

環境阻害物質含有排水の吸着処理に及ぼす各種吸着剤の効果

Adsorption of Phenol and Bisphenol A from Aqueous Solution
onto Bamboo Charcoal, Activated Carbon and Cyclodextrin Polymers

伊原靖二*, 青山和也*

Yasuji Ihara, Kazuya Aoyama

Summary

The adsorption isotherms of phenol and bisphenol A onto adsorbents were measured in aqueous solution at 25 °C. The adsorbents used were bamboo charcoal, activated carbon, and cyclodextrin polymer beads prepared from the reaction of α -, β -, and γ -cyclodextrins with epichlorohydrin. The adsorption affinities and saturated amount adsorbed were obtained from the adsorption isotherm measurement for phenol and bisphenol A. The relationship between adsorption affinities and properties of adsorbents were discussed in order to determine the adsorption behaviors of phenol and bisphenol A. The results indicated that fine pores size of adsorbents played an important role of the adsorption. Molecular modeling studies were performed by means of Monte Carlo simulation on molecular mechanics (MM) to determine the preferred complex formation of phenol and bisphenol A by cyclodextrins. The formation of the complex involves the phenyl group of the guest molecules which mainly interact with electrostatic interaction and hydrophobic interaction by van der Waals forces. The structural information about the preferred complex formation by inclusion from the molecular orbital (MO) calculations was also obtained and the results were compared with experimental data.

1. 緒言

学校給食に使われているポリカーボネート製食器類から、環境ホルモン（内分泌かく乱物質）の一種であるビスフェノール A (BPA) が溶けだすことが問題になって久しい。パラの位置に水酸基をもつジフェニル化合物のいくつか、また 4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンの代謝産物にエストロゲン活性があることは以前から知られていた。その一つが、二つのメチル基をもつポリカーボネートの原料ビスフェノール A (図 1) である¹⁾。BPA は、ポリマーの重合が不完全であったり、樹脂製品に熱をかけると溶出することが知られ、また環境ホルモンの疑いが指摘されたことからその安全性が問題となった。なお、BPA は、化学物質排出把握管理促進法第一種指定化学物質（政令番号：29）として指定されているほか、水質汚濁に係わる要調査項目及び水生生物保全に係わる水質目標を優先的に検討すべき物質として選定されている²⁾。また、フェノール（1）は殺菌消毒薬として以前から利用されてきており、現在、その多くは上記のビスフェノール A やフェノール樹脂などの原料として使われている。その大部分は環境中に排出されているが、高濃度

のフェノールを空気中から取り込むと、せきなどの上気道刺激症状、食欲不振、体重減少、頭痛、めまいなどの影響があるとされている³⁾。

環境ホルモンは、どのような経路でこのような汚染が生じたかは不明であるが、我々の周りの環境がこのような環境ホルモンでかなり汚染されていることは確かである⁴⁾。以上のことから、環境中への放出を防止するとともに、除去する技術の確立が望まれている。

シクロデキストリン (CD) は図 2 に示すようにグルコースが α -1,4 結合した環状オリゴ糖であり、円筒状をしている。その内孔は X 軸方向に CH に覆われており、強い疎水性を示す。また、分子の周辺部には OH 基（狭い口の方に 1 級の OH、広い口の方に 2 級の OH）が配列しているため、水にかなりの親和性を持っている。疎水内孔の重合度（グルコース単位数）がそれぞれ、6, 7, 8 のものは α , β , γ と呼ばれ、重合度 n が増加するに従ってその直径は広がる。この疎水性内孔に種々のゲスト分子を取り込み、包接複合体を形成する。複合体の結合定数は CD の内孔の大きさとゲストの大きさ、構造および疎水性などの物理化学的性質に依存する。またゲスト分子の物理的・化学的性質は、CD に包接されることによって大きな

影響を受ける。たとえば, ①水に対する溶解度の改善, ②揮発性物質の不揮発化, ③加水分解, 酸化, 光分解などを受けやすい物質の保護, ④選択的な分子認識効果の提供, ④酵素類似の反応場の提供などが CD の効果として知られている⁵⁻⁷⁾。また, 食品, 医薬品, 化粧品, 農薬, 化学工業といった分野での研究がなされており, 環境分野での応用が期待される。

筆者らは界面活性剤含有廃水の吸着処理に関する基礎的知見を得る目的で, 活性炭を含む種々のイオン性及び非イオン性吸着剤に対する界面活性剤の吸着性に関して一連の研究を行ってきた⁸⁻¹⁷⁾。また前報においては吸着剤に山口県産の竹材を利用した竹炭を用い, 廃水中のフェノールやビスフェノール A のような環境汚染物質及び界面活性剤の除去技術開発の研究を試み, その基礎的データを得た^{18, 19)}。本研究では, 上記研究の一環として, フェノールやビスフェノール A 等の環境阻害物質を含む廃水を竹炭, 活性炭, 及びシクロデキストリン (CD) からの不溶性のポリマービーズ (CDPB) を用いて, その吸着効果を比較検討することにより, 効果的な処理法の開発を目指すものである。また, コンピューターを用いた分子シミュレーション

により, CD と環境阻害物質の包接作用で得られる分子複合体の安定構造を探索し, 実験結果と比較検討した。

これら各吸着剤の基礎的データは活性汚泥法の前処理及廃水の第3次処理システムへの要求と合致すると考えられ, 新しい総合廃水処理の実用化に役立つとともに, 水の再利用システムの開発にも寄与しうるものである。本研究の成果は吸着剤による水質浄化技術の開発及び地域の環境保護という社会的要請に対して, 環境科学の立場から積極的な寄与をなし得るものと考ええる。

2. 実験

2-1 吸着剤

1) 竹炭

山口県山口市宮野産モウソウ竹からの竹炭を用いて実験を行った。製造時の沿道温度が 610℃ (ドラム缶式竹炭窯: 佐古山氏設計) の竹炭をデジタルマルチテスタと木炭精練計 (三陽電気製作所製) を使い, 竹炭の物性を測定した。この竹炭を粉末状にして, 純水でよく洗い, 定温乾燥機にて 110℃ で 24 時間乾燥させた。この竹炭は精練度 0.3 であり, 比表面積を測定したところ 155 m²/g であった。

2) 石炭系粒状活性炭 (DIAHOPE)

