アミノポリカルボン酸型キレート剤について*

中部キレスト株式会社 研究部 古川 正 法

Application of Aminopolycarboxylic Acid Chelating Agents

Masanori Furukawa

R&D Department Chubu Chelest Co., Ltd.

Chelating agents form highly stable complexes with metal ions. They are applied to various processes of many industries for preventing troubles by metals. Aminopolycarboxylic acid type chelating agents such as EDTA and DTPA have largest quantities of products compared with other types of commercial chelating agents.

This paper explains introductory chemistry of chelating agents and reports the usage in pulp industry. Additionally, new types of biodegradable chelating agents are presented.

分類：K₃ 酸素漂白，J₅ 洗浄・濃縮，W₀ その他

1. はじめに

アミノポリカルボン酸は、複数のアミノ基とカルボキシル基を持った化合物の総称である。窒素とカルボ

ン酸イオンが金属イオンと強く結合して、アミノポリカルボン酸と金属イオンモル比が1対1のキレート化合物を生成する(図1)。この反応は、金属の純度分析に使用されているほどの定量性がある。今日、アミ

図1 キレート金属化合物の立体構造

*「パルプ化工程使用薬品セミナー」講演

ノポリカルボン酸型キレート剤は、金属イオンが原因で発生する種々のトラブルを防止し製品を安定化する目的で、多くの産業分野で使用されている。

紙パルプ工業でも、木材に含有されている金属の溶出、用水や使用薬品中よりの持ち込み、装置の磨耗・腐食等に起因する金属が、漂白効率の低下・紙の色戻り・ピッチトラブル・装置にスケールの付着等の原因とされています。GPの過酸化水素漂白工程では古くから使用されてきたが、近年の環境規制の強化からKPで酸素系漂白が注目されるようになり、KPでのキレート剤の使用が増加している。

図2に、S46年よりH9年7月までのキレート剤の紙パルプ関連特許の出願数を示す。近年、キレート剤に対する関心が強くなっていることがわかる。

2. キレート剤の歴史と用途

2.1 キレート剤の歴史

1937年、ドイツのI.G.染料工業会社でEDTA（エチレンジアミン四酢酸）の特許が初めて出願され、EDTAとNTA（ニトリロ三酢酸）のナトリウム塩が繊維工業の硬水軟化剤として発売された。以来、キレート剤の金属マスキング作用、イオン緩衝作用、酸化還元作用等を利用して種々の産業で利用されてきた。特に、羊毛や綿の精練・漂白・染色関連では、長い使用実績がある。用途に合わせて、キレート能力をもつ化合物が多数合成されたが、依然としてEDTAと

NTAはアミノポリカルボン酸系キレート剤としては高い生産量がある。これらの化合物は、[コンプレキサン型配位子(Complexane type ligand)] [Sequestering Agent] [Chelating Agent]と呼ばれている。国内では、[金属イオン封鎖剤]、[キレート化剤]といわれてきたが、現在では[キレート剤]が通称になっている。[Chelate]とは、金属の周囲に配位したカルボン酸の形がワシのつめやカニのハサミで物をつかむ様子に似ていることから、ギリシャ語の“ $\chi\eta\lambda\eta$ ” (Chele=ワシのつめ) または“Kelos” (Crab Scissors = カニのハサミ) からきた用語と言われている。

2.2 キレート剤の用途と生産量

キレート剤には、無機系（縮合リン酸塩、ゼオライト）と有機系（アミノポリカルボン酸塩、有機酸塩、ポリカルボン酸塩、ホスホン酸塩）があるが、工業的には、キレート能力の高い有機系のアミノポリカルボン酸塩が一般に使用されている。用途は、繊維（精練・漂白・染色助剤）、石鹼・洗剤（金属石鹼の沈殿防止、酸化防止、洗浄性改良）、金属表面処理（無電解メッキ、脱脂、脱錆、スケール溶解）、紙・パルプ（前洗浄・漂白助剤、スケールの溶解）、ゴム・高分子（酸化防止、金属触媒除去、重合触媒助剤）、食品（変色・沈殿・酸化防止）、農業・水産（金属塩が微量元素補給用）、化粧品（変色・沈殿・酸化防止）、写真（漂白、洗浄）、医薬品（酸化防止、重金属の排泄・解毒）、分析化学（金属の定量）、環境処理（脱硫・脱硝助剤）、

