

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310040

研究課題名(和文) 高密度反応性官能基含有温度感応性高分子を用いる排水浄化処理の効率化

研究課題名(英文) Efficient wastewater treatment using functionalized thermo-responsive polymers

研究代表者：

齋藤 徹 (TOHRU SAITOH)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40186945

研究成果の概要(和文)：キトサン及びポリアリルアミン結合温度感応性高分子を調製した。高分子は約 33℃以上で水に不溶となって凝集し、定量的に回収された。酸化酵素としてチロシナーゼやペルオキシダーゼを加えるとフェノール類はキノンに変換され、高分子のアミノ基に結合し、水から除去された。最適化の結果、300 mg / l のフェノールの完全除去が達成された。また、様々なフェノール誘導体やフェノール構造を持つエストロゲンもほぼ完全に除去された。モデル排水を用いて本法の排水処理への適用性を確認した。

研究成果の概要(英文)：Thermo-responsive polymers containing amino functionalities were prepared by the water soluble carbodiimide-mediated condensation of chitosan or polyallylamine with poly(*N*-isopropylamine). The polymers became water-insoluble above the lower critical solution temperature (ca. 33°C) and quantitatively collected as the coagulates. Tyrosinase and peroxidase/hydrogen peroxide were useful for the oxidation of phenols that can bind to the amino moiety of polymer. Under the optimum conditions, 300 mg / l of phenol was completely eliminated from water within 10 min. Varieties of phenolic compounds and estrogenic hormones were almost completely removed. The applicability of the proposed method to the wastewater treatment was successfully demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	13,200,000	3,960,000	17,160,000

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：環境保全技術

## 1. 研究開始当初の背景

フェノール誘導体やアルデヒドのように水溶性が高く、殺菌作用も強い環境汚染物質は、従来の物理的吸着や微生物による分解に基づく排水処理技術の適用には限界が指摘されていた。このような背景からこれらの有機汚染物質を効果的な除去法がいくつか試みられている。なかでも適当な酸化酵素によってフェノールをキノンなどの反応性中間

体とし、これをキトサンなどのバイオマスに結合させる方法が注目されている。本法は、天然資源を用いており、処理に多大のエネルギーを要しないことから環境調和型の排水処理技術といえる。しかし、キトサンは水に不溶であるため、ゲルビーズやフィルムに整形して用いる必要があった。このため、ゲル内の拡散に要する時間やキトサンの利用率が低いなどの問題があった。

一方、申請者らは温度感応性高分子の凝集現象を用いる水中汚染物質の捕集・除去技術の可能性を検討していた。温度感応性高分子は室温で水に可溶化しており、これを臨界温度（約 32℃）以上に加温すると析出し、凝集して極めて小さな塊となる。水中の疎水性有機汚染物質はこの塊に取り込まれ、水から除去された。この方法では、加温してかき混ぜるだけで水中の有機汚染物質を極めて迅速に捕集できる。しかし、高分子の塊に捕集されるものは疎水性の高い有機汚染物質に限られ、フェノール類やアルデヒド類などの比較的水溶性の高い極性有機化合物の除去には有効ではなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、毒性が高く排水からの効果的な除去が必要であるにもかかわらず、従来の処理技術では除去に多大の手間と工夫を要している排水中のフェノール類やアルデヒド類を簡便・迅速かつ高効率に除去する方法を開発することを目的とした。酵素とキトサンを用いる除去法と温度感応性高分子を用いる方法を組み合わせ、汚染物質の分離媒体への結合は分子レベルで、汚染物質を結合した分離媒体は塊として回収する（図1）。このことによって、汚染物質の捕集除去の迅速化と高収率化の双方を実現する。さらに、現実の排水への適用性を明らかにし、従来の処理技術では除去が困難であった広範な有機汚染物質を効果的に除去できる排水浄化技術とする。併せて、高分子の凝集現象を用いる排水中汚染物質の簡易かつ高感度な計測法を確立する。

