

第1期 分子鑄型プロジェクトの成果

The Results on the First Phase of the Molecularly Imprinting Project

教授 彼谷 邦光

Professor
Kunimitsu Kaya

The selective removal of harmful compounds from waste waters is a very interesting for the cost-down of the water-treatment. However, the selective removal of target compounds is very difficult since matrices in waste waters are usually complex. Our findings suggest that the molecularly imprinting technique is one of the most possible techniques for the selective removal of target compounds from complex matrices-containing waste waters.

In the first phase of the project, we have progressed development of the pseudo-molecularly imprinting techniques for recognition of 3D-structures of organic compounds, hydrophilic monolithic structures materials using organic polymers, and preparation methods for fixing the molecularly imprinted particles on the surface of the continuous porosity organic polymers. Furthermore, we have developed a new membranes hybridized with molecular-imprinted particles and continuous porosity organic polymers for selective removal of harmful compounds in waste-waters. The hybridized membranes showed the quite low passing-pressure when water is passed through the membrane. A selective removal system of harmful compounds in water has been developed. The system consisted of the hybridized membranes and a high-sensitive fluorescent detector for monitoring of the amount of adsorbed materials. Super-sensitive analytical systems for harmful chemicals in the environment have been also developed.

要約

第1期分子鑄型プロジェクトの終わりにあたって、これまで開発した基礎技術の改良と更なる新技術の開発の概要を述べたい。擬似分子鑄型技術の更なる発展型である化合物の3次元構造認識法の確立、高性能基材となる可能性を持つ有機モノリス合成の技術を上記システム構築にフィードバックさせた。これまでに開発した基礎技術を用いて水環境中の有害物質の選択的吸着膜を擬似分子鑄型粒子と連通多孔体高分子とのハイブリッド膜として開発し、その選択的吸着システム、および環境汚染物質の高感度分析システムを構築した。さらに擬似分子鑄型粒子のリサイクル化技術を確立することによって、プロジェクト当初の研究目標を達成した。最終年度で行った研究には将来の環境保全技術の萌芽となる研究も含まれている。

1. 三次元構造認識分子鑄型の開発

麻痺性貝毒であるドゥモイ酸に対する選択的分離に関する評価結果を示した。ドゥモイ酸を構造柔軟性物質として位置づけ、三次元的な構造認識能の可能性を探索し、クロマトグラフィの手法とコンピュータモデリングによる評価を合わせることで、エネルギー的観点から考察を行った。その結果、ドゥモイ酸が取り得る構造を勘案して、それに相当する認識部位を構築することによって、対象物質であるドゥモイ酸は最安定構造から容易に構造を変化させ、認識部位に取り込まれることが明らかとなった。これは、ドゥモイ酸自体の構造変化に伴うエネルギー変化よりも、認識部位に取り込まれる際の安定化エネルギーが有利であることから推察され、本研究で新たな概念を構築したと言える。

2. 親水性モノリスカラムの開発

最近注目を集めているモノリス型カラムについて、高親水性を示す媒体の開発を目的とし、水溶性架橋剤および水溶性溶媒(水を含む)を用いて、新規モノリスを調製した。調製したモノリスは、走査型電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡によるモルフォロジー評価を行うと共に、通水試験を行いカラム仕様としての可能性を評価した。その結果、水溶性架橋剤を用いた場合でも、モノリス構造を有する媒体の調製が可能となり、さらに、水中においてもその構造が維持されていることが明らかとなった。

3. 吸着媒体への定量性機能付与のための官能基導入法の開発

本研究では、活性基の定量的、かつ、高密度での導入を可能とする一方で、そのいずれの導入率においても相互に比較的類似した共連続構造を得ることが可能な画期的な手法の開発に成功した。また、導入した活性基には、プローブとなる化合物の定量的な導入も可能であることが分かり、これにより、研究実施に対する大きな問題であった、分子鑄型粒子と発泡体ハイブリッド間の化学的接合に関して、また、蛍光検出に向けての蛍光プローブの定量的な導入に関する大きなブレークスルーが得られたと考えている。

4. 環境汚染物質の高感度分析システムの開発と試作に関する研究

微量の環境化学物質を定量分析する際、信頼性の向上や検出感度の増大には環境試料に共存する妨害物質の除去を含む選択的濃縮が不可避となることが多い。本研究にお

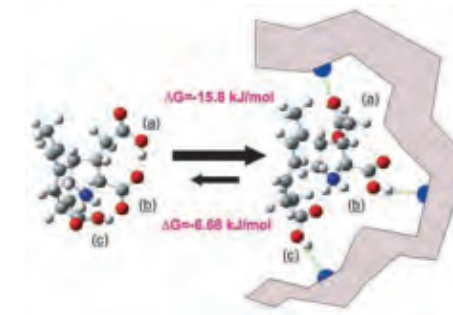


Fig.1 A new 3D interaction sites of the molecularly imprinting for flexible molecules such as domoic acid (Nemoto, K., et al. J. Am Chem Soc. 129, 13626-13632 (2007)).

いて、高分子樹脂原材料であるビスフェノールA即ち2, 2-bis(4-hydroxyphenyl) Propane (BPA) と代表的な天然女性ホルモンである17β-エストラジオール(17β-estradiol, E2)をモデル化合物として、これを効果的に選択的濃縮する前処理媒体としてインプリントポリマー充填剤を作成し、表面に化学修飾を施すことにより、妨害成分の大幅低減を可能にした。妨害成分除去の効果は、多くの検出法に高感度化をもたらす。その効果は、定性情報が得やすいことから需要が高まっている高速液体クロマトグラフ-質量分析計(LC-MS)において確認した。今回の研究は、前処理用充填剤の表面修飾効果の再確認、直線性、再現性など分析手法としての妥当性を検討し、さらに実用上問題の大きな前処理、分析カラムの連続使用における圧力上昇を抑制する工夫をおこなった。次にこの方法で河川水実試料を用いて、100回の連続分析を実施し、耐久性確認を行った。

5. 擬似分子鑄型粒子と連通多孔体高分子とのハイブリッド膜による水中の有害物質の選択的除去技術の確立

サブミリサイズの細孔を有する連通多孔体樹脂に、ある特定物質を選択的に吸着、捕捉できる分子鑄型ポリマー粒子を担持させることにより、河川や工場排水等の実環境水中の微量な有害物質除去を目的に、連通多孔体樹脂の製造技術開発と、この連通多孔体樹脂に分子鑄型ポリマー粒子をハイブリッド化したものの実地水を用いた吸着能等の特性評価を行った。

連通多孔体樹脂は、架橋ポリオレフィンの発泡技術を基に、これに水溶性樹脂を混合し、発泡後に水抽出で水溶性樹脂を溶出させて連続した細孔を形成する方法を見出し、通水性に優れたものを得られることが分かった。また、得られた連通多孔体樹脂の物性、耐薬品性及び安全性の評価を行い、実用化に耐え得る見通しを得た。

開発した連通多孔体樹脂への分子鑄型ポリマーのハイブリッド化は、分子鑄型ポリマーの連通多孔体樹脂表面への露出性と密着性について、SP値に関する考察や連通多孔体樹脂、分子鑄型ポリマーへの官能基導入の検討を行った。

さらに、ビスフェノールAを選択的に吸着できる分子鑄型ポリマーをハイブリッド化した連通多孔体樹脂を用い、実際の河川水で吸着実験を行った。

研究プロジェクト

- 受託研究：環境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)

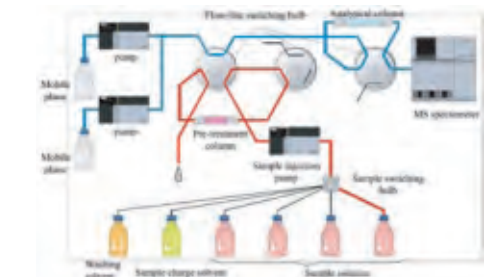


Fig.2 A Fully automated analytical HPLC-MS system using the highly selective pre-treatment column for the super-sensitive analyses (Watabe, Y. et al. J. Chromatogr. A. 1120, 252-259. (2006)).

- 受託研究：Agilent Technologies Foundation: Novel endocrine disruptors produced by cyanobacteria (blue-green algae)
- 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「広域スケールにおける有毒アオコの胴体機構の解明」(分担)

2009年アクティビティ

招待講演

- 1) Kaya, K. (2009) Hydrocarbons produced by Japanese Botryococcus. (Symposium on Biofuel) International Phycology Congress 9th (6th Aug. Tokyo)
- 2) Kaya, K. (2009), Possibility of algal lipids as industrial ingredients, Tsukuba 3E International Forum. (Aug. 8th at Tsukuba international Hall)
- 3) 彼谷邦光 (2009) トキシンからバイオ燃料まで—藻類二次代謝の世界—アジレント創立10周年記念VIPセミナー特別講演(9月3日幕張ホテルマンハッタン)
- 4) Kaya, K. (2009) (special lecture) A prospect of utilization of algal lipids for fuel oil, The third Asian Symposium on Plant Lipids. (Nov. 28th at Yokohama)

印刷論文(英文)

- 1) Tominaga, Y., Kubo, T., Kaya, K. and Hosoya, K. (2009) Effective recognition on the surface of a polymer prepared by molecular imprinting using ionic complex. *Macromolecules*, 42, 2911-2915.
- 2) Ogura, T., Watabe, Y., Fujita, T., Kubo, T., Hosoya, K., and Kaya, K. (2009) Automated pre-treatment technique for the determination of bisphenol A and 17-beta-estradiol in river water by multi-valve column switching LC/MS. *Bunseki Kagaku* 58, 293-299.
- 3) Kubo, T., Watanabe, F., Kimura, N., Kaya, K. and Hosoya, K. (2009) Novel polymer monolithic column for hydrophilic compounds. *Chromatographia* 70, 527-532
- 4) Codd, G.A., Morrison, L.F., Nath, M., Sano, T. and Kaya, K. (2009): Extraction of cyanostatin and their analysis with microcystins and anabaenopeptin-A, in a 21-year archive of cyanobacterial bloom samples. *Algological Studies* 130, 53-68.
- 5) Takagi, H., Nagano, K., Sano, T., and Kaya, K. (2009) Investigation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in freshwater and seawater in Thailand. *J. Environ. Chem.* 19, 479-485.