

# イオン性界面活性剤に対するβ-シクロデキストリンの包接及びβ-シクロデキストリンポリマーによる吸着

化学技術部 村井省二

水中のイオン性合成界面活性剤をβ-シクロデキストリン(β-CD)との包接作用を利用して処理する技術について検討した。用いた陰イオン及び陽イオン界面活性剤はいずれもβ-CDと1:1の包接錯体を形成することが明らかになり、包接におけるUVスペクトルもしくは導電率の変化から包接の安定度定数を求めた。また、イオン界面活性剤は、β-CDを架橋した不溶性ポリマーへの吸着により水溶液から容易に除去されるとともに、吸着はLangmuirの等温式で表されることもわかった。

キーワード: β-シクロデキストリン, β-シクロデキストリンポリマー, イオン性界面活性剤, 包接, 吸着

## 1 はじめに

イオン性界面活性剤の生産量は合成界面活性剤の約60%を占め、工業用から民生用まで広い範囲で使用されている。使用後に放流される量も多く、生分解性が低いことなどから、水系における環境汚染の原因の一つになっている。現在行われている処理法には、凝集法、吸着法などがあるが、より環境負荷の低い処理技術の開発が望まれている。そこで、環状オリゴ糖である、β-シクロデキストリン(β-CD)を用いた処理法を開発するため、イオン性界面活性剤のβ-CDとの包接及びβ-シクロデキストリンポリマー(β-CDP)への吸着について検討した。

本研究ではイオン性界面活性剤のうち、陰イオン性のドデシルベンゼンスルホン酸と、陽イオン性のベンザルコニウムクロライドについて検討した。また実際の使用法では、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を混合して用いることが多いため、両者の混合系におけるβ-CDPの吸着特性についても検討した。

## 2 実験

### 2.1 試薬及び装置

イオン性界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)は東京化成(株)製、ベンザルコニウムクロライド(BKC)はナカライテスク製、非イオン性界面活性剤はナカライテスク製オクチルフェノールエトキシレート(OPE)を、必要に応じて適宜、純水で希釈して用いた。

β-シクロデキストリン(β-CD)及びβ-シクロデキストリンポリマー(β-CDP)は日本食品化工(株)製で、β-CDPは、ビーズ径0.2-2 mm、密度1.48 g cm<sup>-3</sup>、β-CDの含有量は0.38 mmol g<sup>-1</sup>である。

### 2.2 界面活性剤に対するβ-CDの包接

包接比及び包接の安定度定数は、包接に伴うUVの吸光度の変化をJob plot及びBenesi-Hildebrandの式<sup>1)</sup>に代入する方法と、導電率の変化をSatakeら<sup>2),3)</sup>の式により算出する方法を用いた。導電率は0.5 mmol L<sup>-1</sup>の界面活性剤水溶液100 mLに様々な濃度のβ-CDを加えて25℃で2 h攪拌し、導電率計により測定した。安定度定数をKとしたときの、Benesi-Hildebrandの式を(1)式に、Satakeらの式を(2)式に示す。

$$G_t / \Delta A = (1 / K E_c) (1 / C_h) + 1 / E_c \quad (1)$$

ここで、 $G_t$ は界面活性剤の総濃度を、 $l$ はセルの長さを、 $\Delta A$ はβ-CDの添加に伴う吸光度の変化を、 $E_c$ は包接化合物の分子吸光係数を、 $C_h$ はβ-CDの濃度を示す。

$$\Delta A = (\Delta \lambda / 2KC) [K(C + C_h) + 1 - \{K(C + C_h) + 1\}^2 - 4K^2 C C_h]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta A$ はβ-CDの添加に伴う界面活性剤のモル導電率の変化を、 $\Delta \lambda$ は界面活性剤の包接によるイオン導電率の変化を、 $C$ は界面活性剤の濃度を、 $C_h$ はβ-CDの濃度を示す。

### 2.3 β-CDPによる界面活性剤の吸着

バッチ法による吸着試験は、0.5 mmol L<sup>-1</sup>のDBSもしくはBKC水溶液100 mLに1 gのβ-CDPを加え、一定温度(25℃)で、100 rpmで振盪した。一定時間毎に、DBSでは波長265 nm、BKCでは262 nmにおける振盪前後の溶液の吸光度を測定してβ-CDPへの吸着量を算出した。

