

Adsorption News

Vol. 36, No. 1 (April 2022)

通巻 No.140

目 次

- 巻頭言..... 2
「機能性素材を活かす“なぜ”と“なるほど”で成長を」
本多 哲之

- 学術賞受賞記念寄稿..... 3
「アパタイトのタンパク質吸着メカニズム」 神鳥 和彦

- ホットトピックス.....18
「低温再生が可能な粘土系吸着剤での熱利用」
宮原 英隆、万福 和子、鈴木 正哉

- 会員探訪.....24
・岡山大学大学院自然科学研究科地球生命物質科学専攻物質
基礎科学講座 無機化学研究室（大久保貴広研究室）
・理化学研究所・創発物性科学研究センター・創発分子集積
研究ユニット （ユニットリーダー：佐藤弘志）

- 維持会員一覧.....27

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻頭言

機能性素材を活かす“なぜ”と“なるほど”で成長を

オルガノ株式会社 本多 哲之



私の勤務するオルガノ株式会社は1946年の創業以来イオン交換樹脂をはじめ各種機能性材料を用いた水処理装置を日本や世界の様々な産業分野に納入しています。この度の巻頭言への寄稿に際し、入社以来の大半を営業や海外勤務と、アカデミズムとは遠い世界で過ごした身には少々重い課題ですが、当社の主要商材として私の生計に関わり続けたイオン交換樹脂と、赴任先の海外での雑感を記載させていただきます。

我が国でイオン交換樹脂が本格的に利用され始めたのは1950年代ですが、その用途はボイラ用水軟化や化学合成用純水、製糖業における精製や脱色など、導入初期段階から様々な産業分野に適用され、以降も産業発展と併走しつつ、用途や応用技術、装置構成も急速に発展していきました。その背景には、戦後復興にかけける産業界の人々のエネルギーが、イオン交換樹脂のような利用価値の高い革新的な機能性材料を積極的に利用して、製造技術の革新や新事業の起ち上げにチャレンジする機運が盛り上がり、多くの企業や研究機関で様々な挑戦と成功や失敗のドラマがエネルギーに展開したからこそ、日本が目覚ましい経済成長を成し得たものと、あらためて感嘆させられます。

私が入社した1980年代は、旺盛なエネルギー需要に対応すべく建設ラッシュだった原子力や火力発電所においてもイオン交換樹脂は重要な技術の一つでした。蒸気タービンを回転させた後の復水からナトリウムや塩化物などのイオンを除去する脱塩装置はそれらの不純物イオン濃度をpptレベルにまで低減する機能を持っていますが、当時は市販の分析装置の精度が追いつかず、自身もその測定に苦心した記憶があります。同じ頃、日本の半導体産業も高い技術で世界をリードしており、洗浄工程に必要な超純水製造装置でもイオン交換樹脂が利用されています。超純水装置は、不純物イオン以外にも、微粒子、有機物、微生物やその欠片、溶存ガスなどを極限まで除去することが求められるため、イオン交換樹脂の他にも、限外ろ過膜、逆浸透膜、脱気膜、紫外線灯などが適用され、更に、装置の各材質から溶出する極めて僅かな不純物の除去も必要です。現在も加速し続ける半導体の微細化に対応するため、超純水の更なる高純度化技術の開発は素材、装置、測定などで留まることなく前進しています。

1940年代には商用化されていたイオン交換樹脂ですが、1980年代では既に「近い将来、純水製造の主役の座は膜に替わる」と言われていましたが、結果的には、他の機能性材料との組合せや改良技術により、現在でも世界的な最先端半導体製造工場や、その他多くの産業で活躍しているのも事実です。これはイオン

交換樹脂がもつ基本的機能やアプリケーションへの潜在能力がいかに高いかという点と、多くの企業や研究者の方々の工夫と努力が様々な用途での最適化や高能化を進められたことの結果であると感心し、そのような稀有な商材を扱う会社で働く機会を得た自分は誠に幸運であったと常々思います。

私は2004年からの十数年間を中国やインドネシアで過ごしましたが、多くの日系企業が現地で製造工場を立上げる場面に接し、1970年代までの日本の高度成長を成し得た日本人と日本企業の“ちから”に思いを馳せてみました。そのちからとは、概して日本人が職位や立場に関わらず、工場、プラント、実験室などの“現場”における事象や現象を自分なりに理解しようと努め、その要因も好んで考える傾向があるのではないかという点です。“なぜ”と疑問を抱き“なるほど”と納得できるのは、自身が既得している知識や仮設との対比ができるからであり、日本の多くの現場では、こうした疑問や納得するための“考えるちから”が多くの進歩を促してきたと思います。その説明に根拠のない推察をお許しいただくとして、一つは多くの日本人には幼少期からの基礎教育で自然と身についた考える習慣や新たな事象や知識を既有的知識と比較して理解することを好む傾向があること、もう一つは事象や現場に対する当事者意識や参画意識といいますが、自らが関与する好奇心を持つ傾向があること、ではないかという点です。私の赴任した当時、海外の製造現場で働く方々の多くは、上司や使用者の指示通りに作業すればよい、やや行き過ぎた表現ですが、現場で当事者が考える事自体を上司から歓迎されないケースが多かったことも事実です。

イオン交換樹脂が商用化から70年以上を経た今もなお主要な水処理技術の一つであり続けるのは、材料のユニークな機能に加えて、多くの方々の努力によってその価値が高められたからだと言えます。現在も世界中で多くの有用な素材や製品が生み出されていますが、これらを実装活用できる人材は、家庭、学校、現場でのリアルな「なぜ」「なるほど」で創られるのであり、人材創造への吸着学会の貢献も小さくないと思うのです。

氏名 本多 哲之
所属 オルガノ株式会社
略歴 1986年4月 入社東京研究所
2004年1月 オルガノ蘇州（中国）
2020年1月 開発センター
2021年6月 経営企画部

アパタイトのタンパク質吸着メカニズム

Adsorption Mechanism of Proteins onto Various Apatite Particles

大阪教育大学教育学部 理数情報教育系理数教育部門
Division of Math, Sciences, and
Information Technology in Education

神鳥 和彦
Kazuhiko Kandori

1. はじめに

基本組成 $M_{10}(ZO_4)_6(X)_2$ を持つ結晶化合物群はアパタイトと総称されている。M サイトは、Ca、Sr、Ba、Cd、Pb、Cu、Na、K などが、Z サイトには P、As、V、Si、S、C、Ge、Cr などが、X サイトには OH、F、Cl、Br、CO₃ 等が単独あるいは2種以上（場合により空孔として）存在することが知られている¹⁾。代表的なアパタイト [Hap] はカルシウムヒドロキシアパタイト [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; CaHap] とフッ素アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$; Fap) である。前者は、脊椎動物の骨歯および一部の結石の主体構成物（生体アパタイト）のモデルとして、また後者はリン酸塩肥料およびリン・リン酸塩化合物製造のための唯一の工業資源として極めて重要な物質である¹⁾。CaHap は生体アパタイトの主成分を成す物質であり、生体親和性の高い材料として近年注目を集めており、人工骨・人工歯根・触媒等幅広い分野で利用されている。最近では歯磨き剤への応用もされるようになり、一般にも名前が知られるようになった。また、CaHap は1950年代から液体クロマトグラフィーへの応用が指摘され、実用化されている^{2,3)}。しかしながら、応用面では実用化の域に入ったものの、タンパク質の吸着現象をアパタイト吸着剤の種類、表面性状、表面電荷、粒子形態、粒子サイズ等々の観点から系統的かつ基礎的に取り扱った研究は少ない。このような理由から、これまでに我々は、様々な組成・大きさ・カチオンに対するリンのモル比を有する種々のアパタイト粒子を調製し、これらの粒子への代表的な酸性・中性・塩基性タンパク質である牛血清アルブミン (BSA; 等電点 4.7) ・ミオグロビン (MGB; 等電点 7.0) ならびにイムノガンマグロブリン (IgG; 等電点 6.5~7.0) ・リゾチーム (LSZ; 等電点 11.1) の吸着に関する基礎的研究を

続けてきた。本稿では、アパタイト粒子の組成と結晶構造について紹介した後、それらへのタンパク質吸着機構について我々の研究を中心に紹介する。

2. アパタイトについて

図1は六方晶系 (P6₃m) である CaHap の結晶模型である⁴⁾。六方晶の単位胞は平行六面体で、その稜は 120° の角度をなす2つの平行な軸 ($|a|=|b|=0.942$ nm) とその軸に交わる軸 ($c=0.688$ nm) によって形成されている。Ca²⁺ イオンは異なる2つの位置に存在する。1つは columnar Ca (Ca^I) と呼ばれ、これは煙突のような構造をしていて移動しやすい。もう一つは、screw axis Ca (Ca^{II}) と呼ばれ、単位胞の各頂点にカルシウムが存在する構造となっている。6個の PO₄³⁻ イオンは中心のリンとその周りの4個の酸素からなる四面体を形成し、また c 軸上に位置する2つの OH⁻ イオンは同じ平面内で3つの Ca²⁺ イオンに囲まれている。図1から分かるように、表面 OH⁻ イオンは水中で解離するため、Ca^{II} のカルシウム原子が露出する事になる。この OH⁻ イオンの解離によって、bc または ac 面にはポジティブサイト (C サイト) が形成する。一方、ab 面上には3つのリン酸イオンに配位した6つの酸素原子からなるネガティブサイト (P サイト) が生成すると考えられている^{5,6)}。従って、CaHap のタンパク質吸着は CaHap の (+) サイトとタンパク質の COO (-) サイト、CaHap の (-) サイトとタンパク質の -NH₃ (+) サイトの静電的複合機構によるものと考えられる。さらにこの両イオンサイトは結晶面上に規則的に並んでいるため、立体規則効果が生まれ、対象にしているタンパク質の構造の違いを認識する機構も持ち合わせていると言われている。CaHap は、当初 HPLC のタンパク質分離用カラムとして開発され、現在でも広く利用されている。この分野に関しては Kawasaki^{5,6)}、John⁷⁾、Gorbunoff^{8,9,10)}、Aptel¹¹⁾、Thomann¹²⁾ によって詳しく研究されてい

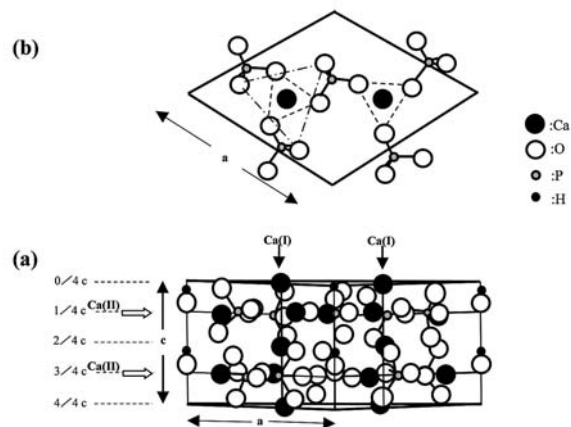


図1 (a) [110] 面ならびに (b) [001] 面より見た Hap の単位格子

る。また、歯学分野では歯垢の形成メカニズムの基礎的研究として CaHap へのタンパク質吸着が広く研究されている。さらに最近 Akazawa らは、微量の Mg^{2+} 、 Si^{4+} 、 Ba^{2+} イオンが残存する牛骨由来の CaHap 粒子へのタンパク質吸着について、吸着速度や粒子の熱処理温度の影響から報告している^{13,14,15}。しかしながら、純粋な CaHap 粒子を用いた吸着メカニズムに関する基礎的研究は、我々のグループの研究を除いてほとんど行われていない。

3. 実験方法

3.1 アパタイト粒子の調製法

我々のグループが用いているアパタイト粒子は、以下のようにして調製した。CaHap は 0.4 mol の $Ca(OH)_2$ をテフロン容器中 20 dm³ の脱炭酸水に 1 日攪拌して溶解した後、よくかき混ぜながら 0.229~0.287 mol の H_3PO_4 水溶液をすばやく加え、生じた白色沈殿をさらに密栓した後 100°C で 48 時間熟成して合成した。この方法で約 30×50 nm² の比較的均一な棒状粒子が得られるが、熟成時間や添加する H_3PO_4 濃度を調節することによって、Ca/P モル比（化学量論比は 1.67）や大きさを変化させることができる（リン酸量を増加すると粒子は長く大きくなる傾向にある）。CaHap と同族体のストロンチウムヒドロキシアパタイト [$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; SrHap] は、 $Ca(OH)_2$ の代わりに $Sr(OH)_2$ を用いて同様に合成した。カルシウムストロンチウムヒドロキシアパタイト固溶体粒子 [CaSrHap] は、 $Ca(OH)_2$ - $Sr(OH)_2$ 混合水溶液にリン酸水溶液 (0.080~0.178 mol) を加え、様々な Sr/(Ca+Sr) あるいは (Ca+Sr)/P 比ならびに大きさを有する試料を合成した。炭酸イオン含有カルシウムヒドロキシアパタイト [Cap] は、0.54 mol/dm³ の $Ca(CH_3COO)_2$ 水溶液 250 ml を、0~0.1 mol/dm³ $NaHCO_3$ を含む 9 dm³ の 0.036 mol/dm³ Na_2HPO_4 水溶液中に良くかき混ぜながらすばやく添加し、窒素雰囲気下 10 dm³ のテフロン容器中 24 時間 100°C で熟成して合成した。

3.2 実験方法

タンパク質吸着実験は、特にことわらない限り 10⁻⁴ M KCl 水溶液 (pH 6) 中 15°C で行った。ただし、電解質濃度 (10⁻⁴~1 M KCl) の影響や電解質の種類 (KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$) についても一部検討を行い、種類や濃度を変化させた。タンパク質の定量は、マイクロビュレット法あるいは HPLC で行った。また、吸着前後の溶液の pH とゼータ電位も同時に測定した。必要が有る場合は脱着実験も行い、タンパク質の脱着率も測定した。

4. タンパク質の吸着現象

4.1 酸性タンパク質

酸性タンパク質の CaHap 粒子への吸着等温線は擬似ラングミュア型を示す。またこの際、マイナスに帯電している BSA の吸着によって CaHap 粒子の負の電荷が増大し、BSA の吸着量が一定となる濃度以上ではゼータ電位も一定となるという対応が見られる。図 2 には pH 6 の 10⁻⁴M KCl 水溶液中における比較的小さな CaHap 粒子 (約 30×50 nm²) のゼータ電位ならびに BSA の飽和吸着量 (n_s^{BSA}) と Ca/P モル比との関係を示した¹⁶。この図は Ca/P 比の増大によって表面の Ca 原子数が相対的に増し、表面電位がよりポジティブとなり、CaHap 粒子と負に帯電した BSA との間の静電的引力が強くなることを表している。図 3 に

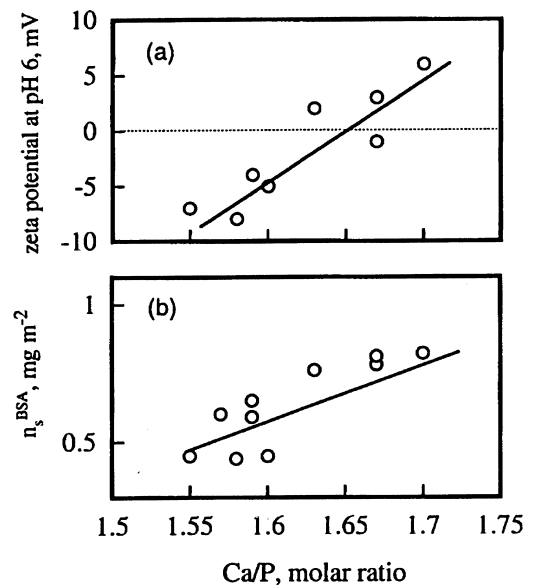


図2 pH 6での CaHap の(a)ゼータ電位ならびに(b)Ca/P モル比と n_s^{BSA} との関係

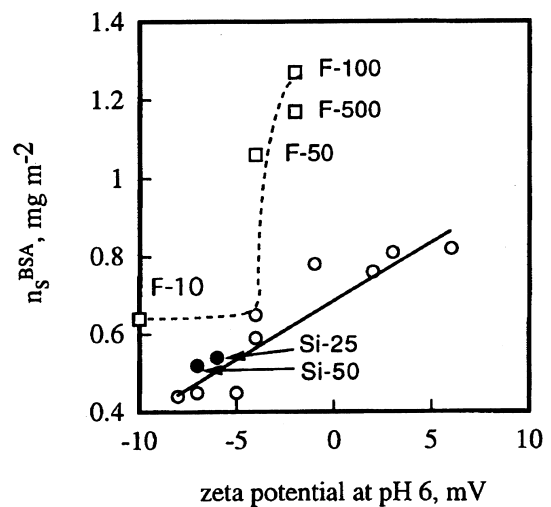


図3 (○) 未処理、(●) シリカ処理、(□) フッ素処理 CaHap 粒子の n_s^{BSA} と Ca/P モル比との関係

は pH6 での粒子のゼータ電位と n_s^{BSA} との関係プロットした。これより両者には良い相関が見られ、BSA と CaHap との間の静電的引力が強く影響していることが判る (図3○)。図3●で示したのは粒子表面をケイ酸で処理した粒子に関する結果であるが、同様な傾向が見られる¹⁶⁾。すなわち、ケイ酸処理によって粒子表面は酸性となり、表面電位がより負となることから n_s^{BSA} は低下し、オリジナル CaHap 粒子に見られた直線関係に良く従う。

