

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550184

研究課題名(和文)海水中で使用できる新規分解性両親媒性化合物の創製と機能に関する研究

研究課題名(英文)Synthesis and Properties of Novel Cleavable Surfactants Usable in Seawater

研究代表者

小野 大助(ONO, DAISUKE)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・生物・生活材料研究部・研究室長

研究者番号：30416317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：海洋事故などに使用する際、環境負荷の低減が期待できるように、親水基に糖を有する分解性非イオン両親媒性化合物の創製とその機能に関する研究を行った。

まず、酒石酸と長鎖ケトンから、1,3-ジオキソラン環を有するタイプ1と、酒石酸とヨードオクタンからエステル型のタイプ2を合成した。

それらの人工海水の界面物性は、一般的な界面活性剤と同等以上であることをあつた。重油に対する乳化・分散力は市販の油処理剤と同程度であった。これらの分解性界面活性剤の4週間後の生分解度は60%以上であり、通常型の界面活性剤よりも優れていた。また、重油の生分解性を検討した結果、これらを添加することで生分解性の向上が見られた。

研究成果の概要(英文)：The marine pollution with the oil spill becomes the big environmental problem. The development of the oil spill treatment agent with good biodegradability has become desired. We have been investigating the preparation and properties of cleavable surfactants which are designed to decompose into non-surface active species under mild conditions. We have mentioned that the cleavable moiety (noncyclic acetal group, 1,3-dioxolane ring or ester) had a positive effect on the various surface-active properties. In this work, double-chain cleavable nonionic surfactants bearing a 1,3-dioxolane ring or ester were prepared from diethyl tartrate. A sucrose was used as hydrophilic group. We clarified that they have good surface-active properties in seawater, and the decomposition function in acid water. The biodegradabilities of these cleavable surfactants after 28 days were more than 60% by an oxygen consumption method with activated sludge. We evaluated the biodegradation of heavy oil.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：両親媒性化合物 界面活性剤 化学分解性 ジオキソラン 二疎水基型 海水 非イオン 糖

1. 研究開始当初の背景

近年、海洋環境に大きな影響を与える大規模な流出油事故が、世界各地で多発しており、海洋汚染、生態系破壊といった環境問題を引き起こしている。海外や日本周辺海域でも多くのタンカー事故により海洋汚染が起こっている。最近では、メキシコ湾沖の油田基地爆発事故が記憶に新しいが、今までにない規模での原油流出量であった。これらの事故は世界的に地球環境問題の意識の高まりの中で、特に海洋環境の保全について認識を新たにさせるものである。

大規模な流出油事故において、油の回収は、一般に、オイルフェンス等でその拡散を防ぎつつ、油回収装置や油吸着材等を用いて行われる。回収しきれない流出油については、流出油処理剤を用いて分散処理される。ところが、気象的及び地理的環境によって油回収装置を用いることができない場合もあり、そのときは流出油処理剤のみで分散処理される。しかし、国内で販売されている流出油処理剤は、流出油と馴染ませるために界面活性剤 20 ~ 30% を溶剤のノルマルパラフィン 70 ~ 80% に溶解したものが一般的となっている。そのため、これらを使用することにより 2 次汚染するのではないかと問題となっている。

分解性両親媒性化合物とは、乳化、可溶性、分散など両親媒性化合物としての本来の機能を果たした後、酸や光など外的因子を引き金として分解が起こり界面活性機能が消失する機能を備えたものを指す。これまでに、それらに対応する構造の通常型界面活性剤と比べて、良好な界面化学的特性を有することを明らかにした。詳細に界面化学的特性値を対比させた結果、分解性部位として新たに導入した連結基（アセタール基、1,3-ジオキソラン環、エステル基など）は、種々の界面活性能を向上させる寄与があった。これまでに研究してきた分解性両親媒性化合物の特徴は、冷水に溶け易く、耐硬水性が高く、使用量も少なくすむ上、化学分解性に加えて良好な生分解性も備えていることである。

2. 研究の目的

そこで本研究では、天然物由来品あるいは容易に入手可能である工業製品を出発物質として用い、できるだけ簡便な操作で効率良

く合成することを念頭に置き、親水基には糖などの天然物を有する海中で使用できる分解性非イオン両親媒性化合物の創製とその機能に関する研究を行う。親水基には、最近注目されヨーグルトなどにも含まれているラクトビオン酸と食添用界面活性剤に用いられているショ糖を用いる。ラクトビオン酸は、水溶性が優れカルシウムなどのイオンを高濃度で溶解させることができる。

