

キチン類の有効利用

－活性炭の試作とその性能－

沢田誠二¹⁾・菊田 貢¹⁾・乾 信雄¹⁾・茗荷正彦²⁾・瀬戸口暢浩³⁾・
村田隆志⁴⁾・村上忠幸⁵⁾・向井 浩¹⁾・芝原寛泰¹⁾

Research for Effective Utilization of Chitins;
Their Carbonization and Charcoal Activity

Seiji SAWADA・Mitsugu KIKUTA・Nobuo INUI・Masahiko MYOUGA・Nobuhiro SETOGUCHI・
Takashi MURATA・Tadayuki MURAKAMI・Hiroshi MUKAI and Hiroyasu SHIBAHARA

抄録：天然物利用の観点からキチン，キトサンを乾留して“炭化物”を得た。粗製の炭化物の活性炭性能を市販の活性炭と比較した。脱色，脱臭性能とも3～4分の1程度であった。また透過型電子顕微鏡像の比較では活性炭に見られるグラファイト構造がキチン炭化物では多く見られたが，キトサン炭化物では見られなかった。製法，精製法の改良でキチン活性炭の性能は向上可能と思われる。乾留液の成分についてもその成分検索を行った。理科や環境教育の観点から，この活性炭作りと脱色，脱臭実験は教材として適すると思われる。

キーワード：キチン類 Chitins, 炭化 Carbonization, 活性炭 Active Charcoal

Abstract

Chitin and chitosan are the main body-framing component of crustacea, insects, and microbes. After eaten their meat, the crust of crabs and shrimps has almost been abandoned without any further application. For effective utilization of natural products and biomass, chitin and chitosan were carbonized to examine efficiency for active charcoal. Their decolorizing and deodorizing activities were one third to one forth comparing these of an active charcoal commercially available. Chitin carbonizate showed some amounts of graphite structure in a figure of transition electron microscope, which is commonly seen in active charcoal. The carbonizate of chitosan showed no such structure. Organic components in carbonization distillate were analyzed on a ¹H-NMR spectrometer. For the science and environmental education, the experiments of chitin carbonization and its charcoal activity test seem to be valuable.

1) 京都教育大学

4) 自営

2) ハリマ化成工業

5) 兵庫県立姫路東高等学校

3) 日本海外青年協力隊（在ガーナ・理科教育）

I. 序 論

キチン、キトサンは甲殻類や昆虫の外骨格、菌類の細胞壁を構成している。天然に豊富に存在するが、未利用の資源である。食用後のカニ、エビの殻は殆ど全て捨てられている。キチン、キトサンはN-アセチルグルコサミンが β -1,4結合した単純多糖類で、アセチル化の程度の高い方をキチン、低いものをキトサンと通称する。有効な分子量の測定法もまだ確立されていない巨大な分子で、分子間の水素結合により強固な結晶構造を保ち、分解性は高く、何らの環境汚染も起こさない。近年この天然物を有効に利用する観点から多方面で研究が行われてきている。^{1, 2)} 筆者らの研究室も卒業論文の研究テーマとしてこの観点からイオン吸着素材、フィルム化など、種々試みてきている。

活性炭^{3~5)} はヤシガラ、木材クズ、ピッチ、合成高分子、その他様々な産業廃棄物を炭化して作られ、脱臭、脱色、防塵、環境保全、資源回収、有害物質の吸着、放出防止など多方面に使われている。今後その必要性和使用量は増加すると思われる。活性炭の原料の資質としてその多孔性、炭化処理でグラファイト化しやすいことが欠かせないものとされている。繊維素、セルロースと類似するキチンも構造的には多孔性であると考えられる。本報では資源、廃棄物の有効利用の観点からキチン、キトサンの炭化(乾留)を行い、生成する炭化物の活性炭性能と電子顕微鏡による観察像を市販の活性炭と比較しその有効性を検討した。合わせて乾留液についても調べた。また、環境教育、理科教育の教材開発の観点からの検討も行った。

