

# ネオス(分離濃縮システム)共同研究講座

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 准教授  
ネオス(分離濃縮システム)共同研究講座 准教授 (兼任)

木 田 敏 之

## 1. はじめに

毒性のポリ塩化ビフェニル (PCB) が混入した油は、電力会社を中心に日本国内の各所で大量に保管されており、それらを効率的に処理できる技術の確立が環境分野で強く求められている。ネオス (分離濃縮システム) 共同研究講座は、PCB 汚染油から PCB を効率よく分離濃縮する技術の確立と実用化を目指し、大阪大学大学院工学研究科と環境安全研究管理センターの下に 2010 年 7 月に開設された。

講座専属のメンバーは、中野 武 特任教授、加藤栄一 招へい准教授、野口祐樹 招へい研究員の 3 名で、工学研究科応用化学専攻の明石 満 教授、安全衛生管理部副部長の山本 仁 教授、環境安全研究管理センターの芝田育也教授、著者が兼任教員としてメンバーに加わっている。本稿では、PCB 汚染油の現状と課題、現在取り組んでいる PCB 分離濃縮技術について紹介する。

## 2. PCB の歴史と深刻な汚染油問題

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は電気絶縁性・化学的安定性に優れ、不燃性であることから、電気機器の絶縁油、加熱・冷却用熱媒体、感圧紙などに広く利用されていた。しかし、1968 年に食用油製造の熱媒体に使われていた PCB が配管作業ミスで製品に混入した「カネミ油症事件」が起き、その強い毒性が顕在化して 1972 年に製造中止、1974 年に製造・輸入・新たな使用が禁止された。以後ほぼ 30 年にわたり使用済み PCB は、電力会社をはじめとする事業者により保管されてきた。1998 年に脱塩素化分解法、水熱酸化分解法などの化学処理法が PCB 処理技術として廃棄物処理法で認められ、日本環境安全事業株式会社と各電力会社で PCB 処理が開始されたが、迅速な処理は難しく、数十 ppm 程度の微量 PCB が混入した汚染油は現在もなお未処理のまま日本国内の各所で大量に保管されている (PCB 汚染油の全量は 50 万トン以

上と見積もられている)。さらに保管容器の劣化・腐食や地震等の自然災害による環境中への PCB の漏洩が懸念されており、大量の PCB 汚染油を早急に無害化処理できる技術の確立が求められている。また世界的にも、2001 年に PCB などの残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約が採択され、2028 年までに PCB の処理を終了するという期限が設けられた。環境省では、微量 PCB 汚染油の迅速な処理技術を確立するために、2006 年 3 月から、既存の産業廃棄物焼却処理施設等で微量 PCB 汚染油を安全かつ確実に焼却処理できることを確認するための実証試験を実施している。

しかし、地域住民の説得や自治体への対応、保管場所から処理施設までの PCB 汚染油の安全な運搬体制の確立など、焼却処理を広く普及させるためには多くの課題が残されている。また、焼却処理では PCB 汚染機器等の洗浄に用いた大量の絶縁油を再利用することができない。このようなことから、より安全かつ迅速に微量 PCB 汚染油を処理でき、さらに PCB 除去後の油の再利用も可能となる、新しい処理技術の開発が強く望まれている。

## 3. 汚染油中の PCB 吸着剤としてのシクロデキストリンの利用

このような背景の下、著者らは、‘シクロデキストリン’と呼ばれる分子に着目した。シクロデキストリン (CD) はデンプンに酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖であり、グルコースが環状につながった化合物である (図 1 A)。特に、6、7、8 個のグルコースで構成される CD が代表的で、それぞれ  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CD と呼ばれている。これらの CD はドーナツのような形をしていて、分子を取り込める 1 ナノメートルほどの大きさの空孔 (穴) を持っており、この空孔の形と大きさに適合する分子を取り込む性質がある (図 1 B)。この分子を取り込む性質 (包接能) は食品、

