



Title	PVA固定化フミン酸膜による重金属の捕集に関する基礎的研究
Author(s)	関, 秀司; 鈴木, 翼
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 43(4), 185-192
Issue Date	1992-11
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/24101">http://hdl.handle.net/2115/24101</a>
Type	bulletin (article)
File Information	43(4)_P185-192.pdf



[Instructions for use](#)

PVA 固定化フミン酸膜による重金属の捕集に関する基礎的研究

関 秀司\*・鈴木 翼\*

Fundamental Study on the Recovery of Heavy Metals  
by Humic Acid-Immobilized PVA Membrane

Hideshi SEKI\* and Akira SUZUKI\*

Abstract

A fundamental study on the recovery of lead from dilute solution was carried out. Humic acid (HA), which has an excellent complexing ability with heavy metals, was insolubilized by heating and was immobilized with PVA. The conditions for insolubilizing humic acid were experimentally examined. The results showed that humic acid heated for 1 hour at 330°C (IHA) was insoluble even in alkaline solutions. PVA membrane containing insolubilized humic acid (HP-M) was formed by boiling in the ammonium sulfate saturated solution. The immobilization technique enabled the preparation of an adsorbent containing 80 wt% humic acid on a dry-weight basis. Results of a kinetic adsorption experiment showed that the equilibrium amount of lead adsorbed on HP-M was not influenced by immobilization. However, the PVA used as an immobilizing agent affected the rate of adsorption to a remarkable extent.

結 論

腐植物質であるフミン物質が水中に溶存する重金属イオンに対して強い錯体形成能力を有することは古くから知られており、フミン物質と金属イオンの相互作用について多くの研究が行われてきた (Ramamoorthy and Kushner, 1975; Buffle et al., 1977; Sposito, 1981; Saar and Weber, 1982)。フミン物質は、酸性域で水に不溶なフミン酸、酸性域でも可溶なフルボ酸およびいずれのpH域でも溶解しないフミンの3種類に分類されるが、近年、この中のフミン酸成分の重金属イオン捕集用吸着剤への利用を目的とした研究が活性化しつつある。

フミン酸の非常に強い錯体形成能力に注目した Heitkamp and Wagener (1982) は、フミン酸を陰イオン交換樹脂に固定した吸着剤による海水ウランの捕集を試みている。また Ho and Miller (1985) はヘマタイト粒子に予めフミン酸を吸着させることにより、ヘマタイトのウラン吸着量が増加することを報告している。一方、中川 (1973) は、縮合法により不溶化したフミン酸への重金属イオン吸着に関する研究を行っている。

著者らは、フミン酸を粉末状活性炭とともにアルギン酸カルシウムゲル内に固定化した球状および膜状の吸着剤 (HA ゲル) を調製し (関ら, 1988), これを用いた硝酸鉛酸性水溶液からの鉛吸着に関する研究を行い、この固定化方法がフミン酸の鉛吸着容量およびその平衡関係に全く影響を与えないことを明らかにした (Seki et al., 1990; 関ら, 1991)。しかし HA ゲルの場合、固定化

\* 北海道大学水産学部化学工学講座  
(Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

剤であるアルギン酸カルシウムゲルの強度が液相の pH やイオン強度等の影響を受け易いという欠点を持っている。また、固定化の際にフミン酸と同重量の粉末状活性炭を添加する必要があるため、HA ゲルのフミン酸含有率は乾量基準で 50% が限界であった。

著者らは、これらの問題点を解決するために、縮合法 (中川, 1973) によって調製した不溶化フミン酸を PVA 内に包括するという新しい固定化方法により、フミン酸含有率の高い膜状吸着剤の開発を試みているが、本報では、その基礎的な研究として、① フミン酸の不溶化におけるいくつかの基本的因子がフミン酸の不溶性および金属錯体形成能力に与える影響、② PVA による固定化が不溶化フミン酸の重金属イオン吸着に与える影響、の 2 点について実験的に詳細な検討を行った。

## 実験方法

### 試薬

フミン酸ナトリウム塩 (HA); Aldrich 社から市販されているフミン酸ナトリウム塩をそのまま用いた。ポリビニルアルコール; 和光純薬工業から市販されているポリビニルアルコール (重合度 1,750) をそのまま用いた。0.1 mole $\cdot$ dm<sup>-3</sup> 硝酸水溶液; 和光純薬工業から市販されている容量分析用 1 規定硝酸を 10 倍に希釈して用いた。塩化カリウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液, 硝酸鉛水溶液, 水酸化ナトリウム水溶液; これらはいずれも和光純薬工業から市販されている特級試薬をそのまま蒸留水に溶かして用いた。

HA カルシウム塩; 30% HA 水溶液 25 cm<sup>3</sup> に所定濃度の塩化カルシウム水溶液 25 cm<sup>3</sup> を加え、得られた HA カルシウムの沈殿を遠心分離により固液分離し、70°C 乾燥器内で乾燥した後、鉢鉢で粉碎した。

不溶化フミン酸 (IHA); HA カルシウム塩を所定温度の電気炉中で所定時間加熱することにより不溶化した後、0.01 mole $\cdot$ dm<sup>-3</sup> 硝酸および熱蒸留水でよく洗浄した。これをさらに 70°C 塩化カリウム水溶液 (1 mole $\cdot$ dm<sup>-3</sup>) に 2 時間浸漬した後、蒸留水でよく洗浄し乾燥したものを実験に供した。

PVA 固定化フミン酸膜 (HP-M); PVA 水溶液 (8%) に PVA との乾燥重量比が 4:1 となるように IHA を加えた混合液を硝酸アンモニウム飽和水溶液に浸した濾紙上に展開、さらにその上を同様の濾紙とアクリル板で覆い、圧縮することにより膜状に成形した。このようにして成形した膜を約 1 $\times$ 1 cm に切断し、硫酸アンモニウム飽和水溶液中で約 1 分間煮沸することにより膜状吸着剤を調製した。吸着剤は蒸留水でよく洗浄した後、吸着実験に供した。

### 実験操作

HA および IHA の全酸性基数の決定; HA および IHA の全酸性基数は電導度滴定法によって求めた。970 cm<sup>3</sup> の蒸留水に 0.4 g の HA または IHA および 30 cm<sup>3</sup> の硝酸水溶液 (0.1 mole $\cdot$ dm<sup>-3</sup>) を加え、その溶液の電導度が変化しなくなったことを確認した後、30°C 恒温水槽内で攪拌しながら 0.1 mole $\cdot$ dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

HA 溶出実験; ① 500 cm<sup>3</sup> の蒸留水に 0.05 g の IHA を加え所定温度の恒温水槽内で十分長時間攪拌した後、液相の HA 濃度を定量した。② 500 cm<sup>3</sup> の硝酸または水酸化ナトリウム水溶液に 0.05 g の IHA を加え 30°C 恒温水槽内で十分長時間攪拌した後、液相の HA 濃度と pH を測定した。HA の定量には 300 nm における吸光光度法を用いた。また、液相の pH 測定には pH メーター (Orion Research 501) を用いた。

鉛吸着実験; 1 $\times$ 10<sup>-4</sup> mole $\cdot$ dm<sup>-3</sup> 硝酸鉛酸性水溶液 500 cm<sup>3</sup> に 0.1 g の IHA を加え、30°C 恒温

水槽内でマグネチックスターラを用いて攪拌した。所定時間毎に液相から採取した試料 (10 cm<sup>3</sup>) 中の鉛濃度を定量し、吸着前後の濃度変化から IHA への吸着量を決定した。液相の鉛濃度は原子吸光度計 (Hitachi A-1800) で定量した。また、吸着平衡時の液相の pH も併せて測定した。系の pH は硝酸の添加により調節した。

## 結果と考察

### HA の最適不溶化条件の結果

#### HA カルシウム塩調製条件

HA は本来水溶性であるが、加熱することにより分子相互間に脱水縮合が起こり不溶性となる。この際、HA の金属イオン吸着サイトの脱水縮合を防ぐために HA を予め金属塩にしておく必要がある (中川, 1973)。本研究では、HA をカルシウム塩とした後、加熱処理を行った。そこで、まず HA カルシウム塩の調製に必要な塩化カルシウム添加量を決定するために行った実験の結果を図 1 に示す。図中の R は HA と塩化カルシウムの混合液を 4,000 rpm で 20 分間遠心分離した後の上澄液中の HA 残存率 (重量%) を、また C は加えた塩化カルシウム水溶液の濃度 (mole · dm<sup>-3</sup>) を表している。この図から、30% HA 水溶液に 1 mole · dm<sup>-3</sup> 以上の塩化カルシウム水溶液を同量加えることにより、ほぼ 100% の HA がカルシウム塩の沈殿として得られることがわかる。

#### HA 不溶化に与える加熱温度の影響

HA の不溶化に必要な加熱温度を決定するために 100, 200, 250, 330, 550 および 800°C に設定した電気炉中で 1 時間加熱処理した HA カルシウム塩について HA 溶出実験を 30°C 蒸留水中で行った結果を図 2 に示す。図中の D は HA 溶出率 (重量%) を表している。HA 溶出率は加熱温度の上昇とともに急激に低下し、330°C 以上では事実上無視し得るほど溶出率が低下していることから、330°C 以上で 1 時間加熱処理することにより十分な不溶化が可能であると考えた。

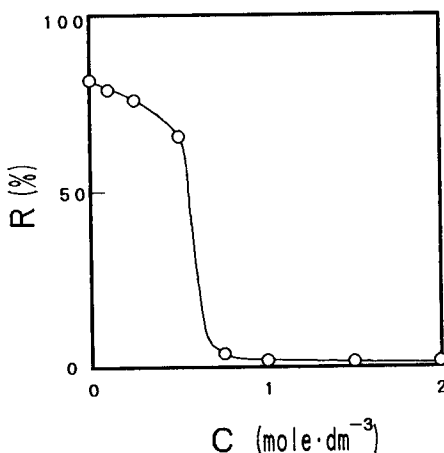


Fig. 1. Effect of CaCl<sub>2</sub> concentration added to 30% HA solution on the HA-calcium salt formation. R represents the percentage of HA remaining in the supernatant solutions after centrifugation.

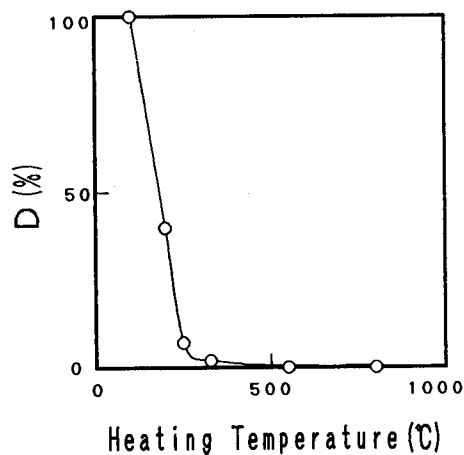


Fig. 2. Effect of heating on insolubility of HA. D represents the percentage of HA dissolved from IHA in distilled water at 30°C.

**IHA のアルカリ塩処理**

有田ら (1971) は、プロトネイトされた HA の金属イオン吸着サイトをアルカリ金属イオンで置換することにより HA へのカドミウムイオン吸着速度が著しく向上すると報告している。本研究では IHA 調製過程において、HA カルシウム塩を加熱処理した後、希硝酸および熱蒸留水で洗浄するため、IHA の金属イオン吸着サイトの大部分はプロトネイトされた状態であると考えられる。そこで、IHA の金属イオン吸着サイトをカリウムイオンで置換するために、330°C で 1 時間加熱処理した IHA を、さらに 70°C 塩化カリウム水溶液中 (1 mole · dm<sup>-3</sup>) に 2 時間浸漬した。

アルカリ塩処理を行った IHA および未処理の IHA について電導度滴定を行った結果を図 3 に示す。また、比較のために IHA を加えていない硝酸のみの電導滴定曲線 (●) を併せて示した。未処理の IHA (■) の場合は予め加えられた硝酸が全く消費されておらず、全ての吸着サイトがプロトネイトされていたことが明らかである。一方、アルカリ塩処理を行った IHA (▲) の場合には予め加えられた硝酸が消費されており、この IHA の吸着サイトがカリウムイオンにより置換されていたことがわかる。さらに、IHA の吸着サイトの滴定が終了した点と硝酸のみの滴定曲線 (●) の終点が一致していることから、70°C 塩化カリウム水溶液中 (1 mole · dm<sup>-3</sup>) に 2 時間浸漬することにより、IHA の全ての吸着サイトがカリウムイオンによって置換されることが明らかとなった。また、この滴定曲線から得られた IHA 乾燥重量当たりの全酸性基数は、 $3.9 \times 10^{-3} (\text{mole} \cdot \text{g}^{-1})$  であった。この値は代表的な無機系吸着剤であるチタン酸の約 1.7 倍であり、IHA が吸着剤として十分な容量を持っていると考えてよい。

**鉛吸着能力に与える加熱温度の影響**

図 2 に示したように HA カルシウム塩を 330°C 以上で加熱処理することにより HA の不溶性は著しく向上するが、植物由来の HA の金属錯体形成能力が高温処理により悪影響を受けることは十分に予測できる。そこで、加熱温度が HA の金属吸着能力に与える影響を明らかにする

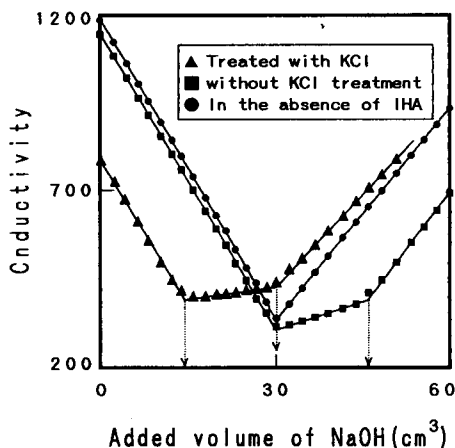


Fig. 3. Conductometric titration of a 1 dm<sup>3</sup> suspension containing 0.4 g of IHA and  $3 \times 10^{-3}$  mole of HNO<sub>3</sub> at 30°C.

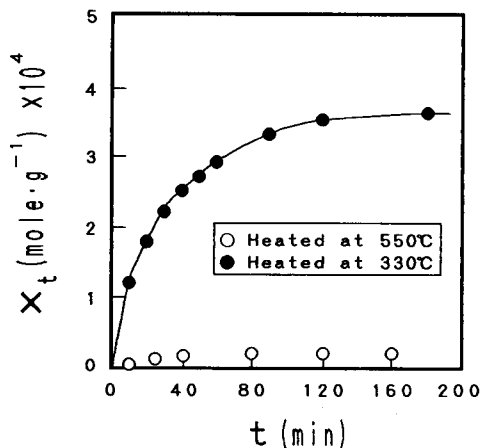


Fig. 4. Time dependence of lead adsorption on IHA prepared at 330°C (●) and 550°C (○); Initial concentration of lead ions and IHA were  $1 \times 10^{-4}$  mole · dm<sup>-3</sup> and 0.1 g · dm<sup>-3</sup>, respectively. The volume, equilibrium pH and temperature of solution were 1 dm<sup>3</sup>, pH 3.1 and 30°C, respectively.

ために、330°C (●) および 550°C (○) で1時間加熱処理を行った IHA について鉛吸着速度実験を行った結果を図4に示す。図中の  $X_t$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) は時間  $t$  (min) における IHA 乾燥重量当りの鉛吸着量を表している。この図から 550°C で加熱処理を行った IHA の鉛吸着能力が著しく低下していることがわかる。また、800°C で加熱処理を行った IHA についても同様の実験を行ったが、鉛イオンの吸着は認められなかった。以上のことから、高温処理が IHA の金属錯体形成能力に著しい影響を与えていることは明らかであり、その不溶性を併せて考えた場合、330°C での加熱処理が最適であると判断した。

#### 鉛吸着能力に与える加熱時間の影響

前節より 330°C での加熱処理が IHA の調製に最適であることが明らかとなったが、さらにその加熱時間が HA の全酸性基数および鉛吸着量に与える影響を調べるために行った実験の結果を図5に示す。図中の  $n$  ( $\text{mole} \cdot \text{g}^{-1}$ ) は電導度滴定により決定した HA および IHA の全酸性基数を、また  $X_{\text{IHA}}$  および  $X_{\text{HA}}$  ( $\text{mole} \cdot \text{g}^{-1}$ ) はそれぞれ IHA および HA への鉛平衡吸着量を表している。HA への鉛吸着実験は前報 (Seki et al., 1990) に示した方法に従って行った。HA の全酸性基数は加熱処理により約 7% 減少するが、加熱時間による影響はほとんど受けておらず、ほぼ一定値を示している。一方、鉛平衡吸着量は 1 時間程度の加熱では影響を受けていないが、それ以上加熱することにより徐々に減少する。これらの結果から、330°C で加熱処理を行った場合、IHA の全酸性基数は変化しないが、時間の経過とともに IHA 粒子の細孔分布に変化が生じ、鉛イオンが拡散できないマイクロポアが増加していることが推測できる。また、これらの結果から HA の不溶化は 330°C で 1 時間加熱処理を行う方法が最適であると判断し、以下ではこの方法で調製した IHA を実験に用いた。

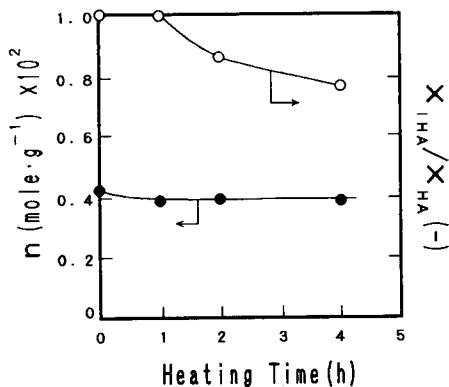


Fig. 5. Effect of heating time at 330°C on the number of total acidic sites (●) and the equilibrium amount of lead adsorbed on IHA (○).  $n$  represents the number of total acidic sites on IHA, and  $X_{\text{IHA}}$  and  $X_{\text{HA}}$  represent the equilibrium amounts of lead adsorbed on IHA and HA, respectively.

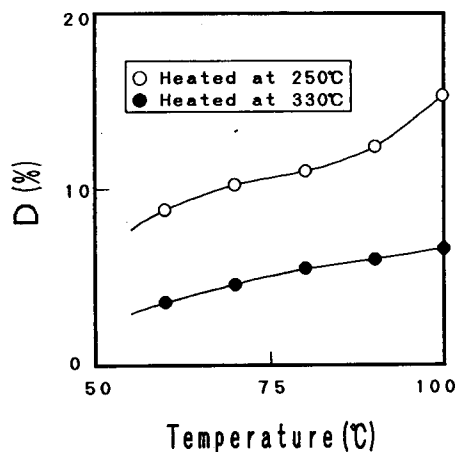


Fig. 6. Effect of temperature on the percentage of HA dissolved from IHA prepared at 250°C (○) and 330°C (●) in distilled water.

**IHA の溶解特性**

**温度の影響**

HA カルシウム塩を、330°C で1時間加熱処理することにより調製した IHA からの HA 溶出率に与える温度の影響を調べるために行った実験の結果 (●) を図 6 に示す。比較のために、250°C で1時間加熱処理した IHA についての実験結果 (○) を併せて示した。HA 溶出率は水温の上昇とともに徐々に増加するが、330°C で加熱処理した IHA の HA 溶出率は沸騰蒸留水中においても数% と非常に低く、広い温度範囲において十分な不溶性を有することが明らかとなった。

**pH の影響**

次に、IHA からの HA 溶出率に与える液相の pH の影響について検討した結果を図 7 に示す。250°C で加熱処理した IHA の場合、pH 9 付近から溶出率が増加し始め、pH 11 において約 20% の HA が溶出しているが、330°C で加熱処理した IHA の場合、pH 約 12 までは HA 溶出率が 5% 以下と非常に低くほぼ一定の値を示している。以上のことから、330°C で1時間加熱処理した IHA はアルカリ性水溶液中においても十分な不溶性を有することが明らかとなった。