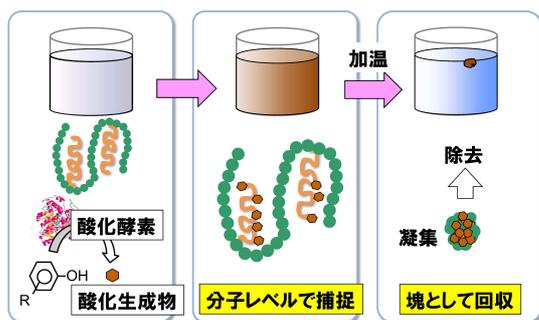


図1 本除去法のご概念図

## 3. 研究の方法

### (1) アミノ基含有温度感応性高分子の調製と特性評価

キトサンなど対象とする汚染物質と安定な化学結合の形成に働くアミノ基を高密度に含む高分子を温度感応性高分子に結合させたアミノ基含有温度感応性高分子を調製

する。この高分子は、アミノ基含有高分子とアクリル酸を 2 mol%含むポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）とを水溶液中で混合し、水溶性カルボジイミドで縮合させて調製する（図2）。高分子の温度感応性を調べ、穏やかな加温によって析出することを確認するとともに、高い回収率の得られる要件を明らかにする。

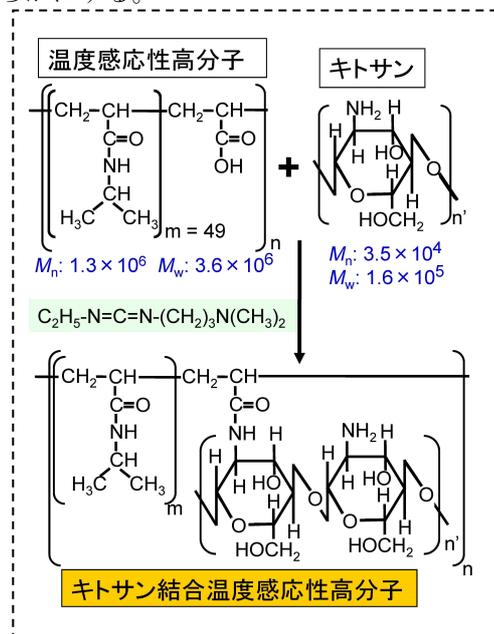


図2 キトサン結合温度感応性高分子の調製

### (2) フェノール類の除去

代表的なフェノール酸化酵素を選択し、フェノールの転換と高分子への結合に及ぼす諸因子を明らかにする。酵素としては、チロシナーゼ及びペルオキシダーゼを検討する。様々なフェノール誘導体に対する適用性を検討・比較する。また、フェノール類の除去率に及ぼすアミノ基含有高分子の種類や結合量の影響についても調べ、広範なフェノール誘導体を迅速かつ高収率で除去できる系を探索する。

### (3) アルデヒド類の除去

医療器具洗浄剤中に含まれるオルトフルタルアルデヒドをはじめとして、種々のアルデヒドの除去への適用性を調べる。アミノ基とアルデヒド基との反応に及ぼす溶液条件やアルデヒド類結合後の高分子の凝集について最適化を行う。

### (4) 排水処理への適用

いくつかの機関からの排水水及びそれらにフェノール類やアルデヒド類を添加した高度汚染排水を調製し、本法の適用を試みる。対象物質の組成や濃度及び共存物質の影響について調べるとともに、スケールアップにおける問題点を明らかにし、本システム実用

化の指針を得る。

#### (5) 排水中有機汚染物質の簡易モニタリング技術の開発

温度感応性高分子を修飾した金ナノ粒子の凝集制御に基づく新規な検出システムを構築する。排水中有機汚染物質に対する適用性及び選択性を明らかにし、様々な化合物の簡易計測技術を確立する。

