

染色加工排水処理剤としてのキチンの利用

清 水 慶 昭* 井 上 吉 教**
道 明 美 保 子*** 木 村 光 雄****

1. はじめに

キチン並びに、キチンを加水分解して作られるキトサン¹⁾の利用は、廃棄物の資源化という重要な意味を持つ。すなわち、キチンはオキアミ、カニなどの甲皮中に含まれ、しかも生合成される量はセルロースに匹敵²⁾するため、未利用資源としての価値は高い。

平野らは、キチンのゲル化を基本としてキチン、キトサンをいろいろモディファイして、低カロリー食品素材として、あるいは飼料添加物として、また、保水剤、土壌改良剤としての応用をはかる一方、化学反応媒体、固定化酵素の新担体、有機合成における高分子支持体として利用している。その他、キチン、キトサンを繊維化してその性質が調べられたり³⁾、キトサン⁴⁾あるいはN-置換キトサンから作製した膜の酸素ガス、炭酸ガスあるいは溶液中でのいろいろな化合物の透過性⁵⁾、水蒸気収着などが調べられている。

しかしながら、これらの材料を凝集沈殿剤としてあるいは吸着剤⁶⁾として利用することを試みた報告は少ない。そこで、本報ではキチンの部分加水分解物を用いて、このものに対する酸性染料ならびにアニオン界面活性剤の吸着挙動を流動法およびバッチ法(界面活性剤についてはバッチ法のみ)で調べた。また、染料と界面活性剤の混合系からの染料の吸着をも調べた。

2. 実 験

2.1 部分加水分解キチン

キチン(半井化学製)を30%水酸化ナトリウム溶液中で、還流下に1hr加熱処理して、そのアセチルアミノ基の一部を加水分解したものが部分加水分解キチン〔以後、(Ni)hと称する〕である。これを粉碎し、48~145メッシュに揃えたものを吸着実験試料とした。赤外吸収スペクトル法により決定した加水分解度は平均で59.7%であった。

2.2 染 料

用いた染料を第1表に示した。

O Rは実験室的に合成後、水からの再結晶と、Robinson-Mills法を併用して、R O Cは水からの再結晶により精製した。比較のため用いた直接染料C Rは市販品(半井化学、試薬特級)をそのまま用いた。

2.3 アニオン界面活性剤

用いたアニオン界面活性剤はn-ラウリルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(和光純薬製、衣料用合成洗剤試験用)で、以後これをL B Sと略称する。

2.4 吸着実験

2.4.1 流動法による染料の吸着

吸着剤約0.3gを精秤し、直径1cmのカラムにつめた。上から染料溶液(100ppm)を定量ポンプにて流し、流出液を分画し、それぞれ比色定量した。吸着(%)は次式から求めた。

$$\text{吸着}(\%) = \left(1 - \frac{\text{分画した流出液の濃度}}{\text{元の染料溶液の濃度}} \right) \times 100$$

流動法による実験装置のフローチャートを第1図に示した。

* 滋賀県立短期大学 工業部工業化学科・

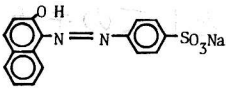
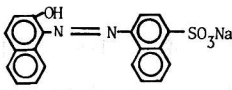
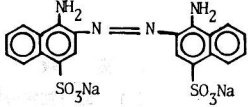
助教授, 工博

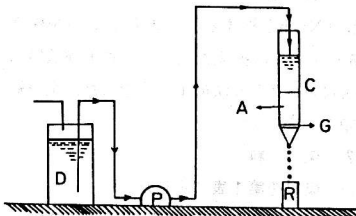
** 同 上 助手, 工修

*** 同 上 家政部・助手

**** 三重大学教育学部家政学教室・教授, 工博

第1表 使用染料

Dye (C.I.)	Chemical Structure	Molecular Weight	Symbol
Acid Orange 7		350.3	OR
Acid Red 88		400.4	ROC
Direct Red 28		696.7	CR



