

論文内容要旨 (和文)

平成26年度入学 大学院博士後期課程

バイオ工学専攻 バイオ化学分野

氏 名 西 田 宏



論 文 題 目 不快臭成分を効率的に捕集可能なリン酸カルシウム系消臭材の創成

本論文は、現在様々な分野で活用されているリン酸カルシウムの消臭材としての新規応用を目的とし、悪臭、特に室内環境下で発生する不快なにおいを効率的に捕集可能な材料の創成に関する研究について述べたものである。

典型7公害の一つである悪臭は、単体での被害だけでなく大気汚染や土壌汚染などの他の公害とも密接な関わりがある。悪臭に対する対策はかねてから進められ、工業・事業場における悪臭問題は比較的安定してきた。一方で、QOLの関心が高まるにつれ、都市・生活領域の苦情の割合は増加しており、その一つとして室内環境で発生する不快なにおい(臭い)の対策が求められている。家庭内で発生する気になる臭いの上位として、トイレの大便、生ゴミ、タバコ、調理臭等が挙げられ、加えて「生活臭」と称されるその家特有の臭いも近年では問題となっており、そのにおいはアルデヒド類、含窒素化合物や含硫黄化合物等から構成されている。そのため、悪臭問題の解決には複数の成分に対して作用する必要がある。

悪臭防止法に遵守する脱臭方法を脱臭原理から分類すると、大きく7方式に分類される。しかし、これらの方法は高濃度の成分を対象としているため、設備規模やランニングコストの観点から室内環境に適用可能な方法は限られており、室内環境向けには①換気法、②吸着法、③吸収法、④感覚的消臭法、⑤酸化法の5方式が広く利用されている。一般的に換気法が最も大きな脱臭効果が期待できるが、換気量の少ない空間においては吸着法が主に適用される。代表的な吸着剤である活性炭は、その特異的な細孔構造により物理的にガスを吸着・保持する。しかし、硫化水素やアンモニア、アセトアルデヒドなどの低分子の極性物質に対する効果はあまり認められておらず、酸や金属イオンを添着し化学的な反応を利用して吸着能向上を図っている。しかし、調製における長期間の攪拌、高温・高圧処理、活性炭の触媒性による添着物質の変性等の懸念がある。ここで、我々は活性炭に変わる新規消臭材としてリン酸カルシウム的一种である水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp)に着目した。HApは生体材料や液相における有害金属イオンの吸着剤、触媒等に利用される多機能性材料であり、消臭材としてもシックハウス症候群の原因物質の一つであるホルムアルデヒドガスに対して高い吸着能を有することが知られている。博士前期課程までの研究成果として、市販の低結晶性HApに対して金属イオン交換処理を施すことにより、 Cu^{2+} 改質HApが硫化水素ガス、 Al^{3+} 改質HApがアンモニアガスに対して顕著な吸着能を示すことを見出している。博士後期課程では、種々の方法を用いて結晶性や配向性、粉体物性の異なるHApを合成し、より高い金属イオン改質効率やガス吸着能を示すための条件検討を進めた。また、HAp以外のリン酸カルシウムの応用可能性や、金属イオン改質処理以外の表面改質法の適用、他基材との複合化による吸着能向上を図った。

以上の内容から、本論文は以下の四章で構成・概説される。

第一章では、悪臭問題・臭気対策の現状、リン酸カルシウムの特性についてまとめ、本研究の重要性および目的について述べた。

第二章では、まず、博士前期課程までの継続研究として、湿式合成HApを基材とした金属イ

オン改質HAp(M-HAp)と、市販のHApを基材としたM-HApとの比較を行い、単一成分系での不快臭成分吸着能におよぼす影響を調査した。結果として、湿式合成HApを基材としたM-HApの方が硫化水素およびアンモニアガスに対して顕著な吸着能を示すことを見出した。これは、湿式合成HApの方が市販のHApよりも低結晶性で比表面積が高く、金属イオン交換能に優れており、結果として、担持された金属イオンと不快臭成分との反応効率が向上したためだと推測された。得られた結果を基に、複数の不快臭成分に対して効率的な吸着能を示す材料の創成のための条件検討や、種々の合成法で調製したHApを出発原料としてM-HApを作製し、不快臭成分の吸着能評価を行うことでHApの結晶性や配向性、粉体物性が吸着能におよぼす影響を調査した。また、特に優れた吸着能を示した材料に関して、複数の成分を同時に除去可能な調製条件の検討や、吸着後試料の再生能の検討を行った。結果として、硫化水素ガスを暴露させたCu²⁺改質HApを温水中で処理することにより、再び硫化水素ガスに対する吸着能が回復することを見出した。


第三章では、HApの不快臭成分吸着能のさらなる向上を目指して、同じ無機化合物であり、多孔質でガス吸着能に優れるゼオライトを用いたHAp/ゼオライト複合体の作製を行った。さらに、得られた複合体に対してCu²⁺による改質や、シランカップリング剤による表面改質を行うことで、複数の不快臭成分を同時に除去可能な調製条件の検討を行った。その結果、同時に処理を施すと改質剤同士が相互作用してしまい吸着能が低下してしまうが、それぞれ別々に合成し混合することで、硫化水素、アンモニア、さらにアセトアルデヒドガスに対して高い吸着能を示す材料を創成することが可能であった。

第四章では、総括として上記の結果から得られた知見をもとに、リン酸カルシウム系消臭材の利用における課題と展望に関して述べた。また、本論文における発表等をまとめた。

論文内容要旨 (英文)

平成26年度入学 大学院博士後期課程

バイオ工学専攻 バイオ化学分野

氏 名 西 田 宏 

論 文 題 目 Development of Calcium Phosphate-Derived Deodorant Materials
Effective for Adsorption of Unpleasant Odors

The objective of this thesis is to develop novel deodorant materials based on calcium phosphate which can adsorb malodors, especially unpleasant odors generating inside of the room environment.