II. 方 法

炭化物の調製 キチン、キトサンを図1に示した方法で蒸し焼きした。バーナーの炎を調節し緩く加熱した。ビーカーの口はアルミホイルで軽く覆い、ときどきこれを取って内容物をかき混ぜた。乾留の終了認定は全体の重さを計ることで行い(60分~120分)、重量が一定値になって後さらに30分加熱した。キチン、キトサン原料は株式会社カト吉から供与をうけた。別法として図2に示す装置で、乾留を行った。フラスコの入口を解放にして受け器部からゆるく吸引しながら加熱した(60分~150分間)。1度目の乾留を行い、半炭化物と乾留液を得た。この半炭化物を別のフラスコに移し、同じ操作で2度目の乾留を強い加熱で行い(16分~60分)炭化を終了した。

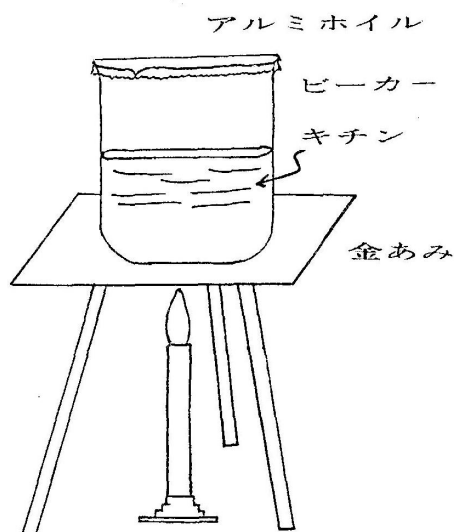


図1 簡易炭化装置のスケッチ

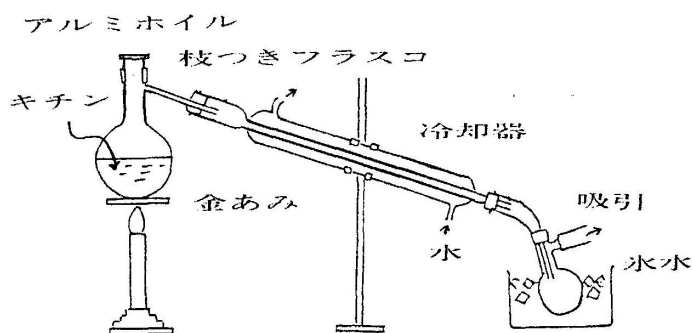


図2 乾留装置のスケッチ

フラスコに試料を入れ、水冷した受器を付けた右端から緩く吸引しながら直火加熱する。受器には乾留液がたまる。

炭化物の活性炭性能 試験法として J I S 規格の K1470 粉末活性炭試験法中、メチレンブルー脱色力と K1474 溶剤蒸気平衡吸着性能、乾燥減量、pH試験を行った。比較として使用した粉末活性炭（未処理）はナカライテスク社から購入した。各試験法は以下である。

1) 乾燥減量. 試料ビンに試料を入れ常温に 1～2 日放置した後、質量を量る。これを乾燥器に入れ 3 時間 (120～130℃) で乾燥し質量を測る。次式で乾燥減量を算出する。

$E = 100 \times G / S$ (E ; 乾燥減量, %, G ; 乾燥で減った質量, g. S ; 試料質量, g.)

2) pH試験. 上の乾燥試料 1.0 g を沸騰水 (100ml) に入れ 5 分間静かに沸騰を続けた後、水を加え 100ml にしてただちに pHメーターで測定する。