活性炭は三菱化成社製の石炭系粒状活性炭 (DIAHOPE) で, 比表面積 1150 m²/g, ヨウ素吸着量 1070 mg/g の物性値のものを使用した。

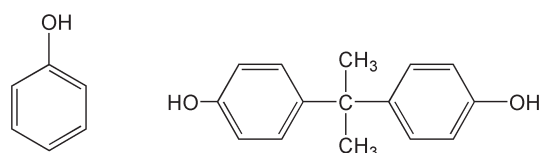
3) シクロデキストリン含有ポリマー

水溶性のシクロデキストリン含有ポリマーは β-CD (3b) の水酸基をエピクロロヒドリンで架橋して得られた水溶性ポリマー (4) であり, 平均分子量は 14,700, 85.5% の β-CD を含有したものを使用した (日本食品化工社製)。また, 吸着剤として使用した不溶性のポリマー状シクロデキストリンビーズは以下の方法により合成して使用した。

シクロデキストリンポリマービーズ (CDPB) の合成²⁰⁾

α, β, γ-シクロデキストリンポリマービーズを日本国特許庁に記載されている NO, 昭 57-54553 に基づき合成を行った。

β-シクロデキストリン (3b) 24g 及び, 9g の水酸化ナトリウムと 30 ml の純水を二口フラスコに入れ, 攪拌 (200rpm) しながらシクロデキストリンを少し



フェノール (1) ビスフェノール A (BPA, 2)
 図 1 フェノール及びビスフェノール A (BPA) の構造式

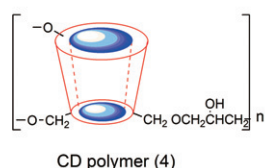
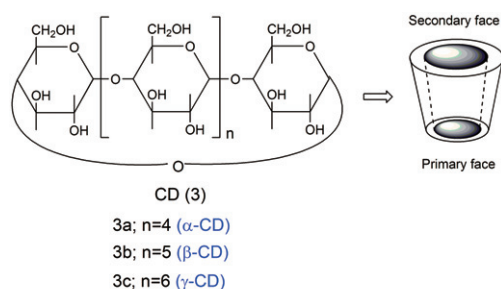


図 2 シクロデキストリン (CD) 及び CD ポリマーの構造式と分子モデル

ずつ入れ溶解させ、その後酸化防止剤の水素化ホウ素ナトリウムを 0.1g 入れ攪拌した。6ml のエピクロルヒドリンをゆっくりと滴下し、泡が消えるまで攪拌したのち、恒温槽で 50℃ に保ち、高速でかき混ぜつつ (500rpm) 流動パラフィン を 200ml 入れ、10 分間放置した後、20ml のエピクロルヒドリンを入れ、2 時間かき混ぜた。生成した、ポリシクロデキストリンビーズをヘキササン、アセトンで洗浄し、さらに純水で中性になるまで洗浄し、純水で 1 日浸した。そして、50% アセトン水で洗浄した後、アセトン中に 6 時間浸し、70℃ で 1 日乾燥させ、さらに、真空乾燥機で乾燥させた。収量は、28.6g であった。

また、 γ -CD (3c) も同様に行い、27.4g から 32.9g の γ -CDPB を得た。 α -CD (3a) は、最初に入れるエピクロルヒドリンを 8ml 入れ、その後は、 β -CD の同様の手順で合成して 20.6g から 23.9g の α -CDPB を得た。

2-2 環境阻害物質

環境阻害物質として、図 1 に示すフェノール (1) 及びビスフェノール A (BPA, 2) を用いた。これらの物質は市販試薬をそのまま精製せずに使用した。

2-3 吸着剤の物性及び形状測定

1) ヨウ素吸着性能

JIS K 1474²¹⁾ に遵守し、吸着剤 (竹炭、活性炭、及び α , β , γ -CDPB) をそれぞれ褐色共栓付三角フラスコに入れ、ヨウ素溶液を 50ml 加え、室温で 15 分間振とう機で振とうさせた後、沈殿管に移し入れ、1000ppm で 5 分間、遠心分離し沈殿させた後、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することによりヨウ素吸着量を求めた。

2) 元素分析

有機元素分析装置 (山口大学機器分析センター、Perkin Elmer 2400・CHNS/O) を用い、アセトアニリドを基準として、各物質の C, H, N を測定した。

3) 走査型電子顕微鏡 (SEM)

竹炭、活性炭及び 3 種の CD ビーズを SEM 試料台にのせ、スパッタコーティングを施して試料を作成した。そして、マニュアルに従って各物質の SEM 像を観察した後、1000 倍の倍率に統一してポラロイド写真を撮影した。

2-4 吸着剤による環境阻害物質の吸着の時間的変化

吸着剤を栓付き試験管内に入れ、恒温水槽内に 25℃ にて振盪させながら、経時的にサンプリングして、ミリポアフィルター (0.45 μ m) でろ過後、その残留濃度を分光光度計にて測定した。フェノールは 270nm、ビスフェノール A は 276nm、の波長にて吸光度を測定した。

2-5 平衡吸着実験

環境阻害物質として、フェノールとビスフェノール A の 2 種類を純水中に溶解させて使用した。種々の吸着剤による平衡吸着実験は栓付試験管に所定の濃度に調製した環境阻害物質と吸着剤をいれ、25℃ にて上記で求められた平衡到達時まで、恒温槽中で平衡になるまで吸着させたのち、上記と同様にミリポアフィルター (0.45 μ m) でろ過後、試験管中の環境阻害物質の濃度を分光光度計で測定し吸着量を求めた。また、 α , β , 及び γ -CDPB の場合は、さらに温度を変化 (15, 25, 35, 45℃) させ、吸着定数の温度依存性から熱力学パラメーターを算出した。

2-6 分子モデル計算

1) 分子力場 (MM) 計算

分子モデル計算は Compaq Alpha Workstation 上で動作する Wavefunction 社の分子設計支援プログラム Spartan (Ver. 5.1) に含まれる経験的分子力場計算プログラムの MMFF94 力場を用いて行った。複合体形成の全エネルギー変化はそれぞれ単独で得られた最適化エネルギー変化の差として算出した²²⁾。

2) 半経験的分子軌道 (MO) 計算

環境阻害物質 (1, 2) 及び CD との包接複合体の電子状態については、Microsoft Windows 上で動作する半経験的分子軌道計算プログラムである MOPAC2000 (FUJITSU Version 1.32) を用いて計算を行った。計算は AM1 および PM3 ハミルトニアンを使用し、EFルーチンを用いて GNORM を 0.1 に設定して最適化を行った。包接複合体の場合は、前もって上記の分子力場計算で極小化したものを計算の初期構造として用いた。原子数が多い複合体の場合は XYZ 座標パラメーターを設定し計算した²³⁾。