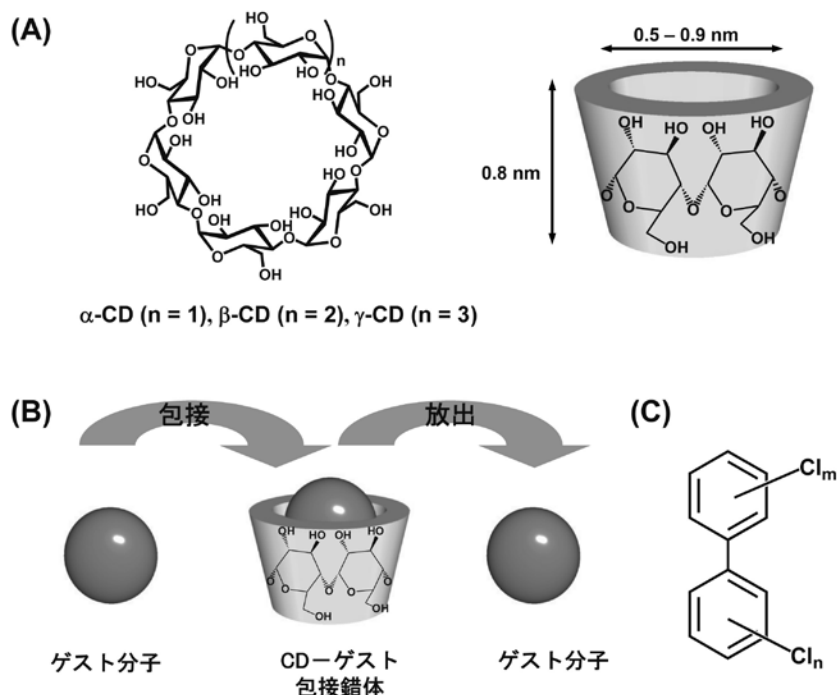


図 1. (A) シクロデキストリン (CD) の化学構造と模式図. (B) CD によるゲスト分子の包接と放出の模式図. (C) PCB の化学構造 (結合する塩素の数と位置の組み合わせにより 209 種の化合物が存在する).

化粧品、医薬品分野で広く利用されてきた。PCB (図 1 C) の分子サイズはこの CD の空孔サイズとほぼ等しいことから、著者らは、CD を適切に化学修飾して親油性を付与することで、汚染油中の PCB を選択的に包接除去できる吸着剤として働くのではないかと考えた。しかし、これまで CD による分子の包接のほとんどは水の中で行われており、油の中での包接は困難と考えられ、全くと言っていいほど検討されていなかった。著者らは、これまでの超分子化学に関する研究から得た知識と経験をもとに CD ホスト分子を分子設計することで、油の中の PCB を包接できる CD 誘導体の開発に成功した。

#### 4. 汚染油からの PCB の分離濃縮の実現

著者らは、7 個のグルコースが環状につながった  $\beta$ -CD を *tert*-ブチルジメチルシリル基で化学修飾した誘導体 (TBDMS- $\beta$ -CD, 図 2 A) が、非極性溶媒中に溶解した塩素化芳香族化合物と効果的に包接錯体を形成することを見出し、この包接現象を用いることで油中から塩素化芳香族化合物を除去できることを株式会社ネオスと共同で明らかにした<sup>1</sup>。また、ここで形成された包接錯体を有機溶剤で洗浄することで、除去した塩素化芳香族化合物を収率良く回収することもできた。例えば、PCB モデル化合物である 1,2,4-トリクロロベンゼン 90 ppm が溶解している絶縁油 240