ところが、高濃度の F⁻ イオンで処理した場合には n_s^{BSA} が急激に増大している (図3□)。これは低濃度 F⁻ イオン処理 (F-10) では CaHap 粒子表面近傍に、よりネガティブな Fap が生成するのに対して、高濃度ではよりポジティブな CaF₂ が生成するためである¹⁶⁾。このように、F⁻ イオン処理は CaHap 粒子表面の組成や結晶構造の変化を引き起こし、 n_s^{BSA} に対して非常に大きな影響を及ぼす。図2に見られるような n_s^{BSA} の Ca/P モル比依存性は、SrHap (図4○) や CaSrHap (図4●) 粒子でも同様に見られる (図4)^{17,18)}。

一方、粒子生成時に加えるリン酸量を変化して生成した大きさの異なる CaHap では、 n_s^{BSA} と粒子の Ca/P 比との間には明瞭な関係は見られない¹⁹⁾。このような粒子では、図5に示すように n_s^{BSA} は粒子の平均長軸長との間に強い相関関係が認められる (図5●)。すなわち、粒子の大きさの増大と共に n_s^{BSA} が増加する傾向が見られる。さらに強い相関が、ミクロンオーダーの粒子において見られる (図5○)²⁰⁾。これらの結果は、表面に露出する結晶面の違いが重要であることを意味している。すなわち、粒子が長く大きいものほど bc 又は ac 面の割合、すなわち C サイトの割合が高くなるため、静電的引力によって BSA の吸着量が増大するものと説明できる。以上の結果から、同程度の大

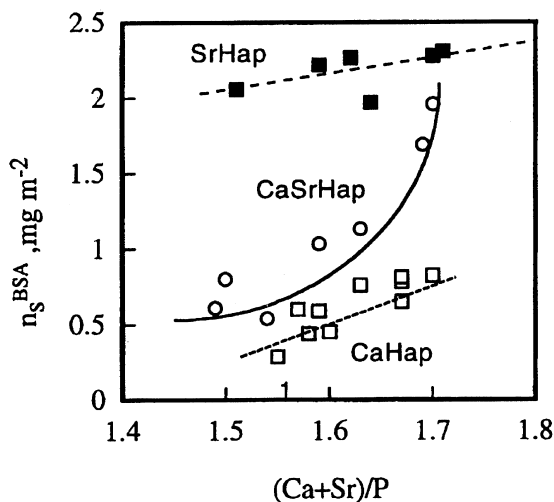


図4 (○) CaHap、(□) CaSrHap ならびに (■) SrHap 粒子の n_s^{BSA} と (Ca+Sr)/P モル比の関係

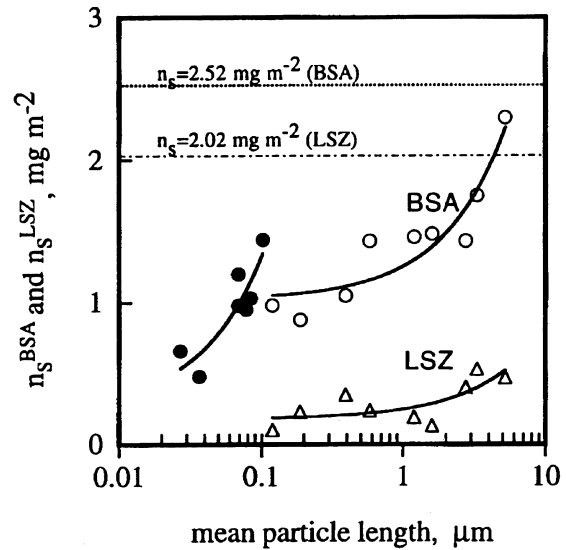


図5 CaHap 粒子の長軸長と n_s^{BSA} と n_s^{LSZ} の関係

きさの CaHap 粒子では Ca/P 比が酸性タンパク質の吸着量を決定する支配的因子となるが、大きさの異なる粒子では Ca/P 比よりもむしろ粒子の大きさ、すなわち露出する結晶面の違い、が重要な因子となることが判明した。このような粒子サイズの影響は、平均長軸長が 179~215 nm と長い SrHap 粒子¹⁷⁾ や CaSrHap¹⁸⁾、炭酸イオンを含む Cap 粒子でも認められている²¹⁾。

4.2 塩基性タンパク質

以上述べたように、酸性タンパク質のアパタイト粒子への吸着挙動は、粒子の側面 (ac または bc 面) 上の C サイトが重要であることが分かった。それでは、塩基性タンパク質ではどうであろうか。その点を LSZ を用いて検討した。LSZ の吸着等温線も擬似ラングミュア型を示し、ゼータ電位も正に帯電した LSZ の吸着でマイナスからプラスに電荷が逆転し一定となった。図6(a)には、CaHap、SrHap ならびに CaSrHap 粒子への LSZ の飽和吸着量 n_s^{LSZ} と粒子のカチオン/P

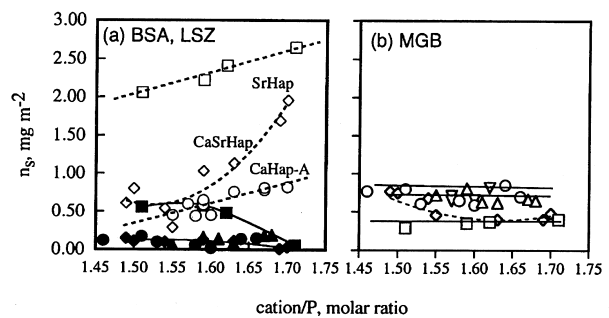


図6 様々な CaHap 粒子の cation/P モル比と BSA, LAZ, MGB の飽和吸着量 n_s^{BSA} の関係
(a)BSA:(○)CaHap-A, (□)SrHap, (◇)CaSrHap
LSZ:(●)CaHap-A, (■)SrHap, (◆)CaSrHap, (▲)CaHap-B
(b)MGB:(○)CaHap-A, (□)SrHap, (◇)CaSrHap

モル比の関係を示した(図6黒塗記号)²²⁾。BSAの結果とは反対に、 n_s^{LSZ} 値はSrHap(図6■)とCaSrHap(図6□)ではカチオン/Pモル比とともに低下してゆき、モル比1.70付近でほぼゼロになるというBSAと全く反対の結果が見られる。これは、LSZがプラスに帯電していることから、粒子がよりポジティブになるほど、LSZの吸着量が低下するという静電的反発作用によるものである。ところが、粒子の大きさの異なるCaHap(図6●)ではカチオン/Pモル比との間に明瞭な関係は見られない。また、それらの粒子の n_s^{LSZ} 値はBSAの n_s^{BSA} 値と比較すると非常に少なく、被覆率はわずか0.01~0.09である。このことはCaHapのLSZに対する親和性が低いことを意味している。LSZの吸着サイトを明らかにする目的でCaHapとCap粒子の平均長軸長に対して n_s^{LSZ} をプロットし、図7に示した²³⁾。BSAの n_s^{BSA} 値は粒子の長さに強く依存し、粒子の平均長軸長が長いほど n_s^{BSA} 値が増加するのに対して、LSZではその依存性はほとんど認められない。同様な結果は、ミクロンオーダーの粒子を用いた場合にも見られる(図5△)。このことから、LSZの吸着サイトは側面に存在するCサイトではないと言える。言い換えれば、プラスに帯電したLSZが吸着するサイトはCサイトとCサイトの間に存在するリン酸イオンか、*ab*面上に存在するPサイトであると考えられる。しかし、粒子の両端の割合は非常

に僅かであることから、PサイトをLSZの吸着サイトとするのは考えにくく、前者のリン酸イオンの可能性が高い。

4.3 中性タンパク質

中性タンパク質のMGBに関する飽和吸着量 n_s^{MGB} と粒子のカチオン/Pモル比の関係を図6(b)に示した²³⁾。中性分子であるため、予想通り n_s^{MGB} とHap粒子のカチオン/Pモル比との間にはほとんど相関関係は見られない。図7には、 n_s^{MGB} と粒子の平均長軸長との関係を黒丸で示してある。ここでも n_s^{MGB} と粒子の平均長軸長との相関は弱く、ほとんど帯電していないMGBがCサイトとCサイトの間に存在するリン酸イオンにクーロン力ではなくファンデルワールス力で弱く吸着しているものと考えられる。

5. 脱着性ならびに交互吸着性能

図8と9にそれぞれ、CaHap粒子へのBSAとLSZの吸脱着等温線を示した²⁴⁾。このようにBSAはほと

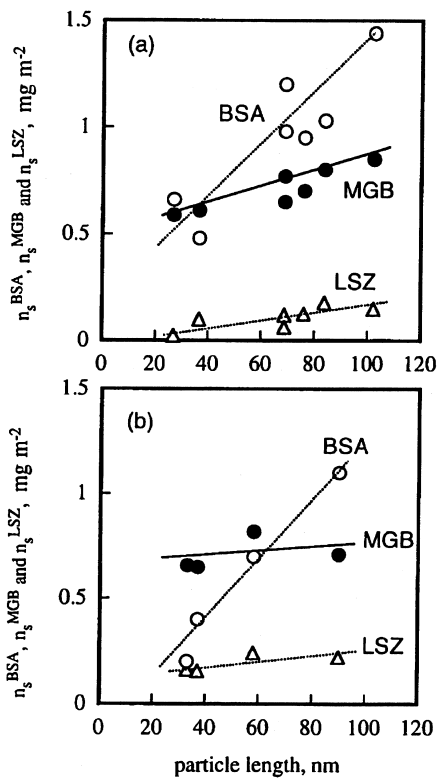


図7 (a)CaHapと(b)Capの長軸長とBSA、LSZ、MGBの飽和吸着量の関係

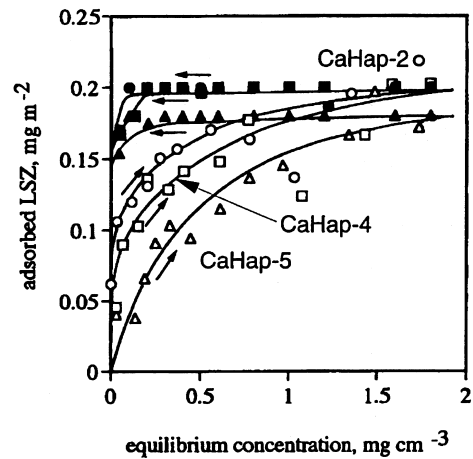


図8 CaHap粒子へのBSAの吸脱着等温線
黒印は脱着等温線

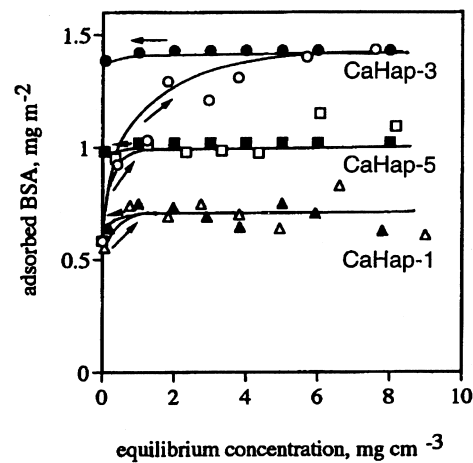


図9 CaHap粒子へのLSZの吸脱着等温線
黒印は脱着等温線

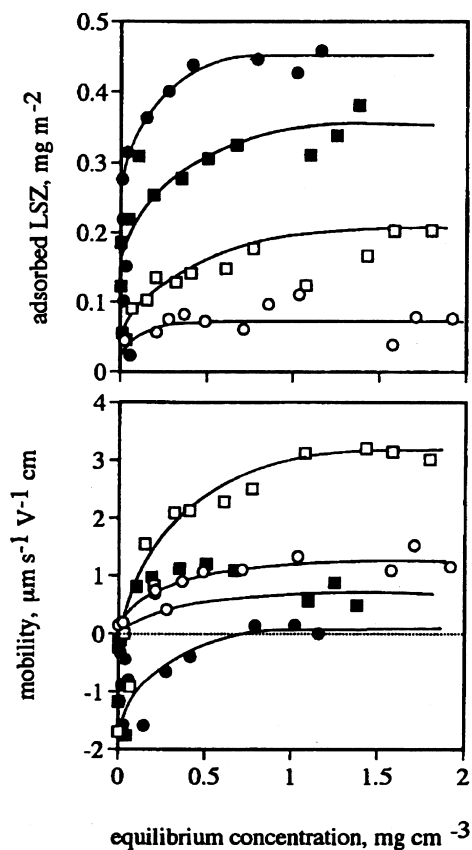


図10 BSAが吸着したCaHap-a (■)とCaHap-b (●)へのLSZの吸着等温線と易動度 (○、□はオリジナル粒子への結果)

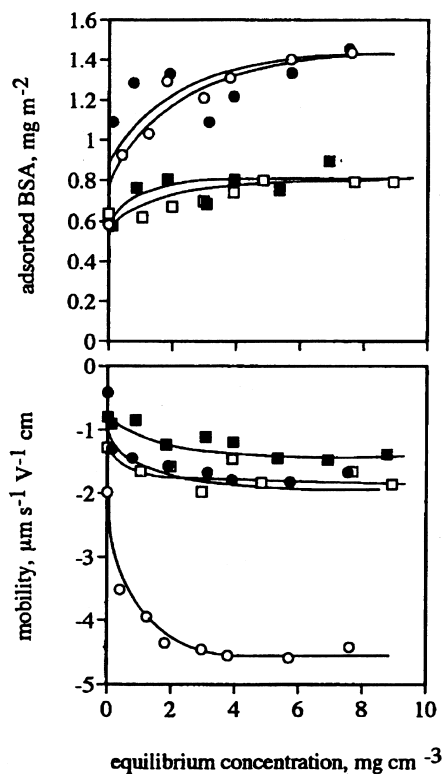


図11 LSZが吸着したCaHap-a (■)とCaHap-b (●)へのBSAの吸着等温線と易動度 (○、□はオリジナル粒子への結果)

んど脱着せず高い吸着親和性を示すのに対して、LSZは 0.2 mg/cm^3 以下で約 20% が脱着した。これらの結果は、先に述べた C サイト上への BSA の方が LSZ よりも親和性が高いという結果を支持するものである。図 10 には、BSA を前吸着した CaHap 粒子への LSZ の吸着等温線と易動度の変化を示した。BSA-前吸着法によって LSZ の吸着は著しく促進されるとともに、プラスに帯電している LSZ の吸着によって粒子の負の電荷もプラスに逆転している。このことは、前吸着した BSA がマイナス電荷を有するため、プラスに帯電している LSZ の吸着が静電的引力によって促進されたことを示唆している。もちろん、前吸着した BSA と LSZ の間の疎水性相互作用も LSZ の吸着の促進に寄与していると考えられる。一方、LSZ-吸着 CaHap 粒子への BSA の吸着量は、図 11 に示すように LSZ を前吸着していない CaHap 粒子への吸着量と大きな差は見られない。これは、前吸着した LSZ の量が少ないためである。なお本法では、前吸着したタンパク質と後吸着したタンパク質との間の交換は起こっていないことは HPLC を用いて確認している。