3. 結果及び考察

3-1 吸着剤の物性及び形状

表1に、今回実験に用いた竹炭、活性炭、及びシクロデキストリンポリマービーズ(CDPB)の物性値を示した。竹炭と活性炭の炭素含有量は87及び92%であり、竹炭はかなり炭化されていることがわかった。しかしヨウ素吸着量と比表面積は活性炭と比べて約12-13%程度であった。竹炭は多孔質と呼ばれるパイプの集合体であり、その表面は、滑らかで鈍い光沢があり、破断面には維管束が肉眼でも観察でき、竹炭および一般的な炭材は、基本的に素材の性質、化学的特徴を引き継ぎ、炭の性質は、前処理や炭化条件に大き

Table 1 Physical Properties of Adsorbents

	元素分析値 (%)				ヨウ素吸着量 (mg/g)	比表面積 (m ² /g)
	C	H	N	O		
竹炭	86.97	1.18	0.66	11.19	202	155
活性炭	91.62	0.32	0.74	7.32	1620	1100
α -CDPB	47.69	7.44	0.31	44.56	1110	-
β -CDPB	48.43	7.19	0.32	44.06	1410	-
γ -CDPB	49.42	7.78	0.18	42.62	457	-

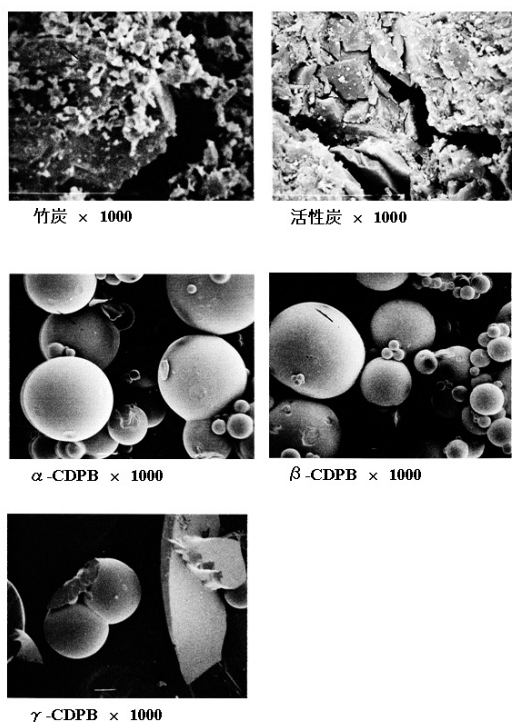


図3 吸着剤の電子顕微鏡写真

く左右され、炭形成時には、多孔質の孔が数多く生成され、その孔の大きさにより吸着性が左右される²⁴⁾。

シクロデキストリンポリマービーズの場合、ヨウ素吸着量は β -CDPBがもっとも大きくなり、次いで α -CDPB、 γ -CDPBの順であった。CD分子の空洞の口径がそれぞれ異なっており、後で示すように、 β -CDPBがヨウ素の吸着に適しているものと考えられる。

図3に示すように、SEM像を観察した結果、今回用いた竹炭は製造時の煙道温度が610℃であり、以前使用した煙道温度が300-550℃のものとは異なり¹⁸⁾、竹炭特有の細孔の壁の厚さが薄くなり細孔をはっきりと見ることができなかった。炭化温度により、炭化物の物理的収縮の影響を受けているためであると考えられる²⁵⁾。また竹炭の比較として使用した活性炭は、割れ目状の細孔が見られ、竹炭とは全く異なる状態であった。ポリマー状のシクロデキストリンはそれぞれ、3-5Åの形状のビーズが得られていることが認められた。

3-2 各吸着剤による環境阻害物質の吸着

はじめに、竹炭と活性炭を用い、環境阻害物質として、フェノールとビスフェノールAの2種類の25℃における吸着に及ぼす時間的変化を求めた。図4に一定量の竹炭及び活性炭によるフェノールとビスフェノールAの吸着に伴う時間変化の結果を示した。図からも明らかなように、竹炭の場合、活性炭に比べてその減少量は少ないが、時間経過に伴い吸光度が減少し、約144時間で平衡吸着状態に達し、吸光度の減少割合からかなりの吸着が認められた。それに反して、ビスフェノールAの吸着の場合は約72時間でフェノールと同様に平衡吸着状態に達するが、吸着量はフェノールと比べ少ない結果が得られた。ビスフェノールAの分子は後で示すようにフェノールの2倍以上の大きさがあり、竹炭は小さい分子をより多く吸着するようである。また、活性炭の場合は竹炭と異なり、フェノールよりビスフェノールAの方が吸着量が大きく、また、平衡到達時間はフェノールで168時間、ビスフェノールAで216時間と異なることが認められた。図5のシクロデキストリンビーズによる吸着では、竹炭や活性炭に比べて、短時間で平衡に達することがわかった。また、その減少割合はフェノールの場合、 α -CDPBが最も大きく、次いで β -CDPB、 γ -CDPBの順であった。しかし、ビスフェノールAの吸着では、 β -CDPBが最も大きく、次いで γ -CDPB、 α -CDPBの順であった。CD分子の内孔がそれぞれ異なり、吸着分子の大きさ

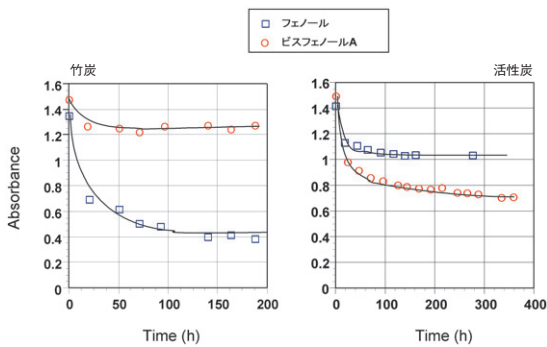


図4 竹炭及び活性炭によるフェノールとビスフェノールAの吸着に及ぼす時間的变化

25°C、竹炭 0.2g、

$$[\text{フェノール}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{ビスフェノールA}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

活性炭 0.01g、

$$[\text{フェノール}] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ M、}$$

$$[\text{ビスフェノールA}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

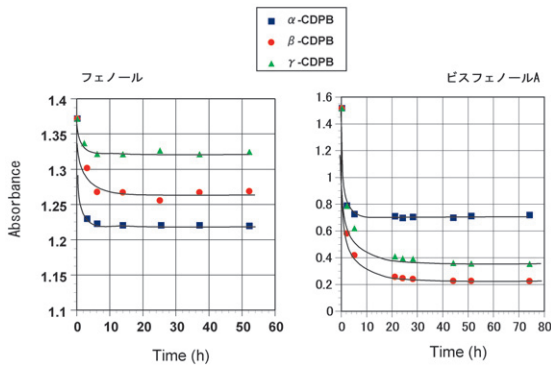


図5 ポリシクロデキストリンビーズ (CDPB) によるフェノールとビスフェノールAの吸着に及ぼす時間的变化

25°C、CDPB 0.05g、

$$[\text{フェノール}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{ビスフェノールA}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

