

キトサンキレート樹脂の創製と簡易分析システムの開発

大下 浩司

文化財学分野を対象とした分析科学に関する基礎研究として位置づけ、文化財を組成する材料やその周辺環境の科学分析、あるいは文化財と周辺環境間における物質の動態解明を視野にいて、迅速・簡便・高感度は無機物や有機物の微量物質を測定するための分析手法の開発と応用に関する研究を実施した。特にppt（1兆分の1グラム）～ppb（10億分の1グラム）程度の極微量な金属イオンの高倍率濃縮と、測定を妨害する試料中の共存物質（マトリックス）を効果的に分離できるキレート樹脂の開発を推進し、様々なタイプのキレート樹脂の新規合成とそれらの分析化学的応用に成功した。また試料の前処理と測定の一連の過程をオートメーション化した簡易分析システムの開発にも成功した。本稿では本年度の研究の一部について研究概要を報告する。

1. はじめに

文化財学分野における科学分析は、先人の遺した貴重な文化財を過去から現在、そして未来へと継承し、文化財に秘められた情報を紐解くアプローチのための一つ的手段と考える。そのために文化財学分野に対して芸術、歴史、修復に加えて科学的な観点から文化財を探究し、文化財の直面する課題に対して学際的に向き合うことが肝要であるように思う。本研究は、文化財学分野を対象とした分析科学の基礎研究と位置づけ、科学分析に必要な分析試薬の創製と新しい科学的な現象の解明を推進し、それらをベースにした分析技術の開発を推進した。

文化財を未来へ継承するために、芸術、歴史、修復等の観点からはもちろんのこと、保存科学的観点からも文化財に対峙することが大切である。文化財の劣化や風化をもたらす主な原因として、(1)文化財自身を組成する材料の変性、(2)文化財をとりまく自然環境や保存環境から受ける化学的および物理的な相互作用が挙げられる。さらに(3)文化財を構成する材料中に含まれる有害物質の周辺環境への溶出や拡散等の課題についても、地球上に文化財が人をはじめとする生命体とともに現在から未来へ共存・共栄するためにも、解決しなければならない問題の一つに挙げられる。そのような課題を解決するために、(1)文化財を組成する材料の科学分析（材料分析）、(2)文化財と周辺環境間における物質の動態解明（動態分析）、(3)文化財周辺環境の科学分析（環境分析）等を行うための分析技術の向上と、物質の性質やその反応に関する原理や真理の探究にも注力しなければならない。

本研究は微量科学分析の推進を目指して、科学分析に有用な機能性マテリアルの創製と高性能な簡易分析技術の開発、物質間における相互作用の科学的解明に取り組んだ¹⁻¹⁰。具体的には(1)微量な金属イオンを分離・濃縮できるキレート樹脂の創製、(2)キレート樹脂の金属イオン吸着に関わる化学的因子の解明、(3)微量成分を迅速・簡便・高感度に測定可能な簡易分析システムの開発を中心に取り組んだ。本稿は本年度の研究成果の一部について概要を述べる。

2. 研究内容

2. 1 金属イオン分離・濃縮のためのキトサンをベースにしたキレート樹脂の創製^{1-5,9}

微量な金属イオンを感度・精度・確度よく測定するためには、金属イオンを高倍率に濃縮し、試料中に含まれる高濃度の共存物質（マトリックス）を効果的に分離する測定前処理の過程が重要である。金属イオンを分離・濃縮する際には、金属イオンと錯形成できるキレート官能基を有するキレート樹脂がしばしば活用されている。多種多様なキレート樹脂が市販されているが、それらは疎水性の高い有機合成材料をベースにしたキレート樹脂が主流である。しかしながら水溶液内の金属イオンを吸着することを考えれば、親水性の高い材料をベースにしたキレート樹脂が、金属イオンを効果的に吸着するのに有利であるように考えられる。親水性の高いキトサンをベースに合成したキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能について検討したところ、疎水性の有機合成材料をベースにしたキレート樹脂に比べて、親水性のキトサンをベースにしたキレート樹脂は水溶液内の金属イオンをすばやく吸着できることが明らかになった。また2位に一級のアミノ基（ $-NH_2$ ）と6位に一級の水酸基（ $-OH$ ）を有し化学修飾が容易であり、その化学構造を比較的自在に制御することも可能である。本研究ではそのような特徴をもったキトサンをベースにしたキレート樹脂の開発を推進した。