Malodors, which occupy 20% among the seven typical pollutions, are closely related to atmospheric and soil pollution. The matter of malodors in the industrial realm has been solved, however the ratio of complaint in the spheres of life has increased due to enhanced interest of quality of life. Therefore, it is required to solve the matter of unpleasant odors generating inside of the room environment. Feces, garbage, cigarette and cooking smell are major unpleasant odors in the living. Previous research revealed that these odors are composed of aldehyde, sulphur- and nitrogen-containing compounds. Consequently, simultaneous interaction of adsorbents with multi components is very important to solve the matter.

Based on malodors prevention law in Japan, deodorizing methods are classified under seven kinds of techniques. However, since these techniques are limited to industrial realm, alternative methods are widely applied to the room environment. Activated carbon, which is used for the adsorption techniques, can physically adsorb gases and retain them due to its specific micro-pore structure. However, it shows poor performance for low molecular weight and polar compounds such as hydrogen sulfide, ammonia and acetaldehyde gases. Here, we focused on hydroxyapatite (HAp) which is a representative compound among calcium phosphates family. HAp is multi-functional material used for biomaterial, adsorbent for liquid phase and catalyst. In addition, it is known as an efficient adsorbent for formaldehyde gas. In our previous research, we found that modification of HAp with copper(II) and aluminum ions gave it dramatically enhanced adsorption ability for hydrogen sulfide and ammonia, respectively. Therefore, HAp is expected to become a novel deodorant material for unpleasant multi components when it is modified via various treatments.

Based on these, we tried to synthesize calcium phosphate-derived deodorant materials more effective for unpleasant odors using various types of calcium phosphates and their surface modification in my doctoral program.

This thesis consists of four chapters.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成29年 8月 1日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 多賀谷 英幸



副査 神戸 士郎



副査 新関 久一



副査 尾形 健明



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 バイオ工学専攻・バイオ化学分野 氏名 西田 宏		
論文題目	不快臭成分を効率的に捕集可能なリン酸カルシウム系消臭材の創成		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成29年 7月27日～ 平成29年 8月 1日
論文公聴会	平成29年 8月 1日	場 所	工学部3号館3-2206教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成29年 8月 1日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

不快なにおいは、アルデヒド類や含窒素・含硫黄化合物などから構成されており、その解消においては複数のにおい成分に対して効果的に作用する消臭材の適用が必要である。本研究では、リン酸カルシウムの一種である水酸アパタイトに着目し、結晶性や配向性、粉体物性などの異なる水酸アパタイトを合成し、金属イオン改質やゼオライトなどとの複合化によってにおい吸着に優れた消臭材の創成について多くの知見を得た。

代表的な消臭材である活性炭は、特異的な細孔構造にガス成分を吸着・保持できるが、低分子におい成分の吸着効率は悪く、その改善のために酸や金属イオンの添着が行われているが、それらの変性は避けられない。本研究では、生体材料や有害金属イオンの吸着剤などとして多機能に用いられている水酸アパタイトに着目した。

湿式法で合成した水酸アパタイトや市販のアパタイトを多様な金属イオンで改質した金属イオン改質水酸アパタイトを合成し、その物理的特性を明らかにするとともに、湿式合成水酸アパタイトを基材として銅などの金属イオンで改質した水酸アパタイトが、硫化水素およびアンモニアガスに対して顕著な吸着能を示すことを見出した。複数の不快臭成分に対して効率的な吸着能を示す材料の創成のため、種々の合成法で調製した水酸アパタイトから金属イオン改質水酸アパタイトを作製し、不快臭成分の吸着能評価を行うことで水酸アパタイトの結晶性や配向性、粉体物性が吸着能におよぼす影響を明らかにした。さらに硫化水素を吸着した銅イオン改質水酸アパタイトが、温水処理によりその硫化水素吸着能を回復することを見出した。

不快臭成分吸着能のさらなる向上を目指して、ゼオライトとの複合体を作製し、銅イオンによる改質や、シランカップリング剤による表面改質を行うことで、硫化水素、アンモニア、さらにアセトアルデヒドガスに対して高い吸着能を示す材料の創成法を明らかにした。

以上の様に、本論文では複数の不快臭成分を効率的に捕集可能なリン酸カルシウム系消臭材の創成法と消臭機能を明らかにし、これまで全く検討例の無かった温水処理による消臭機能回復方法を見出すなど、学術的に有意義な知見を多く含んでいる。欧文誌1報に主著者として掲載済みで、国際学会でも主著者として1件の発表を行って審査基準を満たしており、セミナーや討論会でも数件の発表がある。以上のことから本論文は学術的にも工学的にも価値があるものと認め、博士(工学)学位論文として合格と判定した。

なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文を中心とした40分の口頭発表、ならびに関連ある科目も含めて30分程度の口頭による質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容、ならびに関連科目に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。