により、その影響を受けたものと考えられる。

次に、上記の平衡到達時間を基に、各吸着剤に対するフェノールとビスフェノールAの水溶液中、25°Cにおける等温吸着曲線を求めた。図6に竹炭及び活性炭によるフェノールとビスフェノールAの吸着等温線を示した。この図において、横軸は平衡時の環境阻害物質であるフェノール又はビスフェノールAの濃度 [C] (mol/l)、縦軸は吸着剤 1g 当たりの吸着量 [r] (mol/g 吸着剤) を示す。図6のこれらの吸着等温線より明らかなように、いずれの場合もフェノール及びビスフェノールA濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達するようである。フェノールの吸着量は明らかに活性炭の方が竹炭に比べて

多く吸着されるようである。また、ビスフェノールAの等温吸着曲線はフェノールと同様にビスフェノールA濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達することが認められたが、活性炭による等温吸着曲線では、フェノールよりビスフェノールAの方が吸着量も多くまた、低濃度で平衡に達し、かなり吸着されることがわかった。また、竹炭の場合、その吸着量は極端に減少していることが認められた。図7にフェノール及びビスフェノールAの3種のCDPBによる等温吸着曲線を示した。フェノールの吸着では濃度の増加とともにほぼ直線的に吸着量が増加しており、また、その増加量はα-CDPBが最も大きく、次いでβ-CDPB、γ-CDPBの順であった。しかし、ビスフェノールAの吸着では、竹炭、活性炭と同様に、ビスフェノールA濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達することが認められ、その増加量はβ-CDPBが最も大きく、次いでγ-CDPB、α-CDPBの順であった。CD分子の内孔の大きさが吸着に影響を及ぼし、吸着される分子の大きさによりそれぞれ異なり、選択性が認められたものと考えられる。

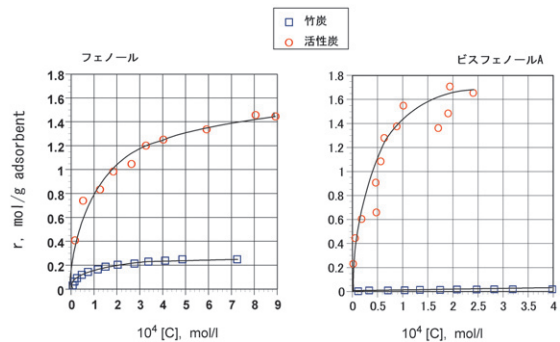


図6 竹炭及び活性炭によるフェノールとビスフェノールAの平衡吸着等温線, 25°C

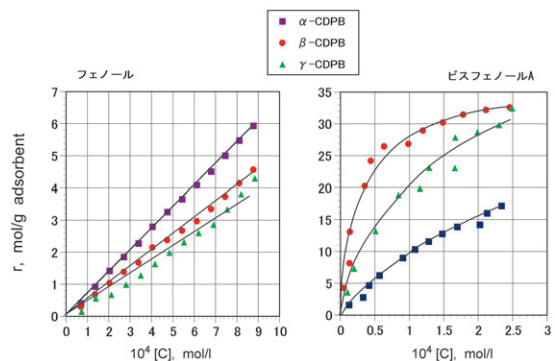


図7 ポリシクロデキストリンビーズ (CDPB) によるフェノール及びビスフェノールAの平衡吸着等温線, 25°C

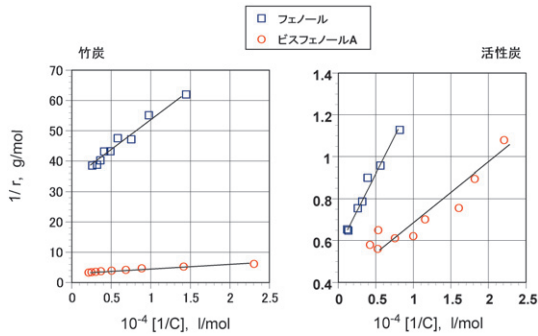


図8 竹炭及び活性炭によるフェノールとビスフェノールAの平衡吸着等温線の逆数プロット

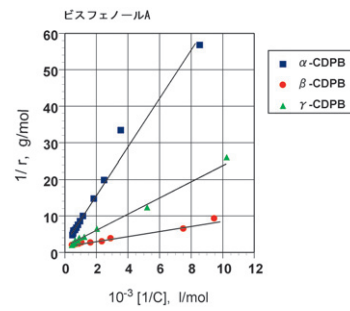


図9 シクロデキストリンポリマービーズによるビスフェノールAの平衡吸着等温線の逆数プロット

Table 2 Adsorption Constants of Phenol and Bisphenol A for Adsorbents in Aqueous Solution at 25 °C

	Phenol		BisphenolA	
	10 ⁴ nK (l/g)	10 ² n (mol/l)	10 ⁴ nK (l/g)	10 ² n (mol/l)
竹炭	3.36	28.0	3.54	2.60
竹炭 + β-CD polymer ^{a)}	6.18	29.3	2.18	2.37
竹炭 + β-CD ^{a)}	4.17	34.3	1.37	2.08
活性炭	1.64	152	3.51	177
α-CDPB			31.4	40.7
β-CDPB			341	36.8
γ-CDPB			72.3	47.9

a) 1.3 x 10³ mol/l

なお、吸着実験のデータをさらに定量的に取り扱うために、1/r と 1/C の関係、すなわち逆数プロットを求めた。その結果を図8、図9に示した。図8は竹炭及び活性炭によるフェノールとビスフェノールAの逆数プロットの結果である。それぞれ良い直線関係を示した。その結果、これらの吸着には見かけ上Langmiur型吸着²⁶⁾に相当する関係が成立し、したがってその変形であるKlotzの式(式1)²⁷⁾で整理することにした。

$$1/r = (1/nK[C]) + (1/n) \quad (1)$$

ここで n 及び K はそれぞれ吸着座席数および固有吸着定数を示す。又、下の式2に示すように総計的に第一次結合定数 (k_i) は nK に等しくなるので、

$$k_i = K [n - (i - 1)] / i \quad (2)$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

$$k_1 = nK$$

この nK を結合の尺度として用いることができる。また n は飽和吸着量を示しているのので、以下 nK 及び n を用いて吸着機能を比較検討することにした。

nK 及び n 値は先の逆数プロットの勾配及び切片から求めることができるが、本実験においては非線形最小自乗法を適用し算出した。また図9のビスフェノールAの3種のCDPBによる逆数プロットの結果も図8と同様に直線関係が認められたので同じくnK 及び n 値を算出した。その得られた結果を表2にまとめた。