第1図 流動法による吸着実験装置

- D : 染料溶液
P : 微量定量ポンプ
C : カラム
A : 吸着剤
G : ガラスフィルター
R : 受器

2.4.2 バッチ法による染料の吸着

還流冷却器付き三角フラスコに入れてある一定温度の染料溶液 500ml (pH 5, 0.01M-(CH₃COOH+CH₃COONa)) 中に, 吸着剤 0.025 g を加え, 一定時間攪はんした。それから3号のガラスフィルターでろ過し, ろ液をそのままあるいは希釈して比色した。各染料についての検量線を基に未吸着染料濃度を求め, 次いで吸着染料量 (mol/g) を算出した。全染料濃度が高いときには, 50%ピリジン溶液により, 吸着剤に結合している染料を抽出し, 比色定量して吸着染料量を求

めた。なお, 吸着速度を調べるときには適当な時間毎に吸着染料量を求めた。

ROCの場合には, 残液から適量をピペットでとり, ピリジンを加えて, 25% (V/V) ピリジン溶液になるように調節してから比色した。

2.4.3 バッチ法によるLBSの吸着

LBSの吸着実験はバッチ法による染料の吸着実験と同様にして行った。未吸着LBS濃度を, 波長261 nm におけるろ液の吸収を測定して求め, 次いで吸着LBS量 (mol/g) を算出した。

2.4.4 染料と活性剤が共存する系からの染料の吸着

浴中に酸性染料ORと界面活性剤LBSを加え, 前項と同様にして吸着させた。ろ液の吸収を染料の最大吸収波長 (486nm) で測定して, 未吸着染料濃度を決定し, 次いで, 吸着染料量を算出した。

なお, (Ni)hを加えないとき, LBS存在下 (濃度=0.18 g/l) のORの486nmにおける吸収はLBSが共存しない場合より, 僅かに低下 (1.7%) するにすぎない。

3. 結果と考察

3.1 (Ni)hに対する染料の吸着

3.1.1 加水分解度が染料の吸着に及ぼす影響

著者らは, キチン分子中のアセチルアミノ基の一部

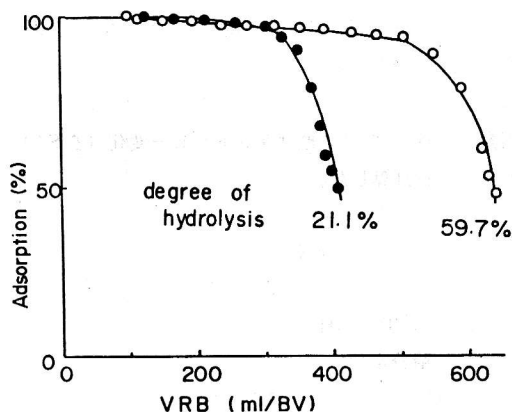
を加水分解して得られた (Ni) h が酸性染料に対してかなりの吸着力を有することを既に見出している⁷⁾。そこで、加水分解度の違いによって染料の吸着がどのように変化するかを調べた。

加水分解度が21.1%と59.7%の (Ni) h に対する OR の吸着を流動法によって調べた結果を第2図に示した。

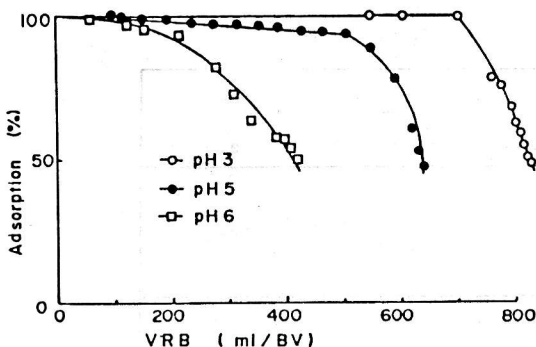
加水分解度が高い方が、ORに対する吸着力は大きいことがわかる。しかしながら、あまり加水分解度を高くすると、すなわち、キトサンもしくはそれに近い位の加水分解度の場合には、水中で著しく膨潤し、染料溶液の流出速度が甚だしく遅くなるので、流動法に用いる吸着剤としては好ましくない。

