カルボキシメチル化キトサンの金属イオンの吸着特性

井上 勝利[®], 大渡 啓介, 吉塚 和治,
新原 隆司^{*}, 馬場 由成^{*,**}, 喜納 兼勇^{***}

(1993 年 6 月 21 日受理)

モノカルボキシメチル化キトサン, *N,N*-ジカルボキシメチル化キトサン (IDA 型キトサン) 並びにジエチレントリアミン五酢酸型キトサン (DTPA 型キトサン) を合成し, 金属イオンの吸着特性を調べた. 1 mol/dm^3 の硝酸アンモニウム水溶液からの銅(II) イオンの吸着の起こる pH の順序は DTPA 型キトサン < IDA 型キトサン < モノカルボキシメチル化キトサン < キトサンの順であった. 銅の飽和吸着量はモノカルボキシメチル化キトサン以外はいずれも市販のキレート樹脂のそれよりも大きかった. DTPA 型キトサンの二価の卑金属に対する吸着は低い pH から起こり, ニッケル/コバルトの分離係数は 10 程度に達した. 更に DTPA 型キトサンは軽希土の分離に対しても優れており, セリウム/ランタン及びネオジム/プラセオジムの分離係数はそれぞれ 5.76 及び 2.27 に達した.

1 緒 言

水生動物のカニやエビやオキアミ, あるいは陸生の昆虫類の殻は *N*-アセチル-D-グルコサミン残基が多数 β -(1,4)-結合した多糖であるキチンとタンパク質, 並びにカルシウムから成っている. このキチンは水酸化ナトリウム水溶液で処理して脱アセチル化することにより, 容易に D-グルコサミンの β -(1,4)-重合体であるキトサンに変換される. このようにキチンやキトサンはセルロースと類似の化学構造を有する地球上で最も豊富なバイオマス資源である. 現在キトサンの主な用途は水処理のための凝集剤であるが, 最近, 人工皮膚, 手術用縫合糸, パーペーパーレシオン膜等として高度な利用法が活発に検討されている¹⁾.

キトサンは又各種金属イオンに対して優れた吸着能を有しており, クロマトグラフィー用の担体としての利用も検討されてきた²⁾. しかし後に Table 1 で示すように, キトサンはある種の酸水溶液に溶解するという吸着剤としての欠点を有する. すなわち, 室温ではギ酸や酢酸等の有機酸には全濃度範囲にわたり完全に溶解し, 塩酸, 硝酸, 過塩素酸等の鉱酸に対しては $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/dm}^3$ の濃度範囲で部分的に溶解する. しかし硫酸

に対しては全く溶解しない. 不溶化のために架橋を行うことが提案されているが, 架橋は一方でキトサン中の金属吸着座を攻撃して失活させるため, 吸着能の大幅な低減をもたらす. このような矛盾を克服するため, Ohgura は, あらかじめ金属イオンとキトサンとを錯形成させて金属吸着座を保護した後に架橋を行うことにより, 吸着能をそれほど低減させることなしに架橋する方法を提案した³⁾. 著者らは先にこの方法にならって調製した銅(II) イオン錯化型架橋キトサンを用いて, 1 mol/dm^3 の濃度の硝酸アンモニウム水溶液中からの種々の金属イオンの吸着について検討し, 市販のキレート樹脂に比べて極めて高い選択分離特性を有していることを報告した⁴⁾. 更に著者らは銅(II) イオン錯化型架橋キトサンと未架橋のキトサンとの金属イオン吸着特性を比較することにより, キトサンの優れた吸着特性は, 1) 金属イオンとの錯形成を容易にする柔軟な化学構造, 2) 多数の水酸基を有することによる高い親水性に起因すると推察した⁵⁾.