6. 疎水化 CaHap 粒子へのタンパク質吸着性

様々な濃度のオレイリン酸基 (OP) をグラフト化した表面疎水性の異なる CaHap 粒子を調製し、タンパク質の吸着性を検討した²⁵⁾。粒子の表面電位は粒子表面のオレイル基数 (n_o) の増大とともに負の値が増大した。これは、オレイル基中の C=C 結合がルイス酸点として作用するためである。 n_s^{BSA} と n_s^{LSZ} 値の n_o 依存性を図 12 に示した。 n_s^{BSA} は、 $n_o=0.6$ 分子/ nm^2 までは増大するものの、それ以上では再び低下し、 $n_o=0.6$ 付近で最大となっている。 $n_o=0.6$ までの n_s^{BSA} の増大はタンパク質とオレイル基間の疎水性相互作用によるものである。また、 n_o が 0.6 以上で見られる n_s^{BSA}

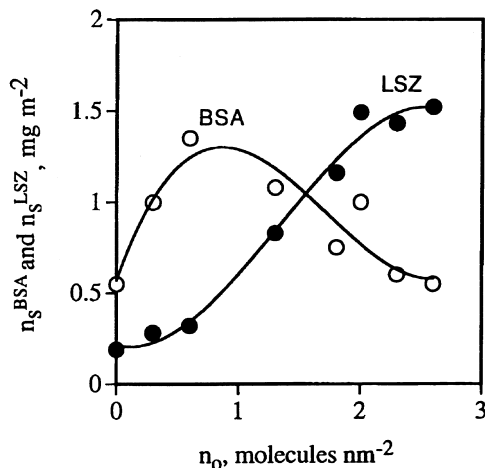


図12 OPでグラフト化したCaHap粒子のOP基数 (n_o) による n_s^{BSA} と n_s^{LSZ} の関係

の低下は、より負に帯電したCaHap粒子と負に帯電した酸性タンパク質であるアルブミンとの間の静電的斥力の増大によるものである。一方、 n_s^{LSZ} は n_0 の増大とともに顕著な増大を示し、 $n_0=2.6$ の粒子の n_s^{LSZ} は $n_0=0$ (非グラフト化粒子) のそれと比較すると約8倍に増大した。この顕著な n_s^{LSZ} の増大は、タンパク質とOP分子間の疎水性相互作用、ならびにOPのグラフト化によってより負に帯電したCaHap粒子と正に帯電したLSZとの間の静電的引力の増大という2つの複合効果によるものである。このように、粒子の疎水性がタンパク質の吸着性に対して強い影響を及ぼすことが確認された。すなわち、粒子の表面疎水性を制御することによって、タンパク質吸着量をコントロール出来ることが明らかとなった。

7. BSAとLSZの競争ならびに協奏吸着性

体液など、実際に取り扱われる溶液には複数のタン

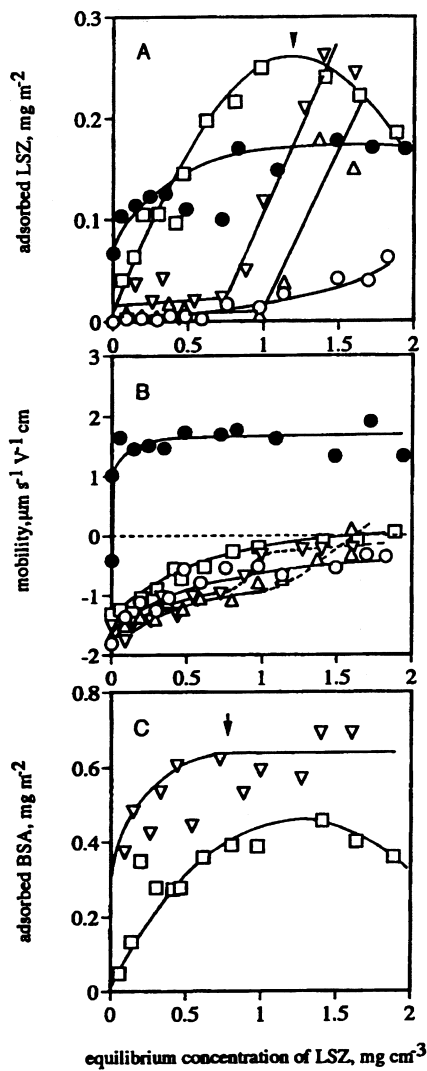


図13 様々なBSA濃度におけるBSA-LSZ混合溶液からの(A)LSZの吸着等温線、(B)易動度および(C)BSAの吸着等温線
BSA濃度：(●)0、(□)2.5、(▽)5.0、(△)7.5、(○)10 mg/cm³

パク質が混合しており、系は複雑である。従って、このような混合系からの吸着挙動に関するデータが必要となる。図13には、LSZ-BSA複合系からのLSZの吸着に対するBSAの影響を調べた例を示した²⁶⁾。LSZ単独系(図13A●)では、我々が既に報告しているように吸着等温線は擬似Langmuir型を示している。一方、2.5 mg/cm³のBSAの存在下(図13A□)では[LSZ] = 1.2 mg/cm³(図13A中↓、LSZ/BSAモル比=2.2)まで吸着量は増大し、単独系よりも大きな吸着量を示した後減少している。この系ではBSAも同時に吸着しており(図13C)、LSZ吸着に対するBSAの協奏吸着挙動が見られる。これは、わずかに負あるいは正に帯電した(BSA⁻-LSZ⁺)複合体が負に帯電したCaHapに吸着し易くなったためであろう。これは、粒子の負の易動度がLSZの吸着とともにしだいにゼロに近づくことから確認される(図13B)。極大点以上での吸着量の減少は、BSAの添加によって(BSA⁻-LSZ⁺)複合体のサイズあるいは表面疎水性や形態安定性が変化するためと考えられる。LSZ吸着に対するより強い抑制効果は[BSA]=5(図13A△)、7.5(図13A▽) mg/cm³の系で見られる。これらの系ではそれぞれ[LSZ]=0.75と1.0 mg/cm³(LSZ/BSAモル比=0.6、0.7)までLSZの吸着は完全に抑制され、その後直線的に増大した。この時、BSAも吸着し、0.75 mg/cm³のLSZ以上で一定になっている(図13C)。この結果は、LSZ/BSAのモル比が0.6~0.7までLSZはBSA分子に捕獲され(BSA⁻-LSZ⁺)複合体を形成するためであろう。したがって、LSZの吸着はBSAの優先吸着が終了した後に生じるものと思われる。さらに強い抑制効果は、10 mg/cm³のBSA系において観察される(図13A○)。BSA吸着に対するLSZの影響においても、同様な協奏吸着挙動が見られている²⁶⁾。

8. 吸着におよぼす溶媒の影響

CaHap粒子は、HPLCのタンパク質分離用カラムとして広く用いられている。一般にHPLCでは、キャリアー溶液として水とアセトニトリル(AN)の混合溶媒が用いられる。このことは、CaHap粒子へのタンパク質の吸着挙動がANによって変化していることを示唆している。ここではAN=0, 10, 20, 30, 40, 50 vol%における結果を紹介する²⁷⁾。

図14に様々なAN濃度におけるCaHap粒子へのBSAの吸着等温線と易動度を示した。AN=0 vol%では吸着等温線は擬似ラングミュア型を示す。しかし、ANを添加するとBSA低濃度領域ではいったん吸着量は増大するものの、濃度が高くなるにつれて

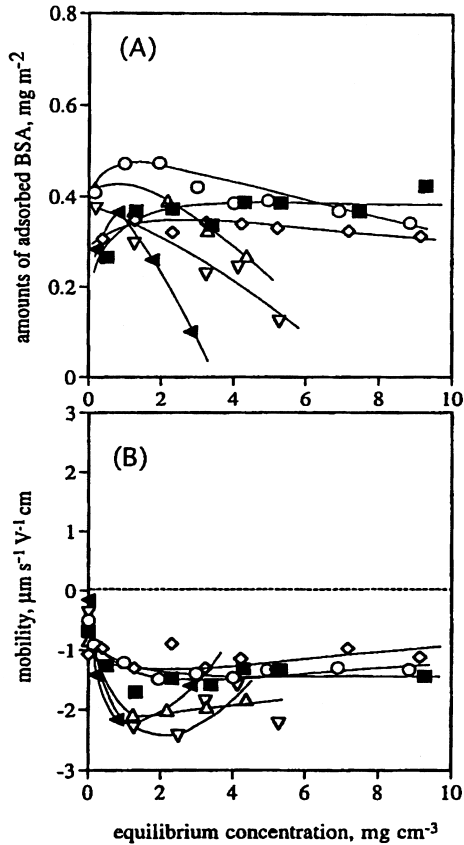


図14 様々な濃度のAN存在下でのCaHap粒子へのBSAの(A)吸着等温線と(B)易動度[AN](vol%):(■)0,(◇)10,(○)20,(△)30,(▽)40,(◀)50

BSAの吸着量は徐々に低下し、ある濃度で極大を示した。また、AN添加量の増大に伴い、BSA高濃度における吸着量の低下する傾向はより大きくなった。一方、易動度はBSAの吸着挙動と非常によく対応しており、AN=0 vol%ではマイナスの値が大きくなって一定になるのに対し、ANが入った系ではマイナスの値が大きくなった後低下した。CDスペクトル測定を行うと、AN=0~20 vol%では α -herix含量が約60%でほぼ一定値を示したが、AN=30 vol%以上ではAN添加量の増大と共に α -herix含量が減少するのに対して β -sheet含量が増大した。このように、ANの添加によって混合溶液中のタンパク質の二次構造に変化が起っていることがわかっている。また、UVならびにCDスペクトル測定からAN=40, 50 vol%においてBSA分子は会合し、三次構造も変化していることがわかっている。これらのことから、AN添加量の増大によるタンパク質吸着量の減少は、BSA分子の二次・三次構造が変化し疎水性部分が外側に出て分子の大きさが大きくなったためと推察される。また、BSA濃度増加に伴う吸着量の減少は、疎水性の増大したBSA分子同士が濃度増加にともなって会合しやすくなるためと説明できる。

9. イムノガンマグロブリン (IgG) の吸着

イムノガンマグロブリン (IgG) は、固体表面に吸着固定化することによって医療診断薬やバイオセンサーとして広く利用されている。しかしながら、通常これらの製品にはポリマーラテックス粒子が用いられており、CaHap粒子のような無機粉体を用いた報告例はない。ここでは、CaHap粒子へのIgGの吸着挙動について紹介する²⁸⁾。MGBやLSZは吸着が早く起こり、2~3時間で吸着平衡に達するのに対して、BSAは1日、IgGでは10時間と遅い。この違いは形態安定性の低いBSAやIgGにおいて吸着後に吸着形態変化が起こったことを示唆している。また、飽和吸着量はLSZよりは少し多いものの、MGB、BSAよりもかなり少なかった。これは、IgGのCaHap粒子に対する親和性が低いことを意味している。吸着等温線は、他のタンパク質と同様、擬似Langmuir型を示す。pH6~7付近ではIgGはわずかに正に帯電しているため、IgGの吸着で易動度はわずかに正の値を示す。また、飽和吸着量をCa/Pモル比、粒子長軸長に対してそれぞれプロットした結果(図15)、平均長軸長が70 nm以下で比較的小さな粒子についてはCa/P比の増大に伴い吸着量は減少し(図15 a○)、粒子平均長軸長の増大に伴い吸着量は増加することがわかった。

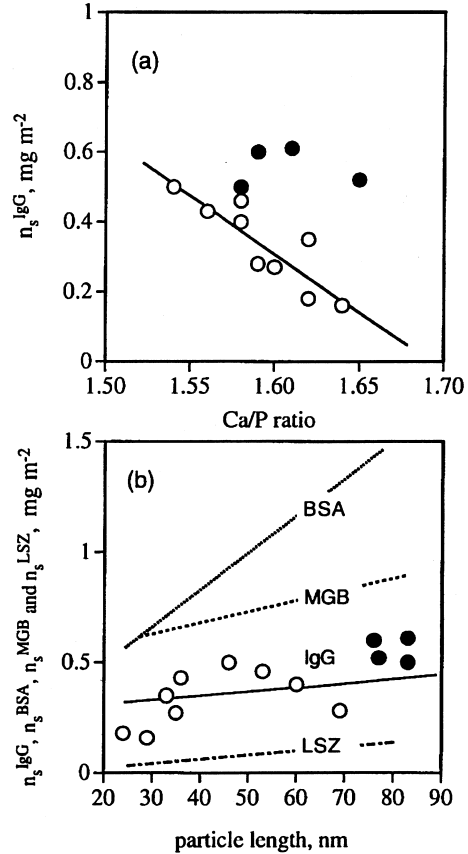


図15 (a) n_s^{IgG} と Ca/P モル比の関係、(b) CaHap 粒子の長軸長と n_s^{IgG} 、 n_s^{BSA} 、 n_s^{MGB} 、 n_s^{LSZ} の関係 (●>70 nm、○<70 nm)

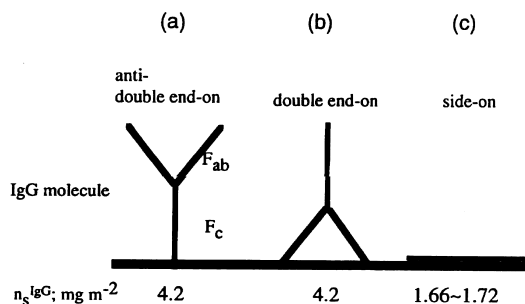


図 16 様々な吸着形態での n_s^{IgG} の理論値

これらの結果は、先に述べたLSZについて得られた挙動と良く似ており、IgGが塩基性タンパク質のような吸着挙動をしていることを示唆している。また、飽和吸着量が $0.1 \sim 0.6 \text{ mg/m}^2$ であることから、IgGは F_{ab} 部を逆Y字型に吸着した後(図16b)、形態を変化させてside-on型でCaHap表面にフラットに吸着することが明らかとなった(図16c)。

10. タンパク質吸着量-イオン濃度同時測定法による吸着メカニズム解明へのアプローチ

先に述べたように、酸性タンパク質は粒子の側面に生成するCサイトが吸着サイトであることを明らかにしてきた。一方、CaHap粒子へのタンパク質の吸着には、イオン交換や対イオンによるバインダー効果も報告されている^{29,7)}。この点を明らかにするために、最近我々は溶液中のイオン濃度とタンパク質吸着量の経時変化を同時測定することにより、CaHapに対するBSAとLSZの吸着機構を検討している。測定は3日間一定時間毎に試料を遠心分離し、上澄み溶液中のイオン濃度、CaHap粒子の表面電位ならびに上澄み溶液のpHを、ICP、電気泳動法、pHメーターでそれぞれ測定した。さらに、タンパク質添加系についても同様の実験を行い、タンパク質吸着量の経時変化も測定した。タンパク質無添加での溶液中への Ca^{2+} ならびに PO_4^{3-} イオンの溶出量(それぞれ $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ と記す)と粒子のCa/P比の関係を図17に示した³⁰⁾。Ca/P比増加とともに $[\text{Ca}]$ 値は増加するが $[\text{P}]$ 値は減少し、Ca/P比との間に強い相関関係が見られる。しかしながら、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ 値ともいずれも非常に小さく、粒子表面の Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} イオンのそれぞれ $1.2 \sim 3.2$ 、 $0.3 \sim 1.6\%$ しか溶解しないことが分かる。また、これらの値はKCl濃度には依存しなかった。ところが、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 等の多価カチオンを添加した場合には Ca^{2+} とのイオン交換が認められた。易動度は、 10^{-1} M KClにおいて電気二重層の圧縮によるマイナス値の上昇が見られたが、それ以外では違いは見られなかった。また、易動度は、カチオンの価数の上