### 4. 研究成果

#### (1) キトサン及びポリアリルアミン結合温度感応性高分子の調製

アクリル酸を 2mol% 含むポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)とキトサンまたはポリアリルアミンとを水溶液中で混合し、水溶性カルボジイミドによる縮合反応によって両者を結合させ、アミノ基含有温度感応性高分子を調製した。IR 及び  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルより、キトサンまたはポリアリルアミン結合温度感応性高分子の生成が確認された。また、オルトフタルアルデヒド吸光分析法により、高分子へのアミノ基導入量を見積もることができた。

#### (2) 高分子の温度感応性と回収率

調製した高分子の加温による脱水及び凝集を示差走査熱量計及び濁度 (600 nm における透過率) によって調べた。高分子の脱水及による凝集が起こる温度 (下部臨界温度) は、キトサンやポリアリルアミンの結合量に依らず、 $33\sim 34^\circ\text{C}$  とほぼ一定であった。

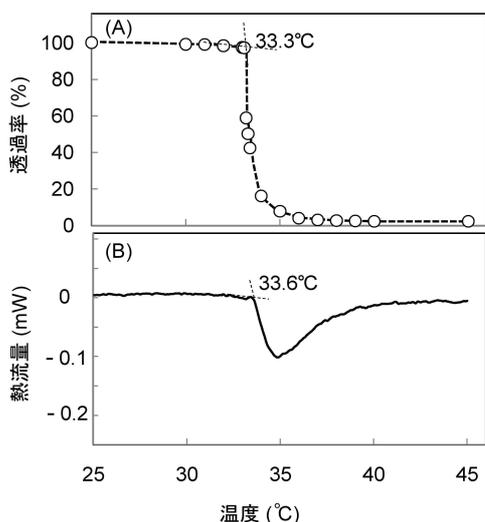


図3 高分子水溶液の透過率(A)及び示差走査熱(B)測定結果

一方、高分子の凝集による回収率については、キトサンやポリアリルアミンの結合量が多過ぎると低下した。これは、高分子中の水

和しやすい部分が増加したためである。定量的な回収が確保できるキトサン及びポリアリルアミン含有量は、それぞれ 15%及び 22% であり、高分子 1 g 当り 0.9 mmol 及び 2.6 mmol のアミノ基の導入に相当した。

#### (3) フェノール類の除去

フェノール類をキノンに転換し、高分子のアミノ基と化学的に結合させるための酸化酵素として、チロシナーゼ及び西洋わさびペルオキシダーゼを用いた。チロシナーゼによって、フェノールは褐色の酸化物に転換し、高分子のアミノ基に結合した。高分子の凝集に伴ってフェノールを完全に水から除去することができた。キトサンゲルを用いた場合と比べて固体内拡散がなくなるため、除去に要する時間が大幅に短縮された。また、キトサン結合温度感応性高分子によって処理できるフェノール濃度が  $40\text{ mg l}^{-1}$  であったのに対し、ポリアリルアミン結合温度感応性高分子では  $300\text{ mg l}^{-1}$  が可能であった。

しかし、チロシナーゼによる酸化反応は速度が遅く、また適用できる物質も無置換フェノール及びパラ置換体に限られた。そこで、多くの有機化合物の酸化に有効とされているペルオキシダーゼを用いたところ、 $300\text{ mg l}^{-1}$  のフェノールを 10 分以内に転換し、高分子に結合させることができた。また、置換基の位置によらず、広範なフェノール誘導体の除去が可能となった。

