

ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム)の土壌による消失Disappearance of poly(sodium α -hydroxyacrylate) by soil

0330119 諸田百合子 Yuriko MOROTA

1. 背景と目的

衣料用合成洗剤には界面活性剤の働きを補強するビルダーが配合されている。現在この目的で使用されている合成ゼオライトは、ビルダー性能が不十分な上、水に不溶であることによる問題が指摘されている¹⁾。

当研究室では水溶性ポリマーであるポリ(α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム):PHA について、これまでにカルシウム捕捉能、アルカリ緩衝能²⁾、さらに油脂汚れに対する洗浄効果³⁾を確認してきた。そこで、環境適合性も含めたビルダーとしての利用性を探るため、生分解性の検討を始めた⁴⁾。昨年度までに、下水処理場の流入下水では PHA を 14 日間処理しても PHA は質、量共に変化しないが、土壌還流法により PHA 水溶液を処理すると 3 時間経過で 97% 程度減少することが明らかになった(小竹)⁵⁾。また、恒温振とう法で土壌による処理を行い、高分子量の物質は減少し、新たに低分子量の物質が出現することをゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)分析で明らかにし、分解よりもむしろ吸着が生じるが、長時間(60 日間)であれば分解も生じることが明らかになった(須戸)⁶⁾。

本研究では引き続き土壌による PHA の生分解実験を静置法で行い、有機物の豊富な腐葉土を用いた予備実験の結果をもとにさらに詳細に検討を行った。さらに今回は、火山灰由来の土壌(鹿沼土)を用いて、PHA の消失の様子を比較した。

2. 試料および装置

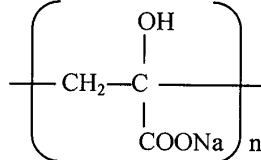
試料:

ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム)

: 平均分子量 10500 (純度 30%)

(株)日本パーオキサイド 提供

構造式



土壌: 腐葉土 粒子径 1 mm

鹿沼土 粒子径 0.297~2 mm

※いずれもふるいによる選別を行った

培養液: (NH₄Cl 3.0 g, KH₂PO₄ 1.0 g,MgSO₄ 0.25 g, KCl 0.25 g,FeSO₄·7H₂O 0.00361 g)/純水 1 L移動相: 50 mM Na₂HPO₄

装置:

HPLC ポンプ, UV/VIS 検出器, データ処理装置(日立ハイテク)

カラム恒温槽(島津, OVEN CTO-2A)

カラム(Shodex Asahipak GF-310HQ)

恒温水槽(太陽科学工業 M-100^T)

3. 実験

3.1 PHA 水溶液の土壌による処理

1) 土壌をメスシリンダーで 10 cm³ 量りとり, 三角フラスコに入れ, 培養液 100 mL を注ぎ, 2~3 日恒温槽(30°C)に静置する。

2) 準備した三角フラスコの土壌・培養液 100mL から上澄み液 50mL 程度をビーカーに取り, PHA 0.4g (1.2g/L)を加えてよく溶かしてから再び三角フラスコに戻し, ガラス棒で攪拌し, 静置する。

3) 上澄み液を 2 mL 程度採取し, メンブランフィルター(0.45 μ m)で加圧濾過した後, HPLC により GPC 分析を行う。以後, 約2日ごとに同様の方法で測定を行う。

※分析条件: 移動相 50 mM Na₂HPO₄

流量 0.5 mL/min

検出波長 210 nm

カラム温度 40°C

3.2 腐葉土・鹿沼土混合系での処理

1) 腐葉土と鹿沼土を 10 cm³ ずつ蓋付ガラス瓶に入れ, 培養液 200 mL を注ぐ。一晩置いて馴化させる。

2) 上澄み液を 2 mL 程度採取し, メンブランフィルター(0.45 μ m)で加圧濾過した後, HPLC を用いて GPC 分析を行う。以後, 約2日ごとに同様の方法で測定を行う。

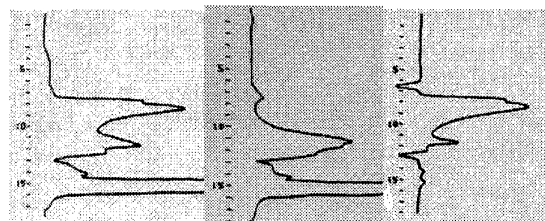
※分析条件は 3.1 と同じ

4. 結果と考察

4.1 土壌による PHA の消失

1) 腐葉土

前述の条件において分析すると, クロマトグラムには主に3つのピークが現れる(Fig.1)。このうち Tr=8.5 のピークが PHA であることを確認した。この他, 腐葉土由来の Tr=11.7, 15 のピークが現れる。



PHA+腐葉土+培養液 腐葉土+培養液 PHA+培養液

Tr=8.5

Tr=11.7

Tr=15

Tr=11.7

Tr=15

Tr=8.5

Fig.1 GPC Chromatograms

PHA 濃度 1.2 g/L では、 $T_r=8.5$ のピークは処理時間と共に低分子量側にシフトした(T_r の増加; Fig.2). このことから、PHA の平均分子量が 10000 から約 3000 に変化していると考えられる。