得られる両親媒性化合物は、分子内に 2 本の疎水基を持つ二鎖型両親媒性化合物であり、通常の一鎖型に比べ、優れた界面物性を示すことが期待できる。よって、本研究で得られる両親媒性化合物は、分解特性と二鎖型構造を持つ特殊な機能を有する両親媒性化合物である。

今回、1,3-ジオキソラン環とエステル基を有する新規両親媒性化合物を考案し、その合成方法について明らかにする。また、得られた両親媒性化合物の軟水、硬水系における基本的界面物性（表面張力、起泡力、水溶性、乳化力など）、酸またはアルカリ添加による化学分解性、微生物による生分解性について測定する。さらに、実際の使用に関してノルマルパラフィンを用いずに重油などの分散・乳化力も検討する。

3. 研究の方法

エステル基または 1,3-ジオキソラン環を有する新規両親媒性化合物を考案し、その合成方法について明らかにする。まずは、果実などの各種植物中に遊離酸または塩として存在する酒石酸を出発物質とし、それに 2 本のアルキル基を結合させた中間体を合成する。その後、その中間体と親水基である糖のエステル交換反応により目的物を合成する。そして、得られた分解性両親媒性化合物の軟水、硬水系における基本的界面物性（表面張力、起泡力、水溶性、乳化力など）を測定し、通常型の界面活性剤と比較する。また、酸またはアルカリ添加による化学分解性、微生物による生分解性について測定する。さらに、実際の使用に関して重油などの分散・乳化力も検討する。その際、ノルマルパラフィンを使用せずに、市販のものと比較する。

4. 研究成果

(1) 糖を親水基とした二鎖型構造を有する

分解性非イオン両親媒性化合物の合成を行った。

(**タイプ1**) 酒石酸ジエチルと長鎖ケトンをトルエン中、酸触媒存在下、脱水縮合反応させ、1,3-ジオキソラン環を有する中間体を合成した。精製は、クーゲルロール蒸留法により行った。

続いて中間体と糖を炭酸カリウム存在下、DMF 中でエステル交換反応を行い、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を得た。

(**タイプ2**) アルカリ触媒、溶媒など研究計画や他の方法を検討した結果、酒石酸ジエチルとヨードオクタンをトルエン中で水素化ナトリウムを加えて、アルキル化することによりエステル型中間体を合成できることを見出した。その中間体とショ糖を炭酸カリウム存在下、DMF 中でエステル交換することにより、目的物を合成した。反応終了後、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。

(2) 合成した2種類の分解性非イオン両親媒性化合物の種々の界面物性測定

タイプ1,2 の曇点は 90 以上となり、水溶性は良好であった。

表面張力の結果から、**タイプ1,2** の cmc は、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ よりも小さい値となったが、ショ糖脂肪酸エステルよりも大きな値となった。しかし、 γ_{cmc} はショ糖脂肪酸エステルよりも小さく、 30 mN m^{-1} 以下となり、優れた値となった。

ショ糖脂肪酸よりも cmc が大きくなった理由として、今回使用したショ糖脂肪酸エステルは、牛脂脂肪酸で疎水基鎖長が長く、また、モノエステル:ジエステル=7:3の割合の混合物であることが考えられる。

タイプ1,2 の表面吸着占有面積 A は、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ やショ糖脂肪酸エステルよりも大きい値となった。これは、ジオキソラン環のかさ高さの影響により、大きくなったと考えられる。

タイプ1,2 の人工海水中での cmc, γ_{cmc} , A は水溶液中での値と同程度であった。ショ糖脂肪酸エステルは、海水中では界面物性が低下し、**タイプ1,2** の方が良好であった。このことから、**タイプ1,2** は海水中でも良好な界面物性を示すと考えられる。

起泡力の結果から、**タイプ1** は、ほとんど

泡立たなかった。これは、構造が二鎖一親水基型となったため、疎水性が大きくなり泡立たなかったと考えられる。人工海水中でも、ほとんど泡立たなかった。

タイプ2 の起泡力、泡沫安定性は、ショ糖脂肪酸エステルよりも良く、優れていた。しかし、人工海水中では、ほとんど泡立たなかった。

タイプ1 の大豆油を用いた乳化力は、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ やショ糖脂肪酸エステルと比べ低い値となった。理由として、構造が二鎖一親水基型で、疎水性が大きいためであると考えられる。人工海水での乳化力は、水溶液中とほぼ同程度であった。

