



Title	オイル中の有害物質を除去・回収できる植物性吸着剤の開発
Author(s)	木田, 敏之
Citation	大阪大学低温センターだより. 2013, 160, p. 2-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/25917
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

オイル中の有害物質を除去・回収できる 植物性吸着剤の開発

工学研究科 木田 敏之（内線7357）

E-mail: kida@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル（**PCB**）*は電気絶縁性、化学的安定性に優れ、不燃性であることから、電気機器の絶縁油、加熱・冷却用熱媒体、感圧紙などに広く利用されていた。しかし、**1968**年の「カネミ油症事件」によりその強い毒性が顕在化し、製造が中止され、**1974**年に製造・輸入・新たな使用が禁止された。**PCB**は化学的に非常に安定な化合物であり、かつ焼却処理により毒性のより強いダイオキシンになる危険性があることから、以後約**30**年にわたり使用済み**PCB**は電力会社をはじめとする事業者により未処理のまま保管されてきた。**1998**年に脱塩素化分解法、水熱酸化分解法などの化学処理法が**PCB**処理技術として廃棄物処理法で認められ、日本環境事業（株）と各電力会社で**PCB**処理が開始されたが、迅速な処理は難しく、数ppm～数十ppmの微量**PCB**が混入した汚染油は現在もなお未処理のまま日本国内の各所で大量に保管されている（未処理の**PCB**汚染油の全量は**50**万トン以上と見積もられている）。さらに保管容器の劣化・腐食や地震等の自然災害による環境中への**PCB**の漏洩が懸念されており、大量の**PCB**汚染油を早急に無害化処理できる技術の確立が求められている。環境省では、微量**PCB**汚染油の迅速な処理技術を確認するために、**2006**年**3**月から、既存の産業廃棄物焼却処理施設で微量**PCB**汚染油を安全かつ確実に焼却処理できることを確認するための実証試験を実施しており、**2010**年**6**月～現在までに**8**つの焼却施設を**PCB**無害化処理施設として認定している。しかし、地域住民の説得や自治体への対応、保管場所から処理施設までの**PCB**汚染油の安全な運搬体制の確立、処理コストなど、焼却処理を広く普及させるためには多くの課題が残されている。また、焼却処理では**PCB**汚染機器等の洗浄に用いた大量の絶縁油や炭化水素系溶剤を再利用することができない。このようなことから、より安全かつ迅速に微量**PCB**汚染油を処理でき、さらに**PCB**除去後の油の再利用も可能となる、新しい処理技術の開発が強く望まれている。

このような背景の下、著者らは、‘シクロデキストリン’と呼ばれる植物由来の化合物に着目した。シクロデキストリン（**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、グルコースが環状につながってできている（図**1**）。**CD**はドーナツのような形をしていて、分子を取り込める**1**ナノメートルほどの大きさの空孔（穴）を持っている（図**2**）。この分子を取り込む性

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

質（包接能）は、酵素モデルやセンサー等として学術的に研究されるとともに、食品、化粧品、医薬品として工業的にも広く利用されてきた^[1-4]。**PCB**の分子サイズはこの**CD**の空孔サイズとほぼ等しいことから、著者らは、**CD**を適切に化学修飾することで、汚染油中の**PCB**を選択的に包接除去できる吸着剤として働くと考えた。しかし、これまで**CD**による分子の包接のほとんどは水で行われており、非極性溶媒や油の中での包接は、多量に存在する溶媒分子が包接の競合相手となるために困難と考えられ^[5]、実現されていなかった。著者らは、これまでの超分子化学研究から得た知識と経験をもとに、**CD**ホスト分子を分子設計することで油の中の**PCB**を包接できる**CD**誘導体の開発に成功した。本稿では

まず、著者らが見出した、非極性溶媒中での**CD**誘導体の分子認識能について紹介した後、**CD**誘導体を用いての汚染油中からの**PCB**の除去・回収について述べる。

