

土壤汚染防止を目指した両親媒性高分子の開発と機能

応用理化学専攻 森島洋太郎

1) 本研究の背景と意義

近年、工場跡地等の再開発等に伴い、土壤汚染が顕在化している。土壤の汚染は、人体への直接的・間接的な影響を与える恐れがあるために大きな社会問題として認識されるようになってきた。一般に、土壤汚染物質の処理方法として、微生物を用いて汚染物質を分解する「バイオレメデーション法」や植物に汚染物質を吸収させる「ファイトレメデーション法」などが用いられる。これらは安価な方法ではあるが、効果が現れるまでに非常に長時間を要するため、処理中に汚染物質が拡散してしまう恐れがある。そこで、土壤汚染が生じた場合や発見された場合、低コストで、すばやく汚染物質の周辺地域への拡散を防ぐことは初期対応として極めて重要である。一定区域内に汚染物質を封じ込めてから、バイオレメデーションやファイトレメデーション法などにより時間をかけて、汚染物質を分解・回収する「2段階法」の開発が望まれる。

2) 本研究の目的

本研究は、両親媒性高分子の自己会合 (self-assembling) 特性及び疎水性低分子化合物の取り込み (intake and encapsulation) 特性を利用することにより、有機系土壤汚染物質を封じ込める高分子システムを創製することを目的としている。

電解質モノマーと疎水性モノマーのランダム共重合により合成される、両親媒性高分子電解質は水中で、疎水基間の疎水性相互作用により会合して疎水性ドメインを形成する。この疎水性ドメイン内部にはベンゼンやダイオキシン類などの疎水性の汚染物質を取り込むことが可能だと考えられる。一方、土壤中に含まれる砂や土は負に帯電しているため、静電的な相互作用によりカチオン性のポリマーを強く吸着する。したがって電解質として正電荷のカチオンを含む両親媒性高分子電解質は疎水性ドメインを土壤に固定化できると期待される。

本研究では、さまざまな構造のカチオン性の両親媒性高分子電解質を合成した。ベンゼンやダイオキシン類のモデル分子となる疎水性で水に不溶な色素のオレンジ OT を使用して、カチオン性高分子電解質の形成する疎水性ドメイン中への取り込み挙動について調べた。また合成したカチオン性両親媒性高分子電解質の水中での会合挙動について動的光散乱 (DLS) 測定により調べた。さらに土壤のモデルとなるシリカゲルとカチオン性両親媒性高分子電解質についても評価を行った。

3) 結果と考察

界面活性剤モノマー (SE55A または SE25A) の合成は、疎水性のステアシル基を末端に結合したポリエチレングリコール (平均重合度 55 および 25) をトリエチルアミン存在下、クロロホルム中でアクリル酸クロリドと室温で 20 時間反応した。反応終了後に再結晶で SE55A を回収した (65.6 %)。市販のカチオン性モノマーであるアクリルアミドプロピルト

リメチルアンモニウム塩 (AAPTA) と SE55A のランダム共重合を行った。重合方法は所定量の SE55A (または SE25A)、AAPTAC、ラジカル重合開始剤を水とメタノールの混合溶媒に溶解して、アルゴン雰囲気下 70 °C で 20 時間加熱した。重合反応収量後に透析によりポリマーを精製して、凍結乾燥でポリマーを回収した。合成したポリマーの構造を図 1 に示す。ポリマー中の SE55A の組成が 14 mol % より高くなると、ゲル化して水に不溶となった。したがって、今回は SE55A の組成が 10 mol % および 15 mol % のポリマーを使用して実験を行った。

