

分子鑄型を用いた有害環境汚染物質の 選択的除去技術の実用化

Completion and practical application of the selective removal technique of harmful compounds in the environment using molecularly imprinting

教授 彼谷 邦光
Professor
Kunimitsu Kaya



In this project, we aim development of new techniques for selective removal as well as effective analyses methods of environmental pollutants. The achievements of this year are (1) newly separation media “spongy-monolith” and (2) novel technique based on interval immobilization technique. (1): we utilized spongy-monolith which is one of the sponge-like materials for separation media on liquid chromatographic separation. And, the spongy-monolithic column could be used for effective pretreatment of bisphenol A using on-line column switching LC system. (2): one of paralytic shellfish poisons (PSP); saxitoxin could be effectively purified by newly developed separation media prepared with the modified interval immobilization technique.

2008年度より環境科学研究科の研究室としてスタートした「分子鑄型プロジェクト」は、環境省の『ナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業』のテーマとして掲げられており、有害環境汚染物質の選択的除去技術の実用化を目指した研究に取り組んでいる。基本となる技術は、改良型の分子インプリント法であり、その概念図をFigure 1に示した。この概念に基づき、これまでに多種多様な物質に対する選択的分子認識技術を確立しており、本プロジェクトでは更なる実用化を見据えて、様々な基材開発に取り組んでいる。本年度の研究成果としては、(1)超高速水処理、分析に適したスポンジ様モノリスの開発、(2)新規概念に基づく水溶性化合物の効率的分離・濃縮があげられる。以下に、本年度の成果について示す。

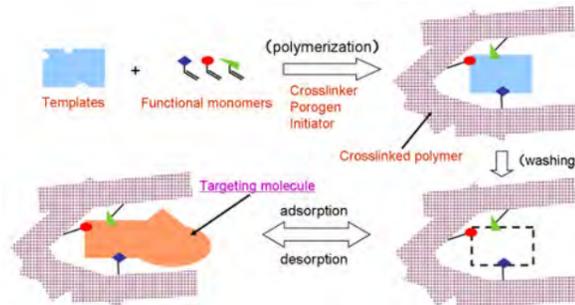


Figure 1. Concept of modified molecular imprinting

高速分析を可能とする新規媒体

近年、分析対象物質の増加に伴って、環境、生化学、化学合成など分野では、超高速分析の開発が求められている。これらの多くの場合において、分析前処理における夾雑成分の除去や希薄成分の濃縮が必須であり、カラムスイッチング法と呼ばれるオンライン濃縮・分析システムを利用すれば、分析前処理における目的を達成することは可能である(Figure 2)。しかし、一般的な分離媒体を用いた場合には、“高速前処理”を達成することは難しく、これを可能にするための新規分離媒体開発について、以下に記す。

我々は、これまでに扱われたことのない材料を用いて、分離媒体としての可能性を評価した。評価に用いたのは、スポンジ状のモノリス型材料で(“Spongy-monolith”と呼んでいる)、通常、断熱材や防音、緩衝材といった発泡体に似た性質を示す材料である。合成方法は至ってシンプルであり、ポリオレフィン系のポリマーチップと水溶性物質(塩や水溶性高分子など)を熱融解させ、均一に混合する。その後、加熱条件下で筒状に押し出し成形、冷却することで柱状の高分子を得る。さらに、その高分子から超音波洗浄により水溶性物質を洗い流すことで、多孔質で柔軟性のある高分子を得ることができる。

実際に得られた高分子媒体の写真(走査型顕微鏡写真(SEM)を含む)をFigure 3に示した。SEMから分かるように、Spongy-monolithは10μm以上の細孔を有しており、この細孔サイズは、ポリオレフィンや水溶性物質、あるいは反応条件の違いによって、容易に制御できる。ここで、一般的なモノリス型媒体では、細孔サイズが数μmであることが普通であり、それ以上大きくすることは極めて困難である。このように、成形性、柔軟性、操作性どれをとっても既存の分離媒体より優れており、次に、分離媒体としての実用性を明らかにするため、クロマトグラフィーによる評価を行った。

