

環境ホルモン除去用磁気分離技術を開発

～ 超伝導による環境浄化を目指して～

平成13年6月28日

独立行政法人 物質・材料研究機構

1. 概要

独立行政法人 物質・材料研究機構(以下物材機構)の小原健司主任研究員(強磁場研究グループ)は、平成7年度より、超伝導マルチコアプロジェクトにおいて、超伝導の環境浄化技術への応用として、高温酸化物超伝導体を用いた磁気分離システムの研究開発を進めてきた。その結果、この度、いわて産業振興センターと共同で、特殊な表面処理を施した磁性微粒子を磁気分離することにより、内分泌かく乱物質(環境ホルモン)を容易に吸着・脱離できる技術を開発した。

従来の環境ホルモン除去方法は、活性炭や分離膜、樹脂を使用する。このため、目詰まりを引き起こしたり、吸着飽和や強固な吸着などが生じ易いので、大量処理には不向きであり、使用済み吸着剤などの二次廃棄物も多いことが欠点であった。

今回の技術では、磁性粒子の表面に疎水(水となじまない性質)処理を施し、環境ホルモンを吸着する性質を与える。この疎水処理した磁性微粒子を水に添加し、水中の環境ホルモンを吸着する。続いて、環境ホルモンを磁性粒子とともに超伝導磁石で吸着し、水から分離する。分離後、環境ホルモンは磁性微粒子から、アルコールなどで洗浄することによって脱離する。

本技術では、微粒子を使用しているところから、単位量あたりの表面積が広く吸着量が大きい。また、強磁性であるため水中に分散していても磁場を利用することにより容易に分離、除去できる。さらに、吸着した環境ホルモンはアルコールなどの有機溶媒を添加することにより、磁性微粒子から容易に脱離できるから、磁性微粒子を再利用することができる。従って、二次廃棄物の発生は極めて少量であり、一方、環境ホルモンはたとえ微量であっても、高濃度に濃縮し、逃すことなく補足することができる。

超伝導磁石を用いる利点は、永久磁石よりはるかに強い磁場を、電力消費を

少なく発生できることから、大量の処理が可能なシステムを軽量小型に実現できることである。液体ヘリウムを不要な高温酸化物超伝導磁石の場合は、ダムや河川・湖・工場など様々な場所に設置することができる。更に、短時間(今回の磁石では1分)で磁場のオン・オフができることから(金属系超伝導体では長時間必要)、捕集微粒子の吸着・除去を短時間に繰り返すことが可能であり、装置稼働効率を高水準に保つことができる。

2. 疎水性磁性微粒子の特徴

一般に、環境ホルモンは疎水性を持つ。このため、溶媒が水系で吸着剤が疎水性であれば、疎水性相互作用により、環境ホルモンは吸着剤に吸着する。本技術はこの原理を利用するものである。まず、強磁性微粒子であるマグネタイトの表面を疎水性化する。すなわち、炭素が18個直列につながった、疎水性の直鎖アルキル基(オクタデシル基)をマグネタイト表面に化学的に結合させ、疎水性化する(図1参照)。

この疎水性化マグネタイトは粒径が数十ナノメートルと小さく、単位量当たりの吸着表面積が広い。また、水中への分散性もよい(固まらない)ので、大量処理に向いている。さらに、アルコール等の有機溶媒を用いて、環境ホルモンが吸着した疎水化マグネタイトを洗えば、簡単に有機溶媒に溶離しオクタデシル基から脱離する。このためマグネタイトは再利用でき、二次廃棄物がほとんど生じない。従って、環境に優しい分離技術となる。

3. 今回の成果

3.1 疎水表面マグネタイト微粒子の合成

マグネタイト微粒子はフェライト化法により合成した。本方法で合成したマグネタイトは粒径が数十から百数十ナノメートルと細かく、表面の水酸基の個数も多いので、表面処理に有利である。

表面処理には、オクタデシルトリクロロシランという炭素が18個直列に並んだ化合物を、シラン化反応によって、化学的にマグネタイト表面に結合した。化学的に結合しているため、繰り返し使用に対して耐久性がある。

疎水性は、疎水化処理したマグネタイトをペレットに、水滴を滴下することにより確認した。疎水化マグネタイトは水滴を滴下すると、撥水性を示し(水を弾き)、水滴が球状になった。他方、疎水化処理していないマグネタイトは