タイプ2 の大豆油を用いた乳化力は、ショ糖脂肪酸エステルよりも若干優れた結果となったが、人工海水中では、同程度の結果となった。

タイプ1 の酸分解性は、1 wt%水溶液に各条件下で塩酸を添加し、分解したケトンを経スクロマトグラフィーを用いて測定することにより評価した。各条件下で塩酸を添加した結果、25 のとき 5 M では 2 日、1 M では 2 週間で分解し、50 のとき 1 日で分解した。ジオキソラン環が分解し、ケトンが検出されたときの水相を確認したところ、エタノールは検出されなかった。界面活性剤の分解終了後の水相を確認したところ、エタノールが検出された。このことから、酸性条件下でジオキソラン環が先に、容易に加水分解された後に、エステルの加水分解が起こったと考えられる。

タイプ1,2 の重油に対する乳化・分散力を測定した。また、ショ糖脂肪酸エステル、および市販の油処理剤の乳化・分散力についても測定した。抽出量は船査第 52 号法に記載の吸光度法 (波長 650 nm) に従って測定した。

測定結果より、**タイプ1,2** の抽出量は、ショ糖脂肪酸エステルと市販の油処理剤よりも低い値となった。

生分解性試験は化審法の BOD 測定法に基づいて行った。化審法の分解度試験では、60%を超えると良生分解性である。

タイプ1,2 の生分解度は、ほぼ 60% であり、良好であることがわかった。一方、人工海水での生分解度は、期待された生分解度より低い結果となった。これは、化審法で用いら

れる活性汚泥が人工海水中で培養されていないため、人工海水中に添加したことで活性汚泥の一部が失活したと考えられる。

重油と界面活性剤を混合した系において、生分解性を測定した。**タイプ1,2**を添加した系では、重油単体に比べ酸素消費量が大幅に増加したことから生分解性が向上していた。特に、**タイプ1**は、油処理剤と同程度の酸素消費量を示したことから、油処理剤として使用することができると思われる。

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0件)

[学会発表](計7件)

1) **ラクトビオン酸由来新規界面活性剤の合成と機能**

上野龍馬、小林正治、益山新樹、小野大助
日本油化学会フレッシュマンサミット OSAKA
平成 23 年 11 月 5 日

2) **Synthesis and Properties of Chemocleavable Nonionic Surfactants Derived from Diethyl Tartrate**

D. Ono, T. Nakagawa, H. Sato, M. Shizuma, A. Masuyama

World Congress on Oleo Science and 29th ISF Congress-JOCS/AOCS/KOCS/ISF Joint Meeting- 平成 24 年 10 月 2 日

3) **鎖長制御された E0 鎖を有する界面活性剤の物性**

稲本正、小野大助、静岡基博、川崎英也、荒川隆一、佐藤博文

日本油化学会フレッシュマンサミット OSAKA
平成 24 年 11 月 11 日

4) **単一のエチレンオキシド鎖長を有する界面活性剤の合成と物性評価**

稲本正、佐藤博文、静岡基博、小野大助、川崎英也、荒川隆一

日本化学会第 93 春期年会 平成 25 年 3 月 24 日

5) **Synthesis and Properties of Novel Chemocleavable Surfactants Bearing a Sucrose Derived from Diethyl Tartrate**

Daisuke Ono, Yuko Nishida, Hirofumi Sato, Motohiro Shizuma, Araki Masuyama

104th AOCS Annual Meeting & Expo 平成 25 年 4 月 29 日

6) **糖を親水基とした化学分解性界面活性剤の合成と物性**

小野大助、西田祐子、川野真太郎、佐藤博文、静岡基博、益山新樹

第 52 回日本油化学会年会 平成 25 年 9 月 4 日

7) **固相単体を用いたエチレンオキシド鎖を親水部に有するノニオン界面活性剤の鎖長制御合成**

稲本正、小野大助、静岡基博、川野真太郎、川崎英也、荒川隆一、佐藤博文

第 52 回日本油化学会年会 平成 25 年 9 月 4 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
<http://www.omtri.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野大助 ()

研究者番号：30416317

(2) 研究分担者

無 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

無 ()

研究者番号：