

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310054

研究課題名(和文) 反応性官能基含有刺激感応性高分子を用いる高効率排水浄化システムの実用化

研究課題名(英文) Development of highly efficient practical wastewater treatment systems using reactive and functional stimuli-responsive polymers

研究代表者

齋藤 徹 (Saitoh, Tohru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40186945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円、(間接経費) 4,080,000円

研究成果の概要(和文)：環境汚染物質を捕捉する官能基を有する温度感応性高分子を用いる高効率な排水浄化システムを開発した。通常排水処理技術では除去効率の低いフェノール化合物やエストロゲンを迅速かつ完全に除去することができた。また、官能基の種類を変えることにより、環境水中の重金属イオンや内視鏡消毒液中の高濃度オルトフタルアルデヒドの迅速除去に適用した。さらに、加温によらない高分子凝集方法を開発し、これを用いて実用的な排水浄化システムを設計した。

研究成果の概要(英文)：Highly efficient wastewater treatment systems were designed by using thermoresponsive polymers having functional groups that can react with desired environmental pollutants in water. Phenolic compounds and estrogens which have insufficiently been eliminated from water by conventional wastewater treatment processes were rapidly and nearly completely removed from wastewaters. By change the functional groups, the proposed method was applicable to the rapid removal of toxic metal ions in environmental waters and ortho-phthalaldehyde in antiseptic solutions for endoscopes. Moreover, temperature-independent coagulation methods were also developed and used for designing practical wastewater treatment systems.

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：温度感応性高分子 排水浄化 反応性官能基 フェノール化合物 エストロゲン 界面活性剤 重金属イオン 酵素反応

## 1. 研究開始当初の背景

排水処理技術は様々な汚染物質の除去に対応するためにこれまでも発展を遂げてきたが、未だに多くの汚染物質について除去が課題となっている。なかでもフェノール化合物は水溶性が高く、凝集法や吸着法による除去効率が低い。加えて、微生物に対する強い毒性のため、活性汚泥法による生物分解処理においては、処理量の調節など注意深い制御を必要とする。また、エストロゲンは人や動物のし尿に由来する環境汚染物質であり、根本的な対策がないのが現状である。さらに、近年では薬物(医薬品および化粧品などのパーソナルケア用品中の有効成分)や重金属イオンなど、様々な環境汚染物質が問題視されるようになった。世界的な人口の増加と経済活動の活発化により、これらの物質による水環境の汚染は益々広域化し、深刻化している。

しかし、現行の排水処理技術は、新たに問題視されるようになった多様な環境汚染物質に対して、十分に対応したものとはいえず、効果的な除去のために、複数の処理技術を組み合わせ、大規模な設備、多大な費用と時間をかけて処理しているのが現状である。多様な環境汚染物質に柔軟に対応でき、簡便・迅速かつ低環境負荷に排水中から除去できる新たな排水処理技術の開発と実用化が急がれている。

研究代表者および分担者は温度感応性高分子を用いる水中汚染物質の迅速・簡便な分離濃縮法を開発してきた。さらに、温度感応性高分子にキトサンなどの反応性官能基を有する高分子を結合させると、キトサンと結合しうる化合物を水中から選択的に分離・濃縮できることを明らかにした。このような機能を有する高分子を排水中汚染物質の除去のために設計し、適切な条件で用いれば、極めて高効率かつ簡便に様々な環境汚染物質を除去できる新たな排水浄化システムを設計・実用化できると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、現行の排水処理技術において除去困難、または除去に多大な時間と労力を要するアルデヒド、フェノール化合物やエストロゲン、さらに、近年になって急速に問題が発覚してきた薬物など多様な環境汚染物質を捕捉し、水中から速やかに分離除去するための分離媒体を新たに調製し、それを用いる高効率排水処理システムを実用化することを目的とする。

上記の目的のための反応性官能基を高密度に含有する温度感応性高分子を合成し、対象とする汚染物質を迅速かつ完全に捕捉するための要件を明らかにする。また、加温による高分子の凝集条件、処理後の水から凝集物を迅速に回収する方法を検討する。さらに、環境に対する負荷を軽減させるために、加温