mg 中にヘプタキス (*tert*-ブチルジメチルシリル)- $\beta$ -シクロデキストリン 18 mg を入れ、室温で 15 時間振とう後、ろ過により絶縁油と沈殿を分離することにより、絶縁油中の 1,2,4-トリクロロベンゼンがほぼ完全に除去されることがわかった。また、この沈殿をヘキサンで洗浄することにより、除去された 1,2,4-トリクロロベンゼンが収率良く回収できることもわかった。この  $\beta$ -CD 誘導体を用いることで絶縁油中に混入した 1~2 塩素化 PCB も効果的に除去できた。油の中に混入した物質を吸着除去する従来法として、活性炭やゼオライトに吸着させる方法がよく知られているが、これらは再利用が難しく、吸着した物質を回収するのに膨大なエネルギーを必要とする。特に、有害物質を除去する場合、有害物質が吸着した使用済み活性炭やゼオライトが二次汚染物となってしまうことが大きな問題となっている。その一方で、著者らの CD 誘導体を用いれば、吸着した有害物質は有機溶剤で洗浄するだけで簡単に収率良く回収でき、CD 誘導体も再利用可能となる。これにより、油中に混入した有害物質の迅速かつ省エネルギー的な分離・回収につながると考えられる。しかし、現在保管されている大量の PCB 汚染油の処理に用いるためには、合成コストを下げ、低塩素化 PCB のみならずあらゆる PCB を除去できる CD 誘導体を開発する必要がある。

