HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イカ内蔵のカドミウム除去に用いるキレート樹脂のカドミウム吸脱着特性
Author(s)	杉崎, 篤; 喜多, 壮太; 丸山, 英男; 関, 秀司
Citation	北海道大学水産科学研究彙報, 67(1), 1-5
Issue Date	2017-03-15
DOI	10.14943/bull.fish.67.1.1
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/64696
Type	bulletin (article)
File Information	bull.fish.67.1.1.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
67(1), 1–5, 2017.
DOI 10.14943/bull.fish.67.1.1

イカ内臓のカドミウム除去に用いるキレート樹脂のカドミウム吸脱着特性

杉崎　　篤[1)]・喜多　壮太[2)]・丸山　英男[3)]・関　　秀司[3)]

(2016 年 11 月 28 日受付，2017 年 1 月 11 日受理)

Characteristics of Cadmium Adsorption and Desorption of a Chelating Resin Used for the Cadmium Removal from Squid Viscera

Atsushi SUGISAKI[1)], Souta KITA[2)], Hideo MARUYAMA[3)] and Hideshi SEKI[3)]

Abstract

Characteristics of the cadmium adsorption and desorption of a chelating resin CR11 was studied. The Langmuir adsorption model modified for the competitive adsorption of cadmium ion and hydrogen ion was applied to describe the effect of pH on the cadmium adsorption of the chelating resin. The adsorption model well described the experimental data and the maximum adsorption capacity and the adsorption constants of cadmium ion and hydrogen ion were determined. The cadmium desorption efficiency form the chelating resin by an eluent (HCl solution) could also be predicted by the adsorption model. The cadmium removal from the eluent by electrolysis was examined for the reuse of the eluent in the regeneration process of chelating resin. The experimental data well followed the pseudo-first order kinetic model and the kinetic constant was determined. The kinetic constant increased with the increase of electric current up to 0.13 A.

Key words : Chelating resin, Cadmium, Adsorption and desorption

緒　　言

近年，養殖飼料の主原料である魚粉の価格が上昇を続けている。イカおよびホタテガイの加工残渣 (以下ではイカゴロおよびホタテウロと称す) は，乾燥質量基準で 80% 以上のタンパク質と脂質を含み，魚粉の代替原料として有望である (秋野ら，2000 ; 佐藤，2005 ; 佐藤ら，2006)。しかし，イカゴロとホタテウロには飼料安全法の基準値 (3.0 mg/kg-dry) を超える 20–100 mg/kg-dry のカドミウムが含まれるため (栗原ら，1993 ; 若杉ら，2002)，飼料原料として用いるためには，カドミウムの除去が必須条件となる。

著者らは，イカゴロおよびホタテウロからのカドミウム除去について，競争吸着法という新技術を開発した (Seki and Suzuki, 1997 ; 関ら，2006c, 2011, 2013, 2015 ; 関・川辺，2007 ; 佐々木ら，2010)。競争吸着法によるカドミウム除去プロセスは，イカゴロやホタテウロを酵素分解する「材料溶解工程」，酵素分解されない目玉，嘴，胃内容物などをろ過除去する「未溶解物除去工程」，吸着剤によってカドミウムを吸着除去する「競争吸着工程」，および吸着剤をろ過回収する「吸着剤回収工程」で構成されている。吸着剤として用いるキレート樹脂が比較的高価であるため，ろ過回収したキレート樹脂を効率よく再生し，できるだけ多く繰り返し使用することが，ランニングコスト削減のための重要な課題となる。

キレート樹脂の再生には塩酸や硫酸などの鉱酸が溶離液として用いられ，鉱酸の濃度，量および用法については，製造元が推奨条件の情報を提供している。しかし，製造元が推奨する再生条件は，金属の吸着量が飽和に達していても十分に溶離できる条件なので，金属吸着量が少ない場合には鉱酸を必要以上に使用することになる。本カドミウム除去プロセスでは溶解した材料中のカドミウム濃度が低いため (関ら，2006, 2011, 2013, 2015)，競争吸着工程におけるカドミウム吸着量がキレート樹脂の飽和吸着量の 10% 以下であることから，推奨条件で再生すると鉱酸を無駄に使用することになる。

本研究は，コスト削減と環境負荷の軽減のために，必要最小量の鉱酸を用いたキレート樹脂再生操作の確立を

[1)] 北海道大学大学院水産科学院水産資源開発工学分野
(Laboratory of Marine Chemical Resource Development, Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University)
[2)] 北海道大学水産学部水産資源開発工学分野
(Laboratory of Marine Chemical Resource Development, School of Fisheries Sciences, Hokkaido University)
[3)] 北海道大学大学院水産科学研究院水産資源開発工学分野
(Laboratory of Marine Chemical Resource Development, Faculty of Fisheries Sciences, Hokkaido University)

目的としている。まず，カドミウム吸着量に応じて必要な鉱酸の濃度と量を推算するために，キレート樹脂のカドミウム吸着と鉱酸による溶離 (脱着) 実験を行い，多成分系ラングミュア吸着等温式による解析とパラメーターの決定を試みた。さらに，再生に用いた鉱酸からカドミウムを除去して繰り返し使用するために，電気分解法による鉱酸からのカドミウム除去実験を行い，その速度過程のモデル解析を試みた。

