

多孔質セルロースビーズの四級化と 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸とその類似物質の除去への応用

日大生産工(院) ○寺坂 健人

日大生産工 齊藤 和憲 朝本 紘充 南澤 宏明 山田 和典

1. 結論

クロロフェノキシ系除草剤は双子葉植物に対して効果があるが、イネなどの単子葉植物には影響を与えないことから選択性除草剤として利用されている。2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)はクロロフェノキシ系除草剤の中で最も多く使われており、他に4-クロロフェノキシ酢酸(4-CPA)、2-クロロフェノキシ酢酸(2-CPA)など塩素原子の数や位置が異なるクロロフェノキシカルボン酸(CPCA)がある。しかし、2,4-Dは魚類の内分泌系への影響、哺乳類の発達及び甲状腺への影響などから内分泌かく乱作用があることが報告されており[1]、水環境中からの除去が求められている。除去法として促進酸化分解やマイクロ波光分解、吸着などが研究されており、その中で吸着は二次汚染を引き起こすことなく水媒体中から対象物質を除去できるという利点から有効な除去法であると考えられる。本研究では化学的改質が容易である、水や多くの有機溶媒に不溶であるなどの特徴を利用して天然由来であるセルロースからCPCAを除去するための吸着材の開発を目指した。多孔質セルロースビーズをグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド(GTMAC)で処理することで四級アンモニウム基を導入し[2]、得られた四級化セルロースビーズのCPCA吸着挙動を四級アンモニウム基量、初期pHなどの実験条件を変えて評価した。

2. 実験

2.1 官能基の導入

5 wt%のNaOH水溶液中で多孔質セルロースビーズ(粒径: 300 μm , 空隙率: 87%)を攪拌した後、濃度が0.10~2.0 MとなるようにGTMAC溶液を加えて65°Cで所定時間攪拌することで四級アンモニウム基を導入した。

2.2 四級アンモニウム基量の決定

所定量の四級化セルロースビーズをHCl水溶液に浸漬し、平衡後のHCl水溶液をNaOH水溶液で滴定することによって初濃度との差から四級アンモニウム基量を決定した。

2.3 CPCAの吸着

四級化セルロースビーズ添加量、四級アンモニウム基量および初期pHを変えて四級化セルロースビーズを2,4-D、4-CPAおよび2-CPA水溶液に浸漬し、所定時間ごとに吸光度を測定することで吸着量を求め、吸着挙動を評価した。特に記載がない限り、30°Cで濃度0.20 mM、pH 3.7のCPCA水溶液50 mLに10 mgの四級化セルロースビーズを加えて吸着実験を行った。

3. 結果および考察

3.1 四級アンモニウム基量の決定

四級アンモニウム基によるイオン交換によって消費されたHCl量は四級化セルロースビーズ添加量に比例したため、傾きから四級アンモニウム基量を決定した。四級アンモニウム基量は反応時間とGTMAC濃度を変えることで調整し、反応時間2時間、GTMAC濃度2.0 Mで0.84 mmol/gまで上昇した。

3.2 CPCAの吸着

四級アンモニウム基量0.41 mmol/gの四級化セルロースビーズを用いて四級化セルロースビーズ添加量を変えてCPCAの吸着を行うと、図1に示すように吸着量は添加量に比例し、吸着容量は添加量に対してほぼ一定となったことから四級化セルロースビーズへのCPCAの吸着が量論的に進行することがわかった。

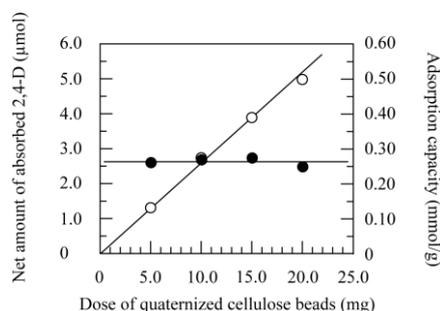


Fig. 1 Changes in the net amount of adsorbed 2,4-D (○) and adsorption capacity (●) with the dose of quaternized cellulose beads with the content of quaternary ammonium groups of 0.41 mmol/g.

Quaternization of porous cellulose beads and their application to removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its analogues

Kento TERASAKA, Kazunori SAITOH, Hiromichi ASAMOTO,
Hiroaki MINAMISAWA, and Kazunori YAMADA

さらに四級アンモニウム基量依存性を検討すると、2,4-Dの吸着容量は図2に示すように四級アンモニウム基量に対して上昇して0.67 mmol/gで最大となり、4-CPAと2-CPAの吸着においても同様の傾向が得られた。さらに、吸着容量を四級アンモニウム基量で割ることで求められる吸着比は、いずれのCPCAの吸着においても四級アンモニウム基量0.41 mmol/gで最大となり、2,4-Dでは0.68を、4-CPAでは0.53を、2-CPAでは0.57を示して最大となった。これは2,4-Dでは導入された四級アンモニウム基の約2/3が、4-CPAと2-CPAでは約1/2が吸着部位として作用していることを意味する。

