

キレート微量元素肥料

植物の生育に必要な微量元素は、植物体内における存在が微量でありながら、酵素の活性、植物ホルモンの生成と作用、光合成の進行と合成物質の転流など多くの生理作用に関与している。通常の土壌では微量元素がある程度存在して、強酸性土壌またはアルカリ性土壌を除き、植物の微量元素欠乏症状が出にくい。これに対して、溶液栽培、特に無土水耕栽培の場合には微量元素がすべて養液から供給され、液肥に微量元素の添加が必須である。但し、添加しすぎる場合は逆に微量元素の過剰障害症状が出ることもあり、注意が必要である。

微量元素肥料は無機系と有機系（キレート系）に分けられて、無機系微量元素は大体硫酸塩などの無機塩で、有効成分の含有量が高く、値段も安い。液肥に入っているりん酸（P）と化学反応が起こり、難溶性のりん酸化合物となり、沈殿してくる。また、硫酸塩の硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）も液肥の成分と反応して、難溶性の硫酸塩を生成して沈殿する恐れもある。従って、溶液栽培に使用する微量元素は有機系のもの即ちキレート金属化合物はほとんどである。

キレート金属化合物とは、キレート剤の分子が金属イオンに電子を供与して配合結合と呼ばれる形で形成された有機系の金属である。金属元素がキレートされることにより保護され、溶液中のほかの成分との化学反応を妨げ、不溶物を生成して沈殿する現象が無くなる。

主なキレート剤は、EDTA（エチレンジアミン四酢酸、Ethylenediaminetetraacetic acid）、DTPA（ジエチレントリアミンペンタアセテート酸、Diethylenetriamine pentaacetic acid）、NTA（ニトリロ三酢酸、Nitrilotriacetic acid）、EDDS（エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸、Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid）などがあるが、溶液栽培では主に価格の安いEDTA系の微量元素を使う。但し、EDTAが自然界に分解しないため、EUなどはEDTAの使用を制限している。

一、 EDTA

EDTA（エチレンジアミン四酢酸、Ethylenediaminetetraacetic acid）は、無臭の白色結晶性粉末で、熱安定性に優れ、純水、アルコール、エーテル、アセトンなどの有機溶媒にほとんど溶けず、5%以上の無機酸、アルカリ溶液、沸水には溶解する。EDTAは最も多く使われるキレート剤で、その化学構造は図1に示す。金属イオンをキレートしている構造は図2に示す。

EDTAはエチレンジアミン（Ethylenediamine、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）を原料として合成するものである。主な合成方法は5つある。

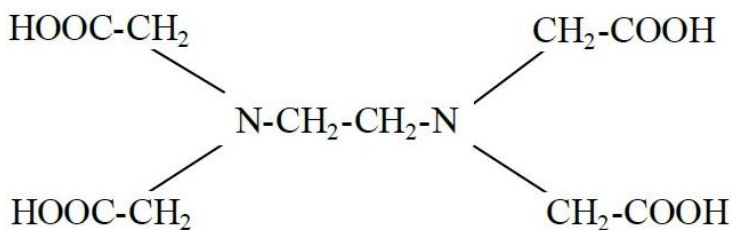


図 1. EDTA 化学構造図

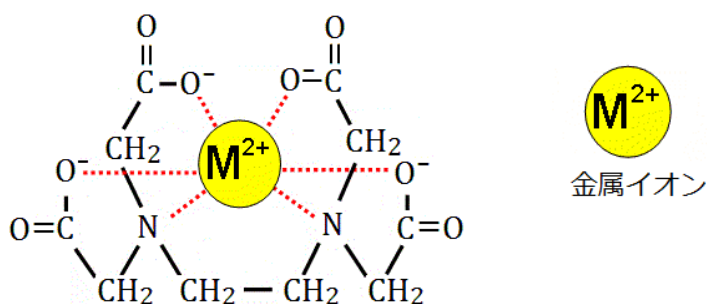


図 2. EDTA が金属イオンをキレートしている様子

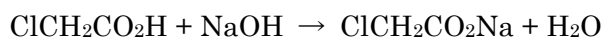
1. モノクロロ酢酸-水酸化ナトリウム合成法

エチレンジアミン、モノクロロ酢酸、水酸化ナトリウム、塩酸を原料とする合成方法である。

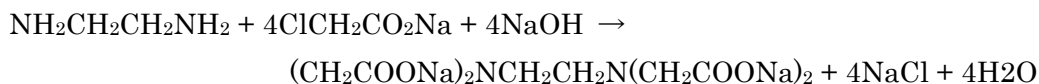
この方法は、1935年ドイツの Ferdinand Munz 氏が発明したもので、反応過程が簡単であるが、高価のモノクロロ酢酸を多量に使う一方、反応時間が長く、設備の腐食が激しく、反応で生成した副産物が EDTA 製品に残留するなど生産コストが高く、製品品質がやや劣る。現在、ほんの一部メーカーしか使われていない。

1-1. 反応原理

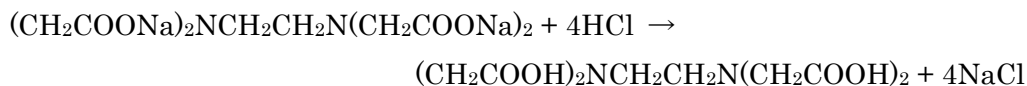
まず、モノクロロ酢酸 (Chloroacetic acid、 $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) に水酸化ナトリウムを添加して、クロロ酢酸ナトリウムを合成する。反応式は、



次いで、クロロ酢酸ナトリウムとエチレンジアミンを反応させて、EDTA4 ナトリウムを得る。反応式は、



生成した EDTA4 ナトリウムの反応液に塩酸を使って反応液を酸性にして、脱ナトリウムにより EDTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は、



1-2. 合成工程

モノクロロ酢酸－水酸化ナトリウム合成法の合成工程は図 3 に示す。

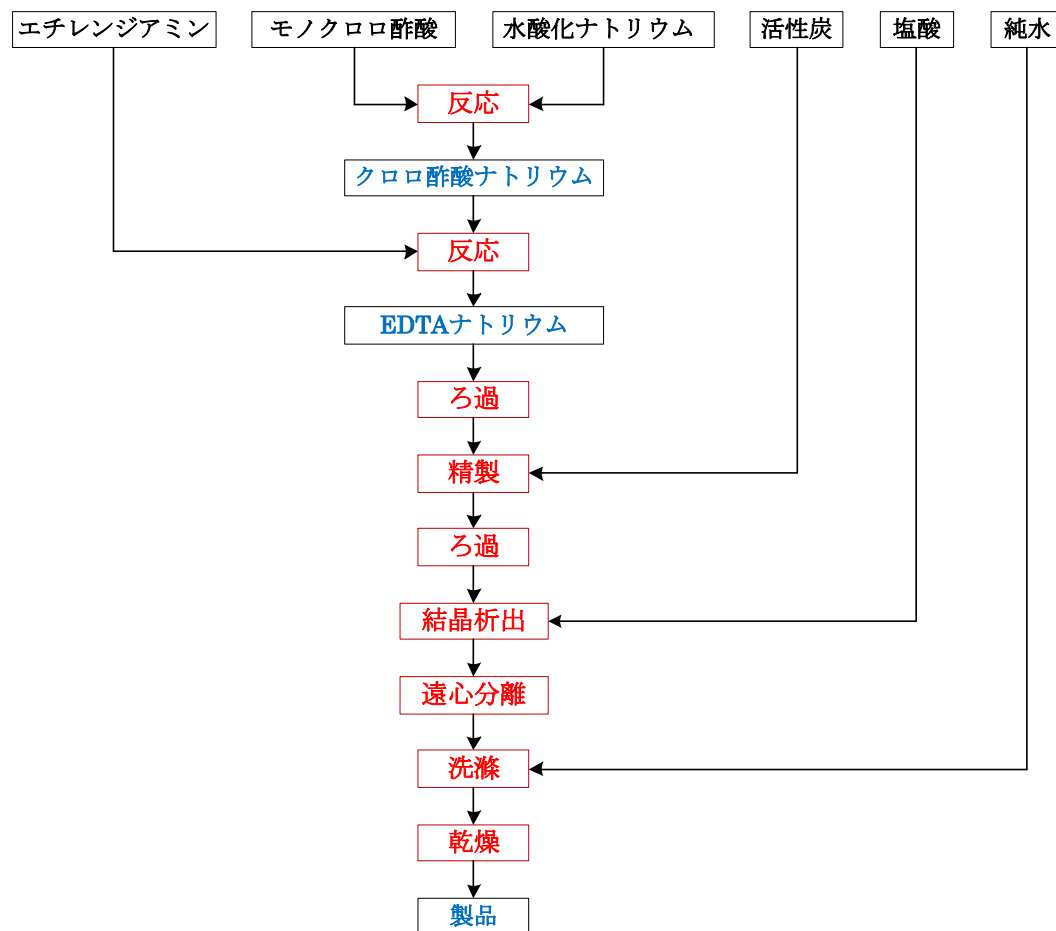


図 3. EDTA のモノクロロ酢酸－水酸化ナトリウム合成法の工程フロー

等量のモノクロロ酢酸と氷水を反応缶に入れ、冷却しながら水酸化ナトリウム 30%溶液をゆっくり添加して反応させ、クロロ酢酸ナトリウムを合成する。続いて攪拌しながらエチレンジアミンをゆっくり添加し、反応させ、EDTA ナトリウムを合成する。反応温度を 15℃以下で、反応時間が約 12 時間である。