キトサンは活性な一級アミノ基を多数有するため, 多様な化学修飾が可能である⁶⁾. カルボキシメチル化を行うことにより, EDTA と類似の構造のコンプレキサン型キトサンを合成すれば, キトサンが元来有する金属吸着剤としての優れた特性が更に向上すると期待できる. すなわち, 金属イオンとより強固に結合することにより, 低い pH からの吸着が可能となる. 又, 銅(II) イオンが他の二価の卑金属よりいっそう選択的に吸着できると期待できる. 更には EDTA と類似の挙動をすれ

* 佐賀大学工学部工業化学教室: 840 佐賀県佐賀市本庄町 1

** 現在 宮崎大学工学部物質工学科: 889-21 宮崎県宮崎市学園木花台

*** (株)同仁化学研究所: 868 熊本県上益城郡益城町田原 2025-5

Table 1 Aqueous solubility of chitosan and chemically modified chitosan in some acid solutions

acid/concentration (N)	0.01	0.05	0.1	0.5	1	2
Chitosan						
Hydrochloric acid	×	○	○	×	×	×
Sulfuric acid	×	×	×	×	×	×
Nitric acid	×	○	○	△	△	×
Perchloric acid	×	○	○	○	△	×
Acetic acid	○	○	○	○	○	○
Monocarboxymethylated chitosan						
Hydrochloric acid	×	×	×	×	×	△
Sulfuric acid	×	×	×	×	×	×
Nitric acid	×	×	×	×	×	×
Perchloric acid	×	×	×	×	×	×
Acetic acid	×	×	×	×	×	×
IDA-type chitosan						
Hydrochloric acid			○	○	×	×
Sulfuric acid			×	×	×	×
Nitric acid			○	○	△	×
Perchloric acid			○	○	△	×
Acetic acid			×	×	×	×
DTPA-type chitosan						
Hydrochloric acid	×	×	×	×	×	△
Sulfuric acid	×	×	×	×	×	×
Nitric acid	×	×	×	×	×	×
Perchloric acid	×	×	×	×	×	×
Acetic acid	×	×	×	×	×	×

○: completely soluble; △: partly soluble; ×: insoluble

ば、相互分離が非常に困難な希土類金属イオンの分離さえ可能になると予想できる。

本研究においてはこのような期待を込めて、各種のカルボキシメチル化、並びにポリアミノカルボキシメチル化を行った化学修飾キトサンを調製し、銅(II)並びにその他の二価の卑金属と三価の希土類金属の吸着特性を検討した。

2 実 験

2・1 化学修飾キトサンの合成

本研究において使用したキトサンは加ト吉製の脱アセチル化度 95% 以上のもの（白色フレーク状の微粒子，平均径：0.12～0.25 mm）で、これを真空乾燥した後、以下に述べる化学修飾により Fig. 1 に示す 3 種の化学修飾キトサンを合成した。

2・1・1 モノカルボキシメチル化キトサンの合成
キトサン 18.0 g（グルコサミンユニットとして約 0.11 mol 相当）とモノクロロ酢酸 20.7 g（約 0.22 mol）とをピリジン 30 ml と共に 300 ml のエタノール中で混合し、3 日間窒素雰囲気下で加熱還流した。吸引濾過後

0.5 mol/dm³ の硫酸と水で洗浄した後、0.3 mol/dm³ の酢酸水溶液中でかき混ぜた。吸引濾過後、水、1 mol/dm³ の水酸化ナトリウム水溶液、水、0.5 mol/dm³ の硫酸、水の順序で洗浄した。真空乾燥した後、ボールミルで粉碎し、100～150 メッシュの粉末の生成物を得た。IR スペクトルのチャートよりカルボキシル基の導入を確認した。中和滴定で導入されたカルボキシル基の定量を行ったところ、導入率は 88% であった。モノクロロ酢酸を用いるカルボキシメチル化は、キチンに対しては C-6 位の水酸基に優先的に起こるが⁷⁾、キトサンに対しては Fig. 1 に示すようにアミノ基に起きる場合と 6 位の水酸基に起きる場合とが両方考えられ⁸⁾、本実験においてどちらが起こっているかは断定できない。

2・1・2 N,N-ジカルボキシメチル化キトサン（以後 IDA 型キトサンと略記）の合成 キトサン 13.3 g（グルコサミンユニットとして約 0.08 mol 相当）とグリコロニトリル 180 ml（50 wt% の濃硫酸水溶液の市販品，約 1.6 mol 相当）に少量のエタノールを加えて混合し、3 日間 80°C で加熱，かき混ぜて中間生成物である N,N-ジニトリルメチル化キトサンを得た。濾過，水洗

