

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19310048
 研究課題名(和文) アドミセルの高機能化とバイオレメディエーションの融合による排水浄化システム設計
 研究課題名(英文) Design of the decontamination system of waste water by the use of functionalized admicellar sorption and bioremediation
 研究代表者
 平出 正孝 (HIRAIDE MASATAKA)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：20111833

研究成果の概要(和文)：水中の各種疎水性有機汚染物質を、迅速かつ高効率に除去するため、アドミセルを調製した。アルミナと陰イオン界面活性剤、シリカと陽イオン界面活性剤から調製したアドミセルの内部は疎水的であり、疎水性有機汚染物質が容易に捕集された。また、水酸化アルミニウムと陰イオン界面活性剤の併用により、有機汚染物質や殺菌剤が効果的に除去できた。捕集後いくつかの汚染物質は、バクテリアにより分解されることが分かった。

研究成果の概要(英文): Functionalized admicelles were prepared for the rapid and efficient removal of various hydrophobic organic pollutants from water. Admicelles based on alumina/anionic surfactant or silica/cationic surfactant have hydrophobic properties, which were useful for the effective removal of hydrophobic organic pollutants. We also developed the decontamination technique by using aluminum hydroxide and anionic surfactants, which facilitated the effective removal of organic pollutants and fungicides. Some pollutants were decomposed by bacteria.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 5,500,000 | 1,650,000 | 7,150,000 |
| 2008年度 | 5,000,000 | 1,500,000 | 6,500,000 |
| 2009年度 | 2,200,000 | 660,000 | 2,860,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 12,700,000 | 3,810,000 | 16,510,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：水処理、有機汚染物質、有害重金属元素、界面活性剤、アドミセル、バクテリア、フローテーション、バイオレメディエーション

1. 研究開始当初の背景

近年、医療や日用品、除草等に用いられる薬剤や抗菌剤を、高効率・低環境負荷的に排水から除去し、無害化することが、環境保全

の観点から必要となっている。現在の処理技術(例えば凝集沈殿法)では、この要求に満足に対応することは困難である。本申請者らは、アドミセルの疎水環境を利用した有機・

無機物質の効果的捕集に関し、基礎および応用の両方面から研究を行ってきた。アドミセルは固体担体と界面活性剤を混合するだけで容易に調製でき、その組み合わせによって様々な分離機能が付与できる。アドミセルは疎水環境を有しながらも透水性に優れているため、水中の疎水性物質の捕集は極めて迅速である。このようなアドミセルの特長から、環境水中の薬剤や農薬の高効率除去技術が創出できると考えた。また、沈殿分離ならびにフローテーションについても当研究室は多くの経験を有しているため、沈殿と界面活性剤の複合系についても、検討することとした。

2. 研究の目的

(1) 疎水性有機汚染物質の迅速除去：水中の疎水性有機汚染物質を迅速かつ高効率に除去するためのアドミセル分離媒体を設計する。各種有機汚染物質が除去できる設計要件を明らかにし、従来の水処理技術によっては除去が困難であった汚染物質を、効果的に除去できるようにする。

(2) 有害重金属元素の回収：有機汚染物質のみでなく、各種有害重金属元素についても、アドミセル吸着と気泡の上昇力を利用したフローテーションを組み合わせて、迅速簡便な排水処理法を提案する。

(3) 有機汚染物質の分解・無害化：アドミセル分離媒体に捕集後、有機汚染物質の分解・無害化技術を提案する。生物分解や触媒による分解反応促進のための系を設計し、有機汚染物質を効率的かつ低コスト・低環境負荷的に分解する。

(4) 浄化性能評価のための分析法の提案：浄化システム評価のために、高感度な分析法についても研究する。

3. 研究の方法

(1) アドミセル分離媒体の設計と調製：シリカゲルを固体担体として用いる場合は陽イオン界面活性剤（例えばセチルトリメチルアンモニウムクロリド）、アルミナを用いる場合は陰イオン界面活性剤（例えばドデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム）を用い、アドミセルを調製する。必要に応じてキレート試薬も添加する。生成したアドミセルにつき、疎水環境形成に及ぼす界面活性剤の種類や吸着量の影響を調べる。

(2) 汚染物質の捕集：各種有機汚染物質ならびに重金属元素の捕集除去を行い、実験条件の最適化を行う。また、有機汚染物質の疎水性の度合いと除去率との関係を調べ、処理シ

ステム設計の一助とする。

(3) アドミセル分離媒体の迅速分離：汚染物質を捕集したアドミセルを簡便かつ迅速に水中から分離・回収する方法として、気泡を用いるフローテーションを検討する。用いる容器や、分離効率に与える気泡径の影響等も検討する。

