

補助事業名 平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究事業
所 管 環境省
国庫補助金 9,583,000 円
研究課題名 水環境中の有機フッ素化合物を高効率除去・回収できる吸着剤
の開発に関する研究
研究期間 平成22年4月1日～平成23年3月31日
代表研究者名 木田敏之（大阪大学）
共同研究者名 明石 満（大阪大学）
中野 武（ひょうご環境創造協会・兵庫県環境研究センター）
松村千里（ひょうご環境創造協会・兵庫県環境研究センター）

研究目的

パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 等の有機フッ素化合物は難分解性で撥水・撥油作用をもつことから、コーティング剤・界面活性剤・消火剤など様々な用途に用いられてきたが、生体・環境への影響が問題となり、2000 年以降その使用が削減・禁止された。さらに、2009 年 5 月に、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の対象物質に PFOS が追加され、PFOS 等の有機フッ素化合物による環境汚染の低減化に向けた取り組みが地球規模で活発に展開されている。

このような背景の下、我々は、‘シクロデキストリン (CD)’ と呼ばれる植物性の環状オリゴ糖に注目した。CD はデンプンに酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖であり、グルコースが α -1,4 結合で環状に連なった化合物である (図 1 A)。CD はバケツの底を抜いたような形をしていて、内径 0.5~0.9 nm の空洞をもち、この空洞の形と大きさに適合する分子を取り込む性質 (包接能) がある (図 1 B)。この包接能は、食品、医薬品、化粧品など様々な分野で利用されている。PFOS やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) などの有機フッ素化合物の分子サイズは CD の空洞サイズとほぼ等しいことから、我々は、CD を適切に化学修飾することで、水環境中に存在する有機フッ素化合物を選択的に除去できる吸着剤として働くと考えた。

本研究では、CD を用いて、水環境中の有機フッ素化合物を高効率除去・回収できる吸着剤の開発を行うことを目的とした (図 2)。

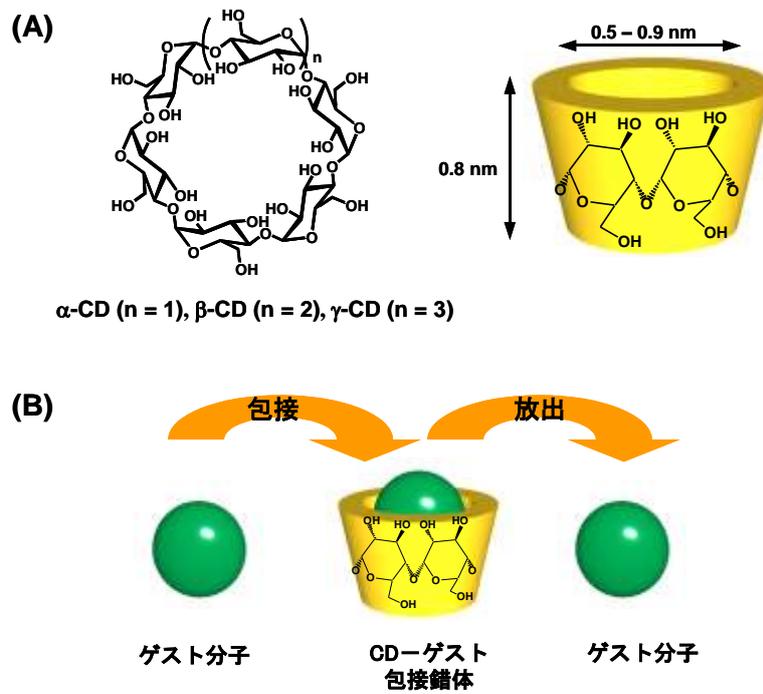


図1. (A)シクロデキストリン(CD)の化学構造と模式図. (B)CD によるゲスト分子の包接と放出の模式図.

