ISSN 2186-5647

3-3

架橋キトサンビーズの重金属イオン除去への応用と動力学的解析

日大生産工(院)　○川神 結菜
日大生産工　木村 悠二　朝本 紘充　南澤 宏明　山田 和典

１．緒論

近年, 産業技術の発展とともに化学物質による環境汚染が問題となっている. 中でもクロムや鉛, 亜鉛などの重金属類による水質汚染から引き起こされる健康被害が深刻化していることから, 排水中からの重金属イオンの効率的な除去が求められる[1]. 従来の除去法として凝集沈殿法や電気透析などがあるが, 大量の廃棄物による環境負荷や大型の装置が必要という問題があるので, 環境負荷が低く, 簡易的な方法として吸着に着目した.

キトサンは甲殻類の甲羅や昆虫の表皮などに含まれるキチンを脱アセチル化して得られる生体高分子であり, 医療や農業, 工業分野などの幅広い範囲で利用されている[2]. また, キトサンは酸性条件下で可溶であることから利用範囲の向上のため, 架橋により不溶化した後, 吸着材として排水処理にも利用されている.

本研究では, 重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))と二価鉛(Pb(II))に着目した. Cr(VI)やPb(II)は主にメッキや二次電池などの原料として用いられているが, 強い毒性をもち環境省により排水基準が定められている. このことから, Cr(VI)およびPb(II)イオンを除去するために, キトサンをビーズ状に成型した後に架橋し, 吸着材として利用する. 作製した架橋キトサンビーズをニクロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)または硝酸鉛($Pb(NO_3)_2$)水溶液に浸漬させ, Cr(VI)とPb(II)イオンの吸着挙動を含水性と関連づけて評価した. また, これらの実験結果から, 架橋キトサンビーズの吸着特性を動力学的解析および吸着等温式による解析から評価した.

２．実験操作

2.1 架橋キトサンビーズの作製

キトサン(Sigma-Aldrich製)を2.0wt%の酢酸水溶液に溶解させ, アミノ基濃度50mMのキトサン溶液を調製した. このキトサン溶液を1.0wt%のトリポリリン酸ナトリウム(TPP)水溶液に撹拌しながら滴下することで, 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として, 0.10Mのグルタルアルデヒド(GA)溶液中で反応温度30℃, 反応時間6時間で架橋させることで不溶化した. 得られた架橋キトサンビーズはpH3.0のHCl水溶液で繰り返し洗浄した.

2.2 含水量測定

架橋キトサンビーズを異なるpHと温度のHCl水溶液に浸漬させ, 膨潤ビーズ重量と乾燥ビーズ重量測定から含水率を算出した.

2.3 Cr(VI)およびPb(II)イオンの吸着

アミノ基濃度50mMのキトサン溶液から作製したキトサンビーズをGA濃度0.10M, 架橋温度30℃, 架橋時間6時間の条件で反応させることで作製した架橋キトサンビーズを0.20mMの$K_2Cr_2O_7$または0.05mMの$Pb(NO_3)_2$水溶液に浸漬させ, $K_2Cr_2O_7$は波長338.2nmで, $Pb(NO_3)_2$は波長217.5nmでそれぞれ吸光度を測定し, Cr(VI)およびPb(II)イオンの吸着量を算出した. また, $K_2Cr_2O_7$と$Pb(NO_3)_2$水溶液のpHと温度を変化させて吸着実験を行い, 動力学的解析から架橋キトサンビーズの吸着挙動を評価した.

３．結果および考察

3.1 Cr(VI)およびPb(II)イオンの吸着

アミノ基濃度50mM, GA濃度0.10M, 架橋温度30℃, 架橋時間6時間で作製した架橋キトサンビーズにより, Cr(VI)およびPb(II)イオンのpHと温度を変化させて吸着を行った. pHおよび温度に対する含水率を**図1**に示す. pHが低いほど架橋キトサンビーズが膨潤するため含水率は増加した. また, pHと温度に対するCr(VI)イオンの吸着量を**図2**に示す. Cr(VI)の吸着量はpH3.0で最大となった.

pHに対するCr(VI)イオンの存在種の割合はpH3.0では, $K_2Cr_2O_7$水溶液中のCr(VI)イオンの

Application of crosslinked chitosan beads to removal of heavy metal ions and kinetic analysis

Yuuna KAWAKAMI, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO,
Hiroaki MINAMISAWA and Kazunori YAMADA

ほとんどが$HCrO_4^-$イオンとして存在している[3]. そして，pH2.0以下では，$K_2Cr_2O_7$水溶液中の$HCrO_4^-$イオンの割合が低下するため吸着量が低下すると考えられる．一方，pH4.0以上ではpHが上昇するとアミノ基の脱プロトン化が進むため吸着量が低下すると考えられる. したがって，Cr(VI)の吸着量はpH3.0で最大となったと考えられる.

