

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3412009号  
(P3412009)

(45)発行日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(24)登録日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 0 8 B 37/04		C 0 8 B 37/04
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26 E
	20/30	20/30
	20/34	20/34 G
C 0 2 F 1/28		C 0 2 F 1/28 B

請求項の数5(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-210011(P2000-210011)  
(22)出願日 平成12年7月11日(2000.7.11)  
(65)公開番号 特開2002-20404(P2002-20404A)  
(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)  
審査請求日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(73)特許権者 391055276  
宮崎大学長  
宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地  
(72)発明者 馬場 由成  
宮崎県宮崎市学園木花台北2-15-1  
(72)発明者 柳田 栄一  
宮崎県宮崎郡清武町大字今泉125-5  
みどり荘J号  
(74)代理人 100058479  
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)  
審査官 内藤 伸一  
(56)参考文献 特開 昭55-129156 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多糖類の乾式架橋導入方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類に架橋を導入するための乾式架橋導入方法であって、固体状の前記多糖類に架橋剤を接触せしめて前記多糖類に架橋を導入する工程を備え、前記多糖類および前記架橋剤を媒体に溶解しないことを特徴とする方法。

【請求項2】 金属イオンを吸着し得る吸着剤を製造する方法であって、金属イオンを吸着し得る官能基を有する固体状の多糖類に架橋剤を接触せしめて該多糖類に架橋を導入することにより、前記吸着剤を製造する工程を備え、前記多糖類および前記架橋剤を媒体に溶解しないことを特徴とする方法。

【請求項3】 前記官能基が、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、チオ尿素、ピリジル基、チオエーテル基、オキシム基、リン酸基、及びスルホン酸基からなる

群から選択される少なくとも1つの基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記多糖類が、キトサン、アルギン酸、ペクチン酸、及びシクロデキストリンからなる群から選択されることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。

【請求項5】 前記架橋剤がホルムアルデヒドであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類に架橋を導入するための乾式架橋導入方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、セルロースを始め、アルギン酸、ペクチン酸およびキトサンなどの天然多糖類の使用が、食品工業はもちろん、化学工業、医薬、農業分野などで急増している。

【0003】キトサンは、一級アミン $\text{NH}_2$ を有する塩基性多糖類であり、ペクチン酸及びアルギン酸はカルボキシル基を有する酸性多糖類であるので、化学修飾せずに、そのまま金属、タンパク質、アミノ酸および生理活性物質などの吸着剤として応用することが考えられる。しかしながら、これらはそのままでは酸、アルカリ溶液に溶解するので架橋する必要があり、エピクロロヒドリン、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、ジエポキシアルカン及びジエポキシアルケン等の多くの架橋剤を用いて水溶液あるいは有機溶媒中で架橋し、酸、アルカリに安定な吸着剤を作成している。しかしながら、この方法は、実験室規模では確実に優れた方法であるが、大量に吸着剤を必要とする工業スケールに使用するには適していない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に存する上記課題を解決するためになされたものであり、金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類を工業的なスケールで架橋するのに適した方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類に架橋を導入するための乾式架橋導入方法であって、固体状の前記多糖類に架橋剤を接触せしめて前記多糖類に架橋を導入する工程を備えた方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、金属イオンを吸着し得る固体状の多糖類に架橋剤を接触させることにより架橋を導入する方法を提供する。本方法は、固体状の多糖類に架橋を導入する乾式法を採用した点で、多糖類を溶液に溶解させた状態で架橋を導入する従来の湿式法とは全く異なる。湿式法は、エピクロロヒドリン、グルタルアルデヒドなどの多くの架橋剤を用いて溶液中で架橋を行うので、実験室スケールで多糖類に架橋を導入するには適しているが、工業スケールでの利用には適していない。これに対して、乾式法を用いる本発明の方法は、工業スケールでの利用に適するという大きな利点を有している。

【0007】本発明は、金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類に、固体状態でアルデヒド等の架橋剤を接触させても、前記官能基に影響を与えずに架橋を導入することができるという本発明者らの発見に基づいてなされたものである。アミノ基やカルボキシル基などの金属イオンを吸着し得る官能基を反応性の高い架橋剤と接触させると架橋剤と反応して金属イオンを吸着する能力