生成した EDTA ナトリウムを精製するために、反応終了後、反応液をろ過し、不溶の沈殿物を分離除去する。ろ液を精製槽に移し、90℃に加熱して、活性炭を使って脱色精製する。活性炭で脱色したろ液を再度ろ過して、活性炭を除く。

精製した EDTA ナトリウム溶液を結晶缶に移し、攪拌しながら塩酸を添加して、溶液の pH を 1.3 に調整する。EDTA が白い結晶として析出する。遠心分離機で分離して、純水で数回洗滌してから乾燥機で乾燥して製品とする。EDTA の収率が約 95%である。

EDTA1,000kg を合成するには、モノクロロ酢酸 1,900kg、エチレンジアミン 205kg、水酸化ナトリウム 862kg、塩酸 875kg (すべて含有量 100%換算) を消耗する。

合成時間を短縮して、生産効率を上げるため、クロロ酢酸ナトリウムとエチレンジアミンの反応に液温を 50℃に設定して、反応時間を 6 時間とする手法もある。反応後、2 時間加熱環流してから、塩酸で pH を 1.3 に調整する。析出した EDTA の結晶を遠心分離器で分離して、純水で数回洗滌してから乾燥して製品とする。EDTA の収率が約 80~90%である。

1-3. 注意事項

- ① モノクロロ酢酸と水酸化ナトリウムが反応する際に、反応温度を 15℃以下、できれば 5℃以下に抑える。反応温度が高くなると、副反応によりクロロ酢酸が分解する可能性があり、不純物が増え、収率が下がる。
- ② クロロ酢酸ナトリウムとエチレンジアミンの反応条件により、EDTA2 ナトリウムと EDTA4 ナトリウムを合成することができる。概して、弱アルカリ性環境では EDTA2 ナトリウムを生成するが、反応にかかる時間が長くなる。通常、pH11 の環境で反応を行い、EDTA4 ナトリウムを合成する。
- ③ 反応終了後、生成した EDTA ナトリウム溶液を塩酸で酸性にして EDTA を析出するとき、濃塩酸ではなく、塩化水素 20~25%の塩酸を使ってゆっくり添加する。濃塩酸（塩化水素 35%）を急に入れる場合は、EDTA の N がプロトン化されて、ナトリウム塩の形になり、溶解度が増大し、析出量が減少する。

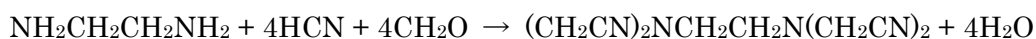
2. シアン化水素－ホルムアルデヒド 2 段階合成法

エチレンジアミン、シアン化水素、ホルムアルデヒド、水酸化ナトリウム、硫酸を原料とする合成方法である。合成工程は 2 段階に分け、第 1 段階は弱酸性の環境で、第 2 段階はアルカリ性の環境で行うため、2 段階合成法と呼ばれる。

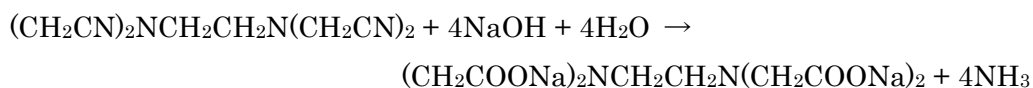
この方法は沸点の低いガス化しやすい劇毒物のシアン化水素（青酸）を使い、反応にアンモニアガスも発生するため、排気処理など操作に注意が必要である。但し、原料コストが安く、生産効率が良い上、収率が 95%に達し、製品に異物の混入が非常に少なく、品質が良く、多くのメーカーがこの方法を採用している。

2-1. 反応原理

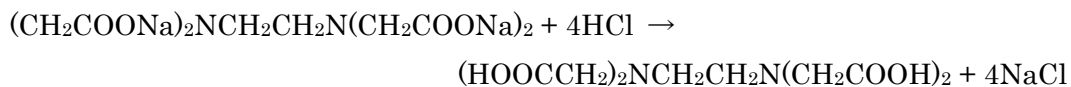
まず、エチレンジアミンにシアン化水素（HCN）とホルムアルデヒド（CH₂O）を添加して、弱酸性の環境で EDTA の前駆物 EDTN(S)を合成する。反応式は、



次いで水酸化ナトリウムを添加して、アルカリ性の環境で脱アンモニアにより EDTA4 ナトリウム塩を生成する。反応式は、



EDTA4 ナトリウム塩に硫酸または塩酸を添加して、脱ナトリウムにより EDTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は、



2-2. 生産工程

シアン化水素－ホルムアルデヒド 2 段階合成法の生産工程は図 4 に示す。

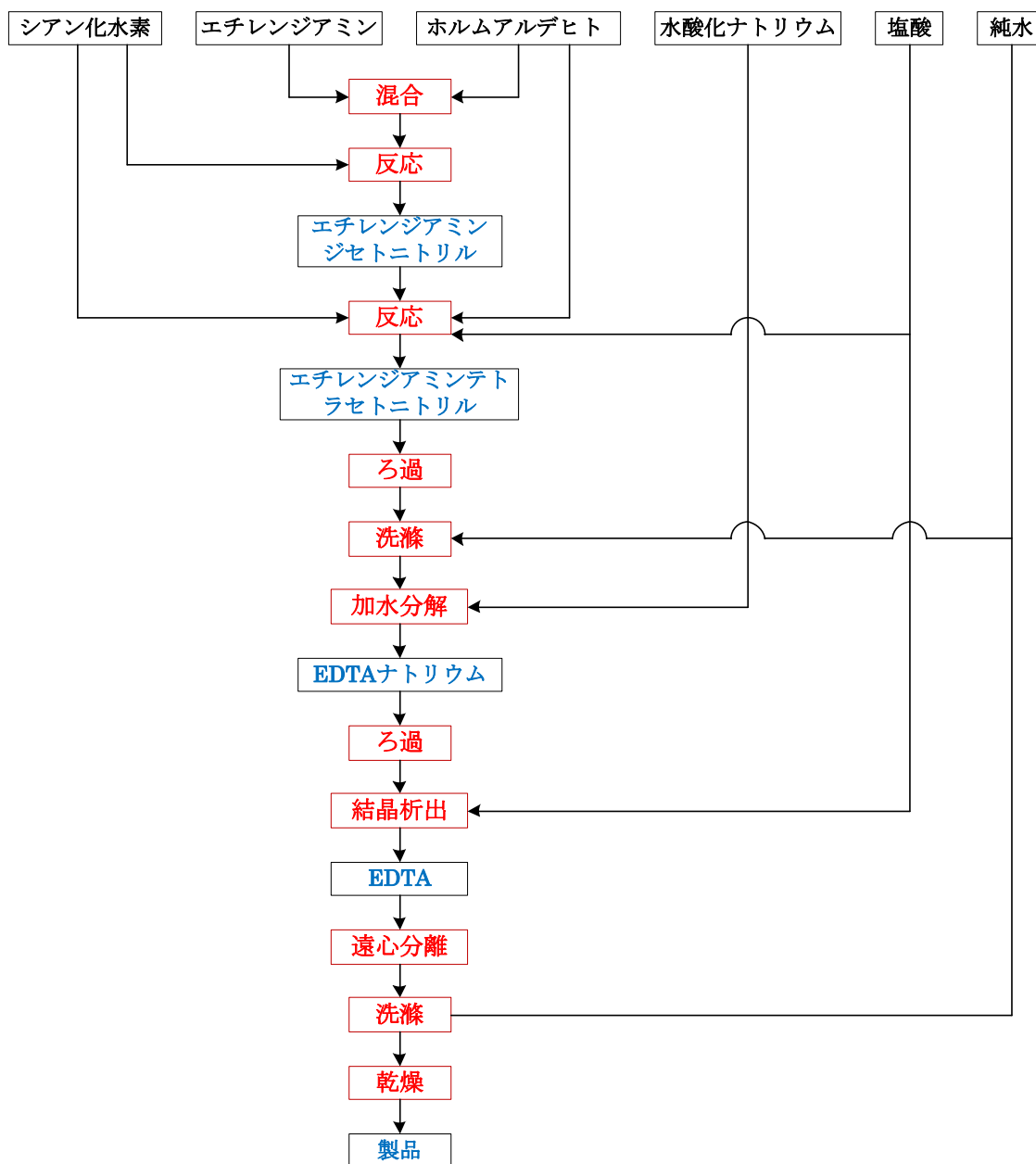


図 4. EDTA のシアン化水素－ホルムアルデヒド 2 段階合成法の工程フロー

エチレンジアミン全量を反応缶に投入して、ホルムアルデヒド所要量の半分を添加し、反応缶内の液温を 0~20℃に冷却して充分混合させる。

反応缶にシアン化水素をゆっくり投入し、攪拌しながらエチレンジアミンとホルムアルデヒドの混合液と反応させ、エチレンジアミンジセトニトリル (ethylenediamine diacetonitrile) を生成する。

シアン化水素の半分を投入した後、少量の硫酸または塩酸を使って、反応液の pH を調節する。反応液の pH を 2~4 に調節してから、残りのシアン化水素とホルムアルデヒドをゆっくり添加して反応させ、エチレンジアミンテトラアセトニトリル (ethylenediamine tetraacetonitrile) を生成する。反応缶内の液温については、液体シアン化水素を使う場合は 10~20℃、シアン化水素ガスを使う場合は 60℃以下に制御する。

反応で生成したエチレンジアミンテトラアセトニトリルが冷水と酸性溶液に不溶であるため、析出して沈殿する。遠心分離して沈殿を純水で洗滌し、未反応原料と水溶性反応副産物を除去する。分離した母液は反応缶に戻して再利用する。

エチレンジアミンテトラアセトニトリル沈殿を分解缶に移し、水酸化ナトリウム液を添加して、pH をアルカリ性に調整して、沈殿を溶解させる。エチレンジアミンテトラアセトニトリルがアルカリ性の環境に於いて加水分解して、アンモニアを放出し、EDTA ナトリウム塩を生成する。加水分解の促進および生成したアンモニアの揮発を加速するため、液温を 90~100℃に維持する。水酸化ナトリウムの添加により pH10 以下の弱アルカリ性環境には EDTA2 ナトリウム塩を生成するが、pH10 以上の強アルカリ性環境には EDTA4 ナトリウム塩を生成する。

反応液をろ過して、不溶物を分離してからろ液に硫酸または塩酸を添加して、ろ液の pH を 1~2 に調節して、EDTA ナトリウム塩が酸と反応して、EDTA を生成する。EDTA が析出して沈殿する。

沈殿をろ過して、純水で洗滌して、乾燥機で乾燥して製品とする。

2-3. 注意事項

- ① エチレンジアミンとホルムアルデヒドを混合する工程では、副反応を抑えるため、反応缶内の液温を 20℃以下、できれば 10℃以下に制御する。
- ② 副反応を抑え、収率を上げるために、まず、ホルムアルデヒドとシアン化水素を半分入れて、水溶性のエチレンジアミンジセトニトリルを生成させる。その後、反応液を弱酸性にしてから残りのホルムアルデヒドとシアン化水素を入れて、水に不溶のエチレンジアミンテトラアセトニトリルを生成させる。
- ③ シアン化水素は液体と気体があり、液体シアン化水素を使う場合は、液温を 10~20℃にして、反応時間がかかる。シアン化水素ガスを使う場合は、反応缶を加圧して、液温を 60℃までに上げることにより反応が早く終了できる。
- ④ エチレンジアミンテトラアセトニトリルの加水分解を加速するため、液温を 90℃以上に

設定する。また、高温の場合は、反応で生成したアンモニアがガス化して蒸散し、反応液に残留量が減り、最終製品の品質がよくなる。

⑤ 加水分解後の EDTA4 ナトリウム液が色を付く場合は、活性炭などを使って、脱色する必要がある。脱色は EDTA4 ナトリウム液を pH7~9 の弱アルカリ性または中性にすれば、脱色精製効果がよくなる。

⑥ シアン化水素が毒物なので、取扱いに注意が必要である。

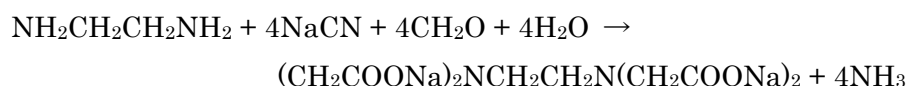
3. 青酸ナトリウム-ホルムアルデヒド合成法

エチレンジアミン、青酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、水酸化ナトリウム、硫酸または塩酸を原料として、アルカリ環境で反応を行い、1段階で EDTA を合成する方法である。

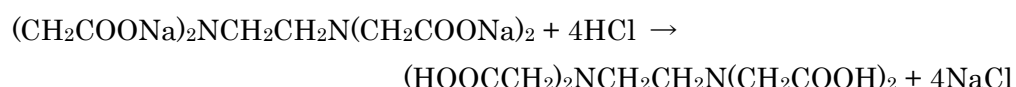
この方法は劇毒物の青酸ナトリウムを使い、反応にアンモニアガスが発生するため、操作に注意が必要である。但し、原料コストが安く、一つの反応缶ですべての反応を終結するなど設備投資が少なく、生産効率が良い上、製品に異物の混入が少なく、品質が良い。現在はこの方法が EDTA 工業生産の主流である。

3-1. 反応原理

エチレンジアミンに水酸化ナトリウム液を加え、アルカリ性にしてから青酸ナトリウム (NaCN) とホルムアルデヒド (CH₂O) を添加して、EDTA4 ナトリウムを合成する。反応式は、



生成した EDTA4 ナトリウムに硫酸または塩酸を添加して、脱ナトリウムにより EDTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は、



3-2. 生産工程

青酸ナトリウム-ホルムアルデヒド合成法の実験工程の概略は図 5 に示す。

青酸ナトリウムを反応缶に投入し、水で溶解して 30%濃度の溶液にする。エチレンジアミンをゆっくり添加して、攪拌しながら混合させる。エチレンジアミンの添加時に液温を 50℃以下に制御する。添加後、2 時間攪拌し続けてから液温を 100℃に上げて、37%のホルムアルデヒド液を添加して、反応させる。

ホルムアルデヒドの添加を終えてから 2 時間 100℃保温する。生成したアンモニアを気化させ、除去する。その後、さらに水酸化ナトリウム液を添加して、反応液の pH を 10~10.5 にする。EDTA4 ナトリウムが生成する。

反応液をろ過して、不溶物を分離してからろ液に硫酸または塩酸を添加して、ろ液の pH

を1~2に調節する。EDTAナトリウムが酸と反応して、EDTAを生成し、析出して沈殿する。沈殿をろ過して、純水で洗滌して、乾燥機で乾燥して製品とする。

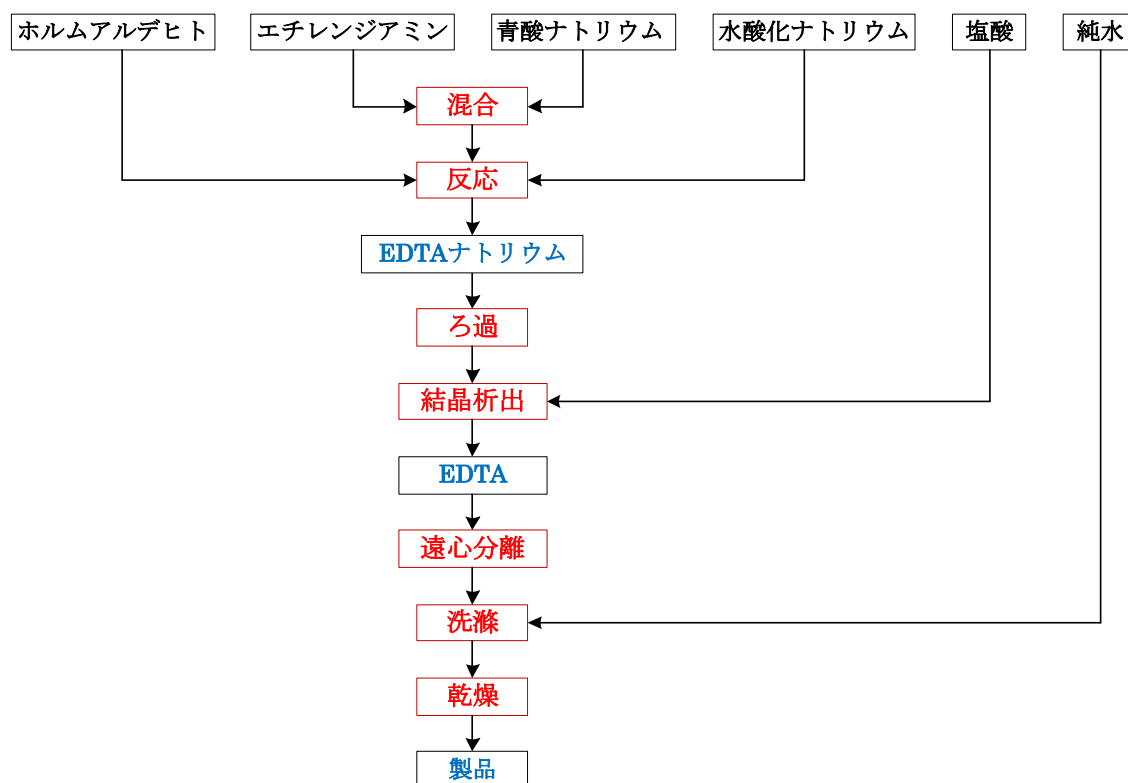


図5. EDTAの青酸ナトリウム-ホルムアルデヒド合成法の工程フロー

当該方法を使って、EDTA1,000kgを合成するには、エチレンジアミン130kg、青酸ナトリウム465kg、37%のホルムアルデヒド750kg、水酸化ナトリウム215kgを消耗する。

シアン化水素-ホルムアルデヒド2段階合成法に比べ、当該方法はつぎの特徴がある。

- ① 反応がアルカリの環境で行うため、青酸ガスの発生が全くなく、操作が安全である。
- ② 反応はすべて一つの反応缶内に常圧で行い、設備に対する要求が厳しくなく、設備投資が抑えられる。
- ③ 反応工程にアンモニアガスを除き、有害な反応生成物が全く出ない。廃棄物の処理が簡単である。
- ④ 生産工程の操作条件により、EDTA、EDTA2ナトリウム、EDTA4ナトリウムを選択的に生成することができる。市場需要に応じて、製品の構成を調節できる。
- ④ 生産効率が非常に良い。但し、反応でEDTAのほか、微量のグリシン (glycine) とニトリロ三酢酸 (nitrilotriacetic acid) を生成し、製品に混入する可能性がある。

当該方法の収率が約90%、製品純度は99%以上である。

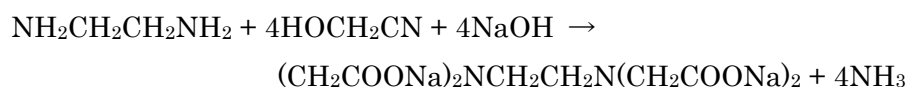
4. グリコロニトリル合成法

この方法は、シアン化水素とホルムアルデヒドの代わりにグリコロニトリルを使って、エチレンジアミンと反応することで EDTA を合成する方法である。

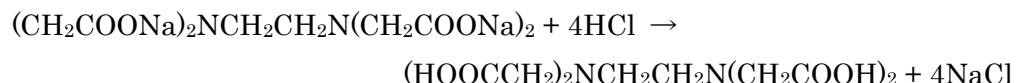
グリコロニトリルは毒物ではなく、劇物でシアン化水素とホルムアルデヒドよりやや安全であるが、可燃性液体で、シアン化水素とホルムアルデヒドに分解する恐れもある。操作に注意が必要である。また、収率が低く 80% 台しかない。但し、生産工程が簡潔で生産効率が良く、一部のメーカーがこの方法を採用している。

4-1. 反応原理

エチレンジアミンにグリコロニトリル (HOCH₂CN) を添加して、アルカリ性の環境で EDTA4 ナトリウムを合成する。反応式は、



EDTA4 ナトリウムに硫酸または塩酸を添加して、脱ナトリウムにより EDTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は、



4-2. 生産工程

グリコロニトリル合成法の実験工程は図 6 に示す。

まず、エチレンジアミンを反応缶に入れ、水酸化ナトリウム液を添加して、アルカリ性にする。混合液の液温を 85~95℃ に上げ、攪拌しながらグリコロニトリルを添加し、反応させる。

グリコロニトリルの添加を終えてから 1~2 時間を 90~100℃ に保温し、生成したアンモニアを揮発させ、除去する。反応液に硫酸または塩酸を添加して pH を 6~7 に調整してからろ過し、不溶物を分離・除去する。

ろ液に活性炭を入れて、脱色する。ろ過して、活性炭を除去したろ液を結晶缶に移し、硫酸または塩酸を添加して、ろ液の pH を 1~2 に調節する。EDTA ナトリウムが酸と反応して、EDTA を生成する。生成した EDTA が析出して沈殿する。沈殿をろ過して、純水で洗滌して、乾燥機で乾燥して製品とする。

4-3. 注意事項

- ① エチレンジアミンと水酸化ナトリウムの混合液に少量の青酸ナトリウムを添加することで、グリコロニトリルの分解を防ぐには有効である。
- ② グリコロニトリルの投入を終了後、少量のホルムアルデヒドを添加することにより、グリコロニトリルとエチレンジアミンとの反応を促進し、未反応物を減らすには有効である。
- ③ 反応後、未反応のグリコロニトリルおよび反応で生成した副反応物等を除去するため、

反応液の液温を 80～90℃に下げて、過酸化水素を添加して、酸化させることが有効である。

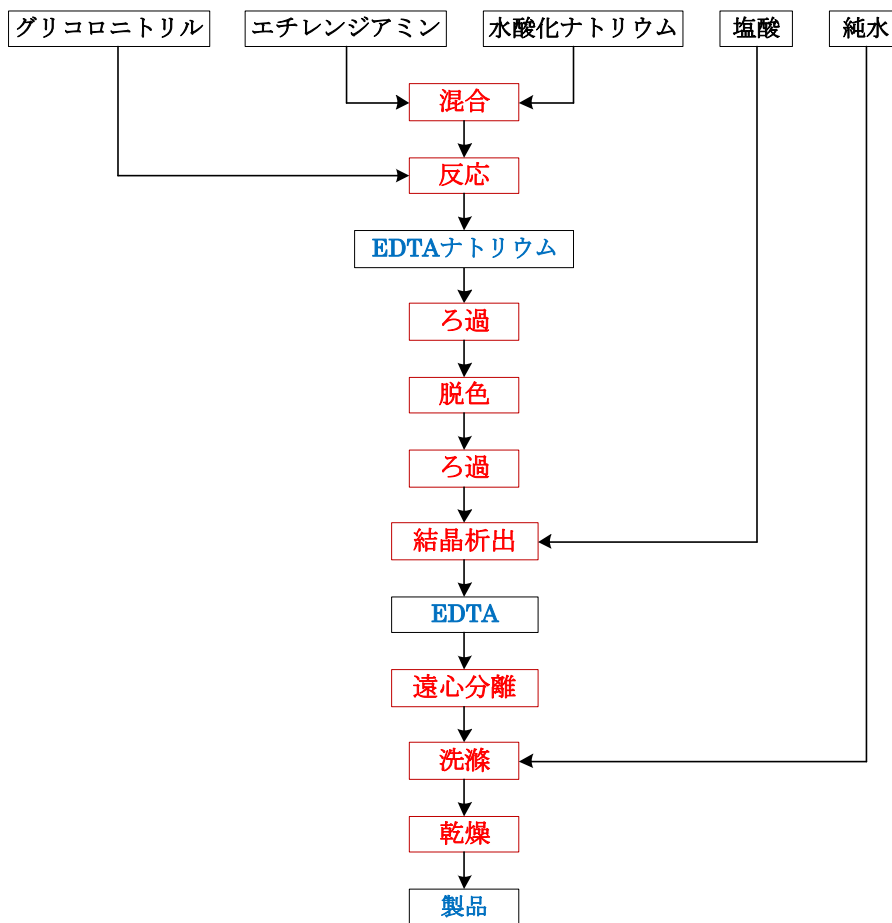


図 6. EDTA のグリコロニトリル合成法の生産工程フロー

5. 実験室の簡易合成法

これは、実験室で少量の EDTA を合成する時に利用する簡易な合成方法である。その合成手順は次の通りである。

モノクロロ酢酸 94.5g (1mol) を 1000ml フラスコにいれ、観察しながら炭酸ナトリウム 50%液をゆっくり添加して、反応液から二酸化炭素の気泡が発生したことを観察したら、炭酸ナトリウム液の添加を止める。その後、エチレンジアミン 15.6g (0.2mol) をフラスコに添加して、シェークして混合させる。5～10 分後、水酸化ナトリウム 40%液 100ml を添加して、溶液の体積を約 600ml になるように純水を加える。フラスコを環流冷却器にセットして、まず、50℃の水浴に 2 時間、その後沸騰水浴に保温環流加熱 4 時間を行う。冷却後、フラスコ内の溶液をビーカーに移し、25～30%塩酸で pH を 1.2 に調節する。溶液には EDTA の白い沈殿が析出する。ろ過して、その沈殿を純水で数回洗滌して、EDTA を得る。

当該方法は実験室などで少量の EDTA を得るには便利であるが、原料コストが高く、収

率が悪く、工業生産に向けない。

二、 EDTA 系微量元素

EDTA 系微量元素は植物に必要な微量金属元素を EDTA でキレートしている有機系の微量元素である。キレートされることにより次の特徴がある。

- ① 植物に吸収・利用されやすい。
- ② 液肥中のほかの成分と反応せず、不溶性の沈殿を生じない。

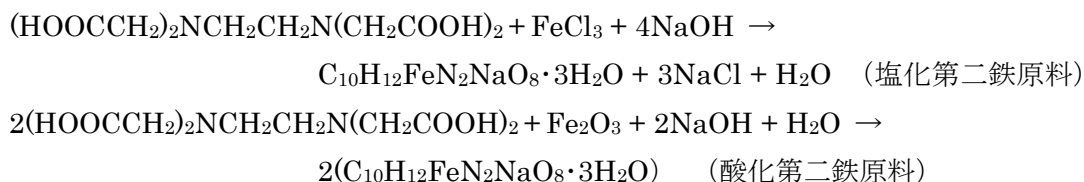
EDTA 系微量元素は EDTA 鉄、EDTA 銅、EDTA 亜鉛、EDTA マンガン等があるが、すべて EDTA または EDTA ナトリウムと微量元素の無機塩と反応するだけで、簡単に製造することができる。

1. EDTA 鉄

微量元素に使う EDTA 鉄 3 水和物 (Ethylenediaminetetraacetic acid, iron(III), sodium salt trihydrate、 $C_{10}H_{12}FeN_2NaO_8 \cdot 3H_2O$) は、EDTA の鉄ナトリウム塩である。無臭無味の黄褐色粉末で、鉄の含有量 12.5~13.5%、水での溶解度は約 90g/100ml (20°C) である。

1-1. 反応原理

EDTA 鉄は EDTA または EDTA ナトリウムと塩化第二鉄または酸化第二鉄が弱アルカリ性の環境で反応して生成したものである。反応式は、



1-2. 生産工程

EDTA 鉄の生産工程は図 7 に示す。

EDTA と水を反応缶に入れ、80°C 以上に加熱して、EDTA を溶解させる。塩化第二鉄または酸化第二鉄を投入して攪拌し、混合溶解させる。その後水酸化ナトリウム液を添加して、80~100°C で 0.5~2 時間反応させ、EDTA 鉄を生成する。酸化第二鉄を使う場合は、反応時間をさらに延長する必要がある。

反応液をろ過し、未反応の残渣を除去してから蒸発濃縮器に送り、加熱濃縮する。濃縮液に結晶が析出し始めた時点で、濃縮を終え、結晶缶に移す。濃縮液を冷却して同量以上のエタノール (エチルアルコール) を添加して、EDTA 鉄を結晶として析出させる。遠心分離機で分離して、エタノールで洗滌してから乾燥して製品とする。遠心分離機で分離した母液および洗滌後の廃液はエタノールを回収してから廃棄処分する。肥料用の場合は、エタノールの洗滌工程を省くことができる。

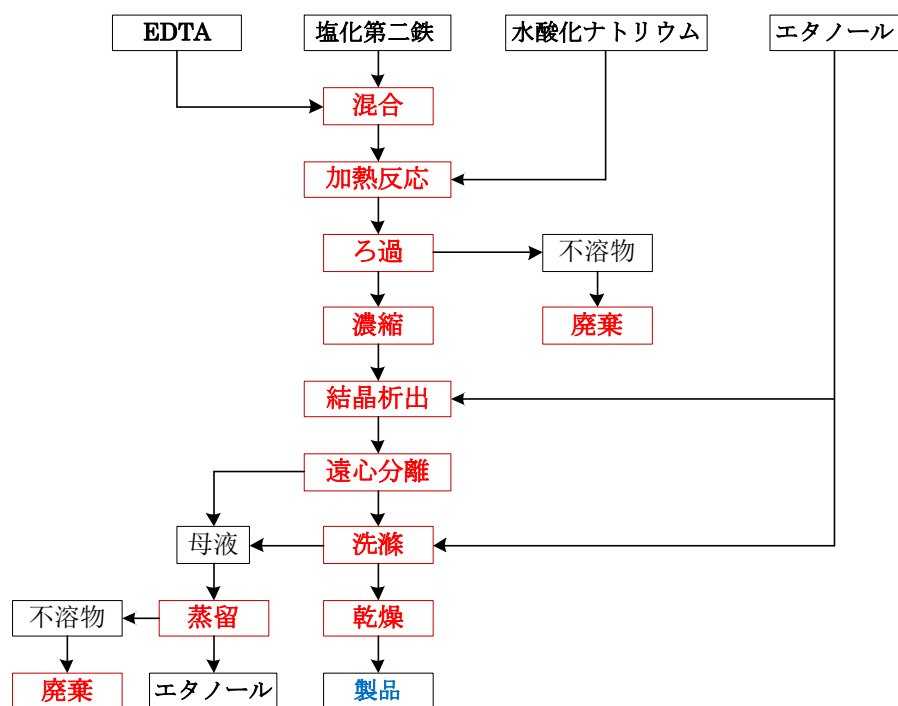


図 7. EDTA 鉄の合成工程フロー

また、EDTA2 ナトリウムまたは EDTA4 ナトリウムを原料として、塩化第二鉄または酸化第二鉄と反応して EDTA 鉄を合成する生産工程も同じである。

1-3. 注意事項

- ① 原料に水溶性塩化第二鉄を使う場合は、反応速度が速いが、生成した EDTA 鉄に塩化ナトリウムを混入することがある。エタノールを使って精製する必要がある場合がある。酸化第二鉄を使う場合は、水に不溶であるため、反応に時間がかかり、未反応のまま廃棄される部分が多いが、生成した EDTA 鉄の純度が高く、エタノールを使って精製する必要のない場合もある。現在、塩化第二鉄を原料とするメーカーが多い。
- ② 水酸化ナトリウムの代わりに炭酸水素ナトリウムを使うこともできる。
- ③ 反応後、反応液の pH を 4~5 の弱酸性に調節してから濃縮すれば、EDTA 鉄の結晶析出量が多くなる。
- ④ EDTA 鉄がエタノールに溶解度が非常に小さいため、反応液を濃縮後、濃縮液と同量以上のエタノールを添加して、EDTA 鉄を析出させる。
- ⑤ EDTA 合成途中の EDTA ナトリウム溶液を使う場合は、反応副産物の混入が多く、精製に手間がかかり、製品の品質が劣るため、避けた方がよい。

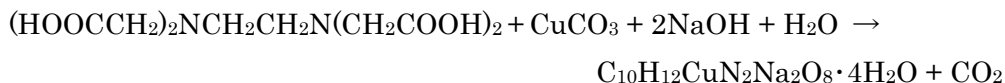
2. EDTA 銅

EDTA 銅 (Ethylenediaminetetraacetate acid disodium copper salt, $C_{10}H_{12}CuN_2Na_2O_8$ ・

4H₂O)はEDTAの銅ナトリウム塩である。無臭無味の青色粉末で、銅の含有量14.5～15.5%、水での溶解度は約120g/100ml(20℃)である。

2-1. 反応原理

EDTA銅はEDTAまたはEDTAナトリウムと炭酸銅(CuCO₃)が弱アルカリ性の環境で反応して生成したものである。反応式は、



2-2. 生産工程

EDTA銅の生産工程は図8に示す。

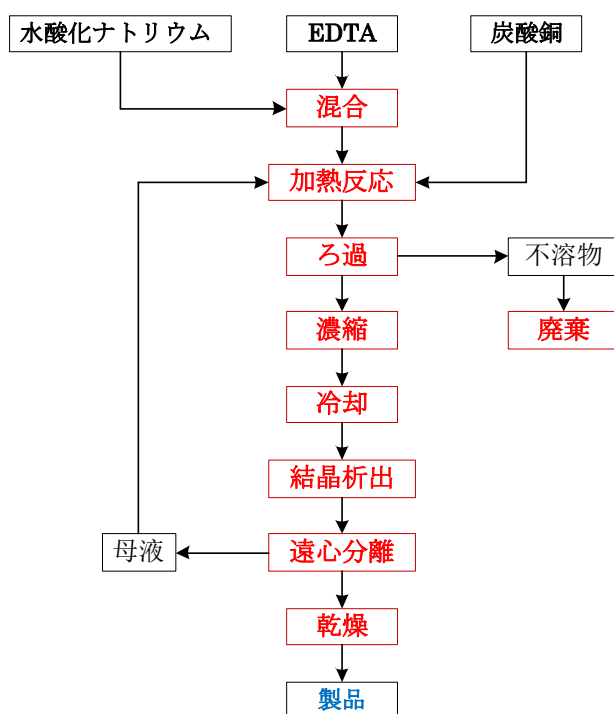


図8. EDTA銅の生産工程フロー

EDTAと水を反応缶に入れ、70～80℃に加熱して、EDTAを溶解させる。水酸化ナトリウムを添加し、溶液をpH5.1～5.4に調節する。

攪拌しながら炭酸銅をゆっくり投入して攪拌し、70～80℃で0.5～2時間反応させ、EDTA銅を生成する。

反応液をろ過し、未反応の残渣を除去してから蒸発濃縮器に送り、加熱濃縮する。濃縮液に結晶が析出し始めた時点で、濃縮を終え、結晶缶に移す。濃縮液を冷却して、EDTA銅を結晶として析出させる。遠心分離機で分離して、必要に応じてエタノールで結晶を洗滌してから乾燥して製品とする。遠心分離機から分離した母液を再び反応缶に戻して、再利用する。

また、EDTA2 ナトリウムまたは EDTA4 ナトリウムを原料として、炭酸銅と反応して EDTA 銅を合成する生産工程も同じである。

2-3. 注意事項

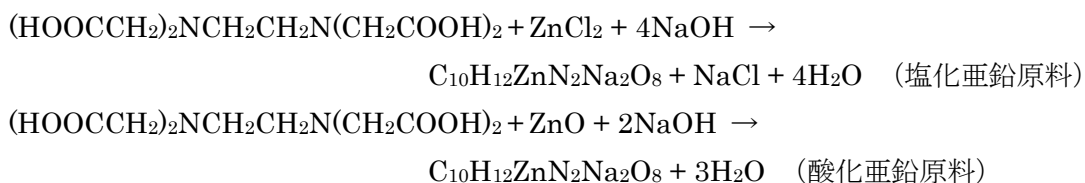
- ① 水酸化ナトリウムの代わりに炭酸水素ナトリウムを使うこともできる。
- ② 反応液の pH を 5~6 の弱酸性に調節してから、炭酸銅を投入する。これにより反応が進み、収率が上がる。
- ③ 合成した EDTA 銅に反応副産物が多く混ざった場合は、反応液を濃縮後、濃縮液と同量以上のエタノールを添加して、EDTA 銅を析出させ、遠心分離した EDTA 銅にエタノールを使って洗滌して副産物を取り除く必要がある。
- ④ EDTA 合成途中の EDTA ナトリウム溶液を使う場合は、反応副産物の混入が多く、精製に手間がかかり、製品の品質が劣るため、避けた方がよい。

3. EDTA 亜鉛

EDTA 亜鉛 (Ethylenediaminetetraacetate acid disodium zinc salt, $C_{10}H_{12}ZnN_2Na_2O_8$) は EDTA の亜鉛ナトリウム塩である。無水物のほか、4 水和物もある。無臭無味の白色粉末で、無水物は亜鉛の含有量 14.5~15.5%、水での溶解度は約 100g/100ml (20℃) である。

3-1. 反応原理

EDTA 亜鉛は EDTA または EDTA ナトリウムと塩化亜鉛 ($ZnCl_2$) または酸化亜鉛 (ZnO) が弱アルカリ性の環境で反応して生成したものである。反応式は、



3-2. 生産工程

EDTA 亜鉛の生産工程は EDTA 鉄の生産工程とほぼ同様である。図 7 を参考ください。

EDTA と水を反応缶に入れ、80℃以上に加熱して、EDTA を溶解させる。塩化亜鉛または酸化亜鉛を投入して攪拌し、混合溶解させる。その後水酸化ナトリウム液を添加して、80~100℃で 0.5~2 時間反応させ、EDTA 亜鉛を生成する。酸化亜鉛を使う場合は、反応時間をさらに延長する必要がある。

反応液をろ過し、未反応の残渣を除去してから蒸発濃縮器に送り、加熱濃縮する。濃縮液に結晶が析出し始めた時点で、濃縮を終え、結晶缶に移す。濃縮液を冷却して EDTA 亜鉛を結晶として析出させる。遠心分離機で分離し乾燥して製品とする。酸化亜鉛を原料とする場合は、遠心分離機で分離した母液を反応缶に戻して、再利用する。塩化亜鉛を原料とする場合は、母液は高濃度の塩化ナトリウムを含むため、廃棄処分する。

また、EDTA2 ナトリウムまたは EDTA4 ナトリウムを原料とする生産工程も同じである。

3-3. 注意事項

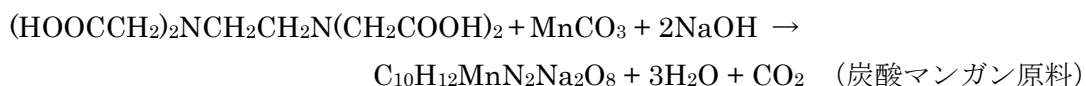
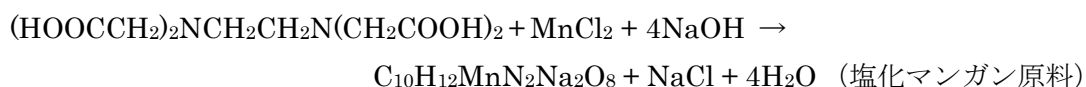
- ① 原料に水溶性の塩化亜鉛を使う場合は、反応速度が速いが、生成した EDTA 亜鉛に塩化ナトリウムを混入することがある。エタノールを使って精製する必要がある場合がある。酸化亜鉛を使う場合は、水に不溶であるため、反応に時間がかかるが、生成した EDTA 亜鉛の純度が高い。生産効率を考慮して、塩化亜鉛を原料とするメーカーが多い。
- ② 水酸化ナトリウムの代わりに炭酸水素ナトリウムを使うこともできる。
- ③ 反応後、反応液の pH を 4~5 の弱酸性に調節してから濃縮すれば、EDTA 亜鉛の結晶析出量が多くなる。
- ④ 合成した EDTA 亜鉛に反応副産物が多く混ざった場合は、反応液を濃縮後、濃縮液と同量以上のエタノールを添加して、EDTA 亜鉛を析出させ、遠心分離した EDTA 亜鉛にエタノールを使って洗滌して副産物を取り除く必要がある。
- ⑤ EDTA 合成途中の EDTA ナトリウム溶液を使う場合は、反応副産物の混入が多く、精製に手間がかかり、製品の品質が劣るため、避けた方がよい。

4. EDTA マンガン

EDTA マンガン (Ethylenediaminetetraacetic acid disodium manganese salt、 $C_{10}H_{12}MnN_2Na_2O_8$) は EDTA のマンガンナトリウム塩である。無臭無味の微紅色粉末で、無水物はマンガンの含有量 12.5~13.5%、水での溶解度は約 80g/100ml (20°C) である。無水物のほか、2 水和物、3 水和物、4 水和物がある。

4-1. 反応原理

EDTA マンガンは EDTA または EDTA ナトリウムと塩化マンガン ($MnCl_2$) または炭酸マンガン ($MnCO_3$) が弱酸性の環境で反応して生成したものである。反応式は、



炭酸マンガンを原料とする場合は、NaCl の生成がなく、製品の品質が良いので、総合的に生産コストと生産効率がよく、使用するメーカーが多い。

4-2. 生産工程

炭酸マンガンを原料とする EDTA マンガンの生産工程は EDTA 銅の生産工程とほぼ同様である。図 8 を参考ください。

EDTA と水を反応缶に入れ、70~80°C に加熱して、EDTA を溶解させる。水酸化ナトリウムを添加し、溶液を pH5.1~5.4 に調節する。

攪拌しながら炭酸マンガンをゆっくり投入して攪拌し、70～80℃で0.5～2時間反応させ、EDTA マンガンを生成する。

反応液をろ過し、未反応の残渣を除去してから蒸発濃縮器に送り、加熱濃縮する。濃縮液に結晶が析出し始めた時点で、濃縮を終え、結晶缶に移す。濃縮液を冷却して、EDTA マンガンを経験として析出させる。遠心分離機で分離して、必要に応じてエタノールで結晶を洗滌してから乾燥して製品とする。遠心分離機から分離した母液を再び反応缶に戻して、再利用する。

また、EDTA2 ナトリウムまたは EDTA4 ナトリウムを原料として、炭酸マンガンを反応して EDTA マンガンを経験する生産工程も同じである。

塩化マンガンを原料とする EDTA マンガンの生産工程は EDTA 鉄の生産工程とほぼ同様である。図 7 を参考ください。

2-3. 注意事項

- ① 水酸化ナトリウムの代わりに炭酸水素ナトリウムを使うこともできる。
- ② 反応液の pH を 5～5.5 の弱酸性に調節してから、炭酸マンガンを投入する。反応過程にも pH を 5～5.5 に維持する。これにより副反応が抑えられ、収率が上がる。
- ③ 合成した EDTA マンガンに反応副産物が多く混ざった場合は、反応液を濃縮後、濃縮液と同量以上のエタノールを添加して、EDTA マンガンを析出させ、遠心分離した EDTA マンガンにエタノールを使って洗滌して副産物を取り除く必要がある。
- ④ EDTA 合成途中の EDTA ナトリウム溶液を使う場合は、反応副産物の混入が多く、精製に手間がかかり、製品の品質が劣るため、避けた方が良い。

三、 その他のキレート剤

EDTA 以外に DTPA、NTA、EDDS などのキレート剤がある。但し、DTPA と EDDS はコストが高く、NTA はキレート安定度などの点が EDTA より劣るため、EDTA のように肥料用微量元素のキレート剤としてほとんど利用されていない。以下はこれらのキレート剤の特徴と合成方法を簡単に紹介する。

1. DTPA

DTPA (ジエチレントリアミン 5 酢酸、Diethylene Triamine Pentaacetic Acid、 $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$) は、五塩基性のトリアミン塩で、無臭白色結晶性粉末で水にほとんど溶けないうが、アルカリ性溶液には可溶である。物理化学的性質は EDTA と類似して、配位子を 8 個有して、配位数 8 の金属イオンとも配位座を完全に満たすことができるため、希土類金属、重金属に対してはキレート安定度定数が高いので、りん酸イオンが共存していても妨害を受けない。

工業分野では、EDTA と全く同様の目的に用いる。強酸化剤の存在で EDTA や NTA が不安定な場合にも DTPA は優れた効果を示す。特に放射性物質をキレートして体外へ排出

させるいわゆる放射線の人体被曝治療用医薬品としてアメリカや EU に承認された。

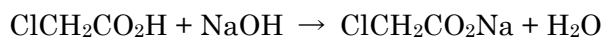
DTPA の工業的な合成方法は 2 つある。一つはジエチレントリアミン、モノクロロ酢酸、水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを原料とするモノクロロ酢酸－水酸化ナトリウム合成法である。もう一つはジエチレントリアミン、青酸ナトリウムとホルムアルデヒドを原料とする青酸ナトリウム－ホルムアルデヒド合成法である。

1-1. モノクロロ酢酸－水酸化ナトリウム合成法

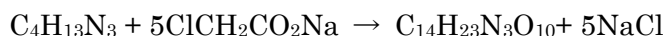
ジエチレントリアミン、モノクロロ酢酸、水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを原料とする合成法である。

1-1-1. 反応原理

まず、モノクロロ酢酸 (Chloroacetic acid、 $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) と水酸化ナトリウムを反応させて、クロロ酢酸ナトリウムを合成する。反応式は、



次いで、クロロ酢酸ナトリウムとジエチレントリアミン ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$) を反応させて、DTPA を得る。反応式は、



生成した DTPA に多量の反応副産物を混入して、精製する必要がある。精製方法は、一度水酸化ナトリウムを使って、DTPA を水溶性の DTPA ナトリウム塩にして、ろ過等をしてから塩酸を使って、酸性にして再び DTPA を析出させる。

1-1-2. 生産工程

モノクロロ酢酸－水酸化ナトリウム合成法の実験工程は図 9 に示す。

まず、等量のモノクロロ酢酸と氷水を反応缶に入れ、モノクロロ酢酸が溶けてから水酸化ナトリウム 30% 溶液をゆっくり添加して反応させ、クロロ酢酸ナトリウムを合成する。副反応を抑えるため、液温を 20°C 以下に維持する。反応液の pH が 10 になった時点で反応を終了する。

次いで、合成されたクロロ酢酸ナトリウム液にジエチレントリアミンをゆっくり添加し、反応させ、DTPA を合成する。反応温度を 20°C 以下で、反応液の pH が 7.5 になった時点でジエチレントリアミンの添加を止める。0.5～1 時間攪拌してから液温を $40\sim 60^\circ\text{C}$ に上げて、さらに 10 時間を攪拌して、反応させる。クロロ酢酸ナトリウムとジエチレントリアミンの反応は液温の上昇に伴い、不要の副産物が増える恐れがあり、添加する際に 20°C 以下に維持すべきである。

反応液をろ過して、不溶物を除去してから結晶缶に移し、 $5\sim 10^\circ\text{C}$ に冷やして塩酸をゆっくり添加する。反応液の pH が 2.0 になった時点で塩酸の添加を止める。反応液の温度を 10°C に維持して、1 時間反応させる。生成した DTPA が酸性溶液に不溶であるため、結晶として析出する。遠心分離して DTPA 沈殿を得る。

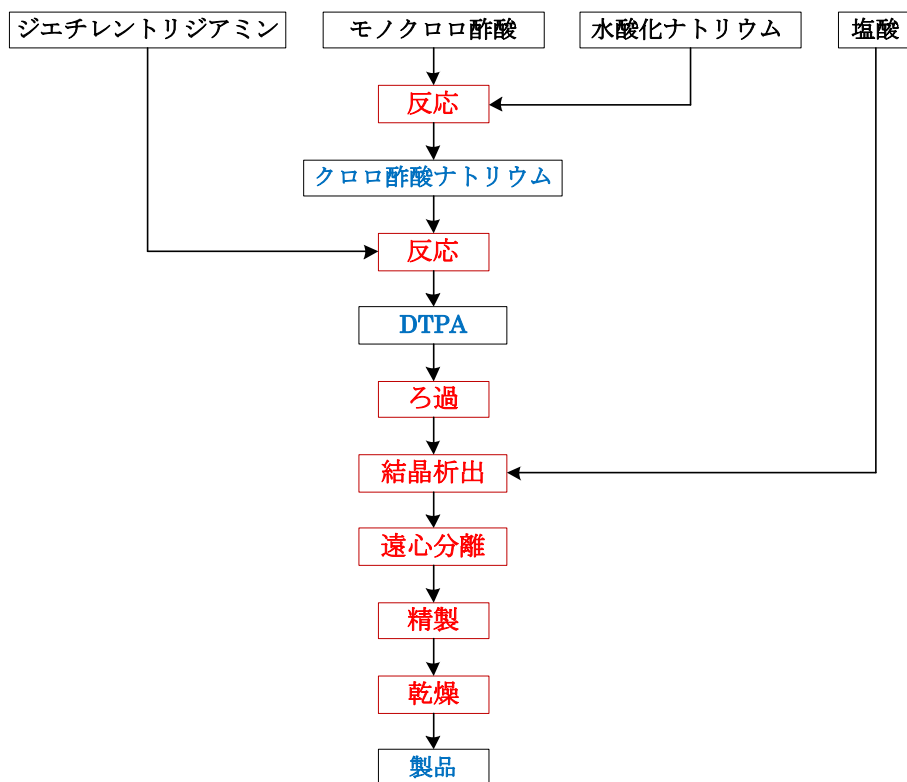


図 9. DTPA のモノクロ酢酸－水酸化ナトリウム合成法の生産工程フロー

得た DTPA 沈殿に多量の塩化ナトリウムと副産物が混ざっている。それを取除くために DTPA 沈殿に約 3 倍の純水を添加し、98℃に加熱して沈殿を溶かす。溶液が熱い状態でろ過して、不溶物を分離除去する。ろ液を再び室温に戻して、DTPA を結晶として析出させる。遠心分離して、さらに純水で洗滌してから 100～120℃で乾燥して製品とする。収率が約 80～85%である。

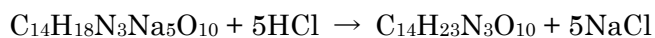
1-2. 青酸ナトリウム－ホルムアルデヒド合成法

1-2-1. 反応原理

ジエチレントリアミンに水酸化ナトリウム液を加え、アルカリ性にしてから青酸ナトリウム (NaCN) とホルムアルデヒド (CH₂O) を添加して、DTPA5 ナトリウム塩を合成する。反応式は、



生成した DTPA5 ナトリウム塩に塩酸を添加して、脱ナトリウムにより DTPA を生成して、結晶として析出させる。反応式は



1-2-2. 生産工程

青酸ナトリウム－ホルムアルデヒド合成法の生産工程の概略は図 10 に示す。

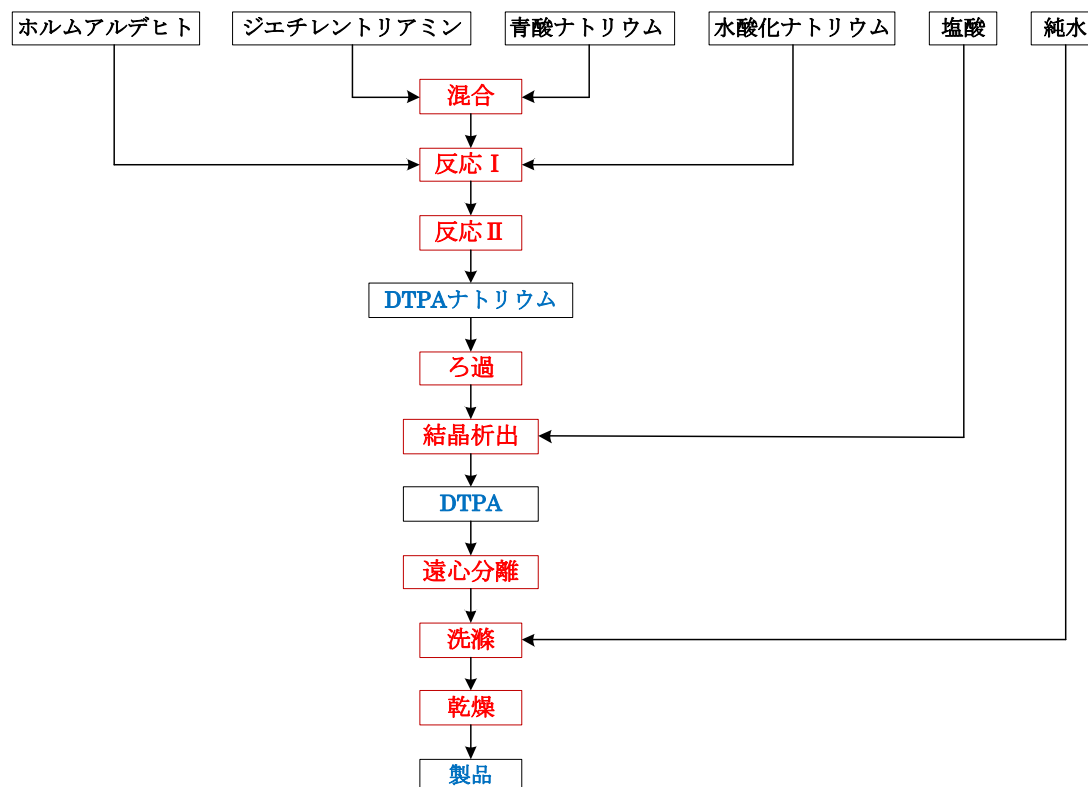


図 10. DTPA の青酸ナトリウム－ホルムアルデヒド合成法の生産工程フロー

青酸ナトリウムを反応缶に投入し、水で溶解して 30%濃度の溶液にする。ジエチレントリアミンをゆっくり添加して、攪拌しながら混合させる。ジエチレントリアミンの添加時に液温を 20℃以下に制御する。添加後、液温を 55～65℃に上げて、4～4.5 時間攪拌し続けてから 37%のホルムアルデヒド液を添加して、反応させる。

ホルムアルデヒドの添加を終えてから 2 時間 100℃保温する。生成したアンモニアを気化させ、除去する。その後、さらに水酸化ナトリウム液を添加して、反応液の pH を 10～11 にする。DTPA5 ナトリウム塩が生成する。

反応液をろ過して、不溶物を分離してから結晶缶に移し、塩酸を添加して、ろ液の pH を 2 に調節する。DTPA5 ナトリウム塩が塩酸と反応し、脱ナトリウムで DTPA を生成し、析出して沈殿する。沈殿をろ過して、純水で洗浄して、乾燥機で乾燥して製品とする。収率が約 75%である。

2. NTA

NTA (ニトリロ三酢酸、Nitrilo Triacetic Acid、 $N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$) は、無臭の白色結晶性粉末で、融点 247℃ (分解)。水には 0.13 g/100 ml (5℃) 溶け、その飽和水溶液の pH は約 2.7 である。

NTA は EDTA と共に開発されたキレート剤で、水溶性キレート化合物の生成機構、キレートできる金属イオンの種類、範囲、生成した金属キレート化合物の性質や安定性等は EDTA と類似している。NTA の分子量は EDTA の約 2/3 と小さく、キレート生成定数が小さいので、Ca、Mg 等の金属をキレートする場合、単位重量当りの NTA がキレートできる量は 1.5 倍となり、EDTA よりも優位性が発揮される。また、その他の金属も多量にキレートできる。

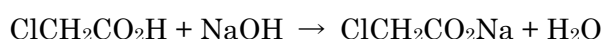
NTA は環境と安全性の面には疑いがあり、本邦では、化学物質審査規制法第二種監視化学物質（通し番号：802）及び化学物質排出把握管理促進法第一種指定化学物質（政令番号：233）に指定されている。EU では洗剤等への添加を禁止するなど規制がかかっている。

