

## シリカゲル上への多孔質キトサン層の形成と金属捕集担体への応用

前田 良輔・近藤 正洋\*・栗山 明子\*\*

## Immobilization of Porous Chitosan Layer on Silicagel and Its Application to the Metal Uptake Support

Ryosuke MAEDA, Masahiro KONDO\*, and Akiko KURIYAMA\*\*

## Abstract

Porous chitosan layer was immobilized on silicagel with polyethylene glycol (PEG) as a porogen and apply the chitosan immobilized support (chitosilica) to metal uptake system. The support was identified by diffuse reflectance FT-IR, scanning electron microscope, surface area and micropore analyzer. As to investigate the adsorption behavior of  $\text{Cu}^{2+}$  on the support, pH dependences and timecourse were studied. The adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  on chitosilica and silicagel were well correlated with Langmuir equation, and obtained maximum adsorption capacity. Chitosilica was 2.1 times much capacity as bare silicagel. The desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from the support could carried out by control of pH, the desorption rate reached 97.9% at pH 1.5. However the support also adsorbed  $\text{Zn}^{2+}$ , the maximum adsorption capacity decreased by 3.3 times that of  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Key words :** Chitosan, Silicagel, Metal ion uptake, Adsorption

## 1. 緒言

キトサンはカニやエビなどの甲殻類外骨格、カビやきのこなどの菌類の細胞壁などに存在するキチンを濃アルカリで脱アセチル化することで得られる。キチン・キトサンの年間生成量は、セルロースに匹敵する  $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$  t とも言われており、その潜在能力は計り知れない。図1にはセルロース、キチン、キトサンの化学構造を示した。キトサンは、分子内にアミノ基を有するため、類似の構造を有するセルロースとは機能的に異なる点が多く、生体高分子材料としての研究のみならず、医薬品などの高い付加価値をもった製品の開発研究も盛んに行われている。特に、キトサンの分子内に存在するアミノ基は、金属イオンの吸着能を有することが広く知られており、本研究においてもその機能を活用するものである。

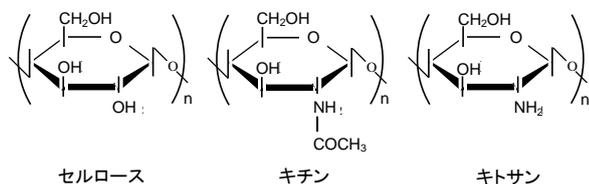


図1 セルロース、キチン、キトサンの化学構造

レアメタルやレアアースは、私たちの身の回りにある携帯電話、液晶テレビ、パソコンなどの製造に不可欠である。実際に、我が国はレアメタルおよびレアアースの消費大国である。しかしながら、その資源の多くは中国をはじめとする産出国からの輸入に依存している。そのため、中国におけるこれらの元素の

内需が伸びている現在では、輸出規制などの措置のため価格の高騰が続いてきた。そのため、政府や産業界では、新たな輸入国の開拓、新素材の開発、資源リサイクルといった様々な対応がなされている。

本研究は、食品廃棄物であるカニやエビの外骨格に含まれるキチン・キトサンの金属イオンの吸着能に着目し、資源として逼迫した状況にあるレアメタルやレアアースの回収に適用するための担体の開発を目的とする。そのために、キトサンをシリカゲル上に固定化し、機械的強度に優れ様々な粒径に調整できる担体とした。本報告では、まず担体の調製と評価、および銅イオンや亜鉛イオンといった金属イオンの吸着および脱離挙動について明らかにする。

## 2. 実験

## 2.1 試薬

キトサンは大日精化工業(株)より脱アセチル化度 100 % のものを提供頂き、事前にブレンダーを用いて粒径を調整したものを使用した。シリカゲルは Silicycle 社製の粒径 40~63  $\mu\text{m}$  の破砕状カラムクロマトグラフィー用を希塩酸で前処理したものを使用した。ポリエチレングリコール (PEG, #20000)、酢酸、メタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO)、塩化銅二水和物、塩化亜鉛、塩化ナトリウムはナカライテスク製、水酸化ナトリウム、エピクロロヒドリン、アンモニア水、銅および亜鉛の標準液は関東化学製、のいずれも特級または一級試薬をさらなる精製をせずに用いた。