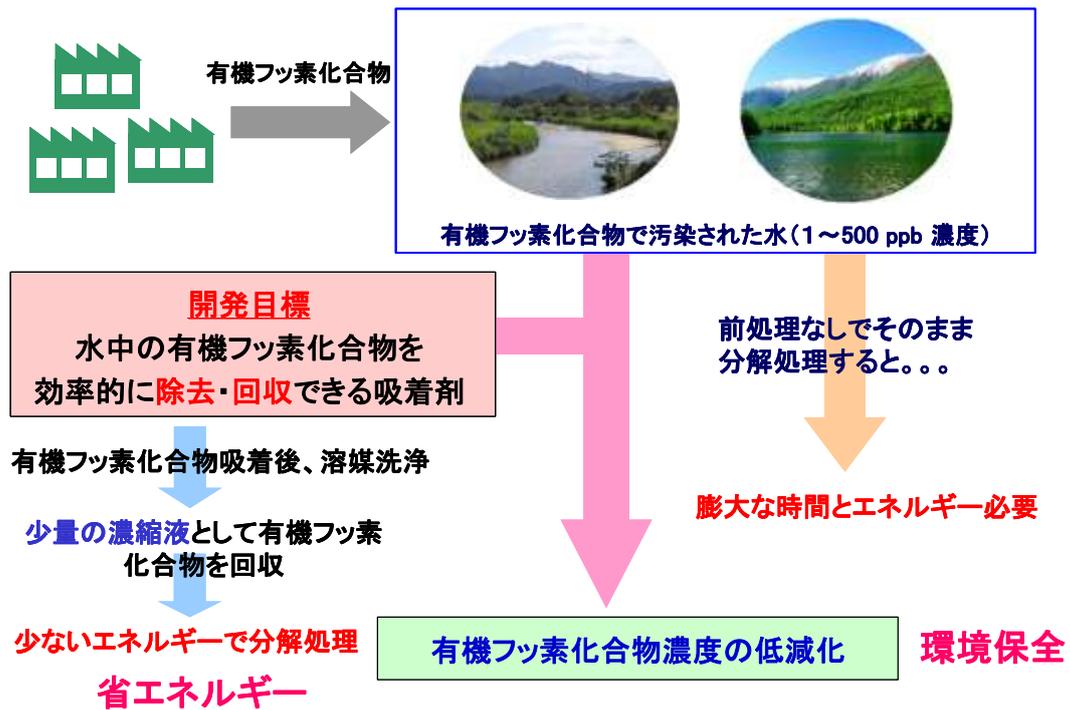


図2. 研究目的の概略図

研究方法

1. 吸着剤の設計と合成

水中に含まれる他の不純物の影響を受けずに、有機フッ素化合物をほぼ完全に除去するためには、その構造に適合した吸着サイトをもち、高選択的に有機フッ素化合物と結合する吸着剤を設計・合成する必要がある。我々はデンプンから得られる環状オリゴ糖‘シクロデキストリン (CD)’に着目し、その包接能を利用することで種々の有機フッ素化合物に対して最適な吸着サイトをもつ吸着剤が構築できると考えた。さらに CD を適切にポリマー化して水に不溶性の誘導体とすることで、有機フッ素化合物吸着後の吸着剤を迅速かつ簡便に系中から分離できるのみならず、適切な有機溶剤で洗浄することで有機フッ素化合物の回収と吸着剤のリサイクルが可能となると考えられる (図 3)。本研究では、吸着剤として、メチル化 CD を種々のジイソシアネートで架橋させた架橋型 CD ポリマー、あるいはアミノ化 CD を疎水化ポリ (γ -グルタミン酸) の側鎖にグラフトさせたグラフト型 CD ポリマーを設計し、図 4 のスキームに従って、以下の方法で合成した。

1-1. 架橋型シクロデキストリン (CD) ポリマーの合成

1-1-1. ヘキサメチレンジイソシアネートと 2,6-ジ-O-メチル- β -シクロデキストリンとの反応による架橋型シクロデキストリンポリマー (1) の合成

窒素雰囲気下で脱水 DMF 10 mL にヘキサメチレンジイソシアネート (378 mg, 2.25 mmol) と 2,6-ジ-O-メチル- β -シクロデキストリン (1.00 g, 7.51×10^{-1} mmol) を溶解させ、70 °C で 12 時間攪拌した。反応液を 250 mL の脱イオン水に滴下し、生じた沈殿物を吸引ろ過により回収し、脱イオン水で洗浄後、減圧乾燥させてポリマー 1 (白黄色固体、0.3 g) を得た。得られたポリマーの IR スペクトルには、カルバモイル基 (NH-C(=O)-) のカルボニル (C=O) 伸縮振動に基づく吸収ピークが観測された。また、25°C でのポリマーの水溶性は 1wt% 以下であった。

1-1-2. 4,4'-メチレンビス (フェニレンイソシアネート) と 2,6-ジ-O-メチル-β-シクロデキストリンとの反応による架橋型シクロデキストリンポリマー (2) の合成

