

## 2022年度 博士前期課程学位論文要旨

学位論文題名 (注: 学位論文題名が英語の場合は和訳をつけること)

放射線グラフト重合を活用したガドリニウム吸着材の開発

学位の種類: 修士(放射線学)

東京都立大学大学院

人間健康科学研究科 博士前期課程 人間健康科学専攻 放射線科学域

学修番号 21897714

氏名: 楚山 翔

(指導教員名: 井上 一雅)

注: 1ページあたり 1,000 字程度 (英語の場合 300 ワード程度) で、本様式 1~2 ページ (A4 版) 程度とする。

河川や内湾の水に含まれる希土類元素のガドリニウムの濃度が、他の希土類元素と比較して顕著に高いことが報告されており、原因として MRI 検査で用いられるガドリニウム造影剤が考えられている。ガドリニウムは原子番号 64 の希土類元素に分類されるが、生物に対して毒性を示す重金属でもある。したがって、造影剤としての利用においてはキレート構造を付与することにより人体で毒性を発現することなくすみやかに排泄されるように設計することで人体投与から尿中排泄までの安全性を確保している。このガドリニウム造影剤は、排尿後、下水処理施設において除去されずに河川等に放流されているのが現状である。放流されたガドリニウム造影剤は太陽光に暴露されることでキレート構造が破壊され、水生生物による摂取にともない体内に蓄積し、生命に影響を及ぼす。また、それを人が摂取することで健康に悪影響を及ぼすことが懸念されている。これまで、金属元素吸着材としては活性炭や粒子状吸着材が開発されてきたが、吸着率が 1% 程度と低く、吸着速度が遅い点が課題である。

本研究では、放射線グラフト重合法により、ガドリニウムを捕捉する新たな吸着材の製造技術を構築し、ガドリニウムに起因した環境負荷の軽減による安心安全な水資源の確保を目的とした。

ポリエチレン製不織布を基材に用いたグラフト重合および転化反応における特性を評価し、より高い吸着性能をもつ吸着材を作製するための最適な条件を検討した。グラフト重合工程では、様々な官能基を容易に導入可能なエポキシ基を有するメタクリル酸グリシジル (GMA) をモノマーとして用いた。また、転化反応工程では、汎用性のあるイミノ二酢酸基、リン酸基、グルカミン基の 3 種類の官能基を導入した。さらに作製した吸着材を用いてガドリニウム吸着試験を行い、性能を評価した。また、従来の吸着材として市販品の粒子状吸着材とグラフト重合によって作製した吸着材との性能の比較を行った。

ポリエチレン製不織布に対する GMA のグラフト重合条件を検討した結果、線量依存性および反応時間依存性について、高線量照射、および長時間の反応によって高いグラフト率のグラフト材を得ることができることが判明した。IDA 基の転化反応条件を検討した結果、反応に用いるグラフト材のグラフト率が官能基導入量に影響する因子であることが判明した。より高いグラフト率のグラフト材を用いることで高い官能基導入率の吸着材を得ることができ、加えて、高濃度の溶液で反応を行うことでより早く IDA 基の導入が可能であった。P 基の転化反応条件を検討した結果、反応に用いるグラフト材のグラフト率および反応溶液の濃度が官能基導入量に強く影響することが判明した。NMDG 基の転化反応条件を検討した結果、反応時間の経過に伴って高い官能基導入量の吸着材が得られた。さらに作製した吸着材を用いてバッチ吸着試験およびカラム通水吸着試験を行い吸着材の吸着性能を

評価した。また粒子状吸着材とグラフト吸着材のガドリニウム吸着の評価を行い、グラフト吸着材の特長を確認した。pH 依存性としては、IDA 基および P 基吸着材においては pH4 ~6 の範囲においてより多くのガドリニウムを吸着できることが判明した。NMDG 基吸着材においては pH4 からアルカリ性側になるにつれてより多くのガドリニウムを吸着する傾向を示した。また、どの pH においても P 基、IDA 基、NMDG 基の順に高いガドリニウム吸着性能をもっていることが判明した。吸着速度を評価した結果、グラフト吸着材および粒子状吸着材の比較としては、粒子状吸着材の欠点である吸着速度においてグラフト吸着材は 2.6 倍の速さで吸着でき、高い吸着性能をもつことが明らかになった。IDA 基および P 基型吸着材の比較としては、吸着が進むにつれて IDA 吸着材の方が先に吸着速度の低下がみられ、pH 依存性の際にも確認したように P 基吸着材の方がより吸着量が大いという結果が速度依存性の試験からも明らかとなった。濃度依存性を評価した結果、どちらの官能基においても濃度を高くすることで高いガドリニウム吸着量を得たが、官能基による差は見られなかった。カラム通水吸着試験を行った結果、通液速度  $SV100\text{ h}^{-1}$  では、粒子状吸着材は通過する溶液中のガドリニウムを吸着しきれず  $BV100$  程度で破過した。一方でグラフト吸着材は  $BV2,200$  程度のガドリニウム溶液に対して溶存するすべてのガドリニウムを吸着することが可能であり、グラフト吸着材によってガドリニウム吸着処理の速度を向上させ、処理時間の短縮が可能であることが示された。さらに IDA 基および P 基吸着材を充填したカラムに通液速度  $SV500\text{ h}^{-1}$  で通液させて吸着試験を行った結果、IDA 吸着材においては吸着材体積の 1,900 倍程度、P 基吸着材においては 5,200 倍程度の溶液中のガドリニウムを吸着することが可能であったことから P 基のガドリニウム吸着性能の高さが示された。また、ガドリニウム吸着後、 $1\text{ mol/L}$  の塩酸溶液を通液させることで吸着したガドリニウムをおよそ 1000 倍に濃縮し回収することに成功した。

本研究ではグラフト重合を活用したガドリニウムに対する吸着材を作製することで従来の粒子状吸着材と比較すると吸着速度に優れた吸着材の開発に成功した。作製した吸着材はバッチ吸着試験では 2.6 倍以上の速度で吸着可能であり、また、カラム通水試験では一般的な粒子状吸着材の 50 倍の通液速度の  $500\text{ h}^{-1}$  での吸着が可能であった。

また、金属吸着において汎用性の高い IDA 基、P 基、NMDG 基のうち、特に P 基におけるガドリニウム吸着性能が高く、本研究にて作製した P 型吸着材は吸着材体積の 5,200 倍の溶液中のガドリニウムを吸着することが可能であった。つまり、成人の平均的な尿量は  $200\sim 300\text{ mL}$  であるため、僅か  $1\text{ mL}$  の吸着材によっておよそ 20 人分の尿を処理できるため、効率的なガドリニウム吸着が可能である。