吸着等温試験は、0から12 mmol L<sup>-1</sup>のDBSもしくはBKC水溶液100 mlにβ-CDP 1 gを加え、100 rpmで

24h 振盪し、振盪前後の吸光度の差から界面活性剤のβ-CDP への吸着モル数を算出した。

非イオン性界面活性剤との混合系における吸着試験は、DBS と OPE, BKC と OPE の2つの系で、各界面活性剤の濃度を  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  にしてバッチ法で行った。各界面活性剤の定量は、高速液体クロマトグラフィーにより分離して行った。装置は Waters 600E システムで、カラムは Asahi Pac GH-300 を、移動相はアセトニトリル/水 (1:1) を  $1 \text{ mL min}^{-1}$  で送液し、定量は波長 277 nm 及び 230 nm における吸光度のクロマトグラムから求めた。

### 3 結果及び考察

#### 3. 1 界面活性剤に対するβ-CD の包接

##### 3. 1. 1 UVスペクトルによる包接の検討

DBS もしくは BKC の水溶液にβ-CD を添加すると DBS では波長 265 nm, BKC では 262 nm における吸光度が著しく変化した。DBS もしくは BKC とβ-CD の合計濃度が  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  で一定になるようにモル比を変え、それぞれの波長における吸光度の変化を Job plot で処理した。その結果、DBS 及び BKC のいずれも等モルのときに最大の変化を示したことから、DBS 及び BKC はβ-CD と 1:1 で包接することが確認された。そこで、これらの波長における吸光度の変化を Benesi-Hildebrand の式で処理したところ、いずれもよい直線性が得られた。(1)式から求めた安定度定数( $K$ )を表1に示す。

##### 3. 1. 2 導電率による包接の検討

$0.5 \text{ mol L}^{-1}$  の DBS もしくは BKC の水溶液にβ-CD を添加したときの導電率の変化を図1に示す。β-CD の濃度が高くなると導電率は減少し、界面活性剤と等モル ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) 以上では、その変化は著しく小さくなった。導電率は、導電性物質のモル濃度とイオン強度に比例するので、導電率の減少はイオン性界面活性剤がβ-CD に包接されることにより、イオン強度が減少したためと考えられる。また、安定度定数が大きいとき、β-CD の濃度が包接モル比以上になると、包接されていないイオン性物質の濃度は極めて低くなるため、導電率の変化が小さくなると考えられる<sup>4)</sup>。DBS 及び BKC 共に等モルのところでこの変化がみられたことから、いずれもβ-CD と 1:1 で包接すると確認された。(2)式から得られた安定度定数を表1に示す。UV 及び導電率から求めた値に大きな差はなく、DBS 及び BKC のどちらも比較的容易に安定度定数を求めることが可能であった。

陰イオン性界面活性剤の安定度定数としてこれまでに報告されているのはアルキルスルホン酸が主であるが<sup>5)</sup>、DBS については  $1.5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$  と報告されている<sup>4)</sup>。これに対し陽イオン性界面活性剤では、セチルトリメチルア

ンモニウム<sup>6)</sup> やセチルピリジニウム<sup>4)</sup> についての報告はあるが、BKC に関する安定度定数の報告は見あたらない。

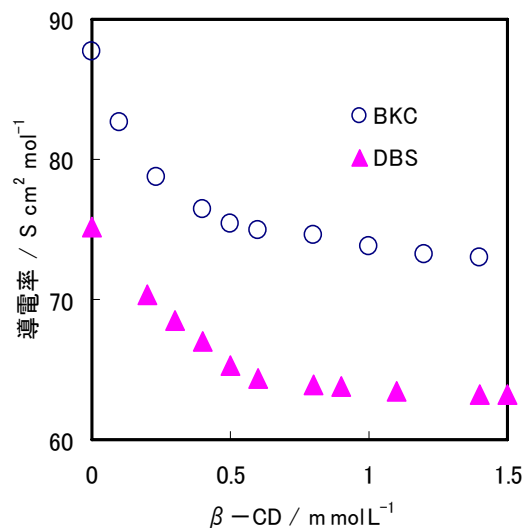


図1 イオン性界面活性剤のβ-CD との包接による導電率の変化

表1 イオン性界面活性剤とβ-CD との安定度定数

	安定度定数 $K (\times 10^3 \text{ mol}^{-1})$	
	UV法	導電率法
DBS	1.0	0.95
BKC	1.4	1.6

#### 3. 2 β-CDPによる界面活性剤の吸着

DBS 及び BKC のバッチ法における吸着率は表2に示したように、振盪時間 1h で DBS は 46.8%, BKC は 55.2%であり、いずれもその後の変化は小さく、5h 以降はほとんど変化しなかった。また、振盪時間 5h までの吸着速度と吸着量は、いずれも BKC の方が大きかった。振盪時間が 3h までは BKC の吸着速度は DBS のそれよりやや大きく、その後どちらも吸着速度は急激に低下した。また、振盪時間が 3h の吸着速度は初めの 10min 間の平均速度に比べ、DBS 及び BKC のいずれも 1/100 以下であった。