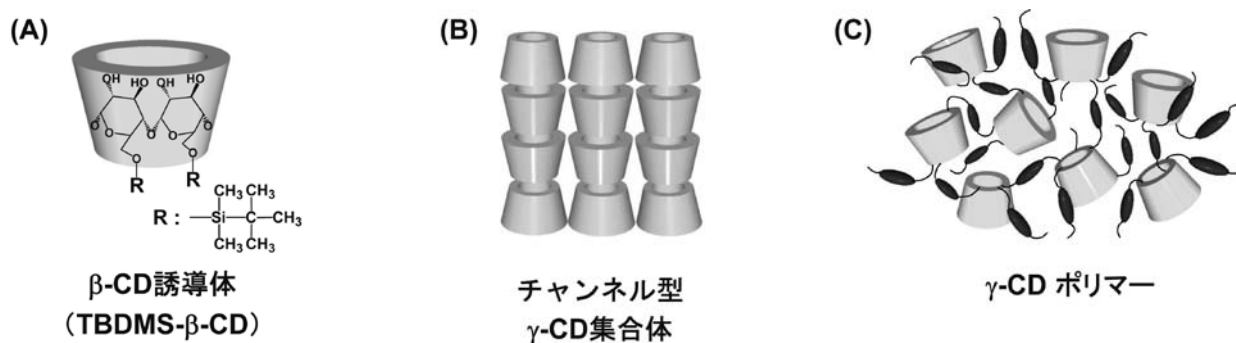


図 2. 油中の PCB 吸着剤として働くシクロデキストリン (CD) 誘導体ならびに集合体の模式図。

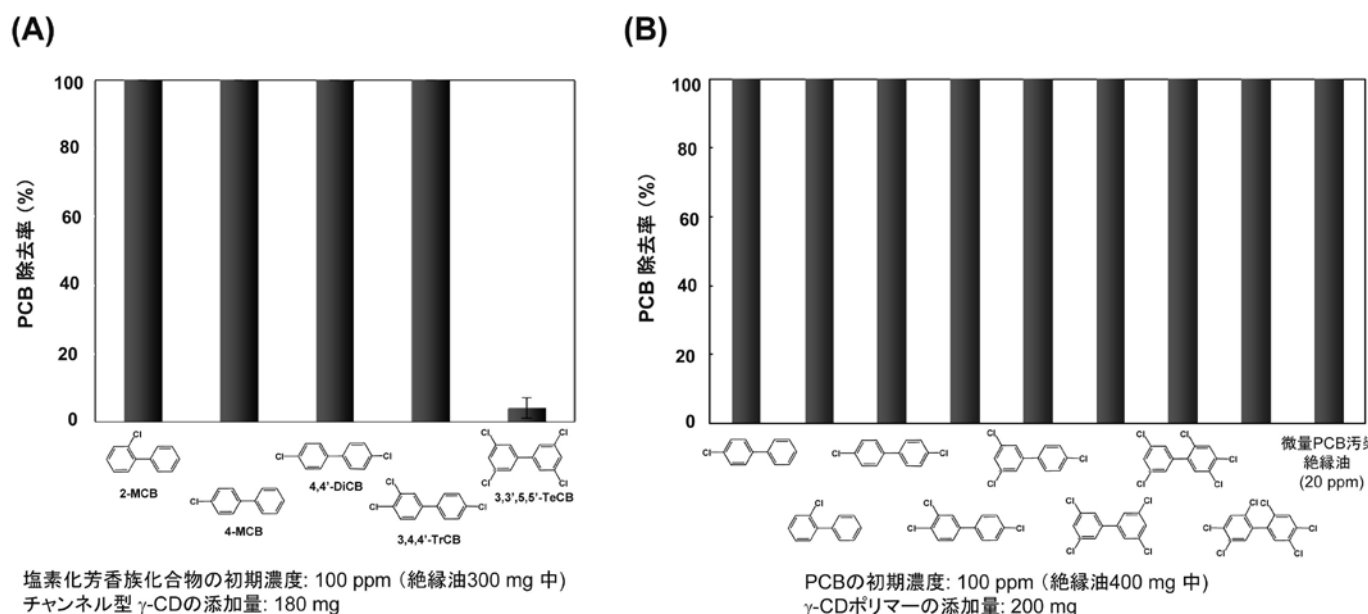


図 3. (A) チャンネル型  $\gamma$ -CD 集合体および (B)  $\gamma$ -CD ポリマーによる絶縁油中の PCB の除去。

そこで、CD に化学修飾を施すことなく、より低コストで、汚染油中の PCB 除去を実現できる吸着剤として、 $\gamma$ -CD のチャンネル型 (筒型) 集合体 (図 2B) を考えた。チャンネル型  $\gamma$ -CD 集合体は、 $\gamma$ -CD の飽和水溶液をアセトンや 2-プロパノール中に滴下するだけで簡単に低コストで調製できる<sup>2-4</sup>。興味深いことに、このチャンネル型集合体はマイクロキューブ構造をとることが電子顕微鏡観察から明らかとなった。このマイクロキューブの上下の面は CD の水酸基で占められているために親水性を示すが、その他の面は疎水性で、集合体自体が両親媒性構造となっていると考えられるため、油中での良好な分散安定性が期待できる。実際に、チャンネル型  $\gamma$ -CD 集合体の粉末 (180 mg) を絶縁油 (300 mg) 中に加えて室温で数分間振とうするだけで、粉末は 3 日後も沈澱せずに安定な分

散状態をとり続けることがわかった。さらに、 $\beta$ -CD よりも空孔サイズの大きな  $\gamma$ -CD を成分に用いることで、低塩素化 PCB のみならず様々な PCB の吸着に効果を発揮すると期待できる。著者らは、このチャンネル型  $\gamma$ -CD 集合体を吸着剤に用いて、絶縁油中の PCB に対する吸着能について評価した<sup>5</sup> (図 3A)。絶縁油 (300 mg) 中に各々 100 ppm の濃度で含まれていた 2-クロロビフェニル (2-MCB)、4-クロロビフェニル (4-MCB)、4,4'-ジクロロビフェニル (4,4'-DiCB)、3,4,4'-トリクロロビフェニル (3,4,4'-TrCB) などの PCB は、チャンネル型  $\gamma$ -CD 集合体によってほぼ完全に絶縁油中から吸着除去できることが分かった。その一方で、3,3',5,5'-テトラクロロビフェニル (3,3',5,5'-TeCB) はほとんど吸着されなかった。前四者の分子サイズが  $\gamma$ -CD の空孔サイズに適合してい