窒素雰囲気下で脱水 DMF 10 mL に 4,4'-メチレンビス (フェニレンイソシアネート) (564 mg, 2.25 mmol) と 2,6-ジ-O-メチル-β-シクロデキストリン (1.00 g, 7.51×10^{-1} mmol) を溶解させ、70 °C で 12 時間攪拌した。反応液を 250 mL の脱イオン水に滴下して、生じた沈殿物を吸引ろ過により回収し、脱イオン水で洗浄後、減圧乾燥させてポリマー 2 (白黄色固体、1.23 g) を得た。得られたポリマーの IR スペクトルには、カルバモイル基 (NH-C(=O)-) のカルボニル (C=O) 伸縮振動に基づく吸収ピークが観測された。また、25°Cでのポリマーの水溶性は 1wt%以下であった。

1-1-3. 4,4'-メチレンビス (フェニレンイソシアネート) と 2,6-ジ-O-メチル-α-シクロデキストリンとの反応による架橋型シクロデキストリンポリマー (3) の合成

窒素雰囲気下で脱水 DMF 10 mL 中に 4,4'-メチレンビス (フェニレンイソシアネート) (658 mg, 2.63 mmol) と 2,6-ジ-O-メチル-α-シクロデキストリン (1.00 g, 8.77×10^{-1} mmol) を溶解させ、70 °C で 12 時間攪拌した。反応液を 250 mL の脱イオン水に滴下し、生じた沈殿物を吸引ろ過により回収し、脱イオン水で洗浄後、減圧乾燥させてポリマー 3 (白黄色固体、1.33 g) を得た。得られたポリマーの IR スペクトルには、カルバモイル基 (NH-C(=O)-) のカルボニル (C=O) 伸縮振動に基づく吸収ピークが観測された。また、25°Cでのポリマーの水溶性は 1wt%以下であった。

1-2. グラフト型シクロデキストリン (CD) ポリマーの合成

ポリ (γ-グルタミン酸) (50 mg, 0.388 unit mmol) を 0.1 mol/L の炭酸水素ナ

トリウム水溶液 10 mL に溶解させた。1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (149 mg, 0.776 mmol) と *N*-ヒドロキシスクンイミド (89 mg, 0.776 mmol) を加えて、氷冷下で 15 分間攪拌した。6 位モノアミノ化β-シクロデキストリン (55 mg, 0.049 mmol) を加えて、氷冷下で 1 時間、室温で 23 時間攪拌した。続いて、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (75 mg, 0.338 mmol) と L-フェニルアラニンエチルエステル (89 mg, 0.388 mmol) を加えて氷冷下で 1 時間、室温で 23 時間攪拌した。反応終了後、分子量分画 15,000 の透析膜を用いて、3 日間脱イオン水で透析し、3 日間凍結乾燥した (収量 100 mg)。¹H-NMR スペクトルより、ポリ(γ-グルタミン酸)鎖へのシクロデキストリン導入率は 10%、フェニルアラニンエチルエステル (Phe) 導入率は 40%と見積もることができた。また、25°Cでのポリマーの水溶性は 1wt%以下であった。

2. 有機フッ素化合物に対する吸着除去能の評価

上記 1 で合成した種々の CD ポリマーを用いて、水中の有機フッ素化合物に対する吸着除去能を調べた。有機フッ素化合物には PFOS の他、パーフルオロペンタン酸 (PFPeA)、パーフルオロヘキサン酸 (PFHxA)、パーフルオロヘプタン酸 (PFHpA)、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) などのパーフルオロアルカン酸を用いた。50 ppb 濃度の有機フッ素化合物の水溶液 (1 mL) 中に合成した CD ポリマー (2 mg) を添加し、室温で 5 分間振とうした。2 時間放置した後、上澄み液中の有機フッ素化合物の濃度を高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS/MS) ([LC:ACQUITY UPLC(Waters 社製、カラム:UPLC BEH C18 2.1x50 mm、リテンションギャップカラム:UPLC BEH C18 2.1x100 mm、移動相:2 mM 酢酸アンモニウム水溶液-アセトニトリル、流速:0.3 mL/min、カラム温度:50 °C) [MS:ACQUITY TQD (Waters 社製)、イオン化モード:ESI(-)]により測定し吸着除去能を評価した (図 5-8)。

