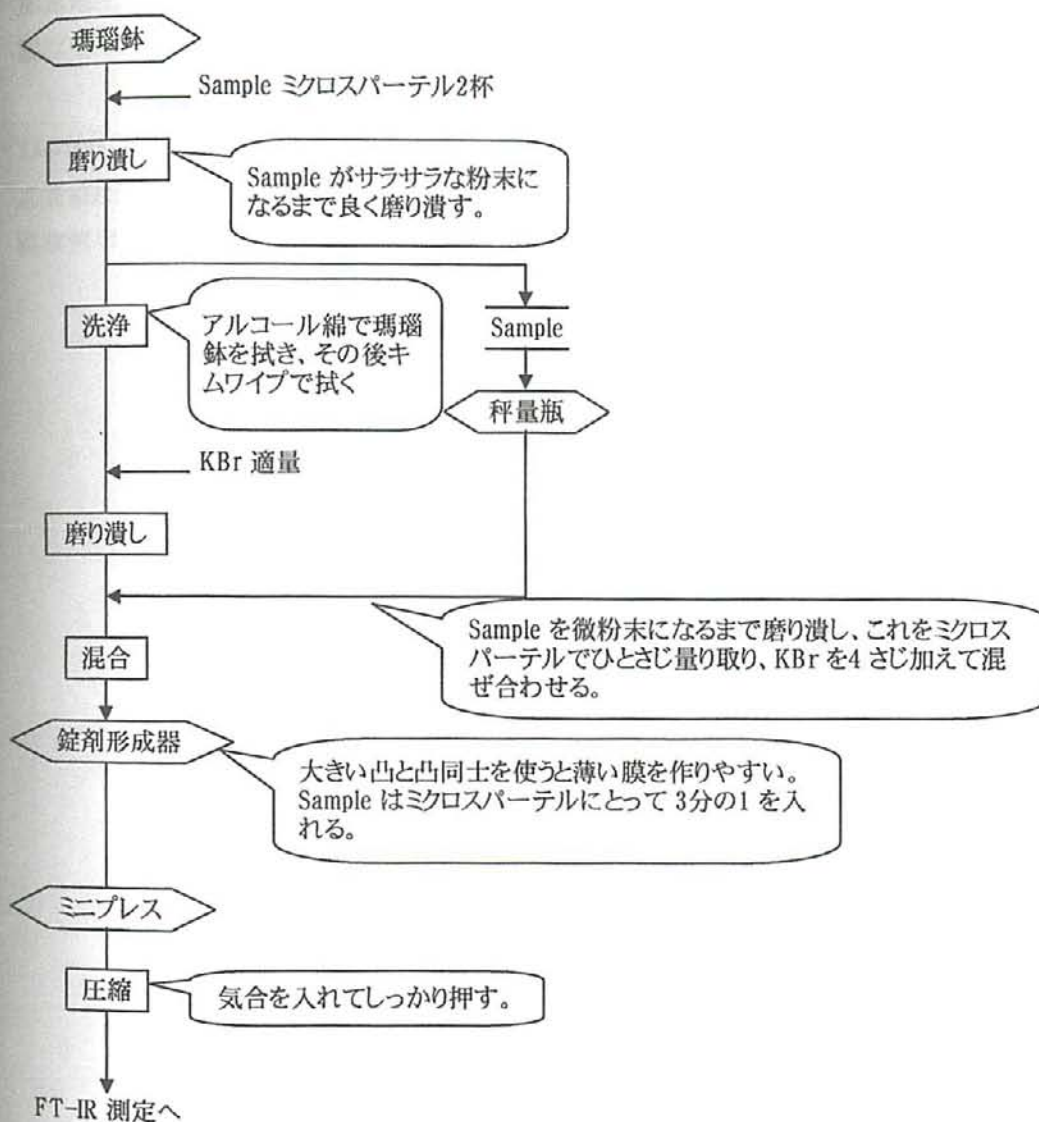


Fig. 5 FT-IR 測定法の Flow chart

3-2-2. X線回折による各種リン酸カルシウム誘導体の結晶構造の測定

理学電気社製回折湾曲結晶モノクロメータ付RAD-B型粉末X線回折装置で日本大学生産工学部に、理学電気社製RAD-II A型装置で日本大学理工学部にて測定をしていただいた。

3-2-3. 走査型電子顕微鏡による表面構造の観察

KEYENCEのVE-9800及び、日立ハイテクのTM-1000にて測定をしていただいた。

・VE-9800 測定条件

加速電圧：0.5 kV～

観察倍率：×30000

・TM-1000 測定条件

加速電圧：15 kV

観察倍率：×20～×10000

3-3. 溶液中の色素吸着実験

3-3-1. 色素溶液の調製

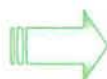
- (1) メチレンブルー、エバンスブルー各々 1 g を精密天秤で量り取り、溶解して 1000 mL メスフラスコでメスアップした。
- (2) メチレンブルー溶液 4 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、メスアップした。
- (3) エバンスブルー溶液 10 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、メスアップした。

3-3-2. 各種リン酸カルシウム誘導体の色素吸着実験法

- (1) 試験管に試料 0.1 g と色素溶液を 10 mL 加え、ボルテックスミキサーで攪拌し、24 h 静置した。
- (2) 分光光度計 UV-2400 でメチレンブルーを入れた試料は波長 668 nm、エバンスブルーを入れた試料は波長 607 nm で石英セルを用いて吸光度測定を行なった。



試料 0.1 g
色素溶液 10 mL



攪拌



エバンスブルー 607 nm
メチレンブルー 667.5 nm

Fig. 6 色素吸着実験操作手順

3.4. タンパク質の吸着実験

3.4-1. 20 mM リン酸緩衝液の調製

- (1) (A)リン酸水素二カリウム 17.42 g、(B)リン酸二水素カリウム 13.61 g を精密天秤で量り取り、蒸留水で溶解した後、100 mL のメスフラスコでメスアップした。
- (2) (A)を 61.5 mL、(B)を 38.5 mL それぞれホールピペットで取り、1000 mL のメスフラスコに移して蒸留水でメスアップした。

3.4-2. タンパク質溶液の調製

- (1) 牛血清由来のアルブミン (以下 BSA)、リゾチームをそれぞれ 0.025 g、0.0375 g、0.05 g 精密天秤で量り取り、20 mM のリン酸緩衝液で溶解した後、100 mL のメスフラスコに移しメスアップした。

3.4-3. 各種リン酸カルシウム誘導体によるタンパク質溶液の吸着実験法

- (1) 試料 0.1 g を電子天秤で量り取って 30 mL の三角フラスコに入れた。
- (2) 試料に 4-5-2 で調製したアルブミン、リゾチームの各種濃度のタンパク質溶液を 20 mL ずつ加えた。
- (3) 三角フラスコに蓋をし、パラフィルムで巻いて密栓し、振とう機で 24 h 振とうした。
- (4) 振とう終了後、0.8 μ M のメンブレンフィルターで濾過をし、分光光度計を用いて波長 280 nm で測定した。

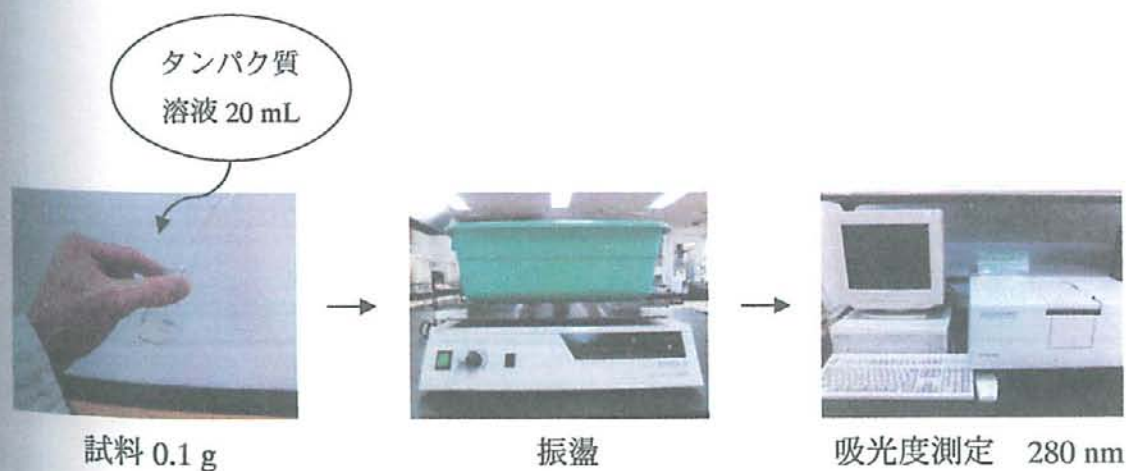


Fig. 7 タンパク質吸着実験操作手順

3-5. アンモニアガスの吸着実験

3-5-1. 各種リン酸カルシウム誘導体によるアンモニアガス吸着実験法

- (1) 紫外線を遮断できる容量 10 L の Blue Box 内を 500 ppm のアンモニアガスで満たし、容器内に試料 10 g を入れた。
- (2) パラフィルムを巻いて Blue Box を密封。
- (3) 気体検知管を用いて 0, 1, 3, 24 h 後の Box 内のアンモニアガス濃度を測定した。

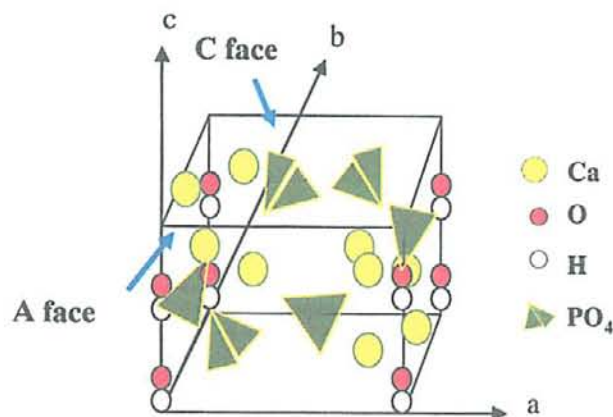


Fig. 8 アンモニアガス吸着実験操作手順

4. 結果

4-1. 各種リン酸カルシウム誘導体の生成反応機構

HAp は ab 軸によって作られる面を c 面、 cb 軸、または ca 軸によって作られる面を a 面と呼んでいる。 a 面が成長すると針状の結晶構造をとり、 c 面が成長すると板状の結晶構造をとる。HAp の結晶構造 a 面、 c 面の比 a/c の値から評価できる。



4-1-1. 合成物質への液量・反応液中の pH が与える影響

水熱合成の際に、アンモニア溶液を 25 mL 加えて pH 調整を行った合成物 5-1, 7-1 と添加物無しの合成物 1-1, 3-1 を KBr 法を用いて FT-IR 測定を行ない、変化を調べた。測定結果を Fig. 9 に、帰属結果を Table 3 に示す。