表2に示すように、フェノール吸着の活性炭の値と竹炭を比べると、最大吸着量 n は、竹炭の約5.4倍吸着し、吸着平衡定数 nK では、竹炭の方が約2倍高い値となった。一方、BPA吸着の活性炭の値と竹炭を比べると、最大吸着量は、竹炭の約80倍吸着し、吸着平衡定数では、竹炭のほぼ同じであった。今回用いた竹炭の内部表面積は約155m²/g程度であり、これらの事実からも分子の構造が大きくなると表面の吸着サイトを妨害することが推定でき、ビスフェノールAのように分子サイズが大きいものは内部の細孔に入りにくいことを示している。その結果、全体の吸着能が減少したものと考えられる。活性炭の場合はその表面積が約1100m²/g程度であり、その結果、分子が大き

く、疎水性のビスフェノールAの方が吸着されやすい結果となった。

シクロデキストリンポリマービーズの場合はそれぞれ興味のある結果が得られた。フェノールの場合には図7に示したように、測定濃度範囲においてフェノール濃度の増加と共に、吸着量はほぼ直線的に増加しており、Klotzの式で整理することが出来なかった。表2のビスフェノールAの吸着の結果をしてみると、ビスフェノールAの吸着では選択性が認められた。最大吸着量 n は、 γ -CDPBが最も大きな値を示した。値が高い順に、 γ -CDPBで、その次に、 β -CDPBとなり、最後に α -CDPBとなった。吸着平衡定数 nK は、 β -CDPBが最も高い値を示した。 β -CDPBと α -CDPBの差は約11倍で、 γ -CDPBとの差は約5倍となった。なお、 γ -CDPBと α -CDPBの差は約2倍であった。特に吸着定数 nK は β -CDPBが最も大きく、ビスフェノールA分子が β -CDPBの内孔にうまくフィットしたため吸着定数の値が増加したと考えられる。また、フェノールの結果はKlotzの式で整理することが出来なかったが、単純に比較してみると、図7に示すように、吸着量は、 α -CDPBが最も大きな値を示した。次いで、 β -CDPB、 γ -CDPBの順となった。ビスフェノールAとフェノールでは、吸着量の値が反転する結果となった。

なお、これらの吸着において、シクロデキストリンポリマーの効果が期待できるので、竹炭の吸着剤としての付加価値を得るために、本研究では竹炭によるフェノール及びビスフェノールAの吸着を一定量の β -CD(3b)及び β -CD含む水溶性高分子(4)を添加して、吸着平衡実験より検討した¹⁸⁾。

フェノールの吸着では表2より明らかなように、飽和吸着量 n は竹炭単体とさほど変わりなかった。吸着平衡定数 nK は、 β -CDやそのポリマーを混合することにより、その値は β -CDポリマー添加、 β -CD添加、竹炭単体の順となった。これは、フェノールに対して水溶性吸着剤を入れることによりフェノールが、竹炭や水溶性高分子に吸着され吸着が促進したと考えられる。一方、表2を見ると、 β -CDや β -CDポリマーを混合した竹炭と、竹炭単体とを比べると、ビスフェノールAでは、 β -CD混合した竹炭と竹炭単体では、竹炭単体の方が飽和吸着量、吸着平衡定数がともに高い値が得られた。 β -CDポリマーを混合した竹炭と竹炭単体では、 β -CDポリマー混合した竹炭の方が飽和吸着量が高くなり、吸着平衡定数は低くなった。しかし、表2から、飽和吸着量は、さほど大きな変化は無

かった。だが、吸着平衡定数は、高い順に竹炭単体、 β -CD、 β -CDポリマーとなり変化が現れた。よって、竹炭では、ビスフェノールAに対してシクロデキストリンのような水溶性吸着剤を入れることによりビスフェノールAが、竹炭に吸着を阻害され吸着に時間がかかることがわかった。ビスフェノールAとフェノールを比べると、分子の大きいビスフェノールAが水溶性吸着剤に吸着を阻害され、分子の小さなフェノールが水溶性吸着剤と共に吸着し、ビスフェノールAの結果と逆行していた。

今回使用したシクロデキストリンポリマーは、 β -CDの水酸基をエピクロルヒドリンにて三次元的に架橋した高分子であり、CDの特異的な性質の包接作用は保持されているものと考えられる。それゆえ、ゲスト分子との結合部位は 1) CDの分子空洞空間、及び 2) ゲルの3次元の網目の格子間の2カ所によるものと考えられる。

次に、吸着に伴う熱力学パラメーターを得るため、各CDPBにおいて、ビスフェノールAの吸着を15°Cから45°Cまで10°Cずつ温度を変化させ、吸着平衡定数を測定した。その結果、温度が低くなるにつれて、15°Cの時が最も、最大吸着量、吸着平衡定数が高くなった。その吸着平衡定数 nK から得られたファントホッフプロットを図10に示した。また、ファントホッフの式を用いて結合エンタルピー(ΔH)、結合エントロピー(ΔS)、自由エネルギー(ΔG)を算出した(表3)。 ΔH とは、包接作用の状態を示し、正の値は吸熱反応を、負の値は発熱反応であることを示す。次に、 ΔS はCDPBと環境阻害物質との適合状態を示し、正の値は緩い結合を、負の値は緊密な結合状態を示している。さらに、 ΔG はCDPBにおける不可逆変化の過程を示し、値が小さいほど結合は強くなる。

CDPBとの包接の形成は一般にエンタルピー的に有利で、エントロピー的には不利な過程であり、この有利なエンタルピー変化の素過程は、(1)疎水性相互作用、(2)複合体の水和、(3)CDPB空洞内の不安定な水分子の放出、(4)CDPBの分子間のひずみエネルギーの解放であるとされている。ここで用いた包接作用は、すべて発熱反応である。 ΔS の値から、 α -CDPBが負を示しているため緩い結合、 β 、 γ -CDPBは正の値なので緊密な結合状態を伴っていると考えられる。また、自由エネルギー変化では β -CDPBにおいて最も小さい値が得られた。その結果、 β -CDPBが最も強い結合状態を形成することが示唆された。