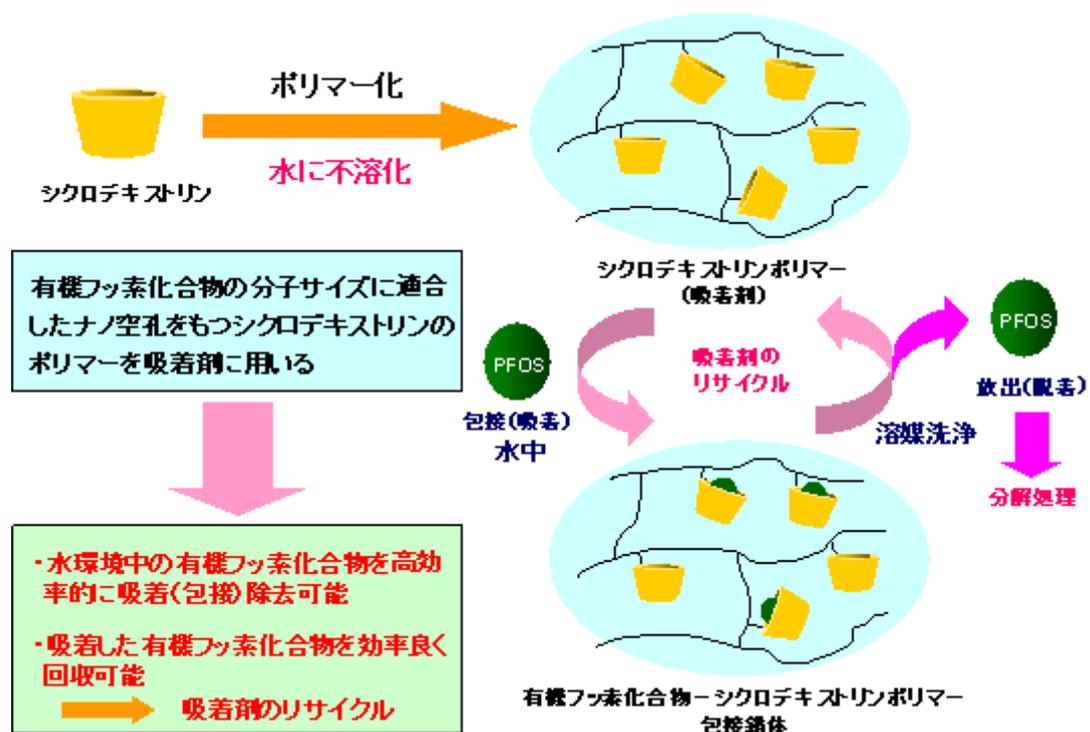


図3. 研究内容の概略図

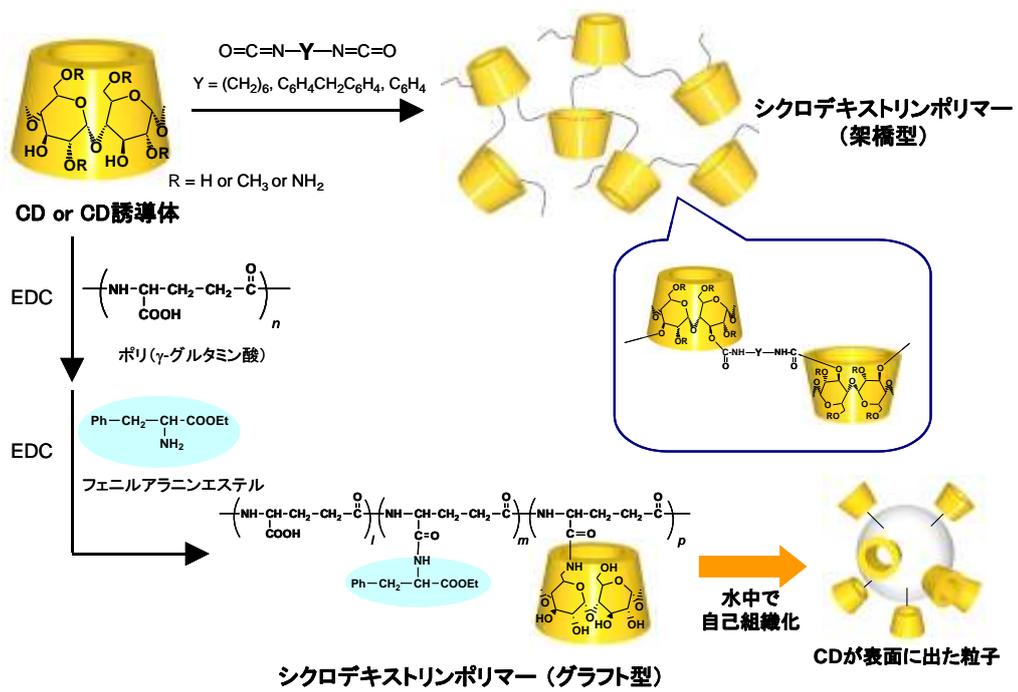


図4. シクロデキストリンポリマーの合成スキーム

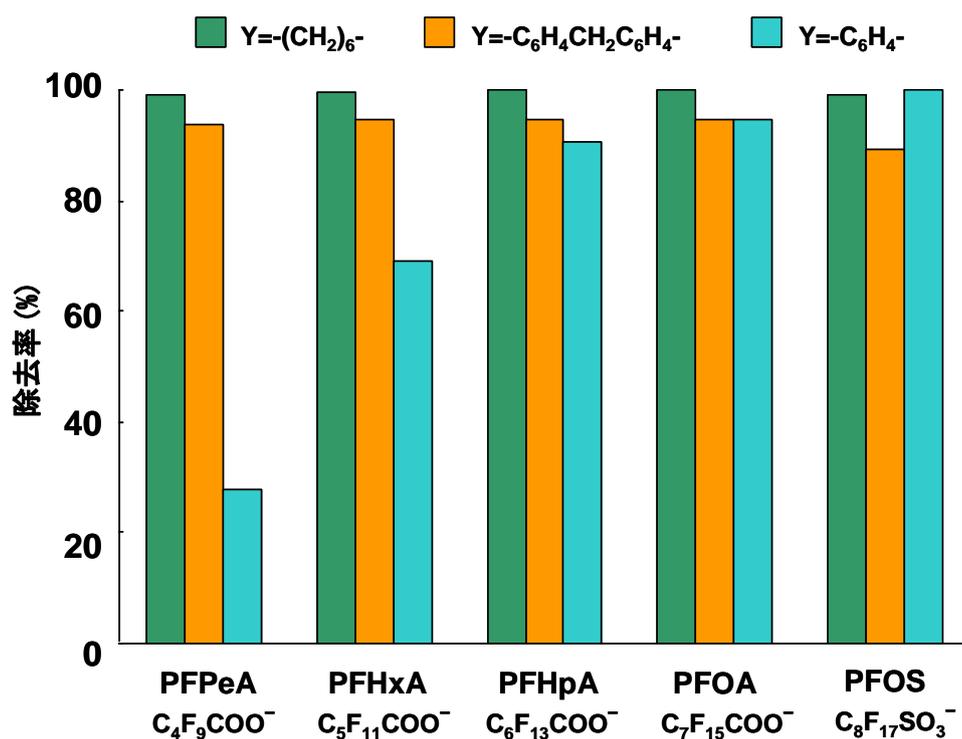


図5. 種々の架橋型β-CD ポリマーによる水中からの有機フッ素化合物の除去

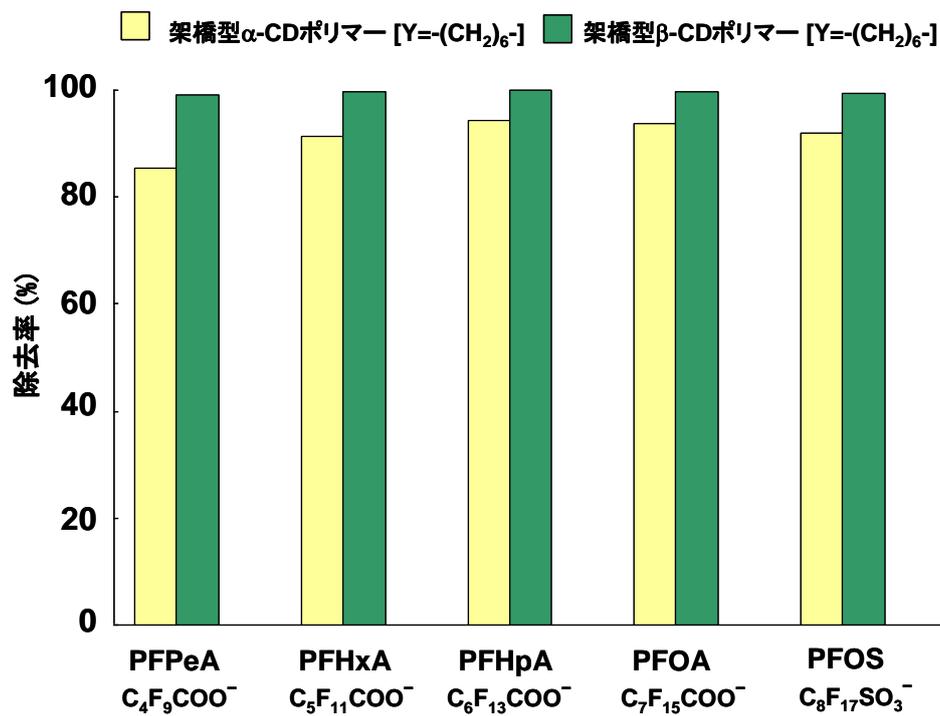


図6. 架橋型α-CD 及びβ-CD ポリマー[Y=-(CH₂)₆-]による水中からの有機フッ素化合物の除去

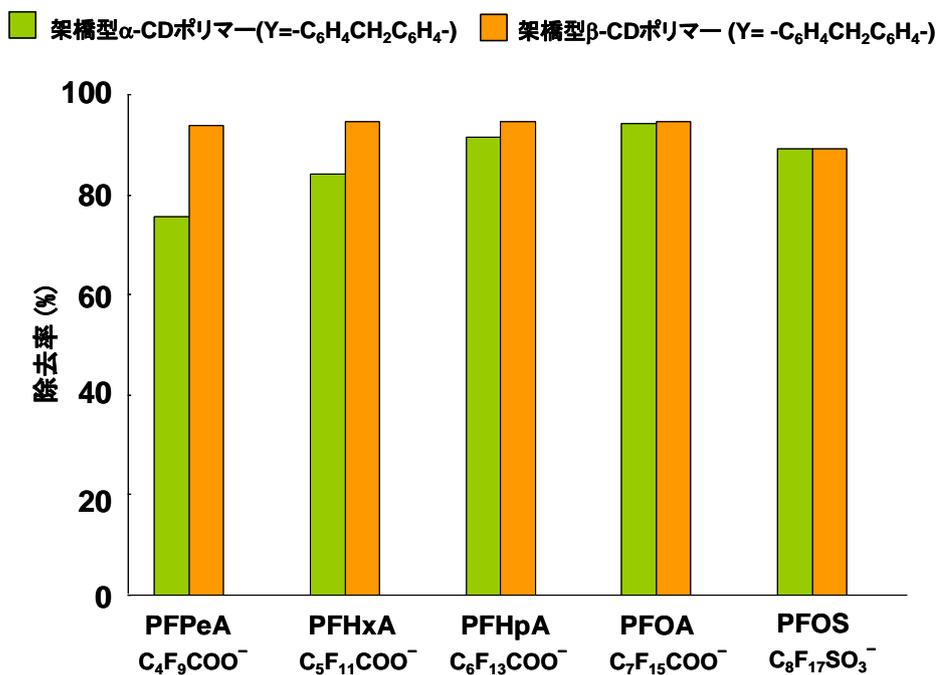


図7. 架橋型 α -CD 及び β -CD ポリマー(Y=-C₆H₄CH₂C₆H₄-)による水中からの有機フッ素化合物の除去

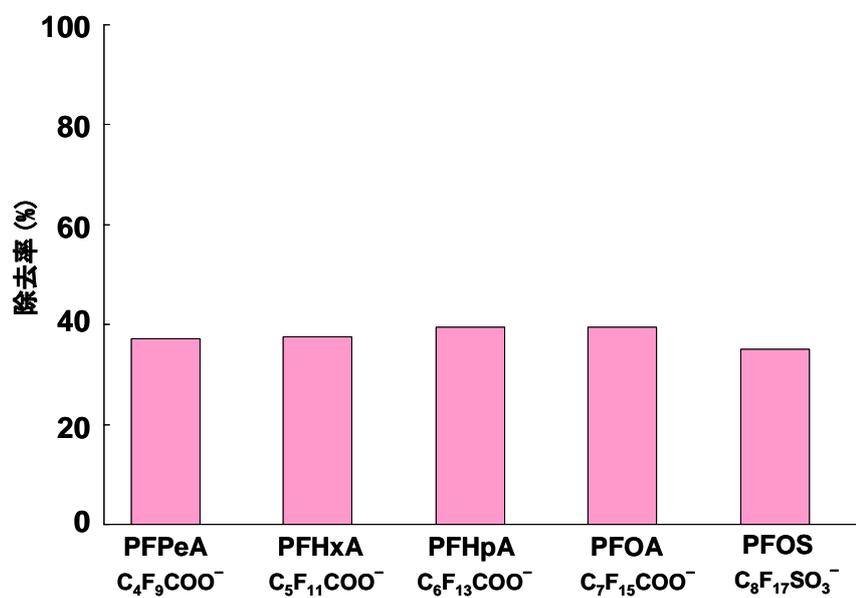