(4) 有機汚染物質の分解・無害化：有機リン系農薬については、アドミセル中で加水分解低毒化を試みる。薬剤やその他の疎水性有機汚染物質については、界面活性剤の作用により活性化するバクテリアを用い、生物分解を検討する。

4. 研究成果

(1) 疎水性有機汚染物質及び重金属元素の捕集・除去：アドミセル分離媒体の設計と高機能化により、様々な汚染物質の捕集・除去に成功した。アドミセルは、アルミナ粒子と陰イオン界面活性剤を弱酸性溶液中でかき混ぜることにより容易に調製できた。同様に、弱アルカリ性溶液中でシリカ粒子と陽イオン界面活性剤を混合することにより、異なったタイプのアドミセルを調製することができた。キレート試薬（例えばジチゾン、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム）を用いることにより、アドミセルに錯形成機能を付与したり、有害重金属の存在状態を変換することができた。蛍光分子プローブ（*N*-フェニル-1-ナフチルアミン）を用いる微視的環境測定の結果、アドミセル内部には、通常の界面活性剤ミセルよりも、さらに疎水的な環境が形成されており、疎水性有機汚染物質の取り込みに強く関与していることが分かった。有機・無機汚染物質を捕集したアドミセルは、溶液中で多数の小気泡を発生させることにより、容易に浮上分離できた。フローテーションと組み合わせることにより、大量の排水処理に対応できると期待される。

(2) 凝集沈殿の浄化効率向上：アドミセル疎水環境形成の概念を、凝集沈殿浄化法に取り入れることにより、浄化効率を改善した。即ち、pH上昇により生成する水酸化アルミニウムに陰イオン界面活性剤を添加し、沈殿微粒子の凝集とともに沈殿表面に疎水性環境を生成させた。この操作により、水中の各種疎水性有機汚染物質が容易に捕集除去できた。水酸化アルミニウムは、有害重金属元素も同時に除去するため、優れた排水処理媒体として今後が期待される。

(3) 有機汚染物質のアドミセル中での分解：アドミセルに捕集されたある種の農薬は、加水分解が促進されることが分かった。この

分解反応の程度は、通常のみセル（アドミセルが固相担体に固定されているのに対し、水中に自由に分散）よりも大きかった。

(4) バクテリアによる汚染物質の分解：分離媒体により濃縮された有機汚染物質は、陰イオン界面活性剤で活性化するバクテリアにより分解されることが分かった。

(5) 浄化性能評価のための分析法：浄化処理後の水、または回収した汚染物質の定量法についても検討し、新しい方法提案のための知見を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Tohru Saitoh, Hiroto Itoh, Masataka Hiraide, Admicelle-enhanced synchronous fluorescence spectrometry for the selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Talanta*, **79**, 177-182 (2009), 査読有り.
- ② 五十嵐俊大、齋藤徹、平出正孝、陰イオン界面活性剤を用いる底質中多環芳香族炭化水素の抽出、*分析化学*, **58**, 737-741 (2009)、査読有り.
- ③ 原佑介、齋藤徹、春日部秀明、平出正孝、ミセルにおけるペリレンの蛍光消光現象を利用する微量金(III)の選択的定量、*分析化学*, **58**, 687-691 (2009)、査読有り.
- ④ Hiroaki Matsumiya, Yosuke Yatsuya, Masataka Hiraide, Extraction of metal-APDC chelates into admicelles followed by flotation, *J. Ion Exchange*, **18**, 378-383 (2007), 査読有り.
- ⑤ Tohru Saitoh, Taizo Kondo, Masataka Hiraide, Concentration of chlorophenols in water to dialkylated cationic surfactant-silica gel admicelles, *J. Chromatogr. A*, **1164**, 40-47 (2007), 査読有り.
- ⑥ Tohru Saitoh, Seiichi Matsushima, Masataka Hiraide, Flotation of polycyclic aromatic hydrocarbons coprecipitated with aluminum hydroxide containing sodium dodecyl sulfate and magnesium, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**, 88-92 (2007), 査読有り.
- ⑦ Hiroaki Matsumiya, Yosuke Yatsuya, Masataka Hiraide, Admicelle-mediated

collection followed by flotation for the preconcentration of trace metals in fresh waters, *Anal. Chim. Acta*, **588**, 82-87 (2007), 査読有り.