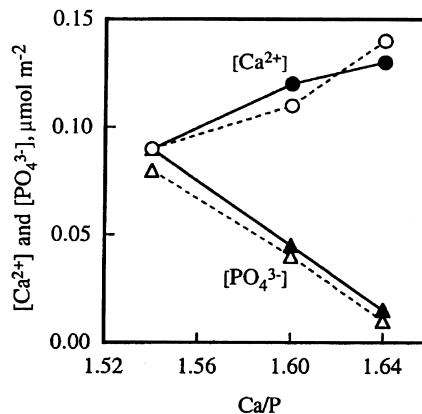
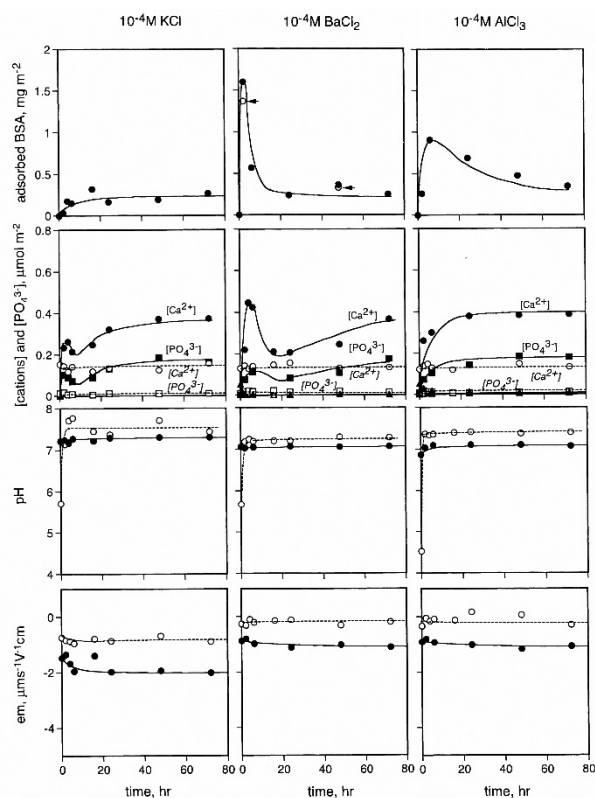
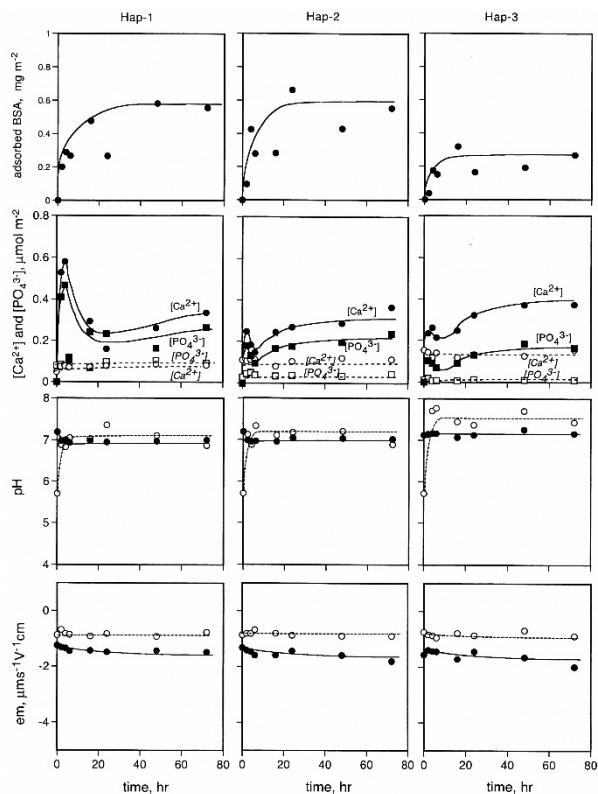


図 17 様々な濃度のKCl水溶液中で溶出した Ca^{2+} と PO_4^{3-} イオンのCa/Pモル比との関係
[KCl] (M): (○) 1×10^{-4} 、(●) 1×10^{-3}

昇に伴ってゼロへと近づく傾向が見られた。いずれの系でもCaHap添加により溶液のpHは $1.5 \sim 2$ 増加した。これは、2で述べたように粒子表面の OH^- イオンの溶解によるものであり、Cサイトの生成を裏付ける証拠である。このような系にBSAを添加すると、図18に示したように、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ 値はBSA無添加の場合よりも増大する(図18中実線)。これは、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} イオンが溶液中に存在するBSA分子とキレート形成するためと考えられる。また、KClを添加したこの系では、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ 値は2~4時間まで増大した後一旦低下して極小を示し、その後再び増加する。この現象は、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} イオンとBSA分子とのキレート形成反応が生じた後、キレートを形成したBSA分子がCaHap表面に吸着するためと考えられる。さらに、KClの代わりに BaCl_2 、 AlCl_3 を加えた系では、2~4時間にBSAの吸着量の極大が現れた(図19)。また、極大の後の吸着量が低下し始める時間に $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ 値の極大が現れた。これらの挙動は以下のように説明できる。すなわち、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} イオンが粒子とBSAのバインダーとして作用するためBSA吸着量に極大があらわれるが、その後 Ba^{2+} 、 Al^{3+} がイオン交換により消失することによって急激にBSAが脱着するため、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ 値が増大する。以上の結果は、BSAの吸着にはCサイトだけではなく Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 等の多価カチオンがバインダーとして作用していることを意味している。一方、LSZ添加系では、図20に示すように、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{P}]$ 値にほとんど変化は見られない。これは、LSZ中の官能基が非常に少なく、溶液中のLSZ分子とのキレート形成能が低いためと考えられる。したがって、この系では、多価カチオンのバインダー効果は非常にわずかしは見られない。



(左) 図 18 1×10^{-4} M KCl 水溶液中での BSA 吸着量、 Ca^{2+} と PO_4^{3-} イオン濃度、pH とゼータ電位の時間変化

(右) 図 19 1×10^{-4} M KCl、BaCl₂、AlCl₃ 水溶液中での BSA 吸着量、 Ca^{2+} と PO_4^{3-} イオン濃度、pH ならびにゼータ電位の時間変化

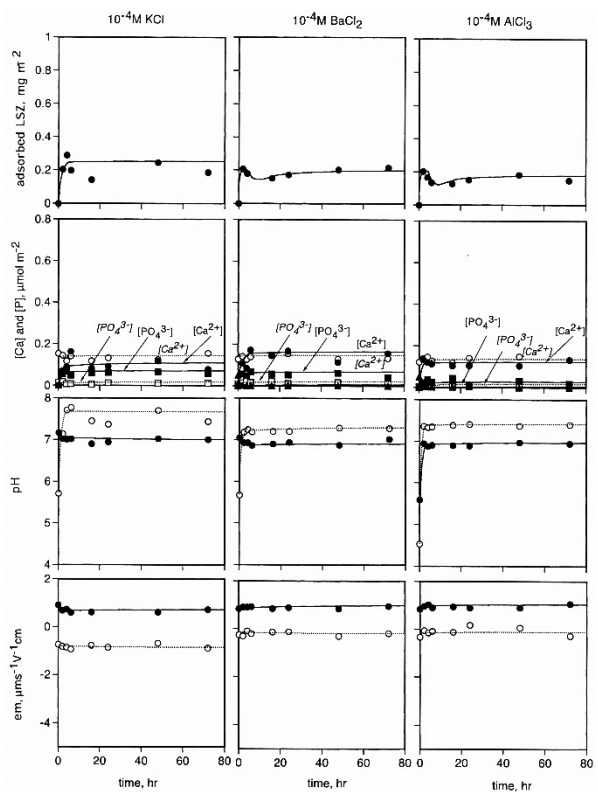


図 20 1×10^{-4} M KCl、BaCl₂、AlCl₃ 水溶液中での LSZ 吸着量、 Ca^{2+} と PO_4^{3-} イオン濃度、pH ならびにゼータ電位の時間変化

11. 熱量・吸着量同時測定法によるタンパク質吸着機構の解明

これまでに Clausius-Clapeyron の式を適用して吸着熱 (ΔH_{ads}) を算出し、Hap へのタンパク質吸着について熱力学的に議論されることが多かった。しかしながら、これは平衡論に基づいた方法であり、タンパク質のような不可逆吸着系への適用は難しいとされている。そこで我々は、フローマイクロカロリメーター (FMC) を用いて Hap へのタンパク質の吸・脱着熱 (ΔH_{ads} , ΔH_{des}) - 吸・脱着量 (Δn_{ads} , Δn_{des}) の同時測定を行い、より詳細な検討を行った³¹⁾。実験に用いた粒子は、リン酸水素カルシウム・二水和物 (DCPD) を様々な濃度の NaOH で加水分解したものをを用いた。すなわち、DCPD 20 g を NaOH 水溶液 0.5 dm³ ($[\text{NaOH}] = 1, 2, 6, 10\%$) に加え、1 時間攪拌することによって調製した。加水分解した粒子はろ過、洗浄し、70°C の空气中で乾燥させた。 ΔH_{ads} , ΔH_{des} - Δn_{ads} , Δn_{des} の同時測定は FMC に UV デテクターを取り付けて行った。FMC 装置に粒子を充填し、真空脱気後にキャリア水溶液 (10^{-4} M KCl) で湿潤させ、さらにキャリア溶液を 1 mL/h で 24 時間流して FMC 及び UV を安定させた。その後、タンパク質溶液 (BSA, LSZ 及び MGB) を 17 時間 (吸着)、さらにキャリア溶液を 8 時間 (脱着) 同流量で流し、

ΔH_{ads} , $\Delta H_{des} - \Delta n_{ads}$, Δn_{des} を測定した。

SEM 観察から DCPD は平板粒子で表面は平滑であるが、加水分解処理により表面に roughness が生じることが分かった (図 21)。XRD では $[NaOH] = 1\%$ で DCPD の他に Hap のピークが現れ、2% 以降では Hap のみとなった。また、その結晶性は $[NaOH]$ の上昇とともに良くなった。

得られた ΔH_{ads} , $\Delta H_{des} - \Delta n_{ads}$, Δn_{des} の結果を図 22 に示した。いずれの粒子・タンパク質系でも ΔH_{ads} は正となり、吸熱反応を示した。これは吸着がエントロピー効果であることを意味し、いずれの系でもタンパク質の吸着形態が変化していることが示唆された。また、 ΔH_{ads} は $[NaOH]$ とともにその絶対値は低下し

て発熱方向に向かい、結晶性の高い Hap になるほどタンパク質の吸着し易くなっていることが示唆された。これは Hap のタンパク質に対する高い親和性を意味している。ただし、 Δn_{ads} は $[NaOH]$ とともに低下し、DCPD よりも Hap の方が少なかった。これは DCPD の表面が平滑であるためタンパク質の吸着に対して表面が有効に作用するのにに対し、Hap は表面の roughness により吸着に対する有効面積が低下するためと考えられた。 Δn_{ads} は少ないものの、Hap のタンパク質に対する高い親和性は、全てのタンパク質で $[NaOH]$ とともに脱着率が低下し、Hap が高い不可逆性を示すことから確認できた。 $[NaOH] = 10\%$ で調製した Hap に対する ΔH_{ads} は、BSA, MGB, LSZ 系でそれぞれ 10.1, 7.4, 2.3 kJ/mol であり、それは分子の形態安定性の低さの順 (BSA > MGB > LSZ) と一致した。ここで今回、全てのタンパク質系で ΔH_{ads} が吸熱という結果は、形態安定性が高いとされる LSZ でも吸着形態が変化していることを示す興味ある結果である。一方、 ΔH_{des} は BSA 系と LSZ 系では $[NaOH]$ とともに吸熱量は増加し、結晶性の高い Hap になるほど脱着しにくくなっていることが示唆された。この結果も Hap がタンパク質と高い親和性を有することを支持する結果である。ただし、MGB 系の ΔH_{des} は、 $[NaOH] = 2\%$ 以上でほぼゼロであり、 $[NaOH]$ との対応は見られなかった。これは、中性タンパク質の MGB の吸着がファンデルワールス力による弱いものであるため、脱着し易いからと考えられた³¹⁾。

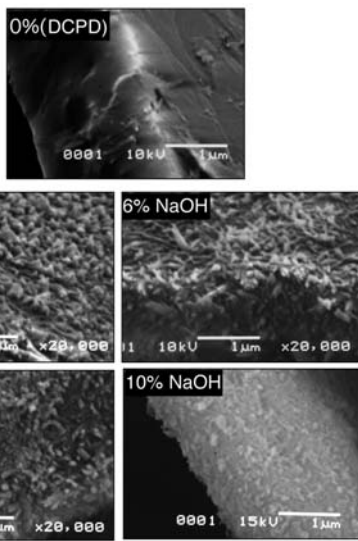


図 21 様々な濃度の NaOH で処理した DCPD 粒子の SEM 写真

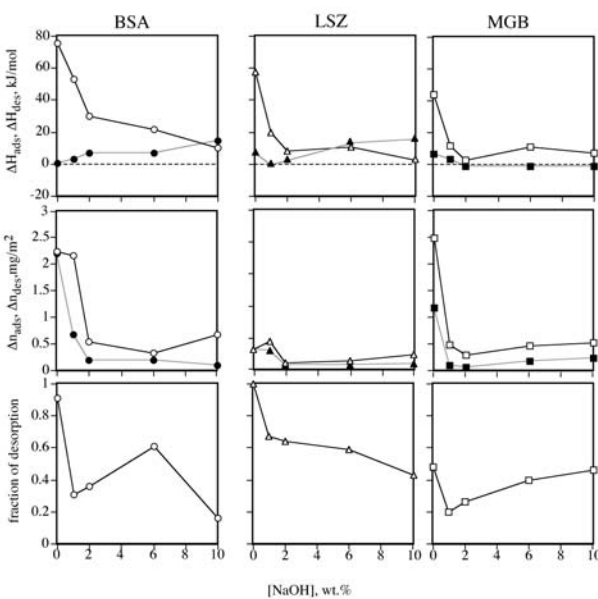


図 22 ΔH_{ads} , ΔH_{des} , Δn_{ads} , Δn_{des} ならびに脱着率の $[NaOH]$ による変化

(○, △, □) 吸着過程、(●, ▲, ■) 脱着過程

12. デンドリマー型ポリリン酸基を有する Hap 粒子へのタンパク質吸着機構

Hap のもつ生体親和性を制御するために、無機および有機物質による表面改質に関する研究も行ってきた。表面改質は微量で表面の性質を大きく変化させ、タンパク質の吸着性に対して強く影響をおよぼすものと期待されるが、まだこの点については解明されていない。そこで、今回ピロリン酸 (PP) で表面改質処理を行った Hap 粒子を調製し、タンパク質吸着性を与える影響について詳細な検討を行った。粒子として、従来の湿式法で調製した Ca/P 原子比が 1.64 の粒子を用いた。さらにこの粒子を、アセトンを溶媒とした PP の溶液中で 60°C で 5 h 還流し、表面改質した³²⁾。ここで、PP の濃度は 2, 4, 6 mM とした。得られた粒子は、ろ過、洗浄し、50°C で 1 d 乾燥させた。

田中らの研究から³²⁾、PP による改質によって表面 P-OH 基上にピロリン酸が重合し、ポリリン酸基が形成することが分かっている。このポリリン酸基の形成によって、Hap 表面の P-OH 基が増加するため、粒子

表面はきわめて水素結合性の高い状態に変化しているものと考えられる。また、pHを変化させて表面電位を測定したところ、ポリリン酸基は表面電位に影響を与えず、表面改質した Hap 粒子は、未処理の粒子と同様の表面電位-pH 曲線を示した。タンパク質の吸着量は、このポリリン酸基の形成により変化し、BSA では 2 mM-PP で処理した Hap 粒子において、未処理のものよりも吸着量が 3 倍に増加したが、PP 濃度をそれ以上増加しても吸着量の増加は見られなかった (図 23)。この結果は、BSA が表面改質によってできたポリリン酸基の上に吸着していることを示唆している。一方、表面電位は PP 濃度が高くなるにつれタンパク質濃度依存性が見られなくなった。これは BSA がポリリン酸基の上に吸着し、ズリ面が外側へシフトしたためと考えられる。また BSA の脱着率には PP 濃度依存性が見られなかった。このような表面電位や脱着率の結果は、上記の吸着様式を支持する結果であった。LSZ の吸着量も PP 処理によって増加した。ただし、LSZ の吸着量は PP 濃度と共に増加し、6 mM-PP で処理した粒子では約 9 倍となった (図 23)。これは、LSZ のサイズが小さいために、ポリリン酸基の間に入ったためと考えられる。また、脱着率は PP 濃度が高いほど、すなわちポリリン酸基が多いほど、低下する結果となった。表面電位はマイナスからプラスに電荷の逆転が見られ、PP 濃度の高いものほどより正の大きな値を示し、上記の吸着様式を支持する結果であった。一方 MGB では、そのサイズから考えると LSZ と同様にポリリン酸基の間に吸着するものと予想されたが、PP 改質による吸着量の変化はほとんど見られなかった (図 23)。これは、LSZ と比較すると MGB の極性基の数が少ないために、水素結合性が