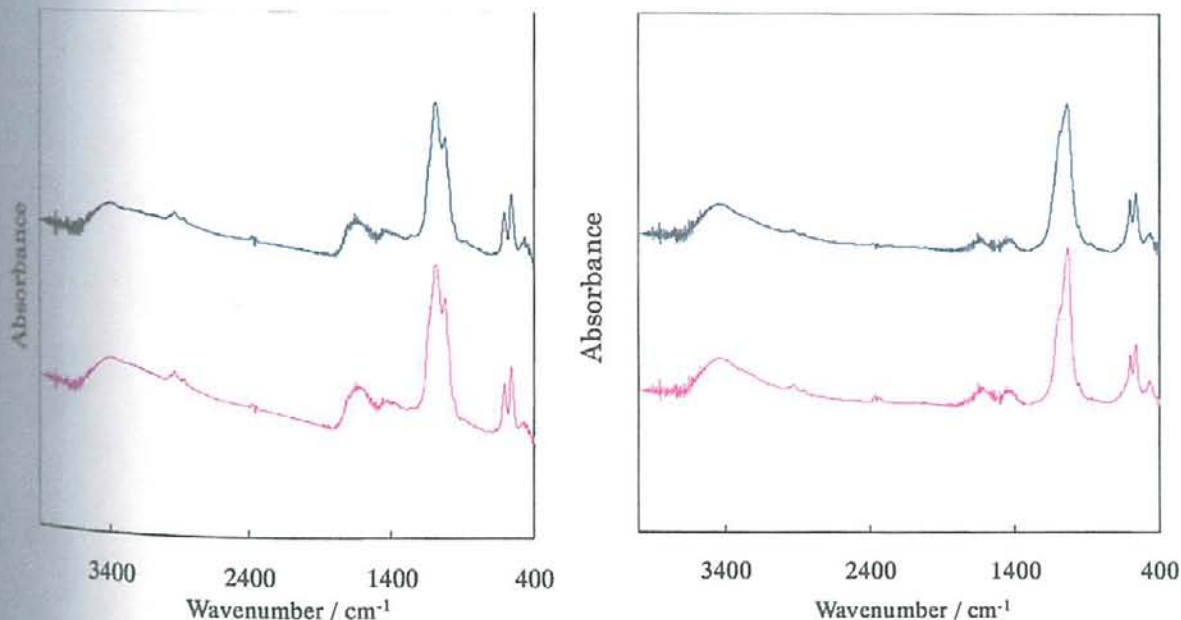


Fig. 9 アンモニア溶液の有無の合成物の FT-IR 吸収スペクトル

—: 1-1 —: 5-1

—: 3-1 —: 7-1

Table 3 アンモニア溶液の有無の合成物の FT-IR 吸収スペクトルからの帰属

吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属	吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属
1-1	3400, 1600	-OH	3-1	3400, 1600	-OH
	3000	P-OH		3000	P-OH
	1470	>P=O		1470	>P=O
	1150	PO ₄ ³⁻		1150	PO ₄ ³⁻
5-1	3400, 1600	-OH	7-1	3400, 1600	-OH
	3000	P-OH		3000	P-OH
	1470	>P=O		1470	>P=O
	1150	PO ₄ ³⁻		1150	PO ₄ ³⁻

アンモニア溶液を加えた合成物 7-1 では 1150 cm⁻¹ 付近のリン酸基の吸収が若干低波数側にシフトしている。FT-IR の吸収スペクトルでは、アンモニア溶液の有無によって明らかな変化は認められなかった。

次に炭化鶏糞の試料の量, 水溶液の量を変えて合成実験を行った。
合成条件を Table 4, 合成物の X 線回折測定結果を Fig. 10 に示す。

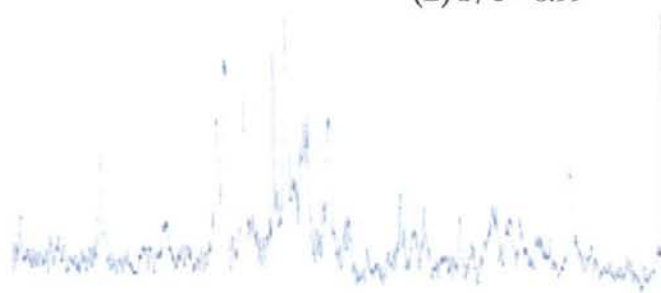
Table 4 合成条件

	原料	試料 (g)	水溶液	pH
A	炭化鶏糞	150	1000	10
B	炭化鶏糞	23.55	1000	10
C	炭化鶏糞	60	200	10

(A) $a/c = 1.42$



(B) $a/c = 0.99$



(C) $a/c = 0.83$

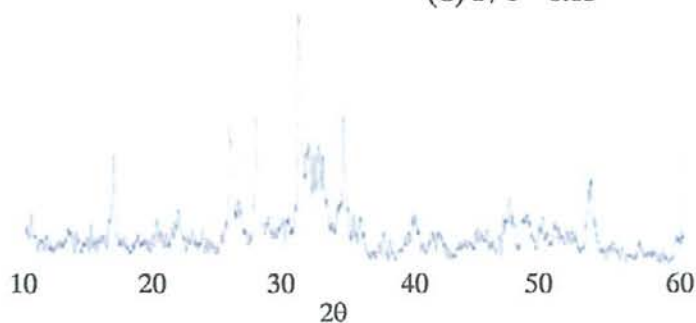


Fig. 10 (A), (B), (C)の X 線回折測定結果

試料 / 水溶液が 23.55 / 1000 (B), 60 / 200 (C) の時はそれぞれ a/c の値は 0.99, 0.83 と

顕著な差はないが、試料 / 水溶液が 150 / 1000 の時の a/c の値が 1.42 となり a 面が成長するという結果が得られた。試料, 水溶液の量を変え、アンモニアで pH 調整を行って合成を行う事で結晶構造が変わることが認められた。

4-1-2. 合成物質への反応液中のアルコールが与える影響

水熱合成の際に、添加物として、1-プロパノールを20%加えた合成物9-1, 11-1と、添加物無しの合成物1-1, 3-1との構造の変化を見るためにFT-IR測定, X線回折測定, 走査型電子顕微鏡による表面観察を行った。FT-IRの吸収スペクトルをFig. 11に、帰属結果をTable 5に、X線回折スペクトルをFig. 12に、走査型電子顕微鏡写真をFig. 13に示す。

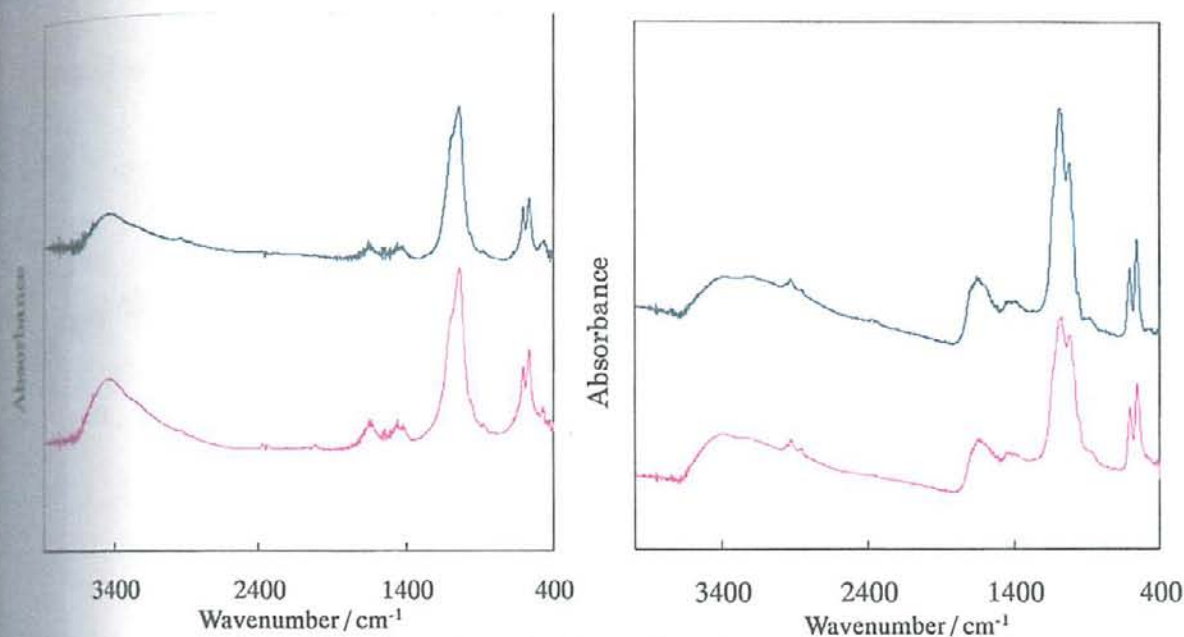


Fig. 11 1-プロパノールの有無の合成物の FT-IR 吸収スペクトル

—: 3-1, —: 11-1

—: 1-1, —: 9-1

Table 5 1-プロパノールの有無の合成物の FT-IR 吸収スペクトルからの帰属

吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属	吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属
1-1	3400, 1600	-OH	3-1	3400, 1600	-OH
	3000	P-OH		3000	P-OH
	1470	>P=O		1470	>P=O
	1150	PO ₄ ³⁻		1150	PO ₄ ³⁻
9-1	3400, 1600	-OH	11-1	3400, 1600	-OH
	3000	P-OH		3000	P-OH
	1470	>P=O		1470	>P=O
	1150	PO ₄ ³⁻		1150	PO ₄ ³⁻

