

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710090

研究課題名(和文) 有害物質の高効率除去と無害化に向けた有機ホスト無機複合触媒(人工金属酵素)の開発

研究課題名(英文) Development of novel host molecule-metal ion complexes having enzyme-like catalytic activities for the highly efficient removal and degradation of toxic compounds

研究代表者

松宮 弘明(Matsumiya, Hiroaki)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：10362287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酵素様活性を示す新規有機ホスト無機複合体を調製し、これに有害物質を濃縮した後そのまま分解・無害化する高効率な環境浄化システムの構築を目指した。有害物質の例としてフェントロチンやパークロロエチレンを取り上げ、水中からの除去と分解が可能な複合材料を調製できた。さらに発展研究として、この複合材料の重要な構成成分である界面活性剤と化学構造が類似した4級アンモニウム塩を反応媒体として用いて、草本系バイオマスを資源化する際に鍵となるセルロースの加水分解、またその分解生成物からの有価化合物の合成を検討したところ、反応の進行が確認できた。

研究成果の概要(英文)：The present study was conducted with a view to developing highly efficient environmental purification systems by which the removal and subsequent detoxification of hazardous chemicals can be achieved with novel host molecule metal ion complexes having enzyme-like activities. Taking fenitrothion and perchloroethylene as examples of hazardous chemicals, hybrid materials were prepared for their removal from water followed by their degradation. As an extension of the present study, quaternary ammonium salts having chemical structures similar to those of surfactants of importance in the above-mentioned hybrid materials were applied as reaction media to hydrolyze cellulose, which is a key step in processing plant-origin biomasses, and to convert the hydrolysis products into a platform chemical of valuable materials.

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：チアカリックスアレーン 複核金属錯体 金属ナノ粒子 アルキルアンモニウム塩 アドミセル 加水分解 還元的脱塩素化 起泡分離

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年のバイオ技術の発展に伴い、天然の酵素や微生物を環境浄化に利用する試みが数多く行われている。しかし、一般に生物分解は操作条件に敏感であり、処理時間も長い。また、微生物の場合はそれ自身が捕集と分解の両方を行うが、酵素の場合は物質捕集能が殆ど無いため、有害物質との接触効率が低いなどの問題点がある。酵素を固相吸着剤などの捕集媒体に固定化し、そこに有害物質を捕捉して両者の接触効率を高めるなどのアプローチもあるが、酵素が固定化処理の際に失活してしまうことも多く、その効果はあまり高くない。本研究では、これらの諸問題をバイオ技術とは別のアプローチで解決することを考えた。

(2) 物理化学の分野では、水中の界面活性剤分子が自己組織化膜を形成しながら固-液界面に吸着して“アドミセル”と呼ばれる分子集合体を形成することが1960年代に、そしてその界面活性剤分子の疎水鎖から構成されるマイクロ疎水場に疎水性化合物が取り込まれることが1980年代に見出されていた。通常、界面活性剤ミセルは水中に均一に分散したナノ粒子であるため、水中からの分離回収は容易ではない。一方、アドミセルは固相担体上に固定化されているため、そのマイクロ疎水場に目的の疎水性化合物を捕集した後、水中から容易に分離回収できる。研究代表者は、微量計測工学の観点から、このアドミセルの特性を分離濃縮技術に利用することを検討してきた。

(3) 一方、研究代表者はフェノールが硫黄で環状に架橋された構造を有する新しいタイプのホスト分子チアカリックスアレーンを金属イオンの分離分析試薬として研究してきた。例えば、チアカリックスアレーンを固相担体に固定化すると、架橋硫黄の強力な配位能により重金属イオンを濃縮できる。このチアカリックスアレーンの配位サイトは複核金属錯体を形成するのに適した構造を有しており、1 nm 以下の非常に近接した位置に複数の金属イオンを配置できる。このような配位様式が天然の金属酵素の活性サイトに類似していることに着目し、チアカリックスアレーン金属錯体の触媒能を検討したところ、セリウム(IV)二核錯体がリン酸エステル分解酵素フォスファターゼ様活性を示すことを見出した。

(4) 以上の研究経緯から、界面活性剤・固体粒子・チアカリックスアレーン・金属イオンを複合化することにより、物質捕集能と分解能を併せ持った環境浄化材料を設計できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、バイオ技術を利用した環境浄

化方法が抱える諸問題を解決し、些細な条件の変動に左右されず迅速に有害物質を処理できる方法の開発を目的とした。有害物質を捕集する媒体に触媒を組み込み、水中の有害物質を捕捉した後そのまま分解・無害化する高効率な環境浄化材料の創製を目指した。

