



| | |
|--------------|---|
| Title | 磁気力制御技術の高度利用に関する研究：環境浄化 および医療への応用 |
| Author(s) | 森, 達也 |
| Citation | 大阪大学, 2017, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/61757 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

磁気力制御技術の高度利用に関する研究
—環境浄化および医療への応用—

森 達 也

2016 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序章 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 本論文の目的と構成 | 2 |
| 第2章 ポルトランドセメントにおけるセシウムの吸着状態の解析と汚染コンクリート廃材の減容化手法への応用 | 5 |
| 2.1 はじめに | 5 |
| 2.2 セメント系材料における Cs の吸着状態の調査 | 5 |
| 2.2.1 吸着形態の調査 | 5 |
| 2.2.2 深さ分布の調査 | 9 |
| 2.2.3 Cs 吸着強度の調査 | 12 |
| 2.3 汚染コンクリート瓦礫減容化技術の検討 | 14 |
| 2.4 磁気力を利用した表面研磨処理システムの提案 | 19 |
| 2.4.1 ジルコニアボールを用いることによる問題点 | 19 |
| 2.4.2 磁気力を利用した表面研磨処理システム | 20 |
| 2.4.3 磁気攪拌(研磨)の有効性の確認 | 20 |
| 2.5 結論 | 24 |
| 第3章 磁気アルキメデス技術を用いた構造異性体分離の研究 | 27 |
| 3.1 はじめに | 27 |
| 3.2 磁気アルキメデス法の理論 | 27 |
| 3.3 ペレット状に成型した構造異性体の分離 | 32 |
| 3.3.1 計算による浮上高さの推定 | 32 |
| 3.3.2 実験方法 | 34 |
| 3.3.3 実験結果と考察 | 35 |
| 3.3.4 まとめ | 36 |
| 3.4 紛体の構造異性体の分離 | 36 |
| 3.4.1 粒子分離の問題点 | 36 |
| 3.4.2 ゼータ電位 | 36 |
| 3.4.3 媒質の検討 | 38 |
| 3.4.4 磁場配置の検討 | 39 |
| 3.4.5 計算による分離可能性の検討 | 41 |
| 3.4.6 磁気分離による分離可能性の検証 | 43 |
| 3.5 高効率分離が可能な超電導磁石の検討 | 43 |
| 3.6 結論 | 45 |
| 第4章 回転磁場を用いた薬剤配送システムのための基礎的研究 | 47 |

| | | |
|-------|----------------------------------|----|
| 4.1 | はじめに | 47 |
| 4.2 | 磁場回転型薬剤配送システムの理論 | 48 |
| 4.2.1 | 強磁性薬剤の制御理論 | 48 |
| 4.2.2 | 磁場回転型薬剤配送システムの概念 | 48 |
| 4.2.3 | 粒子が血管内壁に付着する前 | 50 |
| 4.2.4 | 粒子が血管内壁に付着した後 | 50 |
| 4.2.5 | 粒子軌跡計算 | 51 |
| 4.3 | 磁場回転型薬剤配送システムを用いた模擬実験 | 53 |
| 4.3.1 | 実験方法 | 53 |
| 4.3.2 | 結果と考察 | 54 |
| 4.3.3 | 結論 | 56 |
| 4.4 | 電磁石を用いた磁場回転型薬剤配送システムの模擬実験 | 56 |
| 4.4.1 | 回転磁場の印加方法 | 57 |
| 4.4.2 | 模擬強磁性薬剤の集積 | 60 |
| 4.5 | 集積実験の結果と考察 | 62 |
| 4.5.1 | 回転磁場の中心軸上ではない場合 | 62 |
| 4.5.2 | 回転磁場の中心軸上の場合 | 62 |
| 4.6 | 実用に向けての検討と超電導磁石を用いた集積装置の提案 | 65 |
| 4.7 | 結論 | 69 |
| 第5章 | 総括 | 72 |
| 原著論文 | | 74 |
| 謝辞 | | 75 |

第1章 序章

1.1 はじめに

本研究は高度な磁気力制御により、磁場を利用した産業を発展させることを最終的な目的とする。まず、他の物理的制御技術に対する磁気力制御技術の特徴と有用性について述べる。磁気力は、非接触であっても磁場下にある全ての物質に作用する力であり、その大きさは物質の観点からは磁氣的性質と体積、磁場発生源の観点からは磁場の強さと磁場勾配に依存する。したがって、対象物質の特性に基づき、対象に作用させる磁気力を制御する技術、すなわち磁気力制御技術によって、対象物質の運動や変形を遠隔で操作することが可能である。

本技術の特徴として、

- ① 磁場発生源と対象物質との間に強磁性体を除く介在物が存在しても遠隔操作が可能である
- ② 磁場発生源と対象物質との間に媒質が無くても遠隔操作が可能である
- ③ 広範囲に大きな力を作用させることが可能である

という特徴が挙げられる。

対象物質に対して遠隔で物理的外力を作用させる、あるいは遠隔でエネルギーを与えるための他の手段として、音波・超音波、光、熱、電波などが挙げられる。これらの手段と磁気力制御技術を比較すると、音波・超音波の伝搬には、振動が伝わるための気体・液体・固体などの媒質が必須であり、真空中では伝搬しない。また発生源と対象物質の間に介在物が存在すると反射や回折が起こる。光の伝搬では、光源と対象物質との間の介在物により、吸収、反射、屈折が起こる。熱の伝搬では、伝導、対流、放射（輻射）があるが、伝搬は介在物の影響を受けることが普通である。また、伝導や対流では熱を伝えるための媒質も必要となる。電波においても、介在物による反射や屈折、回折が起きる。これらのことより、磁気力制御技術は他の制御技術と比較して、介在物の影響を受けることなく、また媒質を必要とせず、制御対象に大きな力を遠隔で作用させることができるという特徴がある。

本研究では、このような特徴を持つ磁気力を高度利用する技術を提案することで、新たな「磁場産業」の創生の可能性を検討する。ここで本論文における「磁場産業」とは、磁気力制御を行い、目的とする結果を得るための技術の産業利用のことを意味しており、従来では困難であった技術のブレークスルーを可能にした、新たな産業のことである。現在の「磁場産業」の一例として、例えば MRI (Magnetic Resonance Imaging : 核磁気共鳴画像法) が挙げられる。これは、ある種の原子核を均一な静磁場下に置いた場合に、特定の電波エネルギーを選択的に吸収する NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) 現象を用いて、水や脂肪に含まれる水素原子核の分布を画像化する装置である。高磁場の発生に用いられる超電導線材の主な産業利用について Fig.1-1 に示す。MRI や NMR、加速器などの大型機

器への応用が約 85 %と大半を占めており、利用されている産業分野が限定的であることを示している。

そこで本研究では、磁場産業の幅広い分野への拡大を目指し、磁気力制御技術の高度利用を検討した。ここで、本論文における高度利用とは以下の2つの意味を持つ。1つは磁気力制御技術を用いて既存技術より高度な技術を実現すること(①既存技術への高機能性付与)、もう1つは磁気力制御技術を用いて既存技術では困難であったことを可能にすること(②新奇技術の創生)を意味する。

磁場産業の拡大に貢献し得る磁気力制御の高度利用の手法として、本研究では「磁気攪拌(研磨)」「磁気浮上(沈降)」「磁気集積」の3つの手法を提案した。「磁気攪拌(研磨)」技術は有害物質除去やリサイクルに、「磁気浮上(沈降)」技術は環境低負荷化学プロセスに、そして「磁気集積」技術は低侵襲治療に、それぞれ応用できる可能性がある。

本論文では上記の磁気力制御技術の高度利用により、環境中の有害物質除去、環境低負荷化学プロセスおよび低侵襲治療に関する磁場産業（磁気力制御技術を用いた産業）の拡大のための磁気力制御システムの新概念の提案を行い、その実現可能性について検討した。

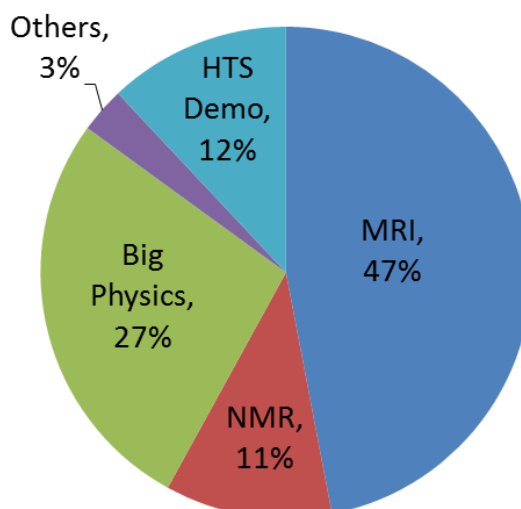


Fig. 1-1 Applicable device of superconducting wire¹⁾

1.2 本論文の目的と構成

本論文では、磁気力制御技術の高度利用の可能性について検証し、実用化に向けたシステムの提案を行うことで、磁場産業の拡大に繋げることを目的とした。Fig.1-2 に本論文の構成をまとめた。

第二章では、有害物質除去とリサイクルを目的として、磁気攪拌(研磨)技術を用いた汚染瓦礫の表面研磨処理システムの提案を行った。表面研磨材として加工鉄球を用い、容器外部から印加する磁場の周期的変動によりがれきを攪拌することで、破碎を抑制しながら表面研磨を制御するシステムを提案した。このシステムを用いて、模擬汚染セメント建材の研磨条件を検討し、磁気力制御による研磨量の調整、破碎の抑制が可能であることが見出された。これらの結果より、磁気力制御によって汚染がれきとして排出される汚染コンクリート廃材を効率的に研磨することで廃材を再利用できるようにし、放射性廃棄物を減容化できる可能性が示された。がれき等の攪拌における従来技術としてプロペラ攪拌が挙げられるが、プロペラ攪拌と比較して攪拌・研磨の促進が行われ、大量処理において必要な鉄球の数が増えても研磨後に磁気力で全て回収できるという利点を持つため、第二章にお

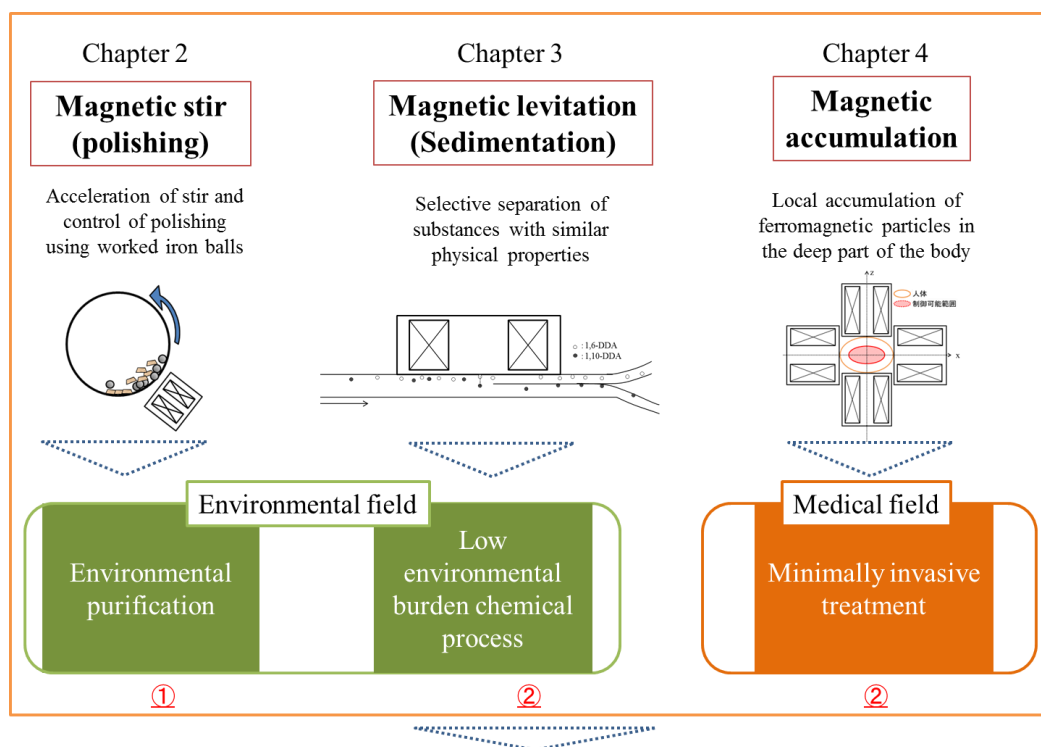
ける高度利用は、前述の「①既存技術への高機能性付与」に該当する。

第三章では、環境低負荷化学プロセスの実現を目的として、磁気浮上(沈降)技術を用いた構造異性体の新たな分離法の提案を行った。物理的性質が近いため分離が困難な構造異性体の1つである 1,6-DDA と 1,10-DDA を分離対象に用いた。磁気アルキメデス法を用いて、適切な媒質の選択・実験体系の構築を行うことで、分離対象の間に浮上(沈降)差を生じさせ、分離の可能性を示した。また、より高精度な 1,6-DDA と 1,10-DDA の分離が可能となる超電導磁石の仕様の検討を行った。これまで物理的性質の近い物質の選択的磁気分離は困難であったが、磁気浮上(沈降)技術を用いることで分離が可能であることが示されたため、第三章における高度利用は、前述の「②新奇技術の創生」に該当する。

第四章では、低侵襲治療の実証を目的として、磁気集積技術による体内深部への強磁性粒子の集積を行った。まず、粒子軌跡計算によって回転磁場による強磁性粒子の集積の確認を行った。次に、永久磁石を回転させた模擬実験により、回転磁場の中心軸上にのみ粒子を集積させることが可能であることを確認した。そして、電磁石を用いた回転磁場による集積実験により、特定の血管の任意の場所における強磁性薬剤の集積の可能性が示された。これらの結果を基に、人体への適用が可能な超電導磁石の仕様について検討を行った。従来技術では、体外深部への強磁性薬剤の集積が困難であったが、回転磁場を用いることで体内深部への強磁性薬剤の集積を可能にしたため、第四章における高度利用は、前述の「②新奇技術の創生」に該当する。

第五章では、本論文を総括した。

以上の結果より、磁気力制御技術の高度利用の可能性について検証し、磁場産業の拡大に繋がる実用化に向けたシステムの提案を行った。



Expansion of the magnetic field industry

Fig. 1-2 Whole image of this study

参考文献

1. K. Marken : "Industrial Perspective: Where are we now and where should we go.," Applied Superconductivity Conference 2004

第 2 章 ポルトランドセメントにおけるセシウムの吸着状態の解析と汚染コンクリート廃材の減容化手法への応用

2.1 はじめに

2011 年 3 月 11 日に生じた福島第一原子力発電所事故により大量の放射性物質が広範囲に拡散し、周辺地域の空間線量率が大幅に上昇した。宅地において庭土の除染を行う場合、表土 2~6 cm を除去することでおよそ 90 % の Cs を除去可能である。¹⁻²⁾ しかし、建材の中には Cs を強固に吸着するものが存在し、除染が困難である場合もある。現在住宅除染で問題となっている Cs のうち、粒子を媒介して吸着した Cs は比較的容易に除去可能であるが、イオンの状態で吸着した Cs は建材と直接的に吸着しており、脱離が容易でない。³⁾ このように除染後も建材表面に残存した Cs が、宅地において空間線量率を引き上げる主な要因の一つになっていると推測される。また放射性物質で汚染されたコンクリートなどの建材がれきは、その量が膨大であるため、可能な範囲で再利用されている。しかし、建材として再利用するためには、放射性セシウムについてクリアランスレベルである 100 Bq/kg 以下を達成する必要がある、また覆土 30 cm 以上を行う路盤材として用いる場合にも 3000 Bq/kg 以下を達成する必要がある。⁴⁾

本研究の目的は、まず建材における Cs の吸着状態を明らかにし、次の段階としてこれを基にしたコンクリート建材の適切な除染手法、さらには汚染がれきとして排出される汚染コンクリート廃材を低放射能濃度の部分と高放射能濃度に分離し、低濃度分を再利用可能にすることで廃材を減容化可能な手法を提案することである。

本研究では建材の中でも特に普通ポルトランドセメント等に着目して研究を行った。これは、住宅建材として広く用いられているためであるが、福島第一原子力発電所の廃炉作業で発生する廃棄物の大部分を占めるのがコンクリート瓦礫であるためであることも視野に入れている。ここでは第一段階として、セメント系材料における Cs 状態を明らかにするために、(1) 吸着形態、(2) 深さ方向の分布、(3) 吸着強度の 3 つの観点から調査を行った。次に、これらの実験結果を基に、最適な除染および廃棄物の減容化のプロセスについて検討を行った。そして、これらの結果を基に磁気力を利用した表面研磨処理システムの提案を行った。

2.2 セメント系材料における Cs の吸着状態の調査

2.2.1 吸着形態の調査

建材に吸着した Cs の吸着形態について、大きく分けて Fig. 2-1 に示す二種類の形態を想定した。一つは、雨水に溶解したイオン状態の Cs、あるいは硫酸塩などの水溶性のエアロゾル⁵⁾によって運搬された Cs がコンクリート表面に付着したのち雨水等に溶解したものが、水分の吸収により材料内部に浸透し、材料に直接的に吸着したものであり、二つ目は、水に不溶な土壌や有機物粒子等に Cs が吸着し、その粒子が材料表面に吸着することで、Cs

が間接的に材料に吸着した Cs である。それぞれの吸着形態の表面汚染への寄与について調査するために、福島県内で採取した実汚染物を用いて実験を行った。

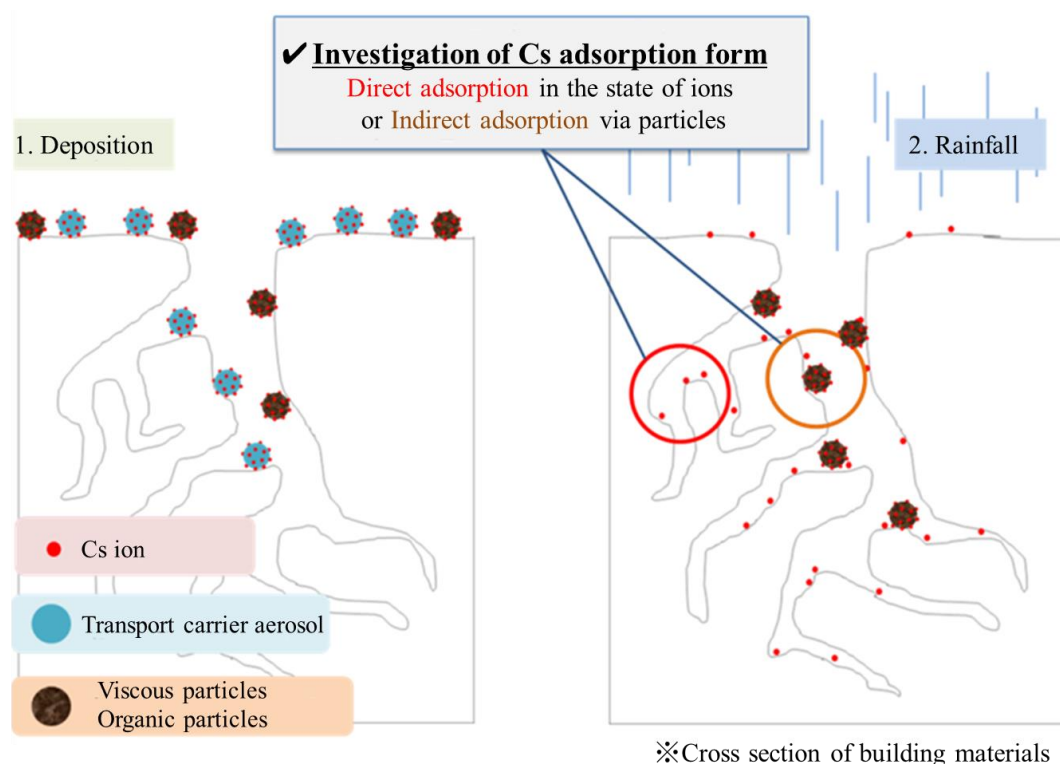


Fig. 2-1 Adsorption state of radioactive cesium

まず福島県内で採取した汚染セメント瓦を、ダイヤモンドカッターを用いて幅 80 mm × 80 mm、厚さ 14 mm に加工した。試料片の表面線量の評価は、GM 計数管(TGS-146B, ALOKA)を用いて計測した計数率 (cpm : counts per minute) を用い、試料片を超音波処理した際のろ液や脱離粒子の放射能濃度については、CsI シンチレーション検出器 (KRS2000, Kansai Electronics Co., Ltd.) を用いて計測した。

まず、処理前の試料片の計数率を、GM 計数管を用いて時定数 30 秒で 120 秒間測定し、5 回の測定結果から平均値を求めた。次に、間接的に吸着した Cs の表面汚染への寄与を調べるために、50 mL の水道水で 10 分間超音波洗浄を行い(ASU-2D、アズワン株式 12 会社、43 kHz)、表面に付着した粒子を脱離させた。表面に付着した粒子を脱離させた。この条件は、文献(6)を参考にして設定した。試料片を 80 °C で乾燥させ、GM 計数管を用いて試料片の計数率測定を行った。このとき、超音波洗浄前後における試料片の計数率の変化を粒子に吸着した Cs の脱離によるものとし、表面に付着した粒子の表面線量への寄与割合を算出した。また粒子に吸着した Cs と、溶液に溶け出したイオン状態の Cs について確認するため、超音波洗浄後の洗浄水をメンブランフィルター (0.45 μm, メルクミリポア) を用

いてろ過した。0.45 μm のフィルター通過分には、孔径 0.45 μm 以下のコロイド態や溶存有機物付着態もこの中に含まれるが、分析法の定義上通過分を溶存体と分類することが多いため、この孔径のフィルターを用いた。⁽⁷⁾ ろ過後、分離粒子を 80 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、顕微鏡観察を行った。ろ液と分離粒子の放射能濃度については CsI シンチレーション検出器で 1800 秒間測定し、 ^{137}Cs のピーク (662 keV) の計数率によって評価を行った。

Fig. 2-2 にイオンの状態で直接的に吸着した Cs の表面汚染密度への寄与割合を示す。多重比較検定の結果、超音波洗浄前後で計数率に有意差がなかった。この結果から、粒子を媒介して間接的に吸着している Cs の表面線量への寄与は小さく、イオンの状態で直接吸着した Cs が大きく表面汚染に寄与していることが示唆された。また、洗浄液のろ液は検出限界以下であり、超音波洗浄により脱離した粒子からは $^{134,137}\text{Cs}$ が検出された。Fig. 2-3 に分離粒子の顕微鏡観察の結果を示す。図に示すように、数 μm ～数十 μm 程度の土壌由来と見られる微粒子が観察された。以上から、Cs は直接的かつ強固に吸着しており、除染率低下を引き起こしていると考えられる。セメントの主成分は石灰 (CaO) であり、その他の主な構成成分として、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3) などが挙げられる。セメント固化体の主成分は C-S-H と呼ばれる珪酸カルシウム水和物である。C-S-H は、シリカ四面体シートとカルシウム八面体シートが積み重なった積層構造を持っている (Fig. 2-4)。⁽⁸⁾ Cs の吸着は C-S-H が大きく寄与しており、イオン交換により積層構造の層間に Cs を強固に吸着する⁽³⁾。これが固定態 Cs である。またセメント水和物は、 SiOH 基等の官能基による変異電荷を持っており⁽⁹⁾、クーロン相互作用によって表面に Cs を吸着すると考えられる。これが置換態 Cs である。このように、セメントにおける Cs の吸着は、セメント固化体を構成するセメント水和物が担っているといえる。

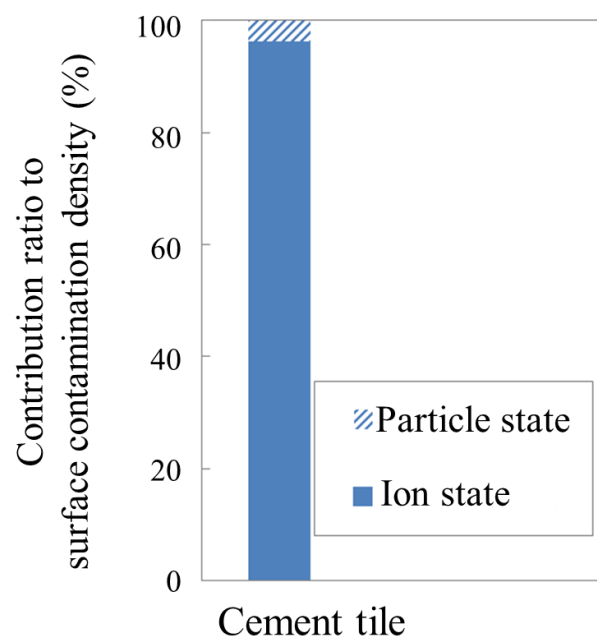


Fig. 2-2 Contribution ratio to surface dose

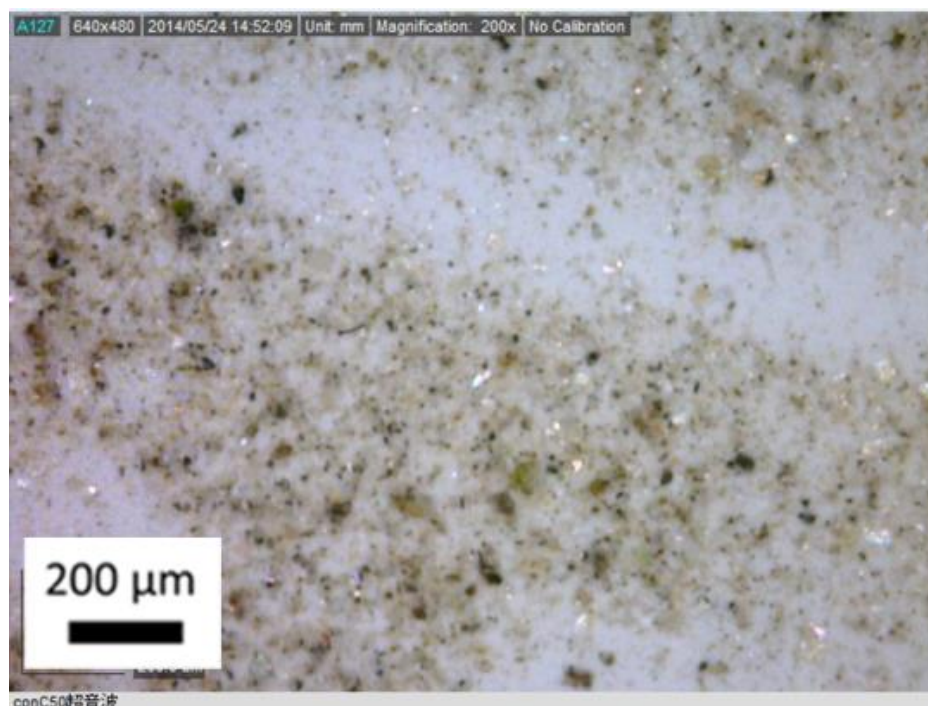


Fig. 2-3 Separated particles recovered by ultrasonic washing

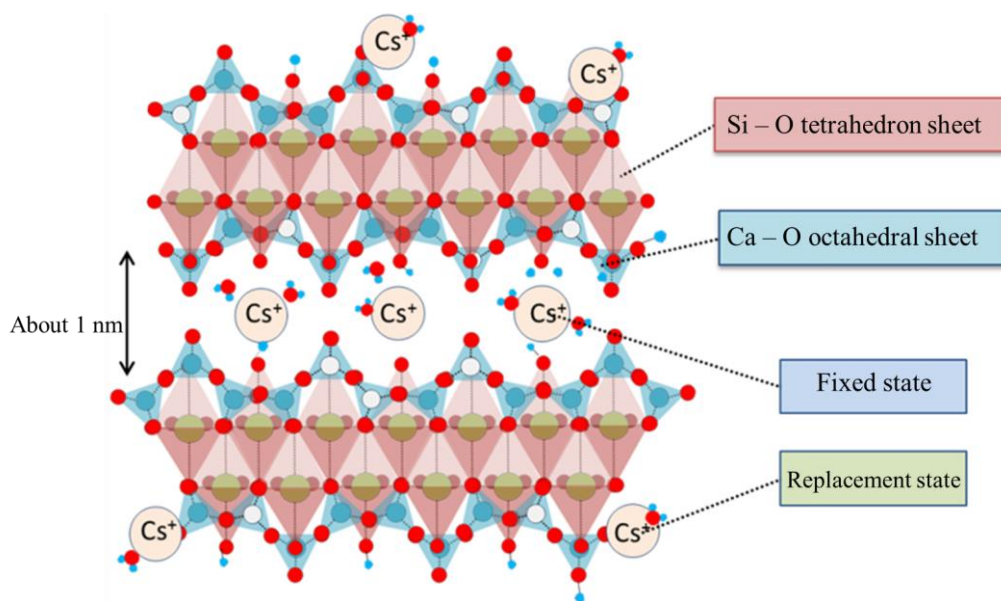


Fig 2-4 Cs adsorption mechanism of C-S-H

2.2.2 深さ分布の調査

Cs 吸着形態に関する実験結果から、セメント瓦の表面汚染は、イオンとして材料に直接吸着している Cs が大きく寄与していることが明らかになった。イオンの状態で材料に直接的に吸着した Cs を物理的に除去する場合、雨水の浸透に伴い、建材表面からどの程度の深さまで Cs が浸透しているのかを明らかにする必要がある。そこで、福島県内で採取した実汚染物の表面を段階的に切削し、放射線計測を行うことで、Cs の深さ分布の調査を行った。実験には、前節で超音波洗浄した後の試料片を用いた。試料片の表面を、電気ディスクグラインダ (PDA-100J, 日立工機) と紙やすり (320-Cw, 日本研紙) を用いて切削し、切削した深さごとの表面線量を測定した。切削深さは試料片の厚さをデジタルノギス (DIGIMATIC CALIPER, Mitutoyo) を用いて測定した切削前の厚さと切削後の厚さの差分とした。CsI シンチレーション検出器 (KRS2000, Kansai Electronics Co., Ltd.) と GM 計数管 (TGS-146B, ALOKA) を用いて、切削深さごとの放射能面密度および表面汚染密度をそれぞれ測定し、深さ方向の Cs 分布の評価を行った。

