



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

蟹や海老の殻を利用した硝酸性窒素除去剤の開発とその応用

|       |                                                                                                    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2008-02-01<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 馬場, 由成<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10458/1135">http://hdl.handle.net/10458/1135</a>                    |



|               |                                                                                 |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Title         | 蟹や海老の殻を利用した硝酸性窒素除去剤の開発とその応用                                                     |
| Author(s)     | 馬場, 由成                                                                          |
| Citation      | 森と人と文化 : 研究成果報告書: 105-110                                                       |
| URL           | <a href="http://hdl.handle.net/10458/1135">http://hdl.handle.net/10458/1135</a> |
| Date of Issue | 1999                                                                            |
| Right         |                                                                                 |
| Description   |                                                                                 |



## 1 緒言

近年、有機塩素化合物を代表とする各種化学物質による地下水汚染や土壌汚染が深刻な状況にあり、特に最近では飲料用の地下水に関して硝酸性窒素による汚染が重要な問題となってきている。このような硝酸性窒素による汚染の原因としては様々な要因が考えられるが、その中でも最近盛んに建設される山間のリゾート施設やゴルフ場建設などによる大規模な森林伐採のために、水の浄化を始め空気の浄化など、森林からの多大な恩恵を受けられなくなったことが根本的な要因であると思われる。すなわち人間と森林との共存関係が崩壊しつつある状況にあると考えられる。我々人類はこのような危機的状況を真剣に把握し、その対応を急がねばならない。これは、人類の驕りに対する自然からの警告が始まったとみるべきであろう。その大きな一つが我々の生活に直接関わってくる飲料水、すなわち地下水汚染の問題である。地下水の汚染物質も様々であり、煮沸したり、ろ過したりすれば簡単に除去できるものもあるが、硝酸性窒素だけはこのような方法では簡単には除去できない。地下水の硝酸性窒素汚染は、土地の利用形態や飲料水に対する地下水依存の割合の大きさなどから、欧米でより深刻な事態となっているが、わが国においても水道水質基準を超える濃度の硝酸性窒素が検出される井戸が多くなっていることが報告されている。最近では、このように飲料水中に硝酸性窒素が大量に含まれることによるメトヘモグロビン血症や発がん性などの健康障害が指摘され、早急な対策が望まれている。

最近、蟹や海老の殻から得られるキチン・キトサンの有効利用に関する研究が活発に行われているが、その有効利用技術の開発は発展途上の段階であり、現在そのほとんどが生ゴミとして廃棄されている状況である。キチン・キトサンは生体起源の素材であり、今後その有効利用技術に関する研究開発が非常に重要であると考えられる。特に、キトサンは反応活性な一級アミノ基を有するため化学修飾が容易であり、さまざまな機能を寄与できることが期待される。今までに、貴金属イオンや環境汚染金属である重金属などの吸着剤としての利用に関する研究は数多くなされているが、有機有害物質や硝酸イオンなどの陰イオンの吸着剤としての応用に関する研究はほとんど見当たらない。このような観点から、本研究ではバイオマス資源の有効利用のための新しい技術開発の一環として、キトサンを利用した硝酸性窒素の新しい吸着剤を創製することを目的とし、数種のキトサン誘導体を新しく合成し、その硝酸性窒素の吸着特性をキトサン誘導体の化学構造と関連づけ、検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬および試料

キトサンはカト吉（株）から提供された脱アセチル化度100%、分子量80,000-100,000の粉末状のものを使用した。その他の試薬は和光純薬（株）製の特級試薬をそのまま使用

した。

## 2.2 キトサン誘導体の調製とその化学構造

キトサンはそのままでは水には溶解しないが、有機酸や希薄な無機酸には溶解することが知られている。従って、キトサン誘導体も酸に溶解すると予想されるので、キトサン誘導体を再利用するためには再生剤と考えられる酸やアルカリに対して安定なキトサン樹脂を得なければならない。そのためにはキトサン誘導体を架橋すればよいが、一方ではキトサンのアミノ基に架橋反応が優先的に起こり、硝酸性窒素を捕捉する部位を潰してしまうことになる。そこで、この相反する矛盾を解決するために、以下のような方法によりキトサンあるいはキトサン誘導体を架橋することを提案する。著者らは一級アミンを有する架橋キトサン、あるいは二級アミンを有する架橋キトサンを得るために、キトサンの一級アミンをシッフ塩基を形成させることにより一級アミノ基を保護した。その後エピクロロヒドリンにより架橋し、シッフ塩基を塩酸により分解あるいは四水素化ホウ素ナトリウムによって還元することにより、それぞれのキトサン誘導体を容易に得ることができると考えた。以下にこの方法により合成したキトサン誘導体の構造を図1に示した。

