

化学架橋したキトサンビーズの調製とクロム(VI)イオン除去への応用

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】

Cr(VI)イオン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、Cr(VI)イオンは強い酸化作用と毒性を発する有害物質である。そのため、土壌や表面水への汚染が報告され、人体や自然環境への影響が問題とされている[1-3]。キトサンはキチンを脱アセチル化処理して生成され、セルロースに次ぎ多量に世界中に存在する、環境負荷の少ないバイオマス資源である[1,2]。この利用方法の一つとして、重金属に対する吸着特性を有する点から、本研究ではキトサンを吸着剤としてCr(VI)イオンを吸着除去した。キトサンをビーズ状に成形し、グルタルアルデヒド(GA)で架橋させることにより架橋キトサンビーズを作製する。アミノ基濃度、GA溶液濃度、架橋時間および架橋温度の条件を変化させて作製した架橋キトサンビーズをニクロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)水溶液に浸漬させ、吸光度測定からCr(VI)イオンの吸着量を算出した。また、吸着時の架橋キトサンビーズ量、温度およびpHの依存性を評価するとともに、さらに吸着量より初速度を算出した。これら結果を動力学解析と架橋キトサンビーズの含水性を関連づけて吸着特性を考察する。

【実験】

〈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30.0~70.0mMのキトサン溶液を調製した。ビュレットからキトサン溶液を1.0wt%のトリポリリン酸ナトリウム(TPP)水溶液中に攪拌しながら、滴下することによってキトサンビーズを作製した。

〈架橋キトサンビーズの作製〉

得られたキトサンビーズをpH7.5、0.010Mの

リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4)水溶液の緩衝溶液を溶媒として架橋剤であるGA溶液の濃度、架橋時間および架橋温度を変化させて架橋キトサンビーズを作製した。

〈含水量測定〉

作製した架橋キトサンビーズをpH3.0、30.0°C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から含水量を算出した。

〈 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の吸光度測定〉

様々な条件で作成した所定量の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、Cr(VI)イオンの吸着を評価した。この際、架橋キトサンビーズ量、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の温度とpHを変化させて吸着実験を行った。

【結果・考察】

作製条件を変化させて架橋キトサンビーズを作製した。その一つとしてアミノ基濃度に対する含水率の変化を図1に示す。含水率はアミノ基濃度の上昇にともなって低下した。アミノ基濃度に対するCr(VI)イオン吸着量と初速度の変化を図2に示す。Cr(VI)イオン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。これ

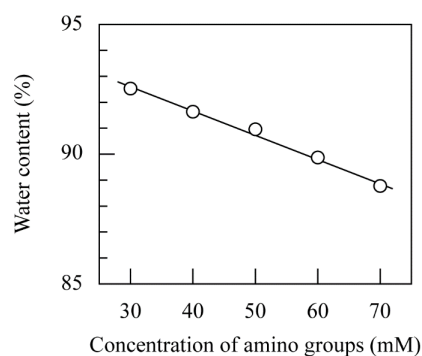


Figure 1. Water content of chitosan beads prepared at different amino group concentrations with glutaraldehyde at 0.10 M for 6 h at 30°C. Immersion in pH 3.0 HCl for 24 h at 30°C

Preparation of Chemically Cross-Linked Chitosan Beads and Their Application to Removal of Chromium(VI) Ions

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

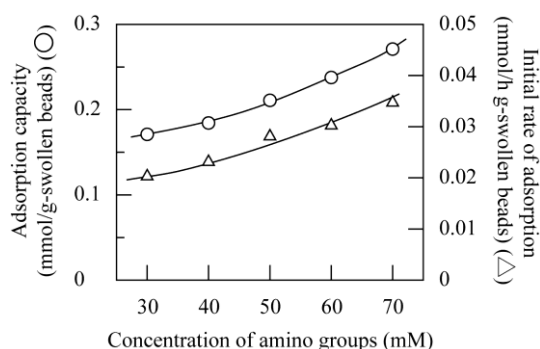


Figure 2. Changes in the adsorption capacity of Cr(VI) ions (○) and the initial rate of adsorption (△) with the amino group concentrations for chitosan beads at pH 3.0 and 30°C.

は、単位体積当たりのキトサンビーズ数が一定であることから、キトサン濃度が高くなるにつれて架橋キトサンビーズ中のプロトン化したアミノ基が増加するためである。キトサンビーズを架橋させる際のGA溶液濃度を高く、または架橋時間を長くすると、Cr(VI)イオン吸着量、初速度および含水率は低下した。これは、架橋反応がより進行することにより吸着サイトが減少したためと考えられる。また、架橋温度依存性の場合もCr(VI)イオン吸着量、初速度および含水率では同様の傾向が得られた。これは架橋温度が高くなるにつれてキトサンがGAと反応することにより架橋キトサンビーズ中の含水率が上昇したためと考えられる。

次に、アミノ基濃度50.0mM、GA溶液濃度0.10M、架橋時間6時間、架橋温度30.0°Cで作成した架橋キトサンビーズを1～10粒でCr(VI)イオン吸着をさせると、Cr(VI)イオン吸着量と初速度は架橋キトサンビーズ量の増加とともに比例して上昇した。含水量測定から算出した膨潤ビーズ重量あたりではほぼ一定となったため、表面積に比例していると考えられる。また、吸着時の温度を20.0～70.0°Cで変化させると、高温ほどCr(VI)イオン吸着量と含水率は上昇した。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(HCrO₄)イオンの結合が起こりやすくなったためと考えられる。溶液のpHを変化させるとpH3を境にHCrO₄イオン存在比が低下するため、Cr(VI)イオン吸着量はpH3.0で最大

大となった。さらに、動力学解析として擬一次と擬二次動力式を用いて解析を行った。架橋キトサンビーズ量の増加とともに速度定数は低下し、平衡に達するまでの時間が長くなった。さらに相関係数は擬二次動力式においてより高い値が得られたので、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。また、アミノ基濃度を高くすると、速度定数は小さくなり、擬二次式において高い相関性が得られた。

今後吸着量、初速度などから動力学評価を行い、さらに吸着後の架橋キトサンビーズの脱着実験から、再利用性を検討する。

【結論】

本研究では、重金属イオンに対する吸着特性を有するキトサンから作製条件を変化させて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)イオン吸着量、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依存性ではGA溶液濃度、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)イオン吸着量、初速度および含水率は上昇し、Cr(VI)イオン吸着量はpH3.0で最大値となり、初速度はpH2.0で最大となった。含水率はpHの上昇とともに低下した。架橋キトサンビーズ量はCr(VI)イオン吸着量と初速度はビーズ量に比例して上昇した。よって今回の研究によってキトサンがCr(VI)イオンの吸着除去への吸着剤として利用価値があると言える。

【参考文献】

- [1] Y. Wen, Z. Tang, Y. Chen, Y. Gu, *Chem. Eng. J.*, **175**, 110-116 (2011).
- [2] Y. A. Aydin N. D. Aksoy, *Chem. Eng. J.*, **151**, 188-194 (2009).
- [3] R. Bhatt, B. Sreedhar, P. Padmaja, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **74**, 458-466 (2015).