1-プロパノールの添加によつての FT-IR 吸収スペクトルに顕著な差は認められなかった。

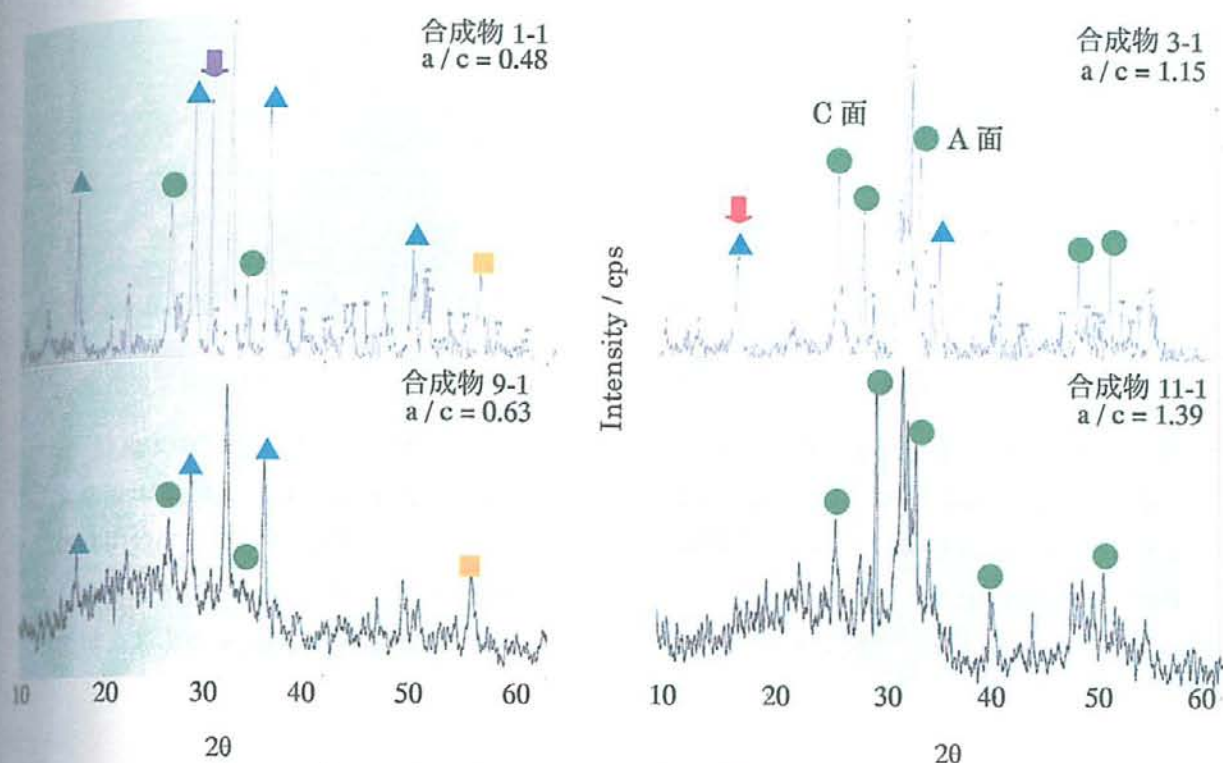
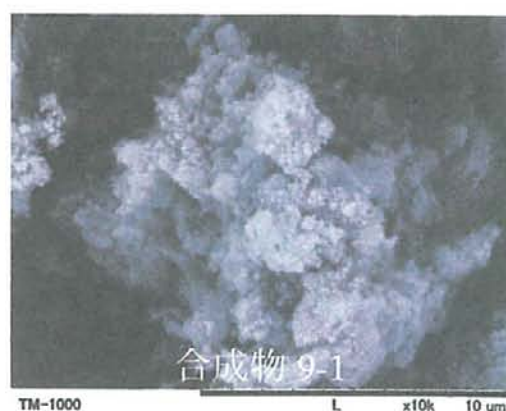
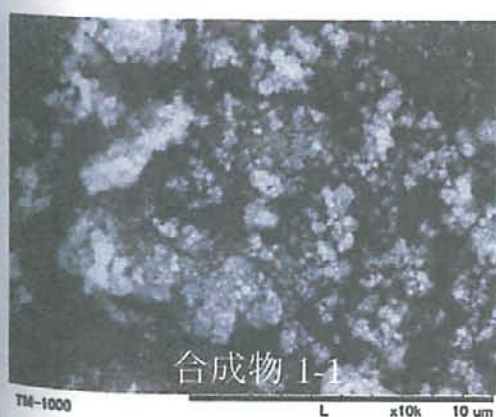


Fig. 12 1-プロパノール添加物と添加物無しの X 線回折スペクトル

● : HA p, ▲ : TCP, ■ : DCPA

X 線回折のスペクトルより、炭化鶏糞由来の添加物なしの合成物では、紫で示した矢印の原料である炭酸カルシウムのピークが見られるが、1-プロパノールを添加したことでピークが見られなくなった。また、鶏糞灰由来の添加物なしの合成物で見られた、赤で示した矢印の TCP のピークが、1-プロパノールを添加したことで小さくなった。このことより、1-プロパノールが与える影響として、反応の速度が速くなることがあげられる。



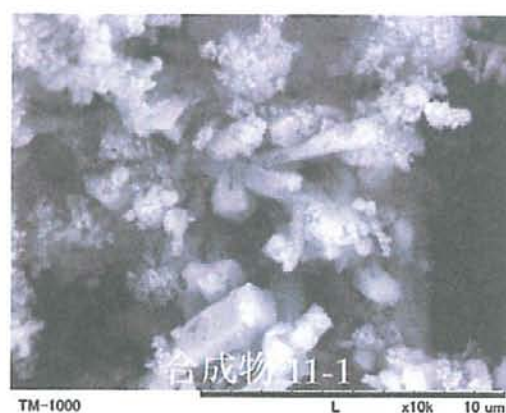


Fig. 13 1-プロパノールの有無の合成物の走査型電子顕微鏡写真

SEMの観察結果から、炭化鶏糞由来の添加物なしの合成物である1-1では、原料の炭酸カルシウムが多く見られ、結晶として不完全であるが、1-プロパノールを添加した9-1では、板状の粒子が層状構造をなしており、 $10\mu\text{m}$ 程度の凝集体であった。鶏糞灰由来の添加物なしの合成物である3-1では、板状型の層状構造をしており、1-プロパノールを添加した11-1では、およそ $4\mu\text{m}$ 程の柱状結晶がランダムに配向しているのが観察された。

4-1-3. 焼成が与える合成物質の構造への影響

添加物無しの合成物 1-1, 3-1, 1-プロパノールを 20 % 添加した合成物 9-1, 11-1 を 800 °C に設定した電気炉を用いて焼成し、得られた合成物である 1-6, 3-7, 9-4, 11-4 と FT-IR, X 線回折測定、走査型電子顕微鏡による表面観察を行い、構造の変化の比較を行った。Fig. 14, Fig. 15 に 800 °C 焼成前後の合成物の FT-IR の吸収スペクトルを、吸収スペクトルの帰属結果を Table 6 に、X 線回折スペクトルを Fig. 16 に、走査型電子顕微鏡写真を Fig. 17 に示す。

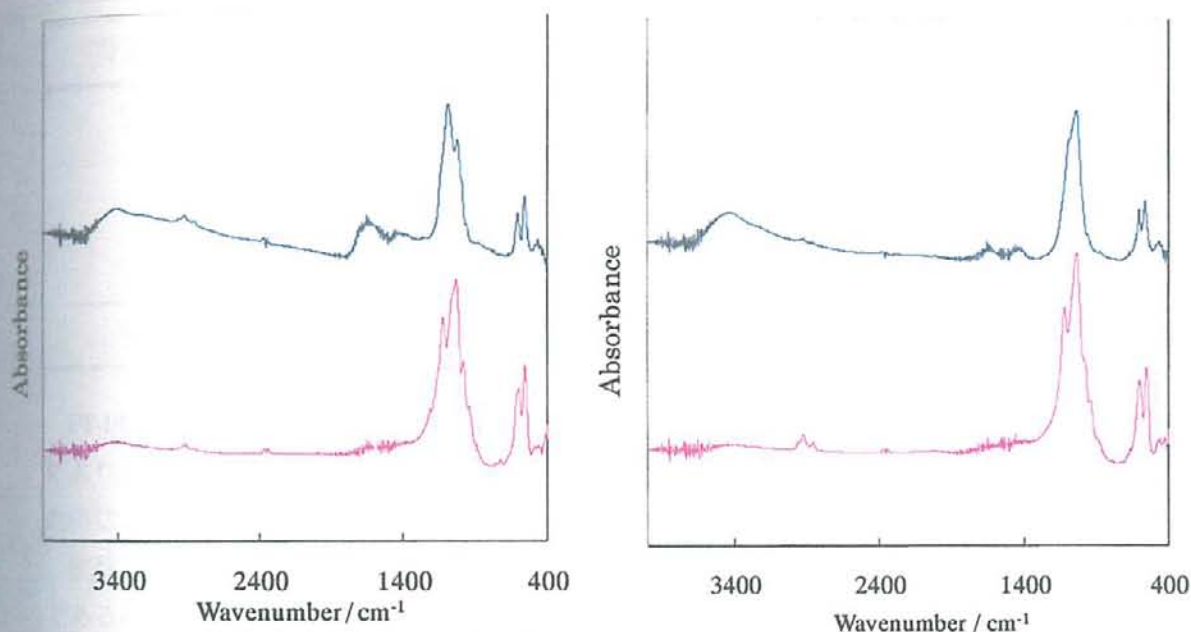


Fig. 14 800 °C 焼成前後の合成物の FT-IR 吸収スペクトル
—: 1-1, —: 1-6
—: 3-1, —: 3-7

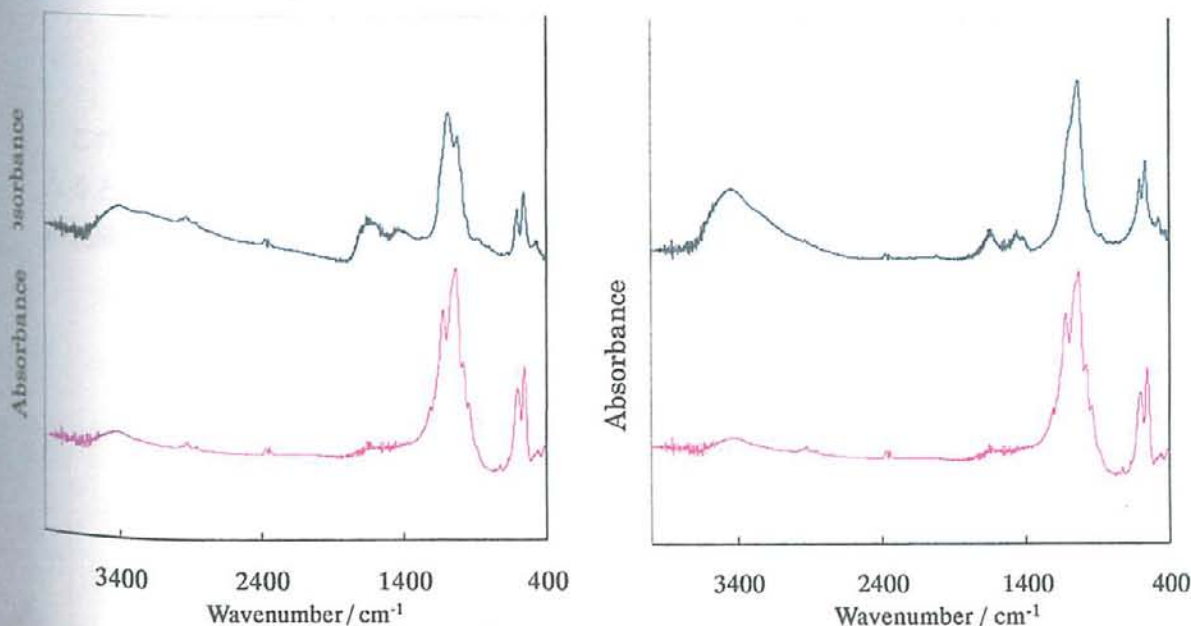


Fig. 15 800 °C 焼成前後の合成物の FT-IR 吸収スペクトル
—: 9-1, —: 9-4
—: 11-1, —: 11-4

Table 6 800 °C 焼成前後の合成物の FT-IR 吸収スペクトルからの帰属

吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属	吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属
1-1	3400, 1600	-OH	3-1	3400, 1600	-OH
	3000	P-OH		3000	P-OH
	1470	>P=O		1470	>P=O
	1150	PO ₄ ³⁻		1150	PO ₄ ³⁻
1-6	1150	PO ₄ ³⁻	3-7	1150	PO ₄ ³⁻
吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属	吸着剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属
9-1	3400, 1600	-OH	11-1	3400, 1600	-OH
	3000	P-OH		3000	P-OH
	1470	>P=O		1470	>P=O
	1150	PO ₄ ³⁻		1150	PO ₄ ³⁻
9-4	1150	PO ₄ ³⁻	1-4	1150	PO ₄ ³⁻