β-CDPによるDBS及びBKCの吸着量( $q$ )は、平衡濃度( $C$ )が高くなるに従って増加したが、平衡濃度が  $1 \text{ mol L}^{-1}$  以上になるといずれもその変化は小さくなった。平衡濃度が  $1 \text{ mol L}^{-1}$  以上ではDBSとBKCの吸着量に差はないが、 $1 \text{ mol L}^{-1}$  以下ではBKCの吸着量はDBSよりやや大きくなり、 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  では2倍 ( $0.062 \text{ mmol} / 0.031 \text{ mmol}$ ) になった。このように、バッチ法で系の濃度が低くなると両者の吸着効率に差が出るのは、β-CDP

による BKC の吸着量が、低濃度では DBS より大きいためと考えられる。

平衡濃度を吸着量で除した値( $C/q$ )と平衡濃度の関係は図2のように良好な相関が得られ、イオン性界面活性剤は、Langmuir の吸着等温式で表されることがわかった。25℃における  $C/q$  と  $C$  との関係は、DBS は  $C/q = 3.41 C + 4.81$ ,  $r = 0.994$ , BKC は  $C/q = 2.80 C + 6.95$ ,  $r = 0.999$  であった。また Langmuir の吸着等温式の直線関係に高い相関性があるとき次の(3)式から限界吸着量を計算することができる<sup>7)</sup>。

$$C/q = 1/bQ + C/Q \quad (3)$$

ここで  $Q$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) は限界吸着量であり、 $b$  ( $\text{mmol}^{-1}$ ) は吸着のエネルギーに関する係数である。それらの値を表2に示す。限界吸着量も BKC の方が大きく、このことはバッチ法において長時間振盪したときの BKC の吸着率が DBS より高いことと一致する。

表2  $\beta$ -CDP の限界吸着量

	$Q$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{mmol}^{-1}$ )
DBS	1.0	0.95
BKC	1.4	1.6

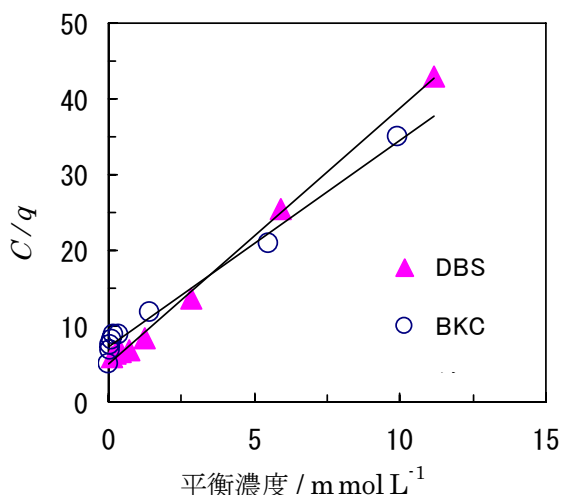


図2 イオン性界面活性剤の吸着等温線

### 3. 3 $\beta$ -CDP による2成分系混合界面活性剤の吸着

DBS と OPE, もしくは BKC と OPE の混合系における、 $\beta$ -CDP による各物質の吸着率を表3に示す。振盪時間が3h以内では、いずれの物質も単独の系に比べ、吸着率が低くなった。その理由として、混合系における各物質

の初期濃度が、単独の系の場合より低いこと、吸着は他の物質との競合反応であるため、他の物質の濃度が高いとき程その影響を受けること、などが考えられる。特に DBS と OPE の系では DBS の吸着率が低く、溶媒中に OPE より多くの DBS 分子が存在するため、OPE の吸着率に影響を与えたものと考えられる。これに対し振盪時間が5hになると、いずれもほぼ単独の系に近い吸着率を示した。これは各系がほぼ平衡に近い状態になるため、各物質と $\beta$ -CDP との平衡における固有の吸着率を示すためと考えられる。

