



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of magnetic separation using modified magnetic chitosan for removal of pollutants in solution [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Sakti, Satya Candra Wibawa
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11984号
Issue Date	2015-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/60078
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Satya_Chandra_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 Satya Candra Wibawa Sakti

審査委員	主査	教 授	田 中 俊 逸
	副査	教 授	坂 入 信 夫
	副査	教 授	神 谷 裕 一
	副査	准教授	豊 田 和 弘
	副査	教 授	板 橋 英 之（群馬大学大学院理工学府）

学 位 論 文 題 名

Development of magnetic separation using modified
magnetic chitosan for removal of pollutants in solution
(溶液中の汚染物質除去のための修飾マグネティックキトサン
を用いた磁性分離法の開発)

水は飲用として用いられる他に、農業や工業活動においても使用されており、我々の生活において欠かせないものである。しかし、今なお世界各地で水の汚染が継続的に起こっており、安定で健康な生活のためには水量の確保とともに水質の保全が重要である。水の汚染は、飲用水の他に農産物や家畜等の食品を介して人の体に蓄積し、深刻な健康被害をもたらすこともあり、水から汚染物質を取り除き、清浄な水質を維持する必要がある。水溶液中の汚染物質を取り除くには多くの方法があるが、とりわけ吸着法は安価で簡便な方法として古くから用いられている。吸着剤としては活性炭やイオン交換樹脂、キレート樹脂など様々の種類の吸着剤が除去しようとする汚染物質の種類や濃度に応じて使用されている。また、さらなる吸着容量や選択性の向上を目指して研究開発が行われている。

実際の汚染環境で吸着剤を使用するには、高い吸着容量や選択性の他に、吸着剤の回収が重要となる。汚染物質を吸着した吸着剤を回収できなければ二次的な汚染につながる恐れがある。また、吸着剤の回収ができれば、吸着剤を再利用することも可能となり、資源の節約にもなる。

そこで本研究の目的は、汚染物質を吸着した後、磁石を用いて容易に回収することができる吸着剤を開発することであり、このためにマグネタイトとキトサンを母材とし、キトサンのアミノ基を修飾することによって従来のものよりも高機能な吸着剤の開発を目指したものである。

最初に本研究では、キトサンと架橋剤との反応によって粉末状のマグネタイトを内包したマグネティックキトサンを作製し、キトサンのアミノ基をさらにピリジニウム化することによって目的の吸着剤を調製した。従来のマグネティックキトサンでも負電荷を有する六価クロムの吸着は可能であったが、適用できるpH範囲は酸性領域に限られていた。しかし、ピリ

ジニウム化したものでは酸性、中性、塩基性の広いpH範囲で六価クロムの吸着が可能であり、吸着速度も速くほぼ5分で最大吸着量に達した。この吸着剤は磁石で容易に磁気分離が可能であり、有意な吸着容量の損失なしに吸着―脱着を5回繰り返すことができた。

キトサンのアミノ基は水中の銅(II)イオンを錯形成により吸着除去することができる。この時の吸着容量はアミノ基の数に依存し、アミノ基の数を増加させることができれば銅(II)イオンの吸着量も増大する。そこでキトサンをアクリル酸メチル存在下でエチレンジアミンあるいはジエチレントリアミンと反応させることによってデンドリマー構造を構築し、より多くのアミノ基の導入を図った。また、この反応を繰返すことで第二世代のデンドリマー構造を有する吸着剤を調製している。第二世代のデンドリマーのものは、第一世代のものと比較して、より多くのアミノ基を有し、銅(II)イオンの効率的な回収を可能とすることを示した。天然水に存在する腐植物質が銅(II)イオンの吸着を妨害するのではないかと思われたが、逆に銅(II)イオンの吸着量はわずかながら増大した。このことは、腐植物質が銅(II)イオンと錯形成するものの、錯形成した銅(II) - 腐植物質錯体がデンドリマー修飾マグネティックキトサンに吸着している可能性を示唆している。この吸着剤による銅(II)イオンの磁性分離においては、吸着と脱着を10回繰り返しても吸着容量に有意の変化なしに吸着除去が達成された。

腐植物質は、枯葉などから生成される土壤有機物であり、多くの天然水に広く分布することが知られている。水中の腐植物質は水の臭い、味、色にも関係し、水環境に大きな影響を与えている。また、上水の処理過程である塩素消毒において塩素と反応し、変異原性物質を生成するとも言われており、その濃度が高い場合には除去が必要となる。そこで第四級アンモニウムを有するデンドリマーマグネティックキトサンを調製し、腐植物質の一つであるフミン酸の磁性分離を試みた。その結果、溶液中のフミン酸をpHの広い範囲で除去することができた。この吸着原理はフミン酸の負電荷と第四級アンモニウム部位との静電的相互作用に基づくものであり、10回の吸着―脱着も吸着量の低下なしに達成することができた。この吸着剤を用いる磁性分離法は、実際の天然水への適応を目指して、小型ポンプを用いたフロー法に展開され、1リットル程度の溶液の処理においても95%以上の除去率が達成されている。

以上、本論文により、マグネティックキトサンのアミノ基をピリジニウム化やデンドリマー構造の付与、さらには第四級アンモニウム化することにより、六価クロムや銅イオンの磁性分離における適応pH範囲の拡大、吸着時間の短縮化、吸着容量の増大が図られた。また、水溶液中のフミン酸の磁性分離にも適応可能であり、フロー法への展開が実験的に示され、実際の水処理過程への適応の可能性が示唆された。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。