図8. グラフト型 β -CD ポリマーによる水中からの有機フッ素化合物の除去

結果と考察

合成した架橋型シクロデキストリン (CD) ポリマーならびにグラフト型シクロデキストリン (CD) ポリマーを用いて、水中のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) ならびにパーフルオロアルカン酸に対する吸着除去能を調べた結果、メチル化 CD をジイソシアネートで架橋した架橋型ポリマーが、PFOS のみならず炭素数 7、8 のパーフルオロアルカン酸に対して高い吸着除去能を示すことがわかった (図 5-8)。特に、メチル化 β -CD とヘキサメチレンジイソシアネートから誘導される架橋型 β -CD ポリマー[Y=(CH₂)₆]は、検討した有機フッ素化合物に対して 99%以上の非常に高い吸着除去能を示した (図 5)。この架橋型 β -CD ポリマーを用いることで、水中の PFOS や PFOA の濃度 (50 ppb) が 0.2 ppb 以下になることが明らかとなった。一方、メチル化 α -CD とヘキサメチレンジイソシアネートから誘導される架橋型 α -CD ポリマーを用いた場合は、吸着率の低下が認められた (図 7)。この低下率は、パーフルオロアルカン酸の炭素数の減少とともに大きくなることがわかった。これより、CD の空孔サイズがパーフルオロアルカン酸の吸着に影響を及ぼすことがわかった。また、PFOS ならびにパーフルオロアルカン酸に対する吸着能は、用いる架橋剤の種類によっても顕著な影響を受け、架橋剤にヘキサメチレンジイソシアネートとフェニレンジイソシアネートを用いた場合でパーフルオロブタン酸に対する吸着能に大きな差が出た (図 5)。

グラフト型 CD ポリマーを用いた時、架橋型 CD ポリマーと比較して吸着除去率は大きく低下した (図 8)。ポリ (γ -グルタミン酸) の側鎖カルボキシル基が水中で一部解離してアニオンとなり、パーフルオロスルホン酸アニオンならびにパーフルオロアルカン酸アニオンとの静電反発が起こり吸着能が低下したと考えられる。

結論

シクロデキストリン (CD) をジイソシアネート型架橋剤と反応させて水に不溶性のポリマーとし、これを吸着剤に用いることで、水中に混入した微量の有機フッ素化合物を効果的に吸着除去できることを見出した。特に、メチル化 β -CD とヘキサメチレンジイソシアネートから誘導される架橋型 β -CD ポリマー (2 mg) を吸着剤に用いて、有機フッ素化合物 (PFOS、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA) 各 50 ppb を含む水 (1 mL) 中に添加し、室温で数分間振とうするだけで、いずれの有機フッ素化合物も 99%以上吸着除去されることが分かった。この CD ポリマーによる吸着メカニズムを解明し、得られた知見を吸着剤の設計にフィードバックさせることで、さらに高い性能をもつ吸着剤の開発につながると考えられる。この吸着剤をカラム内に充填し、その中を有機フッ素化合物で汚染された水が通過するシステムを組むことで、大量の汚染水を短時間で環境に負荷を与えずに無害化処理することができ、環境中の有機フッ素化合物の廃絶に大いに貢献できるものと確信する (図 9)。