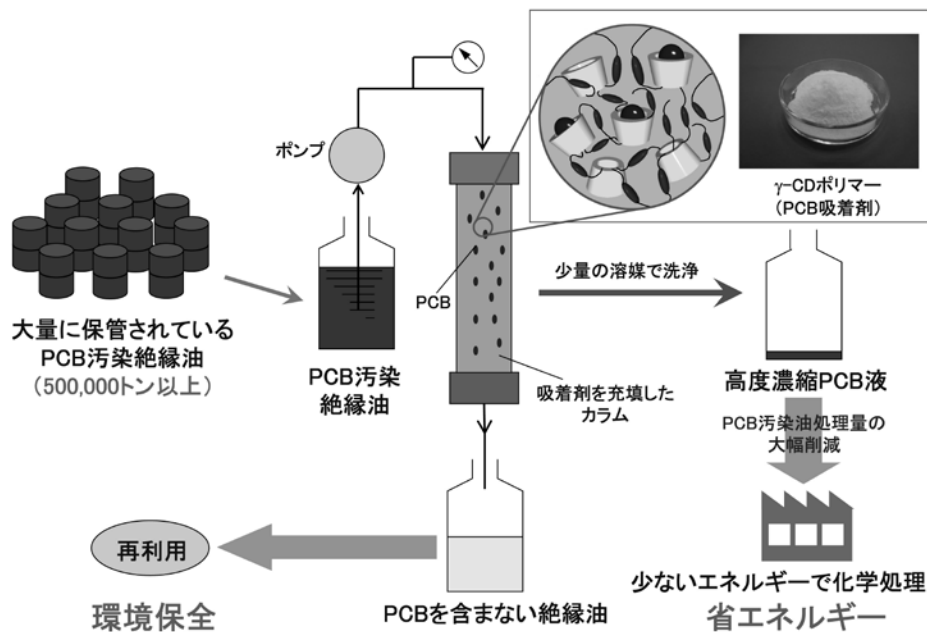


図 4. PCB汚染絶縁油から PCBを分離濃縮するシステムの模式図

るのに対して、3,3',5,5'-TeCB のサイズは空孔内に取り込まれるには大きすぎると考えられる。チャンネル型  $\gamma$ -CD 集合体は、1～3 塩素化 PCB の吸着除去には効果的であるが、4 塩素化以上のかさ高い PCB に対しては除去能をほとんど示さないことがわかった。

以上得られた結果をもとに、低コストで合成でき、4 塩素化体以上の立体的にかさ高い PCB を含めた、あらゆる種類の PCB に対応できる吸着剤として、 $\gamma$ -CD をテレフタル酸で架橋した  $\gamma$ -CD ポリマー (図 2C) を設計・合成した。この  $\gamma$ -CD ポリマーでは、 $\gamma$ -CD の空孔サイズよりも大きな PCB に対しては、複数の  $\gamma$ -CD ユニットが上下左右から取り囲むようにして PCB 分子を包接することが可能となる。この  $\gamma$ -CD ポリマーを吸着剤に用いて絶縁油中の PCB に対する吸着能を検討したところ、すべての PCB を絶縁油中からほぼ完全に除去することができた (図

3B)。また、実際に保管されている 20 ppm 濃度の微量 PCB 汚染絶縁油からも PCB をほぼ完全に除去することができ (図 3B)、汚染絶縁油中に混入している微量 PCB の除去に効果的であることがわかった。さらに、吸着後の  $\gamma$ -CD ポリマーを溶剤で洗浄することで、吸着した PCB を収率良く回収することができた。洗浄後の  $\gamma$ -CD ポリマーは 10 回以上繰り返し利用できることも明らかになった。

この  $\gamma$ -CD ポリマーをカラム内に充填し、その中を PCB 汚染油が通過するシステム (図 4、5A) を組むことで、PCB 汚染油を短時間で環境に負荷を与えずに無害化処理することができる。処理後の油は、我が国での無害化油の基準値である 0.5 ppm をはるかに下回る PCB 濃度となることから、再利用も可能となる。また、使用後の吸着剤を溶剤で洗浄することで、PCB を少量の高度濃縮液として回収することができ、