Fig. 1 Chemical structures of the chemically modified chitosans developed in the present work

後 30 wt% の水酸化ナトリウム水溶液 300 ml を加え, 80°C で 3 日間加熱, かき混ぜて最終生成物を得た. モノカルボキシメチル化体と同様にして洗浄, 粉碎して使用に供した. IR スペクトルのチャートより, まず中間体については 2200 cm^{-1} 付近に新たな吸収が観察され, ニトリル基の導入を確認した. 又, 最終生成物については前述の吸収が消え, $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ に新たな吸収が観察されたことにより, ニトリルが加水分解され, カルボキシル基に変換されたことを確認した. 中和滴定により求めた導入されたカルボキシル基の量から計算したアミノ基の置換率は 64% であった.

2・1・3 ジエチレントリアミン五酢酸型キトサン (以後 DTPA 型キトサンと略記) の合成 キトサン 5 g (グルコサミンユニットとして 0.003 mol に相当) を 2 vol.% の酢酸水溶液 200 ml に溶解させ, メタノールを加えて 500 ml にした後, 100 ml のメタノール中に懸濁させた 33 g (0.009 mol) の無水ジェチレントリアミン五酢酸を加え, 室温で約 12 時間かき混ぜて反応させた. 沈殿物をろ過し, 0.5 mol/dm^3 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して未反応の DTPA を除去した. 水と

0.05 mol/dm^3 の硫酸水溶液で洗浄し, 最後に中性になるまで再び水で洗浄した. 中和滴定により求めた導入されたカルボキシル基の量から計算したアミノ基の置換率は 22% であった.

2・2 金属水溶液の調製

銅(II) 水溶液は硝酸銅 $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ を 1 mol/dm^3 の硝酸アンモニウム水溶液に溶解させて調製し, pH はアンモニア水又は硝酸を添加して調節した. ニッケル, コバルト(II), 亜鉛水溶液はそれぞれの硝酸塩を 1 mol/dm^3 の硝酸アンモニウム水溶液 (IDA 型キトサンの場合) 又は任意の濃度の希硫酸水溶液中に溶解して調製した. 希土類金属水溶液は原料キトサン又は IDA 型キトサンによる吸着実験においては, 各種の硝酸希土を 1 mol/dm^3 の硝酸ナトリウム/硝酸混合水溶液に溶解して調製し, pH は少量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して調節した. DTPA 型キトサンによる吸着実験においては, 塩化希土を任意の濃度の希硫酸水溶液に溶解して調製した.

2・3 実験操作

真空乾燥させた所定量の化学修飾キトサン (約 $0.03\sim 0.08\text{ g}$) と所定量の既知濃度の金属水溶液 ($15\sim 30\text{ ml}$) とを三角フラスコ中に採り, 30°C の恒温振り混ぜ器により半日程度振り混ぜて吸着を行った. 平衡前後の水溶液中の金属濃度はキレート滴定, 又は原子吸光光度計 (セイコー電子製 SAS7500 型) あるいは ICP-AES 装置 (島津製作所製 ICP-AES 1000 III 型) を用いて測定した. 式(1)に従って吸着前後の金属濃度の差と吸着剤の乾燥重量より各金属の吸着量を求め, 更に式(2)に従って分配比を求めた.

$$q = (C_i - C_e)V/1000W \quad (1)$$

$$D = 1000q/C_e \quad (2)$$

ここで, q : 吸着量 (kmol/kg), V : 液量 (ml), C_i , C_e : それぞれ吸着前後の水溶液中の金属濃度 (mol/dm^3), W : 吸着剤の乾燥重量 (g), D : 分配比 (dm^3/kg)