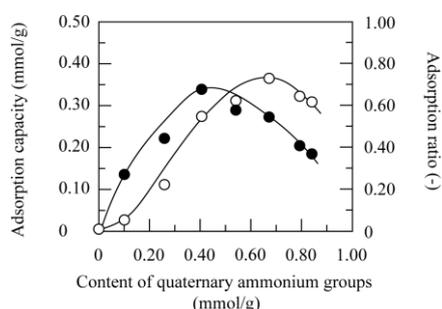


Fig. 2 Changes in the adsorption capacity (○) and adsorption ratio (●) with the content of quaternary ammonium groups for adsorption of 2,4-D on the quaternized cellulose beads.

四級アンモニウム基量0.41 mmol/gの四級化セルロースビーズを用いてpH依存性を検討すると、図3に示すように吸着容量は2,4-DではpH 3.7で、4-CPAと2-CPAではpH 4.0で最大となった。この結果はpKa値の違いによる解離度の差に起因すると考えられ、2,4-DのpKaは2.73と4-CPAの2.95、2-CPAの2.92[3]に比べて低いので、2,4-Dの方がより低いpHで最大吸着容量が得られたと考えられる。また、いずれのCPCAにおいてもpH 5.0~6.0で最大吸着容量の約50%の吸着容量が得られているので、四級化セルロースビーズはpHを調製することなく環境水中のCPCAの吸着に利用できると考えられる。

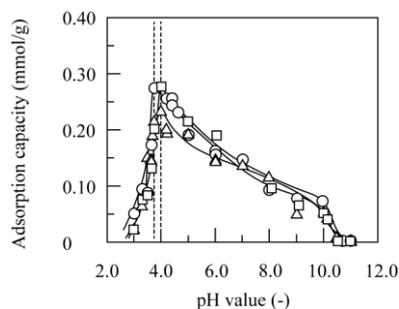


Fig. 3 Changes in the adsorption capacity with the pH value for adsorption of 2,4-D (○), 4-CPA (△), and 2-CPA (□) on the quaternized cellulose beads with 0.41 mmol/g.

pH 3.7で四級アンモニウム基量0.41 mmol/gの四級化セルロースビーズに2,4-Dを吸着させた際の吸着挙動を擬一次動力学式と擬二次動力学式を用いて解析すると、表1に示すように擬一次動力学よりも擬二次動力学式に高い相関係数を示し、長い浸漬時間で従った。4-CPAと2-CPAの吸着においても同様の結果が得られたことから、四級化セルロースビーズへのCPCAの吸着は濃度に依存する化学吸着であることが示唆された。

Table. 1 The kinetic parameters calculated by pseudo-first order and pseudo-second order models for adsorption of 2,4-D on the quaternized cellulose beads with 0.41 mmol/g.

| | Pseudo-first order | Pseudo-second order |
|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| Q_{eq}^{exp} (mmol/g) | 0.274 | 0.274 |
| Q_{eq}^{cal} (mmol/g) | 0.266 | 0.282 |
| r^2 | 0.9810 | 0.9994 |
| Kinetic constant | $k_1=4.20$ (1/h) | $k_2=19.9$ (g/mmol·h) |
| Time range (min) | 15 | 260 |

4. 結論

導入される四級アンモニウム基量は四級化の際の反応時間とGTMAC濃度によって調整でき、四級アンモニウム基量の異なる四級化セルロースビーズを用いてCPCAの吸着を行うと、吸着容量は四級アンモニウム基量が0.67 mmol/gで、吸着比は0.41 mmol/gで最大となった。また、pH依存性を検討すると、2,4-DではpH 3.7で、4-CPAと2-CPAではpH 4.0で吸着容量が最大となり、いずれのCPCAにおいてもpH 5.0~6.0の範囲で最大吸着容量の約50%の吸着容量が得られたことから、四級化セルロースビーズは環境水中においても吸着能を有し、pHを3.7~4.0に調整することでより高い吸着容量が得られると期待できる。吸着挙動は擬一次動力学よりも擬二次動力学式に高い相関係数を示し、長い浸漬時間で従った。この結果は四級化セルロースビーズへのCPCAの吸着には化学反応が関与していることを示す。今後は種々の実験条件で吸着挙動を評価し、さらに動力学および吸着等温式による解析を進める。

参考文献

- [1] D. H. Grabrant, M. A. Philbert, *Crit. Reviews Toxicol.*, **32**, 233-257 (2002).
- [2] T. Kopač, M. Krajnc, A. Ručigaj, *Cellulose*, **29**, 1435-1450 (2022).
- [3] N. Nelson, S. Faust, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 1186-1188 (1969).