を喪失すると考えられていた。従って、このような官能基に実質的に影響を与えずに架橋のみを導入することができるという前記発見は驚くべきものである。架橋導入反応後にも前記官能基が残存していれば、金属の吸着能が保持されるので、架橋が導入された前記多糖類は、酸及びアルカリ溶液中でも安定な吸着剤として極めて有用である。

【0008】以下、本発明の方法の具体的な操作について説明する。

【0009】本方法では、金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類に架橋を導入させるために、固体状の前記多糖類に架橋剤を接触せしめる。固体状の多糖類は、架橋の形成を促進するために、例えば、粉末、球体、膜等の形状であり得る。

【0010】本発明の方法により架橋を導入すべき多糖類は、金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類である。なお、本明細書において、「多糖類」とは、単糖が二以上脱水縮合してなる糖を意味し、タンパク質、脂質などの糖以外の物質で修飾されていてもよい。

【0011】前記金属イオンを吸着し得る好適な官能基は、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、チオ尿素、ピリジル基、チオエーテル基、オキシム基、リン酸基、スルホン酸基等であり得るが、これらに限定されない。

【0012】本発明の方法を用いて架橋を導入すべき好適な多糖類は、酸性多糖類、又は塩基性多糖類であり、具体的には、アルギン酸、ペクチン酸、又はキトサンであるが、これらに限定されない。なお、「酸性多糖類」とは、カルボキシル基、硫酸基等の酸性基を有する任意の多糖類であり、「塩基性多糖類」とは、アミノ基等の塩基性基を有する任意の多糖類である。シクロデキストリンも好適な多糖類であり得る。

【0013】架橋を導入すべき前記多糖類に接触させるべき好適な架橋剤は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グルタルアルデヒド等のアルデヒドであるが、ホルムアルデヒドが好ましい。

【0014】糖は、複数の水酸基を有するポリオールなので、アルデヒドを接触させて、好ましくは加熱すると、ヘミアセタールを経てアセタールが形成され、これにより、ある水酸基と別の水酸基との間に架橋が導入される。6炭糖が重合してなる多糖類の場合、該架橋は、2位、3位、及び6位の水酸基の間に形成され得る。

【0015】糖とアルデヒドとを反応させてアセタールを形成させるためには、酸触媒の存在下で反応を進行させることが望ましい。

【0016】アセタール形成反応が終了したら、アルカリを添加して触媒として用いた酸を中和し、さらに洗浄操作を行うことが好ましいであろう。

【0017】以上のように、本発明の方法を用いれば、極めて簡便な操作で金属イオンを吸着する官能基を有す

る多糖類に架橋を導入することができる。

【0018】このようにして架橋が導入された多糖類は、架橋されていない多糖類とは異なり、酸及びアルカリに溶解しない。

【0019】本発明の方法によって調製した架橋された多糖類は、金属イオンを吸着し得る官能基を保持しているので、金属イオンを吸着し得る吸着剤として使用できる。

【0020】従って、本発明は、金属イオンを吸着し得る多糖類に架橋を導入するための上記操作を用いて、金属イオンを吸着し得る吸着剤を製造する方法も提供する。

【0021】該吸着剤は、例えば、銀(I)、カドミウム(II)、コバルト(II)、銅(II)、ニッケル(II)、鉛(II)、亜鉛(II)、アルミニウム(III)、鉄(III)、ガリウム(III)、インジウム(III)等の金属イオンを吸着し得る。

【0022】前記吸着剤は、一般に、吸着すべき金属イオンを含む溶液のpHが高いほど、よく金属イオンを吸着するが、pH2付近の低いpHでも十分吸着能を有する。

【0023】吸着剤に金属イオンを吸着させた後には、通常、吸着剤から金属イオンを溶離させる操作を行うことになるが、吸着剤から金属イオンを溶離させるには、溶液に強酸(例えば、1.0Mの硝酸又は塩酸)を加えればよい。

【0024】本発明は、鉄(III)を吸着せしめた架橋されたアルギン酸(以下鉄-CAAと称する)及び銅(II)を吸着せしめた架橋されたアルギン酸(以下銅-CAAと称する)を用いて、溶液中の砒素(III)を回収する方法も提供する。

【0025】以下の実施例、及びで詳述されているように、鉄-CAA及び銅-CAAが砒素(III)を吸着する能力は、溶液のpHによって大きく影響を受ける。従って、該方法を用いて、溶液中の砒素(III)を回収するには、該溶液のpHを1以上3.5以下、又は6以上に調整しなければならない。溶液が既に前記pH範囲にあるときには、pHを調整する必要はない。砒素(III)の回収率を向上させるためには、前記溶液のpHを1以上2.5以下、又は6.5以上にすることが好ましい。砒素(III)の回収率を向上させるためには、前記溶液のpHは、1.25以上2以下、又は7以上にすることが好ましい。