3 結果及び考察

3・1 化学修飾キトサンの各種酸水溶液への溶解試験

金属の吸着に先立ち, 今回合成した 3 種の化学修飾キトサンの各種の酸水溶液に対する溶解試験を行った. その結果を原料キトサンの結果と共に Table 1 に示

す。

原料キトサンと比較すると、モノカルボキシメチル化キトサンと DTPA 型キトサンの不溶解性が著しく向上している。特に測定した全濃度範囲において原料キトサンは酢酸水溶液に溶解したが、いずれの化学修飾キトサンも溶解しなくなったことは注目に値する。これはカルボキシル基の導入により、キトサンのポリマー鎖間にカルボキシル基同士の強い水素結合に基づく架橋効果が働いたためと思われる。又、IDA 型キトサンよりモノカルボキシメチル化キトサンのほうが溶解しにくくなっているのは、前者に対する置換率が後者のものより小さいため、あるいはポリマー鎖間よりも分子内で水素結合が生成したことによると考えられる。DTPA 型キトサンの場合は、硫酸水溶液以外でゲルの膨潤が見られた。

3・2 銅(II) イオンの吸着

まず初めに合成した 3 種類の化学修飾キトサン、並びに原料キトサンの金属イオン吸着能を比較するため、これらによる 1 mol/dm^3 の硝酸アンモニウム水溶液からの銅(II) イオンの吸着実験を行い、分配比と吸着後の pH との関係、並びに飽和吸着量を調べた。

Fig. 2 に分配比と pH との関係を示す。吸着の序列

Fig. 2 Plot of the distribution ratio against pH in the adsorption of copper(II) from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution on chitosan and some chemically modified chitosans

Initial copper(II) concentration: $5 \sim 10 \text{ mmol dm}^{-3}$;
 ■: chitosan; ●: IDA-type chitosan; △: DTPA-type chitosan; ○: monocarboxymethylated chitosan

Fig. 3 Relationship between the amount of adsorption of copper(II) on chitosan and some chemically modified chitosan and copper concentration in aqueous solution

The numerals in the figure stand for the maximum amount of adsorption for each adsorbent. ○: chitosan; ▲: IDA-type chitosan; ●: DTPA-type chitosan; □: monocarboxymethylated chitosan

は DTPA キトサン ≫ IDA キトサン ≫ モノカルボキシメチル化キトサン > 原料キトサンの順となっており、モノカルボキシメチル化キトサン以外は多数のカルボキシル基の導入により pK_a が減少し、吸着の起こる pH が大幅に低 pH 側にシフトしている。Fig. 3 に銅(II) イオンの吸着量と水溶液中の濃度の関係を示す。いずれの場合も Langmuir 型の吸着を示している。水溶液中の濃度に対して一定となる吸着量から求めた各吸着剤に対する飽和吸着量の序列は、IDA 型キトサン > 原料キトサン ≃ DTPA 型キトサン > モノカルボキシメチル化キトサンの順となっており、カルボキシメチル化による飽和吸着量の向上はあまり見られない。しかしポリスチレンを母体とする市販の IDA 型キレート樹脂 (Bayer 社製 Lewatit TP207) のそれ (1.9 mol/kg)⁵⁾ と比較すると、モノカルボキシメチル化キトサン以外は飽和吸着量は同程度かそれ以上であるということは注目に値する。

3・3 二価の卑金属の吸着

Fig. 4 及び 5 に、銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II) 及び亜鉛(II) の 1 mol/dm^3 の硝酸アンモニウム水溶液からの IDA 型キトサンへの吸着、並びに希硫酸水溶液からの DTPA 型キトサンへの吸着における分配比と pH の関係を示す。又、Fig. 6 に比較のために 1

Fig. 4 Adsorption of some divalent base metals on IDA-type chitosan from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution

Initial metal concentration: $\sim 10 \text{ mmol dm}^{-3}$; ●: copper(II); □: nickel(II); ▲: zinc(II); ○: cobalt(II)

Fig. 6 Adsorption of some divalent base metals on Lewatit TP-207, iminodiacetic acid type chelating resin, from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution

Initial metal concentration: $\sim 50 \text{ mmol dm}^{-3}$; ●: copper(II); □: nickel(II); ▲: zinc(II); ○: cobalt(II)

Fig. 5 Adsorption of some divalent base metals on DTPA-type chitosan from dilute sulfuric acid