3) メチレンブルー脱色力 (脱色性能). 一定量の乾燥試料 (約 0.50 g) とメチレンブルー A 液を適当量 (数 ml), 三角フラスコ (50～100ml) に入れ攪拌 (30分) する。上澄み液をろ過し、ろ液の色度をメチレンブルー B 液と 665nm で比べる。吸光度が一致したときの A 液の使用量を求める。次式から脱色力を算出する。(メチレンブルー A 液 ; メチレンブルー 0.120 g を緩衝液 (100 ml) に溶かす。メチレンブルー B 液 ; A 液 10ml に水を加え 500ml とし、その 5 ml を取り緩衝液で 500ml にする。緩衝液 ; 1/15M リン酸一カリウム溶液と 1/15M リン酸二カリウム溶液を 4 : 6 で混合する。1/15 リン酸一カリウム溶液 ; KH_2PO_4 , 4.5 g を水に溶かして 500ml にする。1/15 M リン酸二カリウム溶液 ; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5.8 g を水に溶かして 500ml にする。)

$C = D / S$ (C ; 脱色力 ml / g, D ; A 液の添加量, S ; 使用した乾燥試料の質量 g.)

教材として行う、定性的な脱色実験ならば、適度に薄いメチレンブルーその他の色素溶液を作り、ガラス管 (内径 0.8cm, 長さ 10cm) 2 本にそれぞれ、市販活性炭とキチン炭化物を 5 cm ほど詰め、上から色素溶液を流す。流れ出る無色になった水の量で脱色性能を比較することができる。

4) 溶剤蒸気吸着性能 (脱臭性能). 一定量の乾燥試料をシャーレに、また適当量 (30 ml 程) の有臭溶剤 (ベンゼンなど) をビーカーに入れ、これらを十分に乾燥したデシケーターに入れる。毎日、試料を入れたシャーレの質量を測る。質量増加がなくなったら、試験を終了し次式で吸着性能値を求める。ここでは溶剤として、ベンゼン、酢酸、トリエチルアミン、2-メルカプトエタノールを使った。

$D = 100 \times E / S$ (D ; 吸着性能, %, E ; 質量増加量, S ; 乾燥試料質量)。

炭化物の透過型電子顕微鏡観察 結晶格子像より試料中の結晶化状態について調べた。炭化物をメノウ乳鉢で軽くつぶし、エチルアルコールで懸濁、分散させ観察試料とした。観察は JEM-2000 EX 高分解電子顕微鏡を用い、直接倍率 50 万倍で行った。

乾留液の成分検索 乾留液をエーテル抽出し、中性部、酸性部、塩基性部に分け、各成分を核磁気共鳴分光分析した。測定には JNM EX-270 (270 MHz) を使用した。主成分としてアセトアミドを認めた。微量成分として非常に多数の芳香属と見られる水素核を認めた。

Ⅲ. 結果 と 考 察

炭 化 キチン、キトサンの乾留はそれぞれ数回行った。平均値で 35 g の試料から 3～5 g の炭化物を得た。蒸し焼きの加熱の状態、速さによって炭化物の収量にばらつきが出たと思われる。

1 図の方法は装置、操作とも簡便で収量も良い。加熱中、ときどき内容物のかくはんと秤量するが、このときやけどしないように注意が必要な程度である。2 図の方法は繁雑であるが、乾留液を得るためにはこの方法が必要である。

乾留液 乾留液 (10～15 g) の殆どは水であるが、クッキーを焼くときの芳香を持っていた。こ

表1 キチン炭化物の活性炭性能試験値

	pH	乾燥原料 %	脱色力 ml/g	吸 着 性 能 %			
				ベンゼン	酢 酸	トリエチル ルアミン	メルカプト エタノール
炭化物	6.3~6.5	11~16	50~100	4.4	9.5	10	1.4
活性炭	5.9~6.0	22~24	270~280	28	35	37	1.0