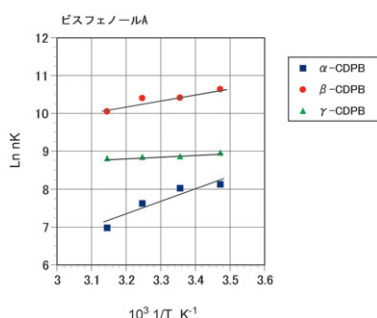


図10 各温度変化に伴う吸着定数のファントホッフプロット

Table 3 Thermodynamic Constants for Adsorption of BisphenolA by Polycyclodextrin Beads

	ΔH^0 (Kcal/mol)	ΔS^0 (cal/K mol)	ΔG^0 (Kcal/mol) ^{a)}
α -CDPB	-29.1	-32.1	-19.6
β -CDPB	-13.4	42.0	-26.0
γ -CDPB	-3.47	62.5	-22.1

a) At 25°C

3-3 分子モデル計算及び包接の様式

コンピューターを用いた分子シミュレーションにより, CDと環境阻害物質の包接作用で得られる分子複合体の安定構造を探索し, 実験結果と比較検討した。

CDは, グルコピラノース単位からなる α -1,4結合の環状オリゴ糖である。正多角形に近い断面を有する円筒状の立体構造をしている。CDの第一級水酸基側(Primary face)は狭く, 第二級水酸基(Secondary face)は広い。これは, グルコース間の立体障害と分子間水素結合のためと考えられる。CDの周辺は, 親水的で水に可溶であるがその空洞の内部は疎水的であるため疎水性化合物及び疎水性残基をもつ親水性化合物が存在すると取り込むことが知られている。また, CDの内孔の直径は α -CD=5.7Å, β -CD=7.8Å, γ -CD=9.5Åであり, 深さが約8Åである。包接される分子もしくは, 分子の一部はこの中に安定に収容されるものでなければならない²⁸⁻³¹⁾。本研究では, 1, 2のゲスト分子と3種のCD(3a, b, c)との相互作用を分子力場(MM)及び半経験的分子軌道計算(MO)により検討した。

分子力場計算は Compaq Digital Alpha Workstation上で動作する分子設計支援ソフトSpartanの MMFF94力場を用いた。ホスト分子として, α -CD(3a), β -CD(3b), 及び γ -CD(3c)を使用した。

最初に, 環境阻害物質1及び2の安定構造を探索した。構造探索には上記SpartanのMMFF94力場上で動作するモンテカルロシミュレーションを用いた。モンテカルロ計算は, ある定められた確立規則に従って系を位相空間上でランダムに変位させる方法であり, 分子のコンフォメーション構造の探索に適している。シミュレーションはSpartanの初期設定値を用いた。すなわち, 各二面角の初期配座を30度間隔で発生させ, また糖の環状部分は小澤らが開発した方法を併用した。前報で述べたように, フェノール及びビスフェノールAの各種吸着剤に対する水溶液からの吸着性は, 両者それぞれの物性の相互作用により種々変化する。吸着性におよぼす吸着物質の物性の主なものは, 親水性・疎水性のバランス, 分子サイズ, 及び親水基の電気的性質である。OSQR値の結果より, ビスフェノールAはフェノールと比べて分子も大きくまた疎水性であることがわかった。また, その分子は平面構造ではなく折れ曲がっている。それぞれの物性値はフェノールに比べ2.4倍大きい¹⁸⁾。

上記の前もって単独で最適化された両分子はSpartan上でCDと重ね合わせ, 複合体を作成した。複合体形成には図11の(a)-(d)に示すように, 1:1複合体モデルを想定して, CDの正方向及び逆方向にそれぞれの分子方向にゲスト分子のビスフェノールAを浅くまたは深く挿入して重ね合わせた場合の4種類の複合体形成を考え, これらを初期値として, 上記同様MMFF94力場にてモンテカルロシミュレーション

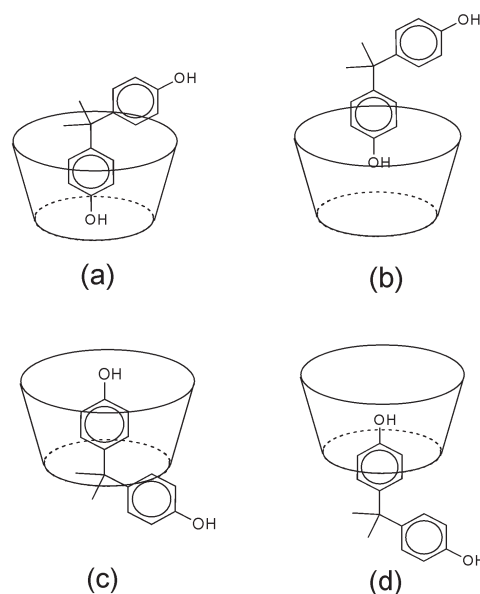


図11 ビスフェノールAとシクロデキストリンの複合体形成の模式図

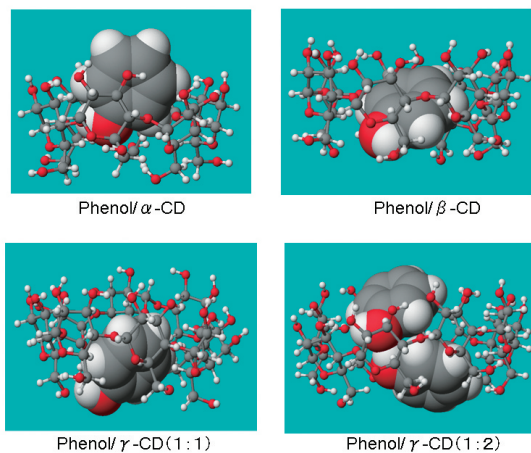


図12 最適化されたフェノールとシクロデキストリンの複合体形成の分子モデル図

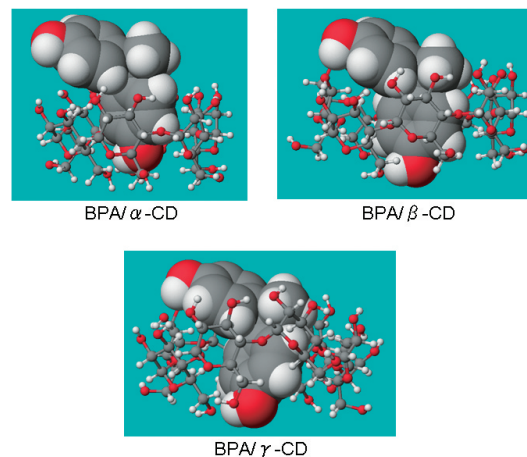


図13 最適化されたビスフェノールAとシクロデキストリンの複合体形成の分子モデル

Table 4 Change in the Energies and Their Components of Complex Formation of Phenol and Bisphenol A with CD Hosts^{a), b), c)}