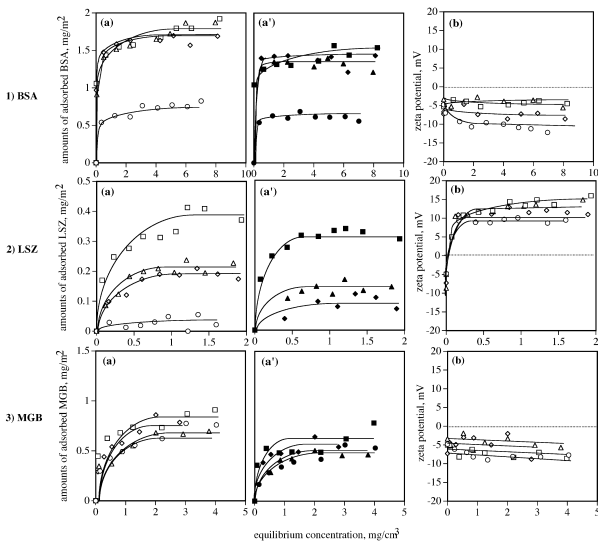


図 23 PP_a で処理した CaHap 粒子へのタンパク質の (a) 吸着 (a') 脱着等温線と (b) そのゼータ電位

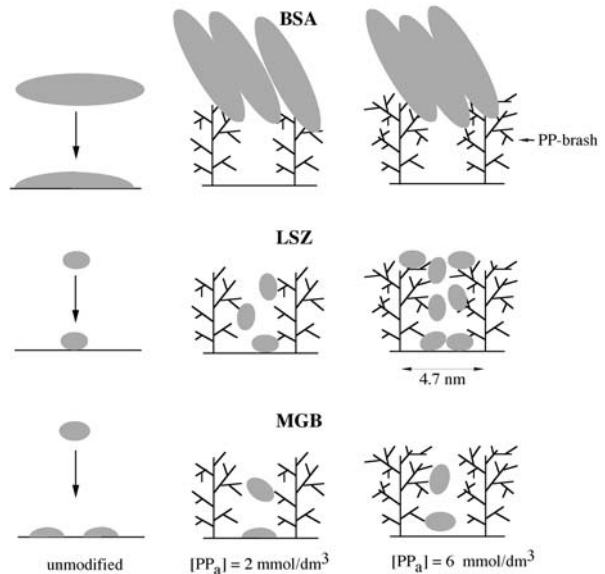


図 24 PP_a で処理した CaHap 粒子へのタンパク質吸着形態のモデル図

弱いことが原因と考えられる。したがって、吸着量に PP 濃度依存性が見られず、BSA よりも高い脱着率を示した。PP で改質した Hap 粒子表面の枝状に延びたポリリン酸基への各タンパク質の吸着形態の模式図を図 24 に示した³³⁾。

13. ポジティブ性カルシウムヒドロキシアパタイト粒子の調製とタンパク質吸着特性

Hap 粒子の表面特性は、タンパク質の吸着性に対して強い影響を及ぼすが、Hap 粒子表面をよりポジティブにできれば、酸性タンパク質である BSA は静電的に吸着しやすくなるものと期待できる。我々は、Hap 粒子表面に β -アラニンを導入し、Hap 表面にアミノ基が配向したポジティブ性 Hap 粒子の調製を試み、タンパク質吸着特性についても検討を行った³⁴⁾。Hap 粒子は、従来の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と H_3PO_4 の中和反応による湿式法で調製した。ここで、 β -アラニンはあらかじめリン酸水溶液中に溶解させておいた。 β -アラニン濃度は β -アラニン/Ca の比 (以下 β/Ca と記す) として 0~10.0 と変化させた。得られた Hap 粒子は全て非多孔質性の棒状粒子であったが、 β/Ca によって粒子の表面特性に違いが見られた。 $\beta/\text{Ca} \leq 1.0$ では、粒子表面に β -アラニンの存在が確認され、 β/Ca の増加と共に粒子の長軸も長くなった。しかしながら、 $\beta/\text{Ca} \geq 2.0$ では粒子表面に β -アラニンは取り込まれず、粒子長もほぼ一定となった。Ca/P 比は、全ての粒子が化学量論比 1.67 以下の Ca 欠損型であったが、 $\beta/\text{Ca} \leq 1.0$ の粒子では比較的高い値を示し、それ以上の粒子では低下した。つまり、 $\beta/\text{Ca} = 1.0$ までの粒子は、XRD では結晶性の違いは見られなかったものの、結

晶性は若干高くなっているものと考えられる。また、全ての粒子において *in-situ* FTIR スペクトルの表面 P-OH 基に帰属されるピークに変化がないことより、 β -アラニンは表面に露出した Ca 原子上にカルボキシル基が配位していることが示唆された。以上の結果より、 β -アラニンは $\beta/\text{Ca}=1.0$ で最も Hap 粒子表面に導入されるという最適濃度が存在することが分かった。また、 β -アラニンは *ac* 及び *bc* 面の Ca 原子に配位して *a* 又は *b* 軸方向への成長を抑制するのに対し、*c* 軸方向への成長を促進するため、粒子の長さが長くなったものと考えられる。

H_3PO_4 酸性溶液中では、 β -アラニンは正に帯電している。中和反応により Hap 粒子が生成する際、溶液中では OH⁻ の影響で pH が上昇すると共に、 β -アラニンはプロトンを引き抜かれて負に帯電し、粒子の C サイトに結合すると考えられる。 $\beta/\text{Ca}=1.0$ においては、全ての β -アラニン分子が負に帯電するため、粒子表面への取り込み量が最大となるが、それ以上 β -アラニンを加えると、 β -アラニン 1 分子当りの OH⁻ 数が低下し、 β -アラニンは負に帯電できなくなるため、 $\beta/\text{Ca} \geq 2.0$ では β -アラニンは粒子表面に取り込まれなくなったものと考えられる。

各 Hap 粒子の表面電位を、pH を変化させて測定したところ、 $\beta/\text{Ca}=1.0$ までは、よりポジティブな値を示した。これは、表面に配位している β -アラニンのアミノ基のプロトネーションのためと考えられる。しかし、 $\beta/\text{Ca} \geq 2.0$ では、 β -アラニンが粒子表面に存在しないため、すべてネガティブな値を示した。このように、ポジティブ性 Hap 粒子は、 $\beta/\text{Ca} \leq 1.0$ 、pH 5.9 の条件で得ることができた。

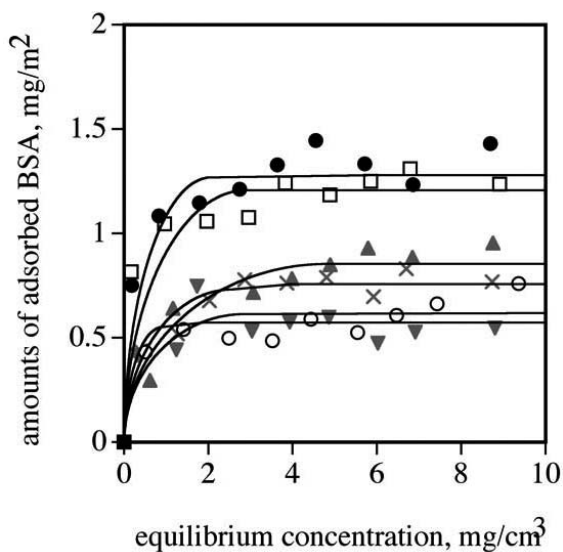


図 25 様々な濃度の β -alanine で処理した CaHap 粒子への BSA 吸着等温線 β -alanine 比：(○)0, (□)0.4, (●)1.0, (▲)2.0, (X)4.0, (▼)10.0.

次に、粒子がポジティブな表面電位を示す pH 5.9 において、各 Hap 粒子への BSA 吸着実験を行った。ここで、pH 5.9 は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液系を用いた。いずれの粒子の吸着等温線も Langmuir 型を示したが、 $\beta/\text{Ca}=1.0$ の Hap 粒子は、未処理のものより約 2.4 倍も飽和吸着量が増加した (図 25)。これは、当初期待したように、ポジティブに帯電した Hap 粒子と負に帯電した BSA との間の静電的引力によるものであると考えられる。このように、Hap 粒子表面への β -アラニンの導入により、BSA の吸着量を増大させることに成功した。

14. タンパク質吸着性能におよぼす Hap 粒子の熱処理効果

Hap は HPLC 等の吸着カラムとして利用されているが、これらを再利用する際、熱処理を施すことがある。そこで、Hap の熱処理によるタンパク質吸着性の変化を詳細に検討した³⁵⁾。Hap 粒子を 200, 400, 600, 800, 1000°C で、それぞれ電気炉中大気圧下で 6 時間熱処理した。得られた粒子は米粒状で大きさは約 12×80 nm であった。400°C まで処理温度を上昇させても粒子の形態や大きさには変化は見られなかったが、600°C 処理で粒子は少し丸みを帯び、800°C ではかなり成長し、1000°C では 1000 nm 程度の大きな粒子へと成長した。ICP 測定から求めた粒子の Ca/P モル比はすべて化学量論比 1.67 以下であり、全粒子が非化学量論的な Hap であった。XRD 測定から、600°C までは Hap のみが生成し、800°C 以上になると Hap の他に少量の $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成することがわかった。

吸着等温線はすべて Langmuir 型を示した。200, 400°C で処理した粒子への飽和吸着量には大きな差は見られないが、600°C で処理した粒子への吸着量は急に増大し、1000°C で処理した粒子では未処理の粒子の約 5.5 倍にも増加した。Zeta 電位も BSA の吸着とともに負の電位が増加した。LSZ の吸着においても、600°C で処理した粒子まではほとんど変化しないが、800°C 以上で処理した粒子では急に増大し、1000°C では未処理の粒子の約 3 倍に増加した。Zeta 電位は、正に帯電した LSZ の吸着によって、負から正へと電荷が反転した。一方、MGB の飽和吸着量は粒子の処理温度による影響をほとんど受けず、どの処理温度の粒子でもほぼ同じ値を示した。また、Zeta 電位もほとんど変化しなかった。図 26 には、熱処理しなかった Hap 粒子への吸着量を 1 としたときの、飽和吸着量の熱処理温度による変化を示した。

以上の結果は、ICP 測定による粒子の Ca/P モル比だけでなく、水分子吸着実験から明らかとなった粒子

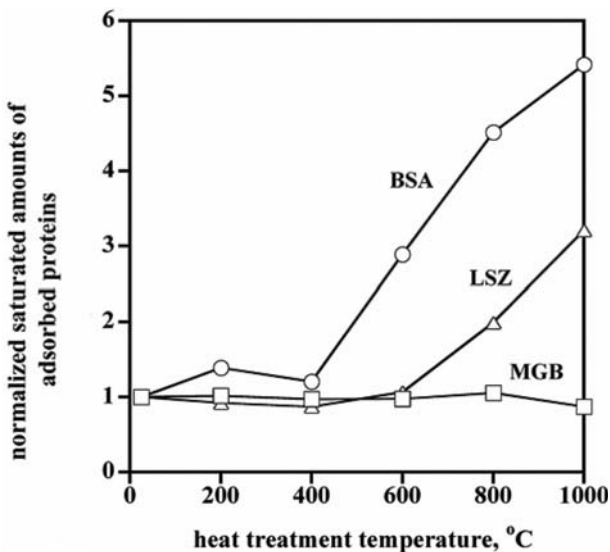


図 26 熱処理温度による規格化したタンパク質吸着量の変化

表面の親水・疎水性のいずれの特性も変化していないことから考えると、粒子組成の変化によるものとは考えにくい。BSA の吸着量が増加するのには C-サイト、LSZ の吸着量が増加するのには P-サイトの割合の増加がそれぞれ必要であるが、粒子の成長に伴って同時に両サイトが増加するとは考えにくい。よって、吸着量の増加は、溶液組成の変化が原因であると考えられる。そこでタンパク質を添加せずに各粒子をタンパク質吸着実験と同様の条件で 1 日回転混合し、溶液中の Ca, P イオンの濃度を測定した。その結果、600°C で処理した粒子から Ca, P 両イオンの溶出が始まり、800°C 以上で処理した粒子ではかなり多くの Ca ならびに P イオンが溶出することがわかった。これは、pH 6 付近での β -Ca₃(PO₄)₂ の溶解度が Hap の 10 倍と高いため、副生成物として生じた β -Ca₃(PO₄)₂ が溶解したためと考えられる。これらのことから、BSA では Ca²⁺ イオンが、一方 LSZ では PO₄³⁻ イオンがバインダーとなって Hap 粒子表面に吸着しやすくなるものと考えられる。したがって、電荷を持たない MGB については Ca ならびに P イオンのバインダー効果が現れなかったものと考えられる。以上のように、熱処理した Hap 粒子へのタンパク質吸着性の変化は、粒子の組成・形態変化による C, P-サイトの割合の変化ではなく、粒子から溶出した Ca ならびに P イオンのバインダー効果と結論付けられた。

15. タンパク質吸着性におよぼす Hap 粒子の Al, La, Fe-置換の影響

我々は 2 価の Ca 原子を 3 価の金属原子で交換することによる、粒子内でのヘテロ金属原子の状態や粒子表面状態について研究し、Fe (III) と Al (III) では

金属イオンのヒドロキシ錯体を取り込まれ表面水酸基が生成するのに対して、La (III) では表面水酸基は生成しないことを見出している³⁶⁾。このような 3 価のヘテロ金属イオンを取り込んだ異なる表面状態を有する粒子は、タンパク質の吸着性に対して異なる挙動を示すことが期待される。しかしながら、これまでにこのような表面改質した Hap 粒子へのタンパク質吸着性に関する研究は行われていない。そこで、3 種類の 3 価のヘテロ金属原子 (Me(III):Al(III), La(III), Fe(III)) で置換した粒子への、BSA の吸着特性について検討を行った。Hap 粒子は、1 L の Al (III), La (III), Fe (III) を含む Ca(NO₃)₂ 水溶液に H₃PO₄ を加える共沈法で合成した。ここで、[Ca(II)] + [Me(III)] = 0.1 M、[Me(III)] / ([Ca(II)] + [Me(III)]) = X_{Me} と定義し、0 ~ 0.1 と変化させたものを調製した。

BSA 吸着等温線はすべて Langmuir 型を示した。BSA の飽和吸着量 (n_s^{BSA}) は、それぞれの系で X_{Me} と強い相関関係が見られた。すなわち、Fe (III) 系では X_{Fe} = 0.1 の時 original 粒子の吸着量に対して約 2.7 倍も増加するが、反対に La (III) 系では X_{La} = 0.1 で約 1/5 まで低下した。一方、Al (III) 系では X_{Al} = 0.01 で最小を示し、その後 X_{Al} = 0.03 以上では再び上昇し、X_{Al} = 0.1 では original 粒子と同程度の n_s^{BSA} へと戻った。Zeta 電位は、負にチャージしている BSA の吸着とともに負の電位が増加した。以上の X_{Me} による n_s^{BSA} の変化について検討した。BSA が存在すると Ca²⁺ イオンは BSA との錯形成によって Ca²⁺ イオンの溶出量は上昇した。また、その量はいずれのヘテロ金属原子においても、その X_{Me} の増加とともに低下した。これは表面の Ca 原子がヘテロ金属原子に交換されているためと考えられる。しかしながら、金属の種類による大きな違いは見られなかった。一方、ヘテロ金属イオンの溶出量は BSA が無い場合はほぼ 0 を示し、BSA の存在下ではいずれの系でも上昇した。しかしその量は 10⁻³ μmol/m² というオーダーであり、Ca²⁺ イオンの溶出量の 1/100 と非常にわずかであった。以上のことから、3 価のヘテロ金属原子で置換した Hap 粒子は、粒子表面から溶出した金属イオンによるバインダー効果によって n_s^{BSA} が変化したとは考えにくい。したがって、n_s^{BSA} が X_{Fe} とともに増加するのは、長軸長が長くなり、粒子表面には Ca 原子によるオリジナル C サイト数は減少するものの、表面水酸基 (Fe-OH) が生成するためタンパク質分子との水素結合性が高まったためと考えられる。また Al 系においても、n_s^{BSA} の変化は粒子の長軸長の変化と良く対応していた。ところが、La 系では粒子の長軸長に変化はなく、La イオンの取り込みによってオリジナル C

サイト数は減少し、さらに粒子表面に表面水酸基 (La-OH) が生成しないため表面親水性も低くなることから n_s^{BSA} が低下したものと考えられる。以上の結果から、ヘテロ金属原子置換 Hap 粒子への BSA 吸着量を決定する因子は、平均長軸長と粒子表面の親水性であると結論付けられた³⁶⁾。