2. 非極性溶媒中での**CD**誘導体の分子認識能

著者らは、非極性溶媒中での種々の**CD**誘導体の包接錯体形成能について検討したところ、7個のグルコースが環状につながった β -**CD**の6位の水酸基を*tert*-ブチルジメチルシリル基あるいはトリイソプロピルシリル基で化学修飾した誘導体（**TBDMS- β -CD**あるいは**TIPS- β -CD**、図3A）が、ベンゼンやシクロヘキサン中に溶解した塩素化芳香族化合物^[6]やピレン^[7]、クマリン^[8]、オキシインドール^[9]、ナフタレン誘導体^[10]と効果的に包接錯体を形成することを見出した。また、用いる非極性溶媒の種類により特定のゲスト化合物に対する包接選択性が変化することがわかった。例えば、**TBDMS- β -CD**はベンゼン中では**1,2**-ジクロロベンゼンよりも**1,3**-ジクロロベンゼンに対し高い包接選択性を示したのに対し、シクロヘキサン中では逆の選択性を示した^[6]（表1）。一方、**1,2,4**-トリクロロベンゼンに対しては、ベンゼン中とシクロヘキサン中とで**CD**空孔内への包接モードが異なり、ベンゼン中で**1**オーダー高い会合定数が得られた。さらに、**TIPS- β -CD**はベンゼンやシクロヘキサン中でピレンと**2:1**の包接錯体を形成し、その会合定数は水中での**CD**ーピレン間の会合定数^[11]よりも**2**オーダー高い値を示した^[6]。このことは**CD**とピレン間の包接錯体形成が水中よりも非極性溶媒中でより効果的に起こっていることを示唆している。また、ベンゼン中で形成された**TIPS- β -CD**ーピレンの**2:1**包接錯体の単結晶X線構造解析にも成功した^[7]（図4）。

