

学 位 論 文 題 名

STUDIES ON COMBINATION OF CHITOSAN AND COMPLEXING LIGANDS FOR PROTEIN AND ALUMINIUM RECOVERY FROM ALUM SLUDGE

（キトサンとリガンドの組み合わせを用いたアラムスラッジから
タンパク質とアルミニウムの回収のための研究）

学位論文内容の要旨

廃水中のタンパク質などの窒素化合物やリン酸は、バクテリアや植物の栄養源になりうるので、直接水資源へ廃棄すれば富栄養化の原因となります。廃水中に含まれるこれらタンパク質やリン酸等を除去することが廃水処理の目的の一つとなっており、現在では、硫酸アルミニウムの市販型であるアラムを用いて処理するのが一般的です。アラムにより浮遊物質やリン酸塩等を凝集させて得られる沈殿を一般的にアラムスラッジと言いますが、このスラッジの約40～50%は植物の生長阻害を引き起こすアルミニウム塩や、その他、有機物、金属、リン酸塩など、自然環境に悪影響を与える物質が含まれており、直接自然界に廃棄することはできません。このため、アラムスラッジの効果的な処理方法の開発が、廃水処理の分野において重要な問題となっており、環境保護という観点からも注目されています。

本研究では、アラムスラッジに含まれている有機物とアルミニウムを回収し再利用するための新しい経済的プロセス開発を目的としました。アルミニウムはアラムとして、またアルミニウム等の金属を除去したタンパク質は家畜飼料や農業用肥料としての再利用が考えられます。特に、食品工場から出る廃棄物には大量のタンパク質が含まれているため、飼料や肥料用のタンパク質の供給源としては有効であると思われます。そのため本研究では、食品廃棄物のモデルとしてチーズ製造過程において廃棄されるホエーを用いて実験を行いました。

タンパク質等の凝集剤としては、前述の無機凝集剤としてのアラムや有機凝集剤としてのポリアクリルアミド及びキトサンが知られていますが、ポリアクリルアミドはその毒性に問題があります。

キトサンは水産加工場から多量に廃棄されるカニやエビ殻の中に含まれるキチンを脱アセチル化することによって得られる生体高分子です。このキトサンは、カチオン性ポリマーで正電荷を有するため、廃水処理で凝集剤として効果的に働きます。キトサンとアラムのタンパク質凝集に関する最適条件とその凝集能を比較してみたところ、アラムの場合の最適濃度は700～800ppm、最適pHは6、沈降時間は2時間で、キトサンの場合は最適濃度が150ppm、最適pHは6、沈降時間は1時間で、キトサンを用いた場合は、アラムよりも最適濃度が低く、沈降時間も早いことが明らかとなりました。しかもキトサンは供給源が豊富であり、生分解性、生体適合性が見られ、毒性が低く環境に害を与えないため有効な凝集剤と考えられます。しかし、実際の廃水処理ではキトサンはアラムに比べてあまり使用されてはおりません。それは、キトサンが高価で、キトサンにより得られた凝集物の脱水処理が困難であるためです。アラムは環境に対する毒性が見られますが、安価でしかも脱水が容易なため、現在、最もよく使用されており、本研究でもタンバ

ク質の第一次凝集にアラムを用いました。しかし、キトサンの特性を考えると、それをうまく利用できれば非常に有効な手段になると考えられ、その使用法についても検討しました。

まずアラムスラッジ中からタンパク質を抽出するための溶媒を検討しました。アラムスラッジを形成させた後、アラムスラッジ中のタンパク質のみを抽出するために、従来用いられていたタンパク質抽出溶媒を用いて抽出を試みましたが、どの溶媒においてもアルミニウムが同時に抽出されました。回収物を再利用するためには、それらを別々に回収しなければなりません。しかし、抽出の段階でそれらを別々に回収することは不可能であることが明らかとなったため、本研究ではまずそれらを一緒に沈殿させ、その後の操作で分離することを考えました。

塩酸および水酸化ナトリウムを用い、様々なpHの水溶液を調製し、アラムスラッジを懸濁させ、アラムスラッジからのタンパク質とアルミニウムの抽出を調べたところ、pH2以下あるいはpH8以上で、それらのほとんどが抽出できるということが明らかになりました。しかし、アルミニウムはアルカリ条件下では水酸化アルミニウムイオンの形をとるため、その後の操作で、タンパク質を沈殿させるために用いるキトサンの正電荷と静電的に相互作用し、キトサン・タンパク質複合物と共に沈殿してしまい、アルミニウムとタンパク質を分離することが不可能となります。酸性条件下でのアルミニウムは遊離したイオンの形をとり溶液に残るため、タンパク質の沈殿と分離することができます。そこで、本研究では酸性条件下で抽出を行うことにしました。

次に、EDTA、NTA、Citrate、Oxalate、Tartrateの5つのリガンドを用い、スラッジから抽出されたアルミニウムと水溶性錯体を形成させ、さらにその溶液にキトサンを加えてタンパク質を沈殿させました。リガンドとアルミニウムは錯体を形成すると非常に溶解性が高くなります。そこにキトサンを加えてタンパク質を沈殿させるため、それぞれを分離することが可能となります。それぞれのリガンドとキトサンを組み合わせて用い、回収したタンパク質量とそのタンパク質中に含まれるアルミニウム量を調べた結果、EDTAとキトサンの組み合わせを用いた場合がその両方で最も優れた結果が得られました。