本年度は、(1)フェニルアルソン酸基を有するキトサン樹脂（フェニルアルソン酸型キトサン樹脂）、(2)カテコールを有するキトサン樹脂（カテコール型キトサン樹脂、タイプ1とタイプ2）、(3)サリチル酸を有するキトサン樹脂（サリチル酸型キトサン樹脂）、(4)トリス（2-アミノエチル）アミンを有するキトサン樹脂（トリス（2-アミノエチル）アミン型キトサン樹脂）、(5)エチレンジアミン三酢酸を有するキトサン樹脂（エチレンジアミン三酢酸型キトサン樹脂）、(6)ヒスチジンを有するキトサン樹脂（ヒスチジン型キトサン樹脂）等のキトサンをベースにしたキレート樹脂（キトサンキレート樹脂）を開発した。それらのキトサンキレート樹脂は、キトサンの6位の水酸基をエチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDE）により架橋を施したキトサン基材（架橋キトサン）に用いて、その2位のアミノ基に直接あるいはスパーサーアームを介して各種キレート官能基を結合した。合成したキトサンキレート樹脂は、バッチ式カラム法によりキレート樹脂に吸着した金属イオン溶離し、その中に含まれる金属イオンをICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）あるいはICP-AES（誘導結合プラズマ発光分析法）により測定することによって、合成したキトサンキレート樹脂の各種金属イオンに対する吸着性能を評価した。

その結果、合成したキトサンキレート樹脂は目的の金属イオンを選択的に吸着できるという優れた性能を有していた。各キトサンキレート樹脂の捕集・濃縮可能な金属イオンと吸着条件（pH）は次の通りである。(1)フェニルアルソン酸型キトサン樹脂はpH 4 - 8でU(VI)、(2)カテコール型キトサン樹脂（タイプ1）はpH 3 - 7でCu(II)、pH 4 - 6でIn(III)、pH 5 - 7でPb(II)およびランタノイドLn(III)、(3)サリチル酸型キトサン樹脂はpH 6 - 7でBe(II)、pH 5 - 7でCu(II)、(4)トリス（2-アミノエチル）アミン型キトサン樹脂はpH 5 - 9でHg(II)、(5)エチレンジアミン三酢酸型キトサン樹脂はpH 3 - 9で重金属イオンおよびLn(III)、(6)ヒスチジン型キトサン樹脂はpH 5 - 9でAg(I)を効果的に捕集・濃縮することができた。架橋キトサン基材に金属イオンと錯生成することのできる各種キレート官能基を結合することにより、自在に吸着性能を制御することができ、測定の前処理・前濃縮剤として十分な性能を

発揮した。

2. 2 キトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着メカニズムの解明^{3,10}

キレート樹脂の金属イオンに対する吸着メカニズムを解明するためには、キレート樹脂の化学構造を精密に制御し、金属イオンに対する吸着性能を比較することが大切である。キトサンの化学構造は比較的容易に制御することが可能であり、キレート樹脂の化学構造に起因した金属イオンに対する吸着性能を比較検討することが可能である。

本研究では、金属イオンと五員環の錯体を形成するカテコールあるいは六員環の錯体を形成するサリチル酸を、架橋キトサン基材にそれぞれ結合したキトサンキレート樹脂を合成し、金属イオンの吸着挙動についてバッチ式カラム法を併用したICP-MS測定により評価した。カテコール型キトサン樹脂（タイプ1）はpH 3 - 7でCu(II)、pH 4 - 6でIn(III)、pH 5 - 7でPb(II)およびランタノイドLn(III)を吸着することが可能であった。その一方でサリチル酸型キトサン樹脂はpH 6 - 7でBe(II)、pH 5 - 7でCu(II)を吸着できる。それら二種類のキトサンキレート樹脂を比較すると、カテコール型キトサン樹脂（タイプ1）の方が幅広いpH範囲で金属イオンを吸着可能で、より多くの金属イオンを同時に吸着することができる。その現象は、比較的不安定な六員環錯体を形成するサリチル酸に比べ、カテコールは金属イオンと安定な五員環錯体を生成しているため、カテコール型キトサン樹脂（タイプ1）が金属イオンの吸着に優れていると解釈できる。