撥水性を示さず水滴はしみ込んだ。また、赤外吸収スペクトル法(IR)により、マグネタイト表面に直鎖アルキル基が存在することを確認した。

3.2 ビスフェノールAの除去

図2に環境ホルモンの除去および疎水化マグネタイトの再生手順を示した。

環境ホルモンとしてビスフェノールAを2.7ppm含む水溶液200mLに1gの疎水化マグネタイトを添加した。この溶液をよく攪拌した後、磁気分離によりマグネタイト粒子を分離、除去した。残った上澄み液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により定量した結果、図3に示したように、磁気分離処理後のビスフェノールAの濃度は0.2ppmと約1/10以下に減少した。

更に、より濃い20ppmのビスフェノールA水溶液に対して、3g/Lの割合の疎水化マグネタイトにより2段の磁気分離を行ったところ、ビスフェノールAの濃度は1/100の0.2ppmまで濃度を減少した。

3.3 疎水マグネタイトの再生

ビスフェノールA吸着マグネタイトをメタノール・エタノール・アセトニトリル等の有機溶媒ですすいで磁気分離し、残った液をHPLCで分析すると高濃度のビスフェノールAが検出された。すなわち、マグネタイトからビスフェノールAが脱離しており、再生することができた。さらに、吸着・洗浄を5～6回くり返したが吸着能力の低下は見受けられなかった。

3.4 砂鉄に対する疎水化、及び、ビスフェノールAの吸着

自然界に大量に存在し、簡単に入手できる強磁性鉱物の砂鉄について、疎水化処理を行った。疎水化処理した砂鉄は一部が水に浮くなど撥水性を示した。

ビスフェノールAを2.2ppm含む10mlの水溶液に疎水化砂鉄を4g添加し、攪拌後、磁気分離により砂鉄を除去した。残った上澄み液をHPLCで定量したところ濃度が1/2の1.1ppmに減少した。前述の疎水化マグネタイトより吸着能力が劣るのは砂鉄の粒径が大きいためと考えられる。

4. 波及効果

現在、環境ホルモンなど、環境に深刻な問題を与える物質は放出してはならないという世論が高まり、法の整備が開始されている。様々な環境浄化技術が

検討されているが、大量処理が可能で、二次廃棄物を出さない技術の開発が望まれている。このことは、とくに、除去しようとする物質を吸着する吸着剤の性質や挙動が重要であることを意味する。

本技術において開発した吸着剤の疎水化マグネタイトは、強磁性を持っているため、超伝導マグネットを用いた磁気分離システムにより、二次廃棄物を出さずに環境ホルモンを分離、除去が可能である。この磁気分離システムは、特殊なフィルターなどを使用しないので、自らは廃棄物を出さない。また、発生磁場を1分という短時間で増減できるので、磁気分離部にたまる物質を短時間で洗い流すことができ、システムとしての効率が高い。さらに、このシステムは液体ヘリウムを必要としないので、運転が容易で、設置場所にも制約がなく、あらゆる場所で稼働できる(図4)。

5. 今後の展望

環境ホルモンは60種類程度が知られているが、これらはすべて疎水性であり、本方式による浄化が可能と考えられる。さらに、マグネタイト粒子表面への修飾物質を変えることにより、様々な物質を分離対象に選択したり、対象物質との相互作用を加減したりすることができる可能性がある。今後は、例えば、有害金属イオンなどを吸着するような表面修飾マグネタイトの合成にも挑戦していきたい。また、マグネタイトの代わりに、安価な砂鉄を利用した吸着剤を開発することができれば、磁気分離システムの経済性はさらに向上する。

医学分野における応用としては、マグネタイト表面に患部を治療する薬を吸着し、磁場により患部に移動させて治療する、ドラックデリバリーシステムのようなことができる可能性もあるだろう。

酸化物超伝導体の磁石に関しては、さらに性能が優れた超伝導線材を開発し、磁石の設計を最適化することによって、磁気分離システムの性能を一層向上させて行くことが必要である。