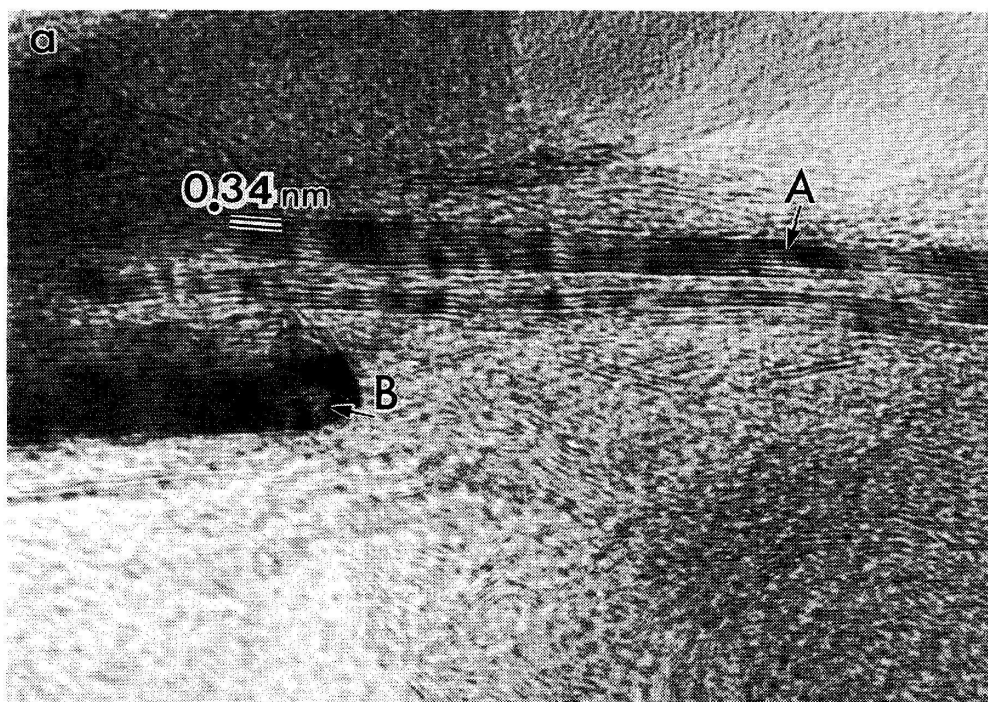
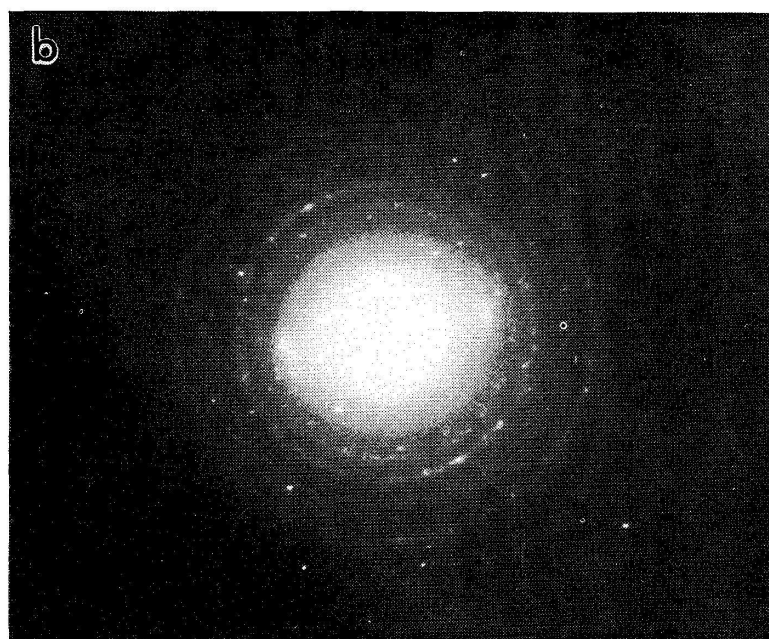