またU(VI)捕集剤として(1)カテコール型キトサン樹脂（タイプ1およびタイプ2）、(2)イミノ二酢酸を有するキトサン樹脂（IDA型キトサン樹脂）、(3)フェニルアルソン酸型キトサン樹脂、(4)イミノニメチルホスホン酸を有するキトサン樹脂（IDP型キトサン樹脂）、(5)セリンを有するキトサン樹脂（セリン型キトサン樹脂）について、U(VI)に対する吸着性能をバッチ式カラム法を併用したICP-MS測定により評価した。それらのキトサンキレート樹脂の中でカテコール型キトサン樹脂（タイプ2）は最も優れたU(VI)吸着性能を示し、pH 2 - 7においてU(VI)を効果的に吸着できた。吸着性能の序列は、カテコール型キトサン樹脂（タイプ2）>セリン型キトサン樹脂>フェニルアルソン酸型キトサン樹脂>その他の樹脂の順であった。

これまでにキレート樹脂の金属イオンに対する吸着メカニズムについて詳細に解明されておらず、本研究によって吸着メカニズムの一部が解明され、有用な知見を得ることができた。

2. 3 微量成分分析のための簡易分析システムの開発³⁻⁹

金属イオンの濃縮と高濃度マトリックス成分の分離を行うために、キレート樹脂をミニカラムに充填し手操作により前処理を行うバッチカラム法がある。そのバッチ式カラム法は使用するカラムの本数に応じて多くの試料を一度に前処理できるメリットがある一方で、コンタミネーション（試料の汚染）や測定誤差（特に人的因子による測定誤差）をまねく恐れがあり、分析操作も煩雑になる。本研究では測定の感度・精度・確度の向上を目指してオンラインで前処理と測定を行うことのできる簡易分析システムの開発を目指した。

簡易分析システムはシリンジポンプ、スイッチングバルブ、セレクションバルブ等の各モジュールから構成され各モジュールをコンピュータ接続し、制御プログラムにより各モジュール

をシーケンシャルに精密にコントロールすることができる。そのデバイスにキトサンキレート樹脂を充填したミニカラムを装着し、試料の測定前処理を行うことができる。あるいは、試料液と反応液の混合・反応のプロセスも本デバイスにより効果的に実施できる。

本簡易分析システムに使用する検出器は、ICP-MSやICP-AESのみならず、吸光検出器、蛍光検出器、電気伝導度検出器等、様々な種類の検出器にも対応可能で、その汎用性は高い。

3. まとめ

文化財学分野において分析科学や科学分析技術を活用するためには、分析科学に関する学術研究や科学分析技術の開発という文化財の調査・探究のための基礎研究が大切である。

本研究は科学分析の感度・精度・確度の向上を目指して、主に金属イオンを分離・濃縮できるキトサンをベースにしたキレート樹脂の開発と、迅速・簡便・高感度な簡易分析システムの構築に取り組み、上述の通りの研究成果を得ることができた。

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金若手研究 (B) (No.19710016)、平成20年度ウエスコ学術振興財団学術研究費助成事業研究費および平成20年度吉備国際大学共同研究費により行われた。ここに厚く感謝申し上げます。また御支援、御協力頂いた方々に心より御礼申し上げます。

参考文献

1. K. Oshita, K. Seo, A. Sabarudin, M. Oshima, T. Takayanagi, and S. Motomizu, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *390*, 1927
2. K. Oshita, T. Takayanagi, M. Oshima, and S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **2008**, *24*, 665
3. K. Oshita, T. Takayanagi, M. Oshima, and S. Motomizu, *J. Flow Injection Anal.*, **2008**, *25*, 73
4. L. Hakim, A. Sabarudin, K. Oshita, M. Oshima, and S. Motomizu, *Talanta*, **2008**, *76*, 1256
5. R. K. Katarina, T. Takayanagi, K. Oshita, M. Oshima, and S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **2008**, *24*, 1537
6. Y. Furusho, A. Sabarudin, L. Hakim, K. Oshita, M. Oshima, and S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **2009**, *25*, 51
7. K. Seno, K. Matumura, K. Oshita, M. Oshima, and S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **2009**, *25*, 389
8. K. Seno, K. Matumura, K. Oshita, M. Oshima, and S. Motomizu, *J. Flow Injection Anal.*, in press
9. M. Hosoba, K. Oshita, R. K. Katarina, T. Takayanagi, M. Oshima, and S. Motomizu, *Anal. Chim. Acta*, in press
10. K. Oshita, A. Sabarudin, T. Takayanagi, M. Oshima, and S. Motomizu, *Talanta*, in press

所属：吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科（〒716-8508岡山県高梁市伊賀町8）