	Phenol				Bisphenol A		
	α -CD	β -CD	γ -CD(1:1)	γ -CD(1:2)	α -CD	β -CD	γ -CD
Totals	-14.1016	-18.4809	-18.9576	-23.9910	-13.5063	-20.7974	-14.2079
Stretching	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	-0.2350	-0.2000	-0.1836
Bending	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3678	-2.0673	0.9977
Stretch-Bend	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0328	-0.2096	-0.0082
Out-Of-Plane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0308	0.1116	0.0219
Tors.	0.0000	-0.0001	0.0000	0.5110	0.7301	7.6527	1.6218
Elect.							
1-4 Interactions	0.0000	0.2926	0.0854	0.0216	1.0755	-0.8380	-0.6354
Nonbonded	-6.2168	-10.3476	-12.8148	-10.6453	-1.3374	-9.3540	-5.2667
VdW							
1-4 Interactions	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.2759	2.1347	0.1276
Nonbonded	-7.8848	-8.1333	-6.1427	-13.3457	-13.7112	-18.0074	-10.8773

a) Based on MM (MMFF94 force field) Calculation

b) Kcal/mol

c) Change in the energy [total energy of inclusion compound (Host-Guest)] - [total energy of Guest] + (total energy of Host)]

を試みた。フェノールの場合もビスフェノールAのモデルと同様に初期構造を作成したが、 γ -CDのみ1:1及び1:2複合体を推定し計算を試みた。ビスフェノールAとCDの場合、約19000-21000の初期配座を発生させ極小化を試みた。最安定構造はいずれも(c)の初期構造からのシミュレーションで得られた。

さらに最終的にその各複合体の極小化を同じ

MMFF94力場で行った。 α -CD(3a)、 β -CD(3b)、及び γ -CD(3c)と1,2を用いた4種類の各複合体の(a)-(d)のシミュレーションから得られた最安定化された分子複合体を図12及び図13に示した。複合体の中で各安定構造はそれぞれ異なった複合体形成を示したが、フェニル基がほぼCDの中央に含んだ複合体形成の安定構造が得られた。

Table 5 Calculated Complex Energies by Different Calculation Methods ^{a), b)}

	Phenol				Bisphenol A		
	α -CD	β -CD	γ -CD (1:1)	γ -CD (1:2)	α -CD	β -CD	γ -CD
MMFF94 ^{c)}	-14.1016	-18.4809	-18.9576	-23.9910	-13.5063	-20.7974	-14.2079
AM1 ^{d)}	-6.8277	-7.5991	-6.4962	-11.1569	-4.4749	-6.0503	-3.9731
PM3 ^{e)}	-7.1186	-12.6664	-10.1001	-15.1320	-6.2148	-14.1805	-10.6011

a) Kcal/mol

b) Change in the total energy [total energy of the inclusion compound (Host-Guest)]

- [(total energy of Host) + (total energy of Guest)]

c) Based on MM (MMFF94 force field) calculation

d) Based on Mopac (AM1) calculation

e) Based on Mopac (PM3) calculation

また各コンポーネント別のエネルギー変化を表4に示す。表中, 上からそれぞれ全エネルギー, 伸縮, 変角, 伸縮変角, 平面外変角, ねじれ, 静電及びファンデルワールス力の各コンポーネントを示す。この表から明らかなように, 各複合体形成における安定化の全エネルギーはフェノールの場合約 14-24 kcal/mol, またBPAの場合, 約 13-21 kcal/mol 減少し安定な結果が得られた。フェノールの結果では, そのエネルギーの差は α -CD, β -CD 及び γ -CDの順であり, 特に 1:2 複合体が -24 kcal/mol と最も低いエネルギー差が得られ, 実験結果と異なる順となった。ビスフェノールAの場合は β -CD が 20.8 kcal/molとほぼ最大のエネルギー差を示したが, γ -CD は 14.2 kcal/mol, α -CD は 13.5 kcal/molと低くなり, これらの結果は実験で得られた吸着定数と, その順序がほぼ一致し, 相関することが認められた。また, 各コンポーネント別のエネルギー変化から, それぞれ形態は異なるが, 静電結合力及びファンデルワールス力の効果が大きく, 水素結合及び疎水性結合により包接複合体が安定化されることが示唆された。フェノールとビスフェノールAの計算結果と実験結果との相違は今のところ, 不明であるが, 本計算では, 結果はすべて気相中で試みられたが, 実験の結果は水溶液中での結果である。今後, 水溶液モデルでの計算結果を求め, 実験結果と比較検討する必要があるものと思われる。

次に, MM計算 (MMFF94) にて最安定化した包接複合体について, 半経験的分子軌道計算プログラムである MOPAC2000 を用いて結果を考察した。MOPAC2000 より, 前章で示したように, 包接複合体の生成熱, 全エネルギー (Electronic energy, Core-core repulsion), 最高被占分子軌道 (HOMO) と,

最低空軌道 (LUMO) を算出した。表5に各包接化合物のエネルギー変化を示した。分子力場計算 (MM) の計算と同様に, 最安定化した各シクロデキストリンとフェノール及び BPA の包接作用に伴う生成熱及び全エネルギー変化 (Complex形成過程のエネルギー) は, 包接複合体のエネルギーから CD と 1 及び 2 の単独のエネルギーを足したものを引いた値であり, その差が大きくなるほど包接複合体が安定しているといえる。生成熱の変化を比較すると包接に伴うエネルギー変化はすべてマイナスであり, 包接することにより化合物が安定化されることを示している。MM計算の結果と同様に, フェノールの場合 γ -CD (1:2), γ -CD (1:1), β -CD, α -CDの順で低い安定化エネルギーが得られたが, ビスフェノールAの場合は β -CD, γ -CD, α -CD であり実験結果により近い傾向が認められた。また, ゲストとホスト間で異なった水素結合の可能性が示された。 β -CD とはフェノールのアルコール水酸基の酸素と CD の 2 級水酸基との水素結合, α -CD ではフェノール水酸基の水素と CD の第一級水酸基の酸素との水素結合, さらに γ -CD ではフェノール水酸基の水素と CD の環内のエーテル結合の酸素との結合である。これらの結果は表4の各コンポーネント別の静電エネルギーの項目の値と相関しており, 各複合体は形態が異なるが, 水素結合の関与が安定性に大きく寄与していることを示している。

