

# スポットライト

第10回「高校生・高専学生ポスター発表」最優秀賞

## 重金属イオンの吸着効果を高める ポリグルタミン酸の架橋構造について

滋賀県立虎姫高等学校

安達柚葉 小川藍 藤井乃瑠 藤澤めばえ

### 1. はじめに

現在、SDGsの目標6-3において、汚染を減らし水質を改善するなど安全な水の確保が求められているが、今もなお、鉱山周辺には重金属イオンを含む有害物質が残されており、また発展途上国では工場排水からの重金属イオンの流出についても危惧されている。河川などの環境汚染を防ぎ、持続可能な開発を行うためにも、私達は重金属イオンを吸着する取組に着目した。

納豆の粘り成分であるポリグルタミン酸(polyglutamic acid, PGA)は高分子の一種で、カルボキシ基によるイオン交換やその分子構造により、水中の有害なイオンをよく吸着するため、PGAは水環境を保全する物質として期待されている<sup>(1)</sup>。

またPGAはエタンジオールなどの添加物でエステル結合による架橋構造をつくと吸着効果が高まることがわかっている<sup>(2)</sup>。岸田・曾根・伏木・三俣(2023)は、添加物にp-フェニレンジアミン(p-phenylenediamine, PPD)を用いたアミド結合による架橋構造についても吸着能力が高まることを示した<sup>(3)</sup>。しかしPGAとPPDとの配合比や適切な架橋構造については十分に解明されていない<sup>(3)</sup>。

### 2. 目的

本研究では、PGAとPPDの配合比を変えることで、アミド結合による架橋構造の数を増やし、PGAの吸着能力をさらに高めることを目的とする。図1のように、トリアジン

系縮合剤であるDMT-MMを用いて、PGAのカルボキシ基とPPDのアミノ基をアミド結合させることで、図2のようなカルボキシ基(-COOH)とPPDのモル比が8:4となる構造A、モル比が8:2となる構造B、モル比が8:1となる構造Cの吸着剤をそれぞれ合成し、銅(II)イオン(Cu<sup>2+</sup>)の吸着能力の差を検証する。

### 3. 実験方法

#### 【実験1】吸着能力の検証

構造Aについては、水85 mLにPGA 1.70 gを加えて溶かした溶液に、水中でも縮合反応を問題なく行うことができるDMT-MMを1.88 g、添加剤のPPDを0.736 g加えて3時間攪拌して合成した。反応後の溶液について、半透膜の袋に反応溶液を入れ、1500 mLの純水に袋を8時間浸けて透析を3回繰り返した。不純物を除いた溶液について全量が200 mLとなるまで純水を加えて調整した。構造B、構造Cの吸着剤についても、PPDの量をそれぞれ0.368 g、0.184 gと変えて同様の手順で合成した。

合成した吸着剤の効果を検証するために、PGAや岸田他(2023)の吸着剤<sup>(3)</sup>と吸着能力を比較する。①純水、②PGA、③岸田他(2023)の吸着剤(なお図2において③岸田他(2023)をR04と記載する)、④構造Aの吸着剤、⑤構造Bの吸着剤、⑥構造Cの吸着剤を含む各溶液15 mLを半透膜の袋にそれぞれ入れた。その後、図3のように、20 ppmのCu<sup>2+</sup>が含まれる硫酸銅(II)水溶液30 mLに①~⑥の袋を、それぞれ入れて20時間静置した。吸着前後における硫酸銅(II)水溶液中のCu<sup>2+</sup>の濃度変化を調べるために、銅イオン選択性の高いバソクプロイン試薬を用いた比色法である共立理化

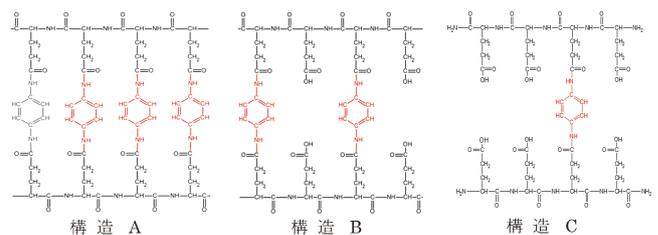


図2 PGAとPPDとの架橋構造。(オンラインカラー)

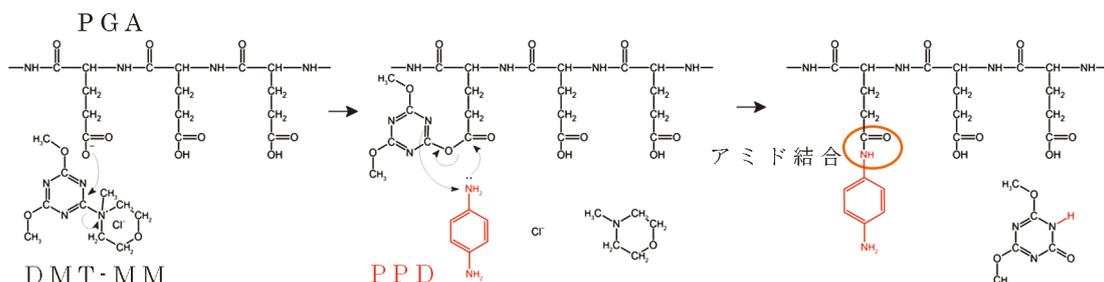


図1 DMT-MMを用いたアミド結合の生成過程。(オンラインカラー)