Initial metal concentration: $\sim 1 \text{ mmol dm}^{-3}$; ●: copper(II); □: nickel(II); ▲: zinc(II); ○: cobalt(II)

mol/dm^3 の硝酸アンモニウム水溶液からの IDA 型キレート樹脂, Lewatit TP207 への吸着の場合の結果を示す. この樹脂では銅以外の金属イオンの吸着のプロットは互いに接近しており, これら 3 種の金属の相互分離は困難と考えられる. これに対して IDA 型キトサンにおける吸着のプロットは比較的離れており, 銅ばかりでなく, これら 3 種の金属の相互分離は容易であると予想される. 一方, DTPA 型キトサンにおいてはコバルトと亜鉛のプロットは同一線上に乗っているが, 銅とニッケル, 及びニッケルと亜鉛やコバルトの吸着のプロットはかなり離れている. 特に, 例えば水素イオン濃度が 0.1 mol/dm^3 のときにはニッケルとコバルトの分離係数は 10 程度であり, この二つの金属に対してこのように大きな分離係数を与える吸着剤や抽出剤はあまり知られていない. 更に DTPA 型キトサンの場合には他の吸着剤と異なり低い pH から吸着が起こっており, 低い pH の試料を pH の調整をすることなしにそのまま分離・濃縮できると期待できる.

3・4 希土類元素の吸着

Fig. 7 及び 8 に 1 mol/dm^3 の硝酸ナトリウム水溶液からの原料キトサン, 並びに IDA 型キトサンに対する

Fig. 7 Adsorption of trivalent rare earths on chitosan from 1 mol dm^{-3} sodium nitrate solution

Initial metal concentration: $\sim 10 \text{ mmol dm}^{-3}$; ▲: lanthanum; ○: neodymium; □: yttrium; ▼: praseodymium

Fig. 8 Adsorption of some trivalent rare earths on IDA-type chitosan from 1 mol dm^{-3} sodium nitrate solution

Initial metal concentration: $5 \sim 10 \text{ mmol dm}^{-3}$; △: ytterbium; ■: praseodymium; ○: neodymium; ▲: lanthanum

Fig. 9 Adsorption of some rare earths on DTPA-type chitosan from dilute sulfuric acid solution

Initial metal concentration: $\sim 1 \text{ mmol dm}^{-3}$; ◇: dysprosium; ▽: europium; ●: gadolinium; ◆: samarium; ■: yttrium; ○: neodymium; ▼: praseodymium; □: cerium; ▲: lanthanum

4 種類の三価の希土類元素の吸着における分配比と吸着後の pH との関係を示す。IDA 型キトサンにおいては吸着の序列は $\text{Yb} > \text{Nd} \sim \text{Pr} > \text{La}$ となり、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸等の酸性抽出剤による溶媒抽出において見られるように、原子番号の大きなものほど優先的に吸着されている。しかし原料キトサンにおいてはこのような序列は見られず、しかも pH 域の狭い範囲にプロットが重なっている。

Fig. 9 に 9 種類の三価の希土類元素の希硫酸水溶液からの DTPA 型キトサンへの吸着における分配比と吸着後の pH との関係を示す。若干のばらつきはあるものの、各元素に対するプロットはいずれもこの配が 3 の直線に乗っており、1 原子の希土類元素に対して 3 個の水素イオンが放出されるという陽イオン交換反応に従って吸着が進むことを示している。又、各元素の吸着の序列は、イットリウムを除いて IDA 型キトサンと同様に原子番号の大きなものほど優先的に吸着されているが、各吸着線は IDA 型キトサンの場合よりもかなり離れている。特にほとんど同じ線にプロットが乗っていたプラセオジムとネオジムの線がかなり離れているのは注目する。Fig. 9 のこの配 3 の直線と縦軸との切片の値より求めた、見掛けの吸着反応の平衡定数から求め

た隣接元素間の分離係数は以下のようになり, DTPA 型キトサンが特に軽希土間の分離に優れていることを示している。

Ce/La: 5.76, Pr/Ce: 1.95, Nd/Pr: 2.27, Y/Nd: 2.14, Sm/Y: 1.69, Eu, Gd/Sm: 2.09, Dy/Eu, Gd: 1.48

これらの中でも Ce/La, 及び Nd/Pr の分離係数は, 希土類元素の分離に多く用いられている溶媒抽出試薬のジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (D2EHPA) のそれ (各々 2.98 及び 1.38⁹⁾) と比較してもかなり大きい。分離係数のこのような傾向は DTPA のそれと対応している¹⁰⁾。

本研究に使用したキトサンは(株)加ト吉のご好意により提供されたものである。希土類元素の分析のための ICP-AES は佐賀県工業技術センターのものを使用させていただいた。又, 本研究の一部は平成 4 年度財団法人鹿島学術振興財団の研究助成金によった。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 例えば, キチン, キトサン研究会編: “キチン, キトサンの応用”, (1990), (技報堂)。
- 2) R. A. A. Muzzarelli, O. Tubertini: *Talanta*, **16**, 1571 (1969)。
- 3) K. Ohga, Y. Kurauchi, H. Yanase: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 444 (1987)。
- 4) K. Inoue, Y. Baba, K. Yoshizuka, H. Noguchi, M. Yoshizaki: *Chem. Lett.*, **1988**, 1281。
- 5) K. Inoue, Y. Baba, Y. Yoshizuka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2915 (1993)。
- 6) 平野茂博: “最後のバイオマス キチン・キトサン” キチン, キトサン研究会編, p. 29 (1988), (技報堂)。
- 7) 栗田恵輔: “キチン, キトサンの応用”, キチン, キトサン研究会編, p. 61 (1990), (技報堂)。
- 8) 栗田恵輔: 化学工業, **42**, 765 (1991)。
- 9) T. B. Pierce, P. F. Peck: *Analyst* (London), **88**, 217 (1963)。
- 10) F. H. Spedding, A. H. Daane: “*The Rare Earth*”, p. 55 (1961), (John Wiley & Sons Inc., New York)。

Adsorption behavior of metal ions on some carboxymethylated chitosans.

Katsutoshi INOUE, Keisuke OHTO, Kazuharu YOSHIZUKA, Ryuji SHINBARU, Yoshinari BABA* and Ken'yu KINA** (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Saga University, Honjo-machi, Saga-shi, Saga 840; **Dojindo Laboratories, Mashiki-machi, Kamimashiki-gun, Kumamoto 861-22; Y.B. Present Address: Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Miyazaki University, Gakuen-kibanadai, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-21)

Monocarboxymethylated chitosan and *N,N*-dicarboxymethylated chitosans (IDA-type chitosan) as well as diethylenetriaminepentaacetic acid-type chitosan (DTPA-type chitosan) were synthesized in order to investigate their adsorption behavior for metal ions. The adsorption of copper(II) from 1 mol/dm³ aqueous ammonium nitrate solution takes place in the sequence of pH as follows: DTPA-type chitosan ≪ IDA-type chitosan ≪ monocarboxymethylated chitosan < chitosan. The maximum adsorption of copper(II) (mol/kg) on each adsorbent was IDA-type chitosan, 2.4; DTPA-type chitosan and original chitosan, 2.0; and monocarboxymethylated chitosan, 1.7. The values for IDA- and DTPA-type chitosan and the original chitosan were greater than that for commercial IDA-type chelating resin. Although the commercial IDA-type chelating resin showed only poor selectivity for nickel, zinc and cobalt, DTPA- and IDA-type chitosans showed higher selectivity for these metals; especially, the separation factor for Ni/Co by DTPA-type chitosan was as high as 10. Although the original chitosan and IDA-type chitosan exhibited poor selectivity for trivalent rare earths, DTPA-type chitosan showed excellent selectivity for light rare earths; the separation factors for Ce/La and Nd/Pr were 5.76 and 2.27, respectively.

(Received June 21, 1993)

Keyword phrases

chemically modified chitosan; carboxymethylated chitosan; adsorption and separation of bivalent base metals; adsorption and separation of trivalent rare earths.