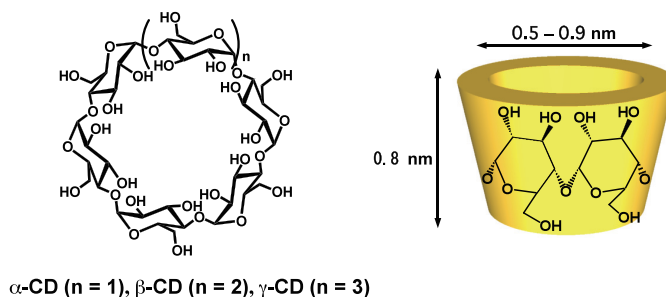


図1 シクロデキストリン（**CD**）の化学構造と模式図

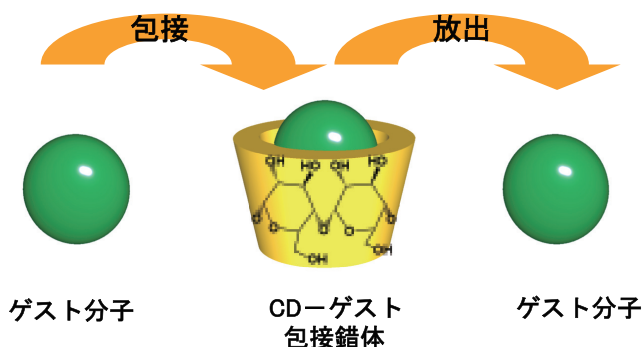


図2 **CD**によるゲスト分子の包接と放出の模式図

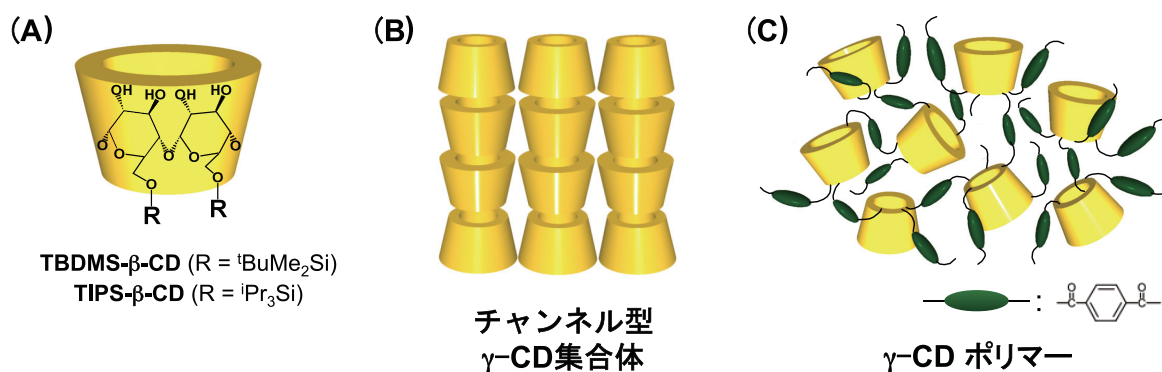
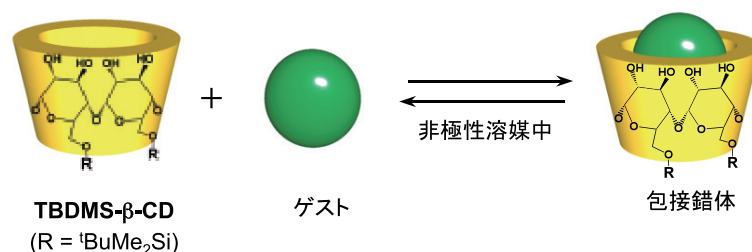


図3 油中のPCB吸着剤として働くCD誘導体ならびに集合体の模式図。



ゲスト	会合定数 (M ⁻¹)	
	重ベンゼン中	重シクロヘキサン中
クロロベンゼン	— ^a	9 ± 5
1,2-ジクロロベンゼン	190 ± 10	410 ± 20
1,3-ジクロロベンゼン	680 ± 90	130 ± 20
1,4-ジクロロベンゼン	2 ± 1	2 ± 1
1,2,4-トリクロロベンゼン	1400 ± 120	140 ± 20
1,3,5-トリクロロベンゼン	48 ± 14	5 ± 2

^a クロロベンゼン添加によるTBDMS-β-CDのプロトンシグナルのシフトが観測されなかった。

表1 NMR法により算出した重ベンゼン中あるいは重シクロヘキサン中での**TBDMS-β-CD**と塩素化ベンゼン間の会合定数 (25 °C)

この包接錯体では、**TIPS-β-CD**分子により形成される空孔の中央に、2つのベンゼン分子に挟まれたピレン分子が取り込まれており、非極性溶媒中でのCDによる包接には、ゲスト分子とCDとの相互作用に加えて、ゲスト分子と溶媒との相互作用も関与していることが示された。また、非極性溶媒中、**TIPS-β-CD** 2分子からなる超分子ナノカプセルを用いることで、**1-(1-ナフチル)エチルアミン**のキラル認識と速度論的光学分割を達成することができた^[10]。

3. CD誘導体を用いた油（オイル）中からのPCB除去・回収

前述のCD誘導体を用いることで、油（オイル）中から塩素化芳香族化合物を除去できることも明らかにした^[6]（図5）。**TBDMS-β-CD**は、絶縁油中の**1,2,4-トリクロロベンゼン**や**1,3,5-トリクロ**