によらない反応性官能基含有高分子の凝集方法についても検討する。多様な環境汚染物質の除去に対して柔軟に対応でき、高効率でありながら低コスト・低環境負荷な実用的処理システムの設計指針を得る。

## 3. 研究の方法

### (1) 反応性基含有温度感応性高分子の調製

現実には高価で環境負荷の大きなキトサンに代わり、近年安価な合成法が確立され、アミノ基をより高密度に含有するポリアリルアミンを温度感応性高分子ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)に結合させ、アルデヒドやフェノール化合物に対する結合能を有する温度感応性高分子を調製する。さらに、アミノ基をイミノ二酢酸に誘導体化し、金属イオンに対する高い捕捉能を付与させた温度感応性高分子を調製する。

### (2) 水中汚染物質除去条件の検討

水中のフェノール化合物、エストロゲン、アルデヒドおよび金属イオンを捕捉し、水中から効果的に除去するための要件を明らかにする。フェノールおよびエストロゲンについては、酵素による酸化反応により、高分子中の官能基への結合を促進し、迅速な除去を目指すとともに、高濃度フェノール含有排水への適用も試みる。

### (3) 加温を要しない高分子凝集法の検討

高分子中の反応性官能基に由来する電荷を利用し、反対電荷のコロイド粒子や界面活性剤を用いて高分子を凝集させ、処理水と迅速に分離する方法を検討する。加温によるエネルギー消費の大幅な削減のほか、反応性官能基の含有量を大幅に増やし、高濃度汚染物質含有排水にも適用できるようにする。

### (4) 排水試料への適用

都市近郊の排水処理施設の2次処理水や医療機関からの排水組成を模したモデル医療排水を用い、本法の実用性を検証する。排水中に含まれる様々な溶存物質の影響を調査するとともにその対処法を検討し、様々な排水に適用できる実用的な処理技術とする。

## 4. 研究成果

### (1) 反応性基含有温度感応性高分子の調製と凝集条件の検討

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド-2 mol% アクリル酸)共重合体とポリアリルアミンを縮合させ、ついで残存するカルボン酸をイソプロピルアミド化し、高密度にアミノ基を含有するポリアリルアミン結合温度感応性高分子を調製した。さらに、弱アルカリ性水溶液中でプロモ酢酸を作用させ、アミノ基をイミノ二酢酸に誘導することにより、温度感応

性キレート高分子を調製した(図 1)。

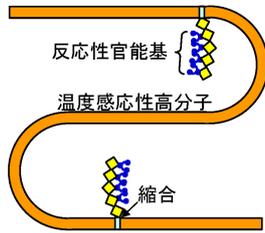


図 1 反応性官能基含有温度感応性高分子の新設計

反応性官能基はプロトンの付加や解離により電荷を有するため、温度感応性高分子の凝集を阻害する。そこで、官能基の導入率を変化させて高分子の凝集性と回収率を調べ、最適な官能基導入率を検討にした。なお、調製した高分子の官能基導入率は NMR, IR および蛍光誘導体化試薬を用いる官能基分析により決定した。官能基と反対電荷の界面活性剤の添加により、温度感応性高分子の凝集性と回収率を大幅に改善できることを見出し、定量的な凝集物の回収を可能にした。

一方、高分子の凝集性を評価するための分光学的手法を開発し、高分子の凝集の様子を現場でモニタリングする方法を確立した。凝集に影響を及ぼす物質を探索するとともに、対象物質に感応して凝集する性質を金ナノコロイドの分光特性と組み合わせた新規センサーシステムの原理を創案した。

(2) ポリアリルアミン結合温度感応性高分子を用いる環境汚染物質の除去

内視鏡洗浄廃水中のオルトフタルアルデヒドの除去：内視鏡洗浄液の有効成分であり、微生物に対する高い毒性を有するオルトフタルアルデヒドを、廃液中に温度感応性高分子を添加、pH の調整、加温とかきまぜという簡単な操作により、小さな凝集物として水面上から回収し、ほぼ完全に除去する方法を確立した。