【0026】鉄(III)又は銅(II)を吸着せしめるべき架橋されたアルギン酸は、本発明の方法によって調製されたものであり得る。

【0027】溶液のpHを調整した後に、該溶液に鉄-CAA又は銅-CAAを添加すれば、溶液中の砒素(III)は鉄-CAA又は銅-CAAに吸着される。

【0028】続いて、吸着した砒素(III)を鉄-C

AA又は銅-CAAから溶離すれば、砒素(III)を回収することができる。砒素(III)を溶離するためには、吸着剤から金属イオンを溶離させるための上記操作と同様の操作を行えばよい。

【0029】なお、溶液のpHを調整した工程は、鉄-CAA又は銅-CAAを溶液に添加した後に行ってもよい。

【0030】本発明は、さらに、鉄-CAAを用いて、溶液中の砒素(V)を回収する方法も提供する。

【0031】以下の実施例、及びで詳述されているように、鉄-CAAが砒素(V)を吸着する能力も溶液のpHによって大きく影響を受ける。従って、該方法を用いて、溶液中の砒素(V)を回収するには、該溶液のpHを1以上7以下、好ましくは1.5以上6以下、より好ましくは2以上4以下に調整しなければならない。溶液が既に前記pH範囲にあるときには、pHを調整する必要はない。

【0032】溶液のpHを調整した後の操作は、鉄-CAA又は銅-CAAを用いて砒素(III)を回収する前記方法について説明した操作と同様である。本方法においても、溶液に鉄-CAAを添加した後に、pHを調整してもよい。

【0033】加えて、本発明は、溶液に含まれる砒素(III)と砒素(V)を分離する方法も提供する。

【0034】溶液中に砒素(III)と砒素(V)がともに含まれている場合に、砒素(III)と砒素(V)を分離するためには、溶液のpHを適切に調節することにより鉄-CAAに砒素(III)又は砒素(V)の何れかを特異的に吸着させた後に、溶液中に吸着せずに残存している砒素(III)又は砒素(V)を回収すればよい。

【0035】溶液のpHが2.5以上5.5以下のときには、鉄-CAAは砒素(V)を特異的に吸着する。一方、溶液のpHが7.5以上のときには、鉄-CAAは砒素(III)のみを特異的に吸着する。従って、溶液のpHを2.5以上5.5以下、又は7.5以上にした後、溶液に鉄-CAAを添加すれば、砒素(III)又は砒素(V)のみを特異的に吸着させることが可能となる。

【0036】溶液に残存している砒素(III)又は砒素(V)の何れかを回収すれば、砒素(III)と砒素(V)を回収することができる。

【0037】なお、鉄-CAAを溶液に添加した後に、溶液のpHを調整してもよい。

【0038】以下、実施例によって、本発明の方法をさらに詳細に説明する。

【0039】[実施例1]本実施例では、アルギン酸に架橋を導入して架橋されたアルギン酸からなるアルギン酸樹脂を合成する方法について説明する。

【0040】まず、アルギン酸5.0gを200mLビ

ーカーの中に入れ、ビュレットを用いて1 : 199の割合の37%塩酸と37%ホルムアルデヒド混合液をゆっくり滴下させた。ガラス棒を用いて念入りに攪拌し、ホルムアルデヒド混合液をアルギン酸に十分に浸透させた後、2cm以下の厚さになるようにビーカー内にひろげ、一時間室温で静置した。次に、100の乾燥器中で2時間過熱し、アセタール化反応を行い、乾燥器から取り出したアルギン酸を室温まで冷却し、蒸留水に分散させた。水酸化ナトリウムによりpH7に中和し、濾紙を用いて濾過し、塩素イオンが消失するまで蒸留水で洗浄した後、50の乾燥器中で24時間乾燥させた。アルギン酸に架橋が導入されて樹脂が合成されたことは、 $1\text{ mol} / \text{ dm}^3$ の水酸化ナトリウムに溶解しないことにより確認した。