ロベンゼンに対し高い除去能を示し、さらに、**4**-クロロビフェニルや**2**-クロロビフェニル、**4,4'**-ジクロロビフェニルなどの**1**～**2**塩素化**PCB**も除去できることがわかった。また、ここで形成された包接錯体を有機溶剤で洗浄することで、除去した塩素化芳香族化合物を収率良く回収することもできた。油中に混入した物質を吸着除去する従来法として、活性炭やゼオライトに吸着させる方法がよく知られているが、これらは再利用が難しく、吸着した物質を回収するのに膨大なエネルギーを必要とする。特に、有害物質を除去する場合、有害物質が吸着した使用済み活性炭やゼオライトが二次汚染物となってしまうことが大きな問題となっている。その一方で、著者らの**CD**誘導体を用いれば、吸着した有害物質は有機溶剤で洗浄するだけで簡単に収率良く回収でき、**CD**誘導体も再利用可能となる。これにより、油中に混入した有害物質の迅速かつ省エネルギー的

な除去・回収につながると考えられる。しかし、**PCB**吸着剤としての実用性を考えると、合成コストを下げ、低塩素化**PCB**のみならずあらゆる**PCB**を除去できる**CD**誘導体を開発する必要がある。

そこで、**CD**に化学修飾を施すことなく、より低コストで、汚染油中の**PCB**除去を実現できる吸着剤として、 γ -**CD**のチャンネル型（筒型）集合体（図3B）を考えた。チャンネル型 γ -**CD**集合体は、 γ -**CD**の飽和水溶液をアセトンや**2**-プロパノール中に滴下するだけで簡単に低コストで調製できる^[12-14]。また、 β -**CD**よりも空孔サイズの大きな γ -**CD**を用いることで、低塩素化**PCB**のみならず様々な**PCB**の吸着に効果を発揮すると考えられる。著者らは、このチャンネル型 γ -**CD**集合体を吸着剤に用いて、絶縁油中の**PCB**に対する吸着能について評価した^[15]（図6A）。絶縁油（**300 mg**）中に**100 ppm**含まれる**2**-クロロビフェニル（**2-MCB**）、**4**-クロロビフェニル（**4-MCB**）、**4,4'**-ジクロロビフェニル（**4,4'**-**DiCB**）、**3,4,4'**-トリクロロビフェニル（**3,4,4'**-**TrCB**）は、チャンネル型 γ -**CD**集合体（**180 mg**）によってほぼ完全に絶縁油中から吸着除去できることが分かった。その一方で、**3,3',5,5'**-テトラクロロビフェニル（**3,3',5,5'**-**TeCB**）はほとんど吸着されなかった。前四者の分子

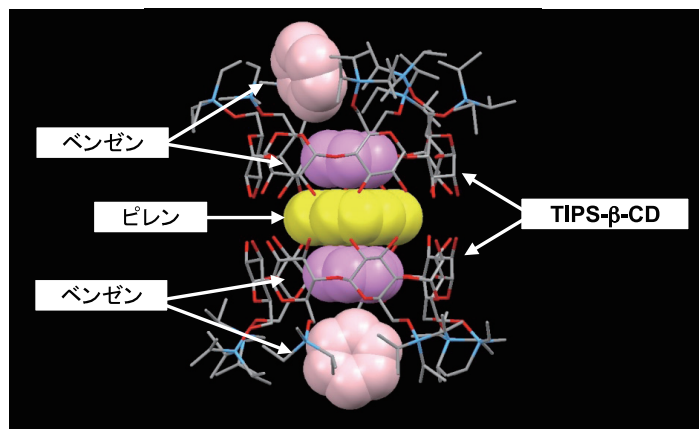
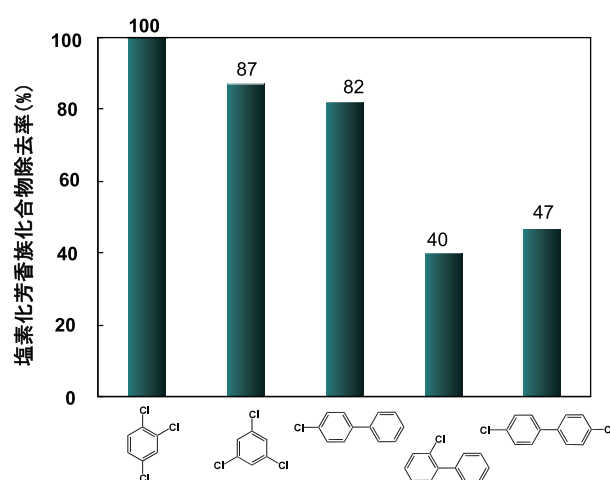