FT-IR の吸収スペクトルでは、800 °C 焼成の合成物と焼成前の合成物では、高温の加熱により、-OH 基の吸収がなくなり、炭化鶏糞由来の 800 °C 焼成物では、PO₄³⁻の吸収が低波数側にシフトしており、鶏糞灰由来の 800 °C 焼成物では、高波数側にシフトしていた。

波数と振動数の関係は、(1)式で表すことができ、光速は一定の値(真空中で、 2.99792×10^{10})であるので振動数が大きくなると、高波数にスペクトルはシフトし、逆に、振動数が小さくなると、低波数側にスペクトルはシフトする。

$$\text{波数 (cm}^{-1}\text{)} = 1 / \text{波長} = \text{振動数} / \text{光速} \quad (1)$$

これより、一般に、粒子が小さいほど、振動数は増え、粒子が大きくなるほど振動なくなると考えられる。このことより、炭化鶏糞由来の焼成物は結晶性がゆるく、鶏糞灰由来の焼成物では結晶性が高まったことが示唆される。

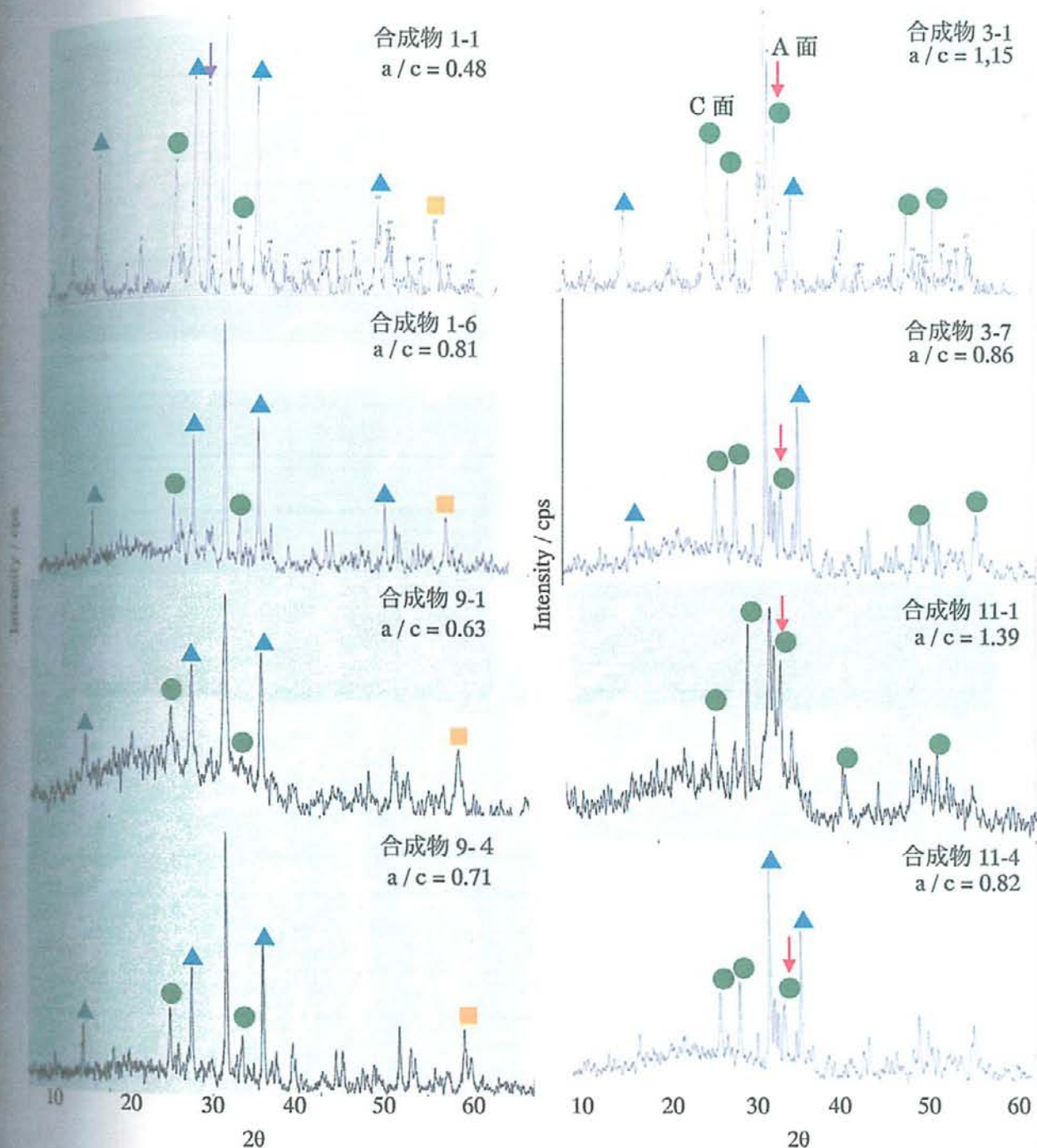
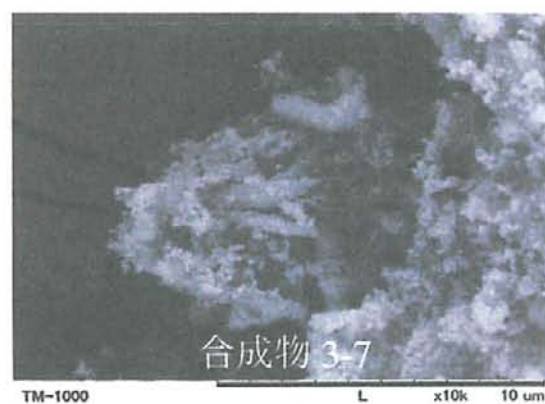
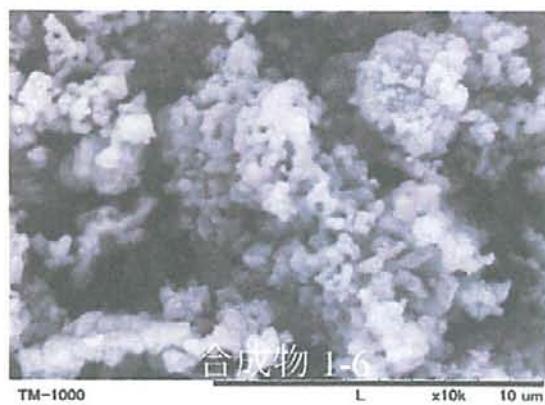
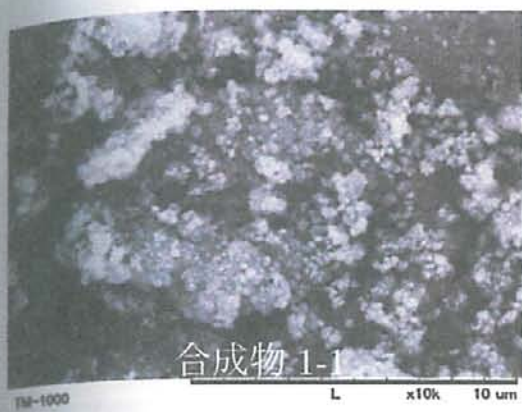


Fig. 16 800 °C 焼成前後の合成物の X 線回折スペクトル

● : HAp, ▲ : TCP, ■ : DCPA

800°Cで焼成を行うことで、鶏糞灰由来の合成物では、HApの特徴的なピークであるa面(3,0,0)のピークがc面(0,0,2)のピークより弱くなり、電荷として負の電荷を持つ板状型のHApになった。炭化鶏糞由来の合成物では主生成物はTCPであるのは変わらず、1-6では紫の矢印で示した原料の炭酸カルシウムのピークが高温焼成のためになくなっていった。



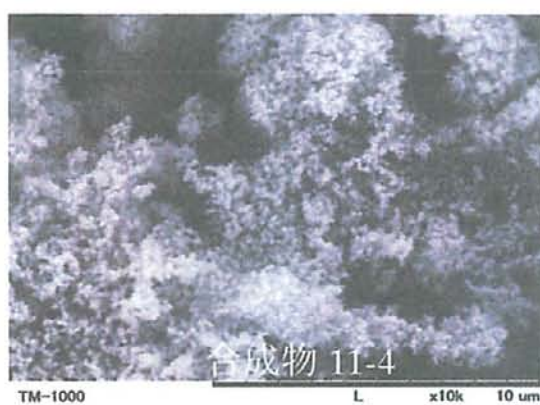
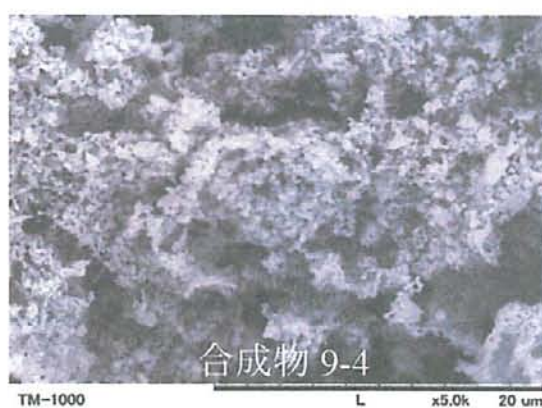


Fig. 17 800 °C 焼成前後の合成物の走査型電子顕微鏡写真

炭化鶏糞由来の添加物なしの合成物である 1-1 を 800 °C で焼成した 1-6 では、原料である炭酸カルシウムや、有機物が除かれ、板状結晶の層状構造が観察された。鶏糞灰の添加物なしの 800 °C で焼成物である 3-7 でも、不純物が除かれ、結晶性が高められているのが観察できる。