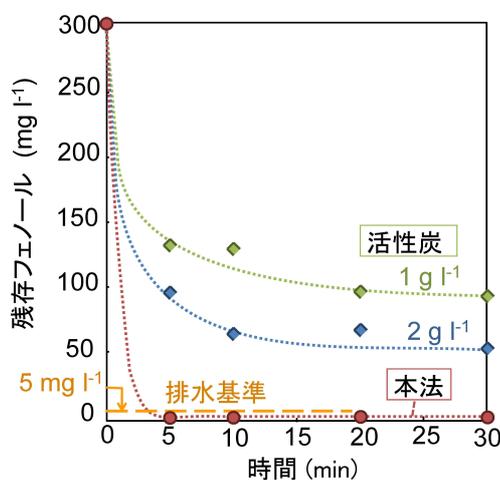


図4 本法によるフェノール除去及び活性炭法との比較

有機汚染物質の除去に最も有効とされている活性炭吸着法との比較を行った。 $300\text{ mg l}^{-1}$  のフェノールを含む水中に  $1\sim 2\text{ g l}^{-1}$  の活性炭粉末を添加し、攪拌すると速やかにフェノール濃度は低下する。しかし、この添加量ではかなりのフェノールが残存した。水質基準である  $5\text{ mg l}^{-1}$  以下に低減させるためには、

10 g l<sup>-1</sup>という処理水全体の約 1 割の体積を占める活性炭の投与が必要であった。また、活性炭の微粉末を処理水から分離するためにはろ過が必要であったが、ろ過膜が目詰まりを起こしてしまった。これに対し、本法では 1 g l<sup>-1</sup> の高分子の添加で済み、フェノール捕集後の高分子は低含水率の小塊として処理水から容易に分離回収できた。

いくつかの排水や流出水にフェノール類を添加したモデル排水を用いて本法の適用性を調べたところ、いずれの排水中のフェノール誘導体も高効率に除去することができたことから、排熱を利用した加温方法などの検討による実用化が期待される。

#### (4) アルデヒド類の除去

アミノ基とアルデヒドやケトンとの反応を利用して、現在医療器具の洗浄に広く用いられているフタラール製剤混入排水中のオルトフタルアルデヒドの除去を試みた。オルトフタルアルデヒドは pH 8 以上でポリアリアルアミン結合温度感応性高分子と強固な結合を形成し、加温による高分子の凝集に伴って水中から除去された。

#### (5) 温度感応性高分子被覆媒体を用いる有機汚染物質センシングシステムの開発

金ナノ粒子に温度感応性高分子を被覆したセンシング媒体を作製した。有機汚染物質との結合によって誘発される高分子の凝集制御によるスペクトル変化を利用した新たなセンシングシステムの原理を創案した。特に悪臭物質として問題となるチオール化合物の選択的なモニタリングのための基礎ができた。

以上本研究では、温度感応性高分子の凝集現象と特定の官能基を有する化合物との反応を組み合わせ、従来の処理技術では必ずしも有効に除去されてこなかったフェノール類やアルデヒド類を迅速かつ高い効率で水中から除去できる新たな排水浄化技術の基礎を構築した。また、排水中の有機汚染物質を目視によって簡易にモニタリングできる検出システムの原理を見出した。適切な高分子分離媒体や酵素系の選択、加温や凝集分離のための装置設計条件の検討による本法の実用化が期待される。

#### 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 5 件)

- ① T. Saitoh, K. Asano, M. Hiraide, Removal of phenols in water using

chitosan-conjugated thermo-responsive polymers, Journal of Hazardous Materials, Vol.185, No.2-3, 1369-1373 (2011), 査読有.