図4 ベンゼン中で形成された**TIPS-β-CD**-ピレン包接錯体の結晶構造。



塩素化芳香族化合物の初期濃度: 90 ppm (絶縁油240 mg 中)
TBDMS-β-CDの添加量: 20 mg

図5 **TBDMS-β-CD**による絶縁油中の塩素化芳香族化合物の除去。

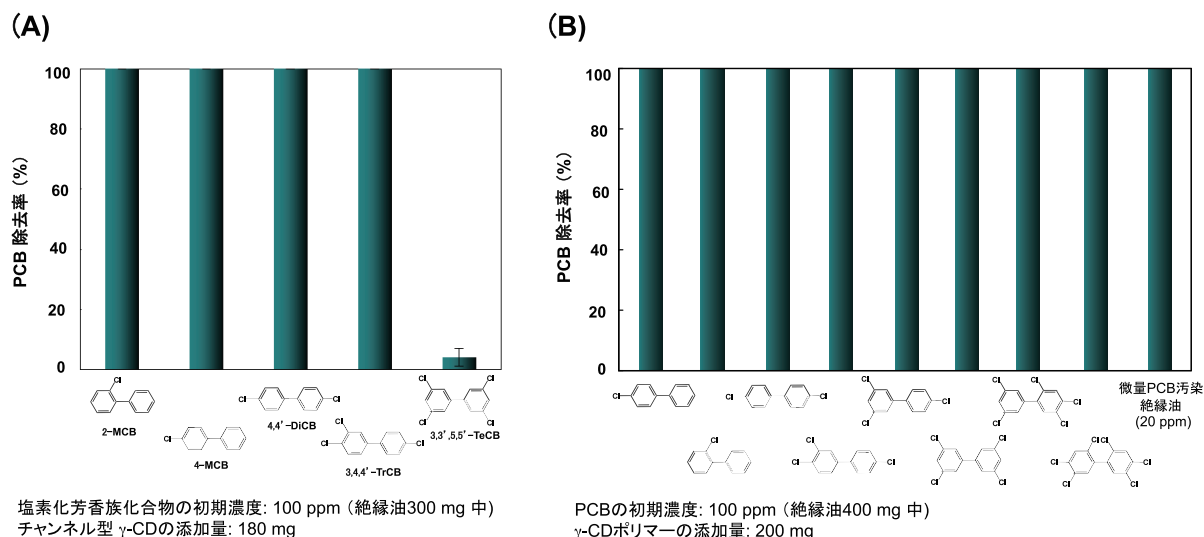


図 6 (A) チャンネル型 γ -CD 集合体および (B) γ -CD ポリマーによる絶縁油中の PCB の除去。

サイズが γ -CD の空孔サイズに適合しているのに対して、**3,3',5,5'-TeCB** のサイズは空孔内に取り込まれるには大きすぎると考えられる。チャンネル型 γ -CD 集合体は、**1**～**3** 塩素化 PCB の吸着除去には効果的であるが、**4** 塩素化以上のかさ高い PCB に対しては除去能をほとんど示さないことがわかった。

以上得られた結果をもとに、低コストで合成でき、**4** 塩素化体以上の立体的にかさ高い PCB を含めた、あらゆる種類の PCB に対応できる吸着剤として、 γ -CD をテレフタル酸で架橋した γ -CD ポリマー (図 3 C) を設計・合成した^[16]。この γ -CD ポリマーでは、 γ -CD の空孔サイズよりも大きな PCB に対しては、複数の γ -CD ユニットの上下左右から囲むようにして PCB 分子を包接することが可能となる。 γ -CD とテレフタル酸クロライドを **1:8** のモル比で反応させて得られる γ -CD ポリマーを吸着剤に用いて、絶縁油中の PCB に対する吸着能を検討したところ、吸着温度を **80** °C に設定することですべての PCB を絶縁油中からほぼ完全に除去することができた (図 6 B)。また、実際に保管されている微量 PCB 汚染絶縁油からも PCB をほぼ完全に除去することができ (図 6 B)、汚染絶縁油中に混入している微量 PCB の除去に効果的であることがわかった。さらに、吸着後の γ -CD ポリマーを溶剤で洗浄することで、吸着した PCB を定量的に回収することができた。洗浄後の γ -CD ポリマーは**10**回以上繰り返し利用できることも明らかになった。

この γ -CD ポリマーを大型のカラム内に充填し、その中を PCB 汚染油が通過するシステム (図 7) を組むことで、大量の PCB 汚染油を環境に負荷を与えずに安全に無害化処理することができる。この処理後の油は、我が国での無害化油の基準値である **0.5 ppm** をはるかに下回る PCB 濃度となるため、再利用が可能となる。また、使用後の吸着剤充填カラムを低沸点の溶剤で洗浄し溶剤を留去することで、PCB を少量の高濃縮液として回収することができ、現行の PCB 処理施設で省エネルギー的に無害化処理することが可能となる。吸着剤は次の PCB 汚染油の処理に繰り返し利用できる。さらに、この吸着剤は植物由来のデンプンから生産される化合物であり、PCB 分解処理条件で容易に分解されることから二次汚染物となる危険性は全くない。

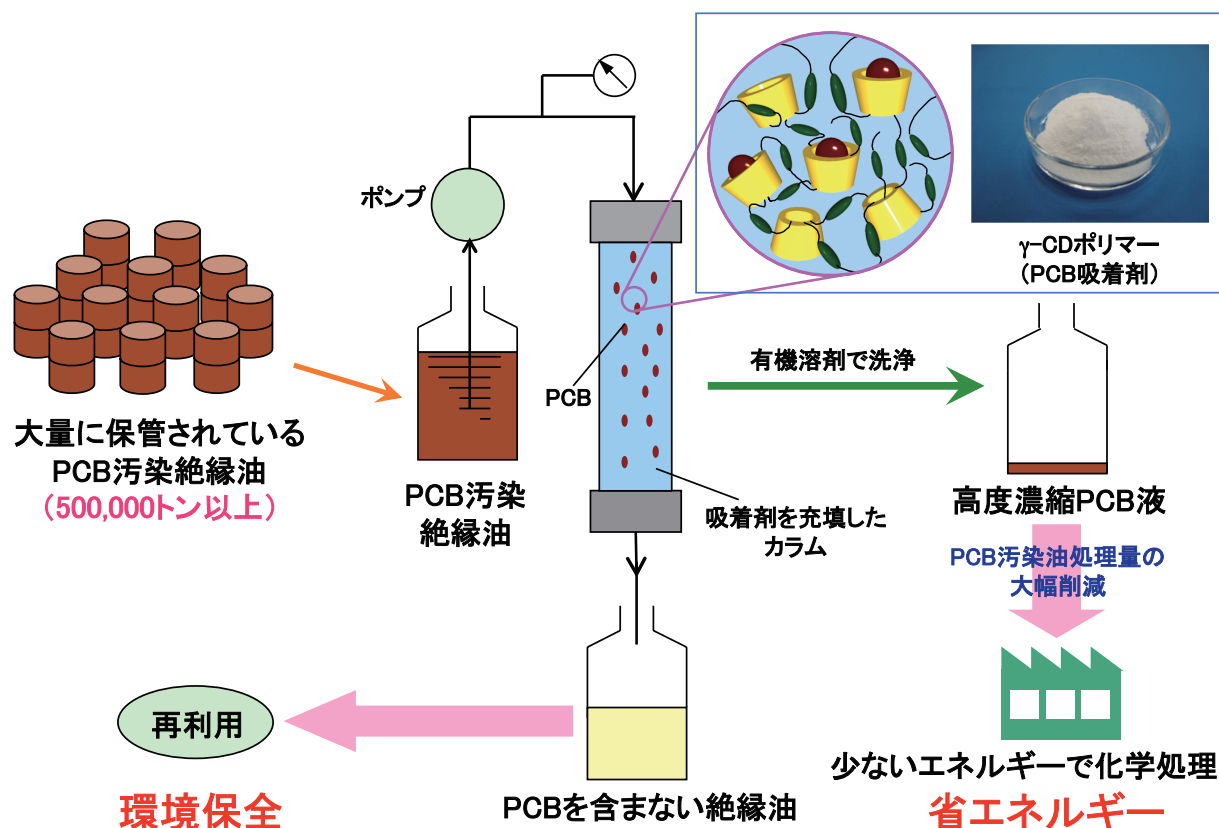


図7 PCB汚染油からPCBを除去・回収するシステムの模式図

4. おわりに

著者らが開発したシクロデキストリン（CD）吸着剤、特に γ -CDポリマーを用いることで、微量PCB汚染油中からPCBを吸着除去し、さらに吸着したPCBを有機溶剤で洗浄するだけで収率良く回収することができた。このCD吸着剤を用いるPCB除去・回収技術により、汚染油中に混入したPCBの省エネルギー的な除去・回収が可能となり、大量に保管されている微量PCB汚染油の全廃に大いに貢献できると考える。また、著者らは、CD吸着剤を用いることで、植物油中に混入した有害なトランス脂肪酸成分を効果的に除去できることも見出している。CD吸着剤を用いることで、有害物質で汚染されたオイルの処理を省エネルギー的に行うことができるとともに、これまで廃棄物として焼却されていたオイルを再利用することも可能となることから、温室効果ガス排出量の大幅な削減につながり、グリーン・イノベーションの推進に貢献できると考えられる。

5. 謝辞

本稿で紹介した研究は主に、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻明石研究室で行われたものであり、明石満教授のご指導に深く感謝致します。また、共同研究者である大阪大学ネオス共同研究講座の中野武特任教授、加藤栄一招へい准教授、野口祐樹招へい研究員、(株)ネオスの宮脇和博博士に感謝致します。本研究の大半は、最先端・次世代研究開発支援プログラム（内閣府）（GR067）による研究助成を受けたものであり、合わせて深謝致します。

参考文献

- [1] G. Wenz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 803 (1994).
- [2] J. Szejtli, T. Osa, “ *Comprehensive Supramolecular Chemistry* ”, J. L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn (ed.), (Vol. 3, 1996, Pergamon, Oxford).
- [3] M.V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.*, 98, 1875 (1998).
- [4] R. Breslow, S.D. Dong, *Chem. Rev.*, 98, 1997 (1998).
- [5] K.A. Connors, *Chem. Rev.*, 97, 1325 (1997).
- [6] T. Kida, Y. Fujino, K. Miyawaki, E. Kato, M. Akashi, *Org. Lett.*, 11, 5282 (2009).
- [7] T. Kida, T. Iwamoto, Y. Fujino, N. Tohnai, M. Miyata, M. Akashi, *Org. Lett.*, 13, 4570 (2011).
- [8] H. Asahara, T. Iwamoto, T. Kida, M. Akashi, *Tetrahedron Lett.*, 54, 688 (2013).
- [9] H. Asahara, T. Kida, T. Hinoue, M. Akashi, *submitted*.
- [10] T. Kida, T. Iwamoto, H. Asahara, T. Hinoue, M. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 3371 (2013).
- [11] A. Munoz de la Pena, T. Ndou, J.B. Zung, I. M. Warner, *J. Phys. Chem.*, 95, 3330 (1991).
- [12] C.C. Rusa, T. A. Bullions, J. Fox, F. E. Porbeni, X. Wang, A.E. Tonelli, *Langmuir*, 18, 10016 (2002).
- [13] T. Kida, Y. Marui, K. Miyawaki, E. Kato, M. Akashi, *Chem. Commun.*, 2009, 3889.
- [14] Y. Marui, T. Kida, M. Akashi, *Chem. Mater.*, 25, 282 (2010).
- [15] T. Kida, T. Nakano, Y. Fujino, C. Matsumura, K. Miyawaki, E. Kato, M. Akashi, *Anal. Chem.*, 80, 317 (2008).
- [16] S. Kawano, T. Kida, K. Miyawaki, Y. Noguchi, E. Kato, T. Nakano, M. Akashi, *submitted*.