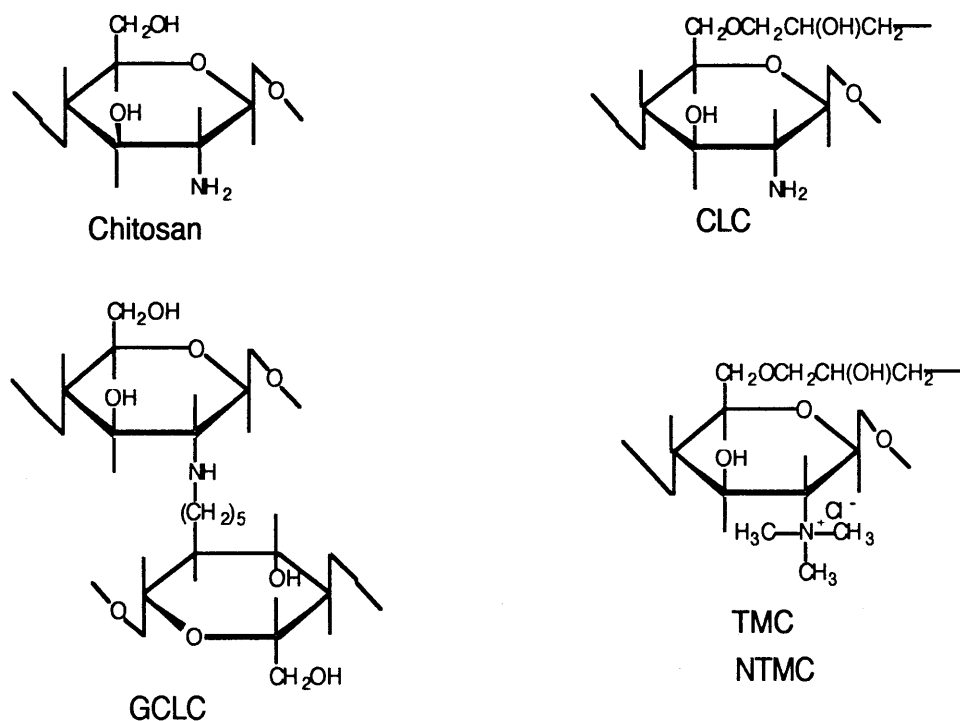


図1. キトサン誘導体の化学構造

以上述べたような方法により新しく合成したキトサン誘導体はすべてFT-IRにより同定し、CLCとGCLCについてはシッフ塩基の元素分析からN/C比を求め、それらの置換率を求めた。4級化キトサン誘導体であるTMCとNTMCの置換率については、これらがCl型であるので $1 \text{ mol/dm}^3$ の硝酸ナトリウム水溶液を用いてC型を $\text{NO}_3$ 型にし、キトサン誘導体から遊離した塩化物イオン濃度を改良ホルハルト法により定量して各キトサン誘導体の置換率を求めた。その結果CLC, GCLCについては90%以上の置換率が得られ、TMCおよびNTMCの置換率はそれぞれ60%および63%であった。

硝酸イオン鑄型四級化キトサン (NTMC) のイオン認識の概念図を以下の図2に示した。先に示したNTMCの調整法にしたがってキトサン誘導体を合成すると、図に示すような硝酸イオン固有の空間である鑄型が形成され、そのためイオンの大きさの違いによる硝酸イオンの選択的認識が可能であると期待される。

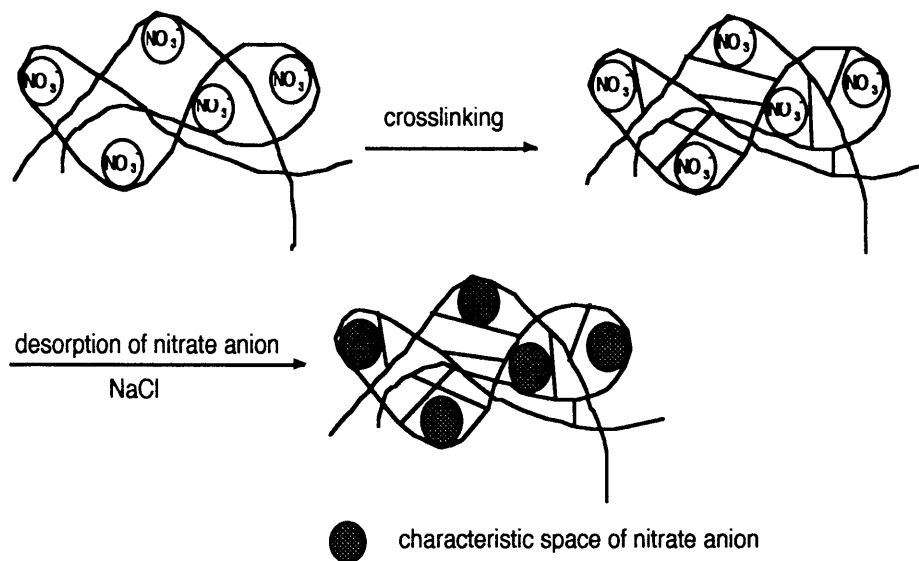


図2. 硝酸イオンの鑄型構造の概念図

### 2.3 吸着実験

水相として硝酸イオン100ppmを含む水溶液を用い、初期pHを1~12の範囲で調製した。pH調製には、塩酸と $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 水酸化ナトリウムを用い、各々の溶液を15mlづつサンプル瓶に取り、樹脂0.1gを加え30℃恒温槽中で、24時間振とうした。樹脂は、上述の方法により新しく合成した4種類のキトサン誘導体を使用した。平衡にするために24時間振とう後、溶液をろ過し平衡pHを測定した。また平衡後の硝酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフィー (SHIMAZU PIA-1000)を用いて定量した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 キトサン誘導体の合成とその化学構造

測定されたFT-IRのスペクトルの結果から、本研究で合成されたキトサン誘導体は、全てキトサン糖構造特有の吸収バンド $879\text{cm}^{-1}$ と $1157\text{cm}^{-1}$ が確認された。CLCではキトサン由来のアミノ基の $\delta\text{NH}_2$ の吸収バンドが、 $1586\text{cm}^{-1}$ に認められた。TMCおよびNTMCでは、アミノ基の吸収バンドが減少し、メチル基の横ゆれ振動の吸収バンドが、 $842\text{cm}^{-1}$ に、また四級アンモニウム塩のメチル基の変角振動の吸収バンドが、 $1420\text{cm}^{-1}$ に各々確認された。これらのキトサン誘導体は、全て酸、アルカリ溶液に安定であった。

### 3.2 キトサン誘導体による硝酸性窒素の吸着特性

各キトサン誘導体による硝酸イオン吸着に及ぼすpHの影響を図3に示す。CLCおよびGCLCのように吸着部位にそれぞれ一級アミンおよび二級アミンを有するキトサン誘導体

は、平衡pHが高くなると水素イオン濃度が低くなりプロトネーションされず、そのためpHの増加に伴う硝酸イオンの吸着量の減少が見られる。

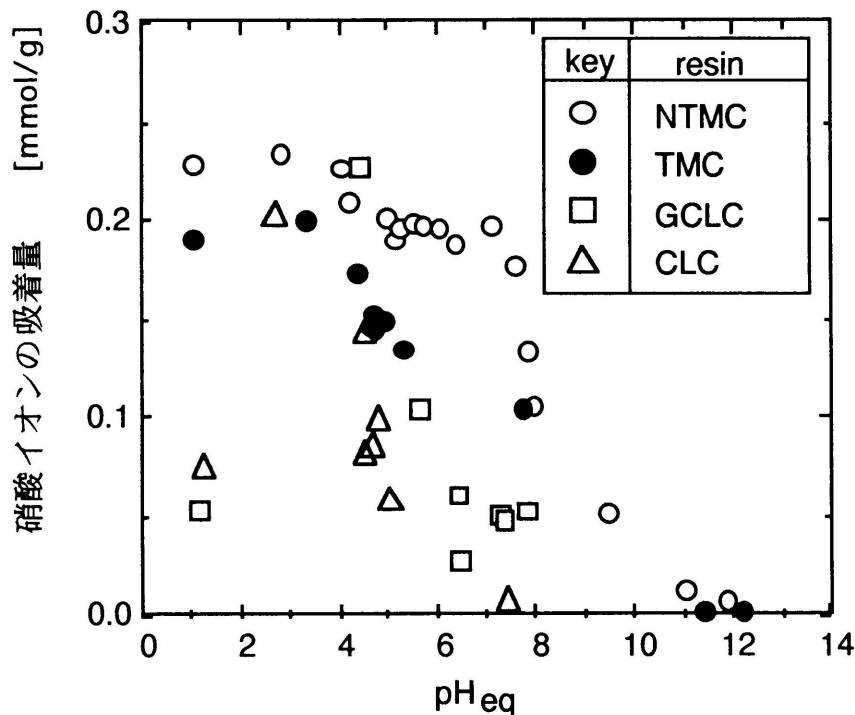


図3. キトサン誘導体樹脂による硝酸イオンの吸着量に及ぼすpHの影響

一方、pHが低い領域ではpHの低下と共に硝酸イオンの吸着量が減少している。これは、pH調整に用いた塩酸から遊離した塩化物イオンが硝酸イオンに比べて大過剰となり、優先的に塩化物イオンが吸着され、硝酸イオンの吸着が妨げられたと考えられる。一方、吸着部位が四級アンモニウム塩であるTMCおよびNTMCは、平衡pH6~8付近の中性領域でも硝酸イオンが吸着されている。しかし、pHが高くなるとpH調整のために用いた水酸化ナトリウム由来の水酸化物イオンが硝酸イオンに比べ大過剰となり、水酸化物イオンが優先的に吸着され、硝酸イオンの吸着が妨げられたと考えられる。また、中性付近ではNTMCは、同じ官能基を有するTMCと比較すると約2倍程度の高い吸着量を示しており、これは硝酸イオンを鋳型にした鋳型効果が発現したものと考えられる。以上の結果から、CLCおよびGCLCによる硝酸イオンの吸着平衡を次のように考察した。CLCおよびGCLCはほぼ同様のpH依存性を示し、しかもpH=7以下での吸着現象であるので、ここでは吸着反応式を中和反応と考えた。また、pHの低い領域ではpH調整のために用いた塩酸からの塩化物イオンとの競争反応が考えられる。

一方、四級アンモニウム塩を有するキトサン誘導体、TMCおよびNTMCによる硝酸イオンの吸着は次のように考えられる。すなわち、これらのキトサン誘導体の吸着は、硝酸イオンと塩化物イオンのイオン交換による吸着であると考えた。

### 3.3 混合水溶液中からの各種キトサン誘導体の硝酸イオンに対する吸着特性

図4は、各キトサン誘導体による塩化物イオン、硫酸イオンおよび硝酸イオンの混合溶液からの吸着平衡を調べた結果を相対的に示したものである。pH=6.7で実験を行ったため四級アンモニウム塩を有するTMC、NTMCが高い吸着量を示しているが、単一溶液の場合とは異なり、硝酸イオンに対する選択性は減少している。これは硫酸イオンは二価の陰イオンであるため一価の陰イオンである硝酸イオンより強い静電的相互作用を示すためと考えられる。また、全イオン量に対する硝酸イオンの選択性は、官能基として一級アミンを有するCLCより、官能基として二級アミンを有するGCLCが最も優れており、硝酸イオンに対する選択性は一級アミンより二級アミンの方が優れていることがわかった。