3. 研究の方法

(1) アドミセルはカチオン界面活性剤と多孔質シリカゲルから調製した。なお、シリカゲルは弱酸性～アルカリ性の幅広い pH 範囲で表面が負に帯電するため(等電点:約 pH 2)、環境水の処理で想定される pH 範囲でカチオン界面活性剤分子を強く吸着し、安定なアドミセルを形成する。界面活性剤水溶液に多孔質シリカゲルを分散させてアドミセルを調製したが、その際にチアカリックスアレーン金属錯体を併せて添加し、アドミセルに内包させた。有害物質の例としてフェニトロチオンを試料水に添加し、アドミセル充填カラムに通してフェニトロチオンを捕集した。所定時間経過後、カラムに有機溶媒を通し、溶出液を高速液体クロマトグラフィーで分析してフェニトロチオンの分解反応を追跡した。なお、フェニトロチオンは広範に使用されている有機リン系農薬であり、そのリン酸エステル部位の加水分解により神経毒性が低減する。

(2) チアカリックスアレーン金属錯体ではリン酸エステルの加水分解が期待される。適用範囲の拡大を図り、チアカリックスアレーン金属錯体の代替に金属ナノ粒子をアドミセルに担持し、パークロロエチレンを例に還元的脱塩素化による無害化を検討した。カチオン界面活性剤と多孔質シリカゲルからアドミセルを調製した後、金属イオン水溶液に浸漬して還元剤を添加し、細孔内に金属ナノ粒子を析出させた。このアドミセルを試料水(パークロロエチレンを含む)に投入し、振り混ぜた後、上澄みを除去した。アドミセルに有機溶媒を加え、溶出液を高速液体クロマトグラフィーで分析してパークロロエチレンの分解反応を追跡した。

(3) 本研究で用いたアドミセルの構成要素はカチオン界面活性剤であるが、これは4級アンモニウム塩でもある。適用範囲の拡大を図る発展研究として、より低分子量の4級アンモニウム塩とカルボン酸を混合して共融混合物を調製し、草本系バイオマスを資源化する際に鍵となるセルロースの解重合反応を検討した。上記の共融混合物にセルロースおよび触媒を添加し、所定時間加熱した後、水を加えて解重合反応を停止させた。この反応混合物をジニトロサリチル酸法や高速液体クロマトグラフィーで分析し、グルコース等の糖の生成量を求めた。また、グルコースを上記の共融混合物で同様に処理し、5-(ヒドロキシメチル)フルフラールの生成量を高速

液体クロマトグラフィーで求めた。この化合物は液体燃料やプラスチックの原料になり得るもので、石油資源の代替物として注目を集めている。

4. 研究成果

(1) チアカリックスアレーンのセリウム(IV)二核錯体はフェニトロチオンの加水分解を促進した。リン酸エステル部位の加水分解に焦点を合わせて界面活性剤ミセルの効果を検討するために、*p*-ニトロフェニルリン酸を基質とする分解実験を行ったところ、カチオン界面活性剤ミセル中で更に反応が加速した。アニオンおよび非イオン界面活性剤は加速効果を示さなかった。錯体を添加せずにカチオン界面活性剤ミセル中で加水分解を行っても純水中より反応は加速したが、錯体とミセルを併用した場合ほどの加速効果はなかった。Michaelis-Menten モデルを適用して解析したところ、カチオン界面活性剤ミセルに触媒である錯体と基質が濃縮され、相互の接触確率、すなわち基質-錯体複合体の形成に有利に働くこと、さらに基質-錯体複合体にてリン酸エステル部位が切断されて分解生成物が遊離する過程も促進されることが示唆された。なお、このカチオン界面活性剤ミセルによる更なる反応加速効果はイムノアッセイにおける発色反応の増感にも応用できた。

アドミセルに錯体を内包させた場合、試料水中のフェニトロチオンはまずアドミセルに捕集され、時間経過とともに加水分解が進行した。ミセル溶液中よりも反応は更に速やかであったが、錯体の有無によらず反応速度は同程度であった。カチオン界面活性剤ミセルも反応加速を示したが、アドミセルになると錯体の触媒効果を大きく上回る反応加速効果を界面活性剤の分子集合体自体が発現したものと考えられる。