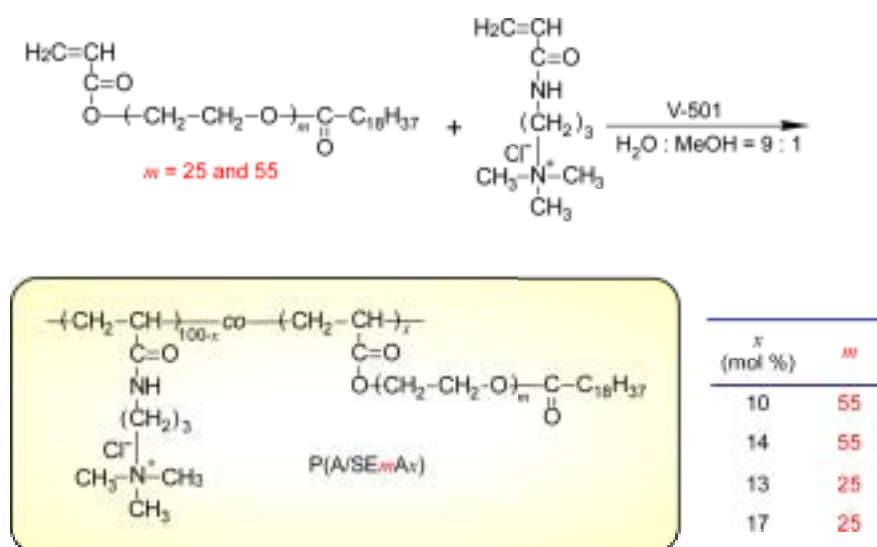


図 1. ポリマーの構造

合成したポリマー中に含まれる界面活性剤ユニットの導入量は ^1H NMR から決定した。測定は Bruker DRX-500 を用いて行った。

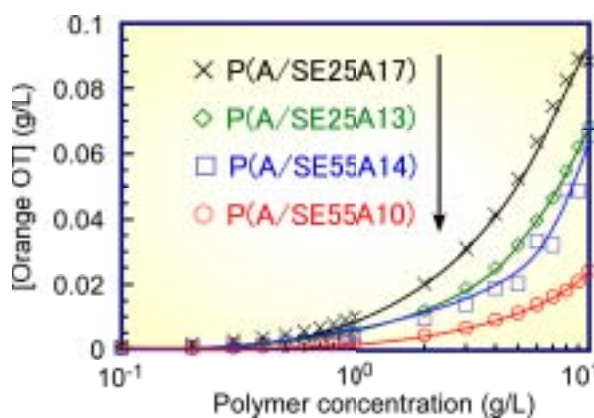


図 2. カチオン性両親媒性高分子電解質によるオレンジ OT の水への可溶化

オレンジ OT は疎水性が高いため、水にほとんど溶解しないが、今回合成したカチオン性の両親媒性高分子電解質を添加するとポリマー中に含まれる中性界面活性剤ユニットが形成する疎水性ドメイン内部にオレンジ OT が取り込まれるため、水に可溶化できた(図2)。またポリマーの添加量が多いほど、多くのオレンジ OT を水に可溶化できた。これはポリマー濃度が高くなると、オレンジ OT を取り込むことの可能な疎水性ドメインの濃度が高くなるためだと考えられる。

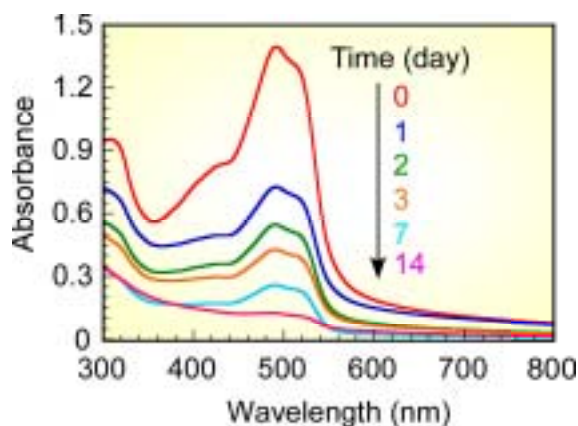


図 3. オレンジ OT をカチオン性両親媒性高分子電解質で可溶化した水溶液中にシリカゲルを添加したときのオレンジ OT の可視・紫外吸収スペクトルの変化

図 3 に合成したカチオン性ポリマーにより水に可溶化したオレンジ OT の溶液に、使用したポリマー量の 10 倍のシリカゲルを添加した場合の上澄み液の可視・紫外吸収スペクトルの経時変化を示す。シリカゲルは表面が負に帯電している土壌中の粒子のモデルとして使用した。時間の経過とともに、上澄みに溶解しているオレンジ OT の吸光度の減少が観測さ

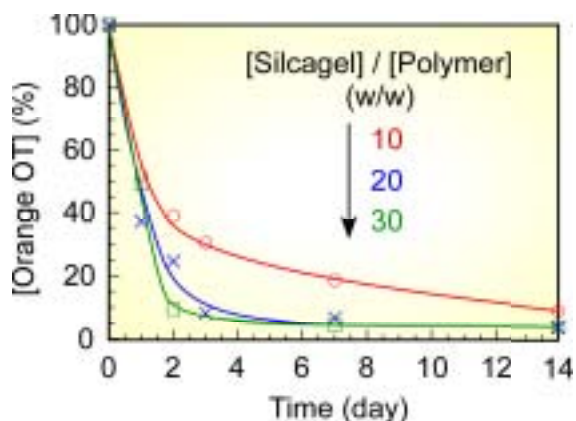


図 4. カチオン性両親媒性高分子電解質で可溶化されたオレンジ OT のシリカゲルへの吸着量の時間依存性

れた。オレンジ OT を疎水性ドメイン中に取り込んだカチオン性の両親媒性高分子電解質が、負に帯電しているシリカゲルの表面に吸着されるため、上澄みに溶解しているオレンジ OT の量が減少したと考えられる。

次にポリマーに対して重量比でシリカゲルが 10、20、30 倍になるようにオレンジ OT を可溶化したポリマー水溶液に添加したときの上澄みの吸光度の変化から水中に溶解しているオレンジ OT の量を調べた結果を図 4 に示す。シリカゲルの添加量が多いほど、上澄みに溶解しているオレンジ OT の量の減少する割合が速くなった。シリカゲルの添加量がポリマーの 20 倍以上の量になると、上澄みに溶解しているオレンジ OT の減少する割合は、一定で約 3 日以内でほぼ全てのオレンジ OT をシリカゲルに固定化できた。負に帯電しているシリカゲルの添加量が多いほど、オレンジ OT を取り込んだカチオン性の両親媒性高分子電解質は早く、シリカゲル表面に吸着することが確かめられた。実際の使用状況を考えると、ポリマーの重量に対する土壌の重量比はかなり大きくなると考えられるので、土壌汚染物質を取り込んだカチオン性の両親媒性高分子を 2 日以内に土壌に固定化できると期待される。

4) 国内外の研究のなかで占める本研究の位置づけ

一般に、低分子界面活性剤ミセルは、界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度以下に低下すると崩壊する。われわれは、ある種の中性界面活性剤を側鎖結合した両親媒性ポリマーが形成する高分子ミセルは、高希釈条件においても安定にミセル構造を保持することを発見した。本研究は、この発見に基づいて着想したものであり、我々が知る得る限り、国内外において同様な研究は全く行なわれていない。

5) 新規性、独創的な点

有機系土壌汚染物質を封じ込めた後に、バイオレメデーションなどの安価な方法で汚染物質を分解除去しようというアイディアは、我々が知る限り新規かつ独創的である。