Table 2-1 に放射線測定に用いた検出器について示す。CsI シンチレーション検出器等のシンチレーション式の放射線検出器や Ge 半導体検出器は、透過力の高い γ 線を対象にしている。そのため、試料内部に浸透した Cs についても検出が可能であり、試料に吸着した Cs の放射能の総量を知るのに有利である。ただし、Cs の崩壊過程では γ 線だけでなく、 β 線も放出される。そこで Cs から放出される β 線を対象に、GM 計数管による測定も行った。 β 線は γ 線に比べ透過性が低く、試料内部に吸着した Cs から放出された β 線は試料により自己遮蔽される。そのため、GM 管で計測を行った場合、主に試料表面の Cs が放出した β 線を

検出することで、表面の汚染密度を知ることが出来る。そこで一つの試料片に対して、CsI シンチレーション検出器と GM 計数管の両方を用いて測定を行い、CsI シンチレーション検出器により実測した計数率から、Cs の放射能面密度[Bq / cm²]を算出し、GM 計数管を用いて計測した計数率を表面汚染密度[cpm / cm²]とした。

Table 2-1 Detector used for radiation measurement

| Detector | Evaluation item | Figure number | Target radiation | Target cesium |
|---|---|---------------|------------------|---------------------|
| Scintillation detector (CsI, NaI), Ge semiconductor detector | Radioactivity surface density [Bq/cm ²] | 10 | γ-ray | Surface + Inside |
| GM counter tube | Surface contamination density | 11 | β-ray (γ-ray) | Surface |

CsI シンチレーション検出器による測定は 600 秒間行い、¹³⁷Cs のピーク(662 keV) の計数率から、¹³⁷Cs の放射能 R_{sa}を求めた。放射能 R_{sa}は式(2-1)で表される。ここで、標準線源としては ¹³⁷Cs 密封線源 (0.25uCi at MAY 2012, Spectrum Techniques) を用い、検出効率ξは標準線源を点線源とみなし、EGS (Electron-Gamma Shower) コードシステムを用いて行ったシミュレーションによって求めた。この値から式(2-2)を用いて ¹³⁴Cs の放射能を推定し、さらに式(2-3)を用いて ¹³⁷Cs と ¹³⁴Cs の放射能面密度 G (Bq / cm²)の和を求めた。GM 計数管による測定は、時定数 30 秒で 120 秒間測定し、5 回の測定結果から計数率(cpm)の平均値を求め、試料の見かけの表面積でこれを除し、表面汚染密度[cpm / cm²]とした。これらの測定結果から Cs 深さ分布の評価を行った。

$$R_{sa} = \frac{C_{sa} \times \chi}{\xi} \dots\dots\dots (2-1)$$

(ξ：標準線源を 1 とした場合の試料の検出効率、C_{sa}：実測した試料の計数率、
χ：換算係数(Bq / cps))

$$R_{134}(t) = R_{137}(t) \times 0.35 \dots\dots\dots (2-2)$$

$$G = \frac{R_{134+137}(t)}{S} \dots\dots\dots (2-3)$$

(S：試料測定面の見かけの表面積(cm²))

Fig. 2-5 にセメント瓦の放射能面密度を示す。横軸に切削深さ [μm]、縦軸に放射能面密度 [Bq/cm^2] を示す。グラフには、各放射線計測における標準偏差を σ とした場合の計測誤差 3σ を示している。950 μm 切削後において、放射能面密度が 88 % 低下しており、1600 μm の時点で 99 % 低減した。Fig. 2-6 にセメント瓦の表面汚染密度を示す。横軸に切削深さ [μm]、縦軸に表面汚染密度 [cpm/cm^2] を示す。950 μm 切削後において、表面汚染密度が 80 % 低下しており、1600 μm の時点で 95 % 低減した。これらの結果から、セメント瓦における Cs の浸透深さは表面からおおよそ 1~2 mm であることが示された。一般にセメント系材料に含まれる骨材は表面には現れず、コンクリートやモルタルへの Cs 吸着は、セメント基質が大きく影響する。⁽¹⁰⁾ このことから、セメント系材料の種類による吸着メカニズムは大きくは変化しないと推察される。K. Maslova らの研究⁽¹¹⁾では、セメント表面から 600 μm 以内に 90 % の Cs が存在していたという報告がある。この報告からも、降雨等の環境条件によってセシウムの深さ方向の分布は大きくは変化せず、1~2 mm 程度の表面切削でほとんどのセシウムを除去できることが示された。

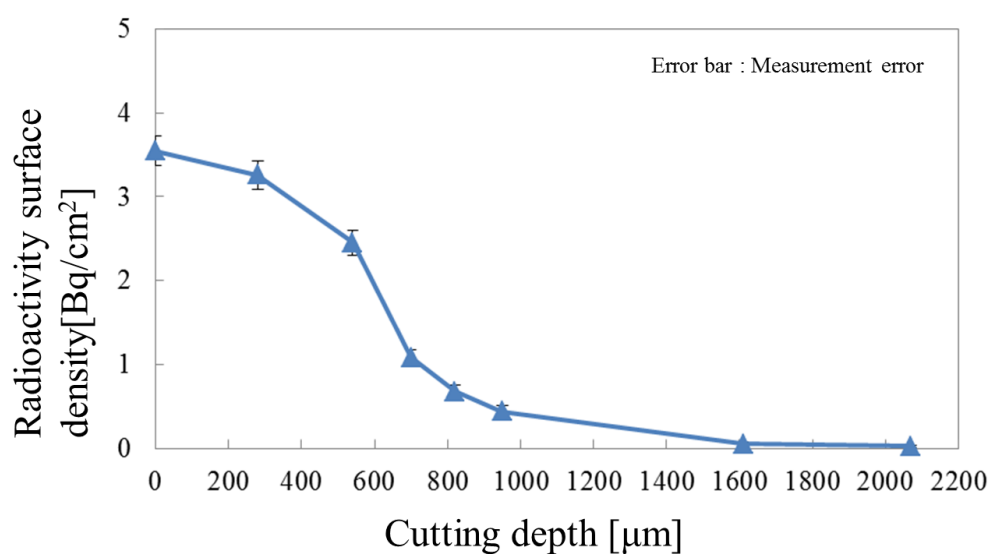


Fig. 2-5 Radioactivity surface density of cement tile (Surface + inside : γ -ray)

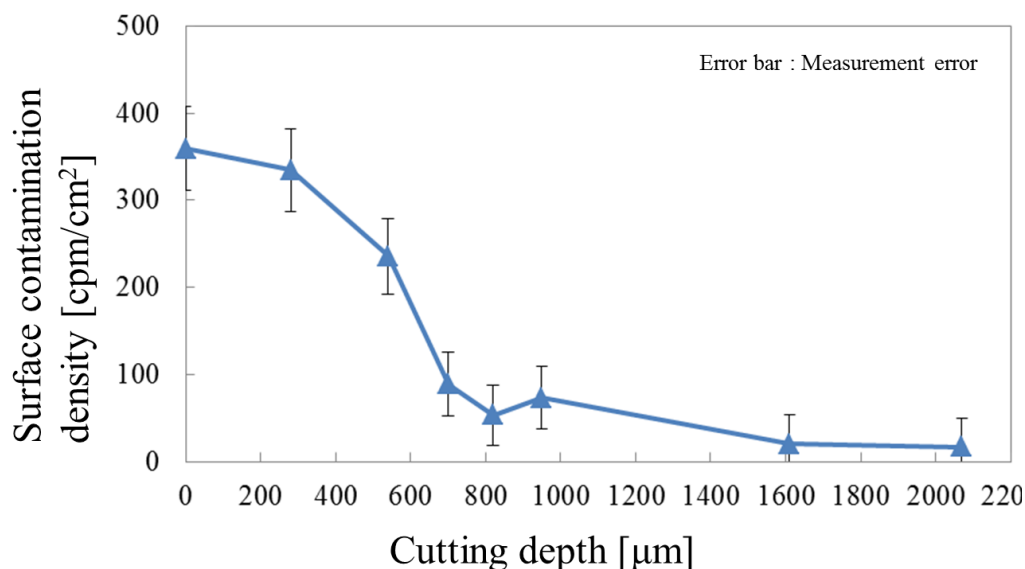


Fig. 2-6 Surface contamination density of cement tile (Surface : β -ray)

以上の計測結果から、材料表面に Cs が吸着しているため、表面切削等の物理的な除染手法が有効であると考えられる。

2.2.3 Cs 吸着強度の調査

次に、イオン状態で吸着した Cs の吸着強度について調査した。福島県内で採取した実汚染物を用いた Cs 脱離実験を行い、硝酸（以後 HNO_3 ）と塩化カリウム溶液（以後 KCl ）の 2 種類の溶液を用意し、濃度の異なる溶液に段階的に浸漬することで、溶液の種類とその濃度による脱離効果の違いを評価した。

試料は前節と同じものを 2 個用意し、Sample I、Sample II とした。粒子で吸着した Cs を脱離するために、試料片を 50 mL の水道水で 10 分間超音波洗浄(100 rpm)し、洗浄後 80 °C で乾燥させた。まず、Sample I を HNO_3 (0.01 mol/L) に 1 時間浸漬、振とうし、80°C で乾燥させたのちに再び計数率の測定を行った。測定後 HNO_3 (0.05 mol/L) を用いて Sample I に対して同様の処理を行い、計数率を測定した。さらに HNO_3 (0.1 mol/L) を用いて同様の処理を行い、計数率測定を行った。これらの処理により、溶液中のカチオン存在量が脱離効果に与える影響を調べた。本章における計数率測定は、NaI シンチレーション検出器(EMF211, EMF Japan Co.,Ltd.) を用いた。測定は 600 秒間行い、 ^{137}Cs のピーク(662 keV) の計数率 [cps] を算出した。そして計数率から、式(2-4)により Cs 脱離率 [%] を求めた。 C_a は超音波洗浄後の試料片の計数率を示しており、 C_b は各溶液に浸漬、振とう後の計数率を示している。

$$Cs\text{脱離率} = \left(1 - \frac{C_b}{C_a}\right) \times 100 \dots\dots\dots (2-4)$$

次に、溶液中のカチオンの種類による脱離効果の違いを比較するために、Sample I と同様の手順で、Sample II を KCl (0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L) に段階的に浸漬、振とうし、計数率測定を行った。測定結果から、各洗浄段階における Cs 脱離率を式(2-4)により算出した。

Fig. 2-7 に各溶液によるセメント瓦からの Cs 脱離率を示す。横軸に溶液濃度、縦軸に脱離率を示す。0.01、0.05 mol/L の溶液において、HNO₃、KCl とともに脱離率が濃度にほぼ比例して増加しており、KCl による脱離率が HNO₃ の 2 倍程度を示した。一方 0.1 mol/L では、硝酸による脱離率が 18 % まで増加しており、KCl による脱離率を上回った。

KCl による脱離実験では、溶液に含まれる K の水和イオン半径(0.331 nm)が、Cs の水和イオン半径(0.329 nm)と近いこと⁽¹²⁾、イオン交換作用によって置換態 Cs が脱離したと考えられる。また 0.1 mol/L の KCl において脱離率に大きな変化が見られなかったことから、0.05 mol/L の KCl による洗浄の時点で、固定態 Cs のみが残存し置換態 Cs が全て脱離したと推察される。

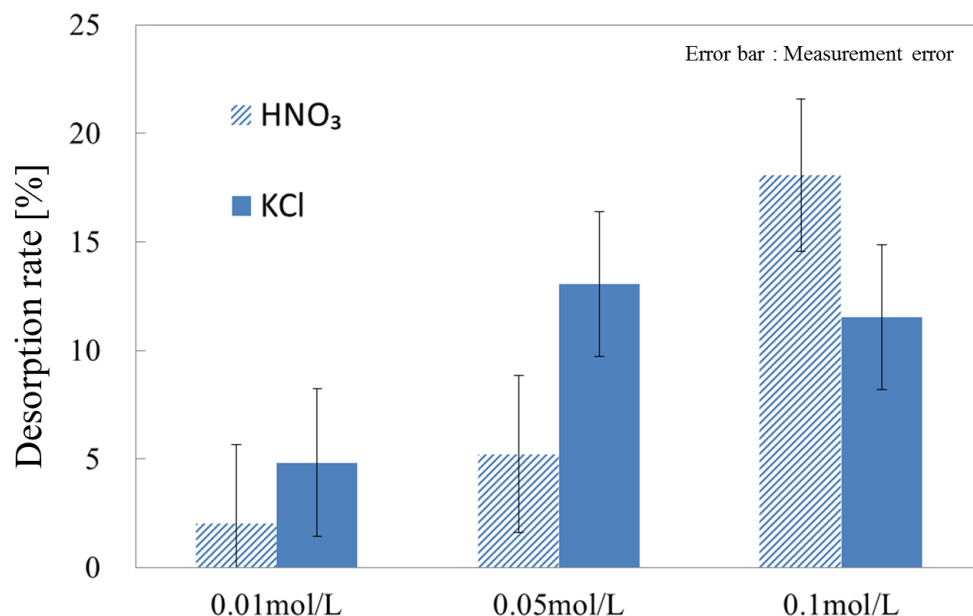
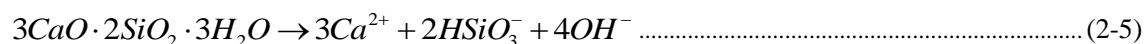


Fig. 2-7 Cs desorption rate from cement tile

一方 HNO₃ では、セメントを構成する Ca(OH)₂ が OH⁻ を供給して酸を中和したこと⁽¹³⁾、溶液に含まれる H₃O⁺ とセシウムのイオン交換が阻害されたと推測される。ただし、0.1 mol/L

の硝酸では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ だけでなく C-S-H が式(2-5)のような反応により溶解し⁽¹⁴⁾、強固に吸着された固定態 Cs が脱離したため、脱離率が KCl を上回ったと考えられる。



図に示すように、本試料における Cs 脱離率は最大でも 20 % 前後であり、残りは固定態 Cs としてセメント表面に強固に吸着していると言える。一般的なセメント硬化体中の空隙水は、0.5 mol/L 前後のアルカリ性溶液で構成され、主に Na と K が溶解している。K の濃度は 0.1~0.2 mol/L 程度であると考えられ、Cs が吸着する際に K と Cs が競合するため、Cs の固定化が起こるとは考えにくい。しかし、雨水によってセメント表面部分のアルカリイオンが溶出することで Cs との競合が緩和され、表面部分のみで選択的な Cs 固定化が生じたと言える。さらに、積層構造を持つ C-S-H の層間を占有していた Ca が雨水によって溶脱することで生じた空隙に、Cs が固定されたとも推測される。⁽¹⁵⁾

以上の結果から、セメント瓦に吸着している ^{137}Cs の多くが強固に吸着した固定態であることが推測された。これは風雨等のウェザリング効果により置換態 Cs のほとんどが脱離したためと考えられる。

2.3 汚染コンクリート瓦礫減容化技術の検討

前章で明らかにした Cs 吸着状態に関する知見を除染・減容化処理技術へと応用することを検討した。家屋の解体作業や廃炉作業で発生するコンクリート瓦礫は、現地実験で取り上げたセメント瓦と同じセメント系材料である。2.2 に示した結果から、Cs は表面に吸着しており、表面研磨処理による除染手法が有効であると考えられる。そこで、汚染コンクリート瓦礫の除染手法として、表面研磨処理の有効性について検討した。

汚染コンクリート瓦礫は、本研究の現地実験で対象としたセメント瓦と同じセメント系材料であり、これまでに得た Cs 吸着状態に関する知見が除染・減容化技術へと応用可能である。Fig. 2-8 にセメント系材料の Cs 状態解析結果を示す。解析の結果、粘土粒子等の不溶性粒子を媒介し、間接的に吸着した Cs はごくわずかであり、セメント系材料に吸着した Cs のほとんどは、イオンの状態で直接的に吸着していることが明らかになった。さらに、直接的に吸着した Cs のうち、多くはセメント水和物に吸着した固定態 Cs である。ただし、これらの Cs はセメント表面から数 mm 以内に吸着しているため、表面切削等の物理的な除染手法によって除去可能である。

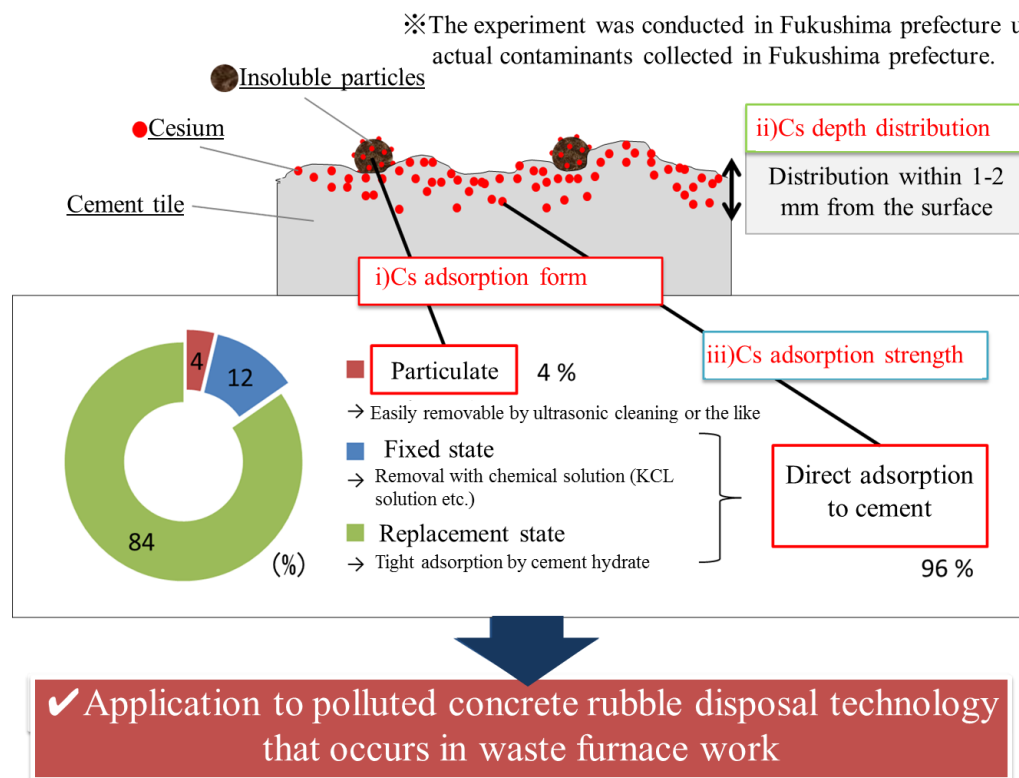


Fig 2-8 Cs kinetic analysis results of cementitious materials

そこで本研究では、ボールミルを用いた汚染瓦礫の表面研磨処理について検討した。この技術は、放射性物質が吸着した汚染コンクリート瓦礫の表面を物理的に除去することで、効果的に放射能濃度の低減を行う手法である。コンクリートに含まれる細骨材と粗骨材は、二つ合わせて質量割合で 70～90 % を占める。そのため高濃度に汚染された瓦礫表面のセメント質を剥離することで、除染後の低放射能濃度の瓦礫については土木資材等への再利用が可能になり 70～90 % の減容が見込まれる。さらに物理的な表面研磨に鉄球を用いることで、磁気力によってこれを回収・再利用する手法を検討している。これにより、本手法で発生する二次廃棄物の排出を抑制することが可能である。

実験には、 ^{137}Cs を吸着させて模擬的に作製した汚染コンクリートを用いた、蒸留水、ポルトランドセメント（家庭化学工業）、川砂（淀川より採取）、碎石（北建材店）を 11 : 19 : 30 : 40 の割合で混合し、コンクリートブロック（ $\phi = 50 \text{ mm}$ 、 $h = 40 \text{ mm}$ ）を作製した。このコンクリートブロックを 20000 Bq/kg の ^{137}Cs 溶液に 24 h 浸漬した。 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} をそれぞれ 5 mg/L 含有し、硝酸を用いて $\text{pH} = 5$ に調製した模擬雨水に、乾燥させたコンクリートブロックを 24 h 浸漬した。固液分離を行い 24 h 乾燥後、コンクリートブロックを 1～2 cm に破碎した。この一連の操作により、実際の汚染瓦礫同様、風雨等のウェザリング効果により比較的吸着力の弱い置換態 Cs が脱離した模擬汚染瓦礫を作製した。模擬汚染瓦

礫 50 g の γ 線 (^{137}Cs , 662 keV) の計数率を Ge 半導体検出器 (GEM25P, ORTEC) で測定した。測定は、関心領域(Region of interest : ROI)を 657 ～ 667 keV として 1200 秒間行い、ROI における計数の積分値から計数率[cps]を算出した。そして式(2-1)を用いて放射能を求め、各試料の質量で割ることで放射能濃度[Bq/kg]を算出した。

Fig. 2-9 にボールミル処理の流れを示す。作製した模擬汚染瓦礫 50 g と研磨剤 (ジルコニアボール 10 mm) 40 個、媒質 (蒸留水) 200 mL を 500 mL のプラスチック容器に入れ、120 rpm で 24 h 卓上型ボールミル (入江商会) により回転させた。媒質(蒸留水)添加したのは、ボールミル処理の過程でイオンまたはサブミクロンオーダーの超微粒子の形で、媒質へと溶出する Cs を確認するためである。ボールミル処理後、瓦礫片、ジルコニアボール、および懸濁液を分離し、懸濁液については 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過した。ろ過により分離した固体をボールミル処理によって発生した研磨粉とした。その後、24 h 各試料を乾燥させ、模擬汚染瓦礫、研磨粉、ジルコニアボール、ろ液の γ 線 (^{137}Cs , 662 keV) の計数率を Ge 半導体検出器で測定した。測定は、ROI を 657 ～ 667 keV として 1200 秒間行い、ROI における計数の積分値から計数率[cps]を算出した。実測した計数率から、式(2-1)を用いて、放射能を求めた。この放射能の値を用いて、放射能濃度低減率、減容化率、放射能割合について評価を行った。放射能濃度低減率[%]は、式(2-6)により定義する。 R_a はボールミル処理前の模擬汚染瓦礫の放射能濃度[Bq/kg]を示しており、 R_b はボールミル処理後の放射能濃度[Bq/kg]を示している。また減量率[%]は、式(2-7)により定義する。 M_a はボールミル処理前の模擬汚染瓦礫の質量[g]を示しており、 M_b はボールミル処理後の質量[g]を示している。

$$\text{放射能濃度低減率} = \left(1 - \frac{R_b}{R_a} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

$$\text{減量率} = \frac{M_b}{M_a} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-7)$$

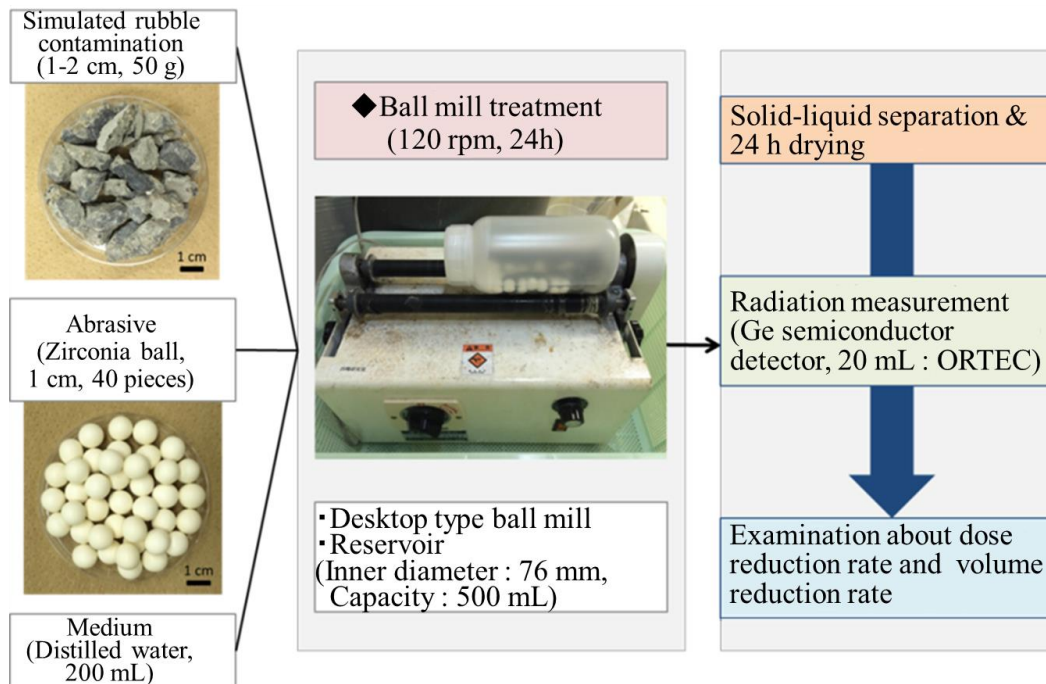


Fig. 2-9 Flow of ball mill processing

Fig. 2-10 にボールミル前後の模擬汚染瓦礫の様子を示す。図に示すように、瓦礫表面の高濃度に汚染されたセメント質部分が表面研磨処理により剥離され、骨材が露出していることが確認できる。Fig. 2-11 に各試料の放射能濃度を示す。処理前の瓦礫の放射能濃度は、約 12,600 Bq/kg であったが、処理後約 2,100 Bq/kg まで低減され、約 83 %の放射能濃度低減率が得られた。また、ろ液は検出限界以下であったことから、水相にはセシウムイオンが溶出していないことが確認された。この処理によって発生した研磨粉については、約 33,200 Bq/kg と高線量であるため、保管・管理が必要であるが、一方で処理後 3,000 Bq/kg 以下まで低減された瓦礫については、路盤材等に再利用が可能である⁽⁴⁾。実際の汚染瓦礫では、前節で示したように置換態として吸着したものは、降雨によって脱離されるか固定態へと移行している。そのため、研磨粉を回収・固化することで Cs を安定に保管することが可能であると言える。