実 験 方 法

キレート樹脂のカドミウム吸着実験

塩酸を加えて pH 2-5 に調整した 0.1 mM 硝酸カドミウム水溶液 100 mL にイミノジ酢酸型キレート樹脂 (三菱化学 ; DIAION CR11) を 0.01 g 加え，恒温ミックスローター (アズワン株式会社 ; MIX ROTOR VMRC-5) を用いて 30, 40, 50ºC において 40 rpm で 20 h 撹拌した。ナイロンフィルター (目開き 0.27 mm) を用いてキレート樹脂を回収した後に，水相のカドミウム濃度を原子吸光光度計 (Perkin Elmer ; AAnalyst 200) を用いて測定した。キレート樹脂のカドミウム吸着量は，吸着前後の水相のカドミウムの濃度差から求めた。

キレート樹脂のカドミウム脱着実験

あらかじめ約 1.0 mmol/g のカドミウムを吸着させたキレート樹脂 0.01 g を塩酸水溶液 10 mL に入れ，ロッキングミキサー (アズワン株式会社 ; ROCKING MIXER RM-80) を用いて 28ºC, 30 rpm で 8 h 撹拌した。静置してキレート樹脂を沈降させた水相のカドミウム濃度を測定し，キレート樹脂のカドミウム脱着量を求めた。

2 段階脱着実験を以下の手順で行った。あらかじめ約 1.0 mmol/g のカドミウムを吸着させたキレート樹脂 0.01 g を塩酸水溶液 2 mL に入れ，ロッキングミキサーを用いて 28ºC, 30 rpm で 8 h 撹拌した。ナイロンフィルターを用いて回収したキレート樹脂に新たに塩酸水溶液 2 mL を加え，ロッキングミキサーを用いてさらに 28ºC, 30 rpm で 8 h 撹拌した。各脱着操作後の水相のカドミウム濃度を測定して脱着量を求めた。

電気分解法による溶離液のカドミウム除去実験

硝酸カドミウム (0.05 または 0.1 mM) と塩酸 (0.1-0.2 M) の混合水溶液 200 mL を用いて，電気分解によるカドミウム除去実験を行った。陽極を炭素棒 (直径 5 mm)，陰極をステンレス棒 (直径 3 mm) として，直流安定化電源装置 (エー・アンド・デイ株式会社 ; AD-8735D) を用いて電気分解を行い，水相のカドミウム濃度の経時変化を測定した。

結　　果

キレート樹脂へのカドミウム吸着

キレート樹脂によるカドミウム吸着実験を，温度と pH をかえて行った結果を Fig. 1 に示す。カドミウムの初濃度は 0.1 mM，キレート樹脂の添加量は 0.1 g/L である。pH 2 以下ではカドミウムはほとんど吸着しないが，pH 3 から pH の上昇とともに吸着量が増加し，pH 5 以上でほぼ一定となった。また，同じ pH では温度が高いほど吸着量が多い傾向を示した。

キレート樹脂のカドミウム脱着

キレート樹脂のカドミウム脱着実験を，キレート樹脂量を 0.01 g，初期カドミウム吸着量を約 1 mmol/g，溶離液量を 10 mL (△) または 2 mL (○) として行った結果を Fig. 2 に示す。キレート樹脂のカドミウム脱着率 D (-) を次式で定義した。

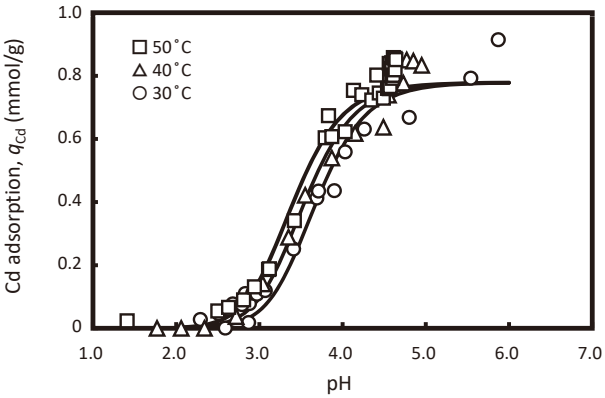

Fig. 1. Effect of the temperature and pH on the cadmium adsorption of chelating resin CR11. Initial concentration of cadmium and the concentration of chelating resin were 0.1 mM and 0.1 g/L, respectively.

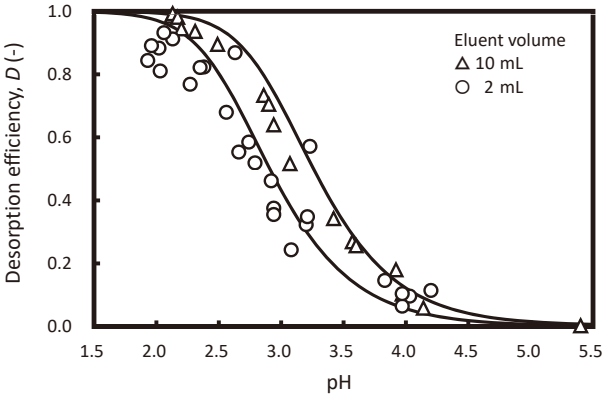

Fig. 2. Effect of the volume and pH of eluent on the cadmium desorption efficiency of chelating resin CR11. Concentrations of chelating resin were (△) 1 g/L and (○) 5 g/L. Initial adsorption amount of cadmium by chelating resin was about 1.0 mmol/g.