1-プロパノールを添加した合成物では、1つ1つの結晶が非常に細かくなっているのが観察された。

以上より、800 °C 焼成を行うことで、不純物等が高温焼成で除かれ、粒子が細くなり、結晶性が高められることが観察された。

4.2. 各種リン酸カルシウム誘導体の物性評価

4.2-1. Anion 性色素吸着挙動

得られた合成物を Anion 性色素であるエバンスブルーを用いて、吸着実験を行い、分光光度計を用いて吸光度測定を行った。吸光度から吸着量を算出した結果を Table 7 に示した。

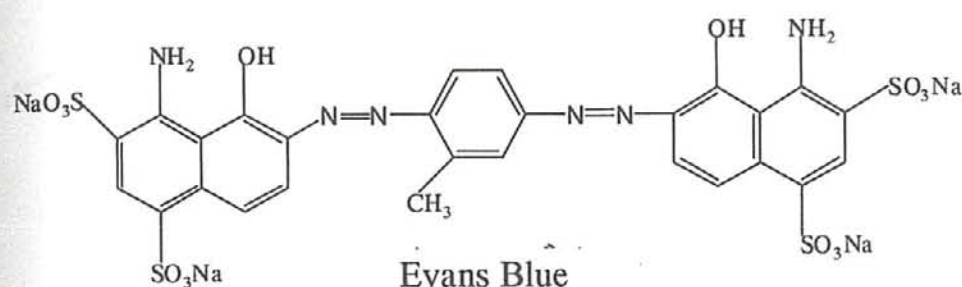


Table 7 Adsorption behavior of Evans Blue onto the Bio-ceramics

Adsorbents	Adsorption capacities ($\times 10^{-5}$ M)	Concentration of the eluted Ca^{2+} ($\times 10^{-5}$ M)	PH
Activated carbon	9.59	-	6
Synthesized compound 1-1	4.71	10.7	6
Synthesized compound 1-6	7.82	114	12
Synthesized compound 9-1	3.34	6.78	6
Synthesized compound 3-1	9.61	3.43	6
Synthesized compound 3-7	9.46	305	12
Synthesized compound 11-1	7.99	1.45	7

全体として、鶏糞灰由来の合成アパタイト (Hap) のほうが、炭化鶏糞由来の合成アパタイト (TCP) より高い吸着量を示した。1 - プロパノールを添加した Synthesized compound 9-1, 11-1 ではどちらも吸着量が減少したが、TCP のほうが吸着量の減少割合は大きく、鶏糞灰由来の合成 HAp のほうがエバンスブルーを吸着することがわかった。結晶性を高めた 800 °C 焼成後の合成物 Synthesized compound 1-6, 3-7 では吸着量減少していなかった、これはカルシウム溶出量が高いことより、表面の電荷的な相互作用による物理吸着とイオン交換の反応が同時に進行していると考えられる。

4-2-2. Cation 性色素吸着挙動

得られた合成物を Cation 性色素であるメチレンブルーを用いて、吸着実験を行い、分光光度計を用いて吸光度測定を行った。吸光度から吸着量を算出した結果を Table 8

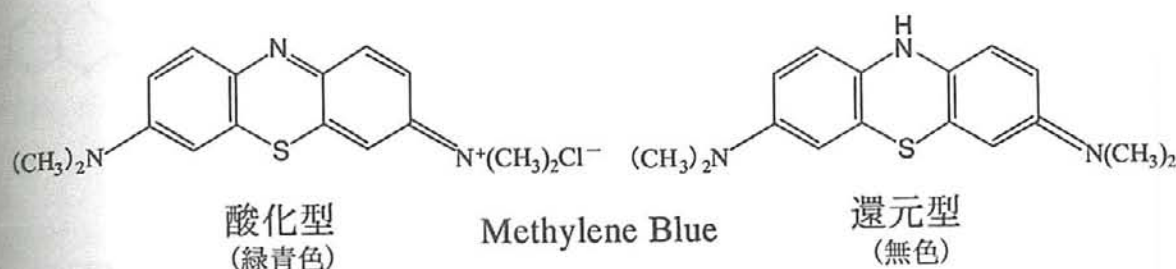


Table 8 Adsorption behavior of Methylene Blue onto the Bio-ceramics

Adsorbents	Adsorption capacities ($\times 10^{-5}$ M)	Concentration of the eluted Ca^{2+} ($\times 10^{-5}$ M)	pH
Activated carbon	10.6	-	6
Synthesized compound 1-1	8.5	9.98	6
Synthesized compound 1-6	0.56	188	9
Synthesized compound 9-1	8.31	6.43	6
Synthesized compound 3-1	10.7	3.48	6
Synthesized compound 3-7	0.67	353	12
Synthesized compound 11-1	0.61	1.7	7

添加物、焼成無しでは鶏糞灰由来アパタイト (Synthesized compound 3-1) のほうが、炭化鶏糞由来のアパタイト (Synthesized compound 1-1) より高い吸着量を示した。1-プロパノールを添加した Synthesized compound 9-1, 11-1 では、どちらも吸着量は減少したが、鶏糞灰由来の合成 Hap のほうが減少は大きく、TCP のほうがメチレンブルーを吸着することがわかった。800 °C 焼成の Synthesized compound 1-6, 3-7 では、吸着量は減少し、カルシウム溶出量と吸着量の相関性は認められなかった。メチレンブルーの吸着はイオン交換よりも、表面の電荷的な相互作用が働き、物理的な反応が優先するものと考えられる (Fig. 18)。

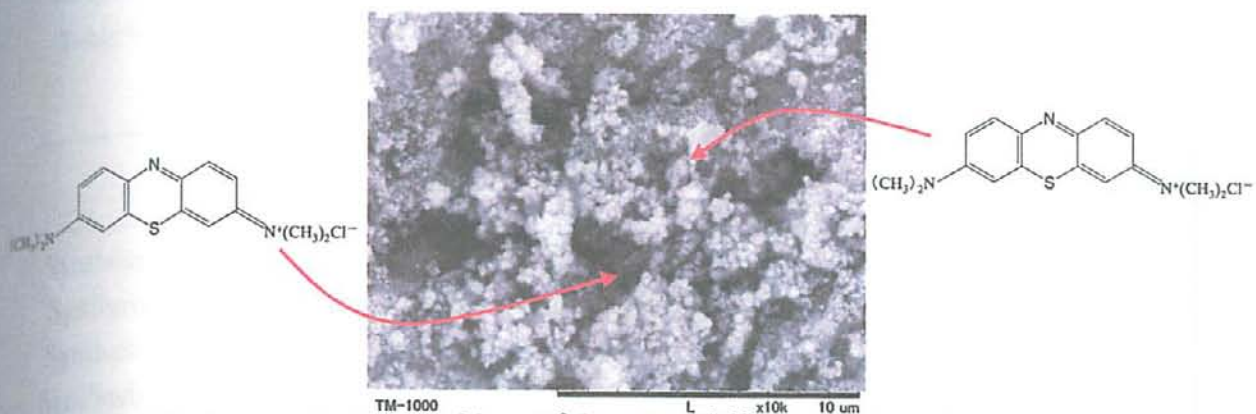


Fig. 18 SEM image : TCP とメチレンブルーの反応模式図 with HITACHI TM - 1000
(————— : 10 μ m)

4-2-3. 酸性タンパク質 (BSA) 吸着挙動

Table 9 に合成物の BSA 吸着結果を示す。

Table 9 各種合成物の吸着結果

Adsorbents	$1.0 \times 10^2 \text{ mg / 200 mL}$	$2.0 \times 10^2 \text{ mg / 200 mL}$	$4.0 \times 10^2 \text{ mg / 200 mL}$
	Adsorbed concentration (mg / g)		
Synthesized compound 1-6	-6.3	-11.2	-18.9
Synthesized compound 3-1	-11.1	-10.8	-13.3
Synthesized compound 9-4	-5.1	-14.6	-2.0
Synthesized compound 11-1	-12.1	-13.8	-5.4
Synthesized compound 11-4	-14.7	-10.3	-11.3

BSA の吸着実験を行った結果、測定から求めた濃度が Blank の値を超えてしまい正確な実験結果を得られなかった。この原因として、280 nm の波長にタンパク質以外にアミン類等が検出されてしまったのではないかと考えられる。

4-2-4. 塩基性タンパク質（リゾチーム）の吸着挙動

Table 10 に合成物のリゾチーム吸着結果を示す。

Table 10 各種合成物のリゾチーム吸着結果

Adsorbents	1.0×10 ² mg / 200 mL	2.0×10 ² mg / 200 mL	4.0×10 ² mg / 200 mL
	Adsorbed concentration (mg / g)		
Synthesized compound 1-6	4.3	9.8	10.8
Synthesized compound 3-1	4.4	15.1	25.1
Synthesized compound 9-4	1.3	2.2	3.0
Synthesized compound 11-1	5.0	13.1	18.3
Synthesized compound 11-4	1.9	4.0	3.8

リゾチームの吸着実験を行った結果、3-1 > 11-1 > 1-6 > 9-4 > 11-4 の順に良い吸着結果を示した。実験結果から焼成後はリゾチームの吸着量が減少する傾向が見られ、このことから、タンパク質は分子量が大きいため電気的な吸着はほとんど起こらず、結晶の隙間にタンパク質が入り込む物理的な吸着ではないかと考えられ、焼成後結晶性が高まった事によりタンパク質が隙間に入りにくくなって吸着量が減少したのではないかと考えられる (Fig. 19)。

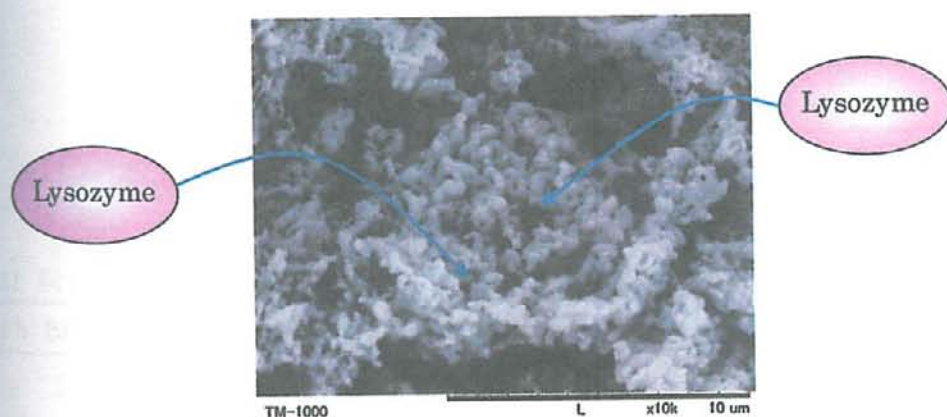


Fig. 19 SEM image : TCP とリゾチームの反応模式図 with HITACHI TM - 1000
(————— : 10 μm)