16. 光触媒性チタンアパタイト粒子の調製と応用

Wakamura らは CaHap の Ca (II) イオンを Ti (IV) イオンで置換した光触媒性チタンアパタイト (TiHap) を合成し、これが高い光触媒性を有することも見出している³⁷⁾。このような高いタンパク質吸着性と光触媒性を有した TiHap にタンパク質を吸着させた後で UV を照射することで、タンパク質を分解できると予想される。そこで、我々は以下のようにして UV 照射実験を行った。濃度調整した各種タンパク質溶液を 100 mg の TiHap 粒子が入った石英セル中に加え、超音波分散させた後 15°C で回転混合させ、最初の 24 時間までは暗室中で回転混合させた。その後 365 nm の UV を 1 mW/cm² の出力で照射し続けた。各時間に反応溶液を取り出し、遠心分離後の上澄み溶液中のタンパク質濃度を HPLC で測定した。また、UV 照射後のタンパク質については、SDS-PAGE 法によっても分析を行った。タンパク質には、代表的な牛血清 BSA、LSZ、MGB を用いた。その結果の一例を図 27 に示した。これは、650°C で 2 時間熱処理した粒子を用いて LSZ の吸着・分解を行ったものである。24 時間までは吸着により LSZ の濃度が低下し一定となり、その後、UV 照射を始めると 48 時間後には LSZ 濃度が 0 になり、LSZ は完全に分解された。これらの分解は SDS-PAGE 法によっても確認された。当然、UV 照射を行わない場合は、濃度は全く変化していない(図 27 A ●)。一方、今回は示さないが BSA はほとんど分解されなかった。このように、分解能はタンパク質の分子量の小さいものほど高いことが分かった。この実

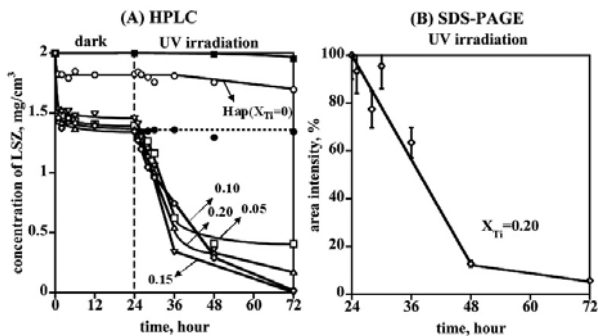


図 27 (A) 様々な X_{Ti} を有する TiHap による LSZ の光分解の様子と (B) $X_{Ti}=0.2$ の TiHap による SDS-PAGE の結果。図中の数字は X_{Ti} 値を示す。

験は、LSZ 等を単独で行った場合であるが、BSA と LSZ の混合系でも同様に、LSZ のみが選択的に分解されることを見出している³⁸⁾。これら紹介したモデル実験の結果は、血中の病原性タンパク質の高選択的分解の可能性を示唆している³⁹⁻⁴⁰⁾。

17. おわりに

本稿では、我々の研究室の研究を中心にアパタイトへのタンパク質の吸着挙動を紹介した。しかしながら本編でも触れたように、実際のタンパク質溶液はそれらが混合した大変複雑な系であり、これからの益々の発展が期待されている。本小文がこの分野の発展に少しでも寄与できれば著者の慶びとするところである。

【謝辞】

この度、私は 2021 年度日本吸着学会より学術賞を授与して頂くことができました。これは、私を指導して頂いた大阪教育大学名誉教授 石川達雄先生、ならびに研究を支えてくれた多くの卒業生の方々のお陰によるものです。ここに深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 金沢孝文、梅垣高士、門間英毅、セラミックス、**10**、461 (1975).
- 2) A. Tiselius, S. Hjertén and Ö. Levin, *Archives of Biochem. Biophys.*, **65**, 132 (1956).
- 3) S. Hjertén, *Biochim. Biophys. Acta*, **31**, 216 (1956).
- 4) 矢沢英明、鈴木 喬、表面、**35**、26 (1997).
- 5) T. Kawasaki, I. Ikeda, S. Takahashi, H. Monma, *Eur. J. Biochem.*, **157**, 29 (1986).
- 6) T. Kawasaki, I. Ikeda, S. Takahashi, Y. Kobuki, *Eur. J. Biochem.*, **155**, 249 (1986).
- 7) M. John and J. Schmidt, *Analytical Biochem.*, **141**, 466 (1984).
- 8) M. J. Gorbunoff, *Analytical Biochem.*, **136**, 425 (1984).
- 9) M. J. Gorbunoff, *Analytical Biochem.*, **136**, 433 (1984).
- 10) M. J. Gorbunoff, *Analytical Biochem.*, **136**, 440 (1984).
- 11) J. D. Aptel, J. M. Thomann, J. C. Voegel, A. Schmitt and E. F. Bres, *Colloids and Surfaces*, **32**, 159 (1988).
- 12) J. M. Thomann, M. J. Mura, S. Behr, J. D. Aptel, A. Schmitt, E. F. Bres, and J. C. Voegel, *Colloids and Surfaces*, **40**, 293 (1989).
- 13) T. Akazawa and M. Kobayashi, *J. Ceramic Soc.*

- Jpn.*, **104**, 284 (1996).
- 14) T. Akazawa, M. Kobayashi and K. Kodaira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2323 (1997).
- 15) T. Akazawa, M. Kobayashi, T. Kanno and K. Kodaira, *J. Mat. Sci.*, **33**, 1927 (1998).
- 16) K. Kandori, S. Sawai, Y. Yamamoto, H. Saito and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces*, **68**, 283 (1992).
- 17) K. Kandori, Y. Yamamoto, H. Saito and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A, : Physicochemical and Enginnering Aspects*, **80**, 287 (1993).
- 18) K. Kandori, M. Saito, H. Saito, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A*, **94**, 225 (1995).
- 19) K. Kandori, T. Shimizu, A. Yasukawa, T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces B*: **5**, 81 (1995).
- 20) K. Kandori, A. Fudo and T. Ishikawa, *Colloids & Surfaces, B: biointerfaces*, **24**, 145 (2002).
- 21) K. Kandori, M. Saito, T. Takebe, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Science*, **174**, 124 (1995).
- 22) K. Kandori, N. Horigami, H. Kobayashi, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Science*, **191**, 498 (1997).
- 23) K. Kandori, A. Fudo and T. Ishikawa, *PCCP*, **2**, 2015 (2000).
- 24) K. Kandori, A. Fujiwara, M. Mukai, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces B*., **11**, 313 (1998).
- 25) K. Kandori, M. Mukai, A. Fujiwara, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 600 (1999).
- 26) K. Kandori, M. Mukai, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *Langmuir*, **1**, 2301 (2000).
- 27) K. Kandori, Y. Uoya and T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 269 (2002).
- 28) K. Kandori, K. Miyagawa and T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 406 (2004).
- 29) S. Shimabayashi, Y. Tanizawa, *Chem Pharm Bull* **38**, 1810 (1990).
- 30) K. Kandori, A. Masunari and T. Ishikawa, *Calcified Tissue International* , **76**, 194-206 (2005).
- 31) K. Kandori, K. Murata and T. Ishikawa, *Langmuir*, **23**, 2064-2070 (2007).
- 32) H. Tanaka, M. Futaoka, R. Hino, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 609 (2005).
- 33) K. Kandori, S. Tsuyama, H. Tanaka and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces B*., **58**, 104 (2007).
- 34) K. Kandori, S. Oda and S. Tsuyama, *J. Phys. Chem., B*, **112**, 2542-2547 (2008).
- 35) K. Kandori, S. Mizumoto and S. Toshima, M. Fukusumi and Y. Morisada, *Journal of Physical Chemistry, B*., **113**, 11016 (2009)
- 36) K. Kandori, S. Toshima, M. Wakamura, M. Fukusumi and Y. Morisada, *Journal of Physical Chemistry, B*., **114**, 2399 (2010).
- 37) M. Wakamura, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 3428 (2003).
- 38) K. Kandori, H. Wada, M. Wakamura, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 2261 (2014).
- 39) K. Kandori, S. Sakai and M. Wakamura, *J. Ceramic Society of Japan*, **123**, 601 (2015).
- 40) K. Kandori, Y. Yamaguchi and M. Wakamura, *Colloid Polym. Sci.*, **295**, 1079 (2017).



氏名
神鳥和彦
生年月日
昭和31年6月17日
所属
大阪教育大学 教育学部

略歴

昭和55年3月 東京理科大学工学部工業化学科卒業
昭和55年4月 東京理科大学大学院工学研究科修士課程工業化学専攻入学
昭和57年3月 同上修了
昭和57年4月 東京理科大学大学院理工学研究科博士課程工業化学専攻入学
昭和60年3月 同上修了
昭和60年3月 工学博士（東京理科大学）
昭和60年4月 東京理科大学工学部助手 工業化学科
昭和62年8月 アメリカ合衆国テキサス大学に博士研究員として留学（平成元年3月まで）
平成元年3月 東京理科大学工学部助手を退職
平成元年4月 大阪教育大学教育学部助教授 理科教育講座（物理化学、コロイド化学担当）
平成元年4月 大阪教育大学大学院教育学研究科担当（修士課程）現在に至る
令和3年4月 大阪教育大学教育学部教授 理科教育講座（物理化学、コロイド化学担当）現在に至る

ホットピックス

低温再生が可能な粘土系吸着剤での熱利用

Development of Heat Utilization System Using Clay-based Adsorbent Capable of Low-temperature Regeneration

¹ 石原産業株式会社

² 産業技術総合研究所

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.

² Research Institute for Geo-Resources and Environment, AIST

宮原 英隆^{1,2}、万福 和子²、鈴木 正哉²

Hidetaka Miyahara^{1,2}, Kazuko Mampuku², Masaya Suzuki²

1. はじめに

脱炭素社会の実現へ向けた省エネ促進において、未利用熱の貯蔵（蓄熱）による回収および有効利用をおこなうことは、大気中の温室効果ガスを削減するためにも重要である。革新的な技術の発展により、経済的に適用可能な省エネルギー対策による排熱利用は、かなり実施されている状況である。しかし、未利用熱となる100℃未満の低温排熱を、これまで以上に工夫し有効活用する必要が生じている。日本では、1990年代後半から2000年代前半にかけ、40～80℃の低温で再生可能な種々吸着剤の開発が行われており、その中で天然の火山灰風化土壌中に存在するナノカプセル（アロフェン）およびナノチューブ（イモゴライト）を基に、水蒸気吸着能力に優れ、水の蒸発潜熱の利用で蓄熱剤としての機能を有する粘土系吸湿蓄熱剤「ハスクレイ」が開発された¹⁾。

本稿では、粘土系吸湿蓄熱剤ハスクレイと、低温排熱を有効に活用する吸着剤蓄熱システムの実証試験を行った結果を記す。

2. 未利用熱エネルギーと蓄熱の必要性

我が国のエネルギー供給過程において、石油、石炭、天然ガスなどの一次エネルギー投入量に対し、エネルギー最終活用形態に至るまでの間に、約6割が副次的なエネルギーロスとして大量に排出され失われている。これが「未利用熱エネルギー」と言われており、削減または有効に活用することは、一次エネルギー投入量を削減する上で重要な役割を果たすことになる。産業

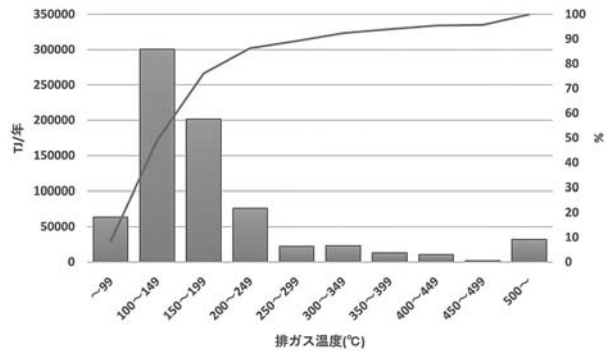


図1 産業分野における温度帯別の排ガスエネルギー量²⁾

分野における温度帯別の排ガスエネルギー量を図1に示す²⁾。150℃以下の温度帯が全体の約50%の排ガスエネルギー量として示されており、200℃以上の排ガス温度については、回収と利用が容易に行えていることが推察される。この150℃以下の未利用エネルギーを回収し有効に活用することが、非常に重要である。熱の回収および利用の要素技術として、熱を有効活用する基盤となる熱マネジメント技術、熱を逃がさない技術（断熱材等）、熱を貯める技術（蓄熱材等）、熱を電気エネルギーに変換する技術（熱電変換等）に加え、熱を熱として有効利用する技術（ヒートポンプ技術等）などがある。その中で熱を貯める技術については、熱の生産に対し、熱の消費をする時期や時間、さらに場所を任意で変えることが可能であることから、熱の利用ピーク時の負荷を抑制できること、平準化することで負荷に影響されない設備の一定稼働が可能となること、熱源となる設備容量の小型化となること、経済性の向上や省スペース化などのメリットとなることが考えられる。

3. 低温再生型吸着剤

吸着現象を利用した省エネシステムとして、吸着剤による水蒸気、アンモニア、アルコールなどの吸着・脱着現象を利用して冷媒の昇圧を行う吸着式ヒートポンプ（吸着式冷凍機）と、吸着剤による水蒸気吸着作用を除湿に利用するデシカント空調の二つが主に挙げられる。利用される主な吸着剤はゼオライトやシリカゲルであり、吸着質を水とした場合、吸着剤に対する要求性能には親水性であることや低温熱源に対する大きな吸脱着性能を有することなどである³⁾。1990年代後半から2000年代前半にかけ、吸着式冷凍機やデシカント空調機の高効率化などのため、40～80℃の低温再生が可能な吸着剤の開発が行われた。AFI型あるいはCHA型の低温再生型ゼオライト、メソポーラ

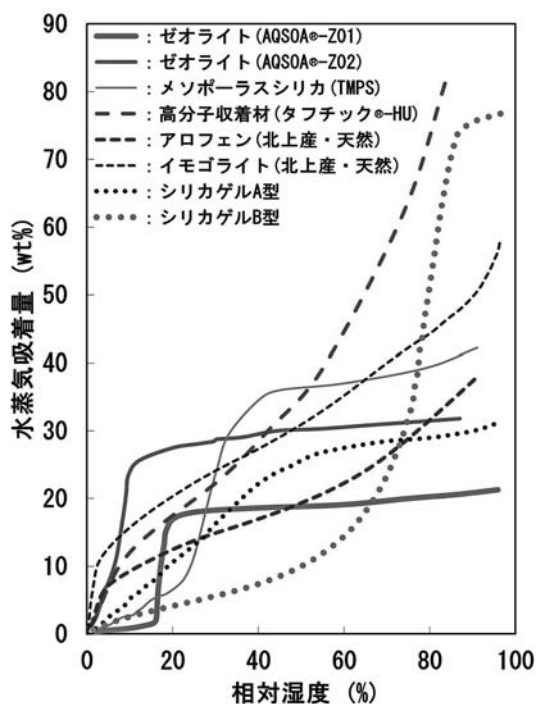


図2 各種吸着剤の水蒸気吸着等温線⁴⁾

スシリカ、高分子収着材などの吸着剤開発がなされ、粘土系ナノ物質であるアロフェンやイモゴライトも吸着剤候補として挙げられていた。これら吸着剤の水蒸気吸着等温線を図2に示す⁴⁾。吸着等温線は大きく分けて、ある狭い相対湿度の範囲で水蒸気吸着量が大きく変化するゼオライトやメソポーラスシリカのようなS字型の吸着等温線を示すものと、相対湿度に対して直線的な吸脱着挙動を示す高分子収着材やアロフェンのような直線型を示す2つに分類される。吸着式ヒートポンプでは、作動環境温度、排熱温度、冷水温度が制御されており、それらの温度により吸着剤の稼働湿度範囲が決まることから、S字型の吸着等温線を示す吸着剤が適している。一方、デシカント空調では、幅広い湿度域の空気を取り込むことから、直線型を示す吸着剤が適していることとなる。アロフェンとイモゴライトは、天然に存在するナノマテリアルであり、火山灰に由来する風化土壌の中に見られる非晶質アルミニウムケイ酸塩および低結晶性アルミニウムケイ酸塩である。ナノサイズにおける特異な形状とそれによる高い比表面積を有していることに加え、水との親和性や吸着能力にも非常に優れている⁵⁾。アロフェンおよびイモゴライトの構造模式図を図3に^{6,7)}、透過型電子顕微鏡写真を図4に示す⁸⁾。アロフェンは直径3.5~5.0 nmのナノカプセル状の形態を、イモゴライトは外径1.8~2.2 nm、長さ数十nm~数nmのナノチュー