図2 キレート剤の紙パルプ関連特許

検索条件 S1: (製紙?) * (キレート? + EDTA + DTPA) = (18,994件 * 9,670件) = 130件
 S2: (故紙) * (キレート? + EDTA + DTPA) = (2,246件 * 9,670件) = 13件
 S3: S1 + S2 = 132件

皮革（なめしの促進）、水処理（軟水化、洗浄、清缶）、冶金（分離、精製）等で、金属が原因のトラブルの回避に使用されている。

アミノポリカルボン酸塩のなかでは、EDTA の生産量が最も多く、生産量は年間約 7,000 トン（酸固形換算）と推定される。酸は水に溶けにくいために、2 Na, 3 Na, 4 Na 塩結晶、さらに溶解度を上げるために 2 K, 3 K, 4 K 塩の結晶、灰分を嫌う用途には 2 NH₄ 塩の結晶が市販されている。これらの塩は、アルカリ量が多くなるほど pH が上がるので、使用目的 pH により選択される。用途の 40% は石鹼・洗剤向けで、硬度成分と洗剤が反応して生成する金属石鹼沈殿の防止に使用されたり、製品の酸化による劣化防止の目的で使用されている。紙パルプ工業むけ用途は約 3% で、スケール除去や漂白安定剤に使用されている。

DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）は、EDTA と比較して酸化に対する耐性が良くキレート生成能力もやや高いため、主にパルプの漂白向けに使用されている。DTPA は酸の結晶しか得ることができないので、Na, K, NH₄ 塩は液体として市販されている。年間の生産量は年間約 2,000 トン（5 Na 塩 40% 換算）である。写真向けや繊維むけにも、少量の需要がある。

NTA はキレート能力が EDTA より劣るものの、硬度成分のマスキング・スケール溶解用途には問題なく使用が可能である。EDTA（酸：M.W. 292）に比べて分子量が低い NTA（酸：M.W. 191）は、単位重量あたりのキレートできる金属量が EDTA の 1.5 倍になり、コスト優位性がある。NTA は酸、2 Na, 3 Na 塩の結晶を得ることができる。生産量は年間約 1,300 トン（酸固形換算）と推定される。

3. キレート反応の説明

3.1 キレート剤の配位子数

無機金属塩はイオン結合をしており、水溶液中では、金属プラスイオンと無機マイナスイオンに解離する。キレート剤と金属イオンとの結合は配位結合で、イオン結合に比べて強く結合する性質がある。O（酸素）、N（窒素）、S（硫黄）、P（リン）元素が金属イオンに配位結合する能力（電子供与体）をもつので、これらの元素を金属に配位しやすいように化合物に組み込むと、様々のキレート剤を合成することができる。

1 つの分子中に 1 つの配位結合をする部分（配位子：ligand）を持つものを 1 座配位子 [例えば NH₃（アンモニア）] という。2, 3, 4, …個の配位子を持つものを多座配位子（例えば、EDTA は 6 座配位子、DTPA は 8 座配位子）と呼ぶ。多座配位子が金属と結合すると、中心金属イオンが配位子に包み込まれるような形となり、金属イオン本来の性質が大きく変化します。1 座配位子と区別して、多座配位子を一般にキレート剤[chelating agent]と呼ぶ（図 3）。

3.2 金属の配位数

金属は、金属の種類により配位結合する数（配位数または副原子価）が決まっており、常にその配位数を満たすように他の配位子と結合しようとする傾向がある。1 分子の金属キレート化合物 [metal chelate compound] は、副原子価を満たすように配位子と配位結合し、さらに、主原子価（普通の原子価：イオンの電荷）を満たすイオンとイオン結合をしている（表 1）。

