

架橋キトサンビーズのクロム(VI)イオンの除去への利用

日大生産工(院) ○高木 美穂

日大生産工 木村 悠二 朝本 紘充 山田 和典 南澤 宏明

【緒論】

セルロースに次いで自然界に存在する高分子多糖類であるキチンは、カニやエビの殻、イカの骨格などの細胞壁に含まれる[1,2]。キチンを脱アセチル化したキトサンは生物資源由来であるため枯渇の恐れがない[1]。また、比較的高い強度と柔軟性を持つことから、キトサンの利用は医療、農業、工業など多岐にわたる[2]。さらに、キトサンはアミノ基を有し、重金属イオンを吸着する特性があることから吸着剤として排水処理にも利用される[2]。しかし、生産量に対する利用は1%程度であることから有効な利用方法を見出す必要がある。

本研究では重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))に着目した。Cr(VI)は工業用途としてメッキ、革なめし、染料など幅広い分野で用いられているが、強い酸化作用と毒性から土壌や表面水への汚染が報告されている。そのため、Cr(VI)イオンの除去するために、キトサンをビーズ状に成型し、吸着剤として利用する。条件を変えて調製した架橋キトサンビーズをニクロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)水溶液に浸漬し、Cr(VI)イオンの吸着量と初速度を算出する。また、吸着時の条件を変化させ、Cr(VI)イオンの吸着量、初速度および架橋キトサンビーズの含水性と関係づけて評価した。さらに、これら実験結果を動力学解析から吸着特性を考察する。

【実験】

〈架橋キトサンビーズの作製〉

2.0wt%の酢酸水溶液にキトサン(Sigma Aldrich製)を溶解させ、アミノ基濃度30~70 mMのキトサン溶液を調製した。1.0wt%のトリポリリン酸ナトリウム水溶液を攪拌しながら、キトサン溶液を滴下してキトサンビーズを作製した。pH7.5, 0.010Mのリン酸緩衝溶液を溶媒にして、0.05~0.30Mのグルタルアルデヒド(GA)溶液中

で、架橋時の温度を20~70°Cとして、反応時間2~8時間でキトサンビーズを架橋させ、不溶化した。

〈含水量測定〉

架橋キトサンビーズを pH3.0, 30°C の塩酸に浸漬させ、膨潤ビーズ重量と乾燥ビーズ重量から含水量を算出した。

〈回分式での $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の吸光度測定〉

様々な条件で作製した架橋キトサンビーズを 0.20mM の $K_2Cr_2O_7$ 水溶液に浸漬させ、所定時間ごとに採取して吸光度を測定した。さらに、架橋キトサンビーズ量、pH および温度などの吸着条件を変化させて吸着量から動力学解析を行い、さらに、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の初期濃度から吸着等温式による解析から Cr(VI)イオンの吸着を評価した。

〈流通式での $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の吸光度測定〉

アミノ基濃度 50mM, GA 溶液濃度 0.10M, 架橋温度 30°C, 架橋時間 6 時間で作製した架橋キトサンビーズ量を 10~30cm³ に変えてカラムに充填し、0.20mM の $K_2Cr_2O_7$ 水溶液を流入させて所定の流通量ごとに吸光度測定をして評価した。

【結果・考察】

アミノ基濃度を変化させた架橋キトサンビーズ内のアミノ基濃度の上昇にともなって含水率は低下したが、単位体積当たりのキトサンビーズ数が一定であったので、キトサンビーズ中の吸着サイトであるプロトン化したアミノ基が増加して吸着量と初速度は上昇した。また、キトサンビーズを架橋させる際の GA 溶液濃度と架橋温度を高く、または架橋時間を長くすると含水率は低下した。さらに、架橋反応が進行すると内部拡散が低下し、アミノ基量が減少するので、Cr(VI)イオンの初速度と吸着量も低下した。

次に、アミノ基濃度 50mM, GA 溶液濃度

Use of Cross-linked Chitosan Beads for Removal Hexavalent Chromium Ions

Miho TAKAGI, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO,
Kazunori YAMADA and Hiroaki MINAMISAWA

0.10M, 架橋時間 6 時間, 架橋温度 30°C で作製した架橋キトサンビーズで吸着条件を変化させた. その一つとして吸着温度に対する Cr(VI)イオン吸着量と初速度の変化を図 1 に示す. 吸着時の温度を 20~70°C で変化させると, 高温ほど Cr(VI)イオンの吸着量と初速度は上昇した. これは含水率の上昇により, キトサンビーズ内部に位置するプロトン化したアミノ基へのクロム酸水素イオン(HCrO_4^-)の結合が起こりやすくなったためである.