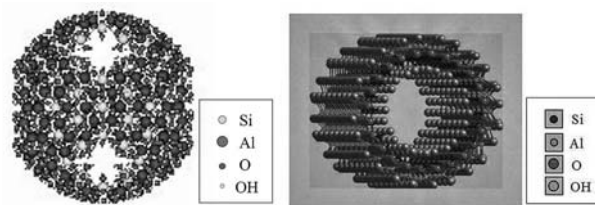


図3 アロフェン、イモゴライトの構造模式図
(左：アロフェン、右：イモゴライト)

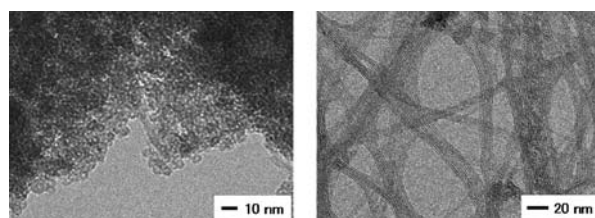


図4 アロフェン、イモゴライトの透過型電子顕微鏡写真
(左：アロフェン、右：イモゴライト)

ブ状の形態を有している^{9~11)}。アロフェンおよびイモゴライトの基本構造は、水酸化アルミニウムからなるギブサイトシートの内側に頂点が水酸基となっている SiO_4 四面体が底面の3個の酸素原子をアルミニウムと共有する形で結合している。この構造はSi-O-Si結合を含まず、ケイ素と結合したギブサイトシートの酸素原子距離はかなり短くなっている。このミスフィットによりギブサイトシートが湾曲しアロフェンおよびイモゴライトの構造体を形成している⁸⁾。

4. ハスクレイ

ハスクレイは、天然の多孔質材料であるアロフェンやイモゴライトの部分的な構造を有しており、工業的に大量合成が可能な粘土系吸湿蓄熱剤である。

ハスクレイは、Si源とAl源を混合した後、水酸化ナトリウムにてpHが中性付近となるまで添加し、脱塩工程を経て再び水に分散させる。この懸濁液を200℃にて加熱することにより得られる合成物である。

ハスクレイの粉末X線回折図形を図5に示す。ハスクレイの粉末X線回折図形において、 $2\theta=21^\circ$ と 35° 付近に層状粘土鉱物(Clay)の $(hk0)$ の反射に相当するブロードなピークと、 $2\theta=26^\circ$ と 40° 付近の非晶質アルミニウムケイ酸塩(HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate)に特徴的であるブロードなピークの2種類のピークが見られる。一般に層状粘土鉱物においては、 $(00l)$ の反射に相当する積層方向のピークが強く現れるが、ハスクレイにおいては $(hk0)$ の反射に相当するピークが見られたことから、低結晶性の粘土であると推測される¹⁾。

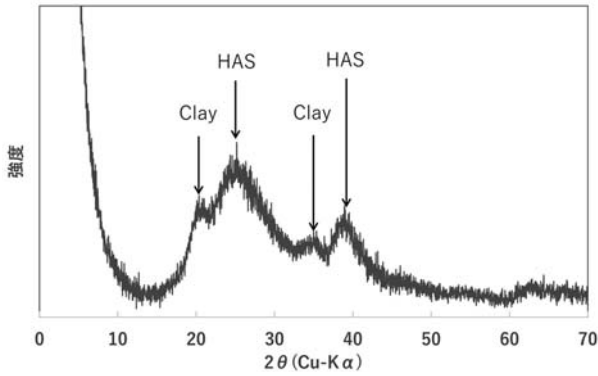


図5 ハスクレイの粉末X線回折図形

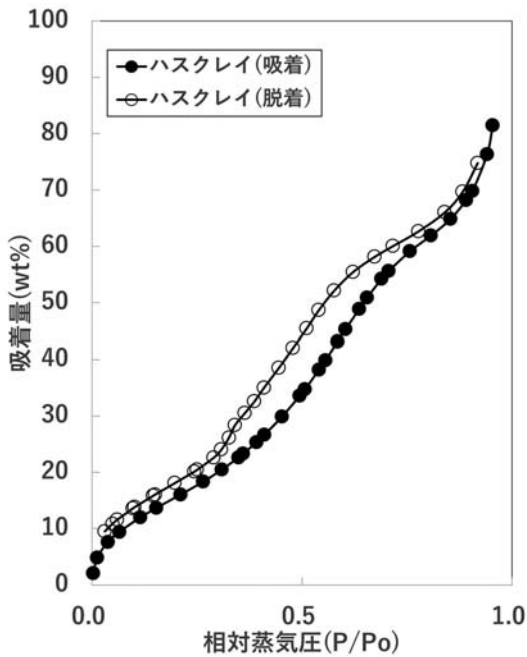


図6 ハスクレイの水蒸気吸着・脱着等温線

また、ハスクレイを非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体としている理由は、粉末X線回折図形から二種類の物質を含むことが示されており、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶粘土の混合体と捉えることも可能であるが、透過型電子顕微鏡の観察結果から、約10 nm程度の大きさの粒子のみからなることが確認されたためである¹²⁾。

ハスクレイにおける25℃の水蒸気吸着・脱着等温線を図6に示す。相対蒸気圧が増加するとともに水蒸気吸着量が増加しており、相対蒸気圧と水蒸気吸着量の関係が従来の無機材料には見られない相対蒸気圧の上昇に伴って水蒸気吸着量が増加する直線に近い吸脱着挙動を有する吸着剤であることが示された。

5. ハスクレイによる吸着剤蓄熱システム

本蓄熱システムは、吸着式ヒートポンプの原理を応

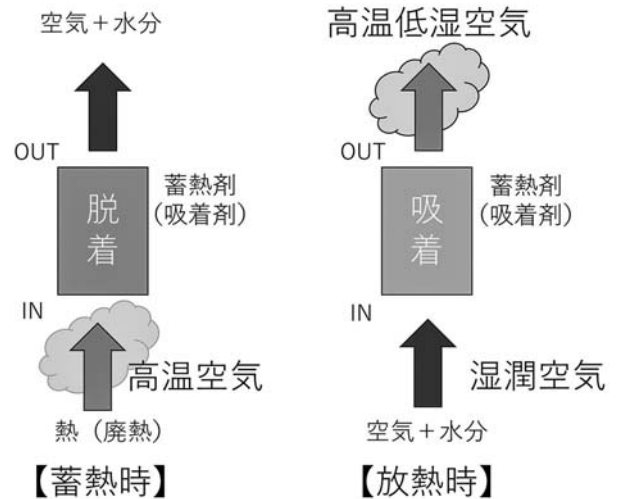


図7 吸着剤蓄熱システムの原理

用した技術であり、図7に吸着剤蓄熱システムの蓄熱と放熱について模式的に示す。蓄熱時は蓄熱剤に高温空気を供給し、蓄熱剤の水分を脱着させることで熱を蓄える。一方で、放熱時は乾燥した蓄熱剤に湿潤空気を供給し、蓄熱剤に水分を吸着させることで発熱させ、得られた高温の乾燥空気により熱利用を行う。このように、水分の吸着・脱着という水分の移動に伴う発熱の利用であり、蓄熱剤を充填する蓄熱槽を乾燥状態で維持することで蓄熱ロスが発生せず、100℃程度の低温排熱で蓄熱が可能で、従来の潜熱技術に比べ3倍以上の蓄熱密度(700 kJ/L以上)を有することが特長である¹³⁾。2018~2019年度のNEDO助成事業において実証した、石原産業株式会社四日市工場で定置型実証試験、および日野自動車株式会社羽村工場周辺でオフライン熱輸送型実証試験の結果を以下に紹介する^{14~16)}。

6. 定置型の実証試験

石原産業酸化チタン製造設備における製品乾燥工程にて定置型の実証試験を実施した。図8に、定置型蓄熱放熱実証試験設備の系統図を示す。新たに設置した設備は、熱交換器、ファン、乾燥重量で約2,200 kgのハスクレイ造粒体を充填した蓄熱槽を2槽、切替えダンパー、および接続に必要なダクト系から構成されており、蓄熱槽1が蓄熱運転の状態、蓄熱槽2が放熱運転の状態を模式的に示している。酸化チタンが乾燥状態となる乾燥後ラインからの排気を分岐し、熱交換器で室内空気と熱交換させることで廃熱を回収し、蓄熱用空気として蓄熱槽1へ供給した。一方、放熱用空気には外気を取り込み、酸化チタンが湿潤状態で投入され

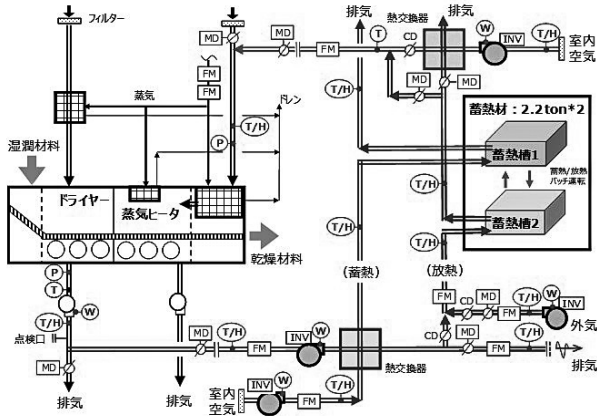


図8 定置型蓄熱実証設備の系統図

る乾燥前ラインからの排気と一部混合調整した湿潤放熱用空気を蓄熱槽2へ供給した。これは、排気に含有する水分も回収することで、放熱用空気の相対湿度を上げ、蓄熱剤の放熱量向上を図るために行ったものである。蓄熱槽2の槽内での吸湿・発熱反応で得られた高温乾燥空気は、乾燥工程に用いられる加熱源である蒸気の負荷低減とするためにラインの給気へ供給した。

運転条件の一例として、蓄熱運転では、85~95℃程度の排ガスを30~35℃の室内空気と熱交換することで、約65~70℃の蓄熱用空気として蓄熱槽へ供給され、吸着剤の水分を脱着した。放熱運転では、温度50℃、相対湿度90% RHの空気を放熱用空気として蓄熱槽へ供給することで、蓄熱槽内での吸湿・発熱反応により約75~85℃、相対湿度17% RHの高温低湿空気が得られた。運転条件により、吸着式ヒートポンプのような蓄熱温度以上の放熱温度を得ることが可能であり、2つの蓄熱槽を設けることにより、蓄熱運転と放熱運転が交互に繰り返されることで、連続的かつ安定的な熱供給が得られた。このように、低温排熱を活用する吸着剤蓄熱システムにて最適な運転条件にて運用することにより、既存乾燥設備の熱源である加熱用蒸気の消費量を削減できることを確認した。

7. オフライン熱輸送型の実証試験

日野自動車羽村工場内のガスエンジン・コージェネレーションシステム（CGS）設備での排熱の蓄熱と、CGS設備から約2km離れた羽村市スイミングセンターの施設への熱供給を、搬送トレーラーを用いたオフライン熱輸送型の実証試験にて実施した。図9に、CGSに設置した蓄熱実証試験設備の系統図を示す。図の右側は既存のCGS設備であり、ガスエンジン、排ガス蒸気ボイラ、ポンプ、配管・ダクトなどから構

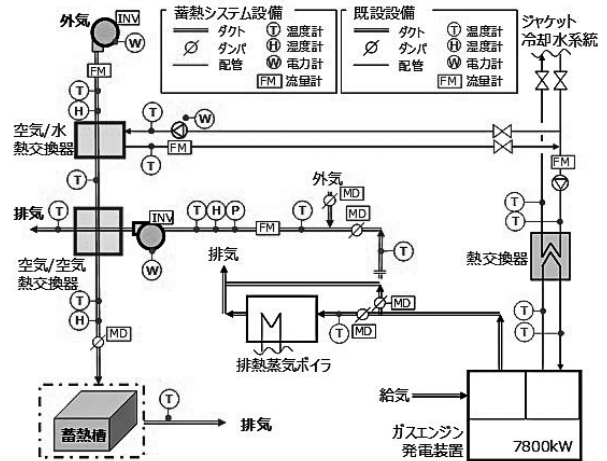


図9 CGSの蓄熱実証設備の系統図

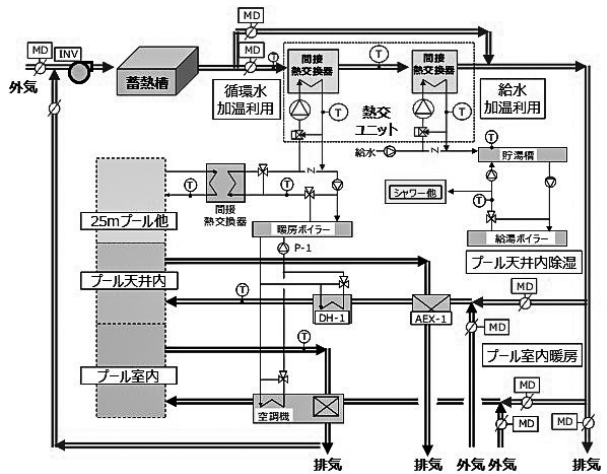


図10 羽村市スイミングセンター放熱実証設備の系統図

成されている。また、図の左側は新たに設置した熱回収・蓄熱設備であり、空気/水と空気/空気の熱交換器、ポンプ、配管・ダクトおよび乾燥重量で約5,500kgのハスクレイ造粒体を充填した蓄熱槽から構成されている。外気を蓄熱システムに取り込み、前段の空気/水熱交換器と後段の空気/空気熱交換器の2段階での廃熱回収を行い、100℃程度まで昇温した空気を蓄熱用空気として蓄熱槽へ供給した。本システムでは、空気/水熱交換器のみ稼働させることによりジャケット温水から80℃程度の蓄熱用空気を供給することも可能であり、CGS設備の蒸気や温水の需要によって各種運転制御が行えるよう設計されている。蓄熱槽は20フィート海上コンテナ用トレーラー台車に積載し、大型トレーラーにより輸送を行った。一方、図10に、羽村市スイミングセンターに設置した放熱実証試験設備の統計図を示す。既設のボイラ、温水製造の熱交換器、ポンプ内蔵型熱交換器ユニットがあり、新たに設置した空気/水の熱交換器、ポンプ、配管・

ダクトおよび蓄熱槽から構成されている。図中には、羽村市スイミングセンター施設内の負荷側を25 m プール、プール天井内、および浴室に分け、模式的に示している。25 m プールは、既設のボイラにより空気/水熱交換器を介して循環温水が供給されており、浴槽などには既設のボイラや貯湯槽から温水が供給されている。また、暖房時のプール天井内とプール室内には、ボイラや空調機、熱交換器などを介して低湿の温風が供給されている。運転条件の一例として、プール室内の25~30℃程度の湿潤空気を放熱用空気として蓄熱槽へ供給することで、蓄熱槽内での吸湿・発熱反応により70℃程度まで昇温され、時間経過とともに蓄熱槽入口の空気温度である30℃へ近づいた。放熱時に空気/水熱交換器で顕熱回収された常温空気は低湿状態であるため、プール天井内の換気やプール室内の暖房として、さらにはプール天井内とプール室内では結露防止としての利用効果も考えられる。このように、羽村市スイミングセンターの実証試験において、プール室内からの湿潤空気が蓄熱槽へ供給され、蓄熱槽内での吸湿・発熱反応で得られた高温乾燥空気は、熱交換器を介してボイラ循環水やボイラ給水を昇温するための熱源として利用し、既設のボイラ燃料の消費量を削減できることを確認した。

8. おわりに

本吸着剤蓄熱システムは、工場やコージェネレーションなどで発生する低温廃熱を回収・蓄熱し、蓄熱と放熱の時間的ギャップを埋める定置型と、回収と利用の空間的ギャップを埋めるオフライン熱輸送型により、乾燥工程や暖房・温水製造などの熱源として利用することができるものである。未利用熱エネルギーを有効活用することは、蒸気ヒーターやボイラ稼働率を低減させる省エネ効果が得られることから、一次エネルギーの使用量削減につながると同時に、二酸化炭素削減にも寄与する。ハスクレイのように、湿気を遮断する密閉容器を用いることにより熱ロスが殆ど生じない蓄熱剤では、貯めた熱を異なる時間や場所で利用することが可能となるため、工業的な利用のみならず、施設園芸栽培や農産物・海産物の乾燥、残渣の減容など、多岐にわたる利用検討が進められている。材料特性を活かした機能性素材への応用展開や新たな吸着材料の創出が期待される。

謝辞

本成果は、(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業「低温廃熱利用を目的としたハスクレイ蓄熱材及び高密度蓄熱システムの開発」の結果、得られたものである。関係各位に御礼申し上げます。

- 1) 宮原他, 空気調和・衛生工学会論文集, **45** (285), 1-8 (2021).
- 2) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合技術開発センター, pp.19-35 (2019.3).
- 3) 内田浩基, 馬場大輔, 谷野正幸, 高砂熱学工業株式会社イノベーションセンター報, No.34, (2020).
- 4) 鈴木正哉, 前田雅喜, 犬飼恵一, *Synthesology*, 産総研, **9** (3), 154-164 (2016).
- 5) 鈴木正哉, *粘土科学*, **42**(3), 144-147 (2003).
- 6) Abidin, Z., Matsue, N. Henmi, T., *Clay Sci.* **12**(4), 213-222 (2004).
- 7) AIST Today, vol.3, No.11, P.36 (2003)
- 8) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第三版, 技報堂出版, 88-92 (2009).
- 9) Wada, K. and Harward, M. E. *Adv. Agron.*, **26**, 211-260 (1974).
- 10) Cradwick, P. D. G., Faemer, V. C., Russel, J. D., Masson, C. R., Wada, K. and Yoshinaga, N. *Nature Phys. Sci.* **240**, 187-189 (1972).
- 11) Wada, S-I., Eto, A. and Wada, K. *J. Soil Sci.* **30**, 347-355 (1979).
- 12) 鈴木正哉, 前田雅喜, 犬飼恵一, 日本冷凍空調学会論文集, **29**, 89-96 (2012).
- 13) 鈴木正哉, 万福和子, *CERAMICS JAPAN*, **56**, 809-812 (2021).
- 14) NEDO ニュースリリース, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101168.html (2019).
- 15) 川上他, 空気調和・衛生工学会論文集, **45** (297), 31-37 (2021).
- 16) 川上他, 高砂熱学工業株式会社イノベーションセンター報, No.34, (2020).



