



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and characterization of water soluble EDTA-linked chitosan as a flocculant for the removal of heavy metal ions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	藤田, 彩華
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第6996号
Issue Date	2016-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62656
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Sayaka_Fujita_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 藤田彩華

審査委員	主査	教授	坂入 信 夫
	副査	教授	田 中 俊 逸
	副査	教授	神 谷 裕 一
	副査	准教授	山 田 幸 司

学 位 論 文 題 名

Synthesis and characterization of water soluble EDTA-linked chitosan
as a flocculant for the removal of heavy metal ions
(水溶性EDTA結合キトサンの合成と重金属イオン凝集除去のための特性評価)

近年、産業活動に由来する重金属など有害化学物質による土壌や地下水などの汚染が多発し、それらに対する環境保全が大きな社会的課題になっている。現在、様々な重金属廃水の処理法が用いられているが、より費用対効果の高い除去法の開発が望まれている。凝集は、電荷の反発により水中に分散しているコロイド粒子が高分子化合物などの添加により電氣的に中和されることで大きな粒子（フロック）を生じる現象である。このフロックはろ過等により容易に分離することができるため、不溶性の汚濁物質を含む排水の処理に広く用いられている。しかしながら、既存の凝集剤では水に溶解して均一に存在する重金属イオンを除去することは困難であるため、新規な重金属イオン凝集剤の開発が強く望まれている。

アミノ多糖キトサンは酸性溶液中のポリカチオンとしての性質を持つため、凝集剤としても利用されている。本研究は、金属イオンと安定なキレート錯体を形成するEDTAをキトサンへ導入した水溶性EDTA結合キトサン（ED-ch）を合成し、重金属イオン除去のための凝集剤としての機能を検討することを目的とした。

キトサンにEDTA残基を導入する際の架橋反応を抑制するためにEDTA一無水物を使用したところ、円滑に反応が進行して水溶性ED-chを合成できることを見出した。また、EDTAとキトサンのモル比を変化させることで置換度7.5から79%のED-chが得られ、分光学的な手法により構造決定を行った。ED-chは構造中にアミノ基とカルボキシル基が存在することから両性高分子電解質としての性質を示し、酸性領域ではポリカチオン、中性およびアルカリ性領域ではポリアニオンとして挙動し、広いpH領域において高い水溶性を示すことが確認された。しかし、ED-chの等電点付近の非常に狭いpH範囲では沈殿を形成することが見出された。

このED-chの特性を利用して凝集による銅イオンの除去について詳細な検討を行った。銅イオン存在下でもED-chの凝集は溶液のpHに依存していることが判明し、水溶性試験において沈殿の形成が確認されたpH範囲狭いで高い凝集性が示された。この凝集体を遠心分離で除去することで、銅イオンをほぼ完全に除去できることができた。さらに、10種類の金属イオンを用いてED-chの除去試験を行った結果、ED-chの除去選択性はEDTAの錯形成安定度定数との相関があり、安定な錯体を形成する遷移金属は選択的に除去できることが確認された。一方、EDTAの錯安定度定数は低いAg(I)に対してもED-chは高い除去率を有することから、キトサンアミノ基と金属イオンとの配位結合の形成も重金属イオン除去に有効であることが示唆された。

さらに、本研究ではED-chによる重金属イオン除去の応用範囲を拡大するために、詳細な凝集メカニズムの検討を行った。限外ろ過によるED-chに結合した銅イオンの分析を行い、凝集体の有無にかかわらず、広いpH領域で銅イオンはED-chとキレート錯体を形成していることが示された。またその化学量論もほぼ1:1であることを明らかにした。これらを元に除去試験を行った結果、EDTA/Cu(II)のモル比が2.1以上の場合はED-chの等電点のpHで凝集除去できること、またEDTA/Cu(II)比が減少すると中性側にシフトすることが判明した。さらにゼータ電位の測定から、凝集は電荷中和によって生じていることが示唆された。これらの実験結果、銅イオン存在下のED-ch凝集は次の2つの要因が関与していることが推定できた。pH変化に伴ってED-chのアニオン(COO⁻)とカチオン(NH₃⁺)の比が変化し、等電点に達した時に凝集が生じる。さらに、ED-chが銅イオンとキレート錯体形成するとEDTA残基のCOO⁻が消失し、電荷中和により凝集が生じる。以上の凝集メカニズム検討から、中性付近において銅イオンを除去するためにはほぼ当量の銅イオンとEDTA残基が存在することが必要であると予測され、EDTA/Cu(II)が1.1-1.4の条件で除去試験を行ったところほぼ完全に銅イオンを除去できることが確認された。

以上、本研究では、新規に合成された水溶性ED-chは水溶液中の重金属イオンを凝集により除去することができる有用な材料であることを明らかにした。ED-chの凝集は主として電荷中和により生じることを見出し、溶液のpHおよびED-chの添加量を制御することで金属イオンを凝集除去できることを実証した。

以上により、申請者は、重金属イオン除去について水溶性キトサン誘導体の凝集性を利用した新知見を得たものであり、簡便かつ効率的な環境汚染物質除去法を提供して環境保全に貢献するところ大なるものがある。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、申請者が北海道大学博士(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。