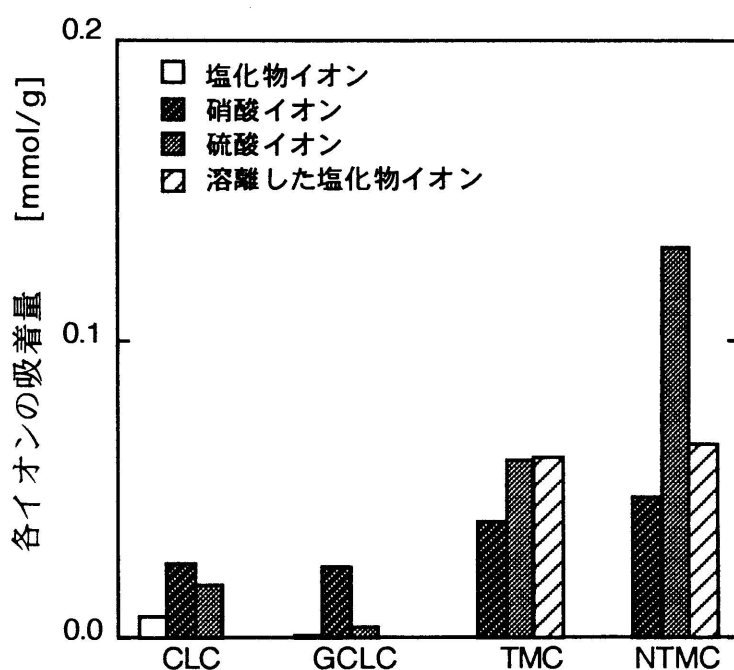


図4. 硝酸イオンおよび硫酸イオン混合溶液からの各イオンの吸着量

以上、それぞれの官能基を有する各キトサン誘導体の合成を行い、硝酸性窒素に対する吸着特性を検討した。これらの結果から、遊離のアミンを有するキトサン誘導体による硝酸イオンの選択性は、一級アミンを有するCLCよりも二級アミンを有するGCLCの方が高い選択性を示したが、吸着量はその逆であった。これらの吸着は中和反応による吸着であるために中性付近での吸着は急激に減少した。一方、四級アンモニウム型のTMCおよびNTMCはアルカリ側でも高い吸着性を示した。特に、硝酸イオンの鑄型構造を有すると考えられるNTMCによる吸着では、中性付近では鑄型構造を有していないTMCの2倍の吸着量を示した。また、混合水溶液からの吸着では、二価の硫酸イオンの強い静電相互作用により一価の硝酸イオンに対する選択性の低下を引き起こした。この場合も二級アミンを有するキトサン誘導体の方が硝酸イオンに対して高い選択性を示すことが明らかとなった。

## まとめ

本研究では硝酸性窒素除去のための新規吸着剤の開発を目的として、蟹や海老の殻から得られるキトサンを基体とした数種のキトサン誘導体を新規に合成し、その硝酸性窒素の除去特性について検討した。キトサン誘導体として、①未処理のキトサン、②キトサンをエピクロロヒドリンで架橋し、1級アミンを官能基とするもの、③キトサンとグルタルアルデヒドとの反応で生成したシッフ塩基を還元することにより架橋を行い、二級アミンを官能基とするもの、④キトサンのアミノ基をトリメチルし、四級アンモニウムを官能基とするもの、⑤硝酸イオンの鑄型構造を有する四級アンモニウムを官能基とするもの、の5種類のキトサン誘導体を用いた。吸着実験はすべてバッチ法により行い、単一溶液および塩化物イオン、硫酸イオン共存下の混合溶液からの吸着実験を行った。その結果、一級、二級アミンを有するキトサンおよびキトサン誘導体による硝酸性窒素の吸着は、pHに大きく依存し、 $\text{pH} < 2$ および $\text{pH} > 6$ の領域では吸着量が激減することが明らかとなった。選択性については、二級アミンを有するキトサン誘導体が最も高い選択性を示したが、その吸着量の絶対量を増やす検討が必要であると考えられる。一方、四級化キトサンおよび硝酸イオン鑄型四級化キトサンでは、中性付近でも高い吸着量を示した。特に、中性付近では硝酸イオンの鑄型構造が発現し、鑄型を有していない四級化キトサンの場合と比較すると、吸着量が2倍程度の吸着量を示した。地下水などへの応用を考えると、中性付近で使用する事が予測されるので、この領域で鑄型構造が発現されたことは鑄型を有するキトサン誘導体が硝酸イオンの選択的樹脂として期待される。

## [文献]

- 1) 矢吹稔、キチン、キトサンの話 (1992)
- 2) キチン、キトサン研究会編、キチン、キトサン (1988)
- 3) キチン、キトサン研究会編、キチン、キトサンの応用 (1990)
- 4) 明賀春樹、硝酸性窒素で汚染された地下水の修復技術 (1994)