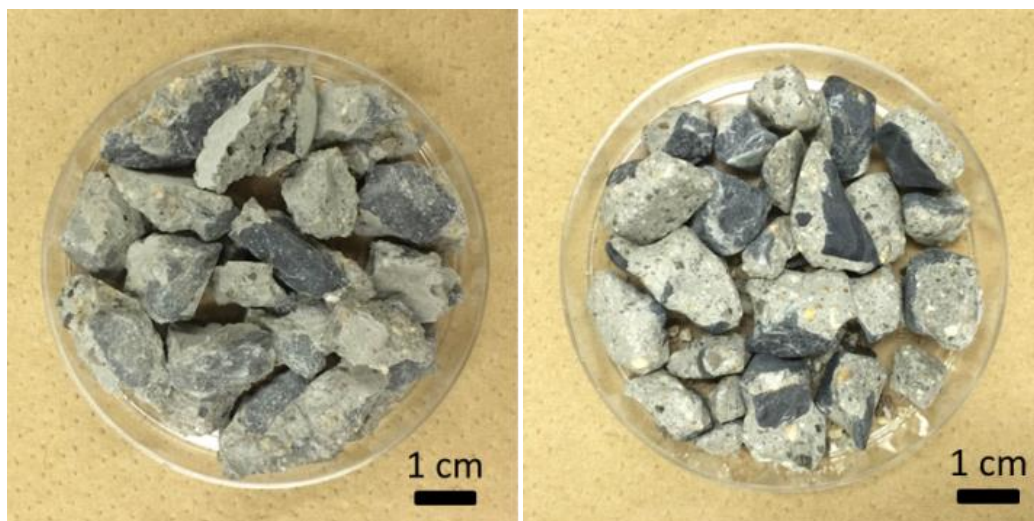


Fig 2-10 Shape of simulated rubble before and after ball milling
(Left ; Before processing、Right : After processing)

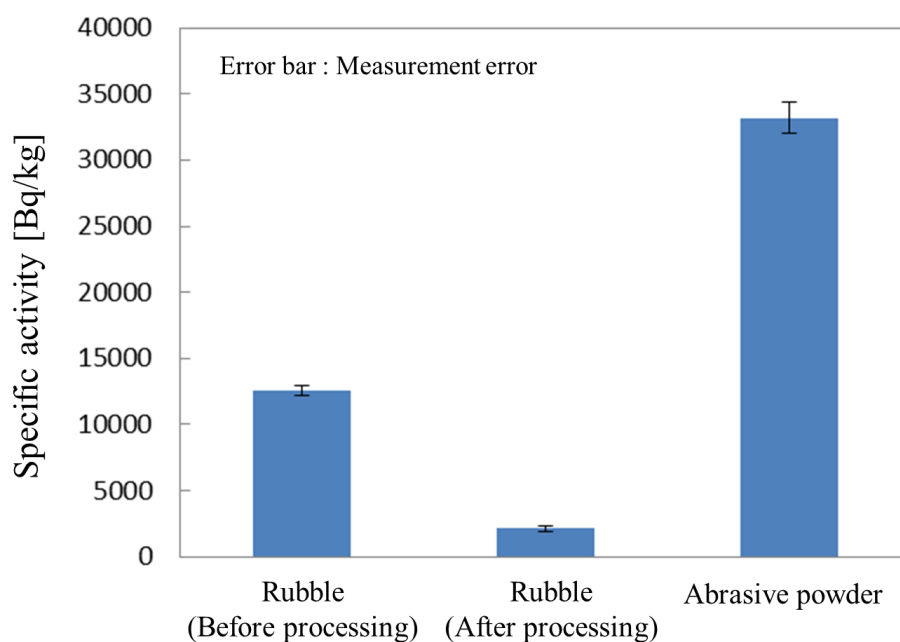


Fig. 2-11 Results of radiation measurement before and after ball milling

Fig. 2-12 に質量割合の変化を示す。処理前の瓦礫の質量を 100 % とすると、処理後の瓦礫の質量は、処理前の 78 % であり、研磨処理によって発生した研磨粉は 22 % であった。コンクリート 1 片を直径 1.5 cm の球体であると仮定して概算すると、表面から 1.2 mm の深さが削られたことがわかるので、セメント瓦と同程度の汚染深さであると言える。よって、本手法によって線量が低減された瓦礫を再利用することにより、80 % 近い減容化が可能で

あることが示された。

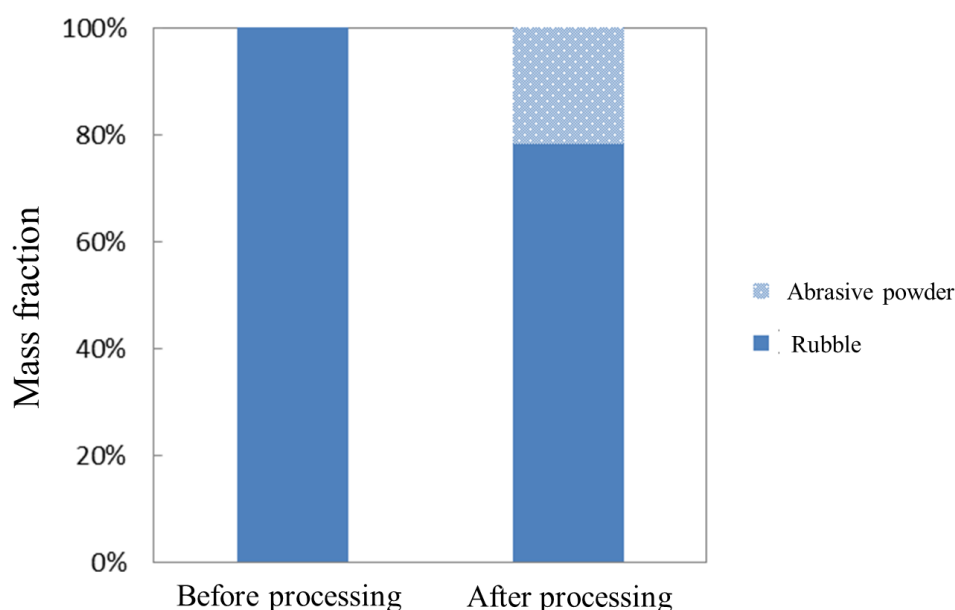


Fig. 2-12 Changes in mass ratio before and after ball milling

2.4 磁気力を利用した表面研磨処理システムの提案

2.4.1 ジルコニアボールを用いることによる問題点

前節では、汚染されたセメント材料除染方法として、表面研磨処理の有効性の検討を行った。その結果、放射能濃度の低減と減容化の可能性が示された。しかし、研磨剤にジルコニアボールを用いた場合、①大量連続処理、②効率的攪拌が困難であることが問題点として挙げられる。

①大量連続処理の問題点は、瓦礫の処理量が増えると研磨に必要なジルコニアボールを大量に使用する必要があることである。研磨に使用したジルコニアボールは瓦礫との選別が困難であるため、使用後は瓦礫と共に汚染廃棄物として廃棄される。そのため、瓦礫の処理量が増えると汚染廃棄物が増えるという問題が生じる。

②の効率的攪拌の問題点は、コンクリート瓦礫の種類によって空孔の大きさや空隙率が異なり、かさ密度が異なってくる点である。本研究の瓦礫はジルコニアボールを用いて研磨を行うことができたが、様々なかさ密度を持つ研磨対象に対応できるようにする必要がある。

これらの問題を解決するために、磁気力を用いることを考えた。磁気力を用いて研磨球を回収・再利用することで①の問題に対応し、磁気力を用いて研磨球の等価的な比重や瓦礫に作用する力を変化させることで②の問題に対応する。

磁気力制御を行うためには、研磨球として鉄球を用いることが考えられる。しかし鉄球

を用いる場合、問題点③として鉄球による瓦礫の破碎が考えられる。瓦礫の破碎が促進されると、放射性廃棄物の減容化に繋がらない。鉄球による破碎を防ぐため、鉄球の表面をゴムで加工した加工鉄球を用いて磁気力制御を行い、破碎を低減して攪拌と研磨を促進することを目的とした。加工鉄球の詳細については2.4.3に後述する。

2.4.2 磁気力を利用した表面研磨処理システム

Fig. 2-13 に磁気力を利用した表面研磨処理システムを示す。磁気攪拌(研磨)技術を用いた本システムは、研磨球に加工鉄球を用いることで磁気力による制御を可能にし、磁場の周期的変動により瓦礫を攪拌し、破碎を抑制しながら表面研磨を制御するシステムである。これは、磁場を印加することで磁気力によって加工鉄球を下方へ牽引して、瓦礫の攪拌を促進し、瓦礫同士の摩擦を促進するものである。本技術は、他の攪拌技術、例えばプロペラ攪拌と比べて、瓦礫同士の摩擦が促進されるため研磨効率が高く、また大量処理において必要な鉄球の数が増えても、研磨後に磁気力で全て回収できるという利点を持つ。

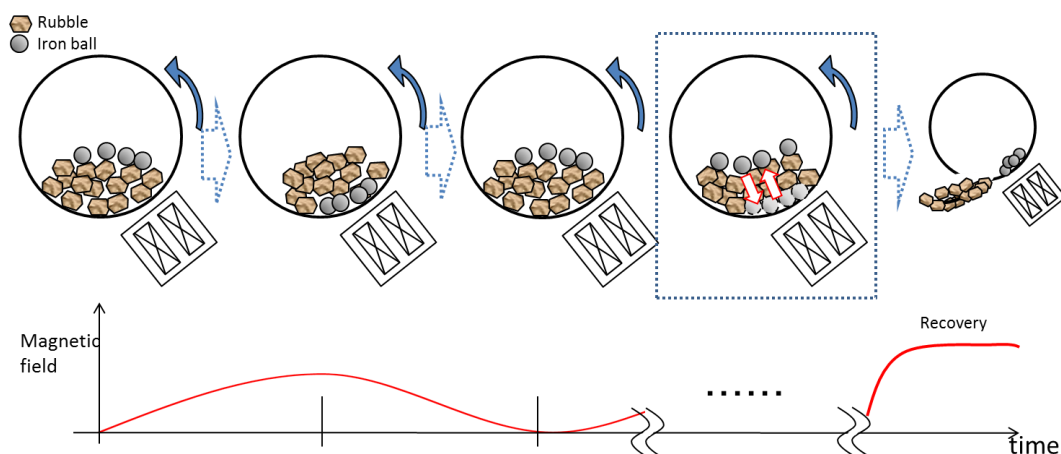


Fig 2-13 Conceptual diagram of concrete rubble polishing system using magnetic force

2.4.3 磁気攪拌(研磨)の有効性の確認

本技術の有効性を確認するため、表面研磨処理実験を行った。破碎の影響も考慮して、「研磨球無し」「鉄球」「加工鉄球」「加工鉄球+磁気力制御①」「加工鉄球+磁気力制御②」の5種について検討を行った。加工鉄球とは、鉄球の表面をプラスチック粘土で3.5mm程度覆った鉄球のことで、鉄球の比重を変化させ、また鉄球の衝突による破碎を抑制する目的で作成した。「磁気力制御①」と「磁気力制御②」についてはFig. 2-14に示した。「磁気力制御①」では、2秒間磁場印加して2秒間磁場印加無しという制御を行い、「磁気力制御②」では1秒間磁場印加して5秒間磁場印加無しという制御を行った。

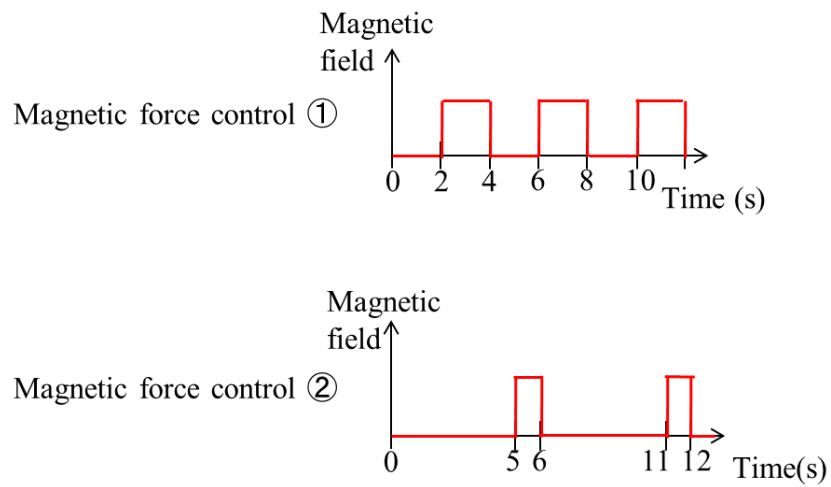


Fig. 2-14 Magnetic force control

実験は、1～2 cm に砕いたコンクリート瓦礫 200 g と研磨球(20 個)を 1 L の容器に入れ、ボールミル処理(30 rpm, 1h)を行った。また加工鉄球に磁場を印加する場合は、加工鉄球から瓦礫に力が加わるように、容器斜め下より磁石を近づけることで磁気力を加えた。実験に使用したコンクリート瓦礫、鉄球、加工鉄球、また実験装置を Fig. 2-15 に示す。

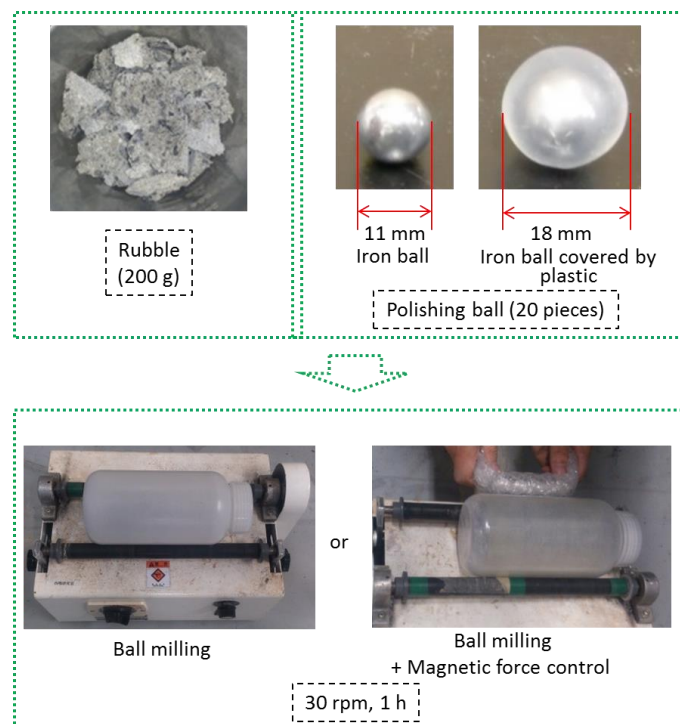


Fig. 2-15 Experimental materials and experimental device

実験結果を Fig. 2-16 と Fig. 2-17 に示す。Fig. 2-16 は、表面研磨後の破砕片(2 mm 以上)と研磨粉(2 mm 未満)の各研磨条件における質量割合(%)を示している。また Table 2-2 には、各実験条件における破砕片と研磨粉の様子をまとめた。Fig. 2-17 には、研磨前後の試料の一例を示した。表面研磨後の破砕片の質量割合を比較すると、研磨球として鉄球を用いた場合が最も高く、次いで加工鉄球+磁気力制御①、加工鉄球+磁気力制御②となっている。また、研磨粉の質量割合を比較すると、加工鉄球+磁気力制御①が最も高く、鉄球と加工鉄球+磁気力制御②が同程度の割合となっている。これらのことより、加工鉄球を用いて磁気力制御を行うことで、破碎を抑制しながら表面研磨を促進することができることが確認された。

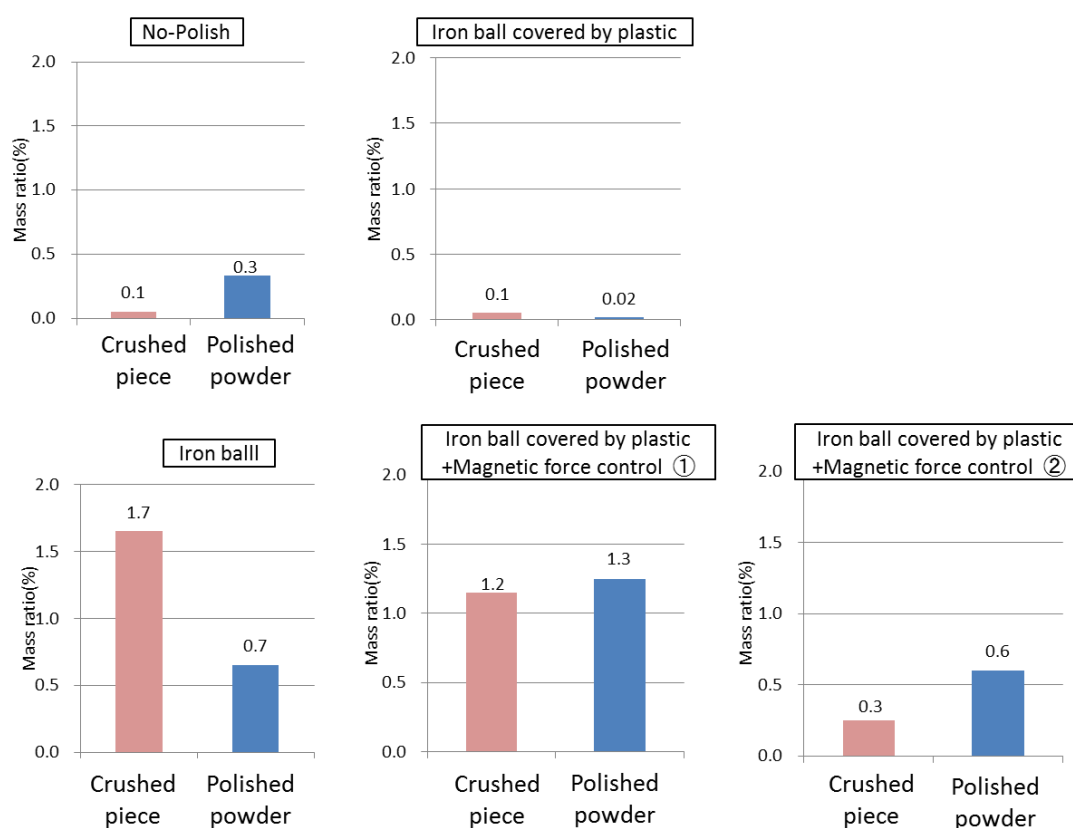
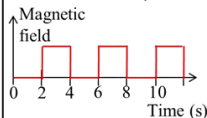
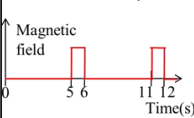







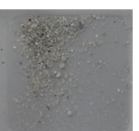




Fig. 2-16 Results of surface polishing experiment

Table 2-2 State of crashed pieces and polishing powder under each condition

| | Rubble | Rubble + Iron ball | Rubble + Iron ball covered by plastic | | |
|------------------|--|---|--|--|---|
| Magnetic field | No magnetic field | | | Magnetic force control ①  | Magnetic force control ②  |
| Crushed piece | small 0.1%  | large 1.7%  | small 0.1%  | largish 1.2%  | Smallish 0.3%  |
| Polishing powder | smallish 0.3%  | largish 0.7%  | small 0.02%  | largish 1.3%g  | largish 0.6%  |

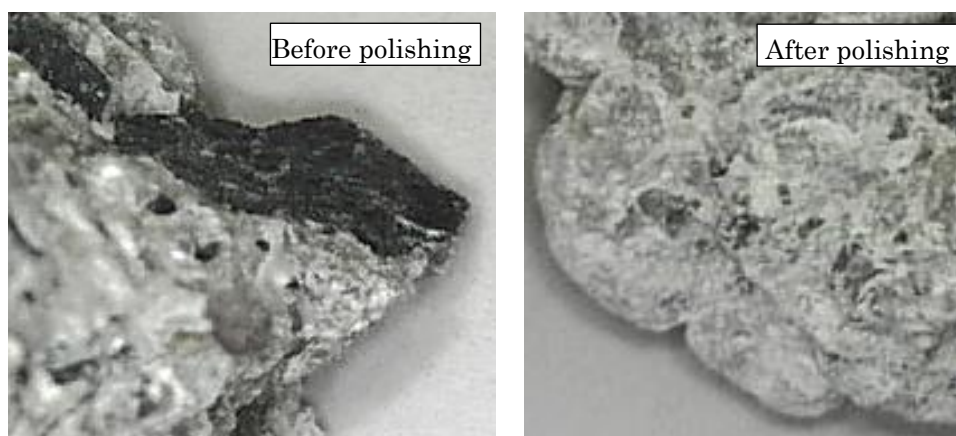


Fig. 2-17 Rubble surface before and after surface polishing experiment

ここで、表面研磨に加工鉄球を用いて磁気力制御を行った場合の、瓦礫の研磨に関するパラメータについて考える。瓦礫の研磨に関するパラメータについては、i)磁場の周波数、ii)磁場の大きさ、の2つが考えられる。まず i)磁場の周期について考える。磁気力によって鉄球を壁面に引き寄せることでがれきの攪拌を促進するため、磁場の印加周期が短い方が研磨を促進できると考えられる(Fig. 2-18)。磁気力制御①では2秒間隔で磁場を印加しており、一方の磁気力制御②では5秒間隔で磁場を印加している。両者の結果を比較すると、磁場の印加周期の短い磁気力制御①の方が磁気力制御②に比べて研磨粉が多く、より研磨が促進されているのが確認された。また ii)磁場の大きさは今回は一定としたが、加工鉄球

の等価的な比重や瓦礫に作用する圧力に影響を及ぼすため、研磨対象の比重に応じて制御する必要がある。

これらのことより、研磨球に加工鉄球を用いて磁気力制御を行うことで、破碎を抑えながら表面研磨の促進を行うことができると考えられる。

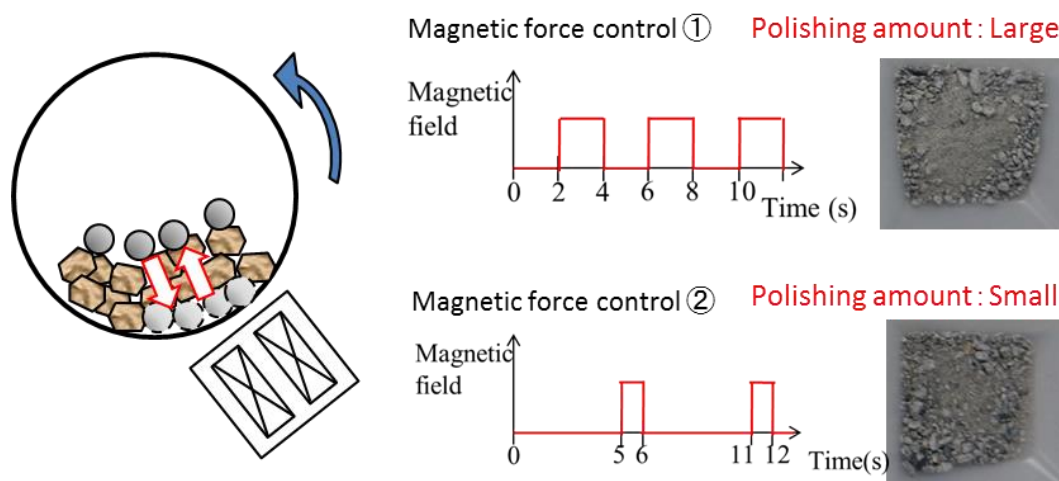


Fig. 2-18 Magnetic field application period

2.5 結論

本研究では、セメント系材料における放射性セシウム¹³⁷の吸着状態を明らかにし、これを基にした除染方法を提案することを目的とした。まず、セメント系材料における物理的・化学的性質について考察した。次に、福島県内で採取した実汚染物を用いて、セシウム¹³⁷の吸着状態について調べた。吸着形態については、イオンの状態で直接吸着した Cs が大きく寄与していることが示唆された。吸着深さについては、材料表面に Cs が吸着していることが明らかになった。吸着強度については、Cs の多くがコンクリートに強く固定された固定態として存在している可能性が確認された。

これらの結果より、汚染セメント材料の除染には表面研磨が有効であると考え、表面研磨処理の有効性について検討した。ボールミル処理による表面研磨実験を行ったところ、研磨後のコンクリート瓦礫は元のコンクリート瓦礫に対して約 83 %の放射能濃度低減率が得られ、80 %近い減容化が可能であることが示された。またこの時、研磨粉から研磨深さの概算を行ったところ、表面から約 1.2 mm 研磨されていることがわかった。

この結果を基に、加工鉄球を用いて磁気力制御を行うことで、破碎を抑制し攪拌・研磨が促進する表面研磨処理システムを提案し、有効性の確認を行った。研磨球を用いなかった場合と、研磨球に鉄球を用いた場合、そして鉄球の表面をプラスチック粘土で覆った加

工鉄球を研磨球として用いた場合、また研磨球として加工鉄球を用いて磁気力制御を行った場合について瓦礫のボールミル処理を行い、結果の比較を行った。その結果、研磨球に鉄球を用いた場合よりも、加工鉄球を用いて磁気力制御を行った場合の方が、瓦礫の破砕を抑制し、研磨を促進できていることが確認された。これらのことより、磁気力制御を用いた表面研磨処理システムの有効性が確認された。

参考文献

1. T. Ohno et al.: Depth profiles of radioactive cesium and iodine released from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in different agricultural fields and forests. *Geochemical Journal*, 46, pp. 287-295(2012).
2. H. Kato, Y. Onda, M. Teramaga: Depth distribution of ^{137}Cs , ^{134}Cs , and ^{131}I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 111, pp. 59-64(2012).
3. J. Real, F. Persin, and C. Camarasa-Claret, “Mechanisms of desorption of ^{134}Cs and ^{85}Sr aerosols deposited on urban surfaces,” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 62, issue 1, pp. 1-15(2002)
4. 環境省：「管理された状態での災害廃棄物(コンクリートくず等)の再利用について。」(2011)
5. Naoki Kaneyasu, Hideo Ohashi, Fumie Suzuki, Tomoaki Okuda, Fumikazu Ikemori : Sulfate aerosol as a potential transport medium of radiocesium from the Fukushima nuclear accident. *Environmental science & technology*, 46, 5720-5726(2012)
6. 中町鴻, 廣瀬正明, 木川田喜一, 廣瀬勝己, 岡田往子, 鈴木章悟, 本多照幸：「逐次抽出法による川崎の大気浮遊塵中に存在する福島原発事故由来放射性セシウムの存在形態」, *BUNSEKI KAGAKU*, 64, 8, pp. 589-594(2015).
7. 水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会：「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」, 国立研究開発法人産業技術総合研究所地質調査総合センター地圏資源環境研究部門. p.3(2015).
8. I.G. Richardson: Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, h-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research* 34, pp.1733-1777(2004).