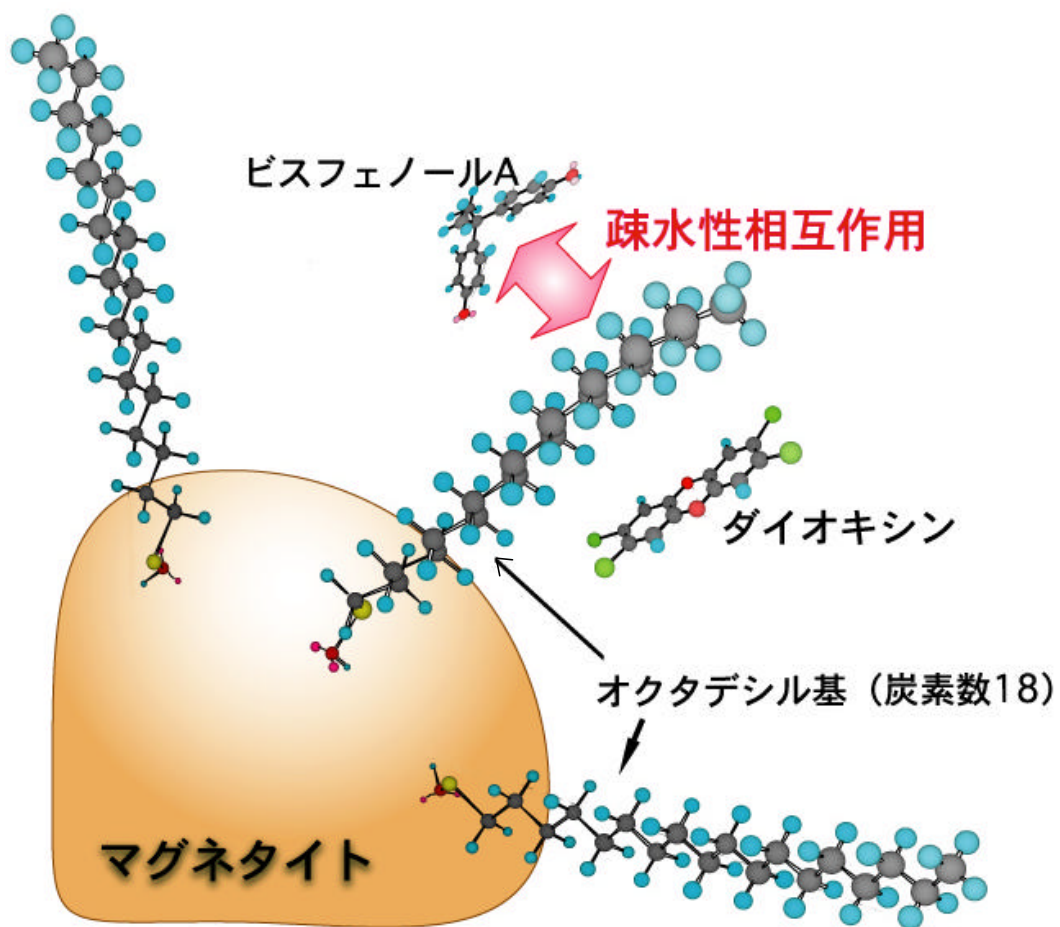


図1 . マグネタイト粒子表面の疎水化と、環境ホルモン吸着の原理

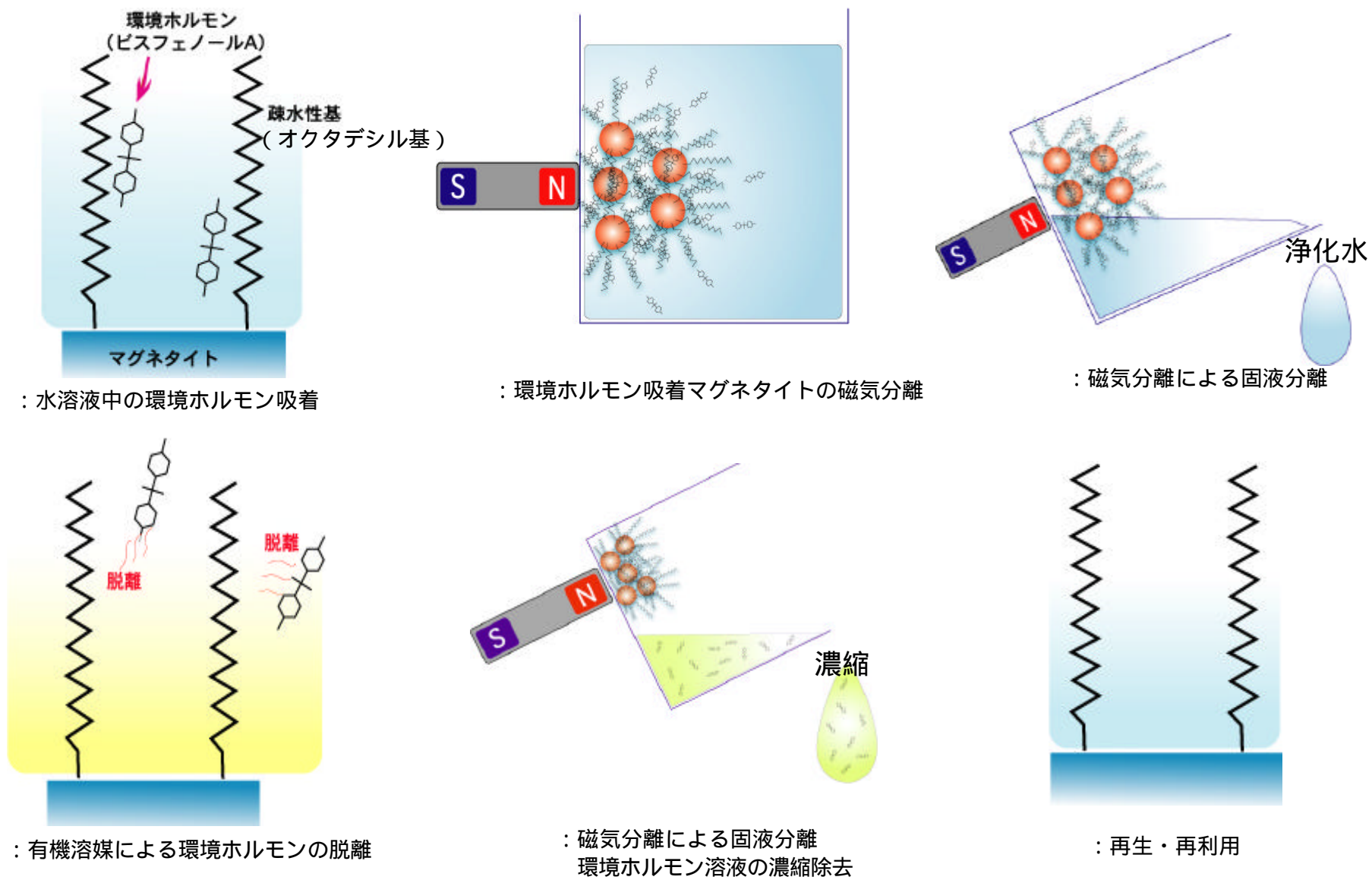


図2：環境ホルモン除去および疎水化マグネタイト再生手順