4-2-5. 大気中のアンモニアガス吸着経時変化

合成物を用いて大気中のアンモニアガスの吸着実験を行った。Table 11, Fig. 20 に炭化鶏糞由来の合成物の測定結果を Table 12, Fig. 21 鶏糞灰由来の合成物の測定結果を示す。

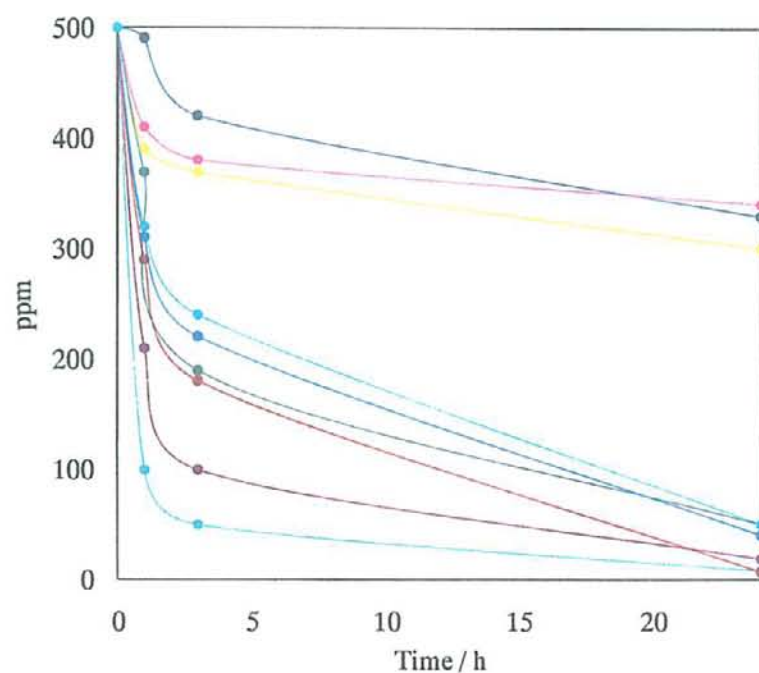


Fig. 20 容器内のアンモニアガス濃度の経時変化

● Blank ● 市販アパタイト ● 炭化鶏糞
 ● 1-1 ● 1-6 ● 2-1
 ● 6-1 ● 9-1 ● 9-4

Table 11 炭化鶏糞由来の合成物, 市販アパタイト, 原料の各時間毎のアンモニアガス残存濃度

Time / h	Blank	市販アパタイト	AC	炭化鶏糞	1-1	1-6	2-1	6-1	9-1	9-4
0	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
1	490	410	120	390	100	210	290	370	310	320
3	420	380	80	370	50	100	180	190	220	240
24	330	340	3	300	8	19	7	50	40	50

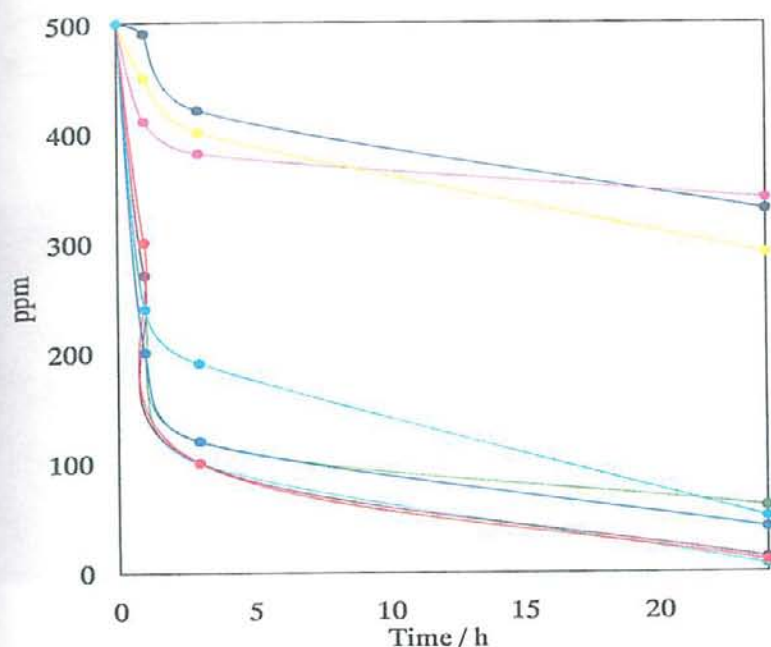


Fig. 21 容器内のアンモニアガス濃度の経時変化

● Blank ● 市販アパタイト ● 鶏糞灰
 ● 3-1 ● 3-7 ● 4-1
 ● 8-1 ● 11-1 ● 11-4

Table 12 鶏糞灰由来の合成物, 市販アパタイト, 原料の各時間毎のアンモニアガス残存濃度

Time / h	Blank	市販アパタイト	AC	鶏糞灰	3-1	3-7	4-1	8-1	11-1	11-4
0	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
1	490	410	120	450	200	270	300	240	200	240
3	420	380	80	400	100	100	100	120	120	190
24	330	340	3	290	7	13	10	60	40	50

アンモニアガスの吸着実験を行った結果、合成物はいずれも原料である炭化ケイフン、ケイフン灰よりも高い値が得られた。

合成物は、2-1, 3-1, > 1-1, > 4-1 > 3-7 > 1-6 > 11-1 9-1 > 9-4, 6-1 > 8-1 の順に高い吸着を示し、添加物を加えずに合成したリン酸カルシウム誘導体が最も優れたアンモニアガス吸着能、吸着速度を示した。

24 h には 500 ppm あったアンモニアガス濃度が炭化鶏糞由来、鶏糞灰由来の物で最大 7 ppm まで減少し、1-1 は 6 h 後の測定結果で容器内のアンモニアガス濃度は 50 ppm となり最も優れた吸着速度を示した。

添加物を加えるとアンモニアガス吸着量、吸着速度ともに、添加物を加える前より低くなった。同様の結果が焼成後の合成物で得られた、この理由として焼成前は結晶構造が緩い状

酸なのでアンモニアガスが入り込む隙間が多くあったが、焼成することによって結晶化が進み、アンモニアガスが入り込む隙間が少なくなったためと考えられる (Fig. 22)。

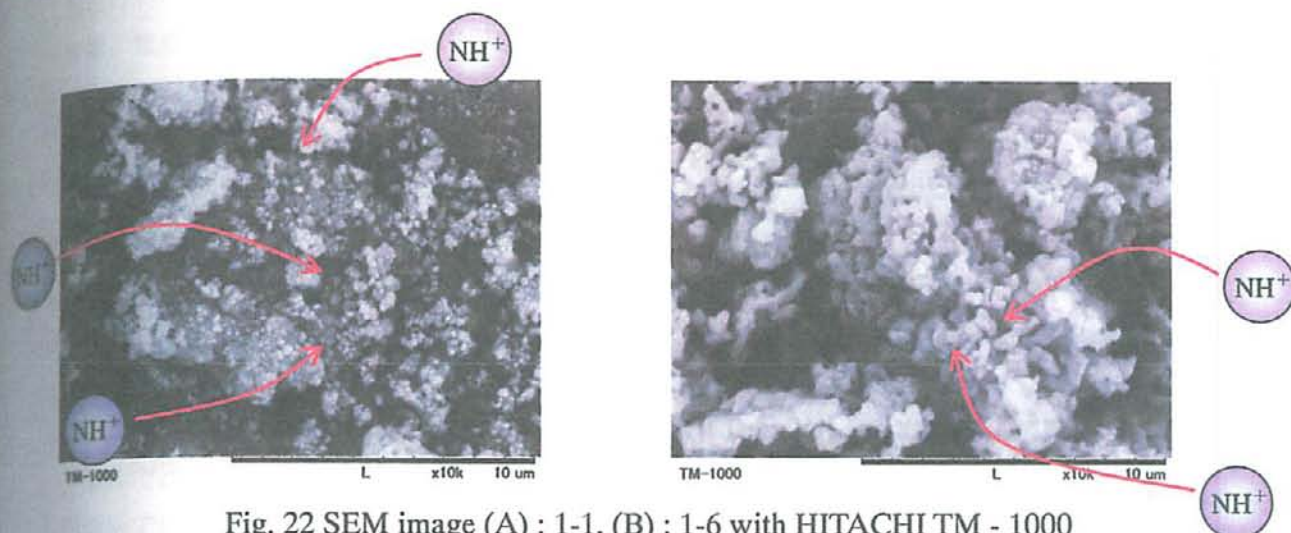


Fig. 22 SEM image (A) : 1-1, (B) : 1-6 with HITACHI TM - 1000
(————— : 10 μm)

5. 考察

炭化鶏糞、鶏糞灰を出発原料としてリン酸カルシウム誘導体の合成実験を様々な条件のもと行い、反応溶液中の pH が与える影響、添加物として 1-プロパノールを加えた場合の影響、焼成した際の構造への熱の影響を調べた。

出発原料を炭化鶏糞にした場合は TCP が優先的に得られ、鶏糞灰を出発原料とした場合は主に HAP を選択的に得ることができました。この原因として炭化鶏糞は組成の中にアミン類等多くの有機物を含んでおり、これらの存在が生成物の違いに影響を与えたのではないかと考えられる。

反応溶液中の pH をアンモニアで調整して 10 調整して合成した生成物と、アンモニア水を添加しないで合成した場合の生成物を FT-IR で測定した結果、FT-IR の結果からは顕著な差は認められませんでした。

また合成の際に 1-プロパノールを添加した場合、添加しなかった場合を X 線回折のスペクトルで比べると、炭化鶏糞では紫の矢印で示した原料である炭酸カルシウムのピークが、鶏糞灰では赤の矢印で示した TCP のピークが、1-プロパノールを添加した系では、回折強度が弱く出現したことより、アルコール添加による結晶の成長反応速度が加速され、結晶成長の促進因子になったものと思われる。(Fig.12 に炭化鶏糞、鶏糞灰を出発原料とし 1-プロパノールを添加して合成した合成物、1-プロパノールを添加せずに合成した合成物の X 線回折測定結果を示す)