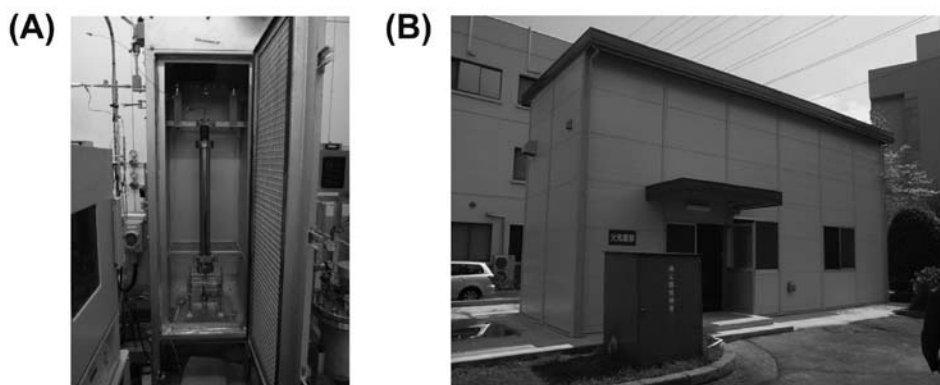


図 5. (A) PCB 分離カラム (実験室スケール) および (B) 実証試験研究用の建物の写真

現行の PCB 処理施設で省エネルギー的に化学分解処理することが可能となる。吸着剤は次の PCB 汚染油の処理に繰り返し利用できる。この吸着剤は植物由来のデンプンから生産される化合物であり、PCB 化学分解処理条件で容易に分解されることから二次汚染物となる可能性は全くない。このように、著者らが開発したシクロデキストン型吸着剤を用いる PCB 分離濃縮技術により、汚染油中に混入した PCB の迅速かつ省エネルギー的な処理が可能となり、大量に保管されている微量 PCB 汚染油の全廃に大いに貢献できるものと考えられる。

## 5. おわりに

現在、本 PCB 分離濃縮システムの環境省の認可を取得するための実証試験研究に向け、シクロデキストリン吸着剤のさらなる高性能化ならびにパイロットスケールでの PCB 分離濃縮カラムシステムの設計と開発を行っている（図 5B は昨年完成した実証試験研究用建物の写真）。汚染油処理時間の短縮、処理の低コ

スト化など、実用化のための課題は残っているが、本システムを一刻も早く実用化し、我が国のみならず世界中の PCB 問題解決に貢献したいと考えている。

## < 謝辞 >

本研究の一部は、科学技術振興機構 独創的シーズ展開事業 委託開発の支援を受けたものであり、支援に厚く感謝致します。

## < 参考資料 >

1. Kida, T.; Fujino, Y.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, M. Org. Lett. 2009, 11, 5282.
2. Rusa, C. C.; Bullions, T. A.; Fox, J.; Porbeni, F. E.; Wang, X.; Tonelli, A. E. Langmuir, 2002, 18, 10016.
3. Kida, T.; Marui, Y.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, M. Chem. Commun. 2009, 25, 388.
4. Marui, Y.; Kida, T.; Akashi, M. Chem. Mater. 2010, 25, 282.
5. Kida, T.; Nakano, T.; Fujino, Y.; Matsumura, C.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, M. Anal. Chem. 2008, 80, 317.

(応化 平成元年卒 3 年前期)

## 住所変更等のご連絡はお早めに

住所変更等の変更が生じた場合は、E-mail・FAX・郵送・電話により、なるべく早く事務局までお届け下さい。

**FAX・郵送の場合は**、同封の『変更届』に必要事項をご記入の上、お送り下さい。

**E-mail の場合は**、『変更届』の内容を直接メールにご記入いただくか、メールで様式をご請求下さい。従来どおり、お電話でも承っております。

\* 市町村合併や住居表示変更の場合も、一定期間を経過しますと、「宛所に尋ねあたらず」として返送されます。

\* ご自宅はそのまゝの場合でも、ご本人のみ転送届が出されていますと、1 年経過後に転送期間切れで返送されます。転送期間が切れる前にお忘れなく、ご連絡下さい。

『変更届』は、工業会会員データを正しく更新するためのもので、他の目的には使用いたしません。テクノネット「会員動静」欄への掲載についても、ご本人の意思確認ができたもののみ掲載いたしますので、『変更届』送付の際は、必ず掲載の可・不可をご記入下さい。