次に、その上澄みに含まれるEDTA・アルミニウム錯体からEDTAを回収するために溶液を酸性化しました。酸性条件下（pH1及びpH2）でEDTAとアルミニウムは解離し、溶解度の低いEDTAが沈殿し、ほぼ100%のEDTAの回収が可能であるということが明らかになりました。

EDTAを濾別した後、溶液に水酸化カルシウムを加えてpHを調整し、pH12以上でほとんど全てのアルミニウムが水酸化物として沈殿し、回収できるということが明らかとなり、回収された水酸化アルミニウムは、硫酸で処理することで再利用可能な硫酸化アルミニウム（アラム）として再生できることがわかりました。

同様の実験をアルミニウム以外のカドミウム、銅、マンガン、ニッケル、鉛、亜鉛などの金属についても行いましたが、どの金属の場合でもキトサン・EDTAの組み合わせを用いたときに最も優れた回収率が得られました。

以上の結果をまとめると、pH2でアラムスラッジからタンパク質とアルミニウムを最も効率よく抽出でき、アルミニウム・EDTA錯体を形成させた後、キトサンを加えてpHを6に調整することでアルミニウムを含まないタンパク質凝集体を得ることができました。さらに上澄みの酸性化（pH1）により、EDTAを回収し、濾液のアルカリ化（pH12）により、アルミニウムを高収率で回収できることが明らかとなりました。

本研究で考案された廃棄物処理プロセスでは、回収されたタンパク質、EDTA、アルミニウム等の金属類のすべてが高収率・高純度で回収され、再利用可能な低コストプロセスであるといえます。

このように、アラムスラッジ中のアルミニウム塩をアラムとして、さらにEDTAやタンパク質を高純度で回収することができれば、単にタンパク質の有効回収ばかりではなく、ほとんど全ての添加物が再利用できるので、アラムとキトサンの組み合わせは、資源の再利用及び環境保護という観点からも重要視されると思われます。さらに、この方法が将来、低コスト廃水処理方法として応用されることに期待しています。

学位論文審査の要旨

主査	教授	戸倉清一
副査	教授	長谷部清
副査	教授	西則雄
副査	助教授	覚知豊次

学位論文題名

Studies on Combination of Chitosan and Complexing Ligands for Protein and Aluminium Recovery from Alum Sludge

(キトサンとリガンドの組み合わせを用いたアラムスラッジから
タンパク質とアルミニウムの回収のための研究)

工場排水中の有機物や重金属を回収して再使用に供すると共に環境浄化を図るため、いくつかの凝集剤が市販されている。中でもカニやエビの殻から抽出されるムコ多糖誘導体のキトサンは、低毒性で有機物と重金属の両者に対し凝集能力が優れているため注目されているが、脱水操作に難点がある。一方硫酸アルミニウムを主成分とするアラムは脱水性は優れているが、回収後肥料や動物飼料に転用するにはアルミニウムイオンの含有量が多い難点がある。申請者は、両凝集剤と重金属キレート性リガンドを併用することでこれらの難点を克服して、アルミニウム含量の低い有機物回収を可能にすると共に、アルミニウムを含む重金属とリガンドをも別途回収して再使用する、新しい省エネルギーシステムの確立を目的とした研究を行った。申請者はモデル有機廃棄物として、チーズ工場から流出するホエーに注目し、アラムとキトサンを効果的に組み合わせることで有機物の分離条件を探ったところ、キトサン凝集が有効に働くアルカリ条件下ではアルミニウムイオンも有機物と一緒に沈殿するが、pH2.0以下の酸性条件にするとアルミニウムイオンが水溶性の形で残るため、同時に沈殿しないことを見出した。次いでアルミニウムを含む重金属類と水溶性錯体を形成するリガンド類(EDTA, NTA, クエン酸塩、酒石酸塩及び蔞酸塩)について検討した。有機物を沈殿させた酸性条件下でこれらのリガンドを使って水溶性錯体を形成してから、キトサンの凝集力が最も高いアルカリ条件にしてキトサンを加えて有機物の分離・回収率を高めることを検討した。その結果、EDTA(エチレンジアミン四酢

酸ナトリウム) で最も安定性の優れた錯体形成能と水溶性の高い錯体形
0 %の EDTA 回収が可能になったとしている。

EDTA を分離した後、pH を再びアルカリ性になるとアルミニウムを含む重金属類は水酸化物として沈澱して来るので回収後硫酸で処理するとアルミニウムはアラムとして再使用できることになる。この様に申請者は、工業排水中の有機物のみならず使用した試薬類を再使用できる形に再生できる経済的で安全な回収システムを開発した。

このシステムは、今後工業廃水の浄化と廃棄物の資源化に有効な手段として利用される活用される可能性が高い。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実且つ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）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。