【0041】本実施例では、アルギン酸樹脂の合成を説明したが、ペクチン酸、キトサンその他の多糖類も同様な操作で容易に架橋することができる。キトサンの場合には、酢酸溶液に溶解しないことにより、架橋の導入を確認することができる。

【0042】[実施例2]本実施例では、本発明の方法によって作成した架橋アルギン酸(以下CAA)と架橋ペクチン酸(以下CAP)による金属イオンの吸着能について説明する。

【0043】実施例1の操作によって調製したCAAとCAPを用いて、パッチ法で吸着実験を行った。水相は、各金属イオン濃度の初濃度を $1\text{ mmol} / \text{ dm}^3$ にし、硝酸とアンモニアを用いてpHを調整した。また、イオン強度を一定とするために $1\text{ mol} / \text{ dm}^3$ の硝酸アンモニウムを用いた。その後、水相を15mLずつ三角フラスコに取り、室温で24時間振とうした。振とう後水相を分取し、各金属濃度は原子吸光度計により求めた。本実施例で使用した金属は、銀(I)、カドミウム(II)、コバルト(II)、銅(II)、鉄(III)、ガリウム(III)、水銀(II)、ニッケル(II)、鉛(II)、亜鉛(II)である。

【0044】吸着特性を評価するために、金属イオンの吸着量 $q$ ( $\text{ mmol} / \text{ g}$ )、分配比 $D$ ( $\text{ cm}^3 / \text{ g}$ )、吸着率 $r$ (%)を以下のように定義し、下記の式より算出した。

$$\text{【0045】 } q = (C_0 - C_e) / w \times (15 / 1000)$$

$$D = (q / C_e) \times 1000$$

$$r = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

(ここで、 $C_0$ :金属イオンの初濃度( $\text{ mmol} / \text{ dm}^3$ )、 $C_e$ :金属平衡濃度( $\text{ mmol} / \text{ dm}^3$ )、 $w$ :樹脂の重量( $\text{ g}$ )である)。

【0046】図1(CAA)及び図2(CAP)に示されているように、本発明の方法を用いて調製したCAA及びCAPは、多くの金属に対して優れた吸着能を保持していた。図1及び図2から、Pb(II)が最もよく

吸着されることが分かる。平衡pH( $\text{ pHe}$ )の増加に伴い、 $\log D$ が直線的に増加していることが分かる。Hg(II)を除く2価の金属イオンの直線の傾きは1であり、CAAおよびCAPのカルボキシル基1個に対して金属イオンを1個吸着していることが明らかとなった。一方、3価の金属イオンの直線の傾きは2であった。

【0047】本実施例によって、本発明の方法を用いて調製したCAA及びCAPは、多くの金属に対して優れた吸着能を有することが実証された。

【0048】[実施例3]本実施例では、本発明の方法を用いて調製したCAA樹脂からの金属イオンを溶離する操作について説明する。

【0049】本実施例においては、金属を吸着させたCAAを蒸留水で洗浄し、乾燥した後、1.0Mの硝酸または塩酸に加え、30の恒温槽中で24時間振とうし、これを濾過することにより溶離を行った。結果を図3に示す。

【0050】図3は、金属イオンの溶離率と金属イオンを吸着させた際の平衡pHとの関係を示している。図から明らかのように、CAAは、金属イオンを吸着させた際のpH値にかかわらず、銅(II)、鉄(III)、鉛(II)、およびカドミウム(II)の何れの金属イオンもほぼ100%の溶離率で溶離することができた。

【0051】本実施例によって、本発明の方法で調製したCAAに吸着した金属イオンは、吸着させた際のpH値にかかわらず、極めて簡便な操作により確実に溶離されることが実証された。

【0052】[実施例4]本実施例では、金属イオンを反復的に吸脱着したときのCAAおよびCAPの耐用性について説明する。

【0053】実施例2及び実施例3に記載されている操作を用いて、吸着と溶離を3回繰り返し、1、2、及び3回目の吸着能を比較した。CAAを使用したときの結果を図4に示す。

【0054】図から明らかのように、1回目(白抜き四角)、2回目(黒菱形)、3回目(白丸)の吸着能は全く変化しなかった。図には示していないが、CAPを使用したときにも同じ結果が得られた。