以上のように, 実験的に CD をポリマー化した CDPB は比較的大きな吸着定数を有し, CD により安定な包接複合体を形成することが確認出来た。また理論的にフェノールやビスフェノールAの複合体形成における安定構造を探求すると共に, 得られた安定エネルギーや電子状態の変化の結果から, これら環境阻害

物資がどのように CD に結合されるかを推定し、実験から得られた吸着定数との相関関係を明らかにした。また包接に伴う吸着剤としての CD の役割、その電子状態が変化するかを予測するとともに、各 CD による吸着機能を推定することが出来た。今後、さらに包接能の高い CD、例えば CD を二個結合したダブル CD 誘導体等を用いることにより、より強力な吸着の開発の可能性が期待できる。

3-4 結論

分子形態の異なる 5 種の吸着剤に対するフェノール及びビスフェノール A (BPA) の 2 種の環境阻害物質水溶液からの吸着能を検討した結果、次のような知見が得られた。

- 1) フェノール及び BPA の竹炭及び活性炭への吸着は、見かけ上 Langmuir 型の吸着曲線を示し、したがって Klotz の式で整理することが出来た。また、シクロデキストリンポリマービーズ (CDPB) への BPA の吸着は竹炭、活性炭の結果と同様に、Langmuir 型の吸着等温曲線を示したが、フェノールの吸着は測定濃度範囲において、濃度の増加と共にほぼ直線的に増加した。
- 2) 活性炭のフェノールに対する飽和吸着量 n は、竹炭よりも 68 倍も大きく、また吸着定数 nK は 0.78 倍と低い値を示した。BPA の吸着では飽和吸着量 n は活性炭は竹炭と比べて約 80 倍大きく、 nK は逆に約 0.78 倍と低い値を示した。
- 3) CDPB の吸着ではそれぞれ興味のある結果が得られた。BPA の吸着では選択性が認められた。最大吸着量 n は、 γ -CDPB が最も大きな値を示した。次いで β -CDPB、 α -CDPB の順となった。吸着平衡定数 nK は、 β -CDPB が最も高い値を示した。BPA 分子が β -CDPB の内孔にうまくフィットしたため吸着定数の値が増加したと考えられる。また、フェノールの結果は Klotz の式で整理することが出来なかったが、単純に比較してみると、吸着量は、 α -CDPB が最も大きな値を示した。次いで、 β -CDPB、 γ -CDPB の順となった。フェノールと BPA では、それぞれ選択性が認められ、吸着量の値が異なる結果となった。
- 4) 竹炭への β -CD 及び水溶性 β -CD ポリマーを添加することによりフェノールでは飽和吸着量 n 及び吸着平衡定数 nK は増加し、吸着が促進されることか認められたが、ビスフェノール A では逆に阻害されることがわかった。

- 5) 各複合体形成における安定化の全エネルギーを求めたところ、フェノールの結果では、その安定化エネルギーの差は α -CD、 β -CD 及び γ -CD の順であり、特に 1:2 複合体が最も低いエネルギー差が得られ、実験結果と異なる順となった。BPA の場合は β -CD がほぼ最大のエネルギー差を示したが、次いで γ -CD、 α -CD 順で低くなり、これらの結果は実験で得られた吸着定数と、その順序がほぼ一致し相関することが認められた。また、各コンポーネント別のエネルギー変化から、それぞれ形態は異なるが、静電結合力及びファンデルワールス力の効果が大きく、水素結合及び疎水性結合により包接複合体が安定化されることが示唆された。

本研究の遂行にあたり、竹炭を製造・供与して頂いた山口県在住の佐古山進氏と、山口県立大学附属地域共生センターの石川正一先生、及び元素分析装置の利用を快諾頂いた山口大学機器分析センターと測定方法をご指導頂いた理学部の村上良子先生に深く感謝申し上げます。またシクロデキストリン試料の提供をいただいた日本食品化工株式会社に厚く御礼申し上げます。

本研究は平成 18 年度文部科学省科学研究費 (課題番号 18500580) 及び、平成 19 年度山口県立大学研究創作活動助成事業費により行なわれた。

参考文献

- 1) 日本化学会編, “内分泌かく乱物質研究最前線”, 学会出版センター
- 2) 環境省環境保健部環境リスク評価室, “化学物質の環境リスク評価 第 3 巻”
- 3) 環境省環境保健部環境リスク評価室, “化学物質の環境リスク評価 第 1 巻”
- 4) 井口泰泉・香山不二雄, “環境ホルモン研究最前線”, 学会出版センター
- 5) 井上義夫, *科学*, **55** (11), 714 (1985) .
- 6) M. L. Bender and M. Komiyama, “シクロデキストリンの化学”, 学会出版センター
- 7) 戸田不二緒・上野昭彦, “シクロデキストリン”, 産業図書
- 8) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5665 (1986) .
- 9) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 3087 (1987) .
- 10) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 891 (1988) .
- 11) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1837 (1992) .

- 12) 伊原靖二, 文部省科学研究費補助金研究成果報告書 (1985) .
- 13) 伊原靖二, 斎藤真澄, 山口女子大学特別研究費補助金研究成果報告書 (1987) .
- 14) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部 17, 1 (1991) .
- 15) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部 18, 57 (1992) .
- 16) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部 22, 9 (1996) .
- 17) 伊原靖二, 山口県立大学生生活科学部研究報告 25, 23 (1999) .
- 18) 伊原靖二, 青山和也, 今村主税, 山口県立大学大学院論集 7, 81-88 (2006) .
- 19) 伊原靖二, 赤坂尚美, 上杉和愛, 山口県立大学生生活科学部研究報告 32, 35-42 (2006) .
- 20) 工業技術院繊維高分子材料研究所, “NO, 昭 57-54553” ,日本国特許庁
- 21) 日本共通規格, “JISハンドブック45クリーンルーム” , 財団法人 日本規格協会 (2004), p743.
- 22) 伊原靖二, 中野昭夫, 山口県立大学生生活科学部研究報告, 27, 11-18 (2001) .
- 23) 伊原靖二, 今村主税, 山口県立大学大学院論集, 3, 61-70 (2002) .
- 24) 近藤精一・石川達雄・安部郁夫, “吸着の科学” , 九善株式会社
- 25) 大矢信次郎, 小坂信行, 長野県林業総合センター業務報告, 54-57, (2002) .
- 26) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918) .
- 27) I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946) .
- 28) Y. Matsui and K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 673 (1978) .
- 29) R. J. Clarke, J. H. Coates, and S. F. Lincoln, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **82**, 2333 (1986) .
- 30) H. Benesi and J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949) .
- 31) D. L. Dick, T. Venkata, S. Rao, D. Sukumaran, and D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 114 (1992) .