(2) パークロロエチレンは、加水分解ではなく還元的脱塩素化反応により分解し、最終的にエチレンになり無害化される。アドミセルにはこの反応を促進する効果はなく、金属ナノ粒子を触媒として担持した。その結果、試料水中のパークロロエチレンはまずアドミセルに捕集され、時間経過とともに分解した。金属ナノ粒子として鉄にニッケルを少量添加した粒子を用いると良好な結果が得られ、鉄のみの粒子では反応は進行しなかった。鉄/ニッケル局部電池が構成され、鉄の酸化反応により生成する水素がニッケル表面で活性化し、アドミセルに分配していたパークロロエチレンと効率的に反応しているものと考えられる。また、金属ナノ粒子はアドミセルを構成するシリカゲルの細孔内に析出して保持されるため、ナノ粒子の凝集が効果的に抑制されている。

アドミセルは界面活性剤がシリカゲル表面に吸着したものであり、界面活性剤の性質

を活かして、気泡表面に吸着させて液面に浮上させる起泡分離によって回収できる。従って、大量の試料水に分散させて目的化合物を捕集した後、起泡分離で迅速に回収できるが、試料水の塩度が高いと浮上率が低下した。しかし、アドミセルとは反対電荷の界面活性剤を添加することにより、浮上性を回復できた。なお、有害金属イオンも疎水性錯体に変換すればアドミセルに完全に捕集でき、起泡分離との組み合わせにより、海水分析における前段分離濃縮法にも応用できた。

他、試料水中の人為起源化合物の捕集を検討する過程で、医療用ガドリニウム錯体を吸着濃縮し、逐次溶出して存在形態別分析する方法を開発している。また、ヒ素等がモリブデン酸とヘテロポリ酸を形成するとイオン液体に抽出されることも見出した。次に述べるが、イオン液体は反応溶媒として特異な性質を示す。さらに、ヘテロポリ酸も種々の反応に対して触媒活性を示すため、有害物質の分解・無害化処理への適用が期待できる。

(3) イオン液体はセルロースの分子間水素結合を遮断して良溶媒として働くため、通常は困難なセルロースの均一系解重合反応の反応溶媒として検討されている。しかし、イオン液体は高価であり、バイオマスの資源化等の大規模プロセスには課題が残る。一方、アルキルアンモニウム塩の共融混合物は類似構造をとり、室温付近の融点を示すので、これを安価な反応媒体として検討した。その結果、低収率ながらも糖の生成を確認できた。また、グルコースを同様に処理したところ、有価化合物である5-(ヒドロキシメチル)フルフラ-ルの生成を確認できた。

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3件)

H. Matsumiya, K. Kitakata, M. Hiraide, "Collection of trace metals with cationic surfactant-silica particles followed by flotation with an anionic surfactant for seawater analysis", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 402, no. 5, pp. 1973-1977 (2012). 査読有

H. Matsumiya, Y. Inagaki, M. Hiraide, "Ionic liquid-based extraction of heteropoly molybdic acids for the sensitive determination of Si, P, and As in high-purity iron", *ISIJ International*, vol. 52, no. 1, pp. 101-104 (2012). 査読有

永井真二, 松宮弘明, 平出正孝, "界面活性剤ミセル溶液中におけるセリウム(IV)-チアカリックス[4]アレーン錯体のリン酸エステルに対する加水分解触媒活性", *分析化学*, vol. 61, no. 8, pp. 723-726 (2012). 査読有

〔学会発表〕(計6件)

松宮弘明, 稲垣育亮, 平出正孝, “イオン液体を用いるヘテロポリ酸の抽出と高純度鉄分析への応用”, 日本分析化学会第60年会, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市), 2011年9月14日-16日.
H. Matsumiya, H. Inoue, M. Hiraide, “Chemical speciation of clinically used Gd complexes in environmental water”, International Symposium on EcoTopia Science 2011, Nagoya University (Nagoya, Japan), December 9-11, 2011.

松宮弘明, 福島浩之, 平出正孝, “チアカリックスアレーン錯体を利用するイムノアッセイ用標識の設計”, 日本分析化学会第61年会”, 金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市), 2012年9月19日-21日.

松宮弘明, 彦坂博之, 平出正孝, “アドミセルによる水中有機リン系農薬フェニトロチオンの濃縮および加水分解と簡易定量”, 金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市), 2012年9月19日-21日.

井上博人, 松宮弘明, 平出正孝, “環境水中の医療用ガドリニウム錯体の存在形態別分析”, 第31回溶媒抽出討論会, 石川県文教会館(石川県金沢市), 2012年11月16日-17日.

赤星祐樹, 近藤傑, 松宮弘明, “水中テトラクロロエチレンの迅速捕集とその場分解を指向するFe/Ni担持アドミセルの調製”, 第32回溶媒抽出討論会, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市), 2013年11月22日-23日.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: