

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420563

研究課題名(和文) 水道水質基準を満たすためのカビ臭物質除去機能を有する新規高分子膜の開発

研究課題名(英文) The development of the new polymer membrane for satisfying water quality standard for drinking with musty odor material removal function

研究代表者

菊地 康昭 (YASUAKI, Kikuchi)

八戸工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：40204838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：メチルイソボルネオール(MIB)はカビ臭物質の1つで無毒性ながら極めて強い悪臭物質である。そのため水道水から除去することが重要であるが現在MIBだけを吸着する吸着剤は開発されていない。このためMIB類似物質であるイソボルネオール(IB)カビ臭物質除去機能を有する新規高分子膜の開発を行った。

その結果、レゾルシン環状四量体の誘導体(a-Host)を含有する多孔質高分子膜がIBに対して高い吸着性能を示すことを見出した。さらにこの吸着能の向上を狙いインプリント高分子膜の調製とIB吸着実験による吸着性能を検討したところ、高い吸着能が発現した。

研究成果の概要(英文)：Methyl isoborneol (MIB) is a musty odor substance, it is very strong malodorous substances with non-toxic. Therefore it is important to remove from the tap water. But now, the adsorbent for adsorbing only the MIB is not developed. In this study, we performed adsorption experiments with isoborneol an inexpensive MIB similar materials using a polymer membrane containing host molecules that interact with a specific substance. Then, we examined the new adsorbent development of the MIB on the adsorption capacity and selectivity.

In addition, we examined adsorption selectivity of imprint membrane by using IB and bisphenol A (BPA) or p-nonylphenol (P-Np) as endocrine disrupting chemicals. As a result, host molecules was able to confirm the adsorption selectivity of the membrane to imprint because IB is adsorbed preferentially to the membrane than p-Np.

研究分野：有機化学、生物有機化学

キーワード：カビ臭物質 水道水質基準 多孔質高分子膜 分子認識 ホスト-ゲスト相互作用

1. 研究開始当初の背景

2013年に、青森県黒石市の浅瀬石川ダムとその下流域で発生したカビ臭で、津軽広域水道企業団が供給する津軽事業部管轄の黒石市や弘前市など9市町村、並びに西北事業部管轄のつがる市など10市町村の水道水供給に多大な影響を与えたように近年、猛暑と雨不足による水の富栄養化などが原因で、河川や湖水から墨汁のような異臭(カビ臭)がすることが問題となっている。このカビ臭物質として挙げられているのが、藍藻類などの植物性プランクトンが生成する2-メチルイソボルネオール(2-MIB)とジェオスミンである。

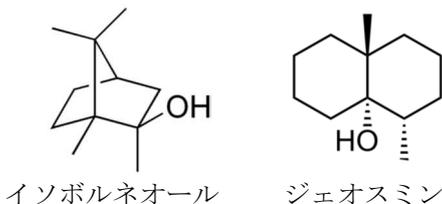


図1.カビ臭物質の化学構造式

これらは、毒性については問題が無いものの極めて強い悪臭物質であるため、平成16年の水道法の改正により水道水質基準項目の50種類の中に新たに定められ、基準値が設けられた。また、河川や湖水だけでなく、食品や水産物からも同様にカビ臭が発生していて、一部では大きな経済的損失を被った。特に2-MIBは臭気閾値が0.01 μg/L程度であり、低濃度でも臭気を感じさせる。このため2-MIBの除去は困難となる^{[1][2]}。

現在、これらの除去には一般的に活性炭が使われているものの、活性炭の選択性は低く、他の有機化合物が共存するとメチルイソボルネオールとジェオスミンに対する吸着能力が低下することが問題となる。また、オゾンによる分解も検討されているが、飲料水としての使用となると、オゾンおよび内部発生する活性酸素種の人体への影響が問題となる。このため、カビ臭物質の新たな除去方法の開発が急務となっている^[3]。

2. 研究の目的

これまでの研究で我々は特定のゲスト分子への選択性を発現するホスト分子であるレゾルシン環状四量体の誘導体(a-Host, 図2)を安価なIBを用いて吸着除去について検討したところレゾルシン環状四量体誘導体 a-host が特に高い吸着量を示すことを見出している^[4]。そこで a-host のIBに対する吸着量をさらに増やすため、ホストゲス

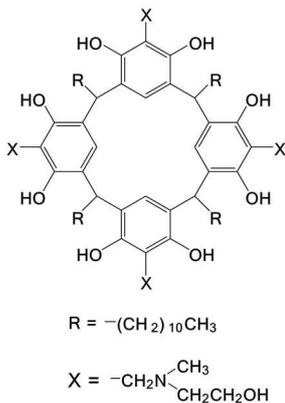


図2. a-host 構造式

ト分子を錯体の状態で高分子膜材に組み込み、その後ゲスト分子を除去してその分子構造が記録されたインプリント高分子膜の調製とIB吸着実験による吸着性能を検討した。さらに、ビスフェノールA (BPA) と p-ノニルフェノール (p-Np) の2つの内分泌攪乱物質をそれぞれ加えたIB溶液を用いて吸着実験を行うことでインプリント膜の吸着選択性を検討した。

3. 研究の方法

(1) ホスト含有高分子膜の調製

ホスト含有高分子膜の調製条件を表1に示す。

表1. インプリント膜調製時の試薬の重量

ホスト含有率 (wt%)	溶媒 (g)		溶質	
	NMP	ホスト分子 (g)	IB (mg)	膜材 (g)
10		0.1	10.6	1.9
15	8.0	0.2	21.2	1.8
20		0.4	31.8	1.6

溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP) にホスト分子と膜剤 (ポリスルホン (Psf) 又はポリエーテルスルホン (PES)) を加え、50~60°C で一昼夜攪拌混合した。そして攪拌後、調整したポリマー溶液を 50°C に調整したガラス板上に広げる。その後、広げたポリマー溶液から溶媒を除去するために 25°C の 2 リットルの水中で直ちに凝固させ、完全に溶媒を除去するために数日かけて水を交換し、相転換した。これを機能性高分子膜とする。

なお、高分子膜がホスト分子を含有させても多孔質構造が維持されていることを確かめるために、真空乾燥により乾燥させた高分子膜の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。図3の画像は SEM によって観察された 10% a-host 含有膜 (以下 a-10) の断面である。この画像から高分子膜はホストを含有させても多孔質構造が維持されていることが分かる。

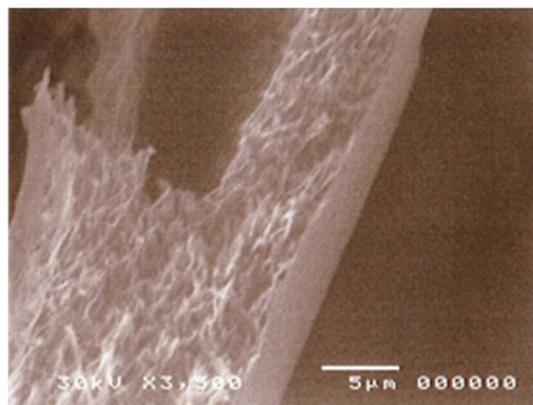


図3. 高分子膜 SEM 画像 (Psf・a-host10wt%)

(2) インプリント膜の調製

ホスト分子、ゲスト分子、NMP を 50°C 程度で 6 時間攪拌し、ホスト-ゲスト錯体を形成させた後、ポリマー (Psf) を混合し、高分子膜と同様に作成した。ポリマーの凝固後、80vol% メタノール水溶液中で一定時間振とうさせ、

ゲストを除去したものをインプリント膜とした。このとき洗浄液をガスクロマトグラフィー (GC) で測定し、ゲストのみが除去されたことを確認した。

(3) インプリント膜の洗浄

ゲスト分子のみを除去するために 80%メタノール水溶液中で浸とうした膜を調製した。洗浄条件として洗浄時間 (60~180min)、洗浄回数 (1~9 回) と洗浄量 (50~200ml) をそれぞれ変更した。

なお、インプリント膜が多孔質構造が維持されていることを確かめるために、SEM で観察した。図 4 の画像は SEM によって観察された 200ml・180min・10 膜の断面である。この画像から高分子膜はホストを含有させても多孔質構造が維持されていることが分かる。

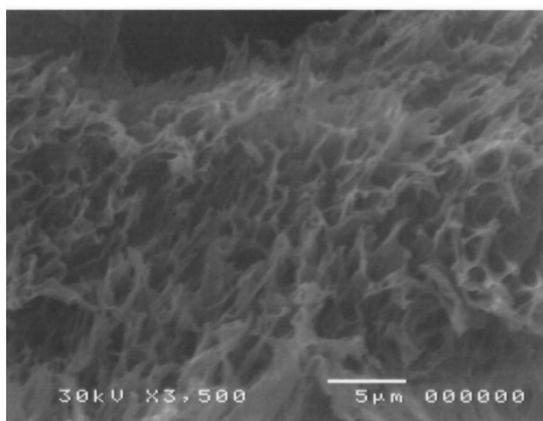


図 4. インプリント膜 SEM 画像 (Psf)

(4) 高分子膜の吸着実験

高分子膜それぞれを 1cm 角に切断したものを 0.03g と 1mM に調整したゲスト溶液 (水・メタノール) 溶液をナスフラスコに入れ、24 時間浸とうさせた。このときゲスト溶液のメタノール比率を 20、30、50vol% に変化させ実験を行った。ホスト分子による影響を確認するためにホスト分子を含まない膜 (Ref) についても同様の実験を行った。

(5) ゲスト分子の測定

IB の各濃度の溶液を測定し検量線を作成した結果、面積値の変化は溶液濃度に依存することが確認された。そのため、GC によって測定された面積値変化から吸着率を算出し、その吸着率をもとに使用したホスト含有膜の重量から単位膜重量当りの吸着量を算出した。なお内分泌攪乱物質である p-Np と BPA は紫外線可視分光光度計 (UV) により測定される吸光度から吸着量を算出した。

4. 研究成果

(1) ホスト含有率による吸着変化

ホスト分子と膜材との親和性について検討するため 2 種類の膜材での 5%・10%・15%・20% a-host 含有膜を用いた吸着実験の結果を図 5 に示す。

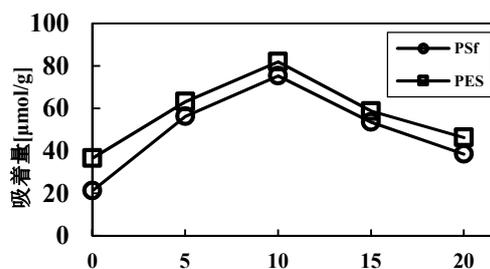


図 5. 各ホスト含有濃度の吸着実験結果

ホスト含有率を 10% より高くすると吸着量は減少することがわかった。これは以前の研究で、ホスト分子と膜材の親和性の問題で、膜材の表面に結晶化したホスト分子が析出してしまったことが考えられるため結晶を確認するために走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。SEM の結果はホスト含有率が上がるにつれて結晶が多数見られた。これは含有させた a-host が結晶化したものと推測でき、このことから a-host が結晶化したことにより結晶内側のホスト分子が IB と吸着できずホスト含有率が 10wt% 以降には吸着量が減少したと推察される。また、10wt% の高分子膜では細かい多孔質空間が見られるが 15wt% と 20wt% の高分子膜では穴の大きさが均一ではないことからホスト分子の結晶化によって高分子膜の多孔質構造が阻害されていると推察された。よって今回の結果から、高分子膜中のホスト含有率を上げていくと IB の吸着量が增大していくが吸着量の更なる向上のためには、a-host の含有率を上げて結晶化しない高分子膜の開発が必要であると示唆される。

(2) インプリント膜洗浄の最適条件

インプリント機能において最適な洗浄液量の検討のために、IB 除去のための洗浄液量の検討のために、IB 除去のための洗浄液量を 50、100、200 ml に変更した a-host 分子 10wt% 含有インプリント膜を用いた吸着実験結果を図 6 に示す。

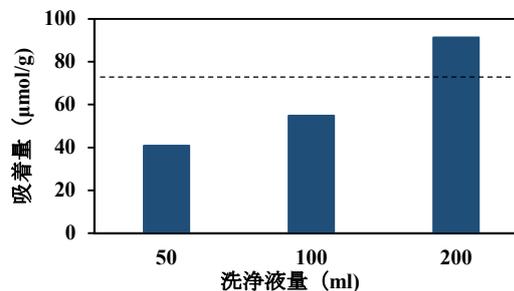


図 6. 各洗浄液量の吸着実験結果 (条件: 洗浄時間 60min 洗浄回数 1 回)

図中の点線はインプリントされていない 10wt% ホスト分子含有率の膜の吸着量である。吸着実験結果より、洗浄液量を変更した場合は、液量の増加とともに吸着量は増加し、200 ml の条件でインプリントされていない膜よりも吸着量が向上した。次に、IB 除去のための洗浄時間を 60、120、180min に変更した a-

host 分子 10wt%含有インプリント膜を用いた吸着実験の結果を図 7 に示す。

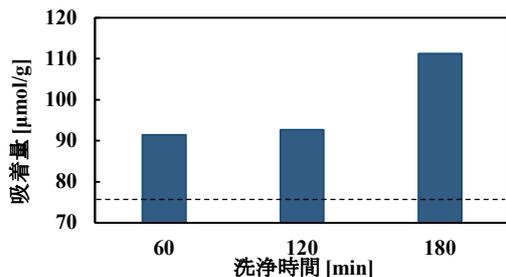


図 7. 各洗浄時間の吸着実験結果
(条件：洗浄液量 100ml 回数 1 回)

吸着実験結果より、洗浄時間を変更した場合でも時間の増加とともに吸着量は増加した。次に、IB 除去のための洗浄回数を 1~9 回行ったインプリント膜を用いての吸着実験結果を図 8 に示す。

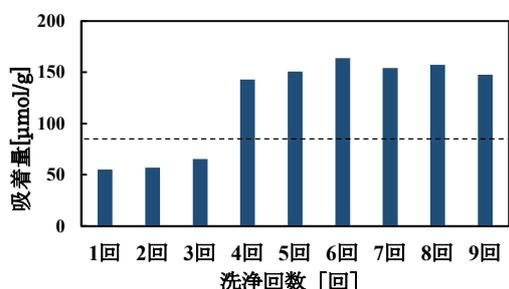


図 8. 各洗浄回数の吸着実験結果
(条件：時間 60min 液量 100ml)

こちらは 6 回目までは吸着量が増加したのに対してそれ以降は減少した。このことから洗浄回数の増加によってインプリント膜中の IB だけでなくホスト分子も除去されることが示唆されます。

(3) 吸着選択性の評価

インプリント膜による IB 吸着選択性を確認するため IB と一緒に BPA と p-Np の内分泌攪乱物質を加えた混合溶液による吸着実験の結果を図 9 と 10 に示す。なお、グラフでは a-host 分子 10wt%含有膜を「a-10」、a-host 分子 10wt%含有インプリント膜を「inprint(a-10)」と表示している。

結果は、どちらもインプリント膜の吸着量はインプリントしていない膜よりも低い結果となった。

次に、インプリント膜の吸着選択性を検討するために混合溶液全体の吸着量を 1 とし、IB と内分泌物質それぞれの吸着割合を計算した。IB+BPA と IB+p-Np の吸着割合の結果を図 11 と 12 に示す。インプリント膜の吸着選択性の結果は p-Np の混合溶液で膜 1g 中の p-Np のモル数の割合はインプリント膜のほうが小さくなっていることからインプリント膜では p-Np よりも IB が優先的に吸着していることが示唆される。よって、IM の吸着選択性を確認することができた。

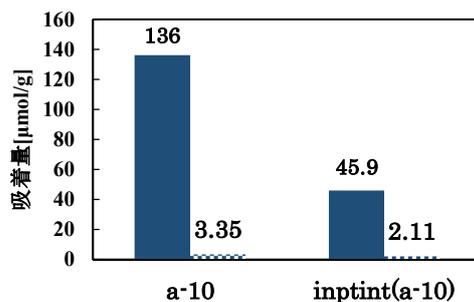


図 9. IB+BPA 混合溶液での吸着量
(条件：時間 180min 液量 200ml 回数 1 回)

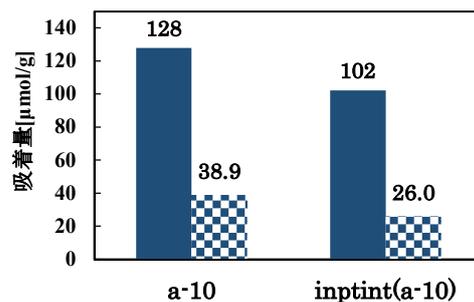


図 10. IB+p-Np 混合溶液での吸着量
(条件：時間 180min 液量 200ml 回数 1 回)

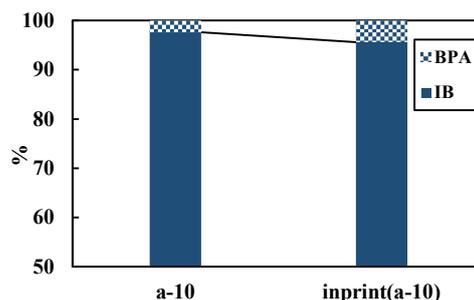


図 11. 全モル量に対する吸着量 (BPA)

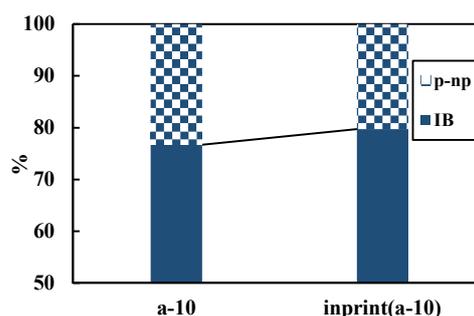


図 12. 全モル量に対する吸着量 (p-Np)

<引用文献>

- ① 『厚生労働省 水道水質基準について』
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/ki jun/ki junchi. html>
- ② 2-メチルイソボルネオール 『水質基準 (案) 根拠資料一覧』
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/ki jun/konkyo. html>

③『東京都水道局』
<https://www.waterworks.metro.tokyo.jp/index.html>

④インボルネオール『化学大辞典 2』
共立出版株式会社(1964)

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4件)

①工藤雄大・尾崎友香・菊地康昭・小林高臣、
「宿主含有膜を用いたカビ臭物質除去」、日本化学会第94春季年会(2014年3月)、名古屋大学東山キャンパス

②佐藤暢哉・菊地康昭・小林高臣、「Adsorption of Musty Odour Component by the use of Membranes including Host Molecular」、化学学協会東北大会(2015年9月)、弘前大学

③佐藤暢哉・菊地康昭、「宿主分子含有インプリント膜を用いたカビ臭物質の吸着」、東北地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム(2016年12月)、仙台高専広瀬キャンパス

④佐藤暢哉・菊地康昭・小林高臣、「カビ臭原因物質に対する宿主分子含有インプリント高分子膜の吸着能及び選択性」、日本化学会第96春季年会(2016年3月)、同志社大学京田辺キャンパス

〔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

菊地 康昭 (KIKUCHI, Yasuaki)

八戸工業高等専門学校・教授

研究者番号: 40204838

(2)研究分担者

(0)

研究者番号:

(3)連携研究者

(0)

研究者番号: