

最先端・次世代研究開発支援プログラム
事後評価書

研究課題名	オイル中の有害物質を効率的に完全除去・回収できる革新的植物性吸着剤の開発
研究機関・部局・職名	大阪大学・大学院工学研究科・准教授
氏名	木田 敏之

【研究目的】

本研究では、オイル中に混入したポリ塩素化ジフェニル (PCB) やトランス脂肪酸などの人体に有害な物質を効率的に完全除去・回収できる革新的植物性吸着剤の開発を目的としている。

絶縁油中に混入したポリ塩化ジフェニル (PCB) や植物油中に含まれるトランス脂肪酸など、オイル中に混入した有害物質の除去は、安全・安心で持続可能な社会を形成する為に早急に解決すべき課題である。PCB はコンデンサや変圧器中の絶縁液体としてかつては広く用いられていたが、その毒性ならびに環境への高蓄積性が明らかになり、我が国では 1972 年に使用が禁止された。しかし、微量の PCB 混入絶縁油は現在もなお未処理のまま大量に (50 万トン以上) 保管されており、現行の処理法だけでは処理に膨大な時間とエネルギーを要することが問題となっている。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、PCB を全廃できる処理技術の確立が急務となっている。一方、食品として広く利用されている植物油を加工、精製、調理する時に生成するトランス型の脂肪酸 (トランス脂肪酸) がヒトの健康に深刻な影響を及ぼすことが世界規模で問題となっている。トランス脂肪酸は LDL コレステロール (悪玉コレステロール) を増加させ、HDL コレステロール (善玉コレステロール) を減少させる作用があり、多量に摂取し続けた場合には動脈硬化などによる虚血性心疾患のリスクを高めることが知られている。このよう

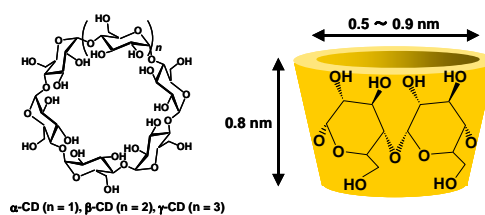


図 1. シクロデキストリンの化学構造と模式

ようなことから、トランス脂肪酸を含む製品の使用を規制する国が増えており、我が国でも、健康に対する意識の高まりとともに食品中のトランス脂肪酸低減に取り組む企業が増加している。このような背景の下、本研究者は、オイル中の PCB やトランス脂肪酸などの有害物質を効率的に除去できる吸着剤として、‘シクロデキストリン (CD)’ と呼ばれる、植物由来の環状オリゴ糖に注目した。CD はバケツの底を抜いたような形をしていて、内径 0.5~0.9 nm の空洞になっており (図 1)、この空洞の形と大きさに適合する分子を取り込む性質 (包接能) がある。

本研究者は最近、CD の水酸基の一部を *tert*-ブチルジメチルシリル基で化学修飾した化合物が、非極性溶媒やオイル中に溶解した 1,2,4-トリクロロベンゼンや 4-クロロビフェニル等の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 (図 2)、この包接現象を用いることでオイル中から塩素化芳香族化合物を簡単にほぼ完全に除去できることを明らかにした (*Org. Lett.* 2009, 11, 5282.)。さらにそこで形成された包接錯体を *n*-ヘキサン等の有機溶剤で洗浄するだけで、除去した塩素化芳香族化合物を収率良く回収できることも見出した。一方、α-CD 誘導体を吸着剤に用いることで、植物油中のトランス脂肪酸エステルを選択的に除去できることも明らかにした (特願 2009-205977)。これまでオイル中に混入している有機化合

物を除去する方法として、活性炭やゼオライトに吸着させる方法が用いられてきたが、これらの吸着剤は再利用困難で、吸着した有機化合物を回収するのに膨大なエネルギーを必要とするという欠点を有している。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、本研究者が開発した 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、オイル中に混入した有害物質の迅速かつ省エネルギー的な除去・回収につながると考えられる。

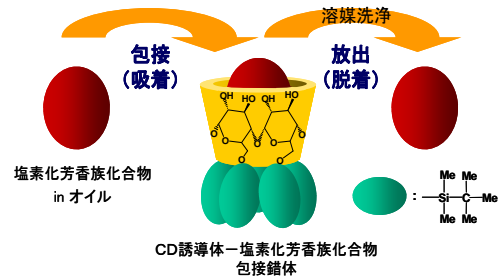


図 2. CD 誘導体によるオイル中の塩素化芳香族化合物の包接 (吸着) と放出 (脱着) の模式

従来、CD は水中に溶解した有機化合物をその空孔内に取り込んで包接錯体を形成することにより、水中の有機化合物を除去できることが知られていた。それに対し、オイル中の有機化合物と包接錯体を形成しオイル中から有機化合物を分離除去した例は全く知られていない。CD の空孔内部が親油性であることから、溶媒として大量に存在するオイル分子よりも有機ゲスト化合物を優先的にその空孔内に取り込むのは至難の業であり、オイル中での CD 誘導体と有機ゲスト化合物間での錯体形成はきわめて困難であると永く考えられ、実現されていなかった。このような背景から、CD 誘導体がオイル中の有機化合物と包接錯体を形成することを見出し、この現象をもとに、汚染オイル中に混入した有害物質を効率的除去・回収できる吸着剤の開発を行う本研究は、世界で唯一のものであり、独創性ならびに新規性がきわめて高いと言える。

本研究目的を達成するために、以下の 3 つの研究テーマを設定する。

1. 非極性場でのシクロデキストリン (CD) ホスト分子による分子認識化学の基礎の確立

すでに機能を見出している 6-*O*-*tert*-ブチルジメチルシリル化 CD の構造をもとに種々の CD 誘導体を設計・合成し、それらのオイル中を含めた非極性場での分子認識能をまず明らかにする。ここで、用いるゲスト分子を PCB やトランス型脂肪酸から、種々の芳香族化合物や脂肪族化合物に拡張し、非極性場で CD 誘導体による包接が可能なゲスト分子の構造的特徴を明らかにする。また、非極性場で効果的な包接能を示す CD ホスト分子の構造的特徴についても明らかにする。さらに、形成される包接錯体の構造ならびに包接錯体形成の機構を解明することで、非極性場での CD による分子認識現象を統一的に理解し、‘非極性場での CD による分子認識化学’の基礎を確立する。

2. 絶縁油中のポリ塩化ビフェニル (PCB) を効率的に完全除去・回収できる高性能吸着剤の開発

上記 1 で得られた知見をもとに設計した CD 誘導体を吸着剤に用いて、絶縁油中の PCB に対する包接能 (吸着能) について検討する。実用化を見据えて、吸着された PCB を効率的に回収できる最適条件を検討後、吸着剤の再利用可能性についても検証する。得られた結果を吸着剤の分子設計にフィードバックさせることにより、絶縁油中に混入した PCB を効率的に完全除去・回収できる高性能 PCB 吸着剤を開発する。

3. 植物油中のトランス脂肪酸類を効率的に除去・回収できる高性能吸着剤の開発

植物油中のトランス脂肪酸類の高効率除去に適した CD 誘導体を設計・合成し、トランス脂肪酸包接能 (吸着能) について検討する。実用化を見据えて、吸着されたトランス脂肪酸類を効率的に回収できる最適条件の検討とともに吸着剤の再利用可能性について検証する。得られた結果を吸着剤の分子設計にフィードバックさせ、植物油中のトランス脂肪酸類を高効率除去・回収できる高性能トランス脂肪酸吸着剤を開発する。

【総合評価】	
	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】	
① 総合所見	
<p>オイル中に混入した PCB やトランス脂肪酸などの有機物を効率的に完全除去・回収できる植物性吸着剤であるシクロデキストリン (CD) の開発のため、(1) 非極性場での CD ホスト分子による分子認識化学の確立、(2) 絶縁油中の PCB を効率的に完全除去・回収できる高性能吸着剤の開発、(3) 植物油中のトランス脂肪酸を効率的に除去・回収できる高性能吸着剤の開発を目指し、その目的をほぼ達成したと評価される。ただ、報告書からはどのような PCB やトランス脂肪酸を除去できたのか、分離技術としての限界、分離速度や分離容量などの実用化に向けての基礎情報が不明な部分が認められた。限界も含めてより正確な報告が望まれる。</p>	

② 目的の達成状況	
<p>・所期の目的が <input checked="" type="checkbox"/> 全て達成された ・ <input type="checkbox"/> 一部達成された ・ <input type="checkbox"/> 達成されなかった)</p>	
<p>本研究では、オイル中に混入した PCB やトランス脂肪酸などの有機物を効率的に完全除去・回収できる植物性吸着剤であるシクロデキストリン (CD) の開発を目的としている。このため、(1) 非極性場での CD ホスト分子による分子認識化学の確立、(2) 絶縁油中の PCB を効率的に完全除去・回収できる高性能吸着剤の開発、(3) 植物油中のトランス脂肪酸を効率的に除去・回収できる高性能吸着剤の開発を目指した。</p> <p>(1)の目的は何をもって確立というかややあいまいではあるものの、CD ホスト分子とゲスト分子間の包摂錯体の構造ならびにその形成メカニズムを明らかにしており、分子認識化学の基礎は確立されたと判断できよう。</p> <p>(2)についてはγ-CD ポリマーによって PCB が完全除去されるとともに、吸着 PCB を回収できることを示した。種々の異性体がある PCB のうち、どのようなものが、どの程度の速度ならびに容量で除去されたか報告書からは不明であるものの、PCB 除去・回収、さらには汚染油の再利用のための基盤技術の確立という点では、ほぼ目的を達成したといえよう。</p> <p>(3)についても植物油中のトランス脂肪酸エステルに対して選択的吸着能を有する CD 誘導体を開発した。完全除去には至っていないものの、所期の目的はほぼ達成されたと判断できる。</p> <p>このように、本研究ではその目的をおおむね達成したと判断できる。</p>	

③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

(1) 非極性場での CD ホスト分子による分子認識化学の確立においては、CD ホスト分子とゲスト分子間の包摂錯体形成のためには、ゲスト分子が芳香環を有するとともに CD の空孔に適する分子サイズを持つこと、また、CD の親油性や非極性溶媒の種類、さらにはゲスト分子と溶媒の相互作用も影響を与えることを明らかにした。一方、非極性溶媒と β -CD ホスト分子の組み合わせがキラル分子の識別にも有効であることも見出している。このように、非極性場での CD ホスト分子の分子認識化学の基礎は確立され、今後の環境、食品、医薬品などの分野の発展に貢献できる基礎的成果が得られたと判断できる。

(2) 絶縁油中の PCB を効率的に完全除去・回収できる高性能吸着剤の開発については、 γ -CD ポリマーや β -CD ポリマーによって絶縁油中の低濃度 PCB (100ppm) が 99.9999%以上と完全除去されることを示した。また、吸着 PCB は有機溶媒による洗浄で回収できるとともに、ポリマーが再利用できることを示した。種々の異性体がある PCB のうち、どのようなものが、どの程度の速度ならびに吸着容量で除去されたかは報告書からは不明であるものの、従来の分解法と比較して低コストの PCB 除去・回収、さらには汚染油の再利用が可能な新たな技術の基盤が確立できたと評価できる。

(3) 植物油中のトランス脂肪酸を効率的に除去・回収できる高性能吸着剤の開発についても、2, 6 位の水酸基をメチル化した α -CD がエライジン酸エステルと head-to-tail 型配列で 2:1 の包摂錯体を形成し、この包摂錯体の高い安定性がトランス脂肪酸の選択性の発現に関与し、選択的吸着能を示すことを明らかにした。また、吸着したトランス脂肪酸エステルは有機溶剤で回収できた。したがって、完全除去には至っていないものの、安全な食用油提供の基盤技術が確立できたとと思われる。

④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

CD が水中の有機化合物を除去することは知られていたが、非極性溶媒や油中の有機化合物を除去できることを示したことは、分離・分析化学、合成化学、さらには環境化学などの関連する研究分野への波及効果は大きいと期待される。

とくに、油中の PCB やトランス脂肪酸の除去・回収につながる基盤技術を確立したことは、環境化学の発展や現在問題となっている絶縁油中の PCB 除去技術の展開にもつながり、環境問題の社会的・経済的な解決にも大きく貢献できると期待される。

したがって、本研究はグリーンイノベーションとして、また健康食品関連のライフイノベーションとしても大きな貢献につながる効果が得られるものと期待される。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

研究報告会の実施など、研究推進のためのマネジメント体制は十分である。また、指摘事項に対しても対応している。助成金で購入した機器は本研究推進のために有効に使用されるとともに、今後の研究推進にも有効に使われるものと期待される。

研究成果、特に基礎研究に係る発表が十分にある点は評価されるものの、PCB やトランス脂肪酸エステルの除去・回収といった実用面に関する論文が専門的な学会誌等へあまり公表されていない点が、今後の実用化に際して懸念される。新たな科研費の取得や企業との共同研究による実用化の進展に期待したい。

産業財産権の取得やサイエンスカフェなどの国民対話も十分に行われているものと評価される。