\* 三菱ガス化学株式会社

\*\* 本校専攻科物質化学工学専攻

## 2.2 キトサンの分子量測定

キトサンの分子量測定は、ウペローデ型粘度計を用いた粘度法により算出した。溶媒として 4 M 尿素、0.1 M 塩化ナトリウムを含んだ 0.2 M 酢酸水溶液を調製し、これにキトサン 0.05~0.3 g/dL の範囲で溶解させた試料を準備した。この試料溶液および溶媒を 25°C の恒温槽中に静置したウペローデ型粘度計に入れ、標線間の流下時間を測定した。いずれも 3 回の測定を行いその平均値を求めた。

## 2.3 シリカゲル上へのキトサンの固定化

シリカゲル上へのキトサンの固定化は Xi と Wu の方法<sup>1)</sup>を改良し、以下のように行った。キトサン、PEG、1 M 酢酸をそれぞれ 2, 10, 88 wt% の割合で混合し、淡黄色透明な粘稠溶液を調製した。この溶液 200 mL とシリカゲル 100 g を混練し、一晚減圧下で静置した。メタノールで入念にデカンテーションしたものに 0.1 M NaOH-DMSO 溶液 1 L を加え、さらに 1 mol 当量のエピクロロヒドリンを徐々に添加した。その後、60°C で 24 時間反応させ、その反応物は純水で入念に洗浄し 0.85 M アンモニア水溶液中で 4 時間攪拌しながら反応させた。これを純水で入念に洗浄し、乾燥させたものを最終生成物であるキトシリカとした。得られた担体は拡散反射赤外分光法 (Perkin Elmer, Spectrum One with Diffuse Reflectance Sampling Accessory)、比表面積・細孔分布測定 (Quantachrome Instruments, NOVA1200e)、走査型電子顕微鏡 (JEOL, JSM-6340F) を用いて同定した。

## 2.4 銅イオンの吸着特性

pH 依存性実験は次のように行った。キトシリカ 0.5 g をバイアル瓶にとり、pH 2.0~7.0 に調整した 1 mol/L HCl-NH<sub>3</sub> 溶液で調製した 50 ppm の Cu<sup>2+</sup> 溶液 30 mL を加え、30°C の恒温槽中で 24 時間振とう後、ろ紙および 0.2 μm のシリンジフィルターでろ過し、Cu<sup>2+</sup> 濃度を原子吸光分析 (島津製作所, AA-660) により決定した。また、このろ液の pH を平衡後の pH とした。経時変化は、キトシリカ 0.5 g をバイアル瓶にとり、pH 5.0 の 1 mol/L HCl-NH<sub>3</sub> 溶液で調製した 50 ppm の Cu<sup>2+</sup> 溶液 30 mL を加え、30°C の恒温槽中で 5 分~60 時間において様々な時間振とう後、前述同様に Cu<sup>2+</sup> 濃度を決定した。吸着等温線の作成は、キトシリカ 0.5 g をバイアル瓶にとり、pH 5.0 の 1 mol/L HCl-NH<sub>3</sub> 溶液で調製した 5~500 ppm の様々な濃度の Cu<sup>2+</sup> 溶液を加え、30°C の恒温槽中で 24 時間振とう後に同様に Cu<sup>2+</sup> 濃度を決定した。

## 2.5 銅イオンの脱離特性

キトシリカに対して最適な吸着条件下で Cu<sup>2+</sup> を吸着させた担体を回収し 50°C で減圧乾燥を行った。この Cu<sup>2+</sup> 吸着担体 0.5 g をバイアル瓶にとり、pH 1.0~5.0 の様々な pH の 1 mol/L HCl-NH<sub>3</sub> 溶液 30 mL を加え、30°C で 24 時間振とう後、濾紙および 0.2 μm のシリンジフィルターでろ過し、Cu<sup>2+</sup> 濃度を原子吸光分析により決定した。