9. J. Real, F. Persin, C. Camarasa-Claret: Mechanisms of desorption of ^{134}Cs and ^{85}Sr aerosols deposited on urban surfaces. *Journal of Environmental Radioactivity*, 62, pp. 1-15(2002).
10. 岩浅瑛大, 合田義, 名和豊春, Y. Elakneswaran : 合成 C-S-H における SiOH 基密度の推定, *Cement Science and Concrete Technology*, .65,(2011).
11. K. Volchek, M. Yusuf Miah, W. Kuang, Z. DeMaleki, F. Handan Tezel: Adsorption of cesium on cement mortar from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 194, pp. 331-337 (2011).
12. K. Maslova et al.: Fate and transport of radiocesium, radiostrontium and radiocobalt on urban building materials. *Journal of Environmental Radioactivity*, 125, pp. 74-80(2013)
13. A.G. Volkov, S. Paula, D.W. Deamer: Two mechanism of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42, pp. 153-160(1997).
14. H. Okochi, H. Kameda, S. Hasegawa, N. Saito, K. Kubota, M. Igawa: Deterioration of concrete structures by acid deposition - an assessment of the role of rainwater on deterioration by laboratory and field exposure experiments using mortar specimens. *Atmospheric Environment*, 34, pp. 2937-2945(2000).
15. K. Kobayashi, Y. Uno, Y. Mori: Deterioration process of concrete structures affected by acid deposition. *Journal of the Japan Society of Civil Engineers*, 35, pp. 243-251(1997).
16. 国立環境研究所 : 「放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分 (技術資料 : 第四版) 改訂版 コンクリートの除染の基礎と汚染廃棄物の最終処分へのセメント・コンクリート技術の活用」 ,(2014).

第3章 磁気アルキメデス技術を用いた構造異性体分離の研究

3.1 はじめに

有機化合物の種類は、少なくとも 9000 万種類を超え、現代社会において欠かせないものとなっている。有機化合物は、石油化学製品のように工業原料として用いられているものもあれば、繊維や化粧品、医薬品といった身近な製品に使われているものもある。特に、医薬品のほとんどは有機化合物である。

有機化合物の合成プロセスで目的物を得る手法は、複数の工程を経る方法が現在でも一般的である。まず出発物質と反応剤から反応性の高い中間体へと変換させ、副生成物を取り除く。その後、中間体を別の出発物質と反応させて、目的生成物を得るといった方法である。これには、中間体の単離、溶媒の交換、温度の昇降が必要であり、それぞれの工程にエネルギーを必要とする。他にも、天然物から必要な成分だけを分離抽出する方法もある。生成物あるいは天然物は、元来純粋なものではなく、構造異性体をはじめとして不純物を含むため、目的物を得るためには、それらに含まれる構造異性体を分離する工程が必要となる。分離手法では、例えば抽出、再結晶、蒸留などの化学的手法が挙げられる。しかしこれらは、分離に時間がかかったり、沸点や溶解度などの条件によっては分離が困難であったりする問題がある。

また化学的分離では、大きな装置を建設する敷地や高いエネルギー消費が必要となるため、環境への負荷も大きい。化学産業におけるエネルギー消費は、日本の製造業のエネルギー消費の約 40%を占めており⁽¹⁾、さらにそのうちの 40%が蒸留分離のプロセスで消費されているとも言われている⁽²⁾。また化学産業による二酸化炭素の排出量は、日本全体の約 6%、製造業全体でも鉄鋼業に次ぐ約 18%を占めている⁽³⁾。そのため、環境負荷を低減するためには、分離に必要なエネルギーの削減は必至である。

そこで本研究では、抽出や蒸留に代わる新たな分離手法として、より小さなエネルギーで物質を分離可能な物理的外力の 1 つである磁気力を用いた構造異性体の分離手法を検討した。

本研究では、分離対象に有機化合物の構造異性体である 1,6-DDA(1, 6-Decanedicarboxylic Acid、 $C_{12}H_{22}O_4$)と 1,10-DDA(1, 10-Decanedicarboxylic Acid、 $C_{12}H_{22}O_4$)を用いた。これらを含む、ラジカルなどを除いたほとんどの有機化合物は -10^{-5} ～ -10^{-6} 程度の磁化率の小さい反磁性体であるため⁽⁴⁾、反磁性体に適した分離手法である磁気アルキメデス法を用いて分離を行った。

3.2 磁気アルキメデス法の理論

アルキメデスの原理とは「浮力の大きさは、物質が排除した液体の重さに等しく、反対向きに作用する。」というものである。つまり媒質の比重が大きい程、媒質中の物質に与える浮力が大きくなるとも言える。磁気アルキメデス法は、磁気力を用いて媒質の重さを見

かけ上さらに重くすることで、物質に作用する浮力を大きくするという原理である。

本研究の分離対象である有機化合物の構造異性体はいずれも反磁性物質である。そこで、媒質に液体を用いることで生じる浮力を利用する。常磁性媒質を用いる場合は、磁石を媒質の下方に設置することで、媒質が磁気力によって牽引され、見かけ上重くなる。それにより物質に作用する浮力は大きくなるため、反磁性物質の浮上が可能となる。一例として、Fig. 3-1 に磁場下における常磁性媒質中の反磁性物質に作用する力を示す。鉛直上向きを z 軸の正方向とする。磁石を媒質下部に設置し、磁場は z 軸の正方向で、鉛直下方向にいくほど強くなる磁場で、媒質と粒子にはそれぞれ重力と磁気力が作用している。また粒子には、媒質に作用する重力と磁気力の合力である浮力が作用する。つまり粒子には、重力と磁気力に加えて浮力も作用するので浮揚が容易になる。反磁性物質の磁化率は $-10^{-5} \sim -10^{-9}$ 程度と小さいため、磁石を近づけた際に生じる反発力が小さい。乾式条件下での分離を考えた場合、気体の中でも比較的大きな磁化率を持つ常磁性媒質である酸素(体積磁化率 $6.19 \times 10^{-5} [\text{SI}]$) 等の常磁性気体雰囲気下で反磁性物質を浮上させるには、最大磁束密度 40 T 級の強力な磁場が必要となる。そのため、媒質に気体ではなく液体を用いる湿式分離法を採用した。

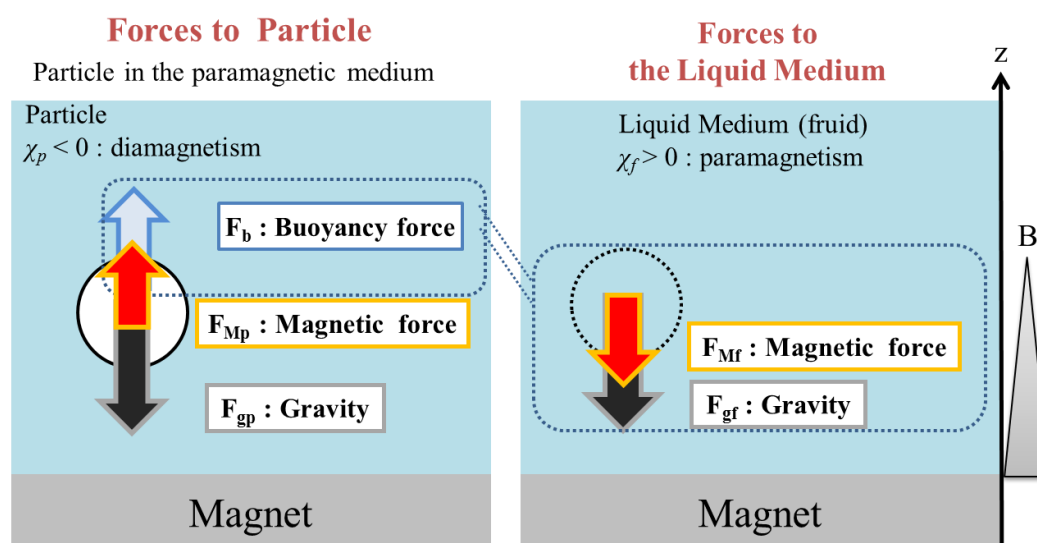


Fig. 3-1 The relation between the forces acting on particles and the medium.

実際に磁気アルキメデス法の理論を用いて、粒子が浮上する条件を求める。粒子には、重力 F_{gp} 、磁気力 F_{Mp} 、浮力 F_b の3つの外力が作用する。この外力の合力 F_z が粒子に作用する力となるので合力 F_z は

$$F_z = F_{Mp} + F_{gp} + F_b \dots\dots\dots (3-1)$$

と表されることになる。粒子に作用する重力 F_{gp} は、粒子の密度を ρ_p とすると

$$F_{g_p} = -\rho_p g \dots\dots\dots(3-2)$$

と表される。ここで、磁気力 F_{Mz} を算出する。真空での単位体積当たりの磁化の磁場によるポテンシャルエネルギー \mathbf{E} を考える。真空の透磁率 μ_0 、単位体積当たりの磁化 \mathbf{m} 、外部磁場 \mathbf{H} を用いると、

$$\mathbf{E} = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \dots\dots\dots(3-3)$$

と表すことができる。よって物質に作用する単位体積当たりの磁気力 \mathbf{F}_m は、

$$\mathbf{F}_m = -grad(\mathbf{E}) = \mu_0 \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}) = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{H} \dots\dots\dots(3-4)$$

と表される。また、単位体積当たりの磁化 \mathbf{m} は磁化率 $\chi[-]$ を用いて

$$\mathbf{m} = \chi \mathbf{H} \dots\dots\dots(3-5)$$

で表される。

式(3-4)と式(3-5)より、単位体積当たりの磁気力は

$$\mathbf{F}_m = \mu_0 \chi (\mathbf{H} \cdot \nabla) \mathbf{H} \dots\dots\dots(3-6)$$

と表すことができる。

更に、磁場空間が真空である時、磁束密度 \mathbf{B} と外部磁場 \mathbf{H} との関係は、真空の透磁率 μ_0 を用いて、

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \dots\dots\dots(3-7)$$

と表すことができるので式(3-6)は

$$\mathbf{F}_m = \frac{\chi}{\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} \dots\dots\dots(3-8)$$

となる。

ここで、 \mathbf{F}_m を z 軸方向に関しての一次元表記にすると

$$F_M = \frac{\chi}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \dots\dots\dots(3-9)$$

と表すことができる

粒子の磁化率を χ_p とすると、粒子に作用する磁気力 F_{Mp} は以下のようなになる。

$$F_{Mp} = \frac{\chi_p}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \dots\dots\dots(3-10)$$

鉛直上向きに磁場を印加していることから $\mathbf{Bz} \cdot (\partial \mathbf{Bz} / \partial z) < 0$ であり、また反磁性粒子であるので $\chi_p < 0$ である。すなわち、磁気力 F_{Mp} が正の方向に作用することがわかる。

また浮力 F_b は、媒質に作用した合力と同じ大きさで逆向きに作用するので、媒質に作用する磁気力 F_{Mf} と重力 F_{gf} を用いて以下のように表すことができる。

$$F_b = -(F_{Mf} + F_{gf}) \dots\dots\dots (3-11)$$

式(3-10)より、媒質の磁化率を χ_f とすると、 F_{MF} は以下のように表される。

$$F_{Mf} = \frac{\chi_f}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \dots\dots\dots (3-12)$$

鉛直上向きに磁場を印加していることから $\mathbf{Bz} \cdot (\partial \mathbf{Bz} / \partial z) < 0$ であり、常磁性媒質であるので $\chi_p > 0$ である。すなわち、磁気力 F_{MF} が負の方向に作用することがわかる。 F_{gf} は媒質に作用する重力なので、媒質の密度を ρ_f とすると

$$F_{gf} = -\rho_f g \dots\dots\dots (3-13)$$

となる。式 (3-2)(3-10～13)を式(3-1)に代入すると合力 F_z が求められる。

$$\begin{aligned} F_z &= F_{Mp} + F_{gp} + F_b \\ &= F_{Mp} + F_{gp} - (F_{Mf} + F_{gf}) \\ &= \frac{\chi_p}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - \rho_p g - \left(\frac{\chi_f}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - \rho_f g \right) \\ &= \left(\frac{\chi_p - \chi_f}{\mu_0} \right) B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - (\rho_p - \rho_f) g \dots\dots\dots (3-14) \end{aligned}$$

ここで、粒子と媒質の密度[g/cm³]をそれぞれ ρ_p 、 ρ_f とした。合力 F_z が正の場合粒子が浮上し、 F_z が負の場合は粒子が沈降する。浮上と沈降を繰り返した後 $F_z = 0$ となり、粒子は静止する。この時、式(3-14)は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\chi_p - \chi_f}{\mu_0} \right) B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - (\rho_p - \rho_f) g &= 0 \\ \left(\frac{\chi_p - \chi_f}{\mu_0} \right) B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} &= (\rho_p - \rho_f) g \\ B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} &= \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\chi_p - \chi_f} \mu_0 g \dots\dots\dots (3-15) \end{aligned}$$

すなわち、粒子の静止浮上位置における磁場積は、粒子と媒質の密度と磁化率によって決定される。物質ごとに χ_p と ρ_p が異なるため浮上位置に差が生じ、また媒質を変えることで χ_f と ρ_f が変わるため浮上位置の制御が可能となる。結果として選択的な分離が可能であ

と考えられる。

次に、磁石を媒質上部に設置し、磁場は z 軸の負方向で、鉛直上方向にいくほど強くなる磁場で、媒質には重力と磁気力が、粒子には重力と磁気力と浮力が作用している状態を考える。Fig. 3-2 にその状態を示す。

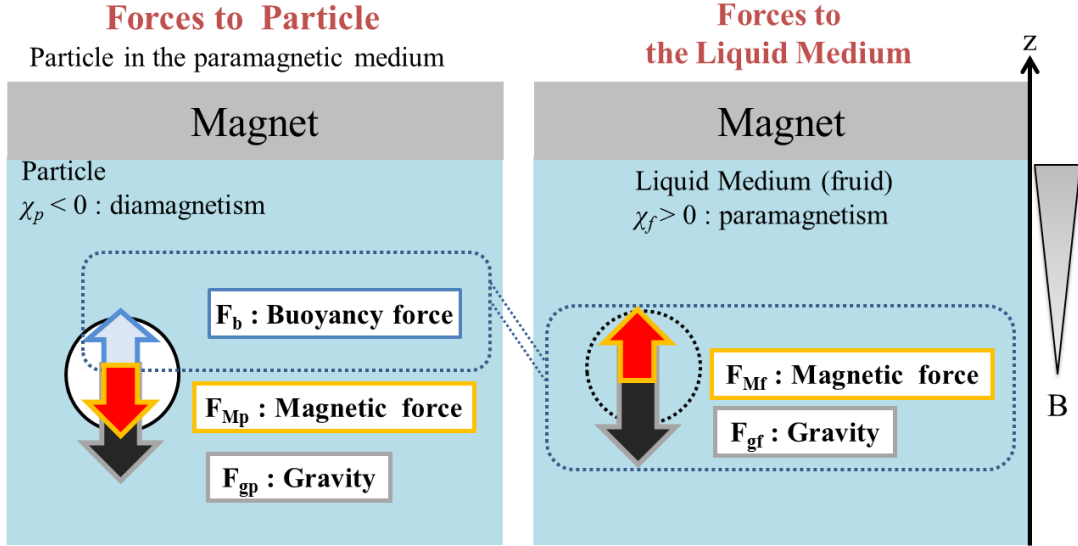


Fig. 3-2 The relation between the forces acting on particles and the medium.

この時、粒子に作用する合力 F_z は以下のように表される。

$$F_z = F_{Mp} + F_{gp} + F_b \quad \text{.....(3-16)}$$

式(3-9)より、媒質に作用する磁気力 F_{Mf} は、媒質の磁化率を χ_f とすると

$$F_{Mf} = \frac{\chi_f}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad \text{.....(3-17)}$$

となる。鉛直下方向に磁場を印加していることから $B_z \cdot (\partial B_z / \partial z) > 0$ であり、また常磁性媒質であるので $\chi_f > 0$ である。すなわち、磁気力 F_{Mf} が正の方向に作用することがわかる。媒質に作用する重力 F_{gf} は、媒質の密度を ρ_f とすると、

$$F_{gf} = -\rho_f g \quad \text{.....(3-18)}$$

となる。よって浮力 F_b は、媒質に作用した合力と同じ大きさで逆向きに作用するので、

$$F_b = -\left(\frac{\chi_f}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - \rho_f g \right) \quad \text{.....(3-19)}$$

と表される。粒子に作用する磁気力 F_{Mp} は、粒子の磁化率を χ_p とすると式(3-9)より

$$F_{Mp} = \frac{\chi_p}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \dots\dots\dots (3-20)$$

と表される。鉛直下方向に磁場を印加していることから $B_z \cdot (\partial B_z / \partial z) > 0$ であり、また反磁性媒質であるので $\chi_f < 0$ である。すなわち、磁気力 F_{Mp} が負の方向に作用することがわかる。粒子に作用する重力 F_{gp} は、粒子の質量を ρ_p とすると、

$$F_{gp} = -\rho_p g \dots\dots\dots (3-21)$$

となる。式(3-16)(3-19)(3-20)(3-21)より合力 F_z は

$$\begin{aligned} F_z &= F_{Mp} + F_{gp} + F_b \\ &= \frac{\chi_p}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - \rho_p g - \left(\frac{\chi_f}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - \rho_f g \right) \\ &= \left(\frac{\chi_p - \chi_f}{\mu_0} \right) B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} - (\rho_p - \rho_f) g \dots\dots\dots (3-22) \end{aligned}$$

となり、式(3-14)と同じ形になる。つまり、磁石を上部に設置しても下部に設置しても、同様の式を用いることになるので、沈降静止位置における磁場積も

$$B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = \frac{\rho_p - \rho_f}{\chi_p - \chi_f} \mu_0 g \dots\dots\dots (3-23)$$

となる。沈降静止位置における磁場積は、粒子と媒質の密度と磁化率によって決定されるので、沈降位置を制御することより、選択的に分離が可能であることがわかる。

この式をもとに、本研究では構造異性体の磁気分離条件をまず計算によって見積もり、次に実験によって検証した。

3.3 ペレット状に成型した構造異性体の分離

3.3.1 計算による浮上高さの推定

磁気アルキメデス法を用いた構造異性体の分離手法の検討のため、本研究では分離対象として、Fig. 3-3 に示す 1,6-DDA(1, 6-Decanedicarboxylic Acid、 $C_{12}H_{22}O_4$)と 1,10-DDA(1, 10-Decanedicarboxylic Acid、 $C_{12}H_{22}O_4$)を用いた。媒質には分離対象よりも密度が小さく、且つ 10^{-5} 程度以上の常磁性物質である 10wt.%の塩化マンガン溶液を用いた⁽⁵⁾。1,6-DDA はコンデンサの電解液などに用いられ、1,10-DDA はホットメルト接着剤などに用いられている。これらの密度と磁化率、沸点を Table 3-1 にまとめた。1,6-DDA と 1,10-DDA の密度と沸点の差は小さいため、再結晶、蒸留による分離が困難なことがわかる。

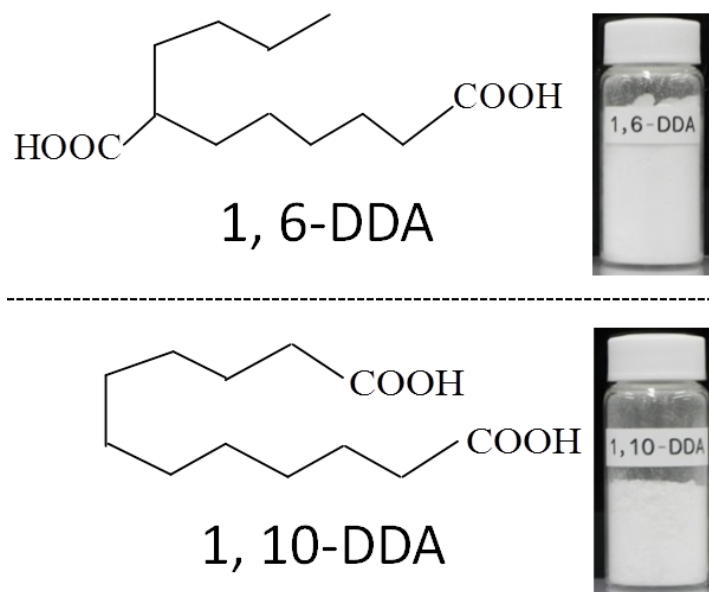


Fig. 3-3 The structural formulas of 1, 6-DDA and 1, 10-DDA.

Table 3-1 The density, the magnetic susceptibility and the boiling point of 1, 6-DDA, 1, 10-DDA and manganese chloride solution.

| | Density (g/cm ³) | Magnetic susceptibility(-) | Boiling Point (°C) |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------|
| 1,6-DDA | 1.12 | -8.04×10^{-6} | 397 |
| 1,10-DDA | 1.17 | -8.89×10^{-6} | 410 |
| 10wt.% MnCl ₂ | 1.08 | 1.85×10^{-4} | — |

磁気分離を行うために、まず浮上高さの推定を行った。式(3-23)と Table 3-1 の磁化率及び密度の値より、1,6-DDA と 1,10-DDA の浮上位置の鉛直磁場積はそれぞれ-2.61 [T²/m]と-5.77 [T²/m]となる。これらの値と、磁場解析から導いた HTS バルク磁石のクライオスタット表面からの高さと鉛直方向の磁場積の関係を表すグラフ (Fig. 3-4) より、浮上位置差が 6 mm 程度と予想された。よって 1,6-DDA と 1,10-DDA を分離できる可能性が示された。

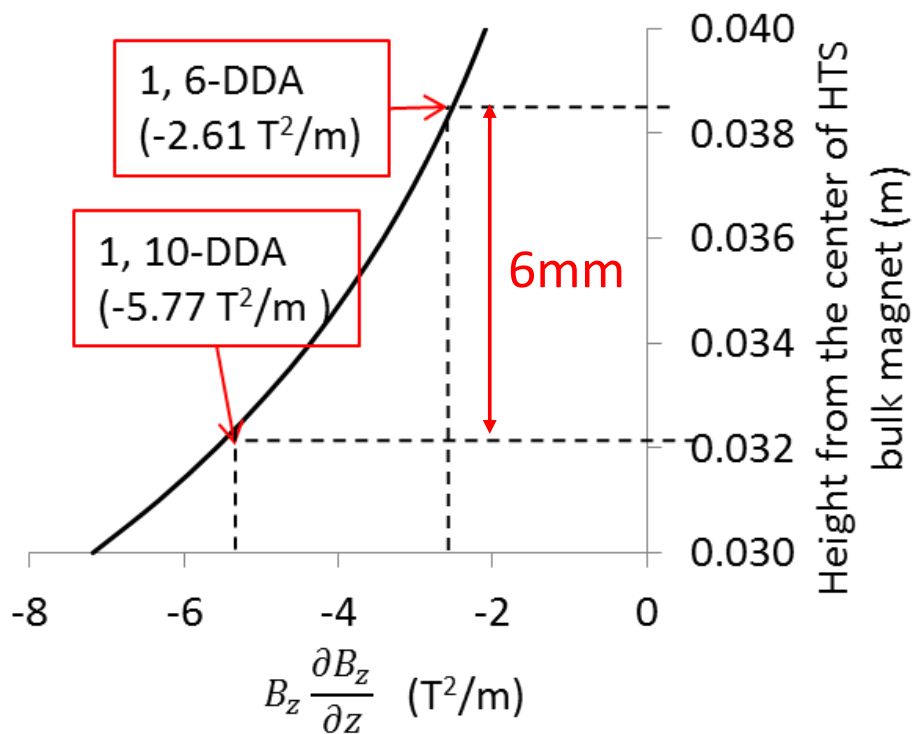


Fig. 3-4 The relation between the height from the cryostat surface of HTS bulk magnet and magnetic field product of vertical direction.

3.3.2 実験方法

上記の計算により、分離の可能性が示されたので、実際に実験を行って分離を試みた。白色粉末である 1,6-DDA と 1,10-DDA を、錠剤成型機を用いて直径 3 mm、厚さ 2 mm のペレット状に成型した。これらのペレットを、媒質である 10 wt.% の塩化マンガン溶液を入れたガラス容器の中に入れた。このガラス容器を HTS バルク磁石のクライオスタット上の中央に静置することで、各ペレットの浮上高さを測定した。本実験では、クライオスタットの表面最大磁束密度が 3.2 T の HTS バルク磁石 (GdBaCuO, 新日鉄, 60 mm φ×20 mm) を使用した。(Fig. 3-5)

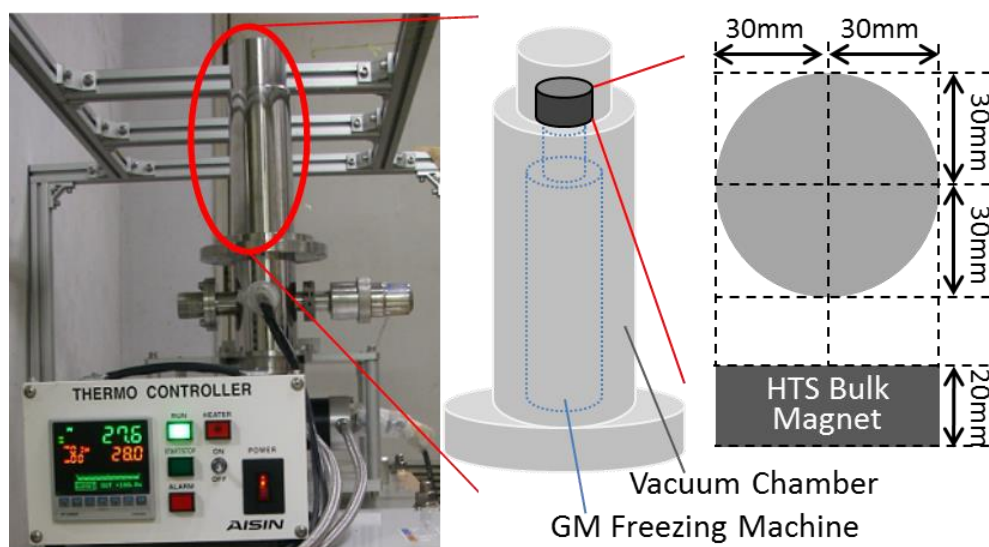


Fig. 3-5 The condition of the HTS bulk magnet

3.3.3 実験結果と考察

Fig. 3-6 に実験結果を示す。媒質中でガラス容器底面に沈んでいた 1,6-DDA と 1,10-DDA の両方が、磁場を加えることで浮上したことがわかる。またその浮上高さは、両者で異なっていたことも確認できた。これらのことより、磁気アルキメデス効力が両者に作用し、その力の大きさが異なることが確認できた。しかし計算では、両者の間におよそ 6 mm の差が生じるという結果が得られたが、実際に実験で生じた差はおよそ 15 mm であった。計算で得られた結果よりも 1,6-DDA が高く浮上していた。原因としては、計算で得られた浮上位置の磁場積の絶対値が $10 \text{ T}^2/\text{m}$ 未満と小さいため、浮上位置の算出に用いた磁場解析からの磁場積と実際の磁場積の誤差が考えられる。

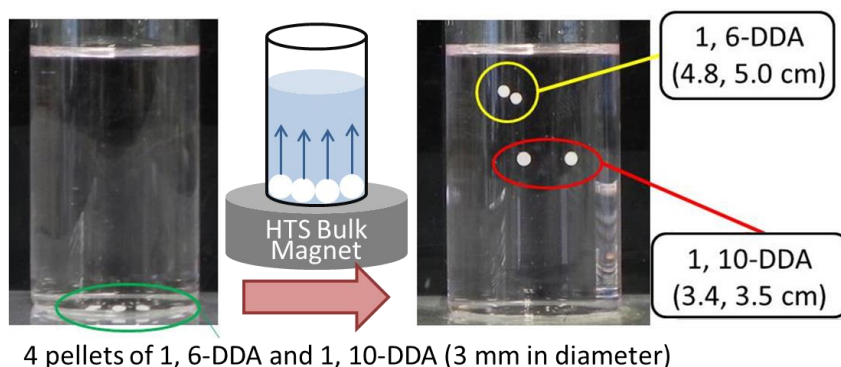


Fig. 3-6 The appearance of separation of structural isomers with Magneto-Archimedes method.