[学会発表] (計20件)

- ① 齋藤誠、齋藤徹、平出正孝、界面活性剤-水酸化アルミニウム凝集による水中マラカイトグリーンの迅速除去、日本化学会西日本大会 2009、2009年11月7-8日、愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市).
- ② 的矢大輝、齋藤徹、平出正孝、アドミセル濃縮・蛍光消光法を用いる殺菌性界面活性剤の高感度分析の試み、日本化学会西日本大会 2009、2009年11月7-8日、愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市).
- ③ Hiroaki Matsumiya, Yosuke Yatsuya, Kengo Kitakata, Masataka Hiraide, Collection of trace metals with admicelles and the subsequent flotation for environmental water analysis, The 3rd Asian Conference on Colloids and Interface Science, 2009年10月11-14日, International Convention Center Jeju (Seogwipo, Korea).
- ④ 齋藤徹、奥村量征、平出正孝、アドミセルクロマトグラフィーを用いる塩基性化合物の分離、日本分析化学会第58年会、2009年9月24-26日、北海道大学高等教育機能開発総合センター (北海道札幌市).
- ⑤ 山口正人、齋藤徹、平出正孝、水中有機汚染物質の捕集とバクテリア分解における界面活性剤の効果、第70回分析化学討論会、2009年5月16-17日、和歌山大学栄谷キャンパス (和歌山県和歌山市).
- ⑥ 石間早翔、松宮弘明、平出正孝、アドミセルおよびチアカリックスアレーン金属錯体を用いる農薬成分の捕集と分解、第70回分析化学討論会、2009年5月16-17日、和歌山大学栄谷キャンパス (和歌山県和歌山市).
- ⑦ 原佑介、齋藤徹、平出正孝、ミセル及びアドミセル中の蛍光消光現象を用いる金の選択的定量の試み、第70回分析化学討論会、2009年5月16-17日、和歌山大学栄谷キャンパス (和歌山県和歌山市).
- ⑧ Masataka Hiraide, Tohru Saitoh, Hiroaki Matsumiya, Surfactant mediated separation techniques for the analysis of environmental water and high-purity materials, The 7th World Surfactants Congress, 2008年6月22-25

- 日, Palais des Congrès (Paris, France).
- ⑨ 山口正人、齋藤徹、平出正孝、水中有機汚染物質の迅速捕集とバクテリア分解、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 15-16 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- ⑩ 北方謙吾、松宮弘明、平出正孝、アドミセル-フローテーションによる水中微量元素の分離濃縮、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 15-16 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- ⑪ 伊藤寛人、齋藤徹、平出正孝、水中多環芳香族炭化水素のアドミセル増感同期蛍光分析、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 15-16 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- ⑫ 奥村量征、齋藤徹、平出正孝、カチオン界面活性剤-シリカゲルアドミセルクロマトグラフィーの設計、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 15-16 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- ⑬ 原佑介、齋藤徹、春日部秀明、平出正孝、蛍光分子含有ミセル系における蛍光消光を用いる金の選択的検出、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 15-16 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- ⑭ Masataka Hiraide, Tohru Saitoh, Hiroaki Matsumiya, Design of surfactant-coated solid sorbents for water analysis, The 5th Singapore International Chemistry Conference & 7th Asia-Pacific International Symposium on Microscale Separation and Analysis, 2007 年 12 月 16-19 日 (Singapore).
- ⑮ Mitsuyuki Okumura, Tohru Saitoh, Masataka Hiraide, Admicellar chromatography for the separation of organic compounds, International Symposium on Metallomics 2007, 2007 年 11 月 28 - 12 月 1 日, Nagoya Congress Center (Nagoya, Japan).
- ⑯ 伊藤寛人、齋藤徹、平出正孝、水中微量多環芳香族炭化水素のアドミセル増感蛍光分析、第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007 年 11 月 10-11 日、三重大学 (三重県津市).
- ⑰ Hiroaki Matsumiya, Yosuke Yatsuya, Masataka Hiraide, Extraction of metal-APDC chelates into admicelles followed by flotation for water analysis, The 4th International Conference on Ion Exchange, 2007 年 10 月 15-19 日, Chiba University (Chiba, Japan).
- ⑱ Masataka Hiraide, Tohru Saitoh,

Hiroaki Matsumiya, Design and application of admicelle-mediated separation techniques for trace analysis, Euroanalysis XIV, 2007 年 9 月 9-14 日, University of Antwerp (Antwerp, Belgium).

- ⑲ 齋藤徹、近藤泰三、平出正孝、二本鎖カチオン界面活性剤-シリカゲルアドミセルを用いる環境水中クロロフェノールの高度濃縮、第 68 回分析化学討論会、2007 年 5 月 19-20 日、宇都宮大学 (栃木県宇都宮市).
- ⑳ 奥村量征、齋藤徹、平出正孝、アドミセルクロマトグラフィーの創案と有機化合物分離への応用、第 68 回分析化学討論会、2007 年 5 月 19-20 日、宇都宮大学 (栃木県宇都宮市).

[その他]
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平出 正孝 (HIRAIDE MASATAKA)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20111833

(2) 研究分担者

齋藤 徹 (SAITOH TOHRU)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40186945

松宮 弘明 (MATSUMIYA HIROAKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10362287

(3) 連携研究者

()

研究者番号：