排水中フェノール化合物の迅速除去：高分子に加えて酸化酵素の添加により、フェノール化合物を酸化し、高分子のアミノ基に結

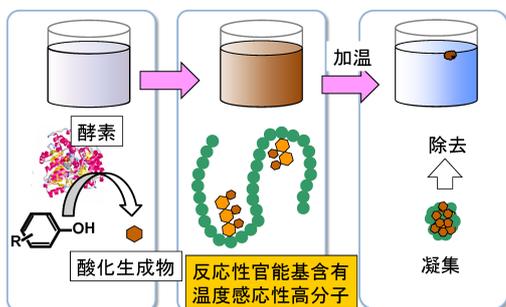


図 2 (2)- の仕組み (分子で捕捉 塊として回収)

合させた(図 2)。フェノールの選択的酸化反応に広く用いられているチロシナーゼに比べ、ペルオキシダーゼは、広範なフェノール化合物の酸化反応を促進し、除去を迅速化した(表 1)。

表 1 排水試料中フェノール化合物の除去

Pollutant	Effluent A		Effluent B			
	Concentration (mg l <sup>-1</sup> )	Removal (%)	Concentration (mg l <sup>-1</sup> )	Removal (%)		
	Initial	Final	Initial	Final		
Phenol	20	0.1	99	20	<0.1	99
<i>o</i> -Methoxyphenol	40	ND	100	40	ND	100
<i>m</i> -Methoxyphenol						
<i>p</i> -Methoxyphenol				20	0.4	98
<i>o</i> -Cresol	60	0.3	99	60	0.3	99
<i>m</i> -Cresol						
<i>p</i> -Cresol						
<i>o</i> -Chlorophenol	20	0.2	99	20	0.2	99
<i>m</i> -Chlorophenol	20	3.2	84	20	2.6	87
<i>p</i> -Chlorophenol	20	0.2	99	20	<0.1	99
Acetaminophen	40	ND	100	40	ND	100
<i>p</i> -Aminophenol						

(3) 高密度キレート性官能基含有温度感応性高分子を用いる金属イオンの捕集

(1)において調製した温度感応性キレート高分子を用いる水中金属イオンの簡便・迅速かつ高効率な捕集技術を開発した。高分子に結合した連続的なイミノ二酢酸のセグメントにより、高い錯形成能と良好な凝集の両方を得ることができた。さらに、この方法を試料前濃縮技術として用いることにより、環境水中金属イオンの高感度黒鉛炉原子吸光測定法を確立した(図 3)。

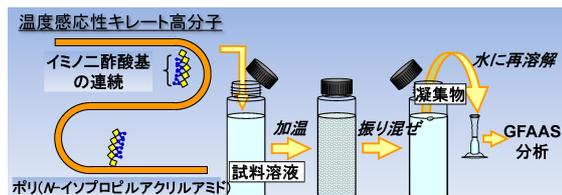


図 3 環境水中金属イオンの高度濃縮分離

(4) 高度濃縮-精密分離分析法の開発

高分子の凝集や界面活性剤溶液の相分離現象を利用する高度分離濃縮法を開発した。さらに、複数の分離法をカスケード的に連続させた超高倍率濃縮法を開発した。各種分光分析やクロマトグラフ分析における環境汚染物質(薬物、内分泌かく乱物質、抗生物質など)の高感度化を実現し、排水中や環境水中の極微量汚染物質の分離分析に適用した。

(5) 加温によらない高分子凝集技術

水酸化物凝集沈殿法との融合：一般的な凝集沈殿法に用いられる凝集補助剤である

ポリアクリル酸が微細な水酸化コロイドに吸着して凝集を促進させることに着目し、ポリアクリル酸に機能（疎水場）を付与した高分子をコロイドに吸着させて凝集させることを試みた。生成した沈殿内での疎水場の形成により、様々な医薬品やパーソナルケア用品をはじめとする様々な疎水性有機汚染物質の効率的な除去が可能となった。さらに、疎水化された高分子電解質の代わりにアニオン界面活性剤を用いることにより、疎水性汚染物質のみならず、カチオン性色素や塩基性薬物もさらに効果的に除去できることを見出した。

ポリアリルアミン-界面活性剤凝集系の設計と環境汚染物質の除去： 反対電荷の界面活性剤の共存により、電荷を有する温度感応性高分子の凝集が著しく促進される現象にヒントを得、反応性官能基を有するセグメントのみからなる高分子を界面活性剤の添加により凝集させる方法を考案した(図4)。