表3  $\beta$ -CDP による吸着率 (%)

溶液の種類	振盪時間				
	1	2	3	5	
単独系	DBS	46.8	54.4	59.2	63.8
	BKC	55.2	66.4	74	79.2
	OPE	88.2	92.8	94.3	95.1
混合系 (DBS,OPE)	DBS	40.4	48.6	52.2	60.7
	OPE	67.6	78.4	87.6	93.1
混合系 (BKC,OPE)	BKC	50.3	54.9	66.9	75.2
	OPE	78.5	89.5	92	94.1

## 4 まとめ

UV スペクトル及び導電率の変化から、DBS 及び BKC は $\beta$ -CD の内部に 1:1 で包接されることが確認された。DBS と構造の似ているアルキルスルホン酸は、物質によって $\beta$ -CD と 1:2 で包接するものもあるが<sup>5),8)</sup>、DBS は 1:1 で包接するとの報告もあり<sup>4)</sup>、本研究と一致した。包接における安定度定数は、UV 及び導電率のいずれの方法でも BKC の方がやや大きな値であった。

$\beta$ -CDP による DBS 及び BKC の吸着は、平衡濃度が高くなると吸着量は増加したが、 $1 \text{ mmol L}^{-1}$  以上になると増加率は小さくなり、これらの吸着は、Langmuir の等温式で表すことができた。この結果は、非イオン性界面活性剤である OPE と同様である<sup>9)</sup>。各平衡濃度における吸着量は平衡濃度が低いとき程 BKC の方が大きく、バッチ法では BKC の方が吸着効率は高かった。これらのことから DBS 及び BKC の $\beta$ -CDP への吸着は、 $\beta$ -CD への包接が強く作用しているものと考えられる。また、OPE との混合系における吸着では、DBS 及び BKC 共に、振盪時間が短いときの吸着率は単独の場合より低くなるが、振盪時間が長くなり平衡状態に近づくと、単独のときとほぼ同様の吸着率になった。

$\beta$ -CDP に吸着した界面活性剤はエタノールなどで容易に回収できることから、 $\beta$ -CD を用いた吸着材及び界面活

性剤の再利用による循環型処理技術が可能であると考えられる。

## 文献

- 1) Benesi H. A. and Hildebrand J. H. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949).
- 2) Satake I., Ikenoue T., Takeshita T., Hayakawwa K. and Maeda T. ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2740 (1985).
- 3) Satake I., Yoshida, S. Hayakawwa K., Maeda T. and Kusumoto Y. ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3991 (1986).
- 4) Palepu R. and Richardson J. E. ; *Langmuir*. 5, 218 (1989).
- 5) Park J. W. and Song H. J. ; *J. Phys. Chem.*, 93, 6454 (1989).
- 6) Torotta F. ; *J. Mol. Catal.*, 85, 265 (1993).
- 7) Narkis N. and Ben-David B. ; *Water Res.*, 19, 815 (1985).
- 8) Mwakibete H., Cristantino R., Bloor D. M., Wyn-Jones E. and Holzwarth J. F. ; *Langmuir*, 11, 57 (1995).
- 9) Murai S., Imajo S., Maki Y., Takahashi K. and Hattori K. ; *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 192 (1996).

## Inclusion into $\beta$ -Cyclodextrin and Adsorption by $\beta$ -Cyclodextrin Polymer for Ionic Surfactants

Shoji MURAI

The formation of the inclusion complexes between  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) and ionic surfactants, such as dodecylbenzene sulfonic acid (DBS) and benzalkonium chloride (BKC), in aqueous solution was studied. According to UV spectroscopy measurements and conductivity measurements, it was confirmed that these surfactants were included into the  $\beta$ -CD cavity. The stoichiometry of the complexes appeared to be 1:1 on  $[\beta\text{-CD}] / [\text{BKC}]$  and on  $[\beta\text{-CD}] / [\text{DBS}]$  based on Job-plots or conductivity measurements, and the stability constant of  $[\beta\text{-CD}] / [\text{BKC}]$  was larger than that of  $[\beta\text{-CD}] / [\text{DBS}]$ . Adsorption of these surfactants from an aqueous solution was also studied using the  $\beta$ -CD -polymer ( $\beta$ -CDP). These surfactants were easily removed from an aqueous solution by batchwise method. The adsorption characteristics of these surfactants seemed to be caused by inclusion into  $\beta$ -CD, and they were interpreted using the Langmuir adsorption isotherm.