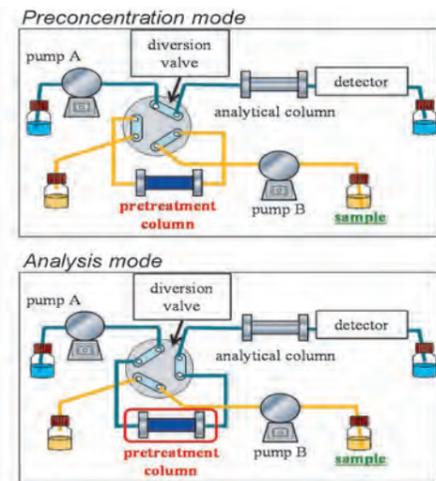


Figure 2. On-line column switching LC system

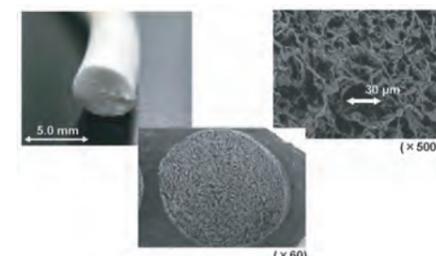


Figure 3. Physical appearance and SEM images of spongy-monolith

外径4.7mmのSpongy-monolithを内径4.6mmのステンレスカラムに充てんし、液体クロマトグラフィーのカラムとして評価を行った。

結果、最も重要であると考えられる高速分析への可能性については、9.9ml/minの送液においても、負荷圧が9.2MPaであり、既存の分離媒体としては極めて高速分析に適した媒体であると言える。実際に、同じカラムサイズで一般的な粒子充てん型カラムを用いた場合、2.0ml/minが圧力の限界値である。一方、高速使用が可能とされるモノリス型カラムでさえも、6.0ml/minの時点で圧力の上限である20.0MPaに到達する。

このことから、Spongy-monolithが低圧・高速分析に適していることが分かる。さらに、溶媒耐性も良好であり、一般的な逆相モードに使用される移動相である緩衝液(pH3~10)や有機溶媒(メタノールやアセトニトリル)に対しても、耐性があることが確認できている。そこで、Spongy-monolithを前処理剤として、カラムスイッチングシステムの前処理剤に組み込み、内分泌かく乱化学物質であるビスフェノールAの濃縮を試みた。その結果が、Figure 4のクロマトグラムである。クロマトグラムが示すように、濃縮前では検出が不可能であったビスフェノールAが、明確なピークとして検出され、その回収率は95%以上であった。

濃縮サンプルの濃度も、1.0ppbから0.5ppmまで同じく95%以上の回収率であり、いずれの場合も濃縮に要した時間は10分である。以上のことから、Spongy-monolithが分析前処理の分離媒体として有用であり、今後の環境分析における実用化が期待できる。

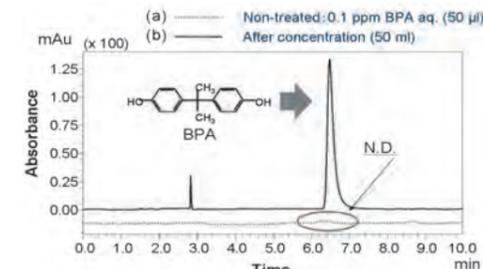


Figure 4. On-line concentration of BPA using spongy-monolith

“毒”を正確に捕捉する技術

我々の開発の基となる分子インプリント法(上述)では、問題点として、認識部位の不均一性がある。これは、従来の手法では過剰量の機能性モノマーを用いるために、構築される認識部位が均一ではなく、捕捉する能力(結合力)も不均一である。もう一つの問題点は、閉鎖系の認識部位の存在で、概念図からも分かるように、架橋高分子内

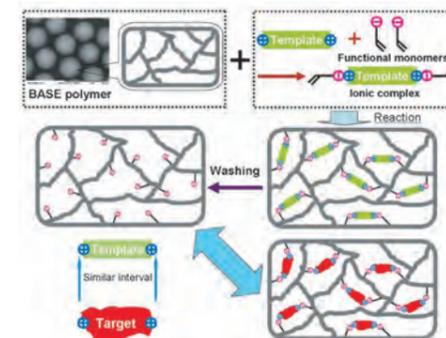


Figure 5. Concept of modified interval immobilization technique

部に認識部位が閉じこめられ、機能しない部位が多く存在する点である。これらの問題点を一気に克服する手段として、今回新たな手法を開発した。我々が新たに開発した手法は、主に水溶性の化合物を対象とするもので、Figure 5に示すような手順で認識部位を構築する。