**PVA による固定化の影響**

**全酸性基数への影響**

PVA による固定化が IHA の全酸性基数に与える影響を調べるために PVA 固定化フミン酸膜 (HP-M) について電導度滴定を行った結果を図 8 に示す。滴定曲線から得られた HP-M 乾燥重量当たりの全酸性基数は  $3.9 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{g}^{-1}$  であり、この値は図 5 から決定した IHA の全酸性基数とよく一致している。また、IHA を固定していない PVA のみの膜についても電導度滴定を行ったが、PVA 膜に酸性基の存在が認められなかったことから、本固定化方法が IHA の全酸性基数に影響を与えていないことがわかる。

**鉛吸着速度への影響**

HP-M について行った鉛吸着速度実験の結果を図 9 に示す。比較のために、IHA についての結果 (●) も併せて示した。IHA は約 2 時間で吸着平衡に達しているが、HP-M の場合、40 時間以

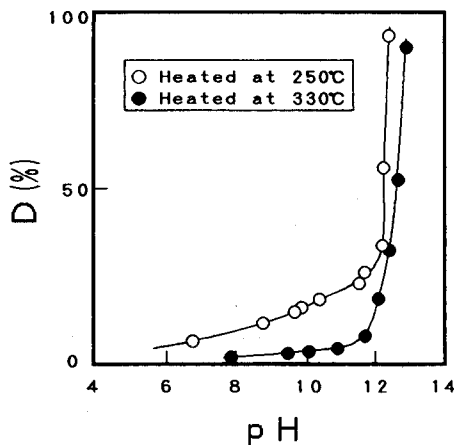


Fig. 7. Effect of pH on the percentage of HA dissolved from IHA prepared at 250°C (○) and 330°C (●).

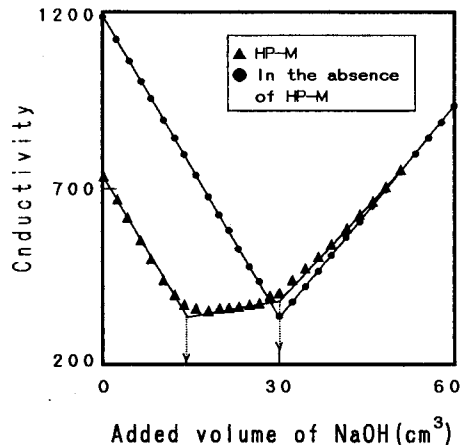


Fig. 8. Conductometric titration of a 1 dm<sup>3</sup> suspension containing 0.5 g of HP-M and  $3 \times 10^{-3}$  mole of HNO<sub>3</sub> at 30°C.

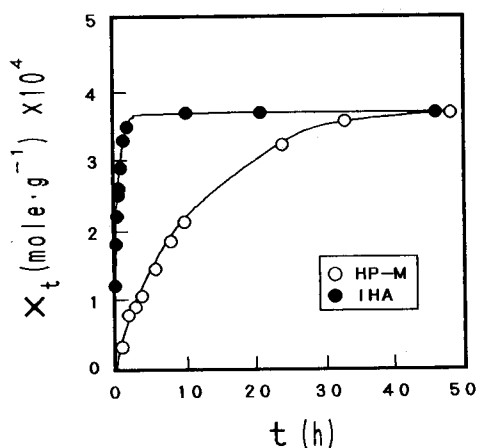


Fig. 9. Time dependence of lead adsorption on IHA (●) and HP-M (○), at 30°C. Initial concentration of lead ions and HP-M were  $1 \times 10^{-4}$  mole  $\cdot$  dm $^{-3}$  and 0.125 g  $\cdot$  dm $^{-3}$ , respectively. The volume, equilibrium pH and temperature of solution were 1 dm $^3$ , pH 3.1 and 30°C, respectively.

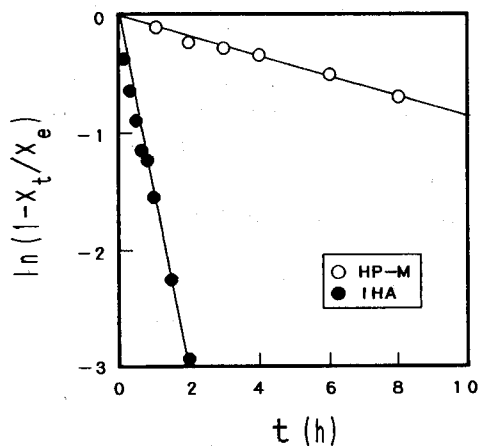


Fig. 10. Fitting of the data of Fig. 9 to Eq. (2).

上を要しており、PVAによる固定化が鉛吸着速度に大きく影響を与えていることは明らかである。しかし、両者の鉛平衡吸着量がほぼ同じ値であることから、PVAによる固定化はIHAの鉛吸着容量にほとんど影響を与えていないと考えられる。

さらに、これらの膜状HAゲルの鉛吸着速度を定量的に比較するために、図9に示した鉛吸着過程を(1)式に示すような一次系で近似し、それらの時定数 $T(h)$ の決定を試みた。

$$X_t/X_e = 1 - e^{-(t/T)} \quad (1)$$

ただし、(1)式中の $X_e(\text{mole} \cdot \text{g}^{-1})$ は鉛平衡吸着量を表している。(1)式の両辺の対数をとると、次式が得られる。

$$\ln(1 - X_t/X_e) = -(1/T)t \quad (2)$$

図9に示したデータの(2)式によるプロットを図10に示す。いずれのプロットも非常に良い直線性を示しており、吸着過程が一次系に従っていることがわかる。その傾きから決定した時定数はIHAおよびHP-Mについて、それぞれ0.67および11.6hであり、PVAで固定化することにより鉛吸着速度が約17倍遅くなることが明らかとなった。

## 結 論

縮合法によって不溶化したフミン酸をPVA内に包括するという新しい固定化方法により、フミン酸含有率の高い膜状吸着剤の開発を試みた。その基礎的研究としてフミン酸不溶化における最適条件およびPVAによる固定化がフミン酸の重金属吸着能力に与える影響について多方面から実験的な検討を行い、以下のことが明らかとなった。



- ① 最適な不溶化フミン酸はフミン酸カルシウム塩を 330°C で 1 時間加熱することにより得られた。
- ② 不溶化フミン酸を 70°C 塩化カリウム水溶液中 (1 mole·dm<sup>-3</sup>) に 2 時間浸漬することにより、プロトネイトされた金属イオン吸着サイトを全てカリウムイオンで置換することができた。
- ③ 不溶化フミン酸は広い温度範囲において安定な不溶性を示した。また、30°C では pH 12 以下において事実上不溶性であった。
- ④ 新しく開発した膜状吸着剤 (HP-M) のフミン酸含有率は乾量基準で 80% と非常に高い値を得た。
- ⑤ PVA による固定化は不溶化フミン酸の全酸性基数および鉛平衡吸着量にほとんど影響を与えなかったが、鉛吸着速度が著しく低下した。

## 文 献

- 有田静児・中川雅直・谷原紘一・三木敏晴・野田 広 (1971). 再生フミン酸の製造と利用に関する研究 (II). 燃料協会誌 **50**, 902-908.
- Buffle, J., Greter, F. and Haerdi, W. (1977). Measurement of complexation properties of humic and fulvic acid in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* **49**, 216-222.
- Heitkamp, D. and Wagener, K. (1982). New aspects of uranium recovery from seawater. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21**, 781-784.
- Ho, C.H. and Miller, N.H. (1985). Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 281-288.
- 中川雅直 (1973). 重金属の処理に光明 (ニトロフミン酸系イオン交換体の開発). 金属 **43**, 66-70.
- Ramamoorthy, S. and Kushner, D.J. (1975). Heavy metal binding sites in river water. *Nature* **256**, 399-401.
- Saar, R.A. and Weber, J.H. (1982). Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 510-517.
- 関 秀司・鈴木 翼・榎木 勇 (1988). アルギン酸ゲルによるフミン酸の固定化に関する研究 (ゲル内への活性炭微粒子添加の効果). 北大水産彙報 **39**, 304-311.
- Seki, H., Suzuki, A. and Kashiki, I. (1990). Adsorption of lead on immobilized humic acid. *J. Colloid Interface Sci.* **134**, 59-65.
- 関 秀司・鈴木 翼・丸山英男 (1991). アルギン酸固定化フミン酸膜への鉛イオン吸着に関する研究. 北大水産彙報 **42**, 46-57.
- Sposito, G. (1981). Trace metals in contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 396-403.