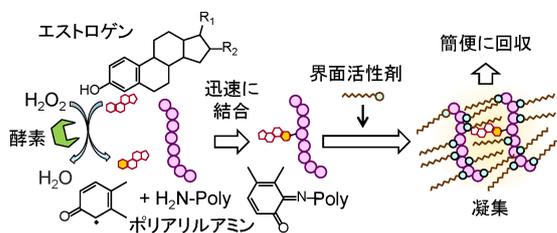
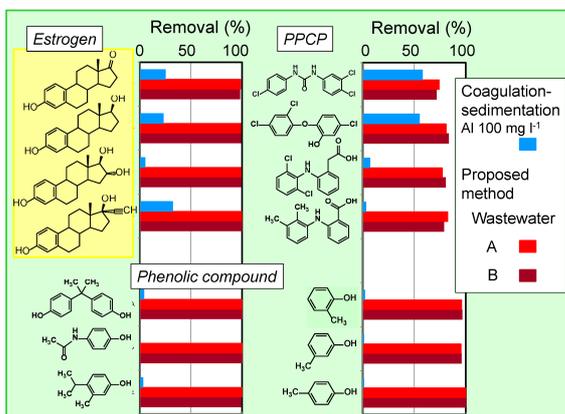


図4 エストロゲン除去の仕組み

前述のポリアリルアミン結合温度感応性高分子に比べてはるかに少量の高分子の使用により、高濃度オルトフタルアルデヒドの除去ができるようになったほか、10~30の温度範囲での有効性も確認された。また、酸化酵素の併用したフェノール化合物の迅速除去法を設計し、フェノール性水酸基を有するエストロゲン（エストロン、 $\beta$ -エストラジオール、エストリオール）およびエチニル

表2 エストロゲン、フェノール化合物および薬物除去への適用(凝集沈殿法との比較)



エストラジオールの除去にも適用可能であり(表2)、有効な対策のないエストロゲンの排出を抑える有望な手段となりうる。

#### (6) 実用化システムの設計

実排水において想定される10~30における本法の有効性を確認した。さらに、スケールアップにはフローテーション法の導入が極めて有効であることを明らかにし、スケールに対応した槽の形状、気泡送り込み方法や速度などのパラメーターを最適化し、実用システムの設計のための指針を得た。

実排水には様々な溶存物質が含まれ、高分子の凝集や界面活性剤との相互作用、環境汚染物質の捕捉能への影響が懸念される。本研究においては、活性汚泥処理後の排水(2次処理水)や医療機関からの排水組成を模したモデル医療排水(COD = 300~630 mg/L)を用いてそれぞれの方法の有効性を確認した。

#### (7) まとめ

本研究では、当初目的としたフェノール化合物やエストロゲン、重金属イオン等の他に、近年問題視されるようになってきた医薬品およびパーソナルケア用品中の成分など幅広い環境汚染物質に対応する新たな排水浄化の仕組みを構築した。反応性官能基含有高分子、界面活性剤や金属水酸化物との組み合わせにより、予想もしない機能を発現しうる分離場を創成できることが見出され、分離科学の新たな可能性が拓かれた。上記汚染物質に対する高効率排水浄化システム実用化の指針が得られたことに加えて、将来にわたって次々に問題となる様々な環境汚染物質に対して柔軟に設計できる浄化処理の仕組みを創るための新たな視点を得たともいえる。

#### 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16件)

T. Saitoh, K. Fukushima, A. Miwa, Combined use of surfactant-induced coagulation of poly(allylamine hydrochloride) with peroxidase-mediated degradation for the rapid removal of estrogens and phenolic compounds from water, Separation and Purification Technology, 査読有, Vol. 128, 2014, pp. 11-17.  
Doi: 10.1016/j.seppur.2014.02.038

T. Saitoh, M. Saitoh, C. Hattori, M. Hiraide, Rapid removal of cationic dyes from water by coprecipitation with aluminum hydroxide and sodium dodecyl sulfate, Journal of Environmental Chemical Engineering, 査読有, Vol. 2, No. 1, 2014, pp. 752-758.  
Doi: 10.1016/j.jece.2013.11.015

高貝 慶隆, カスケード型高倍率濃縮分離システムの構築と分析化学的応用(総合論文), 分析化学, 査読有, Vol. 62, No. 4, 2013, pp. 317-323.