【0055】本実施例によって、本発明の方法を用いて調製したCAAおよびCAPは、繰り返し使用しても全く吸着能が衰えないことが実証された。

【0056】[実施例5]本実施例では、鉄(III)を吸着させたCAA(以下Fe-CAA)を用いて砒素(III)及び砒素(V)を吸着させる方法、並びに銅(II)を吸着させたCAA(以下Cu-CAA)を用いて砒素(III)を吸着させる方法について説明する。合わせて、本実施例では、Fe-CAAを用いて、砒素(III)と砒素(V)を分離する方法についても説明する。

【0057】本実施例において使用した吸着剤は、CAA、Cu - CAA、Fe - CAA、Fe - LEWATIT（工業用吸着剤）、及びPTCC（キトサンをベースとした吸着剤）であり、図5及び図6に示されているpH範囲で砒素（III）（図5）又は砒素（V）（図6）を吸着させた。

【0058】図5に示されているように、CAAとPTCCは、全てのpH範囲にわたって、ほとんど砒素（III）を吸着しなかった。特に、PTCCは、共役の相互作用により、砒素に親和性を示すチオール基をもつ構造を形成するので、砒素の吸着が期待されたが、砒素（III）に対して親和性を示さなかった。また、鉄を吸着させたFe - LEWATITも砒素（III）を吸着できなかった。

【0059】これに対して、Fe - CAAは、最大75%程度の砒素（III）を吸着した。Fe - CAAを用いた場合、pH 2.5 ~ 6付近の低pH領域では、砒素（III）の吸着率の低下がみられたが、これは、Fe - CAAに吸着された金属イオンが溶離するpH領域と一致しているためであると推測される。

【0060】Cu - CAAは、Fe - CAAよりも吸着能が低かったが、pH 2 ~ 3の範囲で砒素（III）を吸着した。

【0061】図6は、CAA、Cu - CAA、Fe - CAA、PTCCのうち、Fe - CAAのみが砒素（V）を吸着し得ることを示している。図6から明らかなように、Fe - CAAは、pH 2 ~ 7の範囲で砒素（V）を吸着することができる。

【0062】一方、前述のように、Fe - CAAは、この範囲のpH 2.5 ~ 5.5では砒素（III）を殆ど吸着できないので、砒素（III）と砒素（V）を含む溶液のpHを2.5 ~ 5.5にすれば、砒素（V）のみ

を特異的に吸着することができる。逆に、Fe - CAAは、7.5を超えるpHでは、砒素（V）を殆ど吸着せずに、砒素（III）を非常によく吸着する。

【0063】それ故、砒素（III）と砒素（V）を含む溶液のpHが7.5を超えるように調整すれば、砒素（III）のみを特異的に吸着することができる。このように、Fe - CAAは、低いpH値で砒素（V）を吸着するのに対して、砒素（III）は高いpH値で吸着するので、砒素（III）と砒素（V）の両者を含む溶液のpHを低くするか、又は高くすれば砒素（III）と砒素（V）を分離することが可能となる。

【0064】

【発明の効果】本発明の方法によれば、工業的なスケールで金属イオンを吸着し得る官能基を有する多糖類に架橋を導入することができる。

【0065】本発明の方法によれば、溶液に含まれる砒素（III）と砒素（V）を分離することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法によって架橋されたアルギン酸の金属吸着能を示す図。

【図2】本発明の方法によって架橋されたペクチン酸の金属吸着能を示す図。

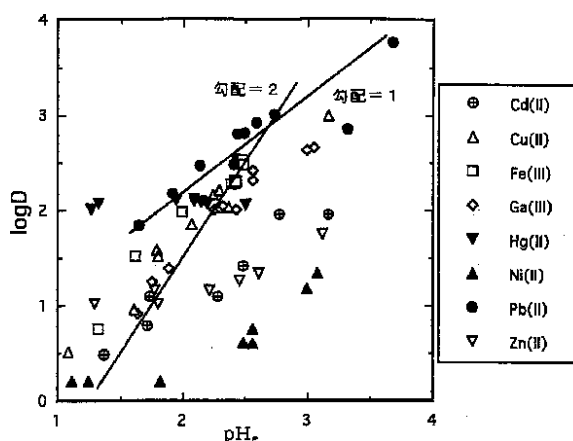
【図3】本発明の方法によって架橋されたアルギン酸に吸着した各種金属イオンの溶離率を示す図。