3.3.4 まとめ

磁気アルキメデス法を用いて、ペレット状に成型した構造異性体の分離の検討を行った。その結果、構造異性体である 1,6-DDA と 1,10-DDA が異なる高さで浮上し、分離に成功した。実用性を考慮すると、ペレットではなく平均粒径 70 μm の粉体の混合物を分離する必要がある。しかし、粉体の材料は溶液中で凝集しやすいという問題がある。そのため、紛体の混合物を分離するには、凝集を解消する必要がある。そこで、3.4 では凝集の解消について検討し、粉体の構造異性体混合物の分離の検討を行った。

3.4 紛体の構造異性体の分離

3.4.1 粒子分離の問題点

本研究の分離対象である構造異性体の 1, 6-DDA と 1, 10-DDA は、実際の化学工業では混合粉体として存在しており、媒質に懸濁させた場合、粒子同士が凝集しやすいという問題がある。本研究においても、粉体の 1, 6-DDA と 1, 10-DDA を 3.3 で用いた MnCl_2 水溶液に入れたところ凝集が確認された(Fig. 3-7)。そこで、磁気アルキメデス分離を行うに先立ち、粒子同士の凝集の解消について検討を行った。



Fig.3-7 Aggregation of 1, 6-DDA and 1, 10-DDA in MnCl_2 aqueous solution

3.4.2 ゼータ電位

溶液内での粒子の凝集に関しては、粒子の電荷が問題となる。そこで、粒子の電荷を調べるためにゼータ電位の測定を行った。ゼータ電位とは、粒子の滑り面の電位のことであり(Fig. 3-8)、微粒子の場合、ゼータ電位の絶対値が増加すると、粒子間のクーロン反発力が強くなるため粒子の分散安定性が高くなり、ゼロに近くなるとクーロン反発力が弱くなるため凝集しやすくなる。(Fig. 3-9)

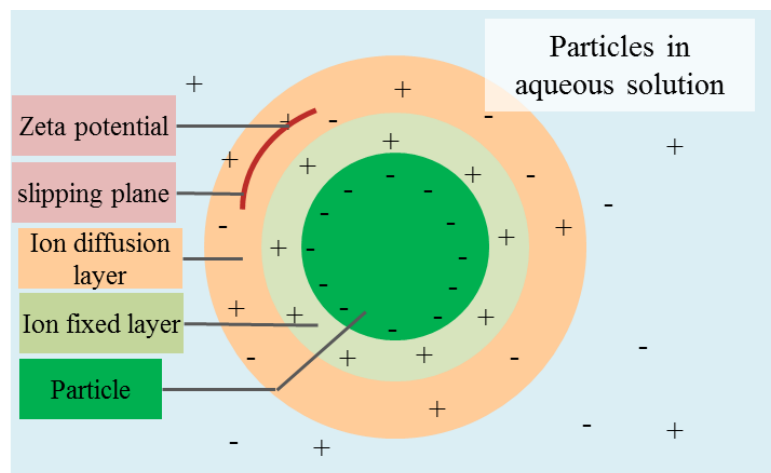


Fig. 3-8 Zeta potential

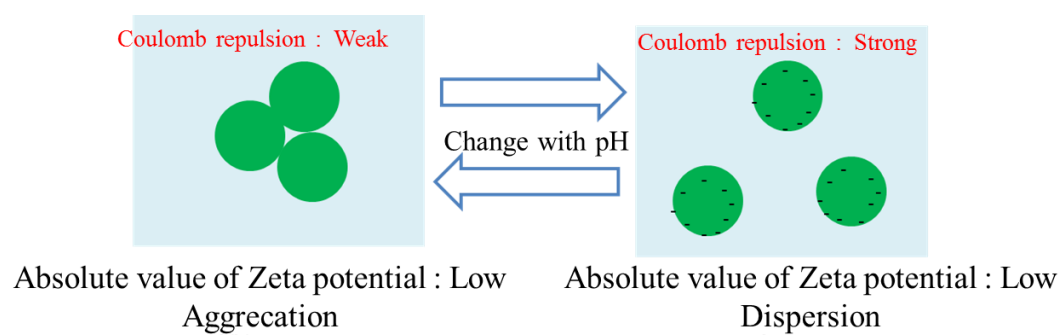


Fig. 3-9 Zeta potential

1,6-DDA と 1,10-DDA のゼータ電位の測定結果を Fig. 3-10 に示す。横軸は pH、縦軸は粒子のゼータ電位(mV)である。およそ pH 3.5 付近を等電点として、酸性、または塩基性がそれぞれ強くなるほど、ゼータ電位の絶対値が大きくなっていることが分かる。

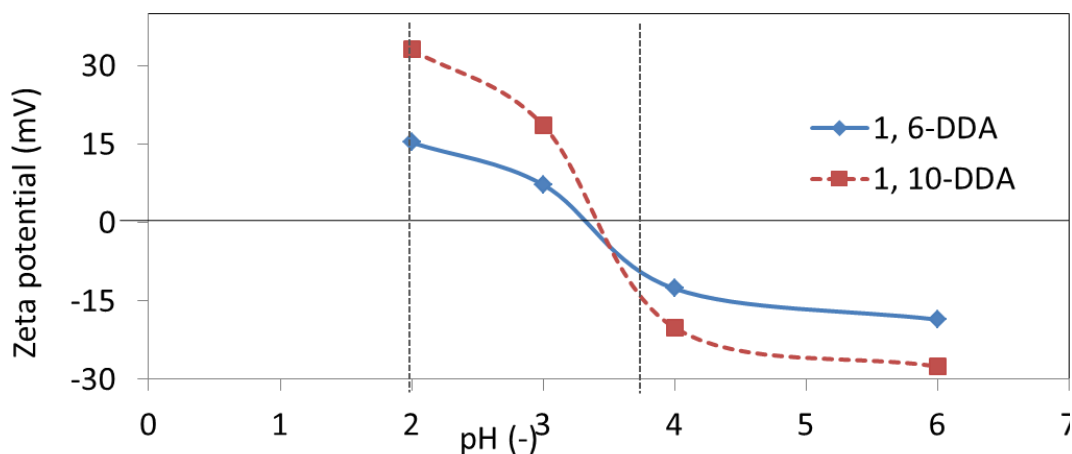


Fig. 3-10 Zeta potential of 1, 6-DDA and 1, 10-DDA as a function of pH.

3.3 で用いた溶媒である MnCl_2 水溶液の pH はおよそ 3.8 であった。この時の 1,6-DDA と 1,10-DDA のゼータ電位値はそれぞれ -10 mV と -15 mV であった。しかし、この条件では、粒子は分散せずに凝集する。同符号の場合、両者のゼータ電位の絶対値の積が大きいほど静電的反発力が増加し、凝集しにくくなる。⁽⁶⁾ このため、この条件よりも大きいゼータ電位の絶対値をとることのできる pH を持つ溶媒を用いる必要がある。両者のゼータ電位の積は $150 (\text{mV})^2$ のため、この値よりも大きいゼータ電位の積をとることのできる pH は、 $\text{pH} > 4$ あるいは $\text{pH} < 2.7$ と推定される。

3.4.3 媒質の検討

常磁性媒質として、 MnCl_2 水溶液、あるいは $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液について検討した。Fig. 3-11 は、 MnCl_2 水溶液と $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の濃度(wt.%)と pH の関係のグラフである。 MnCl_2 水溶液における $\text{pH} > 4$ あるいは $\text{pH} < 2.7$ の範囲と $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液における $\text{pH} > 4$ あるいは $\text{pH} < 2.7$ の範囲を比較すると、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の方が制御可能範囲が広いということがわかる。制御可能範囲が狭いと、少しの条件の変化で分離が困難になるため、制御可能範囲が広い方が制御に幅を持たせることができ、実際の工業利用により適していると考えられる。そこで、本研究では媒質として $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いることにした。

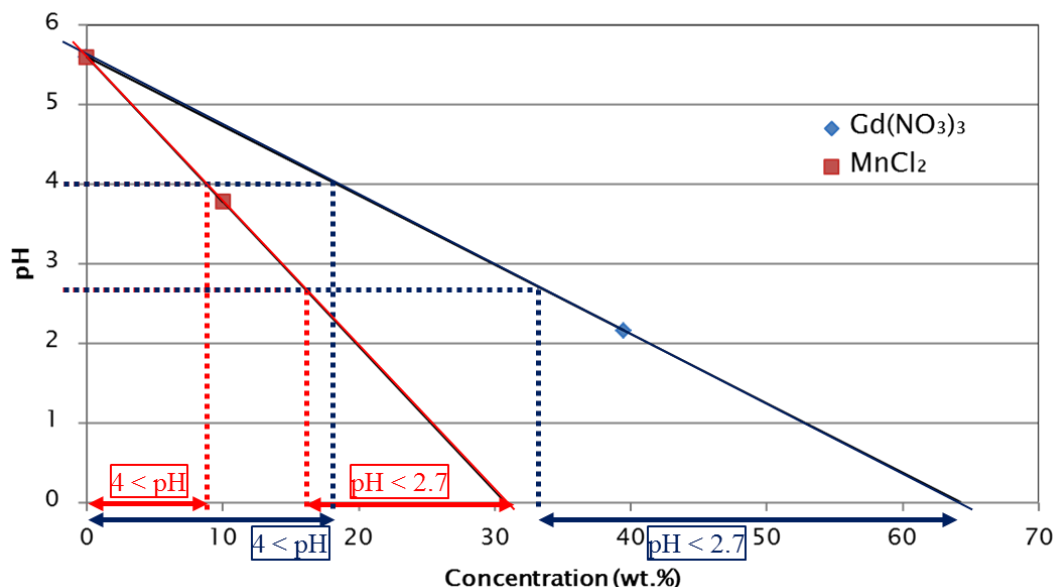


Fig. 3-11 pH and density as a function of concentration of MnCl_2 solution and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ solution.

3.4.4 磁場配置の検討

上記の検討により、用いる媒質が決定した。次の段階として磁場配置について検討した。Fig. 3-12 に $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の濃度(wt.%)と pH、濃度(wt.%)と密度(g/cm^3)の関係のグラフを示す。このグラフは横軸が濃度(wt.%)で、縦軸の第 1 軸が pH、第 2 軸が密度(g/cm^3)となっている。pH 2 付近の $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の濃度は 39.5 wt.% で、この時の密度は $1.47 \text{ g}/\text{cm}^3$ である。一方本研究の分離対象である 1,6-DDA と 1,10-DDA の密度は、それぞれ $1.12 \text{ g}/\text{cm}^3$ と $1.16 \text{ g}/\text{cm}^3$ である。つまり、媒質の密度が分離対象の 1,6-DDA、1,10-DDA よりも大きいため、39.5 wt.% の $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に 1,6-DDA と 1,10-DDA を浸漬させると浮上する。そこで、磁気アルキメデス法を用いた粒子の沈降を考え、沈降深さによる分離を行うことにした。磁気アルキメデス法で粒子の沈降位置の差を利用する場合、磁石は容器の上側に設置する必要がある。そこで本研究では、ハルバッハ磁石(NEOMAX エンジニアリング)を用いることにした。Fig. 3-13 にハルバッハ磁石の概略図と磁極を示す。本研究で用いたハルバッハ磁石の最大磁束密度はおよそ 1.3 T で、最大磁場積はおよそ $125 \text{ T}^2/\text{m}$ であった。このハルバッハ磁石を下向きに配置し、その表面に媒質と分離対象粒子を入れたガラス容器を設置する実験体系を想定した。(Fig. 3-14)

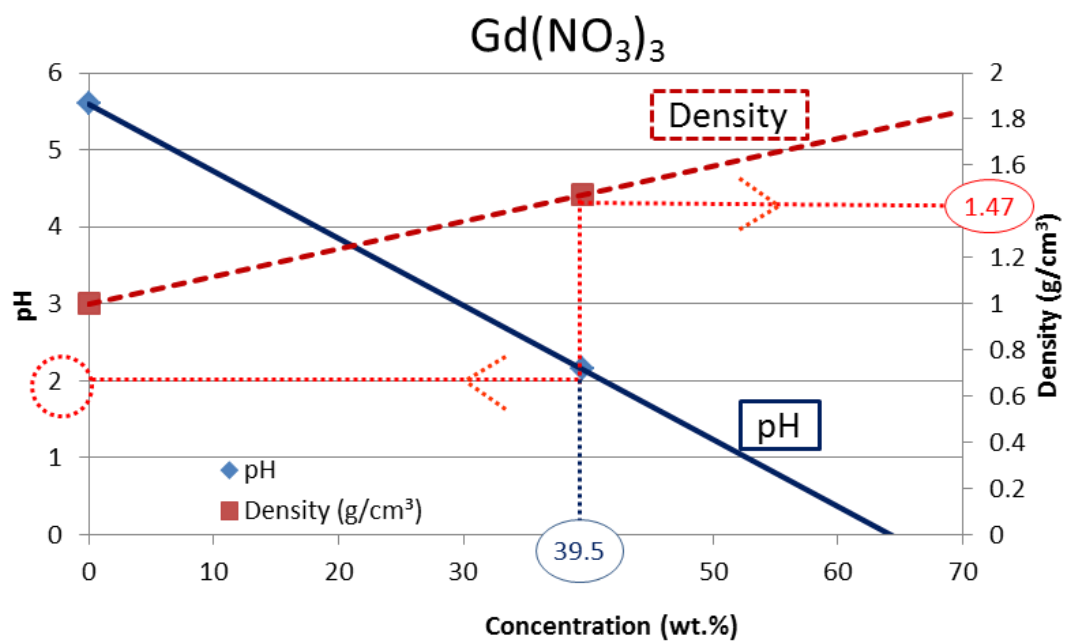


Fig. 3-12 pH and density as a function of concentration of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ solution.

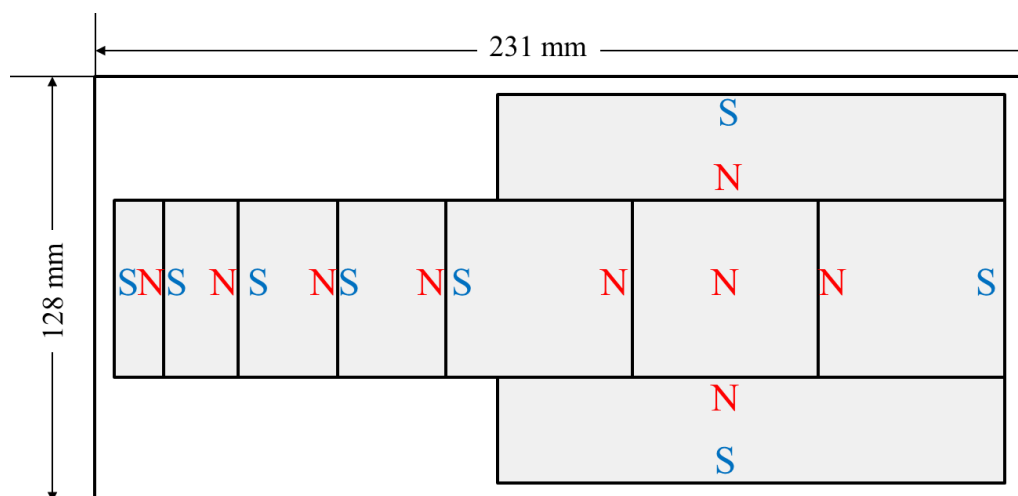


Fig. 3-13 Plane view of Halbach magnet

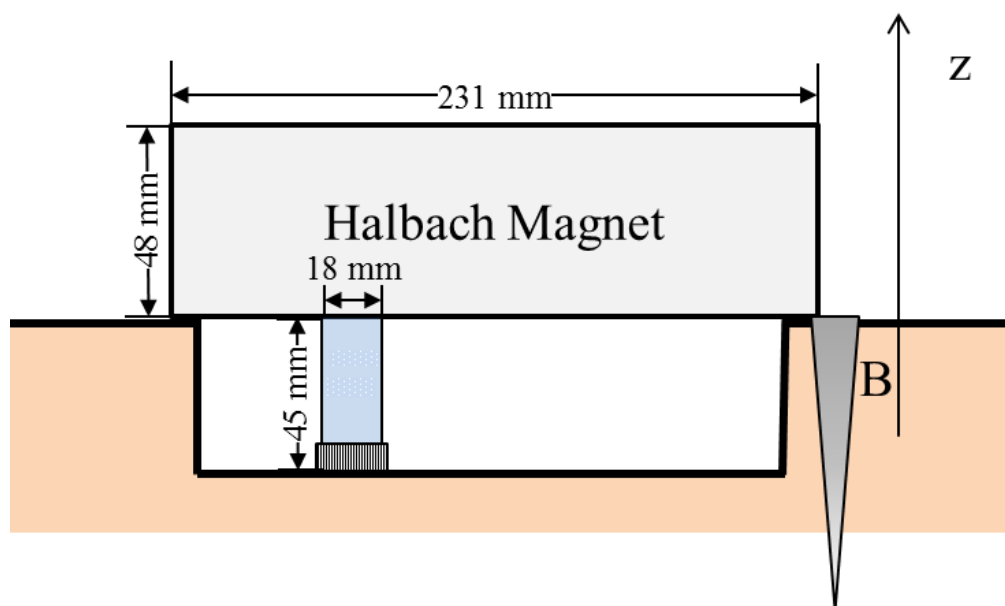


Fig. 3-14 Schematic diagram of the experiment.

3.4.5 計算による分離可能性の検討

以上のように、実験に使用する媒質、磁場配置が決定したので、この条件においての分離可能性について、沈降静止位置の計算を行うことで検討した。Table 3-2 に 1,6-DDA、1,10-DDA、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ の密度、磁化率を示す。

Table 3-2 Density and magnetic susceptibility of 1,6-DDA, 1,10-DDA and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

| | Density (g/cm^3) | Magnetic susceptibility(-) |
|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1,6-DDA | 1.12 | -8.04×10^{-6} |
| 1,10-DDA | 1.17 | -8.89×10^{-6} |
| 39.5 wt.% $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ | 1.47 | 8.11×10^{-4} |

これらの値を式(3-23)に代入して計算すると、1,6-DDA と 1,10-DDA の沈降静止位置での磁場積が得られる。その結果、1,6-DDA と 1,0-DDA の沈降静止位置における磁場積は、それぞれ $5.26 \text{ T}^2/\text{m}$ と $4.50 \text{ T}^2/\text{m}$ と算出された。

Fig. 3-15 にハルバッハ磁石表面からの高さ鉛直方向の磁場積との関係のグラフを示す。このグラフは、磁石表面から高さ間隔 5 mm で磁場を測定し、そこから磁場積を算出したもので、一部を拡大したものとなっている。実測値から算出した値を点で、近似曲線を実線で示した。沈降静止位置での磁場積の値をグラフに代入することで、各粒子の沈降位置を

算出することができる。1,6-DDA と 1,10-DDA の間で沈降差が約 2 mm 得られることが計算により算出された。なお縦軸が負になっている理由は、実験体系が Fig. 3-16 に示すようになっており、磁石表面の位置を 0 として、鉛直上向きを正としているためである。

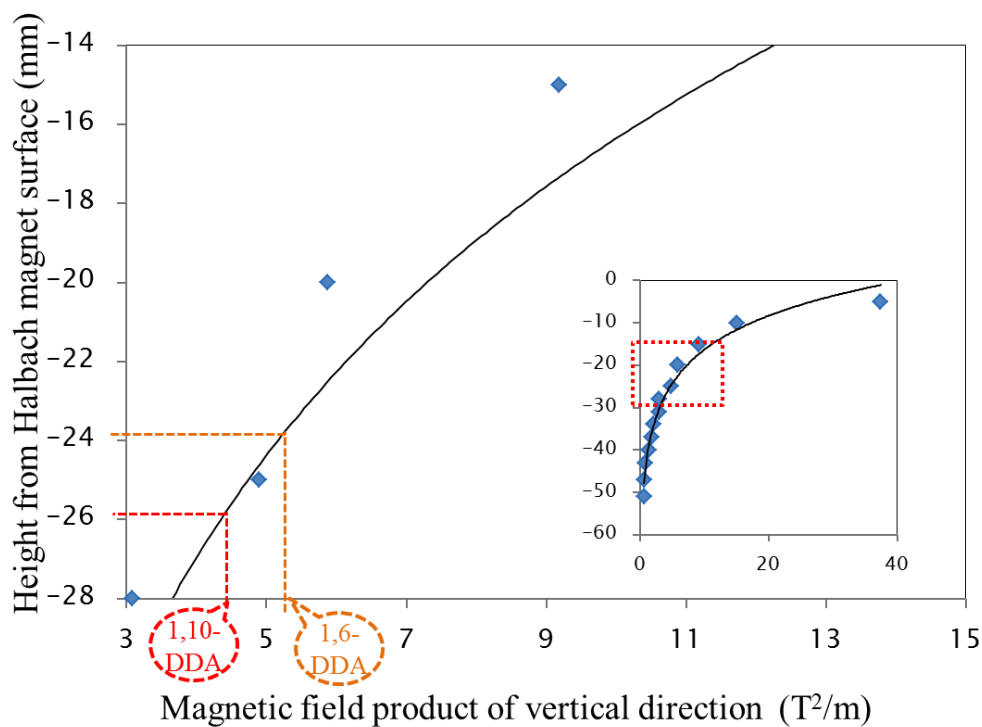


Fig. 3-15 The relation between the height from the magnetic surface and magnetic field product of vertical direction.

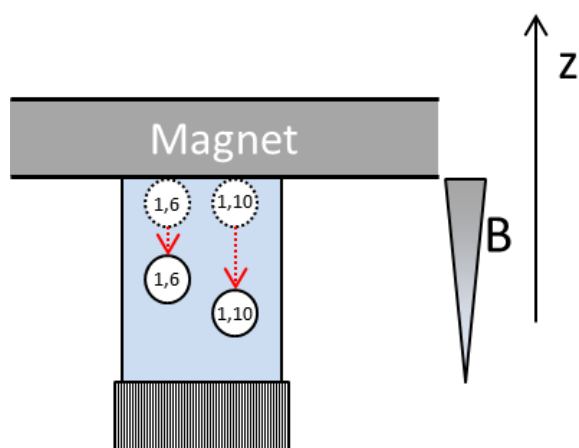


Fig. 3-16 Schematic diagram of the experimental system.

3.4.6 磁気分離による分離可能性の検証

計算による分離の可能性が示されたので、実際に磁気分離実験を行い、検証を行った。実験は Fig. 3-14 に示した実験体系で行った。ガラス容器に 39.5wt.% の $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を入れ、その中に白色粉末の 1,6-DDA と 1,10-DDA を分散させた。その後ハルバツハ磁石の表面に設置して、観察を行った。実験結果を Fig. 3-17 に示す。1,6-DDA と 1,10-DDA は、それぞれ磁石表面から 15 mm、17 mm 沈降した。計算では、それぞれ 24 mm と 26 mm であり、計算と実験で沈降深さが異なった。この理由として、ハルバツハ磁石で高い磁場が得られるのは局所であるため、容器の設置位置による変化が大きいためと考えられる。しかし、沈降深さの差については約 2 mm と計算結果と同等の結果を得ることができ、分離の可能性が示された。

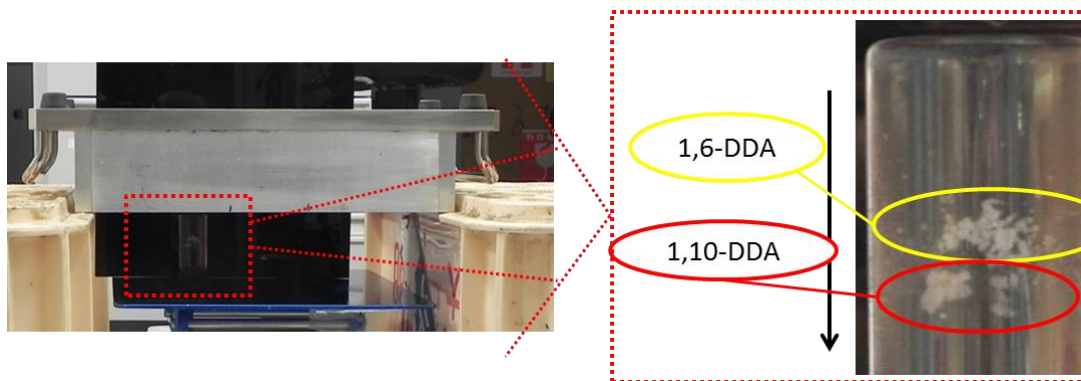


Fig. 3-17 Separation of 1, 6- DDA and 1, 10-DDA using a Halbach magnet.