Doi: org/10.2116/bunsekikagaku.62.317

T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, Fusion growth of gold nanoparticles induced by the conformational change of a thermoresponsive polymer studied by distance distribution functions, Journal of Physical Chemistry, 査読有, Vol. 117, No. 26, 2013, pp. 535-545.

Doi: 10.1021/jp310906b

上原 伸夫, 熱応答性金ナノ複合体を用いるチオール化合物のセンシング(総合論文), 分析化学, 査読有, Vol. 61, No. 6, 2012, pp. 535-545.

Doi: org/10.2116/bunsekikagaku.61.535

T. Saitoh, A. Arakawa, M. Hiraide, Pre-concentration of trace metals in water using a newly designed thermoresponsive chelating polymer for the sensitive determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, Vol. 86, No. 4, 2013, pp. 438-444.

Doi: 10.1246/bcsj.20120284

T. Saitoh, K. Fukushima, M. Hiraide, Rapid removal of o-phthalaldehyde from water by polyallylamine-conjugated thermoresponsive polymer-mediated extraction, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, Vol. 86, No. 2, 2013, pp. 296-298.

Doi: 10.1246/bcsj.20120269

奥村 量征, 伊藤 暁哉, 齋藤 徹, 平出 正孝, アドミセルクロマトグラフィーにおける薬剤成分の分離挙動, 分析化学, 査読有, Vol. 61, No. 8, 2012, pp.719-722.

Doi: org/10.2116/bunsekikagaku.61.719

T. Saitoh, N. Ono, M. Hiraide, Effective collection of hydrophobic organic pollutants in water with aluminum hydroxide and hydrophobically modified polyacrylic acid, Chemosphere, 査読有, Vol. 89, No. 6, pp. 759-763.

Doi:10.1016/j.chemosphere.2012.07.009

T. Saitoh, K. Asano, M. Hiraide, Polyallylamine-conjugated thermoresponsive polymers for the rapid removal of phenolic compounds from water, Reactive and Functional Polymers, 査読有, Vol. 72, No. 6, 2012, pp.

317-322.

Doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.03.006

A. Sanbonsuge, T. Takase, D. Shiho, Y. Takagai, Gas chromatography-mass spectrometric determination of ivermectin following trimethylsilylation with application to residue analysis in biological meat tissue samples, Analytical Methods, 査読有, Vol. 3, No. 9, 2011, pp. 2160-2164. DOI: 10.1039/c1ay05236e

N. Uehara, M. Fujita, T. Shimizu, Thermal-induced growth of gold nanoparticles conjugated with thermoresponsive polymer without chemical reduction, Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, Vol. 369, No. 1, pp. 142-147.

DOI:10.1016/j.jcis.2011.03.078

他 4 件 (査読有 4 件)

[学会発表](計 4 4 件)

松尾 晴児, 高貝 慶隆, ガスクロマトグラフィー質量分析計の高感度手法としての低曇点非イオン性界面活性剤を用いる曇点抽出, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27~30 日, 名古屋大学(名古屋市).

Y. Takagai, W.L.Hinze, Surfactant mediated extraction of environmental pollutants for gas chromatography - mass spectrometric analysis, TJASSST2013, 2013 年 11 月 15~17 日, Hammamet (Tunisia).

柴山 卓芳, 齋藤 徹, 二本鎖型カチオン界面活性剤修飾モンモリロナイトへの水中薬剤成分の分配挙動, 第 32 回溶媒抽出討論会, 2013 年 11 月 22~23 日, 名古屋大学(名古屋市).

齋藤 徹, 柴山 卓芳, オルガノクレーを用いる水中抗菌剤の高効率捕集・分解, 化学工学会第 45 回秋季年会, 2013 年 9 月 16~18 日, 岡山大学(岡山市).

柴山 卓芳, 齋藤 徹, 日本鎖型カチオン界面活性剤含有オルガノクレーを用いる -ラクタム系抗生物質の低環境負荷捕集分解, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013 年 10 月 21 日~23 日, タワーホール船堀(東京都).