3.1.2 pHの影響

(Ni) h に対する OR (濃度: 100ppm) の吸着を、pH 3, 5 および 6 において、流動法により調べた結果を第3図に示した。



第2図 部分加水分解キチンに対するC.I. Acid Orange 7の吸着に及ぼすキチンの加水分解度の影響



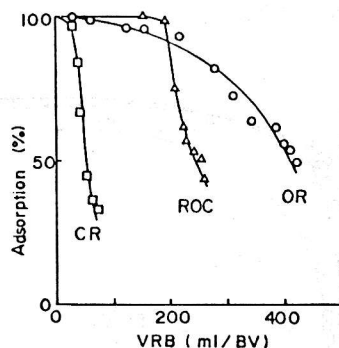
第3図 部分加水分解キチンに対するC.I. Acid Orange 7の吸着に及ぼすpHの影響

(Ni) h に対する OR の吸着 (%) は pH が低いほど大であり、pH 3 における吸着は著しく大きい。これは pH が低いほど、(Ni) h 分子中のプロトン化アミノ基が多いからと考えられる。

3.1.3 染料の種類による吸着性の違い

染料の化学構造の違いによって、(Ni) h に対する吸着性がどのように異なるのかを調べた。酸性染料 OR, ROC および直接染料 CR の pH 6 における流動法による吸着結果を第4図に示した。

吸着性の大きい順は、OR > ROC > CR で、分子量が小さい順となっている。この理由は流動法での実験であるため、分子量が大きい染料は吸着剤中への拡散が遅いからと考えられる。



第4図 部分加水分解キチンに対する染料の吸着

3.1.4 再生利用

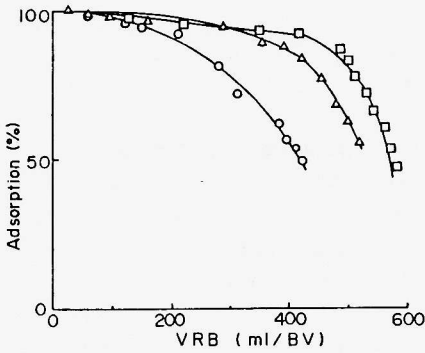
流動法により OR を (Ni) h に吸着させた後 (1 回目の吸着)、10% 水酸化ナトリウム溶液により OR を脱着し、再生した (Ni) h に再び OR を吸着させた (2 回目の吸着)。さらに脱着-吸着をもう一度行った (3 回目の吸着)。以上の結果を第5図に示した。

吸着性は 1 回目より 2 回目の方が、そして 2 回目より 3 回目の方が良くなっている。これは再生行程中に吸着剤 (Ni) h が十分に膨潤するためである。すなわち、予め緩衝溶液中で膨潤させてから吸着実験を行うと、2 回目の吸着が 1 回目の吸着を大幅に上回るという現象は見られないことから明らかである。

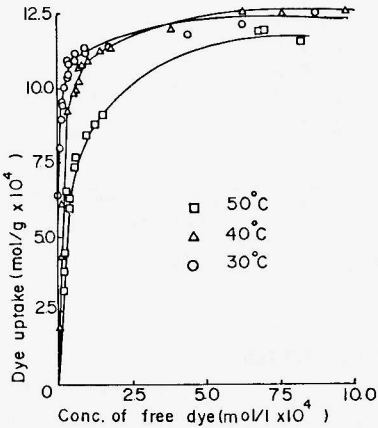
本実験から、(Ni) h は再生することにより、何回も使用可能であると推定される。

3.1.5 吸着等温線と吸着の熱力学パラメータ

(Ni) h に対する OR および ROC の吸着平衡実験を行った。その前に予め各温度について吸着速度曲線



第5図 部分加水分解キチンに対するC.I. Acid Orange 7の吸着(pH6)に及ぼす再生の影響
○：1回目の吸着，△：2回目の吸着，□：3回目の吸着



第6図 部分加水分解キチンに対するORの吸着等温線(pH5)

を作成してから、吸着平衡に充分達していると考えられる時間、すなわち、30°Cでは48hr、40°C、45°Cおよび50°Cでは24hr吸着を続けた。(Ni)hに対する酸性染料の吸着等温線の例を第6図に示した。

第6図中のデータから、未吸着染料濃度 $[D]_s$ (mol/l) と吸着染料量 $[D]_a$ (mol/g) の逆数を求めてプロットすると、直線となる。すなわち、(Ni)hに対するORおよびROCの吸着はラングミュア型である。ラングミュア型の吸着等温式は次式で与えられている⁸⁾。

$$[D]_a = \frac{KS[D]_s}{1+K[D]_s}$$

K：結合定数，S：飽和結合数
この式を変形すると、

$$\frac{1}{[D]_a} = \frac{1}{KS} \cdot \frac{1}{[D]_s} + \frac{1}{S}$$

となる。 $[D]_a$ と $[D]_s$ の逆数をプロットして得られた直線の勾配と切片から、KとSを求めた。次いで、以下の式により吸着の標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$)、標準吸着熱 (ΔH°) および標準エントロピー変化 (ΔS°) をそれぞれ計算した。

$$-\Delta\mu^\circ = R T \ln K$$

R：気体定数，T：絶対温度

$$\Delta\mu^\circ / T = \Delta H^\circ / T + C$$

C：積分定数

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

得られた値を第2表にまとめた。

第2表 部分加水分解キチンに対する酸性染料の吸着の熱力学パラメーター

Dye (C.I.)	Temp. (°C)	K	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (e.u.)
Acid Orange 7	30	2.12×10^5	7.38	-21.0	-45.0
	40	6.79×10^4	6.92		
	50	2.45×10^4	6.49		
Acid Red 88	30	1.61×10^6	8.61	-11.1	-8.29
	45	6.90×10^5	8.50		
	50	5.08×10^5	8.43		

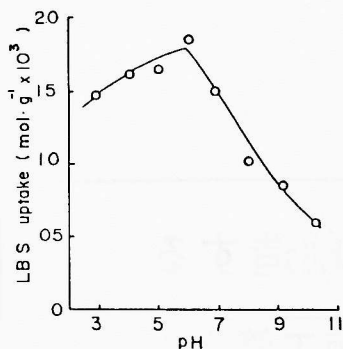
(Ni)h に対する酸性染料の吸着は発熱反応であって、温度が低いほどKの値ならびに吸着の標準親和力が高い。ROCとORを比べると、前者の方が吸着され易い。これはエントロピー項の寄与によるものである。すなわち、ROCの ΔS° の絶対値がORのそれより、相当に小さいことによる。(Ni)hに対するROCの吸着には疎水性の結合が関与しているものと推定される。

また、(Ni)hの酸性染料に対する吸着力はTAF⁹⁾を架橋剤として合成したセルロース系吸着剤に優るとも劣らない。

3.2 (Ni)hに対するLBSの吸着

3.2.1 pHの影響

各種pHのLBS溶液中に(Ni)hを加え、30°Cで24hr後の吸着量を求めた結果(第7図)、吸着量は酸性側で多く、中性~アルカリ性になるに従い著しく低下した。



第7図 LBSの吸着に及ぼすpHの影響(30°C, 24hr)

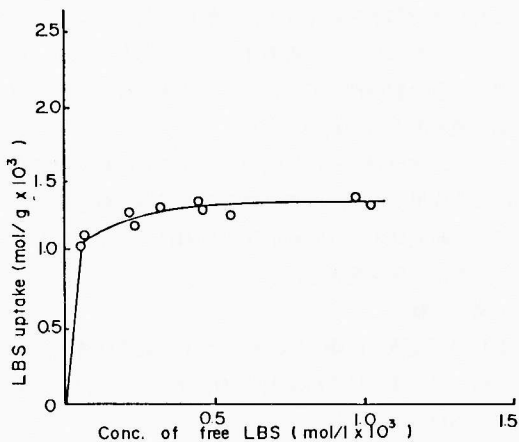
3.2.2 吸着速度および吸着平衡

(Ni)hに対するLBSの吸着速度をpH5, 30°Cで調べたところ、24hrで十分に平衡に達することがわかった。そこで、一定温度(30°C, 40°C, 50°C)で24hr吸着させて、例えば第8図に示したような吸着等温線を得た。

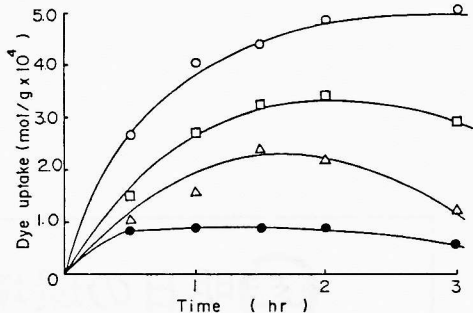
LBSは(Ni)hに非常によく吸着され、吸着のタイプはラングミュア型と考えられる。30°C~40°Cにおける吸着量は酸性染料のそれと同じ位である。

3.3 ORの吸着に及ぼすLBSの影響

(Ni)hに対するORの吸着に及ぼすLBSの影響を調べた。ORのみが存在する場合と、ORとLBSが共存する場合について、(Ni)hに対するORの吸着速度を測定した結果を第9図に示した。



第8図 部分加水分解キチンに対するLBSの吸着等温線(pH 5, 30°C)



第9図 部分加水分解キチンに対するC.I. Acid Orange 7の吸着に及ぼすLBSの影響(pH5, 40°C)

LBS濃度(mol/l)
 ○ : 0 △ : 1.15×10^{-4}
 □ : 5.74×10^{-5} ● : 2.0×10^{-4}

前述のように、アニオン界面活性剤であるLBSは(Ni)hに対して、高い親和力を有するので、共存系においては、ORとLBSによる吸着座席の奪い合い(競争反応)が起こる。従って、ORの吸着はLBSの添加によって著しく抑制されることになる。抑制の程度はLBS濃度が高いほど大きい。また、一旦吸着されたORの一部は、LBSによってしだいに追い出されることが第9図からわかる。

あとがき

キチンのアセチルアミノ基の一部を加水分解して得

られた部分加水分解キチンは、酸性染料やアニオン界面活性剤を非常によく吸着する。すなわち、キチンを単に加水分解処理するだけで、アニオン性の溶質に有効な吸着剤として利用できる。

なお、本研究の一部は昭和59年度滋賀県特別研究費による成果である。滋賀県立短期大学環境科学研究所第7回研究発表会（昭和62年1月24日、草津）において、その一部を発表した。

文 献

- 1) 平野茂博, 佐藤一郎, 林 宏子, 森嶋伊佐夫, 近藤 陽太郎: 日産科学振興財団研究報告書, 4, 75 (1981)
- 2) 栗田恵輔: 有機合成化学, 42, 567 (1984)
- 3) 戸倉清一, 西村紳一郎, 中村邦男, 瀬尾 寛: 織

維学会, 昭和58年度年次大会研究発表会講演要旨集, 177 (1983)

- 4) T. Shibano and T. Takahashi: Sen-i Gakkaishi, 39, T493 (1983)
- 5) K. Sakurai, A. Minami and T. Takahashi: ibid., 40, T425 (1984)
- 6) 伊藤 亮, 坪田直彦, 木村光雄: 第25回染色化学討論会講演要旨集, 65 (1983)
- 7) 井上吉教, 大久保球子, 渡辺美加, 清水慶昭: 滋短大誌, 第25号, 6 (1984)
- 8) 黒木宣彦: 染色理論化学, 槇書店, 86 (1969)
- 9) M. Kimura, N. Yoshii, Y. Nakajima, M. Morita and Y. Shimizu: Sen-i Gakkaishi, 38, T136 (1982)