【図4】本発明の方法によって方法によって架橋されたアルギン酸を繰り返し使用した際の金属イオン吸着能の変化を示す図。

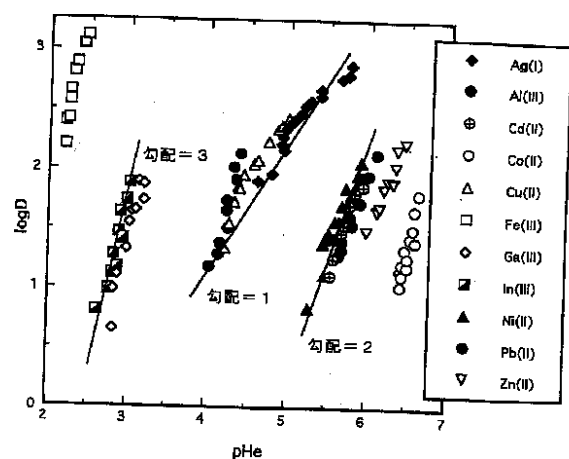
【図5】鉄又は銅を吸着せしめた架橋されたアルギン酸の砒素（III）の吸着能を示す図。

【図6】鉄を吸着せしめた架橋されたアルギン酸の砒素（V）の吸着能を示す図。

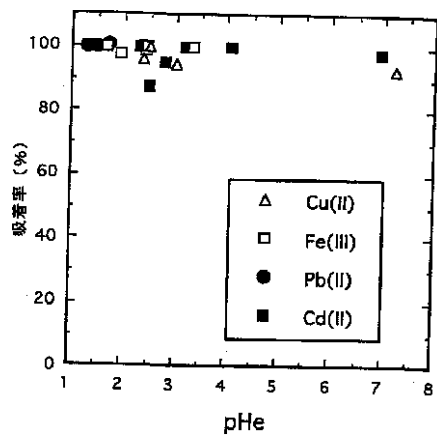
【図1】



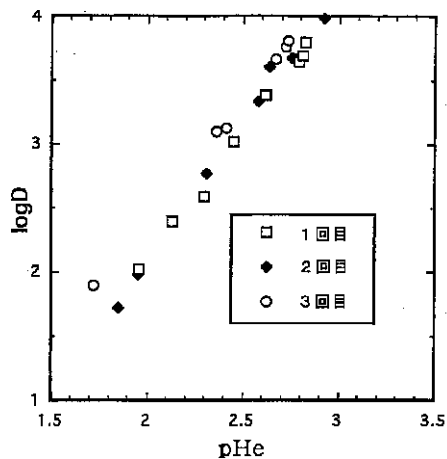
【図2】



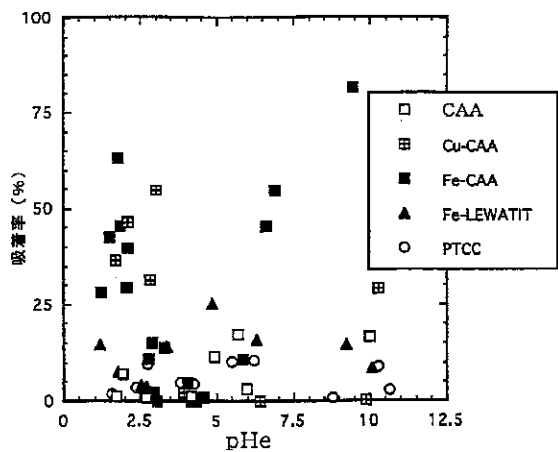
【図3】



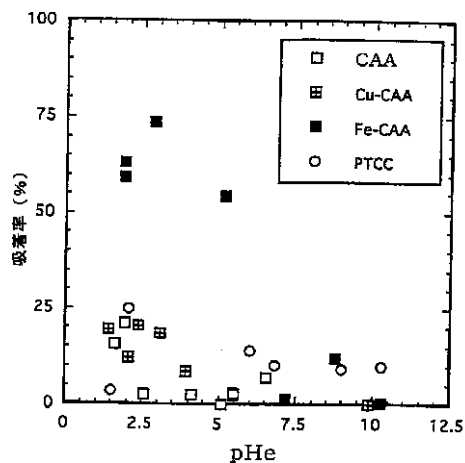
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7 識別記号  
 C 0 8 B 37/08  
 37/16

F I  
 C 0 8 B 37/08 A  
 37/16

(58) 調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

- C08B 37/04
- B01J 20/26
- B01J 20/30
- B01J 20/34
- C02F 1/28
- C28B 37/08
- C08B 37/16
- CA (STN)
- REGISTRY (STN)