また, 温度の上昇とともに吸着量は上昇した. これは, 温度の上昇とともに架橋キトサンビーズが膨潤し, より内部に位置するプロトン化したアミノ基まで吸着が進行したと考えられる.

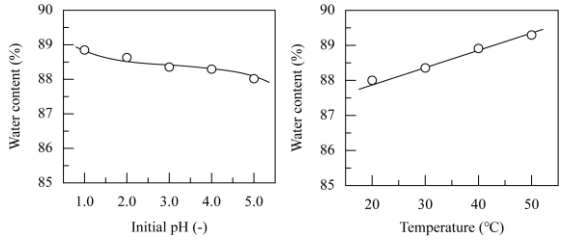

Figure 1 Changes in the water content with the initial pH value and temperature.

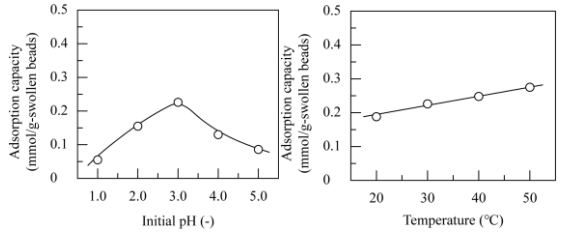

Figure 2 Changes in the adsorption capacity of Cr(VI) ions with the initial pH value and temperature of 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at 30ºC.

次に，pHと温度に対するPb(II)イオンの吸着量を**図3**に示す．Pb(II)の吸着量はpH4.0で最大となった．pHに対するPb(II)イオンの存在種の割合はpH5.0以下では，$Pb(NO_3)_2$水溶液中のPb(II)イオンはPb^{2+}イオンとして存在している[4]．そして，pH3.0以下では，Cl^-による阻害により吸着量が低下すると考えられる．一方，pH5.0以上では$Pb(OH)^+$の増加およびアミノ基の脱プロトン化が進むため吸着量が低下すると考えられる．したがって，Pb(II)の吸着量はpH4.0で最大となったと考えられる.

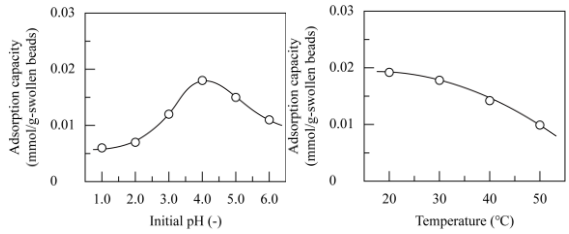

Figure 3 Changes in the adsorption capacity of Pb(II) ions with the initial pH value and temperature of 0.05 mM $Pb(NO_3)_2$ solution at 30ºC.

また, 温度の上昇とともに吸着量は低下した. これは，キトサンとPb^{2+}との吸着が配位結合によるものであり, 錯体は温度が低いほど形成しやすいためと考えられる[5].

次に, 吸着実験の結果から架橋キトサンビーズの吸着挙動を擬一次と擬二次動力学式によって解析すると, 擬二次動力学式において高い相関を示した．この結果から，作製した架橋キトサンビーズによるCr(VI)およびPb(II)イオンの吸着は化学吸着であると考えられる．また，LangmuirとFreundlich等温式によって解析すると，Langmuir等温式でより高い相関を示した．この結果から, Cr(VI)およびPb(II)イオンの吸着は単分子層吸着であると考えられる.

４．結論

架橋キトサンビーズにより，Cr(VI)およびPb(II)イオンのpHと温度を変化させて吸着を行った．pHを1.0~5.0で変化させると，pHが低いほど含水率は増加し，吸着量はCr(VI)ではpH3.0，Pb(II)ではpH4.0で最大となった．温度を20~50ºCで変化させると，温度の上昇とともに含水率は上昇し，吸着量はCr(VI)では上昇し，Pb(II)では低下した.

吸着実験の結果から架橋キトサンビーズの吸着挙動を解析すると, Cr(VI)およびPb(II)イオンのどちらも擬二次動力学式で高い相関を示したことから, この吸着機構は化学吸着によって起こると考えられる．この結果を踏まえて，吸着等温式により解析すると，Cr(VI)およびPb(II)イオンのどちらもLangmuir等温式で高い相関を示したため, キトサンとの吸着は単分子層吸着であると考えられる.

今後は架橋キトサンビーズの化学修飾による吸着効率の向上や他の有害物質の除去への応用を目指す.

５．参考文献

1) K. Rehman, F. Fatima, I. Waheed, *J. Cell. Biochem.*, **119**, 157-184 (2018).

2) M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 603-632 (2006).

3) H. J. Park, L. L. Tavlarides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3401-3409 (2008).

4) S. Yang, D. Zhao, H. Zhang, S. Lu, L. Chen, X. Yu, *J. Hazard. Mater.*, **183**, 632-640 (2010).

5) 吉川雄三，池田龍一，山崎一雄，中村大雄, 錯体化学, (株)裳華房 (1984).