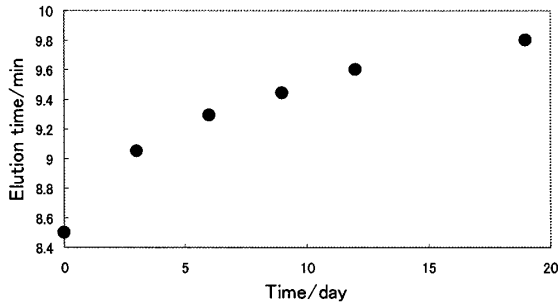


Fig.2 Relation between elution time of PHA10500 and the treatment time with mold

さらに、およそ3日後に $T_r=7.7$ の鋭いピークが出現した。これを分取し、ODS カラムを用いた定性分析を試みている。

2) 鹿沼土

クロマトグラムには $T_r=8.5$ と $T_r=15$ にピークが現れる。PHA のピークについては処理時間が経過しても T_r は変わらず、面積値だけが時間と共に減少した(Fig.3).

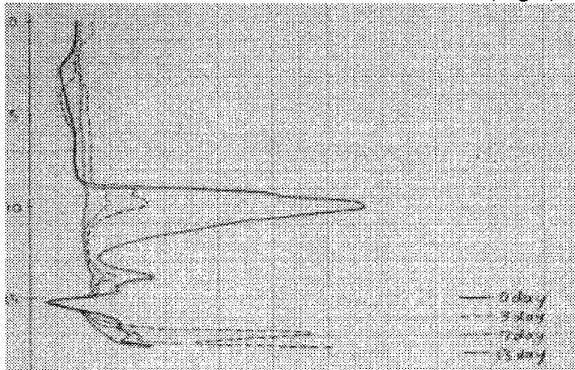


Fig.3 Dependency of chromatogram of PHA on the treatment time by Kanuma soil

約2週間で培養液中の PHA 濃度は 1.2 g/L からほぼ 0 g/L に減少している(Fig.4). 新たなピークの出現が見られなかったことから、PHA は吸着によって水系から消失したものと考えられる。

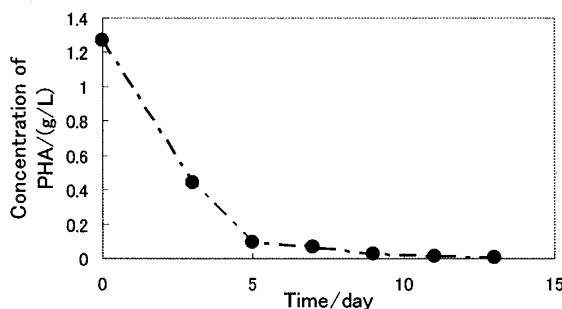


Fig.4 Relation between concentration of PHA10500 and the treatment time with Kanuma soil

4.2 鹿沼土による腐葉土由来成分の吸着

鹿沼土を腐葉土と混合した結果、腐葉土由来成分のピーク $T_r=11.7$ の面積値は、時間と共に減少した(Fig.5).

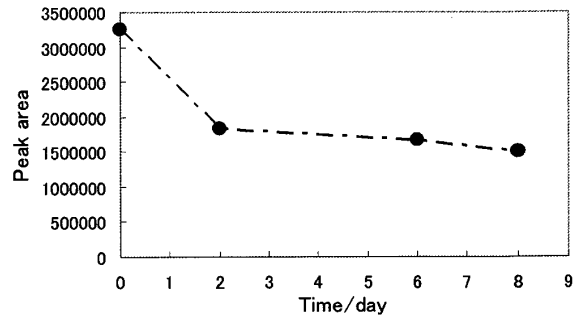


Fig.5 Relation between peak area of $T_r=11.7$ and the treatment time with mold and Kanuma soil

このことから、腐葉土に鹿沼土を混合することで腐葉土由来成分が鹿沼土に吸着することが明らかとなった。そこで、低分子量領域の分析が行いやすくなると予想して、腐葉土:鹿沼土=1:1 の割合であらかじめ2日間処理した後、PHA 0.4g を添加して同様の実験を行った。しかしながら、Fig.2 に示したような PHA ピークの T_r 増加は見られなかった。すなわち、腐葉土由来成分を鹿沼土に吸着させて水系から取り除いてしまうと PHA の分解は起こらなかった。

つまり、腐葉土由来成分である $T_r=11.7$ は PHA の生分解に関与する成分であることが予想される。なお、分子量はおよそ 300~600 である。

5. まとめ

- 1) PHA10500 は、時間はかかるものの、土壌中の微生物によって徐々に低分子量に分解していくと考えられる。なお、今回静置法で実験したが、振盪法により時間を短縮できると予想している。
- 2) 微生物が少ないとされる火山灰由来の土壌(鹿沼土)では、PHA は吸着によって完全に水系から消失すると考えられる。
- 3) $T_r=11.7$ は微生物に関連する成分であり、これが PHA の分解に関与していると考えられる。

6. 引用文献

- 1) 松村秀一, 油化学, 42, 334(1993)
- 2) 佐藤真穂子, お茶の水女子大学 卒業論文, 1995
- 3) 金淑景, お茶の水女子大学 修士論文, 1999
- 4) 山本亜紀子, お茶の水女子大学 卒業論文, 1998
- 5) 小竹香寿美, お茶の水女子大学 卒業論文, 2004
- 6) 須戸ゆかり, お茶の水女子大学 卒業論文, 2005

(指導教員: 駒城素子)