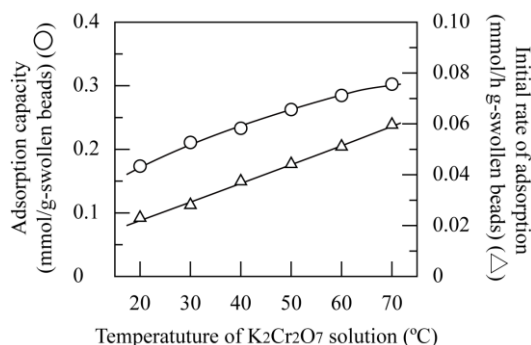


Figure 1 Changes in the adsorption capacity of Cr(VI) ions (○) and the initial rate of adsorption (△) with the temperature of a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at pH 3.0.

架橋キトサンビーズ量を増加させても比吸着量と比初速度は一定であり, 表面積に比例すると考えられる. また, 吸着量は pH3.0 で最大となり, pH3.0 を境に低下する HCrO_4^- の存在比に依存していると考えられる.

吸着挙動を擬一次と擬二次動力式で解析した結果, 擬二次動力式において高い相関性が得られた. この結果から, 吸着挙動が濃度に依存していると考えられるので, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の初期濃度依存性から吸着等温式による解析を行った. その結果, Freundlich 吸着等温式より Langmuir 吸着等温式で高い相関性が得られた. これらの結果から, Cr(VI)イオンの吸着はプロトン化したアミノ基への HCrO_4^- のイオン結合によって起こると考えられる. 回分式で得られた結果から, カラムに充填するキトサン溶液体積を変化させて流通式での Cr(VI)イオンの吸着を行った. この際の流通量に対する Cr(VI)イオンの濃度の結果を図 2 に示す. 図 2 より, キトサンビーズ量が増加するほど, Cr(VI)イオンの濃度は低下した. さらに, これらの実験結果を応用して, 架橋キトサンビーズによる吸着剤としての利用性をさらに検討する.

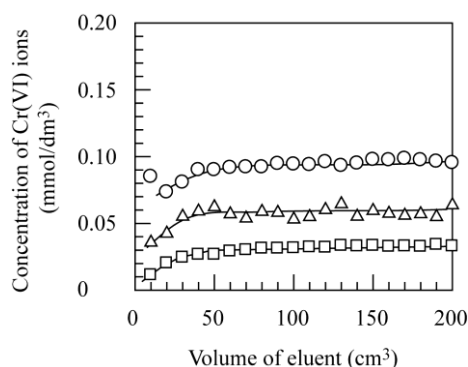


Figure 2 Removal of Cr(VI) ions by flowing a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution through the column ($\phi = 12$ mm) packed with cross-linked chitosan beads prepared from chitosan solutions of 10 (○), 20 (△), and 30 cm³ (□).

【結論】

架橋キトサンビーズを作製し, 含水率測定と関連付けて Cr(VI)イオンの吸着特性を評価した. Cr(VI)イオンの吸着量と初速度はアミノ基濃度の上昇とともに上昇したが, 含水率は高濃度になるにつれて低下した. GA 溶液濃度, 架橋時間および架橋温度を変化させた場合, GA 溶液濃度と架橋温度の上昇と架橋時間の経過とともに Cr(VI)イオン吸着量, 初速度および含水率は低下した. また, 高温になるにつれて Cr(VI)イオンの吸着量, 初速度および含水率は上昇し, 架橋キトサンビーズ量に比例して Cr(VI)イオンの吸着量と初速度は上昇した. pH 変化では Cr(VI)イオンの存在種が吸着量と初速度に影響していると考えられた. さらに, これら吸着実験は解析により, この吸着機構は Cr(VI)イオン濃度に依存する化学反応(イオン結合)に基づいて進行すると考えられる. さらに, 流通式による混合溶液での利用を検討する. 今後, キトサンが重金属イオンに対する吸着特性を有することから, 有害物質の除去に応用していきたい.

【参考文献】

- 1) M. W. Wan, C. C. Kan, B. D. Rogel, M. L. P. Dalida, *Carbohydr. Polym.*, **80**, 891-899 (2010).
- 2) F. T. R. D. Almeida, B. C. S. Ferreira, A. L. D. S. L. Moreira, R. P. D. Freitas, L. F. Gil, L. V. A. Gurgel, *J. Colloid Interface Sci.*, **466**, 297-309 (2016).