## 2.6 亜鉛イオンの吸着

pH 依存性はキトシリカ 0.2 g をバイアル瓶にとり、これに pH 1.0~11.0 の様々な pH の 1 mol/L HCl-NH<sub>3</sub> 溶液で調製した 50 ppm の Zn<sup>2+</sup> 溶液 20 mL を加え、30°C で 24 時間振とう後、濾紙および 0.2 μm のシリンジフィルターでろ過し、Zn<sup>2+</sup> 濃度を ICP 発光分析 (Perkin Elmer, Optima4300DV) により求めた。経時変化、吸着等温線の作成については前述の Cu<sup>2+</sup> の場合と同様に行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 キトサンの分子量測定

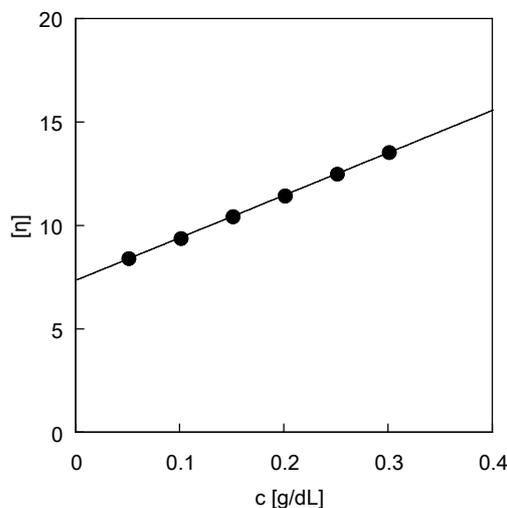


図 2 キトサンの分子量算出における $[\eta]$ と $c$ の関係

キトサンの平均分子量は図 2 に示した極限粘度 $[\eta]$ と濃度 $c$ との関係から、 $c \rightarrow 0$  に外挿して得られる切片から $[\eta]_{c=0}$ を用いて式 (1) に示した Mark-Houwink-Sakurada 式により算出した。ここで、 $M$  は分子量、 $K$  および  $\alpha$  は高分子、溶媒、温度に依存する定数であり、本実験条件ではそれぞれ  $8.93 \times 10^{-4}$ , 0.71 である<sup>2)</sup>。図 2 における濃度範囲は 0.05 ~ 0.3 g/dL といった比較的低濃度域で行っており、0.3 g/dL より高濃度域では、この分子量測定に

おける前提である希薄溶液に対して溶媒と溶液の密度がほぼ等しいという仮定から外れるため、直線性が悪くなった。図 2 より、切片として $[\eta]_{c=0}=7.41$ であることから、ここで使用したキトサンの粘度平均分子量は $3.31 \times 10^5$ であった。一般的に市販されているキトサンの分子量は、調製方法や由来に依存するが、その分子量は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ と言われており、今回得られた粘度平均分子量も妥当なものと考えられる。

$$[\eta]_{c=0} = K \cdot M^\alpha \quad (1)$$

### 3.2 シリカゲル上へのキトサンの固定化

調製した担体 (キトシリカと呼ぶ) は淡黄色であり、シリカゲルに対する収率は 87.3%であった。得られたキトシリカは拡散反射 FT-IR、SEM、比表面積・細孔分布測定により評価した。

図 3 はシリカゲル、キトサン、キトシリカの拡散反射 FT-IR 測定の結果である。キトサンとキトシリカには 1082, 1377, 2887  $\text{cm}^{-1}$  に吸収が見られた。1082  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は、エーテル結合の伸縮振動、1377 および 2887  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は、メチレンの伸縮振動と考えられる。また、シリカゲルとキトシリカに見られる 792  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は、シラノール基の変角振動であると考えられる。またここではキトサン分子に存在するアミノ基の吸収は観察されなかった。このことは、アミノ基の含有量の低さや架橋による遊離のアミノ基の消失などが原因であると考えられる。図 4 はシリカゲルおよびキトシリカの SEM 画像を示した。いずれの画像も 25000 倍のものであり、その表面形態はシリカゲルに比べてキトシリカの表面は厚みのあるスポンジ状の層で覆われていると考えられ、キトサン層の存在が明らかとなった。図 5 には細孔分布測定の結果を示した。図から細孔分布のピークはシリカゲルが 45 Å であるのに対し、キトシリカでは 88 Å にシフトしていることが分かる。これはシリカゲル本来の細孔がキトサンの被覆によって観察されにくくなり、キトサン層の比較的大きな細孔径が現れたものと考えられる。また比表面積測定の結果は、シリカゲルが 450.8  $\text{m}^2/\text{g}$  であるのに対してキトシリカでは 281.6  $\text{m}^2/\text{g}$  となり、比表面積はキトサンの被覆によって 62% まで小さくなっていることがわかった。以上の結果から、シリカゲル上へのキトサン層の固定化が行われていることを確認した。

