

氏名	許 銀超		
学位の種類	博 士 (生物資源工学)		
学位記番号	博 甲 第 8336 号		
学位授与年月日	平成 29年 7月 25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Development of Cellulose-based Sensor and Adsorbent for Copper Ion Detection and Recovery (セルロース基材を用いた銅イオンの検出センサーと回収用吸着材の開発)		
主査	筑波大学教授	博士 (農学)	江前 敏晴
副査	筑波大学教授	工学博士	中嶋 光敏
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山 幹夫
副査	筑波大学准教授	博士 (農学)	小幡谷 英一
副査	筑波大学助教	博士 (生物工学)	小川 和義

論 文 の 要 旨

過剰な銅イオン (Cu^{2+}) を含む水を飲用すれば人体の健康が損なわれて異常をきたし、又動物が摂取すればその生態にも悪影響を与える。著者は、急激な工業化に伴うこのような危惧を考慮し、特に発展途上国で飲料水や工業用水の銅イオン濃度の検査が簡単に行えるように、扱いやすく、低コストで、敏感な、イオン選択性の高い紙基板センサーの開発を研究の対象とした。さらに過剰な銅イオンを回収するための材料開発に関する研究も併せて行い、学位論文とした。

第1章では、医療用検査などの分野で注目されている紙基板上に組み立てる検査キットについて文献等を参考に概説し、セルロース系材料である紙基板の特長を抽出し、重金属イオン検出への応用についてまとめている。

第2章では、著者は紙基板上に作製した微細流路の中をいかに早く水を流すかの技術に取り組んだ。流路はポリスチレンアクリル酸共重合体 (疎水性ポリマー) の水溶液を、試験用手すき紙にインクジェット印刷して疎水性枠を設けた。この枠に囲まれた流路の一端から水を連続的に供給し、毛細管力で自発的に生じる水流の流速 (距離速度) と流量 (体積速度) を測定した。流路の幅は流速には影響せず、繊維が配向する方向に水を流した方が流速、流量とも大きかった。プラズマエッチング処理による紙基板の親水化では流速は大きくなったが、流量には変化がなかった。空隙を小さくして密度を上げる処理として、叩解は流速を低下させるがカレンダーリングは流速にはほとんど影響しないことを見出し、流速や流量を最大にする紙の製造条件を明らかにした。

第3章では、紙基板の銅イオンセンサーの開発の手法について記述し、その有効性を検証している。一定濃度の色素キニザリン (1, 4-ジヒドロキシアントラキノン) のアセトン溶液をインクジェットプリンタで一定量印刷した。乾燥後に 2 ppm 濃度の硝酸銅水溶液に浸漬すると色素は黄色から紫色に変化し、10 分間の浸漬で呈色が安定することが確認できた。2 ppm 濃度は世界保健機関 (WHO) が規定する飲料水の許容限界値であり、この限界値が呈色反応により目視で検出できることを明らかにしている。目視だけでなく蛍光分光分析も適用した。銅イオン濃度と紙基板センサーの表面蛍光強度が直線関係を示すことも併せて明らかにしており、定量分析も可能であることを示している。検出された濃度は、誘導結合プラズマ (ICP) 分析によって測定した銅イオン濃度と非常に高い精度で一致することも確認している。著者は、さらに検出条件の検討を行った。pH 5~9 で呈色が安定していること、試験液が高温になると呈色反応が早く進むこと明らかに

した。また未使用のセンサーに強い紫外線照射を行うと、わずかに退色するので光酸化還元反応を避けて暗い場所に保管すべきであることが述べられている。

第4章では、著者は再生可能で生分解性のある、色素吸着特性を利用するセルロース系銅イオン回収材の開発を進めている。ビスコース法を使ってスポンジ状の多孔性セルロースディスクを調製し、セルロースナノファイバー（CNF）で補強し、色素を非共有結合させる修飾を迅速で簡便なディップコーティング法を行い、回収材（色素吸着ディスク）を調製した。補強材として利用したCNFは竹パルプを機械的な対向衝突法によって調製した材料であり、色素吸着ディスクのイオン選択性を維持するのに有用である。さらに色素吸着ディスクの銅イオン吸着性能を評価し、その性能に及ぼすpH及びリサイクル利用の影響を調べたところ、色素吸着ディスクは、多孔質で、再利用性と生分解性を有し、低コストで製造できることがわかった。用水からの銅イオン回収において有望な材料であることが示された。

第5章では、以上の成果を総括している。地球上における最大量のバイオマスであるセルロース及びその応用材料である紙とインクジェット印刷技術を生かし、動力を使わず紙だけを使って液体をできるだけ高速に輸送する技術、色素の銅イオン吸着選択性を利用して、飲料水として許容される上限値付近の銅イオン濃度が測定できる紙基板センサー技術、さらにそのセンシングメカニズムを3次元構造のCNF補強型多孔性再生セルロース材料に応用し、農業工業用水や湖沼河川水に混入した銅イオンを回収するシステムに発展させたことを記述している。

審 査 の 要 旨

本論文は、発展途上国での急速な工業化の進展に伴う重金属の環境への排出によって飲料水や産業用水の汚染が懸念される状況において、特に銅イオン濃度を目視検出できる紙基板センサー、汚染水から銅を回収できるセルロース系回収材の製造技術を提案している。銅イオンを選択的に吸着してキレートを形成し、紙の繊維表面にも強く吸着する色素溶液をインクジェット技術によって定量分注して作製する技術、多孔質セルローススポンジの調製とセルロースナノファイバとの複合化による高強度化技術などを独自のアイデアで開発している。新規で有用な技術的基礎的知見と信頼性のある方法が示されており、製品化による環境保全へ貢献が期待できる。

平成29年6月1日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（生物資源工学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。