

四級化セルロースビーズのクロロフェノキシ系除草剤成分除去への応用

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. 緒論

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、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。2,4-Dは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懸念されており[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、水や多くの有機溶媒に不溶である特徴を利用してセルロースから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、濃度、温度などの実験条件を変えて評価し、動力学式と吸着等温式を用いて吸着挙動を考察した。

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、0.10~2.0 MとなるようにGTMAC溶液を加えて65°Cで所定時間攪拌した。セルロースビーズへの四級アンモニウム基の導入はFT-IRとXPSによって確認した。

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 セルロースビーズの四級化

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。IRスペクトルでは四級アンモニウム基中のメチル基に帰属する1476 cm^{-1} とC-Nに帰属する1416 cm^{-1} のバンドが、XPSスペクトルでは、402.7 eVに $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ に帰属する N_{1s} のピークが検出されたことから四級アンモニウム基が導入されたことを確認できた。

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、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。

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1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。吸着比はいず

Application of quaternized cellulose beads to removal of chlorophenoxy herbicides

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

れのCPCAにおいても四級アンモニウム基量0.41 mmol/gで最大となった。

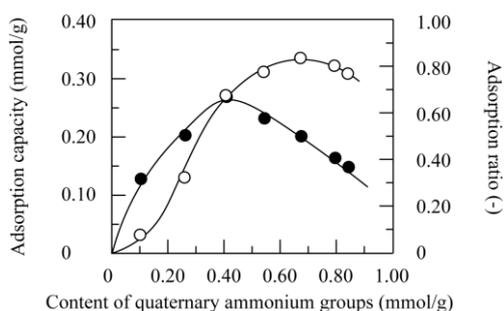


Fig. 1 Changes in the adsorption capacity (○) and adsorption ratio (●) with the content of quaternary ammonium groups for adsorption of 2,4-D on the quaternized cellulose beads.

四級アンモニウム基量0.41 mmol/gでpH依存性を検討すると、図2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=2.73は4-CPAの2.95、2-CPAの2.92[3]に比べて低いため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を調整することなく環境水中でのCPCAの吸着除去に利用できると考えられる。

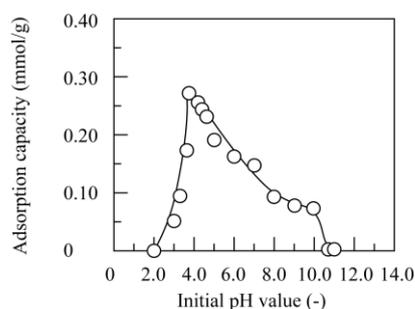


Fig. 2 Changes in the adsorption capacity with the initial pH value for adsorption of 2,4-D on the quaternized cellulose beads with 0.41 mmol/g.

pH 3.7, 四級アンモニウム基量0.41 mmol/gでの2,4-Dの吸着挙動を擬一次と擬二次動力式を用いて解析すると、表1に示すように擬一次よりも擬二次動力式に対して高い相関係数で、かつ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}^{sp} (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

濃度依存性について検討すると、吸着容量と初速度は濃度が高いほど大きくなり、Langmuir吸着等温式が成立したことから、吸着が化学的に進行することが裏付けられた。さらに、温度依存性について検討すると、温度が高いほど初速度は大きくなり、擬二次動力式から求めた速度定数 k_2 の値は大きくなった。速度定数から活性化エネルギーを算出すると、51.2 kJ/molとなり、この結果も化学吸着であることを支持した。これらの結果から、CPCAの解離したカルボキシ基とセルロースビーズに導入した四級アンモニウム基間でのイオン結合によって吸着が進行していると考えられる。

3.3 CPCAの脱着

CPCAを吸着した四級化セルロースビーズを10 mMのNaOH水溶液に浸漬させると5分以内に90%以上が脱着したので、濃度依存性や溶離液の違いについても今後検討する。

4. 結論

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、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ので、環境水中からの除去にも利用できると考えられる。さらに動力式や吸着等温式による解析から吸着が化学的に進行することがわかり、四級化セルロースビーズがCPCAに対して優れた吸着挙動を有する吸着材として利用できると期待できる。

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).