柴田 健司, 齋藤 徹, 界面活性剤とのイオン対形成を利用する水中テトラサイクリン系抗菌剤の迅速捕集, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 10~12 日, 近畿大学(東大阪市).

齋藤 徹, 福島 皓太郎, 三輪 明日香, 界面活性剤-ポリアリルアミン凝集系を用いる水中エストロゲンの迅速除去, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 10~12 日, 近畿大学(東大

阪市).

M. Mori, M. Ogawa, N. Uehara, Interaction of poly(N-isopropylacrylamide) and surfactants under low concentration conditions, RSC Tokyo International Conference 2013 - Analytical Biochemistry & Biophysics, 2013年9月5~6日, 幕張メッセ(千葉市).

齋藤 徹, 伊藤 暁哉, 平出 正孝, 温度感応性高分子抽出-極性基導入カラム HPLC による水中疎水性薬物の計測, 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012年11月10~11日, 名古屋工業大学(名古屋市).

N. Uehara, M. Ogawa, Discrimination of types of surfactants with using thermoresponsive polymers and fluorophore, IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012年9月23~28日, パシフィコ横浜(横浜市).

齋藤 徹, 三輪 明日香, 柴田 健司, 平出 正孝, 界面活性剤支援凝集系の設計による排水中薬物の高効率除去, 化学工学会第44回秋季大会, 2012年9月19~21日, 東北大学(仙台市).

福島 皓太郎, 齋藤 徹, 平出 正孝, ポリアリルアミン-オレイン酸凝集系の設計と医療排水の迅速処理, 第21回環境化学討論会, 2012年7月11~13日, ひめぎんホール(松山市).

齋藤 徹, 荒川 哲大, 平出 正孝, イミノ二酢酸結合温度感応性高分子を用いる環境水中金属イオンの高感度分離定量, 第72回分析化学会討論会, 2012年5月19~20日, 鹿児島大学(鹿児島市).

福島 皓太郎, 齋藤 徹, 平出 正孝, ポリアリルアミン結合温度感応性高分子を用いる排水中フタルアルデヒドの簡便・迅速除去, 2011年日本化学会西日本大会, 2011年11月12~13日, 徳島大学(徳島市).

小川 陽, 上原 伸夫, 清水 得夫, 熱応答性高分子が形成する疎水性場における蛍光プローブのエキシマー発光, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14~16日, 名古屋大学(名古屋市).

高貝 慶隆, カスケード型高倍率濃縮分離システムの構築と分析化学的応用, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14~16日, 名古屋大学(名古屋市).

T. Saitoh, K. Asano, M. Hiraide, Thermo-responsive polymer-mediated extraction of antibacterial agents from water, EURO

Analysis16, 2011年9月11~15日, Belgrade (Serbia).

T. Saitoh, N. Ohno, M. Hiraide, Effective collection of hydrophobic organic pollutants in water with aluminum hydroxide and hydrophobically modified polyacrylic acid, 2011年8月17~19日, Ottawa (Canada).

N. Uehara, M. Fujita, O. Yoshida, T. Shimizu, Thermal-induced growth of gold nanoparticles conjugated with thermoresponsive polymers, International Congress of Analytical Sciences, 2011年5月22~26日, 国立京都国際会館(京都市)

他25件

〔図書〕(計3件)

小熊 幸一, 上原 伸夫, 保倉明子, 林英男, 講談社, これからの環境化学入門, 2013, 262ページ.

上原 伸夫, 高貝 慶隆, (分担) 分析化学用語辞典, 日本分析化学会編, オーム社, 2011, 560ページ.

高貝 慶隆, 福島民報社, 環境水中の変異原性物質の微量計測法の開発, “阿武隈川流域の環境学”, 福島大学自然共生・再生研究プロジェクト, 2011, 14ページ.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

上原 伸夫 (UEHARA, Nobuo)

宇都宮大学・工学部・准教授  
研究者番号: 50203469

高貝 慶隆 (TAKAGAI, Yoshitaka)

福島大学・共生システム理工学類・准教授  
研究者番号: 70399773

(3) 連携研究者 なし