### 3.3 銅イオンの吸着特性

図 6 にはキトシリカ上への  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着における pH 依存性を

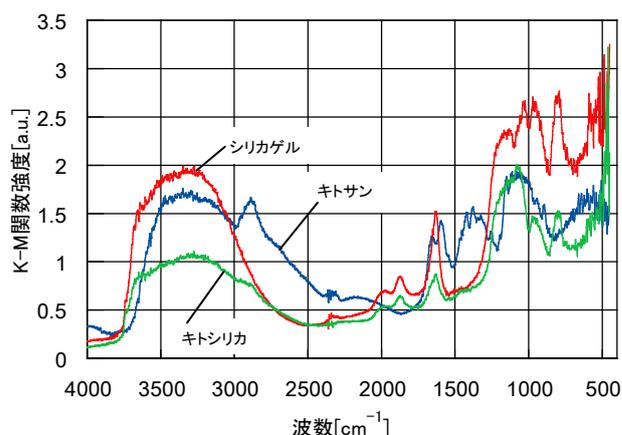


図 3 拡散反射 FT-IR スペクトル

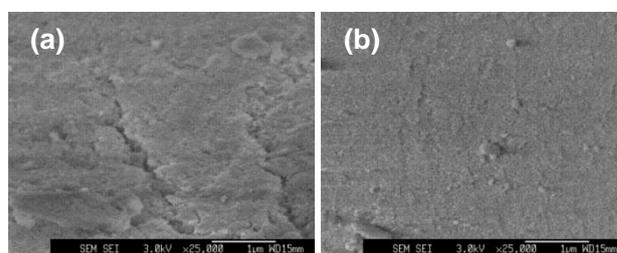


図 4 キトシリカおよびシリカゲルの SEM 画像((a): キトシリカ, (b): シリカゲル)

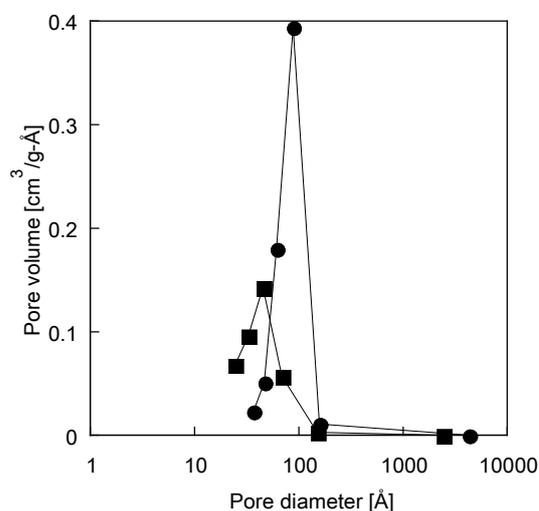


図 5 キトシリカおよびシリカゲルの細孔分布測定 (●: キトシリカ, ■: シリカゲル)

示した。図から明らかなように、平衡 pH が大きくなるにつれて吸着量が増大することが分かった。これはキトサンのアミノ基に対する  $\text{Cu}^{2+}$  とプロトンとの競争的な吸着のためである。一方、pH 6 を超えると吸着量は急激に減少した。これは銅の水酸化物沈殿や、銅アンミン錯体の形成によるものと考えられる。

従って、キトシリカへの  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着における最大吸着量は pH 6 で得られることが明らかとなった。しかしながら、pH 6 では時間の経過とともに水酸化物沈殿を生じる可能性があると考えられ、この後の吸着の経時変化、吸着等温線の作成については pH 5 で行った。これまでの研究でも、キトサンや架橋キトサンによる  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着において最適な pH は 5~6 である<sup>3)7)</sup>。このことから、今回調製したキトシリカも一般的なキトサンや架橋キトサンと同様の挙動を示すことがわかった。図 7 はキトシリカへの  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着における経時変化である。この結果より、吸着平衡に達するまでの時間は 10 時間であると分かった。図 8 は 30°C におけるシリカゲルおよびキトシリカへの  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着等温線である。実線は(2)式に示した Langmuir モデルに対して Delta Graph ver. 5.4 で回帰計算した結果である。いずれの吸着等温線も Langmuir モデルへの良好な相関を示し、計算結果から求められる最大吸着容量  $Q_{\max}$  は、キトシリカおよびシリカゲルに対してそれぞれ 251.8、120.1  $\mu\text{mol/g-support}$  となり、キトシリカはシリカゲルに比べて担体の単位質量あたり約 2.1 倍の吸着量が得られた。

$$Q = \frac{Q_{\max}KC}{1+KC} \quad (2)$$

ここで、 $Q$  は吸着量、 $Q_{\max}$  は最大吸着容量、 $K$  は吸着平衡定数、 $C$  は吸着質の濃度である。ここで得られた最大吸着容量を、これまでのキトサン関連物質への  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着に関する研究結果と比較する。Cao らの研究では 2500  $\mu\text{mol/g-support}$  (pH 6)<sup>3)</sup>、Lee らの結果は、818  $\mu\text{mol/g-support}$  (pH 5.1~5.2)<sup>4)</sup>、Wan Ngah らの結果では、架橋剤の種類によって 698~1270  $\mu\text{mol/g-support}$  (pH 6)<sup>5)</sup>、Rhazi らの研究では 4380  $\mu\text{mol/g-support}$  (pH 5.7)<sup>7)</sup>、Ng らの結果では、担体の粒径によって 28.4~44.7  $\mu\text{mol/g-support}$  (pH 4.5)<sup>8)</sup> となっている。これらの結果から、Ng らの結果を除き、我々の求めた  $Q_{\max}$  に比べてかなり大きい最大吸着容量を得ている。これは、本研究で調製した担体が質量基準でかなり大きな割合をしめる芯物質であるシリカゲルを有するため、単位担体質量あたりの吸着量が小さくなったものと考えられる。さらに  $\text{Cu}^{2+}$  のキトサンへの吸着は図 6 から明らかなように、pH に非常に敏感であり、pH 5 と pH 6 では吸着量は 2.5 倍異なる。即ち、pH 6 や 5.7 での研究では吸着に最も適した pH のため、大きな吸着容量として得られることになる。従って、pH 4.5

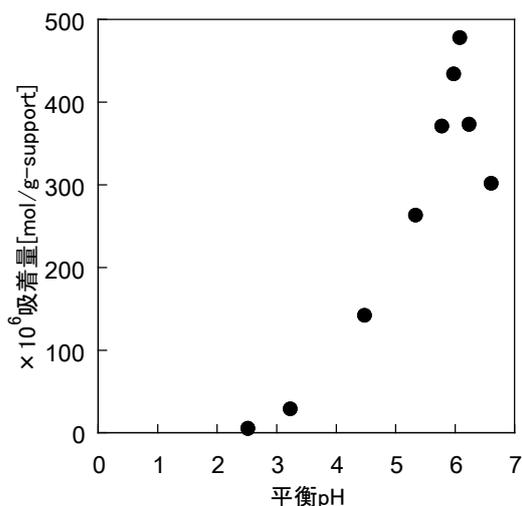


図 6 キトシリカ上への  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着に及ぼす pH の影響

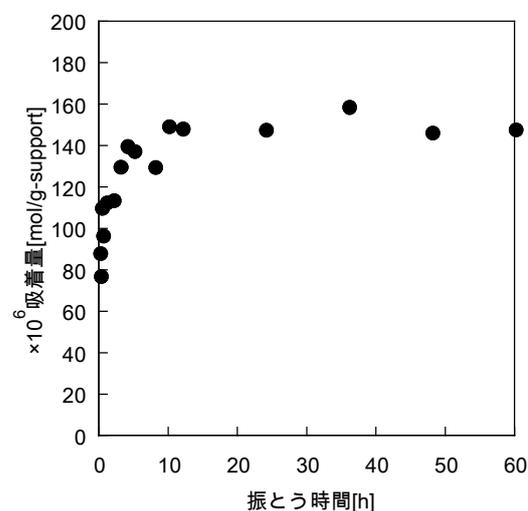


図 7 キトシリカ上への  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着における経時変化

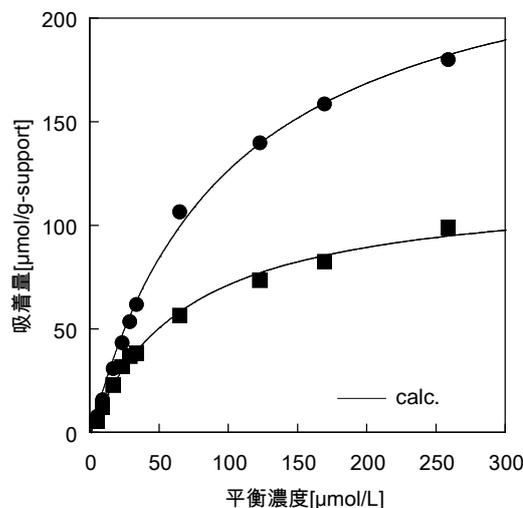


図 8 キトシリカおよびシリカゲル上への  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着等温線 (●:キトシリカ, ■:シリカゲル)

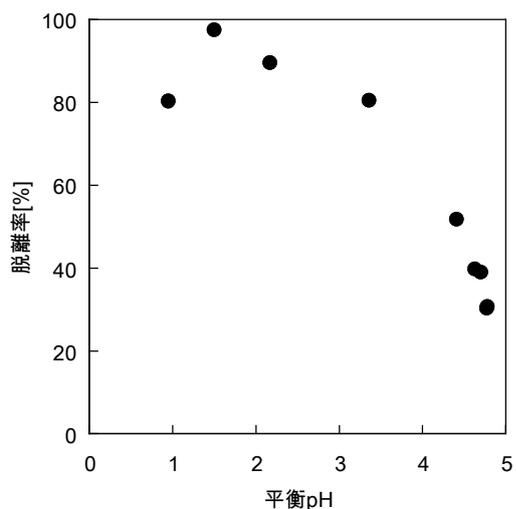


図 9 キトシリカからの Cu<sup>2+</sup>の脱離における pH 依存性

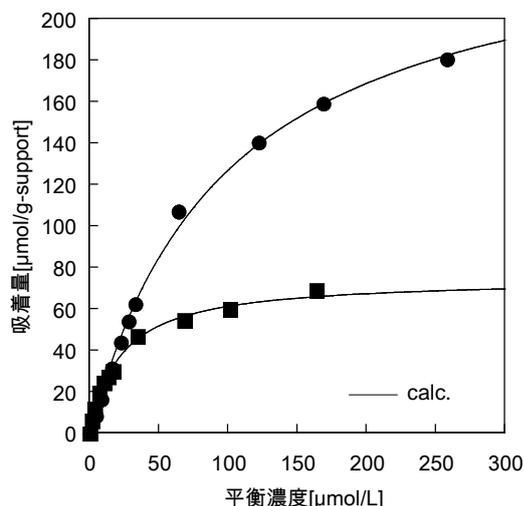


図 10 キトシリカ上への Cu<sup>2+</sup>および Zn<sup>2+</sup>の吸着等温線 (●:Cu<sup>2+</sup>, ■:Zn<sup>2+</sup>)

で実験を行っている Ng らが求めた  $Q_{max}$  は 28.4~44.7  $\mu\text{mol/g-support}$  と、非常に小さいことは妥当であると考えられる。

### 3.4 銅イオンの脱離特性

キトシリカからの Cu<sup>2+</sup>の脱離は図 9 に示すように、平衡 pH が低い領域で脱離率が大きく、pH 1.5 の時に 97.9%の脱離率を示した。このことは、吸着における pH 依存性の結果とも整合性がある結果となった。すなわち、キトサン上のアミノ基に対する競争的な吸着が起こっており、pH の低い領域ではアミノ基のプロトン化により、Cu<sup>2+</sup>が遊離したと考えられる。これにより、金属イオンの回収手段のひとつとして pH を調整することが有効であることが分かった。

### 3.5 亜鉛イオンの吸着

キトシリカ上への Cu<sup>2+</sup>と Zn<sup>2+</sup>の吸着等温線を図 10 に示した。Zn<sup>2+</sup>も Cu<sup>2+</sup>同様に Langmuir モデルへの良好な相関が得られ、Zn<sup>2+</sup>の最大吸着量は 75.0  $\mu\text{mol/g-support}$  となり、Cu<sup>2+</sup>は Zn<sup>2+</sup>の約 3.3 倍の吸着量を示した。このことは各イオンのイオン半径や HSAB 理論などからキトサン上のアミノ基と Cu<sup>2+</sup>が結合しやすいものと考えられる。このような結果はキトサン膜上への様々な金属イオンの吸着量を検討した Rhazi らの研究<sup>7)</sup>からも得られており、物質基準で Cu<sup>2+</sup>は Zn<sup>2+</sup>の 3.6 倍吸着することを示しており、本研究で得られた 3.3 倍とも近い結果である。さらに、Rhazi らは、いくつかの金属イオンに対して親和性の順列を以下のように決定している。



## 4. 結論

シリカゲル上にキトサン層を固定化し、金属捕集担体を調製した。この担体の評価を拡散反射 FT-IR、SEM、比表面積・細孔分布測定により行い、キトサンの固定化を確認した。調製した担体を用いて、Cu<sup>2+</sup>の吸着挙動を検討し、pH 依存性、経時変化を確認し、吸着等温線を作成した。キトシリカへの Cu<sup>2+</sup>の吸着は未処理のシリカゲルに対して約 2.1 倍の吸着量を示した。また、Cu<sup>2+</sup>が吸着したキトシリカからの Cu<sup>2+</sup>の脱離は、pH の低い領域で起こり、pH 1.5 において 97.9%の脱離率となった。最後に、Cu<sup>2+</sup>と Zn<sup>2+</sup>の吸着挙動の比較を吸着等温線により行い、Cu<sup>2+</sup>は Zn<sup>2+</sup>に比べ約 3.3 倍の吸着量を示した。以上の結果より、今回調製した担体は金属イオンの捕集能力に優れたものであることが分かった。今後、この担体を In などのレアメタル、Ce や Gd などのレアアースに応用する。

## 5. 謝辞

本研究において、SEM 観察では九州大学大学院総合理工学府 島ノ江憲剛教授、ICP 測定については本学 畑中千秋教授、比表面積・細孔分布測定では、本学 松嶋茂憲教授、小畑賢次准教授にご指導頂きました。ここに記して謝意を表します。キトサンは大日精化工業(株)よりご提供頂いたことに感謝致します。また、本研究の一部は本校における平成 21 年度教育・研究プロジェクト経費によって行われました。

## 6. 参考文献

- 1) F. Xi and J. Wu, *J. Chromatogr. A*, **1057**, 41-47, 2004
- 2) キチン・キトサン研究会編, キチン・キトサン実験マニュアル, 技報堂出版, 東京, 1991
- 3) Z. Cao, H. Ge, S. Lai, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2141-2143, 2001
- 4) S. -T. Lee, F. -L. Mi, Y. -J. Shen, S. -S. Shyu, *Polymer*, **42**, 1879-1892, 2001
- 5) W. S. Wan Ngah, C. S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.*, **50**, 181-190, 2002
- 6) R. -S. Juang, H. -J. Shao, *Water Res.*, **36**, 2999-3008, 2002
- 7) M. Rhazi, J. Desbrirères, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1523-1530, 2002
- 8) J. C. Y. Ng, W. H. Cheung, G. McKay, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 64-74, 2002

(2010 年 10 月 15 日 受理)