アミノポリカルボン酸系のキレート剤は 1 分子内に多くの配位子を持っているため、配位数の多い金属とでも 1 モル対 1 モルの比で安定なキレート化合物を生

NTA（ニトリロ三酢酸）

HEDTA（ヒドロキエチルエチレンジアミン三酢酸）

EDTA（エチレンジアミン四酢酸）

DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）

TTHA（トリエチレンテトラミン六酢酸）

図 3 主なアミノポリカルボン酸系キレート剤の化学式

表 1 主なキレート剤の配位数と金属イオンと配位数

キレート剤	配位数 配位数	金属イオン
グリシン	2	Cu ⁺ Ag ⁺ Hg ⁺ Hg ²⁺
NTA	4	Li ⁺ Be ⁺ B ³⁺ Zn ²⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺ Al ³⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺ Ag ²⁺ Au ³⁺ Pd ²⁺ Pt ²⁺ Mg ²⁺
EDTA CyDTA	6	Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺ Ti ⁴⁺ V ³⁺ V ⁵⁺ Cr ³⁺ Mn ²⁺ Mn ³⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺ Co ²⁺ Pd ⁴⁺ Pt ⁴⁺ Cd ²⁺ Al ³⁺ Sc ³⁺ Y ³⁺ Si ⁴⁺ Sn ²⁺ Sn ⁴⁺ Pd ²⁺ Pb ⁴⁺ Ru ³⁺ Rh ³⁺ Os ³⁺ Ir ³⁺ ランタニド
DTPA	8	Zr ⁴⁺ Hf ⁴⁺ Mo ⁴⁺ W ⁴⁺ U ⁴⁺ アクチニド

成する (図 4)。

3.3 キレート剤の安定度定数

キレート金属化合物の生成反応の完結度は、金属の配位され易さとキレート剤の配位能力 (配位子の配位能力や、無理のない立体構造をとれるか) の組み合わせで決まる。一般に金属イオンとキレート剤イオンの平衡反応は次の式で示される。

平衡定数 (K) の値は金属キレート化合物の安定度をはかる目安であり、“キレート安定度定数”または“キレート生成定数”と呼ばれている。キレート化反応は完結度の高い反応で K の値は非常に大きいため、通常はその対数値 $[\log (K)]$ で表す。

紙パルプ工業で悪影響のある Fe³⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ イオンの安定度定数は極めて高いので、Ca²⁺、Mg²⁺ イオンが多量にある系でも、添加したキレート剤は確実に Fe³⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ イオンと反応する (表 2)。また、キレート剤と金属が混合している系では、キレート能力の高いキレート剤とキレートされやすい金属の組み合わせからなるキレート金属塩が生成し、以下強いものの順の組み合わせでキレート金属塩ができる。

アミノポリカルボン酸系キレート剤は弱い有機酸なので pH が低下すると解離しているイオン濃度が少なくなり、同じ濃度のキレート剤を添加しても金属キレート化合物が生成する量は少なくなる。通常は、 $[\text{L} : \text{キレート剤イオン濃度}]$ の代わりに $[\text{L}' : \text{金属と結合していないキレート剤の全濃度}]$ をもちいて計算した平衡定数 (K') を使用するほうが便利なので、この値を $[\text{みかけの安定度定数}]$ と称して常用されている (表 3)。

る (表 3)。

3.4 キレート剤の沈殿防止効果

図 5 に、金属水酸化物の溶解度と pH の関係を示す。金属水酸化物の溶解度は極めて低いので、プロセス中で pH が上昇する個所で水酸化物の沈殿が生成して、スケールの発生や製品の汚染の原因になる。また、金属ケイ酸塩も溶解度が低いのでスケールトラブルの原因になる。

金属水酸化物沈殿の生成反応は、金属に OH⁻ イオンが配位する反応である。安定度定数の高いキレート剤を共存させると、OH⁻ イオンより先にキレート剤が配位してキレート金属塩ができる。キレート金属塩は溶解度が高いので (通常 20~40%)、水酸化物の沈殿を防止することができる。

溶解度の低い Fe³⁺ イオンの場合で、沈殿防止効果を試算した結果を以下に示す。

初期 Fe³⁺ イオン濃度 (M.W. 55.8) : 5 ppm

$8.96 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

初期 DTPA 5 Na 濃度 (M.W. 503) : 150 ppm

$29.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

pH 4.0 でのみかけの安定度定数

$10^{19.3}$

遊離の Fe³⁺ イオン濃度を $[\text{Fe}^{3+}]$ とした平衡式

$[8.96 \times 10^{-5} / ([\text{Fe}^{3+}] \times 20.8 \times 10^{-5})] = 10^{19.3}$

計算した遊離の Fe³⁺ イオン濃度

$[\text{Fe}^{3+}] = 2.16 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$

$= 1.20 \times 10^{-15} \text{ ppm}$

pH 4.0 での水酸化鉄の溶解度

Fe³⁺ イオン濃度として 0.05 ppm

5 ppm の Fe³⁺ イオン濃度で pH 4.0 では水酸化鉄の沈殿が発生するが、キレート剤を添加することにより遊離の Fe³⁺ イオン濃度が低くなるので沈殿は発生し