3.5 高効率分離が可能な超電導磁石の検討

ハルバツハ磁石を用いた分離実験によって、磁気アルキメデス法による分離の可能性が示された。計算によって求められた 1, 6-DDA と 1, 10-DDA の沈降位置の差は Fig. 3-15 に示すように約 2 mm であり、実験でも同程度の結果が得られた。しかし実利用を考えた際、2 mm の沈降差では分離が困難だと考えられる。そこで、本実験と同様の条件(媒質：39.5 wt.% $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、分離対象：1, 6-DDA、1, 10-DDA)で、より高精度に分離を行える超電導ソレノイド磁石の検討を行った。粒子の安定性や媒質の量、設置空間、流れの状態を考慮して、分離には少なくとも沈降差が 50 mm 必要と考えた。Fig. 3-18 とソレノイドコイルの磁界計算式(3-24)～(3-26)を用いて磁石の概算を行った。⁸⁾ ここで、 $H_z(0, z_p)$ は円形電流が軸上の点 P (0, z_p) につくる磁場である。また j は平均電流密度であり、総巻数を N とすると式(3-25)のように表すことができ、 α 、 β 、 γ はそれぞれ式(3-26)で表される。コイル中心からコイル内径までの距離を a_1 、コイル外径までの距離を a_2 とし、コイル長の半分を b とした。

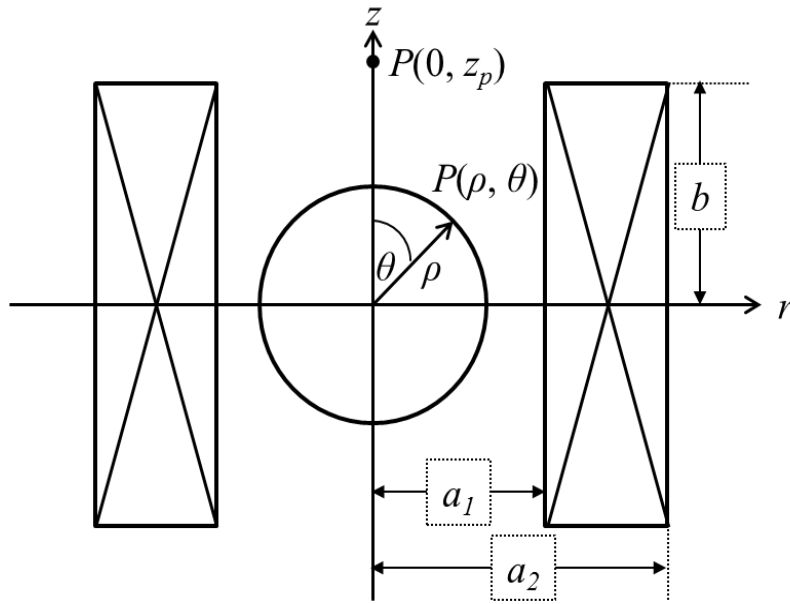


Fig. 3-18 Schematic diagram of solenoid coil magnet.

$$H_z(0, z_p) = \frac{ja_1}{2} \left\{ (\gamma + \beta) \ln \left(\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + (\gamma + \beta)^2}}{1 + \sqrt{1 + (\gamma + \beta)^2}} \right) - (\gamma - \beta) \ln \left(\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + (\gamma - \beta)^2}}{1 + \sqrt{1 + (\gamma - \beta)^2}} \right) \right\} \dots (3-24)$$

$$j = \frac{NI}{2b(a_2 - a_1)} \dots (3-25)$$

$$\alpha = \frac{a_2}{a_1}, \quad \beta = \frac{b}{a_2}, \quad \gamma = \frac{z}{a_1} \dots (3-26)$$

上記の式を基に、クライオスタット表面で 1,10-DDA の静止沈降位置における磁場積の値 $1.17 \text{ T}^2/\text{m}$ が、クライオスタット表面より 50 mm 離れた位置で 1,6-DDA の静止沈降位置における磁場積の値 $1.12 \text{ T}^2/\text{m}$ が得られるように概算を行ったところ、内径 380 mm 、外径 460 mm 、長さ 110 mm の超電導ソレノイド磁石であれば可能であると算出された。この時、中心磁場は 1.3 T 、電流は 90 A 、インダクタンスは 32 H であった。(Fig. 3-19)

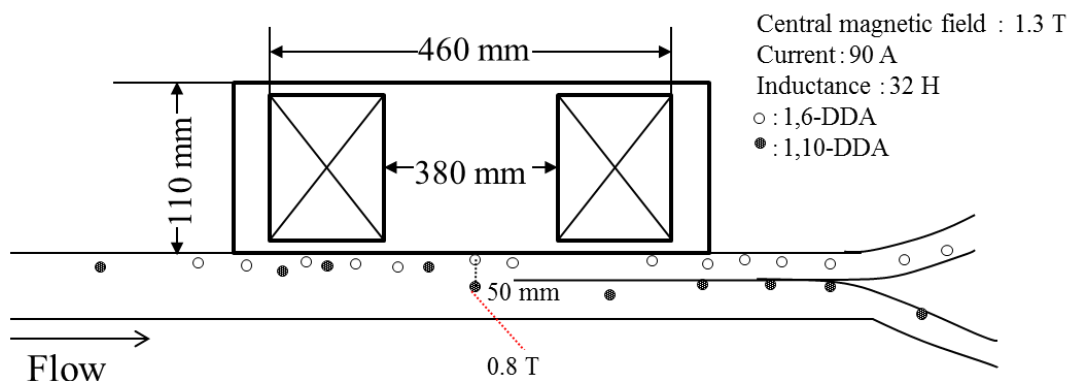


Fig. 3-19 Schematic diagram

3.6 結論

本章では、有機化合物の合成プロセスの 1 つである分離に関して、磁気アルキメデス法を用いた新たな分離手法を検討した。その結果、適した媒質を選定し、磁場配置の設計を行ったうえで磁気アルキメデス法を用いることで、粉末の構造異性体の 1 つである 1,6-DDA と 1,10-DDA が異なる深さで沈降し、粉体の構造異性体の分離の可能性が示された。また、より高精度かつ連続的に分離が可能な超電導磁石の仕様について検討した。本結果より、分離対象に応じて適切な媒質を選択することで、他の構造異性体の分離も可能であり、エネルギー消費、CO₂ 排出、化学処理、分離工程などを低減した環境低負荷の化学プロセスの可能性が示された。

参考文献

1. 経済産業省 資源エネルギー庁：「平成 26 年度エネルギーに関する年次報告」，エネルギー白書 2015(2015)
2. 岩本雄二，河本洋：「ナノ多孔質セラミックス分離膜の研究開発動向—化学合成プロセスへの応用における省エネルギー化—」，科学技術動向，2009 年 2 月号(2009)20-33
3. 環境省：2013 年度（平成 25 年度）温室効果ガス排出量
4. 木下實：「有機強磁性体の最近の研究動向」，応用物理，61(1992)994-1005
5. K. Wada, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, “Fundamental study of phosphor separation by controlling magnetic force”, Physica C: Supercond, vol. 494, pp. 217-220, 2013.

6. (株)コベルコ科研：「ゼータ電位による金属板の表面評価技術」，こべるにくす，10(2001)6-8
7. Shigehiro Nishijima: “Magnetic Force Control Technique for Recycling and Environmental Preservation,” *Superconductivity and Cryogenics*, 14(2012)1-4.
8. (社)低温工学協会 編：「超伝導・低温工学ハンドブック」，オーム社，東京 (1993)583

第4章 回転磁場を用いた薬剤配送システムのための基礎的研究

4.1 はじめに

患者の QOL(Quality of life)を維持しながら行うことのできる治療法として、薬剤を病巣に作用させることで治療を行う薬剤治療が挙げられる。特にがん治療において手術前後の補助療法や全身的ながん治療の場合は、主に化学療法が選択される。しかし通常の化学療法では、投与された薬剤は血液循環によって病巣ではない正常な組織にも配送される。そのため、抗がん剤などの薬効の強い薬剤では正常な組織に対して強い副作用を起こし、患者の QOL を著しく損なう。また、正常組織にも薬剤が配送されるために病巣に到達する薬剤を高濃度に保てなくなり、薬効が低下することも課題である。

このような副作用や薬効低下の問題を解決するために、体内の薬剤分布を空間的・時間的・量的に制御する技術である薬剤配送システム(Drug Delivery System : DDS)が注目されている。しかし従来の DDS では、薬剤の化学的・生物学的特性を制御する受動的な手法が多く⁽¹⁾⁽²⁾、これらの手法では適用できる臓器に限られる場合がある。そこで、薬剤に強磁性を付与して磁気力を用いることで、能動的に薬剤を病巣へ配送する磁場印加型薬剤配送システム(Magnetic Drug Delivery System : MDDS)の研究が進められている。

従来の MDDS は、体外の一方向から空間的・時間的に一定の磁場(静磁場)を印加するものであり、磁気力が生体内部から体外に向けての一方向にのみ作用するため、体表面付近に薬剤が集積する。つまり、体内深部に臓器に病巣が存在する場合は、従来の MDDS の手法を適用することは困難である。^(5,6)Table 4-1 に、日本国内における悪性新生物による死亡数のうち、2014 年度の上位 5 位までについて、過去 5 年間の死亡者数の推移を示す。⁽⁷⁾悪性新生物の中でも、膵臓など体内深部に位置する臓器に発生した悪性新生物による死亡者数が多く、また年々増加傾向にあるものが多い。これらのことを考慮して、本研究では MDDS の技術を体内深部の病巣の選択的な治療に応用するための手法として、磁場を回転させる手法を提案した。この手法により、磁場の回転軸上の血管内で選択的に薬剤を集積させることを目的とした。

Table 4-1 Number of death with malignant growth in Japan (people).

| Organ | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Trachea, bronchi and lungs | 69813 | 70293 | 71518 | 72734 | 73373 |
| Stomach | 50136 | 49830 | 49129 | 48632 | 47890 |
| Colon | 30040 | 31050 | 32177 | 32682 | 33282 |
| Pancreas | 28017 | 28829 | 29916 | 30672 | 31692 |
| Liver and bile duct | 32765 | 31875 | 30690 | 30175 | 29528 |

4.2 磁場回転型薬剤配送システムの理論

4.2.1 強磁性薬剤の制御理論

磁気力を用いて血管内の強磁性薬剤の挙動を制御するには、強磁性薬剤に作用する磁気力とドラッグ力の二つの力を考慮する必要がある。強磁性薬剤を球状の強磁性粒子と仮定した場合、磁気力 \mathbf{F}_M は式(4-1)で、ドラッグ力 \mathbf{F}_D は式(4-2)で表される。⁽⁸⁻¹⁰⁾

$$\mathbf{F}_M = V_p (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{H} \quad (4-1)$$

$$\mathbf{F}_D = 6\pi\eta r_p (\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_p) \quad (4-2)$$

ここで、強磁性粒子の体積を V_p (m^3)、磁化を \mathbf{M} (Wb/m^2)、磁場強度を \mathbf{H} (A/m)、血液粘性を η ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、強磁性粒子の半径を r_p (m)、血流速度を \mathbf{v}_f (m/s)、強磁性薬剤の速度を \mathbf{v}_p (m/s) とした。血液中で強磁性粒子の運動を磁気力で制御することができる条件は、 \mathbf{F}_M が \mathbf{F}_D を上回ることである。磁気力を一次元近似すると式(4-3)が得られる⁽¹¹⁾。

$$F_M = \frac{\chi}{\mu_0} V_p B \frac{dB}{dx} \quad (4-3)$$

強磁性薬剤の磁化率を χ (-)、真空中の透磁率を μ_0 ($\text{Wb}/\text{A} \cdot \text{m}$)、磁束密度を B (T)、磁場勾配を dB/dx (T/m) とした。磁束密度と磁場勾配の積を磁場積といい、強磁性体に作用する磁気力の指標として用いる。以上の理論に基づき、回転磁場により強磁性粒子に作用する磁気力を制御することで、体内深部への薬剤の集積を試みた。

4.2.2 磁場回転型薬剤配送システムの概念

磁場回転型 DDS は、円筒状の模擬臓器の周りで磁石を回転させることで、回転軸上にある模擬臓器の中心の標的部位(直径 10 mm)に集積させることを目標とした。Fig. 4-1 にその概念図を示す。

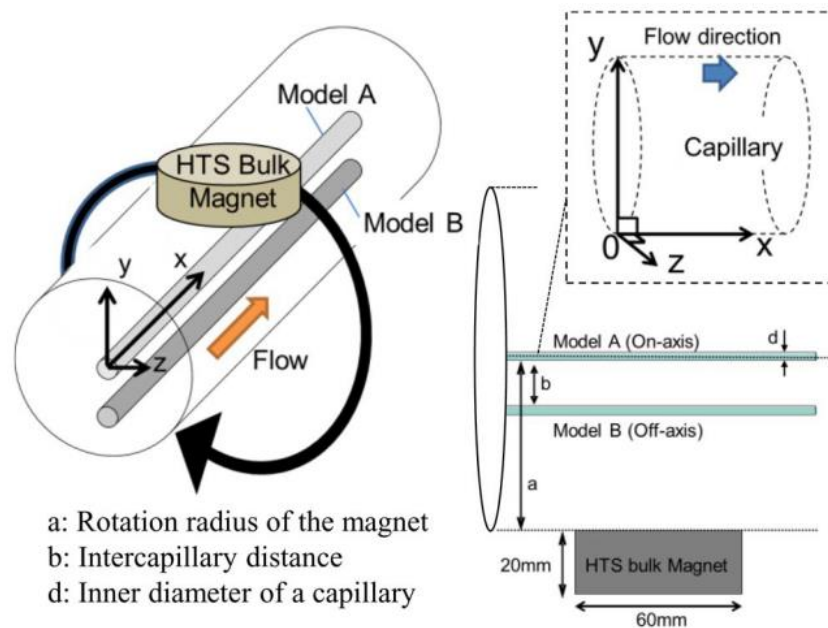


Fig. 4-1 Conceptual diagram of rotating MDDS. A dotted square was expressive of using axis for the calculation of particle trajectory.

模擬実験は、HTS バルク磁石(GdBaCuO バルク超電導体(新日本製鐵株式会社製)、最大表面磁束密度 4 T、直径 60 mm、厚さ 20 mm)を用いて行ったため、粒子軌跡計算でも、この HTS バルク磁石を回転半径 46 mm で模擬臓器の周囲を回転させることを想定して行った。ただし模擬実験においては、HTS バルク磁石を回転させるのは困難であるため、模擬臓器を磁石上で回転させた。模擬臓器は円筒状であり、その中に 2 本の模擬血管を配置した。1 本は、円筒の中心で磁石の回転軸上(Model A, on-axis)に、もう 1 本は回転軸の中心から 10 mm 離れた位置(Model B, off-axis)に配置した。

Table 4-2 に、粒子軌跡計算と模擬実験のパラメータを示す。粒子半径、血流速度、血管内壁の摩擦係数の値は、実際の血管に強磁性薬剤を注入することを想定して決定した。粒子軌跡計算のパラメータは、将来的な動物実験を想定した値を用いた。模擬実験のパラメータと粒子軌跡計算のパラメータが異なるのは、磁場回転型 DDS の可能性の検証のため、模擬実験においては動物を使用することなく血管を含む模擬臓器モデルを用いて実行可能な実験体系で検討を行ったためである。

次項では、磁場回転型 DDS の理論に基づく粒子軌跡計算の方法について、粒子が血管内壁に付着する前と後に分けて述べる。

Table 4-2 Parameters of the rotation MDDS

| | Calculation | Experiment |
|--|-------------|------------|
| Diameter of ferromagnetic particle (nm) | 100 | 50 |
| Maximum flow rate (mm/sec) | 1 | 3 |
| Inner diameter of a capillary d (μm) | 10 | 500 |
| Friction coefficient of the inner wall of a blood vessel | 0.1 | - |
| Rotation frequency of magnet (rpm) | 4 | 4 |
| Rotation radius of the magnet a (mm) | 46 | 50 |
| Intercapillary distance b (mm) | 10 | 22 |

4.2.3 粒子が血管内壁に付着する前

粒子が血管内壁に付着する前は、粒子に作用している主な力は磁気力と血流によるドラッグ力である。この場合、重力、慣性力、拡散力は、磁気力とドラッグ力に比べて十分小さいため無視することができる。磁気力 F_M は外部磁界 H 、磁化 m 、粒子の体積 V を用いて式(4-4)のように表される。磁化 m は、飽和磁化 m_s に達するまでは外部磁界 H に比例すると仮定して、計算を行った。

$$F_m = V(m \cdot \nabla)H \quad \dots\dots\dots (4-4)$$

一方、粒子が流体に対して同じ方向に動いている場合、ドラッグ力 F_d は、粒子の速度 v_p と流体の速度 v_f の相対速度の関数として式(4-5)のように表される。

$$F_d = 6\pi\eta b(v_f - v_p) \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

ここで、粒子の半径を b 、流体の粘度を η とした。

これらの外力が粒子に作用する時、合力による加速度 α は粒子の質量 m_p を用いて式(4-6)で表される。

$$\alpha = \frac{F_M + F_D}{m_p} \quad \dots\dots\dots (4-6)$$

粒子軌跡は3次元空間における各粒子の運動方程式を時間発展で解くことで算出した。

4.2.4 粒子が血管内壁に付着した後

付着前後の粒子における振る舞いの主な差異は、磁気力とドラッグ力に加えて、内壁から摩擦力と弾性力を粒子が受けることである。摩擦力 F_f は、摩擦係数 μ と壁面から受ける

垂直応力 N_A の関数として式(4-7)で表すことができる。

$$F_f = \mu N_A \dots\dots\dots (4-7)$$

磁気力を血管壁面に対して接線方向と法線方向に分解することで、粒子が壁面に付着した際の摩擦力との比較を行うことができる。また流体解析の結果、壁面におけるドラッグ力は十分に小さく、無視できることが分かった。したがって、接線方向の磁気力よりも摩擦力が大きい場合は、粒子はその位置で一時的に静止すると考えられる。摩擦力が接線方向の磁気力よりも小さい場合は、磁気力と摩擦力の結果を用いて粒子軌跡計算を行った。

血管内壁は弾性体として見なすことができるので、粒子が壁面に接触した際、壁面の弾性力は粒子に作用する。弾性力はどの壁面においても法線方向に作用し、複合弾性率 E は式(4-8)で表される。⁽¹²⁾

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\beta\sqrt{A}} \dots\dots\dots (4-8)$$

ここで、 A は接触面積、 β は粒子の形状に依存する定数、 S は接触剛性である。接触後は、このような追加の外力を考慮して、粒子軌跡計算を行った。

4.2.5 粒子軌跡計算

HTS バルク磁石を回転させた時の粒子軌跡は、粒子の初期位置を $x = 0, z = 0$ とし、また模擬血管の中心からの距離をそれぞれ $1.5 \mu\text{m}$ 、 $5.0 \mu\text{m}$ 、 $8.5 \mu\text{m}$ の条件で、上記の理論に基づいて計算を行った。粒子が内壁に到達した時点で、計算を終了した。Fig. 4-2 に、粒子が内壁に付着する前後の xy 平面と yz 平面における粒子軌跡を示す⁽⁷⁾。血管内壁付着後に関しては、上記の初期位置のうち $y = 5.0 \mu\text{m}$ の粒子について粒子軌跡を計算した。

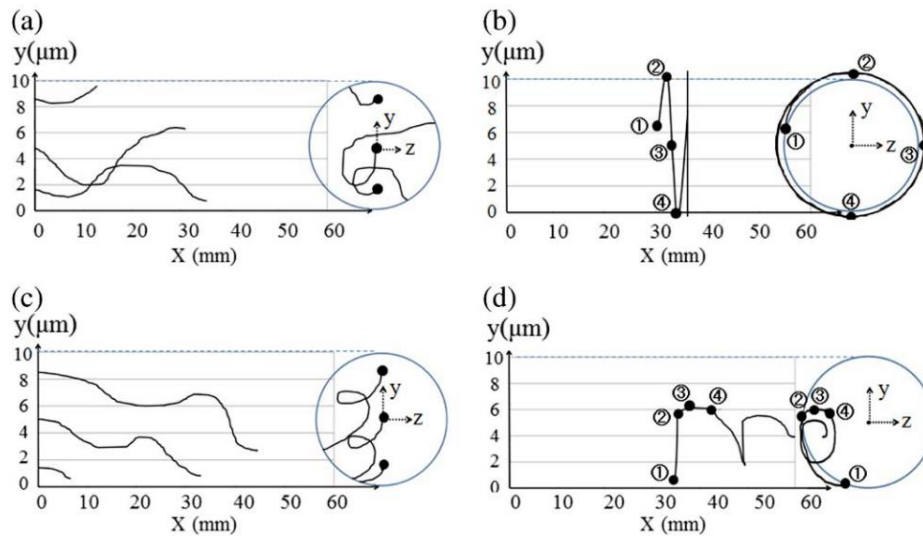


Fig. 4-2 Trajectories in Model A and B in the xy-plane and yz-plane in Model A (a) before and (b) after contact with the wall, and in Model B (a) before and (b) after contact with the wall.⁽⁷⁾

回転軸上である **Model A** では、 $x = 30 \text{ mm}$ 程度において、壁面に沿って磁石に追従して回転を続けた。これは次のように考えられる。壁面に付着した後、粒子には常に血管内壁から外向きに一定の磁気力が働くため、粒子は磁石の動きに追従して血管内壁に沿う軌跡を描く。磁気力は磁石の上面と中心軸の交点の方向へと働くため、磁石の中心軸上に位置する $x = 30 \text{ mm}$ 付近では、磁気力を垂直応力と接線方向の力に分解したとき、 x 軸方向にかかる磁気力がほとんどなくなる。その結果、わずかな時間、摩擦力によって粒子は付着する(Fig. 4-2 (a))。その後、磁石の移動に伴い垂直応力が弱まり、接線方向の磁気力が大きくなるために粒子は壁面付近で移動する。この繰り返しによって、接線方向の磁気力が摩擦力よりわずかに大きくなった際に、ドラッグ力によって少しずつ粒子は中心から移動する。接線方向に作用する磁気力が摩擦力と等しくなったときの x 座標において、(Fig. 4-2 (b))のように、粒子は壁面に沿って磁石に追従して回転を続けたと考えられる。壁面においてドラッグ力はほぼ 0 であるため、対象領域で粒子を滞留させることができると考えられる。

一方、回転軸上ではない **Model B** では、粒子はドラッグ力によって下流へ流された(Fig. 4-2 (c))。これは次のように考えられる。まず強磁性粒子と磁石の距離が近く、粒子に作用する磁気力が強い場合、**Model A** と同様に磁石の動きに追従して、血管内壁に沿って粒子は移動する(Fig. 4-2 (d): ①~②)。その後磁気力が変化し、磁石と粒子の距離が遠くなった時に磁気力が弱くなるため、粒子が磁石に追従できなくなる(Fig. 4-2 (d): ②~③)。その状態で磁石が回転して磁気力の方向が変化していき、磁石との距離が近くなると壁面から離れる方向に大きく磁気力が作用する。その結果、粒子が壁面から引き剥がされて、ドラッグ力と磁気力によって移動するようになる(Fig. 4-2 (d): ④)。この繰り返しによって、粒子はドラッグ力

によって下流へ流されていったと考えられる。

これらの結果より、体内深部の中心軸上における選択的集積の可能性が示された。

4.3 磁場回転型薬剤配送システムを用いた模擬実験

4.3.1 実験方法

次に、シミュレーションの結果に基づいて模擬実験を行うことで、強磁性粒子の集積の可能性を検討した。実験では、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブを模擬毛細血管として用いた。実際の血管内壁は親水性であるため、上記のシミュレーションと比較して、親水性相互作用が強磁性粒子の内壁からの剥離を妨げると考えられる。本実験で使用した PTFE チューブの表面は、親水性の強磁性粒子が付着しにくい疎水性であるため、回転軸外での強磁性粒子の集積を軽減させることができると考えられる。これは、生体への適用の際には、血管内壁に付着しにくいように、強磁性粒子に表面修飾することを模擬している。

Fig. 4-3 に、実験の概略図を示す。これは、HTS バルク磁石を回転させる代わりに、磁石上で模擬臓器を回転させることで回転磁場を模擬するシステムである。Fig. 4-4 に、実験の様子を示す。血液の粘度は $3\sim 8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるため、溶液の粘度を血液の粘度と等しくするために、溶媒に 10 wt.% のゼラチン溶液を用いた。ゼラチン溶液の粘度は温度によって変化するため、シリンジ部分で約 65°C になるように調節し、粘度を約 $4.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ とした。この溶液を、アクリルチューブに設置した 2 つの模擬毛細血管に同じ流速で通過させた。また実験に用いた HTS バルク磁石は、最大磁石表面密度 4 T、直径 60 mm、厚さ 20 mm だった。

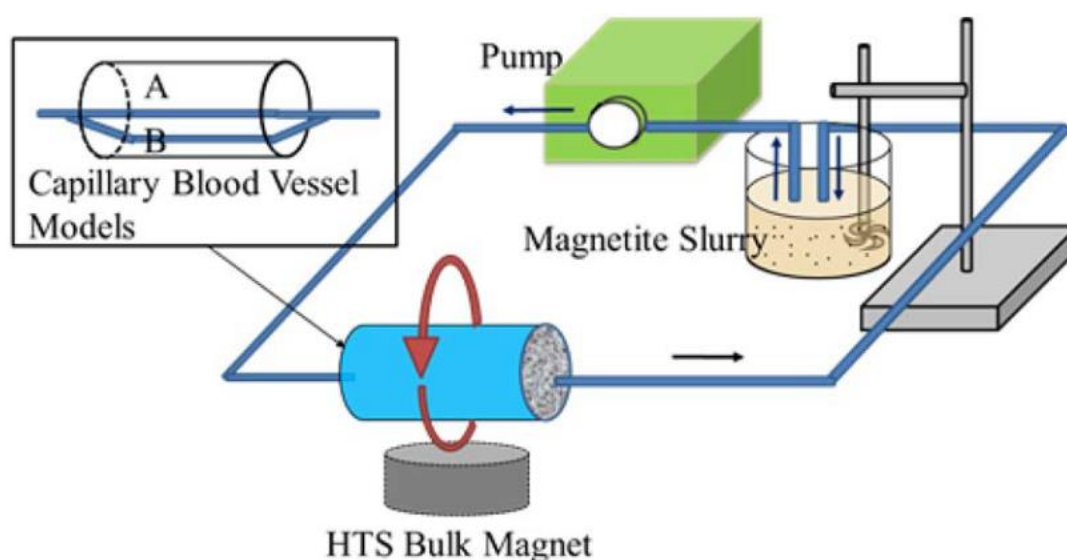


Fig. 4-3 A schematic view of the experiment of rotating a model organ on the HTS bulk magnet.