- ② T. Saitoh, M. Yamaguchi, M. Hiraide, Surfactant-coated aluminum hydroxide for the rapid removal and biodegradation of hydrophobic organic pollutants in water, Water Research, Vol.45, No.4, 1879-1889 (2011), 査読有.
- ③ N. Uehara, Polymer-functionalized gold nanoparticles as versatile sensing materials, Analytical Sciences, Vol.26, No.12, 1219-1228 (2010), 査読有.
- ④ N. Uehara, K. Ookubo, T. Shimizu, Colorimetric assay of glutathione based on the spontaneous disassembly of aggregated gold nanocomposites conjugated with water-soluble polymer, Langmuir, Vol.26, No.9, 6818-6825 (2010), 査読有.
- ⑤ T. Saitoh, Y. Sugiura, K. Asano, M. Hiraide, Chitosan-conjugated thermo-responsive polymer for the rapid removal of phenol in water, Reactive & Functional Polymers, 69(10): 792-796 (2009), 査読有.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 齋藤 徹, 大野直紀, 平出正孝, 疎水基含有高分子凝集系の設計と水中疎水性有機汚染物質の迅速除去, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 2 月 22 日, 要旨集
- ② Nobuo Uehara, Synthesis of Gold Nanoparticles from Gold Nanoclusters Conjugated with Thermoresponsive Polymer by Thermal Stimuli, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 16 日, Honolulu (Hawaii)
- ③ 浅野耕太郎, 齋藤 徹, 平出正孝, ポリアリアルアミン結合温度感応性高分子を用いる水中フェノール系薬剤の迅速除去, 日本分析化学会第 59 年会, 2010 年 9 月 17 日, 東北大学 (仙台市)
- ④ 上原伸夫, 藤田 牧, 清水得夫, 熱応感性高分子を被覆した金ナノクラスターからの熱刺激による金ナノ粒子の創製, 日本分析化学会第 59 年会, 2010 年 9 月 16 日, 東北大学 (仙台市)
- ⑤ 齋藤 徹, 刺激感応性高分子を用いる簡便・迅速・高効率な分離分析, 分析試薬懇談会 (日本分析化学会第 59 年会), 2010 年 9 月 15 日, 東北大学 (仙台市)
- ⑥ 齋藤 徹, 山口正人, 平出正孝, 界面活性剤を用いる水中疎水性有機汚染物質

- の迅速除去およびバクテリア分解，化学工学会第 42 回秋季大会，2010 年 9 月 7 日，同志社大学（京都市）
- ⑦ 上原伸夫，吉田蔵，清水得夫，熱応答性高分子を被覆した金ナノ粒子の分析化学的利用，分析化学東京カンファレンス 2010，2010 年 9 月 2 日，幕張メッセ（千葉市）
- ⑧ Masataka Hiraide，Tohru Saitoh，Hiroaki Matsumiya，Extraction of Trace Constituents with Hydrophobic Aggregates for Water Analysis，The 5th International Conference on Ion Exchange (ICIE 2010) 2010 年 6 月 19 日，Melbourne (Australia)
- ⑨ 齋藤 徹，浅野耕太郎，平出正孝，キトサン結合温度感応性高分子を用いる汚染水中フェノールの迅速除去，化学工学会第 75 年会，2010 年 3 月 20 日，鹿児島大学（鹿児島市）
- ⑩ 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 日，愛媛大学（松山市）
- ⑪ 上原伸夫，藤田 牧，清水得夫，熱応答性高分子被覆型金ナノ粒子の吸光・蛍光特性に基づくチオール化合物のセンシング，日本分析化学会第 58 年会，2009 年 9 月 26 日，北海道大学（札幌市）
- ⑫ 上原伸夫，藤田 牧，清水得夫，熱応答性高分子：金微粒子のナノプロセッシング用マテリアル，分析化学東京コンファレンス 2009，2009 年 9 月 4 日，幕張メッセ（千葉市）
- ⑬ 上原伸夫，矢野雄志，清水得夫，熱応答性高分子を複合化した金ナノ粒子を用いるホモンテインの色彩計測，第 70 回分析化学討論会，2009 年 5 月 16 日，和歌山大学（和歌山市）
- ⑭ 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への界面活性剤の効果，第 70 回分析化学討論会，2009 年 5 月 16 日，和歌山大学（和歌山市）
- ⑮ 浅野耕太郎，杉浦右将，齋藤 徹，平出正孝，アミノ基含有温度感応性高分子を用いる水中フェノール誘導体の除去，第 70 回分析化学討論会，2009 年 5 月 16 日，和歌山大学（和歌山市）
- ⑯ 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 日，名古屋国際会議場（名古屋市）
- ⑰ 齋藤 徹，杉浦右将，平出正孝，キトサン結合温度感応性高分子を用いる水中フェノールの高効率捕集，第 69 回分析

化学討論会，2008 年 5 月 15 日，名古屋国際会議場（名古屋市）

## 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・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50203469  
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 なし