宮原 英隆
石原産業株式会社
化成品生産部・
(兼)無機材料営業部

2012年7月 石原産業株式会社入社



万福 和子
産業技術総合研究所
地圏資源環境研究部門
テクニカルスタッフ

2013年1月 産業技術総合研究所
地質調査総合センター入所



鈴木 正哉
産業技術総合研究所
地圏資源環境研究部門
研究副部門長

1996年6月 工業技術院
名古屋工業技術研究所入所

2001年4月 産業技術総合研究所
地質調査総合センター異動

会 員 探 訪

岡山大学大学院自然科学研究科地球生命物質科学専攻物質基礎科学講座 無機化学研究室

1. 研究室の概要

当研究室が属す講座は上記のとおり 30 字超と非常に長く、手書きで書類を作成する場合などは大変苦勞します。以前、別の学会で本稿と類似する原稿を依頼された際、「所属を 20 字以内で書くように」との指示があり、その際には学部としての所属である「理学部化学科」と記載しました（こちらの方が簡便で読者にとってもわかりやすいと思います）。当研究室には 2022 年 4 月現在、教員 1 名（大久保；筆者）、博士後期課程 1 名、博士前期課程 4 名、学部 4 年生 3 名が在籍しています。博士後期課程の学生は 2021 年 4 月に入学した中国からの留学生ですが、本稿執筆日現在、コロナ禍の影響を受けて入国が叶わず、メールやネットを介したやり取りで約 1 年を過ごすことになってしまいました。また、2022 年 3 月からはフランスから短期留学生を受け入れる予定でしたが、こちらもメールでのやり取りのみで目途が立たない状況です。状況が改善して入国制限の緩和が進むことを願うばかりです。

研究室は岡山駅の北約 2.5 km に位置する岡山大学津島キャンパス内にあります。岡山空港と岡山駅を結ぶシャトルバスもキャンパスから徒歩圏内のバス停で乗降できることから（岡山空港まで約 20 分）、新幹線や飛行機での県外からのアクセスには大変便利な立地となっています。余談ですが、岡山県は「晴れの国」をキャッチコピーにしています。このキャッチコピーは少々飛躍しているところがあり、気象学上の晴天、或いは快晴の日が多いという意味ではなく、1 日あたりの降水量が 1 mm 未満の日が 47 都道府県中で一番多いことから付けられました。このように岡山は雨が少なく温和な地であると同時に、新幹線や瀬戸大橋、或いは島根・鳥取方面の特急をつなぐ中国・四国地方の交通の要所にもなっています。

2016 年 4 月に本学理学部の教員を主要メンバーとした異分野基礎科学研究所が新たに設置されました。数学、物理、化学、生物の各分野の融合研究を促進し、新たなサイエンスの創出を目指しています。研究所の建物も昨年完成し、益々研究が活発になると思います。研究所に刺激される形で、理学部の各研究室の活動も

活発になっているように感じます。研究環境にも恵まれた「晴れの国」で新しいサイエンスを構築するため、学生と共に日々精進しています。

2. 研究内容

(1) 細孔性窒化ホウ素のガス吸着能解明

窒化ホウ素 (BN) は代表的なセラミック材料の 1 つで、六方晶 BN は黒鉛に類似する構造であることからホワイトカーボンと称される場合もあります。カーボンナノチューブに対して BN ナノチューブも知られていることなどからも、構造的には炭素と非常に似通った特徴があります。一方、化学的にみると、元素の周期表中で B と N は C の両隣にあることから、B 原子と N 原子に含まれる総電子数は C 原子 2 個分と等しい一方で、電気伝導性や酸化耐性などの面で炭素材料とは大きく異なります。当研究室ではこれまでに、ミクロ孔とメソ孔とから成る細孔性 BN を創製し、BN 表面が窒素分子に対して炭素材料よりも強い相互作用を発現する可能性を見出しました。炭素とは異なり、BN 表面はヘテロ原子で構成され原子レベルのラフネスが大きいこと、また、エッジを構成する官能基の状態も炭素材料とは大きく異なることなどが要因と考えていますが、引き続き検討を進めています。

(2) 炭素細孔内へのアニオン種吸着メカニズムの解明

水中の有害成分の除去を目的として細孔性炭素材料を利用する場面も多いですが、有機物や金属イオンの除去を目的とするものが殆どです。一方、アニオン種の細孔性炭素材料に対する吸着については、イオンの吸着状態をモデル化する際には不可欠な知見であることから、対イオンであるカチオン種の検討とセットで行われるべきです。当研究室ではこれまでに、臭化ルビジウムを用いた検討で、臭化物イオンがルビジウムイオンよりも炭素材料に対して数倍から数十倍多く吸着することを見出しました。この際、水中のプロトンが細孔内での電荷バランスを保つために使われる必要がありますが、細孔内に制約された水の電離状態がバルク中とは異なると仮定しないと説明がつかない結果も得られ、吸着水が関与するイオンの吸着メカニズム

の解明に向けた取り組みを進めています。

上でご紹介した研究以外にも、新たな細孔性材料の開発と機能の開拓、或いはナノ材料の触媒能評価など、吸着およびその関連領域にわたり研究を展開しています。

3. 最後に

当研究室の大学院修了生の多くは産官学それぞれの分野の第一線で現在も研究活動を行っています。研究者の道を歩む際には学生時代に全力で研究に取り組み、思い通りにいかない経験、或いは表に出てこない基本的な準備や実験を通じ、やがて訪れる「Eureka!」という体験が重要になるのではないかと思います。多くの学生が「Eureka!」と感じる瞬間を迎えられるよう、学生と共に研究を進めています。日本吸着学会に所属する皆様には研究発表会等の場で引き続きご指導賜りますようお願い申し上げます。



岡山大学大学院自然科学研究科地球生命物質科学専攻物質基礎科学講座（理学部化学科）

無機化学研究室

〒700-8530

岡山市北区津島中3-1-1

TEL：086-251-7843

E-mail：ohkubo@okayama-u.ac.jp

理化学研究所・創発物性科学研究センター・創発分子集積研究ユニット

1. 理化学研究所 創発物性科学研究センター（理研CEMS）

理化学研究所（以下理研）は1917（大正6）年に創立された、自然科学の総合研究所です。創設には、2021年NHK大河ドラマで取り上げられた渋沢栄一が創立者総代として携わりました。国家戦略等に基づき戦略的研究開発を推進する、理研内の戦略センターの一つである理研CEMSは、「強相関物理」「超分子機能化学」「量子情報エレクトロニクス」の3つの部門からなる研究センターです。国内外から集結した200人を超える研究者を擁する、約40の研究グループ・研究チームが所属しています。多数の要素が集まることで、個別の要素からは予測できなかった性質が現れることを、「創発性」といいます。例えば、膨大な数の電子が強く相互作用すると、1個の電子からは予測できないほど強力な電気的・磁気的な作用を生み出します。また、多数の分子を組み合わせることで、個々の分子にはなかった新しい機能を持つ物質を作ることができます。このように電子や分子などが集合すると、個々の構成要素の単なる集合としては予測不可能な驚くべき物性や機能が現れます。創発現象の原理を明らかにし、新しい物性や機能を生み出そうという新しい学問領域を「創発物性科学」と呼びます。このような学問領域の発展を通じた、環境調和型の持続可

能な社会の実現を目指し、物理・化学・エレクトロニクスの3分野の研究者が集まることで、研究における「創発現象」を引き起こし、予測もしなかった画期的な成果を発信すべく研究に取り組んでいます。

2. 当研究グループ

当研究グループは理研和光研究所の研究本館にあります。池袋駅から最寄りの和光市駅への所要時間は15分程度、さらに和光市駅から徒歩15分ほどで和光研究所に着きます。東京駅からも1時間程度です。2021年4月に研究室を発足させ、部屋だけがある状態から、電気工事や実験台・ドラフトの検討、入札、設置などを経て2021年晩秋から実験が可能な状態になり、2021年度末までに各種分析装置の移設・搬入なども完了したところでした。現在は、佐藤ユニットリーダー、特別研究員3名、研修生（東京大学工学系研究科所属の大学院生）3名、アシスタント1名の計8名が在籍しています。3名の特別研究員は、錯体化学、有機ポリマー、多孔性材料、接着材料などの研究経験を持つ若手研究者です。

世の中の材料はもれなく原子・分子が集合・集積・配列することで形作られています。当グループでは分子の集合・集積・配列様式を制御することで分子が持つ潜在性を引き出し、破格の機能を創発することを目

指しています。この10年ほどMetal-Organic Framework (MOF)の開発を中心に研究を進めてきましたが、分子を集積化させる場としてMOFを捉え、それでしかできないまたはそれで初めて実現可能なことに拘ってきました。一方、過去30年で飛躍的に進歩した化学合成技術のおかげで、多種多様な分子が得られるようになり、分子単体の特性が明らかにされてきました。しかし、それら分子の持つポテンシャルを最大限に活かしているとはいまだ言い難いと思います。個性あふれる分子が集まり、集団としてどのように振る舞うのか、分子集積の科学、その応用開発分野はまだまだ新機能の宝庫だと思っています。

3. 主要な研究テーマ

研究テーマを設定する際には、各研究員・学生の経験や興味をもとに比較的短期的に実現できそうなプロジェクトと中長期的な視点で計画するプロジェクトなど、複数のプロジェクトを並行することを勧めています。そうすることで研究に対するモチベーション維持や実験を行う中での「発見」に遭遇する確率をあげることができると考えています。現在進行中のプロジェクトを簡単に紹介します。

3.1 トポロジカル結合の自在配列による多孔性結晶の創製

機械的な結合で絡み合って組み上がる分子「カテナン」や「ロタキサン」の3次元的配列を精密に制御しながら結晶化させることで多孔性結晶を作成しています (Nature 2021, 598, 298)。溶液中での「カテナン」や「ロタキサン」の構造柔軟性や刺激応答性を活かした、新奇機能の発現に挑戦しています。

3.2 光で作ったり壊したりできる多孔性結晶

最近、可視光照射によって結晶化させ、紫外光照射によって溶液に戻すことのできる多孔性結晶の開発に成功しました (JACS 2020, 142, 14069)。光によって分子の集積様式を切り替え可能な特性を活かし、さまざまな階層構造を有する多孔性結晶の作成に取り組んでいます。

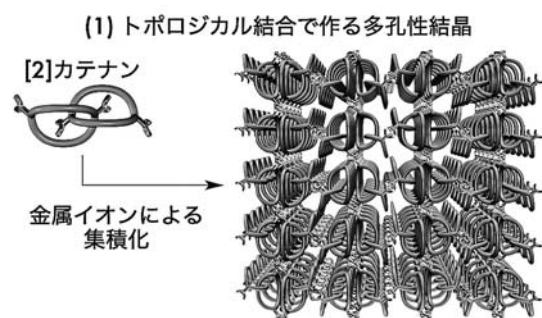
3.3 近赤外光で形が変わる多孔性結晶

近赤外光を吸収し発熱する分子を集積させ、多孔性結晶を作成しています。近赤外光照射によって、結晶のマクロな形状が変化し、まるでポンプのような働きをすることで、化学反応を促進させるユニークな材料

の開発を進めています。

おわりに

「世界中の人があっと驚くような物質・材料を作ろう」をモットーに共に研究活動を行うメンバーを募集しています。理研独自の制度である基礎科学特別研究員制度は競争率は高いですが、研究費も支給され、独立性のある若手ポジションです。興味のある方はいつでもご相談ください。また、短期・長期滞在用の宿泊施設も所内に併設されており、共同研究などで滞在する際にも便利な施設となっています。コロナ禍でオンラインでの交流が依然制限される中、理研 CEMS では Topical Meeting というオンラインでのミニシンポジウムを開催しておりますので、こちらもお興味がございましたらぜひ HP をご覧ください。



理化学研究所 創発物性科学研究センター
 創発分子集積研究ユニット
 〒351-0198
 埼玉県和光市広沢2-1 理化学研究所 研究本館 411
 TEL: 050-3502-3347
 E-mail: hiroshi.sato@riken.jp
 HP: <https://cems.riken.jp/jp/laboratory/emaru?lang=jp>

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(令和4年4月現在、50音順)

株式会社アドール	株式会社アントンパール・ジャパン
エア・ウォーター株式会社	MHIソリューションテクノロジーズ株式会社
大阪ガス株式会社	大阪ガスケミカル株式会社
オルガノ株式会社	関西熱化学株式会社
株式会社キャタラー	株式会社クラレ
栗田工業株式会社	興研株式会社
株式会社重松製作所	システムエンジニアサービス株式会社
株式会社島津製作所	水ing株式会社
株式会社西部技研	大陽日酸株式会社
株式会社タカギ	月島環境エンジニアリング株式会社
帝人ファーマ株式会社	東ソー株式会社
東洋紡株式会社	ニチアス株式会社
富士シリシア化学株式会社	フタムラ化学株式会社
マイクロトラック・ベル株式会社	ユニオン昭和株式会社

編 集 委 員

委員長 向井 紳 (北海道大学)
委 員 岩村振一郎 (北海道大学) 大坂 侑吾 (金沢大学)
佐藤 弘志 (理化学研究所) 田中 俊輔 (関西大学)
二村 竜佑 (信州大学) 宮崎 隆彦 (九州大学)
山根 康之 (大阪ガスケミカル株式会社) 山本 拓司 (兵庫県立大学)
余語 克則 (RITE) (五十音順)

Adsorption News Vol. 36 No. 1 (2022) 通巻 No. 140 2022 年 4 月 15 日 発行

事務局 〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 アカデミーセンター
Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

編 集 岩村振一郎 (北海道大学)
Tel : 011-706-6592 Fax : 011-706-6593 E-mail : iwamura@eng.hokudai.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <https://www.j-ad.org/>

印 刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町 6-23 株式会社 昭和堂
Tel : 095-821-1234 Fax : 095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAD)
Academic Center, 358-5, Yamabuki, Shinjuku, Tokyo, 162-0801, JAPAN
Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Shin R. MUKAI
Faculty of Engineering, Hokkaido University
N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, JAPAN
Tel : +81-11-706-6590 E-mail : smukai@eng.hokudai.ac.jp

Editor

Shinichiroh IWAMURA, Hokkaido University
Tel : +81-11-706-6592 E-mail : iwamura@eng.hokudai.ac.jp

Home Page of JSAd : <https://www.j-ad.org/>

本誌に記載された著作物を許可なく複製・公開することを禁ずる。

©2022 The Japan Society on Adsorption