用語解説

PCB

ポリ塩化ビフェニル化合物の総称であり、分子内に保有する塩素の数やその位置の違いにより理論的に209種類の化合物が存在する。熱に対して安定で、電気絶縁性が高く、耐薬品性に優れており、加熱や冷却用熱媒体、変圧器やコンデンサといった電気機器の絶縁油、可塑剤、塗料、ノンカーボン紙の溶剤など、非常に幅広い分野に従来用いられた。一方、生体に対する毒性が高く、脂肪組織に蓄積しやすい。発ガン性があり、また皮膚障害、内臓障害、ホルモン異常を引き起こすことが分かっている。なかでも、コプラナーPCB（コプラナーとは、共平面状構造の意味）の毒性は極めて強く、ダイオキシン類として総称されるもののひとつとされている。コプラナーPCBは、基本骨格であるビフェニルの3、4、3'、4'位の水素が塩素に置換した化合物を基本とし、さらに5あるいは5'位が塩素に置換されたPCBの異性体のことを言う（メタ位とパラ位に塩素があり、オルト位に塩素がないPCB）。

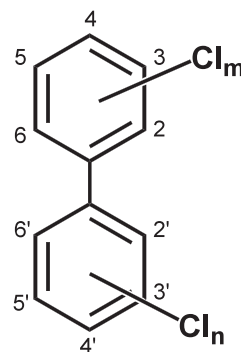


図. PCBの化学構造。結合する塩素の数と位置の組み合わせにより209種の化合物が存在する。

シクロデキストリン

一般的なものはグルコースが**6**個から**8**個結合したものであり、**6**個結合しているものが α -シクロデキストリン、**7**個結合しているものが β -シクロデキストリン、**8**個結合しているものが γ -シクロデキストリンとそれぞれ呼ばれている。シクロデキストリンはアルカリに対しては安定であり、酸に対してもデンプンや他のオリゴ糖に比べるとかなり安定である。また熱に対してもかなり安定で、**200** °C程度まで加熱しても分解しない。シクロデキストリンの環状構造の内部は他の分子を包接できる大きさの空孔となっている。空孔の内径は α 体で**0.45~0.6 nm**、 β 体で**0.6~0.8 nm**、 γ 体で**0.8~0.95 nm**程度とされている。またシクロデキストリンの水酸基はこの空孔の外側にあるため、空孔内部は疎水性となっており、水中では疎水性の分子を包接しやすい。これを利用して疎水性の物質をシクロデキストリンに包接させることで水に溶解させたり、水や酸素と反応しやすい物質を保護したりする用途に利用されている。例えば、わさびなどの香料に含まれる揮発性の高い香りや辛みの成分が食品から揮散しないようにシクロデキストリンの包接作用が使われている。また、水に溶けにくい医薬品を水に溶けやすくする為に使われたり、不安定で分解しやすい医薬品を安定化する為にシクロデキストリンが利用されている。