(NTA)

配位数6の金属イオンに対して

1:2の結合の場合

(EDTA)

配位数4の金属イオンに対して

配位数6の金属イオンに対して

(DTPA)

配位数8の金属イオンに対して

配位数4の金属イオンに対して

図 4 金属キレート化合物の立体構造

表 2 キレート剤の安定度定数の比較 [log(K)]

金属イオン	NTA	HEDTA	EDTA	DTPA
Fe ³⁺	15.9	19.8	25.1	28.6
Cu ²⁺	13.2	17.6	18.8	21.1
Mn ²⁺	7.4	10.7	14.0	15.5
Ca ²⁺	6.6	8.5	10.9	10.7
Mg ²⁺	5.4	7.0	8.7	9.0

表 3 Fe³⁺イオンのみかけの安定度定数 [log(K')]

配位子	pH											
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
HEDTA	10.3	12.4	14.2	15.7	16.8	17.8	18.8	19.5	19.8	19.8	19.8	19.8
EDTA	14.5	16.7	18.7	20.5	21.8	22.9	23.8	24.7	25.0	25.1	25.1	25.1
DTPA	13.9	16.9	19.3	21.4	23.4	25.3	26.9	27.9	28.5	28.6	28.6	28.6

図 5 金属水酸化物の溶解度と pH の関係 (溶解度積より計算)

ない。また、Fe³⁺イオン濃度が十分低くなっているの
で、Fe³⁺イオンが触媒になっているさまざまな反応も
防止することが可能である。

逆に、発生した水酸化物の沈殿の溶解も可能である
が、水酸化物は発生してから時間が経過すると再溶解
が難くなるので、あらかじめキレート剤を添加してお
く方が効果的である。

pH が高くなると OH⁻イオン濃度が高くなり、配位
しているキレート剤が OH⁻イオンに置き換わるので、
水酸化物の沈殿が発生する。キレート剤 [1 g] がキ
レートして溶解する金属量を [mg] 数で表示した値を
[キレート価 (Chelation Value: 略称 C.V.)] と称す
る。一般に、Ca イオンの場合は水の硬度の表示と整

[..... EDTA4Na (M.W.380)、—— DTPA5Na (M.W.503)]

CaイオンのC. V.

Fe³⁺イオンのC. V.

図 6 高 pH 領域での C.V.

合性を持たせるために、 CaCO_3 (M.W. 100) 換算で表示する。Ca イオンは水酸化物の溶解度が比較的高いので、C.V. は高 pH でも低下しないが、 Fe^{3+} イオンの場合は pH 11 以上でキレート剤の沈殿防止効果が急激に弱くなる。 Mn^{2+} も pH 12 以上で同様の傾向があり、いずれも漂白工程での“アルカリ焼け”の原因と考えられる (図 6)。

4. EDTA, DTPA の物性

4.1 物 性

アミノポリカルボン酸系キレート剤は、遊離酸タイプから Na, K, NH_4 塩まで市販されている。EDTA の Na 塩は 2, 3, 4, ナトリウム塩の結晶が得られている。DTPA は遊離酸の結晶は作ることができるが、アルカリ塩結晶は作ることができないので、DTPA のアルカリ塩は水溶液で市販されている (表 4)。

遊離酸の溶解度は低く、アルカリで pH を上げると溶解度が増加する。通常の用途では添加量が低いので、pH の低下で遊離酸の結晶が析出することはない。pH の低い領域で溶解度の高いキレート剤としては、HEDTA (Hydroxyethyl Ethylene Diamine Triacetic Acid) があり、5.5% (25℃) の溶解度がある。

空気中で高温加熱したり着火源があると燃焼するが、自燃性はない。また、水溶液も安定で、110℃ で 1 日保持しても、加水分解量は分析誤差以内である。酸やアルカリに対しても安定だが、高濃度の酸化剤 (CrO_3 , KMnO_4 , H_2O_2) では分解され、低級なアミンとホルムアルデヒドを生成する。EDTA は過酸化水素の安定剤としては不向きであるが、DTPA は安定剤として優れた効果を示す。

4.2 取り扱い注意事項

EDTA, DTPA は化粧品原料基準や食品添加物公

表 4 EDTA・DTPA の物性表

	EDTA			DTPA	
	EDTA・4 H	EDTA・2 Na・2 H	EDTA・4 Na	DTPA・5 H	DTPA・5 Na
結晶水	ナシ	2 H_2O	4 H_2O	ナシ	40% 水溶液
分子量	292	372	452	393	503
示性式	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$
化審法番号	2-1263	2-1265	2-1265	2-1273	2-1274
CAS No	60-00-4	6381-92-6	13235-36-4	67-43-6	140-01-2
外観	白色結晶粉末	白色結晶粉末	白色結晶粉末	白色結晶粉末	淡黄色液体
pH	2.9	4.4	11.0	2.5	12.0
C. V. (mg CaCO_3 /g)	342	268	221	254	80
融点 (℃)	245 (分解)	240 (分解)	320 (分解)	220 (分解)	105 (沸点)
溶解度 (25℃:%)	0.03	10.7	54	0.4	結晶化せず
その他			吸湿性		
0.1% 品 COD (ppm)	780	640	740		260
0.1% 品 BOD (ppm)	38	28	33		12
LD 50 (mg/kg)	2,000 経口ラット	2,000 経口ラット	2,700 経口ラット	4,919 経口ラット	390 腹腔内マウス
魚毒性 (mg/L)	LC 50 >500 mg/L	LC 50 >500 mg/L	TLm 96 100~1,000 mg/kg		LC 50 1,115 mg/L
化粧品原料基準	記載	記載	記載		記載
食品添加物公定書		記載			

表 5 鉄及び銅の浸漬試験による年間腐食度 (mm/年)

キレート剤濃度 (Na 塩, 2.0 wt%), クエン酸で pH 調整, 試験温度 88℃

pH	鉄鋼 (SS-400)			タフピッチ銅 (CL 100 P)		
	ブランク	EDTA・4 Na	DTPA・5 Na	ブランク	EDTA・4 Na	DTPA・5 Na
7	0.060	1.023	0.928	0.047	0.048	0.046
10	0.041	0.193	0.138	0.060	0.038	0.051
13	0.000	0.000	0.000	0.044	0.005	0.008

定書に記載されている物質であるので、通常の化学薬品に対するのと同様の取り扱い注意を払えば安全上の問題はない。遊離酸やアルカリ塩は粘膜に対して刺激性があるので、通常の酸やアルカリに対すると同様の保護具が必要である。

キレート剤の取り扱い装置材質は、pH 1.5~14 の範囲で SUS 304 の使用実績がある。鉄は高アルカリでは耐蝕性があるが、pH の低い領域では腐食される(表 5)。

5. キレート剤の分析方法

キレート剤の製品分析では、キレート安定度定数の高いものは Zn 標準液と金属指示薬としてエリオクローム・ブラック T を使用したキレート滴定で、安定度定数の低いものは Cu 標準液と金属指示薬としてムレキサイドを使用したキレート滴定で含量を求めるこ

溶離液: ジイソプロピルアミン/2 ml, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /0.02 g を溶解, リン酸で pH 2.5 に調整し, 1 L とする。

サンプル前処理: サンプル/10 g に希釈液 (ジイソプロピルアミン/20 ml, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /20 g を溶解, リン酸で pH 2.5 に調整して 1 L とした液)/10 ml を添加し, リン酸で pH 2.5 に調整して, 全量を 100 ml とする。注入量/20 μl 。

カラム: GL Sciences/Inertsil ODS-2

溶離液流量: 0.7 ml/min, オープン温度: 35℃

検出器: UV, 波長: 254 nm

図 7 HPLC による EDTA・DTPA の分析例
(サンプル: EDTA 4 Na/10 ppm, DTPA 5 Na/10 ppm の混合液)

とができる。

低濃度のキレート剤の分析は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析ができる。溶離液とサンプルに Fe または Cu イオンを添加して金属キレートイオンにして、アミンイオンをペヤーイオンとすることにより ODS カラムで分離することができる。キレート化合物特有の吸収波長がありますので、UV 検出器で検出する。

6. 紙パルプ製造工程での金属イオンの動向とキレート剤による洗浄効果

表 6 に材木及びパルプ中の金属イオン含量を、表 7 に紙パルプ工業で使用されている用水と製造工程中の処理水の金属イオン量を示す。木材やプロセスの違い、サンプリング個所により、含量に差がある。紙パルプ工場で使用している用水の水質はかなり良いものであるが、パルプより金属が溶出するのと、処理水のリサイクルによる蓄積で、工程中の金属濃度は高くなっている(表 7)。

パルプ中の金属は、リグニン、フェノール誘導体、低級有機酸等と弱くキレート結合をしているので、水洗で除去しにくくなっている。金属を除くには、キレート力の強いキレート剤水溶液で洗浄する必要がある(図 8)。

Ca, Mg が多量に含有されているパルプでも, Mn,

図 8 キレート剤洗浄による GP 中の金属除去
(キレート剤使用量固形換算 0.3% 対乾燥パルプ)

表 6 材木及びパルプの金属含有量

	灰分 (%)	酸不溶 分(%)	金属含量 (ppm)				
			Mg	Ca	Fe	Mn	Cu
材木 (Hemlock, western)					115	106	14
材木 (Hemlock, eastern)					20	110	1
材木 (Aspen, miwdest)					55	4	5
材木 (Spruce, eastern)					17	136	1
GP シリンダープレス後	3.0	2.6	670	320	92	94	2.3
漂白後			1,760	120	90	29	0.3
TMP 脱水後	3.0	1.9	440	700	76	5	2.1
CGP 脱水後	2.4	0.02	240	2,240	24	18	0.8
KP 漂白前			390	610	37	71	0.3
晒し完了後			159	36	14	1	0.2

(注) 材木：J. RogerHart： pulp & paper, June 1981. p 138 より引用

表 7 紙パルプ製造工程の用水中の金属含有量

	pH (-)	全硬度 (ppm)	金属含量 (ppm)				
			Mg	Ca	Fe	Mn	Cu
TMP 工場用水	7.7	62	5.2	8.9	0.00	0.02	0.00
CGP 工場用水	6.9	57	2.9	12.7	0.00	0.03	0.01
KP 工場用水	7.5	13	0.5	3.9	0.32	0.01	0.00
四日市市水道水	6.8	39	1.6	9.8	0.01	0.00	0.00
GP 漂白前濾液	4.6		1.2	1.1	0.28	0.47	0.01
漂白後濾液	6.0		0.8	0.2	0.62	1.46	0.15
TMP 漂白前濾液	5.0		9.0	105.0	0.90	1.48	0.03
CGP 漂白前濾液	11.6		3.0	23.5	0.12	0.30	0.01
KP 漂白前濾液	5.2		0.9	7.5	0.15	0.61	0.00
晒し完了濾液	4.1		0.3	1.6	0.05	0.00	0.00

Cu イオンの洗浄除去効果は顕著である。Ca, Mg に比べて Fe, Mn, Cu の安定度定数が高いので、添加したキレート剤はこれらの金属と優先的にキレート化して溶解する。生成してから時間が経過した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の反応性は悪くなるので、キレート剤での洗浄では除去することが難しいので、酸や還元剤との併用が必要である。

7. キレート剤による過酸化水素の安定化

7.1 過酸化水素の分解機構

アルカリ側での過酸化水素漂白は、 $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \cdot \text{OOH}^- + \text{H}_2\text{O}]$ の反応で生じる OOH^- (ヒドロパーオキサイドアニオン) による酸化反応と考えられている。 OOH^- を生成するために適度なアルカリ性を保持する必要がある。過度のアルカリ側では、 OOH^- と過

酸化水素との反応や重金属の触媒作用により、過酸化水素の分解が起きて漂白効率が低下する。

OOH⁻による分解機構

重金属による分解機構

図9にFe, Mn, Cuイオンの過酸化水素の分解への影響を示す。pHが高くなるほど分解が早くなりますし、Cuイオンは過酸化水素を激しく分解すること

がわかります。

7.2 DTPAの過酸化水素の安定化効果

電荷が変わる重金属は、金属の酸化・還元触媒作用により過酸化水素の分解を促進する。キレート剤の金属イオンは一般に電荷の高いほうが安定であるので、金属をキレート化してマスキングすることにより酸化・還元触媒作用を押さえることができる。また、金属の周りにキレート環の立体障壁ができるので、ラジカルとの反応を防ぐことができる。

ケイ酸ソーダやMgイオン（硫酸マグネシウム）は、過酸化水素の安定剤として古くから使用実績がある。また、ケイ酸ソーダは、pH緩衝性のあるアルカリ源としての効能がある。近年、プロセスのクローズ化によりケイ酸金属塩のスケールトラブルが顕著になり、

図9 過酸化水素の分解に及ぼす金属と pH の影響
(1号ケイ酸ソーダ/0.1%, H₂O₂ 初期濃度/0.1%, 温度/80℃)

図10 キレート剤の過酸化水素安定化効果（安定剤の併用効果）

(1号ケイ酸ソーダ/0.1%, DTPA 4 Na 40% 液/0.015%, Mg イオン/1.7 ppm, H₂O₂ 初期濃度/0.1%, 液温/80℃)

キレート剤を併用するケースが多くなってきている。

図 10 に金属イオンを添加した液での、キレート剤の過酸化水素安定化効果を示す。キレート剤は、Mn, Cu イオンに対しては良い安定化効果を示すが、Fe イオン存在下では、ケイ酸との併用は分解を促進する結果が出た。プロセスにより、過酸化水素の分解を促進している金属イオンは異なるので、キレート剤とケイ酸ソーダの使い分けが必要と思われる。

Fe イオンに対する安定剤の効果は複雑で、組み合わせと評価条件により異なった結果の報告がある。図 11 に、過酸化水素の安定化効果の文献例を示す。

古紙漂白工程では、 CaCO_3 が懸濁した液で漂白が行われる場合がある。 CaCO_3 微粉末を 0.1% 分散させた条件で、キレート剤の過酸化水素に対する安定化効果を測定した結果を表 8 に示します。EDTA, DTPA とも、Mn, Cu イオンに対して安定化効果がある。

8. 色戻り防止効果

時間の経過や光の照射によって、金属イオンとリグニンやフェノール誘導体が反応してパルプの色が黄色化する傾向がある。Y.NI 等の報告では、BCTMP の光照射による黄色化はパルプ中の Fe イオンの影響が大きく、パルプ製造工程で DTPA を使用したり、パルプシートに DTPA 水溶液をスプレーすることにより、黄色化を減少させる効果があった (図 12)。

9. ピッチトラブルの防止効果

木材中の樹脂成分はアルカリ性では溶解しているが、工程中で pH 低下すると、水中の硬度成分と結合して不溶性のピッチになり製品の品質を低下させる。分散剤で析出するピッチの粒子を細かくすることにより問題を解決する方法があるが、キレート剤で硬度成分をマスキングすると硬い樹脂金属塩は生成しないので、より分散効果をあげることができる (表 9)。

10. 生分解性キレート剤の開発

アメリカ、ヨーロッパのようなアルカリ性土壌では水の硬度成分が多くて、キレート剤の使用が日本の 5~10 倍 (アメリカ 13 万トン、ヨーロッパ 9 万トン) に及ぶ。また、河川が長いので水の利用率も高いため、EDTA の環境中への蓄積が検出されている。日本では、まだ河川や湖でのキレート剤の蓄積の事実はない。EDTA, DTPA の河川水中での代謝分解経路を図 13 に示す。EDTA は通常の活性汚泥法では分解し難い化合物である。分解菌の探索や活性汚泥処理装

置の運転条件の最適化により EDTA は生分解することができると、一定の馴養期間が必要である。EDTA の活性汚泥処理例を図 14 と図 15 に示す。

生分解性キレート剤を合成するには、キレート剤の分子量を小さくして代謝を容易にする方法と、生物が

Effect of iron on the decomposition of 0.098 M H_2O_2 in the presence of various stabilizers and combinations of stabilizers (Na_2SiO_3 , 16.7 g/L; Na_5DTPA , 0.34 g/L; initial pH 10.8, 50°C, 120 min).

Effect of copper on the decomposition of 0.098 M H_2O_2 in the presence of various stabilizers and combinations of stabilizers (Na_2SiO_3 , 16.7 g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.17 g/L; Na_5DTPA , 0.34 g/L; initial pH 10.8, 50°C, 120 min).

Effect of manganese on the decomposition of 0.098 M H_2O_2 in the presence of various stabilizers and combinations of stabilizers (Na_2SiO_3 , 16.7 g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.17 g/L; Na_5DTPA , 0.34 g/L; initial pH 10.8, 50°C, 120 min).

図 11 COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S. and DENCE, C. W. [J. Pulp Paper Sci., 15 (2) : J 45-51 (1989)] の過酸化水素安定剤の検討結果

表 8 CaCO_3 が懸濁した液中の過酸化水素の半減時間 (Hr)

(1号ケイ酸ソーダ/0.1%, EDTA 4 Na 40% 液/0.015%, DTPA 5 Na 40% 液/0.015%)
(H_2O_2 初期濃度/0.1%, 液温/60℃, 液 pH/11.5)

		Fe 1 ppm	Mn 1 ppm	Cu 1 ppm
CaCO_3 ナシ	ケイ酸ソーダ	0.56	0.96	0.16
	ケイ酸ソーダ+EDTA	10.0	0.60	0.10
CaCO_3 懸濁	ケイ酸ソーダ+EDTA	2.80	1.26	0.63
	ケイ酸ソーダ+DTPA	3.20	3.75	7.50

Light-induced brightness reversion of BCTMP sheets made with solutions containing different metal ions.

Effect of DTPA spray on the light-induced brightness reversion of BCTMP sheets containing ferrous ions.

図 12 CTMP の光黄色化の防止

[Y. NI, A. GHOSH, J. Pulp Paper Sci. 24 (8) 259 (1998)]

図 13 EDTA, DTPA の代謝経路

[K. Haberer T. A. Ternes, Wasser Aabwasser, 137 (10), 573-578 (1996)]

Triethanolamine (TEA), EDTA control, inoculum control, glucose control and acetate control results for chelate direct enrichment experiment using pulp mill aerated lagoon inoculum.

図 14 EDTA の難分解例

[M. L. Hinck J. Ferguson and J. Puhaakka, Wat. Sci. Tech. 135 (2-3), 25-31 (1997)]

表 9 KP 工程で発生したピッチの分析結果

項目	値	項目	値	項目	値
外観	黒色	Ca(%)	12.0	Na(%)	0.20
水分(%)	38	Mg(%)	2.5	Fe(%)	0.15
灰分(%)	37	Cu(%)	0.4	Mn(%)	0.08
酸不溶分(%)	8.5	Zn(%)	0.3	K(%)	0.02

図 15 EDTA の分解例

[C.G. van Ginkel Bioresource Technology 59, 151-155 (1997)]

生産する光学活性アミノ酸を原料にする方法がある。キレート剤メーカー各社から生分解性キレート剤が販売されている。キレート力の強さと生分解性は相反する傾向にあり、EDTA 並みの製品（キレート力、化学安定性、価格）を得るには至っていないが、用途によっては EDTA に代替できる商品ができています。図 16 に、生分解性キレート剤のグルタミン酸二酢酸（キレスト CMG-40）の活性汚泥処理による生分解実

図 16 グルタミン酸二酢酸の生分解率

連続供給単槽曝気槽（都市下水処理場返送汚泥使用）

GLDA 濃度 0～18 H 5 ppm

19～25 H 10 ppm

績を示す。

図 17 に主要な生分解性キレート剤の化学式を示す。いずれも、アミノ酸を原料として合成され、工業的に生産が行われている化合物である。

図 18 に、グルタミン酸二酢酸の過酸化水素の安定化効果を示す。従来のキレート剤と同様、鉄イオンに対しては安定化効果はないものの、Mn や Cu イオンに対しては DTPA より優れた安定化効果がある。

EDTA

エチレンジアミンジコハク酸 (EDDS)

アスパラギン酸二酢酸 (ASDA)

グルタミン酸二酢酸 (GLDA)

メチルグリシン二酢酸 (MGDA)

β-アラニン二酢酸 (β-ADA)

図 17 生分解性キレート剤の構造式 (EDTA は比較例として記載)

図 18 グルタミン酸二酢酸（キレスト CMG-40）の過酸化水素安定化効果
 (グルタミン酸二酢酸ソーダ 40% 液/0.2%, DTPA 4 Na 40% 液/0.2%, H₂O₂ 初期濃度/0.1%, 液 pH/11.8, 液温/92℃)

11. おわりに

紙パルプ製造工場は、天然物である原料木材の種類や品質の違い、生産する紙の品種の多様性のため、長年の歴史と経験より構築された各工場独自のプロセス

がある。金属に起因するトラブルの発現も多種多様であるが、キレート剤を活用すれば解決できることが多数ある。本稿により、紙パルプ工業に携わる方々がキレート剤に関心を持ていただければ幸いである。