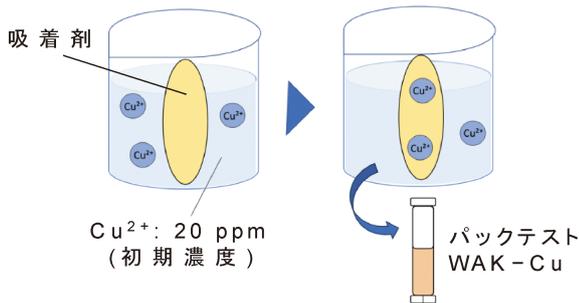


図3 各吸着剤①～⑥における吸着量の測定方法の概要。(オンラインカラー)

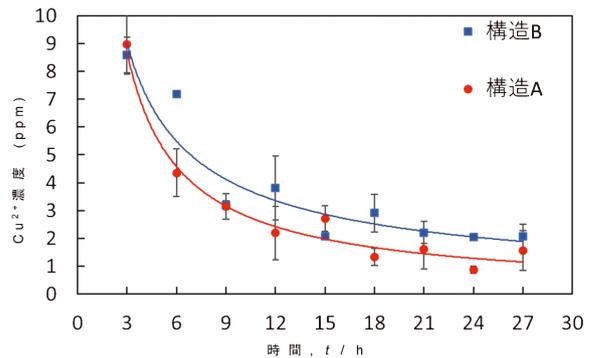


図4 溶液中におけるCu<sup>2+</sup>濃度の時間変化。(オンラインカラー)

学研究所製のパックテスト WAK-Cu を用いた。試薬との反応の際の発色したものを、分光光度計で 456 nm における吸光度を測定し、事前に作製した検量線から Cu<sup>2+</sup> の濃度を求めた。

架橋構造による吸着能力の向上の有無を調べるために、②の PGA による吸着後の Cu<sup>2+</sup> の濃度と、④の構造 A、⑤の構造 B、⑥の構造 C による吸着後の Cu<sup>2+</sup> の濃度を比較し、②の Cu<sup>2+</sup> の濃度との平均値の差について *t* 検定を行った。なおサンプル数は *n* = 7 である。また、③岸田他 (2023) の吸着剤との違いについて調べるために、同様に③と④、⑤、⑥とそれぞれ平均値の差について *t* 検定を行った。

#### 【実験 2】吸着速度の検証

構造 A の吸着剤④と構造 B の吸着剤⑤について、Cu<sup>2+</sup> の吸着速度を検証する。実験 1 と同様に吸光度を 3 時間おきに測定し、Cu<sup>2+</sup> の濃度変化を調べた。なおサンプル数は *n* = 7 である。

## 4. 実験結果

#### 【結果 1】

①～⑥について、20 時間静置前後の Cu<sup>2+</sup> の濃度の平均値を表 1 に示す。また *t* 検定により得られた *t* 値と有意確率 *p* 値を示す。

#### 【結果 2】

27 時間までの各溶液中における Cu<sup>2+</sup> 濃度の時間変化を図 4 に示す。

表 1 架橋構造の違いによる吸着に伴う Cu<sup>2+</sup> 濃度 (ppm) の変化。

	①water	②PGA	③R04	④構造A (8:4) COOH : PPD (mol比)	⑤構造B (8:2) COOH : PPD (mol比)	⑥構造C (8:1) COOH : PPD (mol比)
Cu <sup>2+</sup> 濃度, <i>t</i> = 0 h	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Cu <sup>2+</sup> 濃度, <i>t</i> = 20 h	13.0	7.26	4.58	1.46	1.90	3.72
標準偏差	—	1.68	1.55	0.65	0.55	0.71
②との差 <i>t</i> 値	—	—	3.09**	7.08**	8.15**	6.39**
③との差 <i>t</i> 値	—	—	—	4.51**	4.44**	2.21*
	<i>n</i> = 7			* <i>p</i> < 0.05		** <i>p</i> < 0.01

## 5. 考察

表 1 のように、各吸着剤の吸着量は③ < ⑥ < ⑤ ≒ ④ の順となり、本研究で合成した吸着剤④～⑥は岸田他 (2023) の吸着剤③よりも吸着量がいずれも多かった。また図 4 のように構造 A の吸着剤④は、6 時間までの間で濃度変化が大きく、構造 B の吸着剤⑤よりも Cu<sup>2+</sup> を速く吸着することが明らかとなった。しかし、吸着量については有意な差が見られなかった。

Cu<sup>2+</sup> は酸素原子よりも窒素原子に配位結合しやすく、アミド結合の数が多い構造 A の吸着剤は構造 B の吸着剤よりも Cu<sup>2+</sup> を速く吸着したと思われる。また吸着量に有意な差がない理由として、構造 B ではカルボキシ基が残っており、Cu<sup>2+</sup> のキレート構造の形成に関わっているためと考えた。

## 6. 結論

構造 A の吸着剤は、構造 B の吸着剤よりも銅 (II) イオンを速く吸着することができるが、吸着量については有意な差が見られなかった。構造 A は使用する PPD の量が構造 B よりも 2 倍必要となり、グリーンケミストリーの観点からも PPD や DMT-MM の使用量を減らすことができる構造 B の吸着剤が実用性に優れていると言える。

## 文献

- (1) 田島武治, 鋤柄佐千子: 繊維学会誌, **67** (2011), 266-272.
- (2) 松本幸三, 徳都, 藤井政三, 七戸 誠, 遠藤 剛: ネットワークポリマー, **30** (2009), 136-141.
- (3) 岸田紗季, 曾根優夏, 伏木みずほ, 三俣凜奈: 滋賀県立虎姫高等学校令和 4 年度究理 II 課題研究論文集, (2023), 7-12.

(2024 年 1 月 30 日受理) [doi:10.2320/materia.63.335]  
(連絡先: 〒529-0112 滋賀県長浜市宮部町 2410)