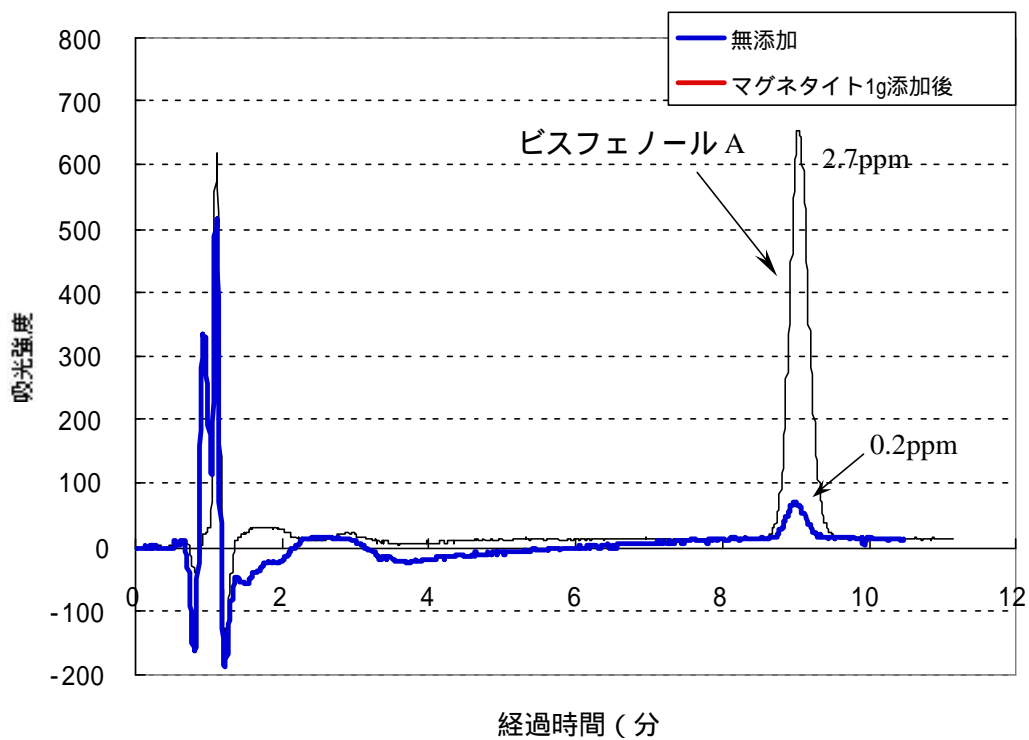


図3：疎水化マグネタイト添加前後のビスフェノールAのクロマトグラム

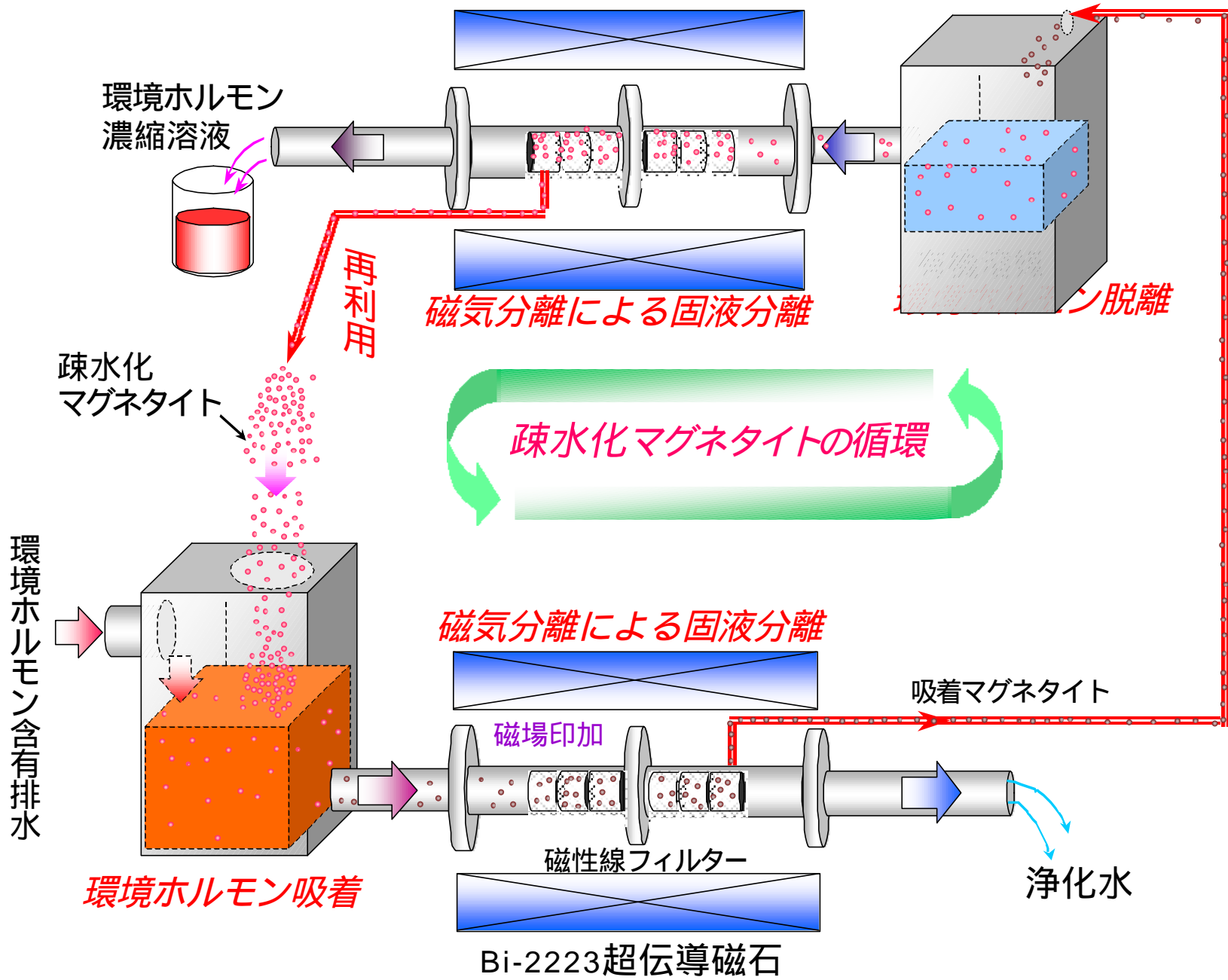


図4：環境ホルモン浄化システム

問い合わせ先

独立行政法人 物質・材料研究機構

総務部総務課広報係(電話:0298-59-2026)

(研究内容に関すること)

同機構 材料研究所 強磁場グループ

小原健司(電話:0298-59-5069)

e-mail: OHARA.Takeshi@nims.go.jp