図3. a. キチン炭化物の透過型電子顕微鏡像

矢印Aはグラファイトの(002)による0.34nmの格子縞を示す。
矢印Bでは結晶格子が指紋状にわん曲している。



b. キチン炭化物の電子回折像

グラファイト構造であることを示している。

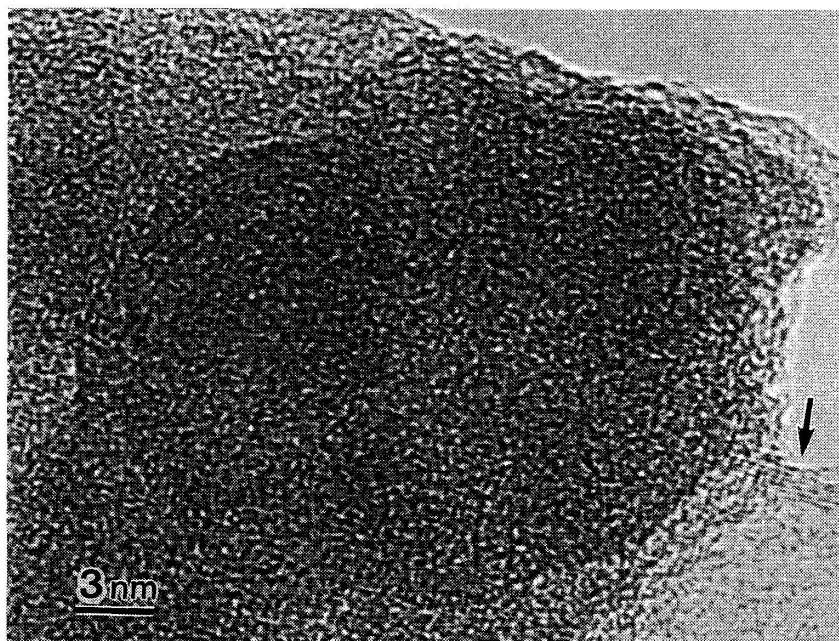


図4 キトサン炭化物の透過型電子顕微鏡像

試料の大半が非晶質であることを示している。矢印で示すような結晶化した部分が稀に見られる。

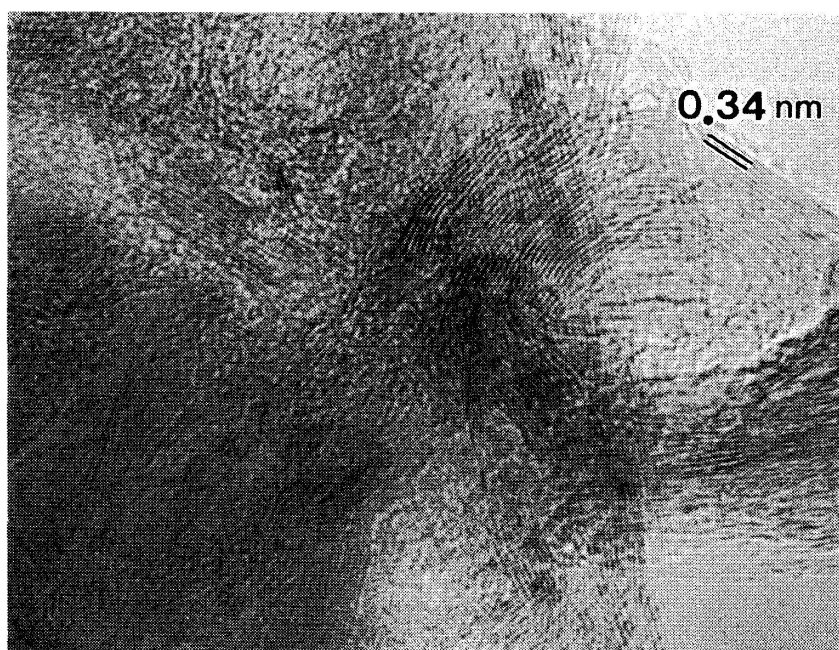


図5 市販活性炭の透過型電子顕微鏡像

グラファイトの結晶格子像が観察される。

れのエーテル抽出、分画成分量は塩基性部、中性部とも0.2～0.3 gであった。いずれの分画部にも¹H-NMRスペクトルに複数のアセチル基と多数の芳香族水素を認めた。芳香環はフルフラール化合物と思われるが詳しい研究は継続中である。