従来の手法とは異なり、基材の架橋ポリマー微粒子に、付加的に認識部を構築する手法である。鑄型分子と機能性モノマーのイオン結合型錯体は、ポリマー粒子状の残存ビニル基と反応し、細孔表面に結合する。この手法を用いれば、認識部位が全て表面に露出していることとなり、閉鎖された部位が無くなる。さらに、イオン性の錯体を用いるため、認識部位の均一性が保たれ、本来の目的を達成できる。

ここでは、麻痺性貝毒として知られるサキシトキシンを対象物質として扱い、評価を行った。サキシトキシンに対する吸着選択性を評価した結果がFigure 6である。サキシトキシンの標準サンプル(既知濃度)中に、一定量のポリマーを投入し、一定時間経過後に、吸着したサキシトキシン量を算出した。ここで、Controlと記したのは、認識部位は構築されておらず、単に機能性モノマーがランダムに配置された媒体を意味する。この図が意味するところは、TBTAを鑄型として用いたポリマー(TBTA-P)では、サキシトキシンに対する吸着能が高いことである。さらに、イオン交換容量はほとんど差が無く、つまり、官能基間の距離を精密に認識できたことを示唆している。これに加えて、TBTA-Pを用いて、貝抽出物中のサキシトキシンを分離・濃縮した結果、極めて良好に選択的濃縮が可能となった。これらの結果より、本新規手法は、分離媒体の新たな道を創成したと言え、これまで分離が困難であるとされてきた天然物の分離・精製に寄与すると期待される。

研究プロジェクト

- ・受託研究：環境省ナノテクプロジェクト(分子鑄型)
- ・受託研究：科学技術振興機構 CREST
「オイル産生緑藻類Botryococcus(ボトリオコッカス)高アルカリ株の高度利用技術」(共同研究者)
- ・科研費 基盤 A
「炭化水素産生藻類による石油代替資源の開発に関する研究」(分担)
- ・科研費 基盤 B(海外)
「広域スケールにおける有毒アオコの動態機構の解明」(分担)

2008年のアクティビティ

【招待講演等】

- 彼谷邦光、久保拓也、細矢 憲、(2008)
「分子鑄型を用いた有害物質の選択的除去技術」
JST Innovation Bridge 11月27日 東京ビッグサイト

印刷論文(英文)

1. “NIES certified reference material for microcystins, hepatotoxic cyclic peptide toxins from cyanobacterial blooms in eutrophic water bodies”, T. Sano, H. Takagi, M. Nishikawa, K. Kaya, Anal. Bioanal. Chem., 391, 2005–2010, 2008
2. “New values of molecular extinction coefficient and specific rotation for cyanobacterial toxin cylindrospermopsin”, T. Sano, S. Kikuchi, T. Kubo, H. Takagi, K. Hosoya, K. Kaya, Toxicon, 51, 717–719, 2008
3. “High Throughput On-line Preconcentration Using ‘Spongy-monolith’ Prepared by Pore Templates”, T. Kubo, F. Watanabe, K. Kaya, K. Hosoya, Chem. Lett., 37(9), 950–951, 2008
4. “Selective Adsorption of Water-soluble Ionic Compounds by Interval Immobilization Technique Based on Molecular Imprinting”, T. Kubo, Y. Tominaga, F. Watanabe, K. Kaya, K. Hosoya, Anal. Sci., 26, 1633–1636, 2008 他

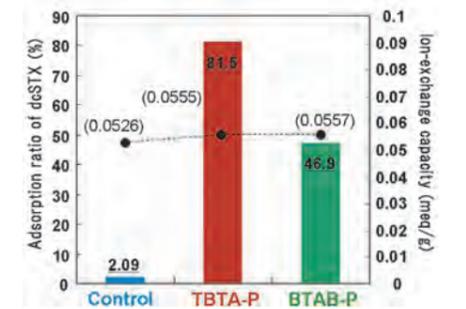


Figure 6. Adsorption ratio of STX and ion-exchange capacity on each polymer