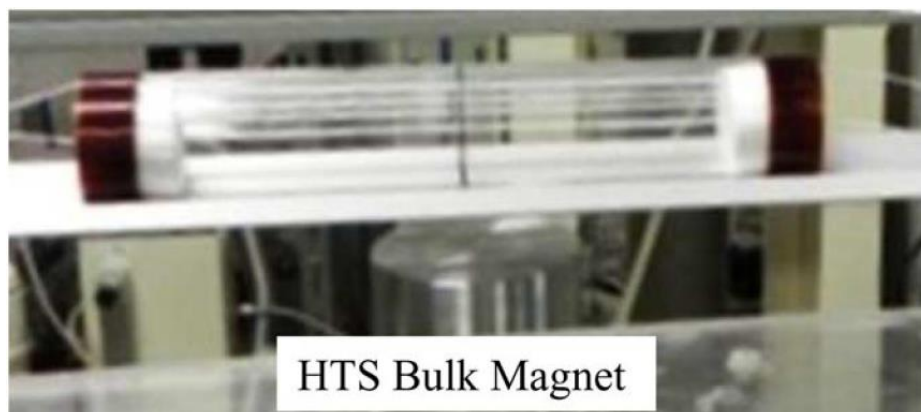


Fig. 4-4 A photograph of the experiment of rotating a model organ on the HTS bulk

ゼラチン溶液に粒径 50 nm のマグネタイト粒子を添加し、0.2 g/L のマグネタイト懸濁液を調製した。この時、凝集しないように超音波を連続的に照射することで分散させた。溶液は、攪拌機(回転数 600 rpm)を用いて実験の間攪拌し続けた。そして、定量送液ポンプを用いて、模擬毛細血管にマグネタイト懸濁液を 5 分間流速 3 mm/sec で流し、その間模擬臓器を 4 rpm で回転させた。実験は以下に示す 5 つの条件で行い、同じ速度で模擬臓器を磁石上で回転させた。

- A:回転磁場下における中心軸上(Model A)
- B:回転磁場下における中心軸上外(Model B)
- C:静止磁場下における中心軸上(Model C)
- D:静止磁場下における中心軸上外(Model D)
- E:磁場なし (Model E)

また、模擬臓器の回転軸と磁石の間の距離は 50 mm であり、Model A と Model B の間の距離は 22 mm、回転軸上における磁束密度は 0.34 T であった。

溶液を 5 分間通過させた後すぐに磁石を取り除き、循環を停止させた。模擬毛細血管中の粒子の分布を維持するために、毛細血管を冷却し、4℃で凝固させた。凝固後、10 mm ずつ等間隔に 5 つに分け、4 規定の塩酸 5 ml に溶解させた。この溶液を、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過した。鉄イオン濃度は誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)(ICP7000、島津製作所)を用いて測定した。

4.3.2 結果と考察

Fig. 4-5 に、集積実験後の模擬毛細血管の写真を示す。破線で囲った四角の部分は、磁石の中心軸から 5 mm の対象領域を示している。流速方向は写真右から左である。回転磁場下では、回転軸上である Model A において強磁性粒子が対象領域に集積された一方、回転軸上外である Model B においてほとんどの粒子が集積しなかった。また集積は、静磁場下で

は磁石からの距離にのみ依存し、磁場なしでは集積が観察されないことも確認された。

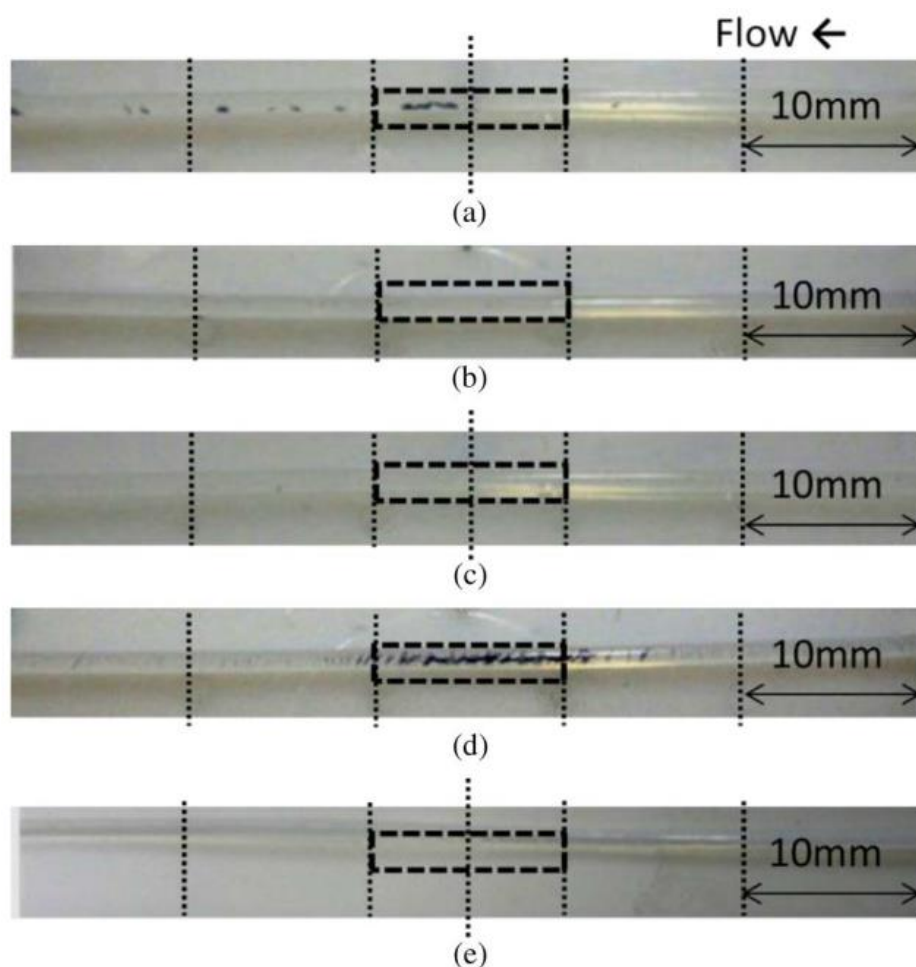


Fig. 4-5 Situation of accumulation of the ferromagnetic particle near the target region. (a) On-axis under rotating magnetic field (Model A). (b) Off-axis under rotating magnetic field (Model B). (c) On-axis under the static magnetic field (Model A). (d) Off-axis under the static magnetic field (Model B). (e) Control (without magnetic field).

Fig. 4-6 に、ICP-AES で測定した分割試料中の鉄イオン濃度を示す。回転磁場下での回転軸上である Model A における鉄イオン濃度は、回転軸上外の Model B の濃度よりも高かった。Model B では集積がほとんど観察されず、濃度も磁場を印加しない Model E と同等であった。また、静磁場下に設置した Model D の集積効率は最も高く、その一方で Model D と同じ位置で回転磁場下にあった Model B の集積効率は明らかに低かった。そして、静磁場下における回転軸上である Model C では、鉄イオンがほとんど検出されなかった。

これらの結果は、計算の結果を裏付け、HTS バルク磁石を用いた磁場回転型 DDS の実現可能性を示している。

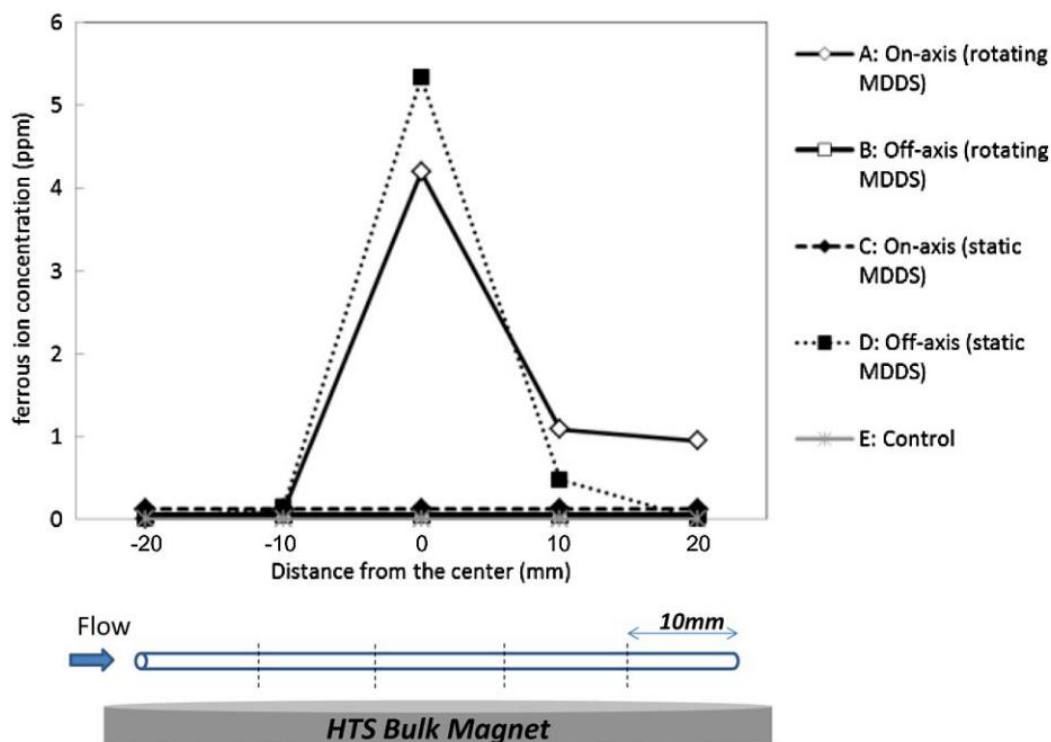


Fig. 4-6 Distribution of iron concentration in the capillaries.

4.3.3 結論

4.2、4.3 では、まず模擬毛細血管における強磁性粒子の粒子軌跡計算を行った。この結果に基づいて、模擬毛細血管を用いた集積実験を行った。その結果、回転磁場を用いることで、回転軸上では強磁性粒子が集積し、回転軸上外では強磁性粒子が集積しないことが確認された。4.4 以降は、電磁石を用いた回転磁場による集積システムについて検討する。

4.4 電磁石を用いた磁場回転型薬剤配送システムの模擬実験

4.3 では、バルク磁石上で模擬臓器を回転させることにより、回転磁場(Rotating Magnetic Field : RMF)を印加した。しかし、実用的には生体は静止させて磁場を回転させる必要がある。そこで本節では、超電導磁石の電流制御によって生体に RMF を印加し、その中心軸上に強磁性粒子を集積させるための基礎技術を確立することを目的とした。ここでは、複数の電磁石を用いた小規模実験を行った。磁石を回転させる代わりに、電磁石の電流を制御して磁場を回転させることで実験を行った。この方法により、RMF を用いた MDDS の基礎技術の実現可能性を検討した。

本 MDDS 技術の応用として血管新生阻害によるがん治療システムを検討している。血管新生はがん細胞の性質の一つであり、Fig. 4-7 に示すように、血管内皮細胞増殖因子 (Vascular Endothelial Growth Factor) というたんぱく質を分泌し、近傍の血管から自身の方へ血管 (新

生血管) を新たに導くことで酸素や栄養を供給しようとする性質のことである。⁽¹³⁻¹⁵⁾ 回転磁場を印加することで新生血管付近に強磁性薬剤を集積させ、新生血管を閉塞させることで、がん細胞の増殖を抑制できると考えられる。

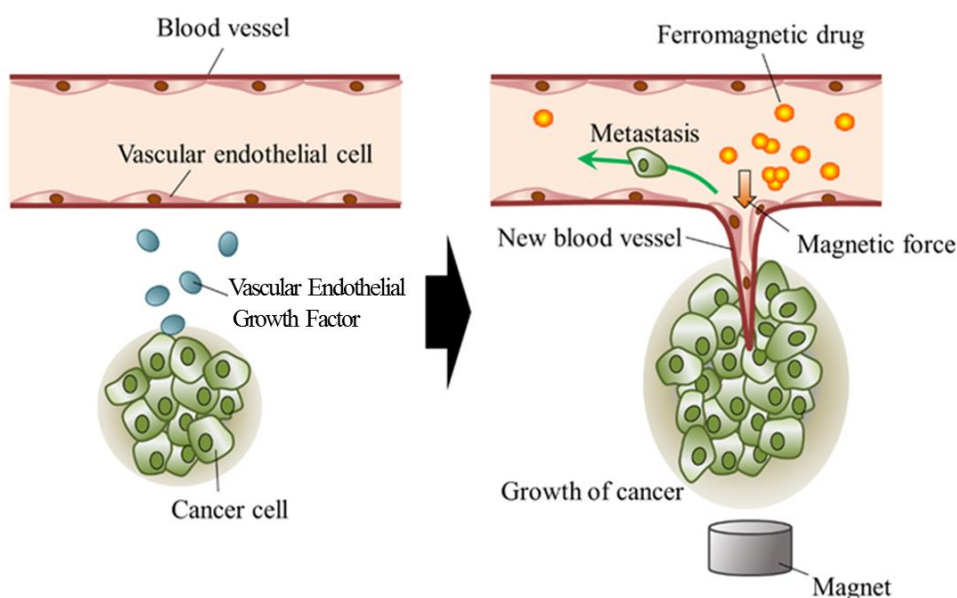


Fig. 4-7 Cancer therapy by RMF utilizing new blood vessels.

4.4.1 回転磁場の印加方法

4.2 の理論に基づき、RMF を実現するための磁場設計を検討した。人体の適用のためには広範囲に強磁場を発生できる超電導磁石が必須であるが、ここではその前段階の基礎的検討として、複数の電磁石を用いた小規模実験を行った。

ANSYS 10.0 (Cybernet Systems Co., Ltd.) を用い有限要素法により設計された4つの電磁石を作製した。作製した電磁石の形状を Fig. 4-8 に、仕様を Table 4-3 に示す。電磁石の形状は、本研究の次の段階として考えている体幅 20 mm のマウスを用いた *in vivo* 実験を想定して決定した。これら作成した電磁石を Fig. 4-9 に示すように、対象領域の周囲に、径方向に設置した。⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ 図中、N、E、S、W は各電磁石の位置を示し、y 軸方向を北としてそれぞれ北、西、南、東に対応する。また磁場は、Fig. 4-10 のグラフで示すように磁場強度を制御することで、対象領域の中心を軸として磁場が回転するようにした。波形 1)(赤点線)と波形 2)(青実線)についていずれも横軸は経過時間を示し、縦軸は各電磁石の磁束密度を示す。ここで、グラフの値が正を示す時は磁場が x 軸と y 軸の正の方向に配向し、負の値を示す時は磁場が負の方向に配向する。Fig. 4-10 の赤い点線は、回転磁場を生成させるための理想的な磁場の時間経過を示すが、今回の実験ではスイッチングによる磁場制御を行っているた

め、青い実線で示すように、各磁石にパルスの磁場が発生している。パルスの磁場では、一時的に磁場が全く印加されない時間があるため、強磁性粒子は捕捉されるが理想形の磁場に比べて動きは滑らかではない。波形 1)の赤点線に示すように磁場を制御することで、対象領域の中心で強磁性粒子が滑らかに回転できる磁場が得られると考えられる。まず本研究では、波形 2)の青実線に示すように、4つの電磁石に順番に電流を流す方法で回転磁場に近い状態を模擬的に実現した。

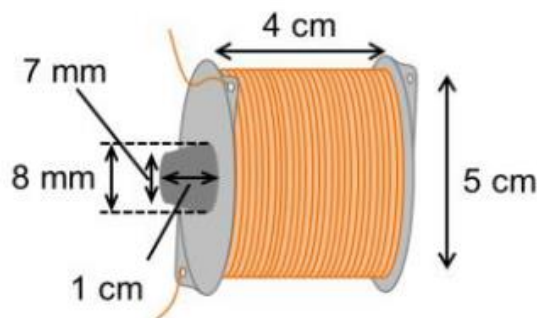


Fig. 4-8 Geometry of electromagnet.

Table 4-3 Condition of electromagnet

| | |
|--|-----------|
| Inner diameter of the aluminum pipe | 8 mm |
| External diameter of the aluminum pipe | 10 mm |
| Thickness of the aluminum plate | 0.6 mm |
| Diameter of the electromagnet | 5 cm |
| Length of the electromagnet | 4 cm |
| Diameter of the iron yoke protruded from the air-core coil | 8 mm |
| Length of projection of iron yoke | 1 cm |
| Diameter of the tip of the iron yoke | 7 mm |
| Layer of the copper wire | 40 layers |
| Diameter of the copper wire | 0.5 mm |

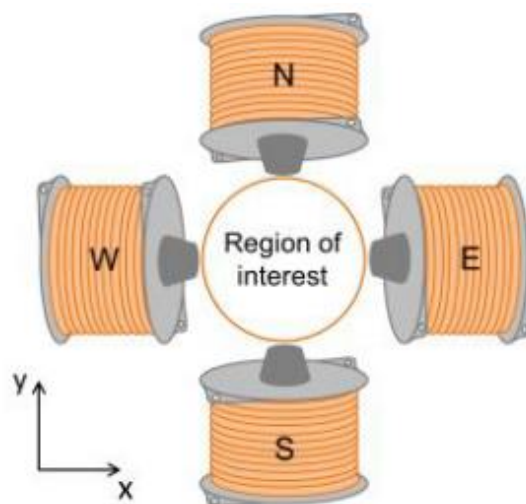


Fig. 4-9 Position of electromagnets around the ROI.

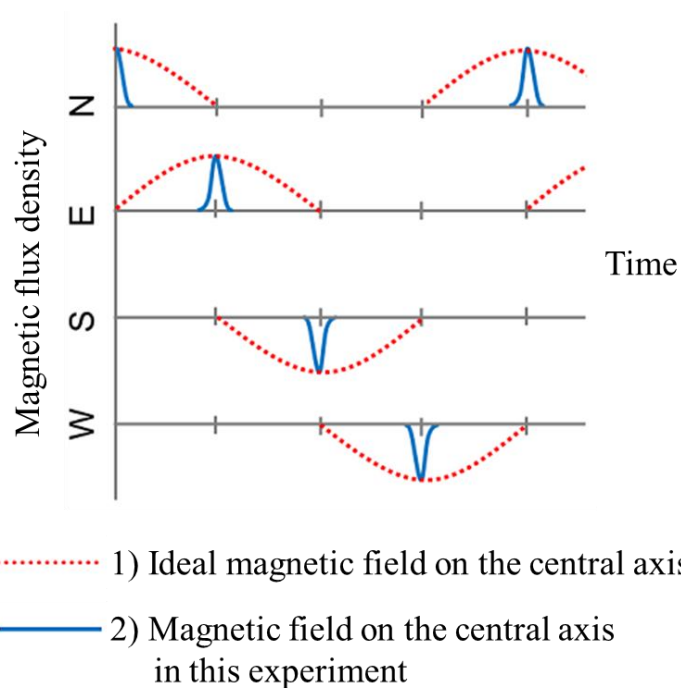


Fig. 4-10 1) Ideal magnetic field and 2) in this experiment of each coil for rotating magnetic field on the central axis.

Fig. 4-11 に回転磁場装置の様子を示す。4 つの電磁石を、切替機構を備えたモーター (Yamato Scientific Co, Ltd.)によって回転することができる電氣的接触点に接続した。4 つの電磁石を切替機構に接続し起動することで、1.5 A の電流を次から次へと電磁石に供給していった。この電流値は、線径 0.5 mm 銅線に通す電流の安全値で、この時 4 つの電磁石から

得られる回転磁場中心の磁束密度の平均値は 21 mT であった。回転磁場の周波数を 1 Hz とし、Fig. 4-10 の波形 2)に示すように、対象領域の磁場を経時的に変化させた。

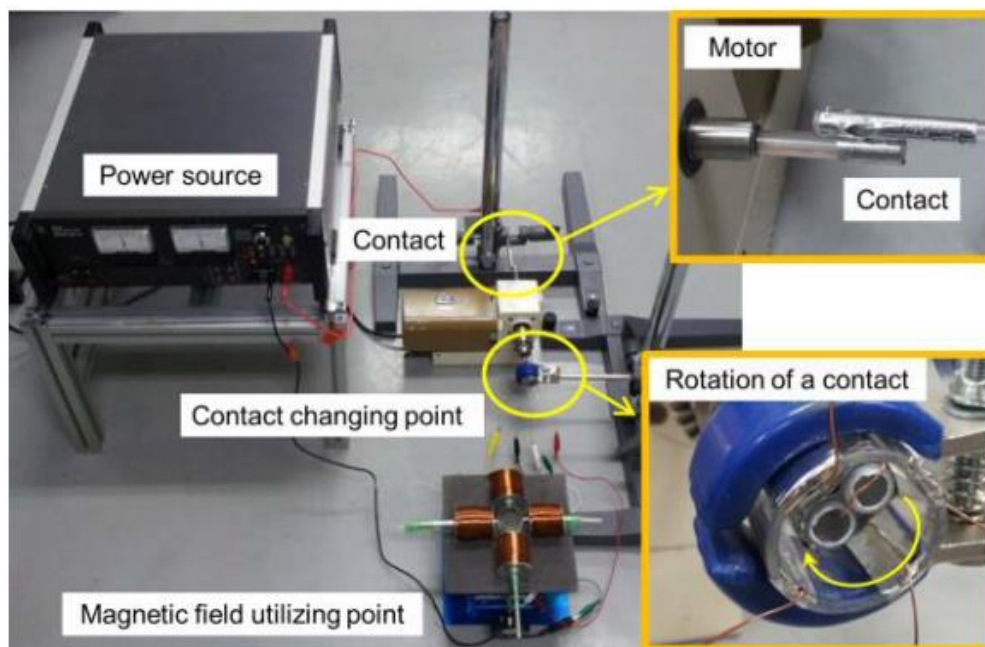


Fig. 4-11 Experimental devices.

4.4.2 模擬強磁性薬剤の集積

この機構を用いて、回転磁場の中心軸上のみに強磁性薬剤が集積するかどうかを検討した。Fig.4-12 に実験体系の全体図を示す。まず、木製の板に直径 8 mm の穴を開け、その穴に模擬血管となる内径 4.8 mm のタイゴンチューブ(TOKYO RIKAKIKAI CO, LTD.)を通した。模擬血管が回転磁場の中心軸上にくるように設置した場合と、中心軸外に設置した場合の 2 つの場合について検討した(Fig.4-13)。配置した模擬血管の中を、マグネタイト粒子懸濁液を通過させた。マグネタイト粒子の動きは、ビデオカメラを用いて観察した。実験条件を Table 4-4 に示す。

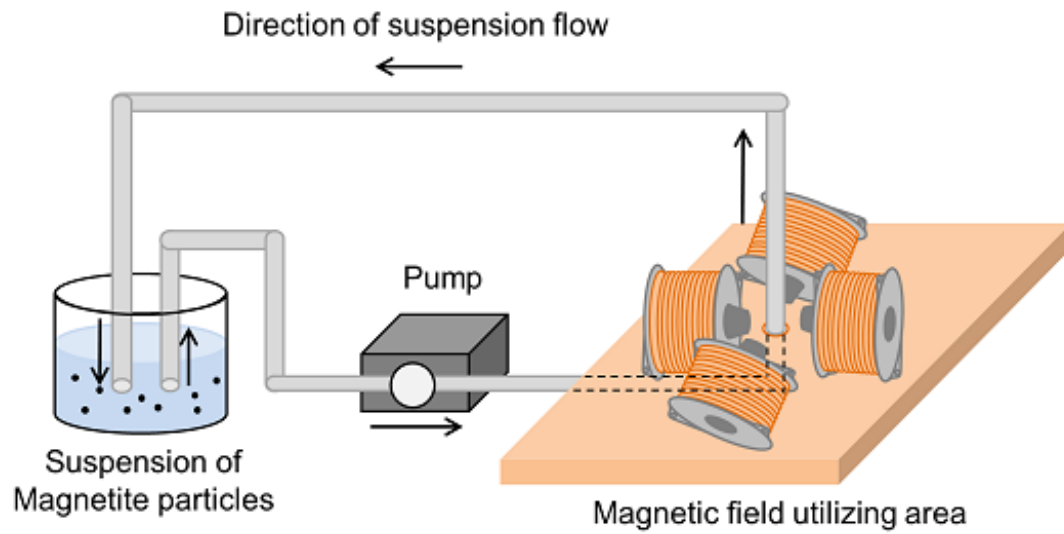


Fig. 4-12 Schematic illustration of experimental set up. The model blood vessel was put in the rotating magnetic field.

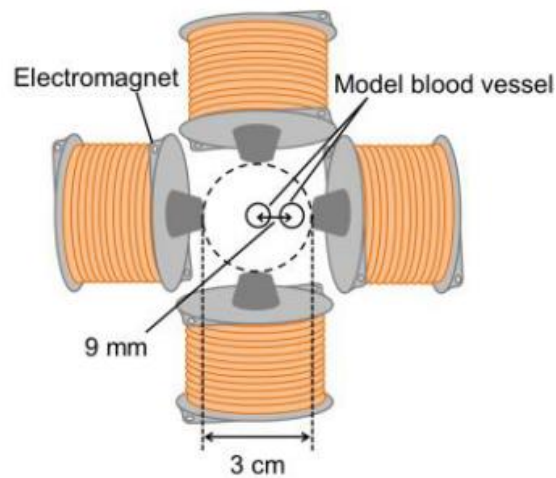


Fig. 4-13 Positions of electromagnets and model blood vessels.

Table 4-4 Experimental condition

| | |
|--|------------------|
| Inner diameter of the model blood vessel | 4.8 mm |
| External diameter of the model blood vessel | 7.9 mm |
| Diameter of the magnetite particles | 30 μm |
| Flow velocity of the suspension | 2.5 cm/s |
| Magnetic flux density at the central axis of RMF | 20 mT |
| Rotational frequency of magnetic field | 1 Hz |

4.5 集積実験の結果と考察

4.5.1 回転磁場の中心軸上ではない場合

マグネタイト粒子が磁場領域に流入すると Fig. 4-14(a)のように、粒子の集積が確認された。しかし、粒子に作用する磁場の経時的な大きな変動により、粒子は次第に下流へと流された(Fig. 4-14(b))。6 分後には、ほぼ全ての粒子が下流へと流されたことを確認した(Fig. 4-14(c))。

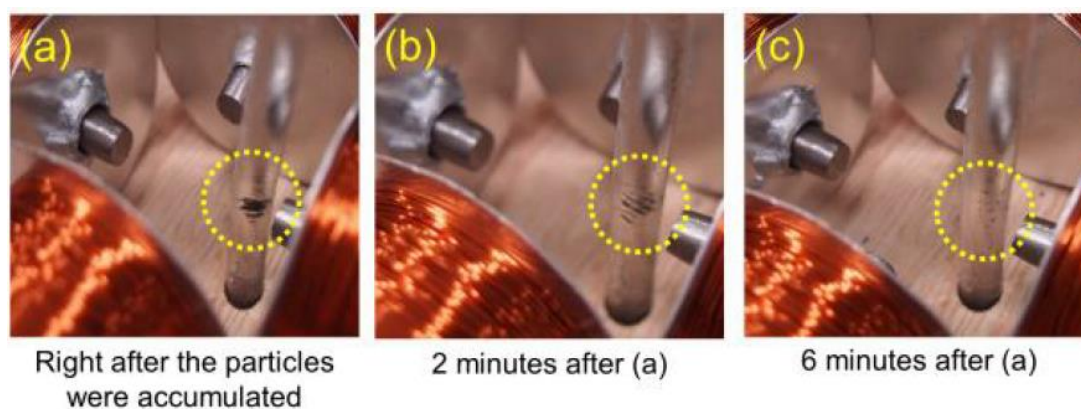


Fig. 4-14 Appearance of accumulation off the central axis of RMF.

4.5.2 回転磁場の中心軸上の場合

磁場領域でマグネタイト粒子が集積することが確認され、また磁場の回転に追従して血管内壁に沿ってマグネタイト粒子が円運動する様子が確認された。(Fig.4-15(a))また、6 分経過してもマグネタイト粒子が下流に流されることはなく、磁場領域内で確実に集積していることが確認された。(Fig.4-15(b))

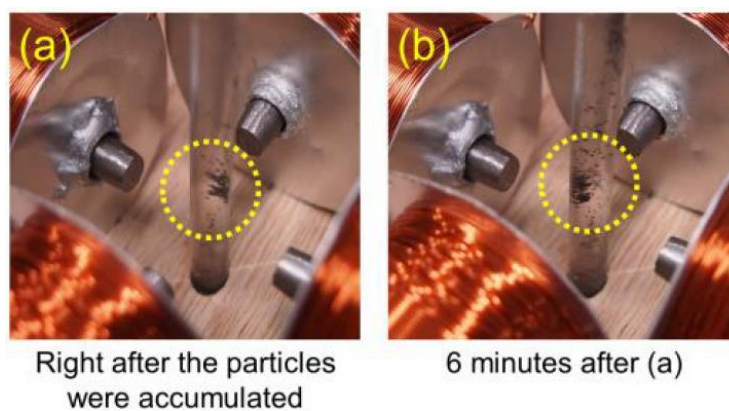


Fig. 4-15 Appearance of accumulation on the central axis of RMF.