活性炭性能試験 結果を表1に示す。測定値はキチン炭化物の1～複数回の測定の平均値である。pHは市販のものより炭化物はより中性に近かった。活性炭の性質としては中性が好ましいといわ

れる。炭化物のほうが勝っているかもしれないが、測定値は洗浄処理をしていない試料のものである。乾燥減量で見ると市販品はかなり水その他を含んでいると言える。脱色力は測定値にかなりばらつきが見られた。その理由が炭化法（加熱速度、時間、温度など）によるものか、炭化物の粒度のためか、今後の検討課題である。吸着性能では吸着させる化合物によって大きい違いが見られた。ベンゼンの吸着性能は小さいが酢酸、トリエチルアミンでは3～4分の1、メルカプトエタノールでは比較品より勝る結果を得た。なお、キトサン炭化物は殆ど活性炭効果を示さなかった。

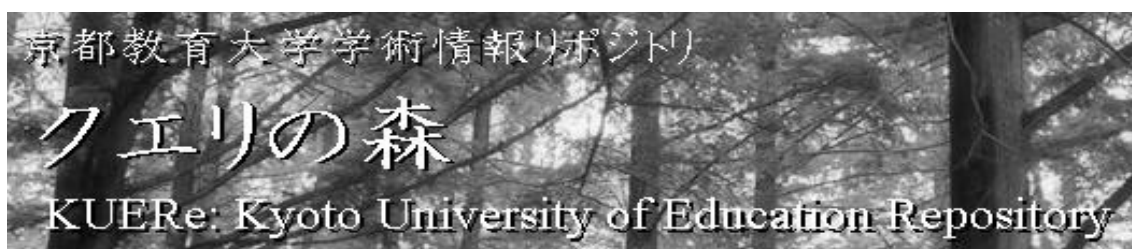
電子顕微鏡解析 図3 a, 3 bはキチン炭化物の電子顕微鏡像として電子回折像である。図3 aではグラファイト化した結晶質部分が観察される。矢印Aはグラファイトの(002)格子像（面間隔0.34nm）で結晶化がかなり進んでいることを示している。このことは図3 bからの電子回折像からもわかる。矢印Bに見える指紋状の格子縞はグラファイト構造に結晶化していく初期の過程であるが、詳細な考察は今後の検討課題である。図4はキトサン炭化物の顕微鏡像である。殆ど全面が非晶質構造である。図中に矢印で示すように稀にグラファイト化した部分も見られるが、キチン炭化物と比較すると、キトサン炭化物は結晶化していないといえる。図5は比較に使用した市販の活性炭の顕微鏡像である。図中にグラファイトの(002)格子像が見え、図3 aと同様な結晶構造が含まれていることがわかる。

IV. 結 び

キチンの炭化物は市販の活性炭に類似した微細構造を持つこと、吸着などの性能をかなり示すことなど、廃棄物であるエビ、カニの殻を活性炭として利用し、資源や有害物質の再利用、回収、放出防止に役立てることは可能であると思われる。また、エビ、カニの殻の炭化と活性炭効果の実験は天然資源、廃棄物や環境問題を考える授業や実験などで教材としても使えるものと考えられる。

文 献

1. キチン, キトサン研究会編, 1988, 「最後のバイオマス キチン, キトサン」 技報堂出版, 東京
2. キチン, キトサン研究会編, 1991, 「キチン, キトサン実験マニュアル」 技術報堂出版, 東京
3. 杉本哲也, 進戸規文, 田井和夫, 1987, 「繊維状活性炭FAC」 繊維機械学会誌, 40, 51-54
4. 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫, 1992, 「新版 活性炭基礎と応用」 講談社, 東京
5. G. ベイロル, K. ブラッツラー, W. ヘルベルト, W. フォルマー, 工藤一至訳, 1976, 「活性炭」 横川書房, 東京



この文献は、国立情報学研究所において電子化されたものを、本学でテキスト加工したものです。