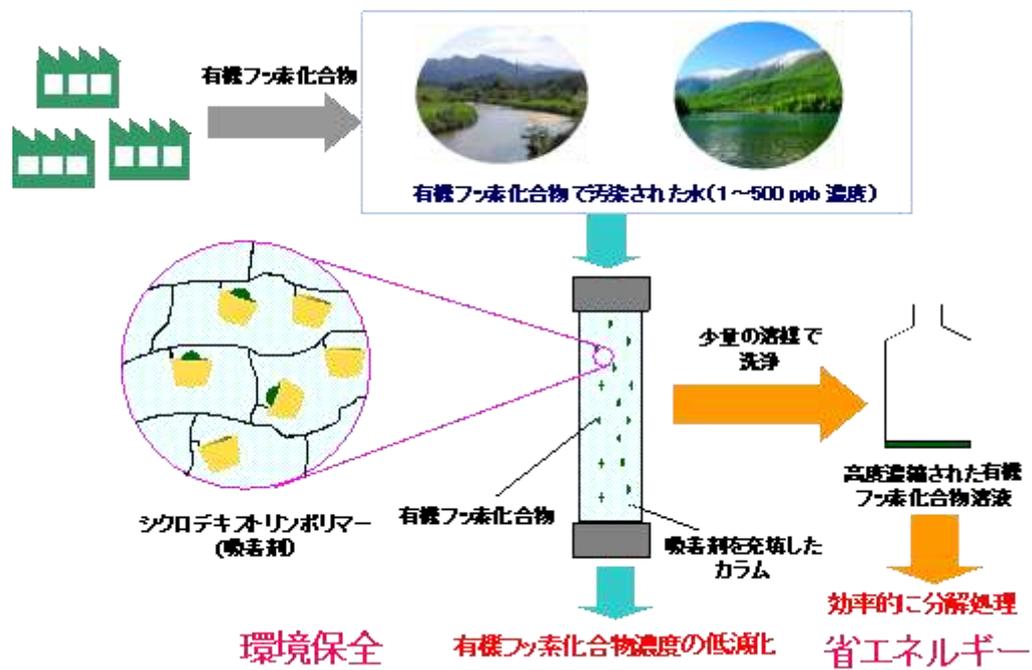


図9. 期待される成果:有機フッ素化合物で汚染された水を処理するシステムへの実用化

研究課題名：

Development of Adsorbents for Highly Efficient Removal and Recovery of Perfluorinated Organic Compounds from Water Environment

研究代表者名及び所属：

Toshiyuki Kida, Osaka University

(共同研究者)

Mitsuru Akashi, Osaka University

Takeshi Nakano, Hyogo Environmental Advancement Association, Hyogo Prefectural
Institute of Environmental Sciences

Chisato Matsumura, Hyogo Environmental Advancement Association, Hyogo Prefectural
Institute of Environmental Sciences

要旨：

Efficient and complete removal of perfluorinated organic compounds such as perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanate (PFOA) from the water environment is a crucial problem from the viewpoints of global environmental conservation. In this study, we examined the adsorption capability of two kinds of cyclodextrin (CD) polymers, cross-linked CD polymers and CD-grafted polymers, towards perfluorinated organic compounds in water. The former cross-linked CD polymers were prepared by the reaction of CDs with diisocyanates as a crosslinker. The latter CD-grafted polymers were synthesized by the reaction of poly(γ -glutamic acid) with 6-*O*-aminated CD and subsequently with L-phenylalanine ethyl ester. These CD polymers were insoluble in water. The cross-linked CD polymers showed high adsorption capability towards perfluorinated organic compounds in water. In particular, the cross-linked β -CD polymer which was prepared by the reaction of partially-methylated β -CD with hexamethylene diisocyanate exhibited extremely high adsorption capability. Using this polymer as an adsorbent, PFOS and PFOA, whose initial concentrations were 50 ppb, were almost completely removed from water (removal percentages were more than 99.6%). On the other hand, the CD-grafted polymers showed lower adsorption of perfluorinated organic compounds in water. The elaborate design and synthesis of cross-linked CD polymers, based on the results obtained in this study, would result in adsorbents with higher adsorption capability towards perfluorinated organic compounds in water.

キーワード：

Perfluorinated Organic Compounds、Adsorbent、Cyclodextrin、Water Environment、Polymer

研究発表

学会発表

1. 木田敏之、丸井康弘、明石 満、シクロデキストリンからなるマイクロ構造体の構築と機能、第 20 回 バイオ・高分子シンポジウム、平成 22 年 7 月 28 日、東京大学先端科学技術研究センター（東京）

2. 木田敏之、丸井康弘、明石 満、シクロデキストリン構造体の形態制御と機能、第 59 回高分子討論会、平成 22 年 9 月 16 日、北海道大学高等教育機能開発総合センター（札幌）

知的財産権の取得状況

特許

明石 満、木田敏之、有機フッ素化合物吸着剤、特願 2010-250621、2010 年 11 月 9 日