

架橋キトサンビーズによる重金属イオン除去への応用

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。中でもクロムやカドミウム、ニッケル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。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))に着目した。Cr(VI)は主にメッキや酸化剤、顔料・染料などの原料として用いられているが、気管支喘息や腎不全、発がんなどを引き起こすことが報告されている。このことから、Cr(VI)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。架橋キトサンビーズを、種々の条件でニクロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)水溶液に浸漬させ、Cr(VI)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、作製した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

液に攪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°C、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 回分式でのCr(VI)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°C、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 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液に浸漬させ、所定時間ごとに波長338.2nmで吸光度を測定し、Cr(VI)イオンの吸着量を算出した。また、 $K_2Cr_2O_7$ 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。

2.4 流通式でのCr(VI)イオンの吸着

10~40cm³のキトサン溶液から作製した架橋キトサンビーズを内径1.2cmのカラムに充填し、0.20mMの $K_2Cr_2O_7$ 水溶液を流入させて所定の流出量ごとに吸光度を測定し、評価した。吸着条件として、充填する架橋キトサンビーズの体積と $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の流出速度を変化させて行った。

3. 結果および考察

3.1 回分式でのCr(VI)イオンの吸着

アミノ基濃度50mM、GA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により、Cr(VI)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と吸着量の変化を図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

Preparation of chemical modification of crosslinked chitosan beads and their application to removal of heavy metal ions

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

水率は増加した。また、吸着量はpH3.0で最大となった。

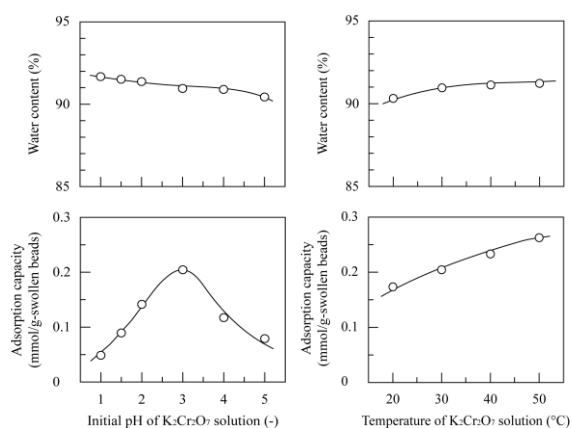


Figure 1 Changes in the water content and adsorption capacity of Cr(VI) ions with the initial pH value and temperature of 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at 30°C.

ここで、pHに対するCr(VI)イオンの存在種の割合を図2に示す³⁾。pH3.0では、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中のCr(VI)イオンのほとんどが $HCrO_4^-$ イオンとして存在している。そして、pH3.0以下では、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中の $HCrO_4^-$ イオンの割合の低下とともに H_2CrO_4 分子の割合が増加する。中性である H_2CrO_4 はプロトン化したアミノ基へのイオン結合に関与しないため、pHが低下すると吸着容量が低下すると考えられる。一方、pH4.0以上では $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中では CrO_4^{2-} の割合が増加し、pHが上昇するとアミノ基の脱プロトン化が進む。これらの要因からpHが上昇すると吸着容量が低下すると考えられる。したがって、吸着容量はpH3.0で最大となったと考えられる。

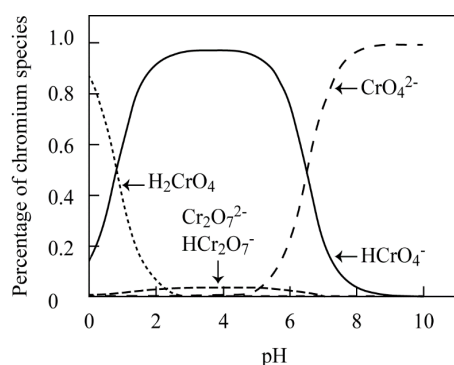


Figure 2 Speciation of Cr(VI) ions in a $K_2Cr_2O_7$ solution.

また、温度の上昇とともに含水率と吸着量は上昇した。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。

次に、異なる温度での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)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)イオンの吸着はキトサン中のプロトン化したアミノ基と $HCrO_4^-$ がイオン結合したと考えられる。

3.2 流通式でのCr(VI)イオンの吸着

10~40cm³のキトサン溶液から作製した架橋キトサンビーズを内径1.2cmのカラムに充填し、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液を200cm³流出させ流通式で吸着実験を行った。充填する架橋キトサンビーズの体積を増加させるとキトサンビーズ中のアミノ基が増加するため、流出液のCr(VI)イオン濃度は低下した。また、流出速度を低下させると充填した架橋キトサンビーズと $K_2Cr_2O_7$ 水溶液の接触時間が長くなるため、流出液のCr(VI)イオン濃度が低下した。

4. 結論

架橋キトサンビーズにより、Cr(VI)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pH3.0で最大となった。温度を20~50°Cで変化させると、温度の上昇とともに含水率と吸着量は上昇した。

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、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、Langmuir等温式で高い相関を示したため、キトサン中のアミノ基と $HCrO_4^-$ の間で起こるイオン結合によって吸着されることが考えられる。

さらに、流通式でのCr(VI)イオンの吸着では、充填する架橋キトサンビーズの体積を増加させ、流出速度を低下させると流出液のCr(VI)イオン濃度は低下した。流通式での利用が可能であるとわかったため、架橋キトサンビーズの化学修飾による吸着効率の向上と他の有害物質の除去に応用を目指す。

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).