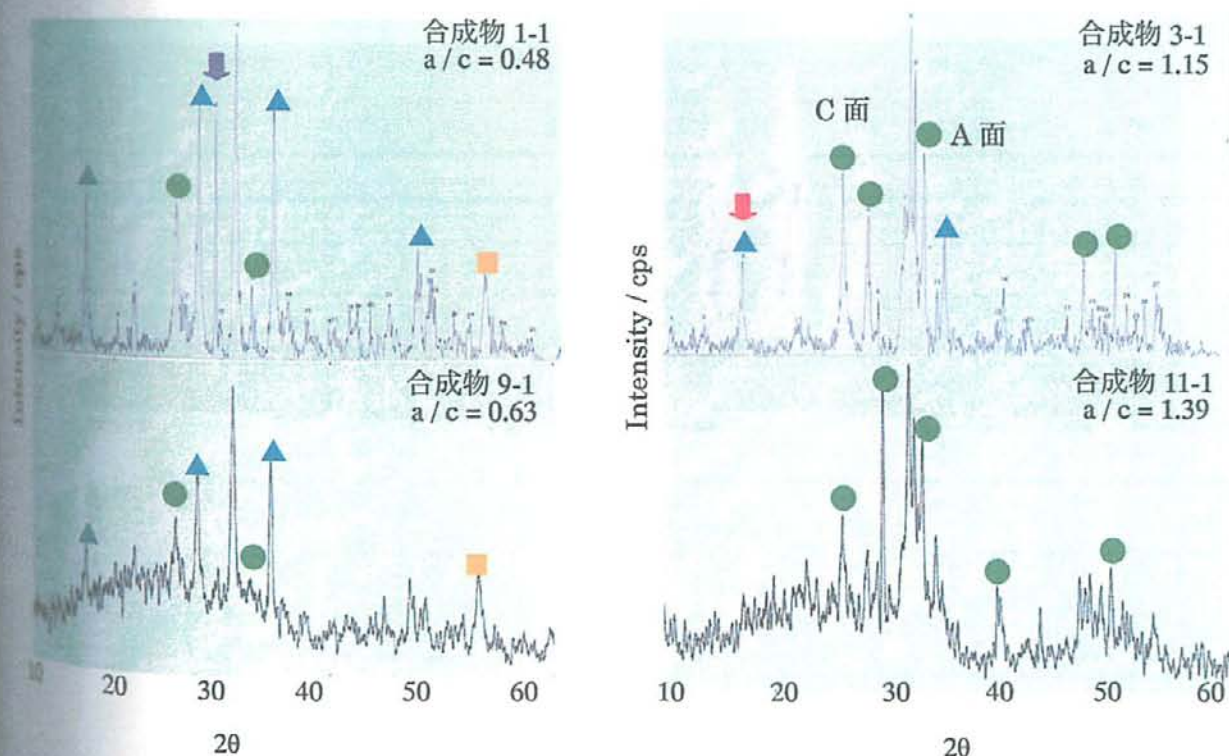
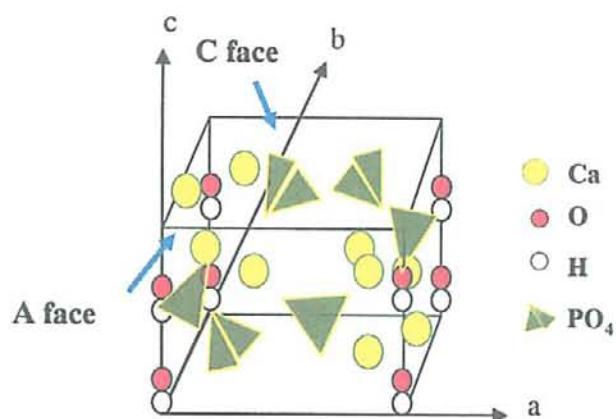


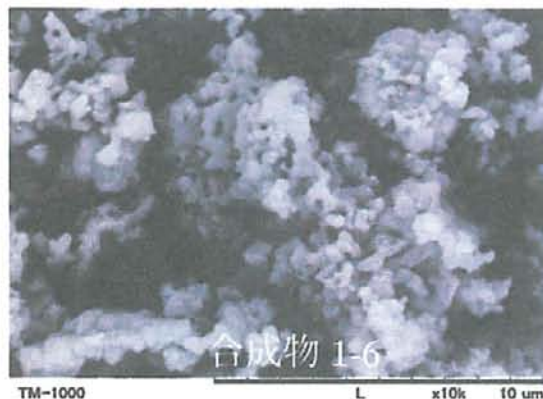
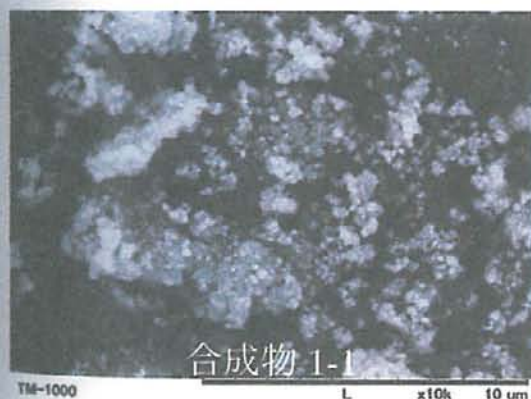
Fig. 12 1-プロパノール添加物と添加物無しの X 線回折スペクトル

● : HAP, ▲ : TCP, ■ : DCPA



また、HAp は a, b, c 軸に図のように原子または分子が配列されており、 a, c 軸及び b, c 軸で作られる a 面は Ca が表面上に多く露出して比較的正電荷を、 a, b 軸で作られる c 面はリン酸が表面上に多く露出し主に負電荷を持っている。鶏糞灰由来のアルコールを添加した合成物で面の比である a/c が増加し a 面主体の HAp となっているのは、アルコールの持つ $-OH$ 基が優先的に結晶の成長に関与したからと考えられる。

合成物の結晶性については、合成物は $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温焼成を行うことで、粒子が細くなり、結晶性の向上が観察された。これは、高温焼成により有機物等の不純物が除かれたことによると予想される。



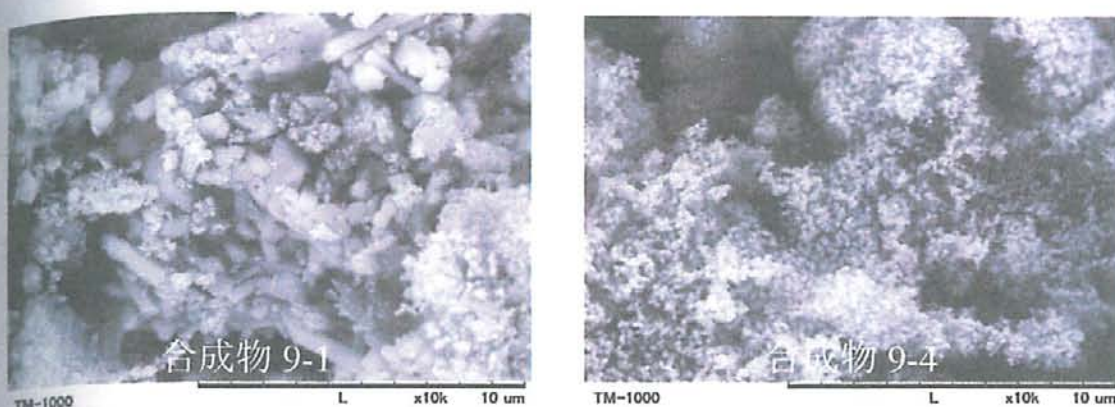


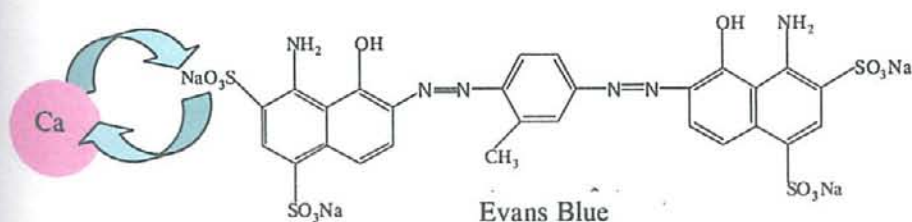
Fig. 23 SEM image with HITACHI TM - 1000
(————— : 10 μm)

合成物の物性評価を行うため行った Anion 性色素であるエバンスブルーを用いた色素の吸着実験では、Table 7 の結果が得られた。

Table 7 Adsorption behavior of Evans Blue onto the Bio-ceramics

Adsorbents	Adsorption capacities ($\times 10^{-5}$ M)	Concentration of the eluted Ca^{2+} ($\times 10^{-5}$ M)	PH
Activated carbon	9.59	-	6
Synthesized compound 1-1	4.71	10.7	6
Synthesized compound 1-6	7.82	114	12
Synthesized compound 9-1	3.34	6.78	6
Synthesized compound 3-1	9.61	3.43	6
Synthesized compound 3-7	9.46	305	12
Synthesized compound 11-1	7.99	1.45	7

HAp は TCP に比べて高い吸着能を示し、TCP は HAp に比べ Ca の溶出量が高くなった。これは、エバンスブルーの Na と Ca のイオン交換が起こり、エバンスブルーの吸着活性点が減少したためと考えられる。



しかし、HAp でも Ca 溶出量が高くて吸着能が良い合成物があることから、吸着は化学吸着のイオン交換吸着と、結晶の間隙による物理吸着が競争的に起こっており、ここでは

優先的に物理吸着反応が先行したと予想される。

Table 8 Adsorption behavior of Methylene Blue onto the Bio-ceramics

Adsorbents	Adsorption capacities ($\times 10^{-5}$ M)	Concentration of the eluted Ca^{2+} ($\times 10^{-5}$ M)	pH
Activated carbon	10.6	-	6
Synthesized compound 1-1	8.5	9.98	6
Synthesized compound 1-6	0.56	188	9
Synthesized compound 9-1	8.31	6.43	6
Synthesized compound 3-1	10.7	3.48	6
Synthesized compound 3-7	0.67	353	12
Synthesized compound 11-1	0.61	1.7	7

Table 8 の結果が得られた Cnion 性色素であるメチレンブルーを用いた色素の吸着実験では、Synthesized compound 1-1, 3-1, 9-1 が高い吸着結果を示し、1-1, 3-1 を焼成した 1-6, 3-7 は吸着量が減少する傾向が見られた。この実験結果からメチレンブルーの吸着は合成したバイオセラミックスとのイオン交換よりも、セラミックス表面での電荷的な相互作用が働き、物理的なキレート反応が優先する可能性が高いと考えられる。

次に酸性タンパク質 (BSA) 吸着実験を行ったところ、測定により求めた濃度が Blank を超えてしまったため正確な実験結果を得られなかった。この理由として測定波長 280 nm でタンパク質以外にアミン類等が検出されたためではないかと考えられる。同様に塩化リゾチームの吸着実験を行ったところ、リゾチームも BSA と同様に焼成を行うと吸着量が減少するという結果が得られた。タンパク質は分子量が非常に大きいため電気的な吸着は起こらず、結晶の隙間に入り込むような物理吸着によって吸着しているものと予想され、これは焼成によって結晶性が高まったためにリゾチームの入り込む隙間が小さくなり、吸着量が減少したのではないかと考えられる。