4.5.1、4.5.2 の結果より、RMF の中心軸上から外れた場所に配置された模擬血管では強磁性薬剤の集積は確認できず、RMF の中心軸上に配置された模擬血管において強磁性薬剤が集積することが確認され、本技術の実現可能性が示された。

本研究では、Fig. 4-10 の波形 2) に示すように、切替機構により 4 つの電磁石に順次電流を流す簡易な制御方法を用い、RMF の中心軸上のみに強磁性薬剤を集積させることが可能であることが示された。

また、例えば磁場を Fig. 4-16(a) のように制御した場合は、回転磁場の集積軸は Fig. 4-16(b) に示すように電磁石 E に近い血管 a に沿って設定できる。一方、Fig. 4-17(a) のように磁場を制御した場合は、Fig. 4-17(b) に示すように集積軸は電磁石 S に近い血管 b に沿って設定できる。つまり、生体側を固定した状態でも 4 つの磁石の磁場を制御することで、回転磁場の中心軸上のみならず、対象領域における回転磁場での集積軸を xy 平面上の任意の場所に設定することができると考えられる。実験結果と上記の考察より、体内深部に存在する特定の部位の病巣に対して、病巣の配置に応じた磁場制御を行うことで、非侵襲かつ効果的な治療が可能になると考えられる。

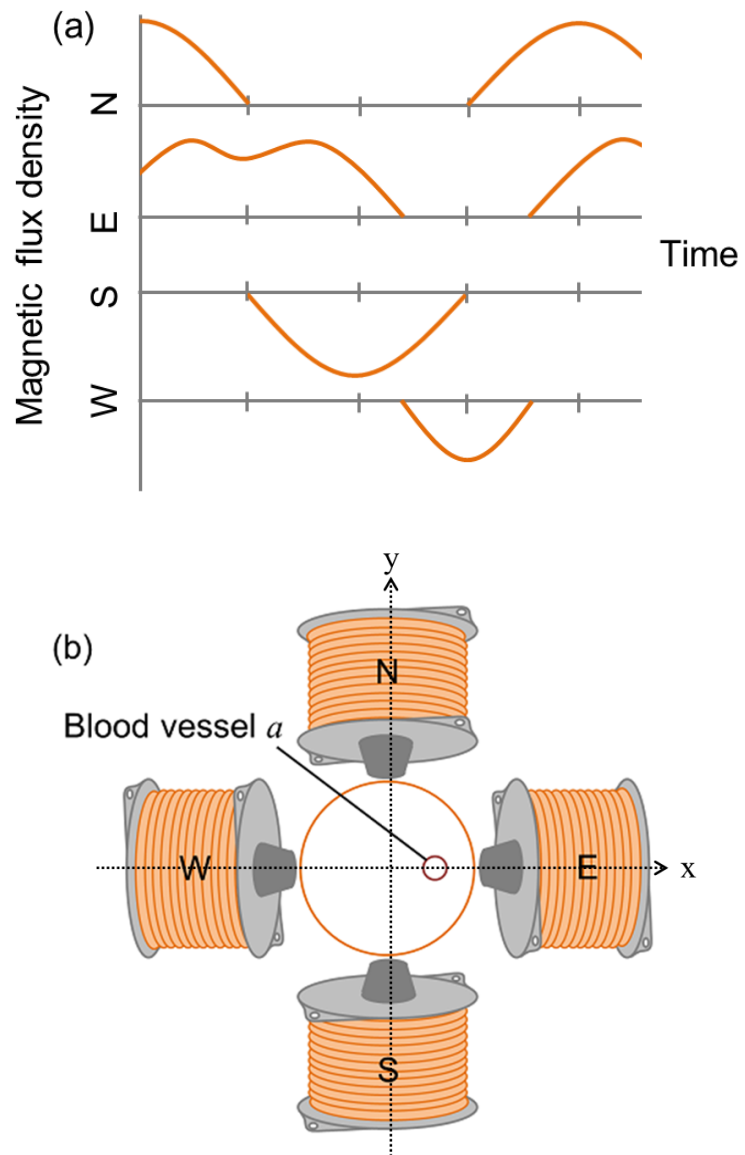


Fig. 4-16 Magnetic field control to accumulate particles off the central axis, (a) field control of each electromagnet, (b) accumulation axis described as “Blood vessel a ”.

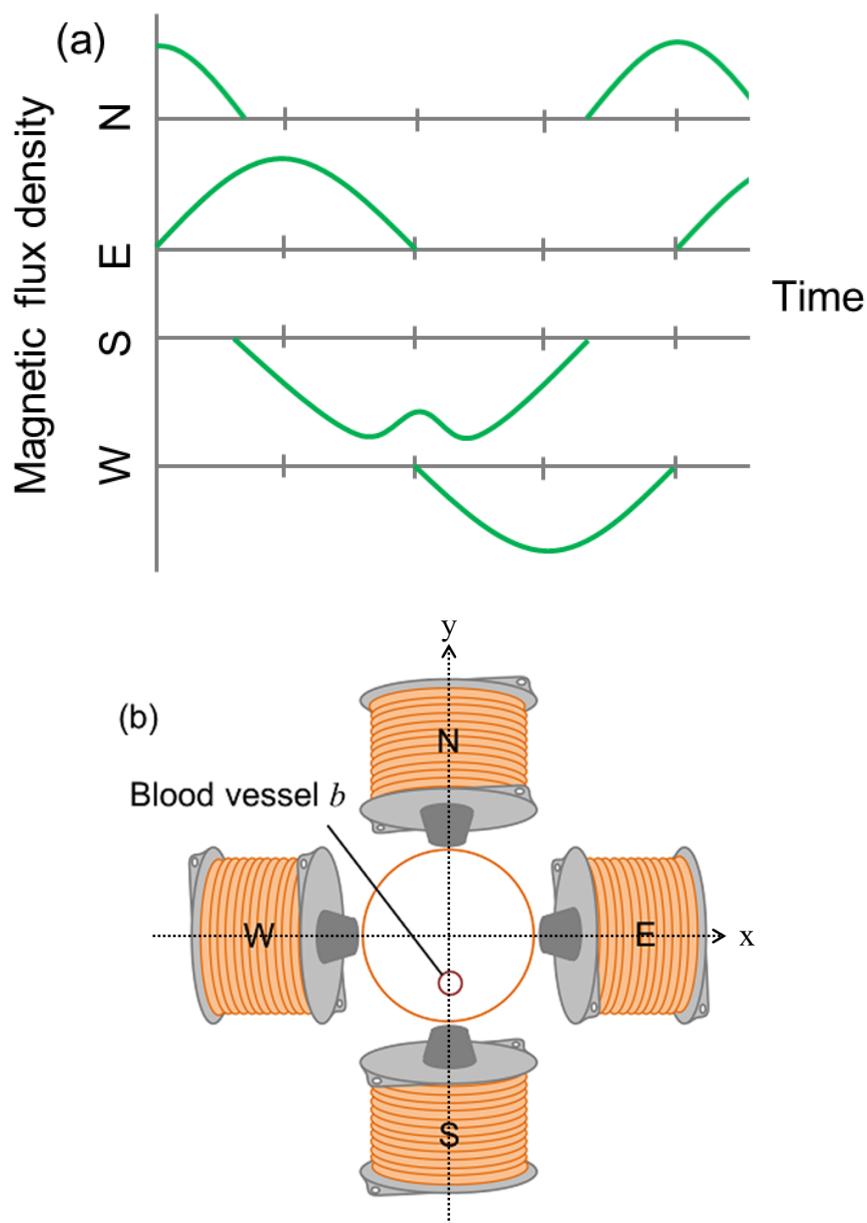


Fig. 4-17 Magnetic field control to accumulate particles off the central axis, (a) field control of each electromagnet, (b) accumulation axis described as “Blood vessel b”.

4.6 実用に向けての検討と超電導磁石を用いた集積装置の提案

本実験により、回転磁場を用いた強磁性薬剤集積の実現可能性が示された。そこで、薬剤集積技術を用いた体内深部における血管新生阻害によるがん治療システムについて検討した。

まず、新生血管を閉塞させるための強磁性薬剤の集積のために必要な磁場積を算出した。毛細血管内の血流速を 0.50 mm/sec 、血液粘度を $4.17 \times 10^{-3} \text{ Pa/s}$ 、その血流の中で粒径 $1.0 \text{ }\mu\text{m}$

の強磁性粒子を制御できる磁場積を式(4-1)～(4-3)を用いて算出したところ、 $8.3 \text{ T}^2 / \text{m}$ という値が得られた。^{8,9,11,16,17,18)}

もう一つ考慮すべきこととして病巣の位置がある。本研究では、第一段階として、腰囲の小さい子供の体内深部への薬剤集積を目的とした。子供の腰囲の長軸はおよそ 200 mm で短軸は 140 mm である。¹⁹⁾ 生体中心から短軸 40 mm 、長軸 80 mm の範囲を薬剤の集積範囲とした。この範囲を集積対象とした場合、磁石表面から集積対象までの距離は側面で最大 140 mm 、正面・背面では最大 90 mm である。つまり、磁石表面から 140 mm と 90 mm の位置の毛細血管内に強磁性薬剤を集積できる超電導ソレノイド磁石が必要である。このような条件を満たす磁石について、Fig. 4-18 とソレノイドコイルの磁界計算式(4-9)～(4-11)を用いて概算を行った。²⁰⁾

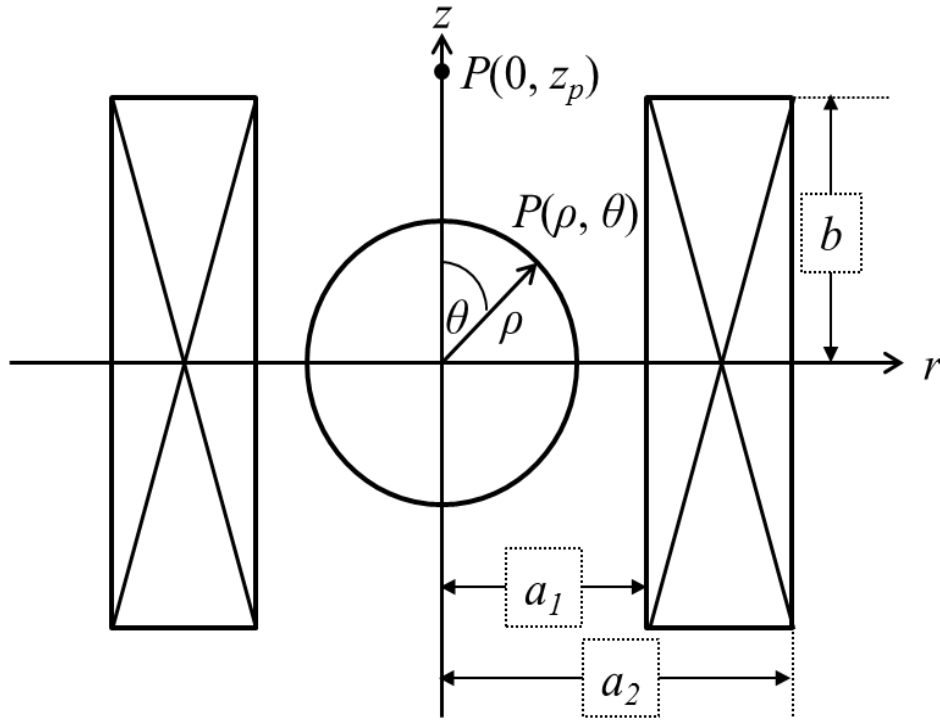


Fig. 4-18 Schematic diagram of solenoid coil magnet

$$H_z(0, z_p) = \frac{ja_1}{2} \left\{ (\gamma + \beta) \ln \left(\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + (\gamma + \beta)^2}}{1 + \sqrt{1 + (\gamma + \beta)^2}} \right) - (\gamma - \beta) \ln \left(\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + (\gamma - \beta)^2}}{1 + \sqrt{1 + (\gamma - \beta)^2}} \right) \right\} \quad (4-9)$$

ここで、 $H_z(0, z_p)$ は円形電流が軸上の点 $P(0, z_p)$ につくる磁場である。また j は平均電流密度で、総巻数を N とすると式(4-10)のように表すことができ、 α 、 β 、 γ はそれぞれ式(4-11)で表

$$j = \frac{NI}{2b(a_2 - a_1)} \quad (4-10)$$

上記の式を基に磁石の概念設計を行った結果、側面からはおよそ直径 400 mm、長さ 230 mm 程度の、正面・背面からはおよそ直径 190 mm、長さ 200 mm 程度のマグネットであれば、上記の条件を満足することが計算された。この時の磁石の中心磁場は、それぞれおよそ 4.6 T と 5.9 T、側面から 50 mm、正面・背面から 150 mm に生じる磁場は約 1 T、磁場積はおよそ 8.3 T²/m である。Fig. 4-19 は、磁石配置の概念図であり、仰臥位頭頂部から見た断面図である。



67

積)が、強磁性薬剤の集積条件を満足させることができることが明らかになった。

次に回転磁場の周波数の問題を考える。前節までの検討では、1 Hz を想定していたが、実際の磁石では 1 Hz の運転は困難である。そこで、MDDS の本来の目的である局所集積に必要な周波数について考察し、その周波数で超電導磁石の運転が可能かどうかについて判定することとする。対象としているのは毛細血管であり、流速がほぼ 0.5 mm/sec¹⁵⁾である。集積する箇所の精度を血管の長手方向に関して数 mm とすると、少なくとも 10 sec のうちに血管壁面に強磁性薬剤が到達する必要がある。なぜなら、数 mm の集積精度ということは、強磁性薬剤が磁気力により血管の半径方向に移動し、血管壁面に到達するのに要する時間の間に長手方向下流に押し流される距離が数 mm 以内であるということであるからである。到達してしまえば、長手方向の流速はほぼゼロとなり、磁場の変化に追従して血管内面を押し流されることなく、その場で移動することになる。毛細血管の直径は 10 μm 程度と考えられるので、強磁性薬剤が毛細血管の直径分を磁場 1 T によって牽引されるために必要な時間は数ミリ秒である。よって 1 Hz ではなく、例えば 10^{-3} Hz 程度で運転した場合でも、十分精度良い局所集積が可能であることになる。この考察から Fig. 4-19 のコイルシステムは MDDS として十分な性能を発揮するものと考えられる。

成人を対象とした MDDS では、より大きな磁石システムが必要となるが、Nb₃Sn コイルで成立することが確かめられている。これは 10^{-3} Hz での運転で十分であることが背景にある。本研究では、単純な計算により Ni₃Sn コイルの仕様での磁石の設計と配置について検討したが、実用上の超電導磁石の設計・配置と運転方法については、更なる検討の余地がある。

最後に、本システムを実際の生体に適用した際の生体への磁場の影響について考える。まず、静磁場の生体への影響であるが。生体組織の大部分は水やたんぱく質といった反磁性物質である。静磁場下で生体が重力に匹敵する程度の磁気力を受けるためには、磁場積が数千 T²/m 必要である。⁽²¹⁾ 本研究で想定している磁場積はそれより 2~3 桁小さいため、人体に作用する磁気力は重力よりも 2~3 桁小さい。そのため、磁気力の影響は無視できる程度であると考えられる。

次に、磁場の変動による生体への影響を考える。生体組織や体液などは導体であるため、磁場の変動により生体内に渦電流が生じる。生体に誘導される渦電流密度は電磁誘導の法則から $J = Bf\pi r\sigma$ (mA/m²) で表される。⁽²³⁾ ここで、 B は磁束密度(mT)、 f は周波数(Hz)、 r はループ半径(m)、 σ は生体の電気伝導度(S/m)である。 r は頭部で 0.075、髄幹で 0.1 もしくは 0.2 が用いられる。 σ は生体組織によって異なるが、主に 0.2 が用いられる。⁽²⁴⁾ 例えば、 $r = 0.1$ (m)、 $f = 10^{-3}$ (Hz)、 $B = 5000$ (mT) として考えた場合、渦電流密度はおおよそ 0.3 (mA / m²) となる。誘導電流による生体影響について Table 4-5 にまとめた。⁽²⁵⁾ 渦電流密度が 1 (mA / m²) 未満のため、生体影響が認められないことがわかる。これらのことより、本システムにおける生体影響は生じないと考えられる。

Table 4-5 Biological effect by induced current ⁽²⁵⁾

| Current density (mA / m ²) | Biological Effect |
|--|---|
| < 1 | Biological effect not recognized |
| 1 – 10 | Minor impact |
| 10 – 100 | Magnetic flash, Nerve stimulation, Fracture healed |
| 100 – 1000 | central nervous system stimulation |
| > 1000 | Extrasystole, ventricular fibrillation, Crisis of life |

4.7 結論

本章では、回転磁場を用いた MDDS の基礎技術の確立のために磁製薬剤集積実験を行った。回転磁場の中心軸上から外れると、粒子は一旦集積するものの、次第に下流に流され、最終的には全ての粒子が洗い流されることが確認された。一方回転磁場の中心軸上では、確実に粒子が集積されることを確認した。これらの結果より、回転磁場の中心軸上のみに選択的に強磁性薬剤を集積させ、中心軸上外では集積を防ぐ技術の実現可能性が示された。またこの結果を用いて、強磁性薬剤の集積が可能な超電導磁石の仕様について検討した。

参考文献

1. J. Fujimori, E. Yonemochi, E. Fukuoka, and K. Terada, “Application of Eudragit RS to thermo-sensitive drug delivery systems. I. Thermo-sensitive drug release from acetaminophen matrix tablets consisting of Eudragit RS/PEG 400 blend polymers,” Chem. Pharmaceut. Bull., vol. 50, no. 3, pp. 408–412, 2002.
2. J. Liu, W. D. Gray, M. E. Davi, and Y. Luo, “Peptide- and saccharide-conjugated dendrimers for targeted drug delivery: A concise review,” Interface Focus, vol. 2, no. 3, pp. 307–324, 2012.
3. T. Terada, S. Fukui, F. Mishima, Y. Akiyama, Y. Izumi, and S. Nishijima, “Development of magnetic drug delivery system using HTS bulk magnet,” Phys. C, Supercond., vol. 468, no. 15, pp. 2133–2136, 2008.
4. Y. Hirota, Y. Akiyama, Y. Izumi, and S. Nishijima, “Fundamental study for development magnetic drug delivery system,” Phys. C, Supercond., vol. 469, no. 15–20, pp. 1853–1856,

2009.

5. M. G. Krukemeyer, V. Kremen, M. Jackobs, W. Wangner: Mitoxantrone-Iron Oxide Biodistribution in Blood, Tumor, Spleen, and Liver – Magnetic Nanoparticles in Cancer Treatment, *Journal of Surgical Research*, 175, 35-43 (2012)
6. N. Schleich, C. Po, D. Jacobs, B. Ucakar, B. Gallez, F. Danhier, V. Préat: Comparison of active, passive and magnetic targeting to tumors of multifunctional paclitaxel/ SPIO-loaded nanoparticles for tumor imaging, *Journal of Controlled Release*, 194, 82-91 (2014)
7. 厚生労働省: 平成 22 年 (2010) ～平成 24 年 (2014) 人口動態統計 (確定数) の概況
8. F. Mishima, Y. Akiyama and S. Nishijima: “A study on accumulation of magnetic drug in the capillary vessel of target organ using superconducting MDDS,” *Physica C: Superconductivity*, 470, 20 (2010) 1837-1840
9. M. Chuzawa, F. Mishima, Y. Akiyama and S. Nishijima: “Drug accumulation by means of noninvasive magnetic drug delivery system,” *Physica C: Superconductivity*, 471, 21-22 (2011) 1538-1542
10. Susumu Igarashi, Naoki Nomura, Fumihito Mishima, Yoko Akiyama and Shigehiro Nishijima: “Study on magnetic separation for decontamination of cesium contaminated soil by using superconducting magnet,” *Physica C: Superconductivity*, 504, 15 (2014) 144-147
11. Milos Bekovic, Mladen Trlep, Marko Jesenik and Anton Hamler: “A comparison of the heating effect of magnetic fluid between the alternating and rotating magnetic field,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 355 (2014) 12-17
12. I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *Int. J. Eng.Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–57, 1965.
13. 特定非営利活動法人血管医学研究推進機構 編:「入門血管新生学」, メディカルレビュー社, 大阪(2013)49-56
14. 佐藤靖史 編:「血管新生の最前線—そのメカニズムと病態・治療」, 羊土社, 東京 (1999)32-44
15. F. Shojaei: Anti-angiogenesis therapy in cancer: Current challenges and future perspectives, *Cancer Letters*, 320, 130-137 (2012)
16. Michele Desjardins, Romain Berti, Joel Lefebvre, Simon Dubeau and Frederic Lesage: “Aging-related differences in cerebral capillary blood vessel in anesthetized rats,” *Neurobiology of Aging*, 35, 8 (2014)1947-1955
17. Sophie Roman, Sylvie Lorthois, Paul Duru and Frederic Risso: “Velocimetry of red blood cells in microvessels by the dual-slit method: Effect of velocity gradients,” *Microvascular Research*, 84, 3 (2012) 249-261
18. 山村雅一, 新居利広, 大崎栄, 岩垣丞恒:「血液流速と血液粘度—長距離走者の能力向上に向けて—」, 東海大学紀要 体育学部, 32, (2002)19-21

19. (社)日本機械工業連合会, (社)人間生活工学研究センター：「平成 20 年度機械製品の安全性向上のための子どもの身体特性データベースの構築及び人体損傷状況の可視化シミュレーション技術の調査研究報告書」, (2009).
20. (社)低温工学協会 編：「超伝導・低温工学ハンドブック」, オーム社, 東京 (1993)583
21. 上野照剛：「生体に及ぼす磁界の影響」, RADIOISOTOPES,47,697-706(1998).
22. 池畑政輝：「静磁界と健康」, J.Natl. Inst. Public Health, 56,4(2007)
23. 環境省：「超低周波電磁界」, 環境保健クライテリア 238
24. 「電場・磁場および電磁場の許容基準の提案理由」, 産業衛生学雑誌, 40(4) , pp.187-193(1998)
25. 城内博：「電磁場の生体影響と職場での曝露レベル」, 日本大学大学院理工学部研究科 医療・福祉工学専攻

第5章 総括

本論文では磁気力制御技術の高度利用により、環境中の有害物質除去、環境低負荷化学プロセスおよび低侵襲治療に関する磁場産業（磁気力制御技術を用いた産業）の拡大のための磁気力制御システムの新概念の提案を行った。

第1章では、本論文で用いる磁気力制御技術の高度利用の概念について述べた。本論文における磁気力制御技術の高度利用とは、次の2つの意味を持つ。1つは磁気力制御技術を用いて既存技術より高度な技術を実現すること(①既存技術への高機能性付与)、もう1つは磁気力制御技術を用いて既存技術では困難であったことを可能にすること(②新奇技術の創生)を意味する。本論文で提案した具体的技術は「磁気攪拌(研磨)」「磁気浮上(沈降)」「磁気集積」技術である。「磁気攪拌(研磨)」技術は有害物質除去やリサイクルに、「磁気浮上(沈降)」技術は環境低負荷化学プロセスに、「磁気集積」技術は低侵襲治療にそれぞれ応用することが可能である。このような本論文の概念と位置づけについて述べ、最後に本論文の構成について述べた。

第2章では、実汚染コンクリートにおけるCsの吸着状態の調査結果に基づき、コンクリート建材の効果的な除染手法として、表面研磨材として加工鉄球を用い、容器外部から印加する磁場の周期的変動によりがれきを攪拌することで、破碎を抑制しながら表面研磨を制御するシステムを提案した。このシステムを用いて、模擬汚染セメント建材の研磨条件を検討し、磁気力制御による研磨量の調整、破碎の抑制が可能であることを見出した。これらの結果より、磁気力制御によって汚染がれきとして排出される汚染コンクリート廃材を効率的に研磨することで廃材を再利用できるようにし、放射性廃棄物を減容化できる可能性が示された。

第3章では、物理的・化学的性質が類似しており分離が困難である構造異性体に関して、磁気アルキメデス法を用いた新たな分離法の提案を行った。まず構造異性体の一例として1,6-DDAと1,10-DDAをペレット錠に成型し、媒質の種類と濃度を検討して、超電導バルク磁石を用いた磁気浮上を行うことにより、その浮上高さにより分離可能であることを確認した。次に実用に近い条件として粉体の構造異性体の分離を試みた。媒質のpHを調製することで、磁気分離を行う上で問題であった粒子同士の凝集を解消し、ハルバッハ磁石を用いた分離の可能性を確認した。本結果を基に、より高精度の分離が可能となるような超電導磁石の仕様について検討を行った。

第4章では、強磁性を付与した薬剤の新たな薬剤集積システムとして、回転磁場を用いた体内深部における薬剤集積システムについて検討した。まず、粒子軌跡計算を行うことで、回転磁場上と回転磁場外における強磁性粒子の軌跡についてシミュレーションを行った。その結果、回転磁場の中心軸上では集積し、中心軸上外では下流に流されていくことが示された。この結果をもとに、電磁石を用いた回転磁場による集積実験を行った。4つの電磁石を模擬生体の周囲に設置し、電流制御を行うことで回転磁場を印加する集積実験を

行った。その結果、電流制御による回転軸上への局所的な集積が確認され、また電流制御を適切に行うことで、集積部位を調整できることも示された。最後に実利用を目指し、磁石の空間配置、回転磁場の周波数と磁石の安定性、磁場の生体影響を考慮した超電導磁石システムの仕様について検討を行った。

第5章「総括」では、上記の内容を総括し、本論文の結論を述べた。

以上の結果より、磁気力制御技術の高度利用による、磁場産業の拡大を目指した環境浄化、環境低負荷化学プロセスおよび低侵襲治療のための磁気力制御システムの新概念の提案を行った。

原著論文

- 1) F. Mishima, K. Nakagawa, M. Chuzawa, T. Mori, Y. Akiyama, S. Nishijima,
“Precise control of the drug kinetics by non-invasive magnetic drug delivery system”,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.23, No.3, 4400704, (2013).
- 2) T. Mori, T. Kobayashi, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima,
“Study of the separation method of structural isomer using Magneto-Archimedes method”,
Progress in Superconductivity and Cryogenics, Vol.18, No.1, pp.14~18, (2016).
- 3) 森達也, 岡田俊介, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏,
“ポルトランドセメントにおけるセシウムの吸着状態の解析と汚染コンクリート廃材
の減容化手法への応用”,
環境放射能除染学会誌, (印刷中), (5 巻 1 号, 2017 年 3 月発行予定) .
- 4) 森達也, 竹内一将, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏,
“超電導磁石を用いた回転磁場による薬剤配送システムのための基礎的研究”,
低温工学, (掲載決定, 第 52 巻第 2 号, 2016 年 3 月 20 日発行) .
- 5) 森達也, 小林剛之, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏,
“磁気アルキメデス法を用いた構造異性体分離”,
低温工学, (掲載決定, 第 52 巻第 2 号, 2016 年 3 月 20 日発行) .

謝辞

本論文を作成するにあたり、ご多忙の身にも関わらず、総合的なご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 量子線生体材料工学領域 西嶋茂宏教授に深い感謝の意を表します。

また本論文作成にあたり、副査として貴重なご忠告とご指摘を頂きました大阪大学大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 量子反応工学領域 村田勲教授に厚く感謝致します。

研究に対する姿勢や研究方針、発表練習や論文作成など、ご多忙の身にも関わらず、いつも真剣に納得のいくまでご指導いただきました大阪大学大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 量子線生体材料工学領域 秋山庸子准教授に深く感謝いたします。

岩本謙一研究員には、磁石に関する技術・知識のことで幅広い助言を頂きました。誠にありがとうございました。

差し入れや事務手続きなど研究室生活を支えてくださった鈴木一代さん、斎藤由美さんに感謝致します。

支援をいただいた西嶋研究室の皆様、除染減容化では岡田俊介氏、磁気アルキメデス分離では小林剛之氏、MDDS では竹内一将氏にご助力頂き、深く感謝を申し上げます。

最後に、本研究を通じて、非常に多くのことを学ばせていただきました。重ねて御礼申し上げます。