NTA の合成方法は原料の違いにより 5 つに大別される。以下にそれぞれを簡単に紹介する。

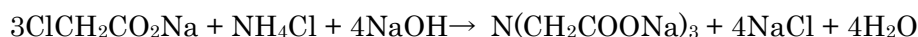
2-1. モノクロロ酢酸合成法

モノクロロ酢酸、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウムを原料とする合成方法である。

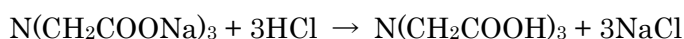
まず、モノクロロ酢酸と水酸化ナトリウムと反応させ、クロロ酢酸ナトリウムを生成する。反応式は、



生成したクロロ酢酸ナトリウムに塩化アンモニウムを添加して、反応させ、ニトリロ三酢酸ナトリウムを生成する。反応式は、



生成したニトリロ三酢酸ナトリウムに塩酸を加え、脱ナトリウムで、NTA（ニトリロ三酢酸）が生成する。反応式は、

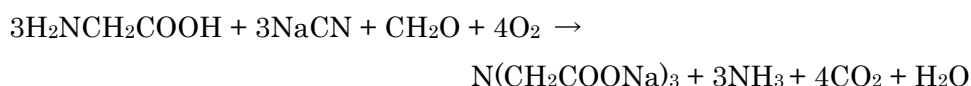


当該方法は、最初に発明されたものであるが、高価のモノクロロ酢酸を使うため、生産コストが高く、すでに淘汰された。

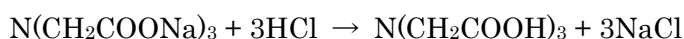
2-2. グリシン-青酸ナトリウム合成法

グリシン、青酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、水酸化ナトリウムを原料とする合成方法である。

まず、グリシンを反応缶に投入し、水酸化ナトリウム液を加え、アルカリ性にしてから青酸ナトリウム（NaCN）とホルムアルデヒド（CH₂O）を添加して、ニトリロ三酢酸ナトリウムを合成する。反応式は、



生成したニトリロ三酢酸ナトリウムに塩酸を添加して、脱ナトリウムにより NTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は



当該方法は、高価のグリシンを使うほか、青酸ナトリウムとホルムアルデヒドを同時に均等的に添加しなければならないなど技術的要求が厳しいため、ほとんど普及されていない。

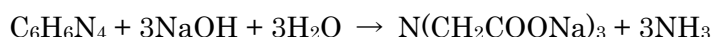
2-3. シアン化水素－ホルムアルデヒド合成法

シアン化水素、ホルムアルデヒド、アンモニア、水酸化ナトリウムを原料とする合成方法である。

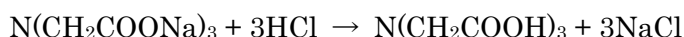
まず、反応缶に 30%ホルムアルデヒド (CH₂O) と 30%アンモニア液 (NH₃) を混合して、その混合液の液温を 15～25℃維持して、シアン化水素 (HCN) を導入して、反応させ、ニトリロトリアセトニトリル (C₆H₆N₄) を合成する。反応式は、



合成したニトリロトリアセトニトリルを 90℃に加熱して、水酸化ナトリウムを添加し、NTA ナトリウム塩を生成する。反応式は、



生成したニトリロ三酢酸ナトリウムに塩酸を添加して、脱ナトリウムにより NTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は

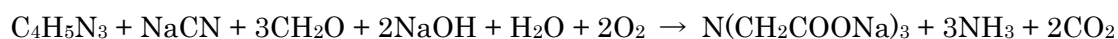


当該方法は沸点の低いガス化しやすい劇毒物のシアン化水素（青酸）を使い、操作に注意が必要である。但し、化学繊維や樹脂の原料アクリロニトリルを合成する際に大量に出た副産シアン化水素を利用する場合は、生産コストが安く、製品品質も良いため、多くのメーカーがこの方法を採用している。

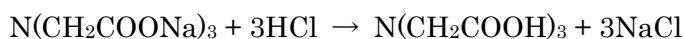
2-4. イミノジアセトニトリル－青酸ナトリウム合成法

イミノジアセトニトリル、青酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、水酸化ナトリウムを原料とする合成方法である。

イミノジアセトニトリル (C₄H₅N₃) を反応缶に投入して、水酸化ナトリウム液を添加し、アルカリ性にする。青酸ナトリウム (NaCN)、ホルムアルデヒド (CH₂O) を添加して、反応させ、NTA ナトリウム塩を合成する。反応式は、



生成したニトリロ三酢酸ナトリウムに塩酸を添加して、脱ナトリウムにより NTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は

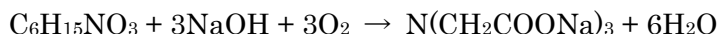


当該方法は、高価のイミノジアセトニトリルを使うため、生産コストが高く、実用されなかった。

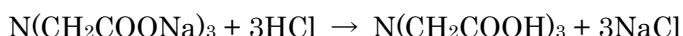
2-5. トリエタノールアミン合成法

トリエタノールアミンと水酸化ナトリウムを原料として、触媒の作用により NTA を合成する方法である。

トリエタノールアミン (C₆H₁₅NO₃) を反応缶に投入し、30%水酸化ナトリウムを添加し、高压高温 (1.0~1.5MPa、170~200°C) の環境で触媒により酸化させて、ニトリロ三酢酸ナトリウムを合成する。反応式は、



生成したニトリロ三酢酸ナトリウムに塩酸を添加して、脱ナトリウムにより NTA を生成して、結晶として析出させる。反応式は



当該方法は、高温高压の環境で反応を行うため、設備投資が嵩む。反応条件によりイミノ二酢酸ナトリウム (Iminodiacetic acid, disodium salt monohydrate)、グリシンナトリウム (Sodium glycinate) など副産物の生成比率が高くなる恐れもある。但し、廉価のトリエタノールアミンと水酸化ナトリウムを使い、操作が簡単で、生産コストが安く、製品品質も良いため、現在、NTA 生産の主流となりつつある。

3. ED DS

EDDS (エチレンジアミンジコハク酸、Ethylene Diamine Disuccinic Acid) は、生分解性のあるキレート剤で、EDTA の代替品として開発されたものである。特に微生物の酵素を利用して合成した(S,S)-EDDS は生分解性が良く、食器洗浄剤、洗剤、農薬など幅広く使われている。

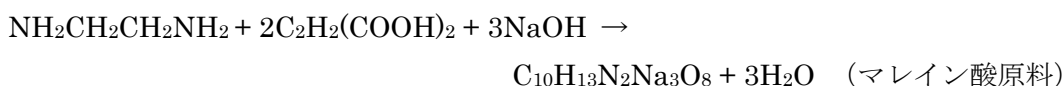
EDDS はエチレンジアミン、マレイン酸またはフマル酸を原料とする合成されたものである。合成プロセスにより 2 つに大別される。

3-1. 加熱合成法

エチレンジアミン、マレイン酸またはフマル酸、水酸化ナトリウムを原料として、アルカリ環境で合成する方法である。

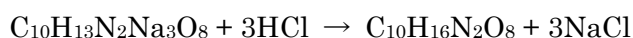
まず、マレイン酸 (C₂H₂(COOH)₂) またはフマル酸 (HOOC-CH=CH-COOH) 溶液を反応缶に投入し、80~90°C に加熱して、30~50%水酸化ナトリウム液を添加する。12~24 時間保温して、反応させる。

反応液の温度を 100~120°C に上げて、攪拌しながらエチレンジアミン (NH₂CH₂CH₂NH₂) をゆっくり添加し、24~60 時間保温して、反応させ、エチレンジアミンジコハク酸ナトリウム塩を合成する。反応式は、



生成したエチレンジアミンジコハク酸ナトリウム塩をろ過し、不溶物を除去してからろ

液を結晶缶に移し、塩酸を添加して、pH を 2~4 に調節し、脱ナトリウムにより EDDS を生成する。生成した EDDS が水に不溶であるため、沈殿として析出する。反応式は、



析出した EDDS 沈殿を遠心分離し、純水で洗滌し、乾燥して製品とする。

この方法では、原料のモル比はエチレンジアミン：マレイン酸（フマル酸）=1：1.~2.5、最適は 1：2.2 にすることがカギである。マレイン酸またはフマル酸が過剰の状態ではエチレンジアミンの残留がなく、EDDS の収率が上がり、沈殿・精製工程が順調に行う。また、触媒を利用する場合は反応時間の短縮が可能である。合成した EDDS がラセミ体で、収率が約 75% である。

3-2. 酵素合成法

リアーゼ活性を有する酵素または微生物の存在下、エチレンジアミン、フマル酸を原料として、弱アルカリ性の環境で合成する方法である。

エチレンジアミン、フマル酸を反応缶に投入し、それぞれの濃度を 250~1250mM と 500~2500mM に調節して、水酸化ナトリウムで pH を 7.5~9.5 に調整する。リアーゼ活性を有する酵素または微生物を添加して、液温を 20~45℃ に維持して、反応させ、(S,S)-EDDS ナトリウム塩を合成する。反応式は、3-1 の加熱合成法と同じである。

合成した(S,S)-EDDS ナトリウム塩をろ過して、微生物と不溶物を除去してから塩酸で脱ナトリウムにより、(S,S)-EDDS が沈殿析出する。遠心分離して、精製して(S,S)-EDDS 製品とする。

DTPA、NTA、EDDS の金属塩の合成方法は EDTA 金属塩の合成方法と同じである。本章「二、EDTA 系微量元素」の節をご参考ください。