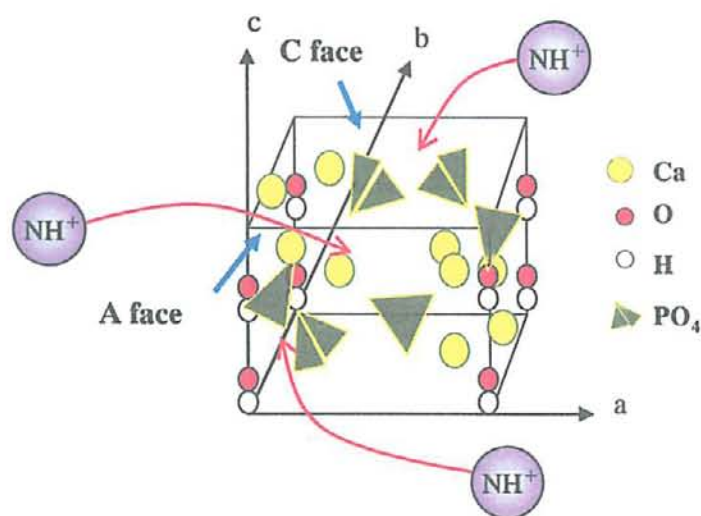
Table 11 炭化鶏糞由来の合成物, 市販アパタイト, 原料の各時間毎のアンモニアガス残存濃度

Time / h	Blank	市販アパタイト	AC	炭化鶏糞	1-1	1-6	2-1	6-1	9-1	9-4
0	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
1	490	410	120	390	100	210	290	370	310	320
3	420	380	80	370	50	100	180	190	220	240
24	330	340	3	300	8	19	7	50	40	50

Table 12 鶏糞灰由来の合成物, 市販アパタイト, 原料の各時間毎のアンモニアガス残存濃度

Time / h	Blank	市販アパタイト	AC	鶏糞灰	3-1	3-7	4-1	8-1	11-1	11-4
0	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
1	490	410	120	450	200	270	300	240	200	240
3	420	380	80	400	100	100	100	120	120	190
24	330	340	3	290	7	13	10	60	40	50

Table 11, Table 12 に示した 大気中のアンモニアガスの実験結果から、合成時に添加物を加えていない炭化鶏糞由来の合成物、鶏糞灰由来の合成物が最も高い吸着能を示した。TCP, HAp 共に吸着能が高いということより、表面電荷による吸着よりも、結晶の間隙の多さに主に因していると考えられる。



上記より炭化鶏糞からは TCP, 鶏糞灰からは HAp を合成することができ、出発原料の違いにより合成物の選択性があることが認められた。合成物は優れたアンモニアガスの吸着能が認められ、VOC ガス等の有害ガスの吸着に応用することも可能ではないかと考えられます。

また、TCP では Ca 溶出量やリンの溶出量が比較的一定量で確認されている（2008 年度 3 班卒業論文）ことから、分解性が高いことがわかり、Hap と TCP を複合化し、TCP の Ca を他の物質に置換して様々な分野へのデリバリー材料として活用できるとも考えられる。アンモニアガスの吸着実験では合成物はいずれも市販のアパタイトよりも優れた吸着を示し、特に Synthesized compound 1-1, 3-1 は活性炭と同等の吸着を示した。以上のことから、合成物のアンモニアガス吸着能が認められ、大気中の汚臭除去に合成物が活用できるのではないかと考えられる。

我々は今後、これら合成物の活用の幅を広げるために、アンモニアガスを吸着した合成物を放置し、合成物から吸着したアンモニアガスの再放出の有無、ブルーボックス内だけでなく様々な波長光下で観察する実験が必要と考えている。

6. 後輩に送る言葉

卒業研究を通して大変なことが色々あると思いますが同じコースの仲間がいれば、楽しく乗り切れるはずです。同じ班の班員しかいなかったら、この一年間を乗り切ることができなかった！！環境コースのみんながいたから（このメンバーで一年間頑張ったから）大変な時期も乗り越えて来れたと思います。二年生も環境コースの仲間を大切にしてください。

7.参考文献

(1) Wikipedia

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%A1%E3%82%A4%E3%83%B3%E3%83%9A%E3%83%BC%E3%82%B8>

(2) C.Sairam Sundaram, Natrayasamy Viswanathan, S.Meenakashi “Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale : Equilibrium and kinetic studies” Science Direct Journal of Hazardous Materials, 155 (2008) 206-215

(3) 日本セラミック協会

<http://www.ceramic.or.jp/welcomej.html>

(4) 近藤和夫 “生体用セラミックの開発” セラミックス基盤工業研究センター年報 (2005) vol.5, 25-32

(5) 論文金川

(6) Kohji ITABASHI, Toshiyuki AKAZAWA, Hiroyoshi HORIKAWA, Noriaki UCHIDA, Keiichi KATSUSE, Hidenori TAKAHASHI “Preparation and Characterization of Functional Bioceramics by Hydrothermal Synthesis Methods” 北海道工業試験場報告 No.305

(7) 東京医薬専門学校, 生命工学技術科, 環境科学コース, “Development of Heavy Metal Adsorbance Using Biomass” 平成 19 年度 卒業論文

(8) 高木修 “針状ヒドロキシアパタイトの特徴と応用” 東亜合成研究年報 TREND 第 2 号

(9) 羽田肇, 多田国治 “光触媒利用技術と展望” Science & Technology Trends Dec feature article 03

(10) 吉田朋央, 小山信次, 奥田慎一, 笹谷広治, 福原長寿, 小比類巻孝幸 “ホタテ貝殻セラミックスのホルムアルデヒド軽減機能について” 八戸工業大学異分野融合科学研究所紀要 第 1 巻 抜刷

(11) 橋本雅美 ヒト骨に近い機械特性と生態活性機能を有する有機・無機複合バイオ材料 FC Report 24 (2006) No.3 (夏号)

(12) Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA Similarity of Crystal Structure between Hydroxyapatite and Its Precursor Crystal 日本大学生産工学部研究報告 A 2005 年 12 月 第 38 巻 第 2 号

8.謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導下さいました、南澤先生、吉田先生を始め、このような機会を与えてくださった、多くの方に、心より感謝致します。

三年間ありがとうございました。

また、KEYENCE 株式会社様, エダックス・ジャパン株式会社様, 株式会社日立ハイテック様, お忙しい中測定を行っていただきありがとうございました。

9. 和文要旨

現在日本では、鳥、牛、豚、合わせて年間 9 千万トンの家畜糞が産出されている。これらの家畜糞の一部は、堆肥に加工され、残りの一部は熱エネルギーの回収に使われている。しかし、大部分の家畜糞は廃棄されている。我々は、家畜糞を用いた機能性材料の開発を、バイオミクリーの観点から行った。

モンモリロナイト等の粘土や、リモナイト等の火山灰は土壤中で微量金属や、腐植物等のマトリックスとなり、腐植酸は生命産出の潤滑剤として働いている。我々は、この機能に着目し、土壤中のマトリックスと、同様の働きを持つバイオセラミックスの合成を行った。

バイオセラミックスは炭化鶏糞、鶏糞灰を原料にして、水熱合成で作製され、リン酸カルシウム誘導体に導かれた。得られた合成物は 200 °C 及び 800 °C で焼成された後、FT-IR、X 線回折、EDX を用いて構造同定が行われた。得られた合成物の表面観察は SEM で行われた。合成で得られた最終生成物の種類は、出発原料によって異なった。

炭化鶏糞からは、TCP が優先的に得られた。鶏糞灰からは、HAP が主に得られた。TCP、HAP は一般に人工骨の材料として用いられ、特に HAP はイオン伝導度、触媒作用、イオン交換作用を持つ多機能性材料として知られている。我々の得た合成物は結晶が不完全であり、合成物の結晶性は 800 °C で焼成することによって更に高められた。

合成物を用いた色素の吸着実験を行った。合成物は焼成温度が上がるにつれて、カチオン性色素のメチレンブルーの吸着量が減少した。しかし、アニオン性色素であるエバンスブルーでは、吸着量と結晶性の相関性が認められなかった。

次にタンパク質の吸着実験を行った。合成物に対する酸性、塩基性タンパク質の吸着量は活性炭には及ばなかった。しかし、市販アパタイトとは同程度の吸着量を示した。

大気中のアンモニアガスの吸着実験を行った。合成物へのアンモニアガス吸着量は、200°C 焼成 > 800°C 焼成 > 1-プロパノールを添加の順に高い値を示した。

炭化鶏糞由来の添加物を用いずに合成したアパタイト (200 °C) は、吸着速度、吸着量共に、活性炭と同程度であった。

以上の実験結果から、家畜糞から合成したバイオセラミックスには、アンモニアガスの吸着能、タンパク質の吸着能が認められた。これらのバイオセラミックスの特徴を活かし、吸着剤、環境浄化剤、建築資材への利用が考えられる。

10. 英文要旨

We examined new materials which utilized the host-guest interaction such as correlation clay with humus and mineral based on the circulation system of the natural world.

On the basis of a theory of bio-mimicry, we chose bio-ceramics as a matrix.

We have investigated synthesis of a functional material using disposal biomass.

For example, in current Japan, the domestic animal feces is produced about 9,000,000t by business such as poultry farming, hog raising, and milk cow.

A little of these domestic animals feces is transformed into manure or soil improvement materials, but many feces are disposed.

Hence, bio-ceramics was synthesized with hydrothermal methods from carbonized fowl dropping and fowl dropping ash.

Synthesized bio-ceramics is dried at 200°C, followed by burnt at 800°C in electric furnaces.

Structures of β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) and hydroxyapatite (HAP) were identified by FT-IR, XRD, and EDX. The surface observations of these crystals were performed with SEM.

From carbonated fowl dropping β -TCP was preferentially formed, while using fowl dropping ash it was led to the preferential synthesis of HAP.

HAP is one of the most attractive calcium phosphates and used as clinical application such as restorative dental and orthopedic implants because of its close resemblance to the natural bones and teeth, its good bio-affinity and enhancement of osseointegration.

Here, we studied absorption of ammonium gas and protein in aqueous solution onto β -TCP (synthesized compound 1-1, 1-6, 9-1, 9-4), and HAP (synthesized compound 3-1, 3-7, 11-1, 11-4, commercial), respectively.

High adsorptive capabilities were observed for ammonia gas protein (Chlorination lysozyme) on synthesized 1-1, 3-1. In the adsorption reaction of these the adsorption ability increased in following order: Synthesized compound 1-1, 3-1 > Synthesized compound 1-6, 3-7 > Synthesized compound 9-1, 11-1 > Synthesized 9-4, 11-4 > commercial HAP.

From these result, we suggested that the appearance of different adsorption abilities depend on the difference of crystalline completeness for synthesized compound, thus it seems that the synthesized compound (1-1, 3-1) having the coarse crystal characteristics showed high adsorption ability for ammonia and protein.