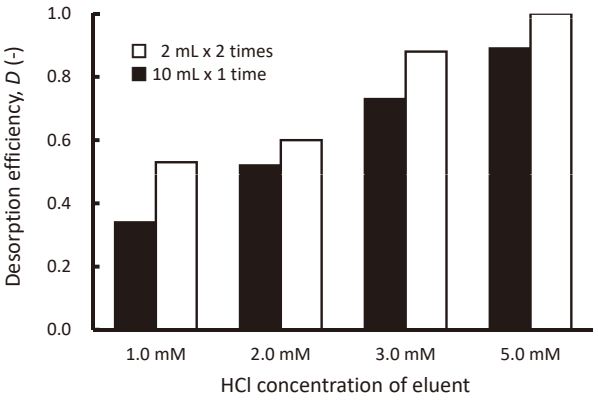

Fig. 3. Effect of the desorption procedure on the cadmium desorption efficiency of chelating resin CR11.

$$D = 1 - q_{Cd}/q_{Cd0} \quad (1)$$

ここで，q_{Cd0} と q_{Cd} (mol/g) は，それぞれ脱着操作の前と後のキレート樹脂のカドミウム吸着量である。脱着率は pH 4 から pH の低下とともに上昇し，pH 2 以下でほぼ 100% のカドミウムが脱着した。pH 2.5 から 3.5 においては，溶離液の量を 10 mL としたときの脱着率が，2 mL の場合より 15-20% ほど高くなった。

同濃度の塩酸水溶液を用いて，1 段階および 2 段階の脱着操作を行った場合の脱着率の比較を Fig. 3 に示す。2 段階脱着ではキレート樹脂量と初期カドミウム吸着量を 1 段階脱着と同じ条件とし，2 mL の溶離液で脱着操作を 2 回繰り返した。脱着操作を 2 段階で行うことにより，合計 4 mL の溶離液で 10 mL の場合より高い脱着率が得られた。

電気分解法による溶離液のカドミウム除去

カドミウムの初濃度を 0.05 mM として，電圧 E，電流 I および塩酸濃度をかえて行った実験における水相のカドミウム濃度の経時変化を Fig. 4 に示す。陰極にはステンレス棒を 3 本，陽極には炭素棒 1 本を使用した。塩酸濃度が 0.1 M の場合，電圧 4.0 V と 3.0 V ではカドミウム濃度にほとんど差がなかったが，電圧を 2.5 V に下げるとカドミウム除去速度が著しく低下した。しかし，塩酸濃度を 0.2 M として電流値を上げると，カドミウム除去速度は 4.0 および 3.0 V と同程度まで向上した。

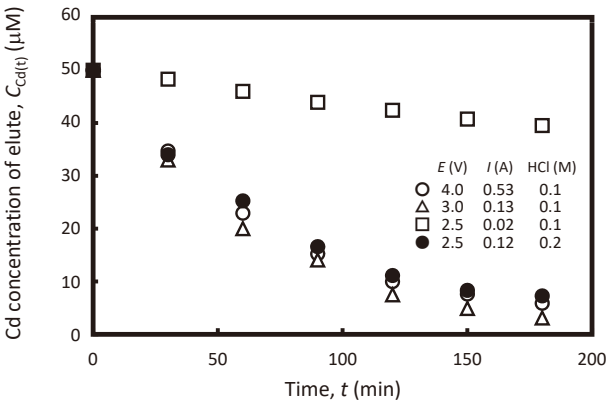

Fig. 4. Time course of the cadmium concentration of eluent during electrolysis. Initial cadmium concentration and volume of eluent were 0.05 mM and 0.2 L, respectively.

考　　察

キレート樹脂のカドミウム吸着モデル

イミノジ酢酸型キレート樹脂である CR11 は，2 個の解離したカルボキシル基 ($-S_R^{2-}$) で 2 価金属イオンとキレート結合する。よって，吸着質がカドミウムイオンと水素イオンの場合，吸着反応は次式で表わされる (関ら, 2006a, 2006b ; Bhatnagar et al., 2012)。

$$-S_R^{2-} + H^+ \leftrightarrow -S_RH^- \quad (2)$$

$$-S_RH^- + H^+ \leftrightarrow -S_RH_2 \quad (3)$$

$$-S_R^{2-} + Cd^{2+} \leftrightarrow -S_RCd \quad (4)$$

ここで，式 (2) と (3) の反応の平衡定数はカルボキシル基への水素イオンの結合反応なので同じ値であると仮定する。式 (2) と (3) の平衡定数を K_H (L/mol)，式 (4) の平衡定数を K_{Cd} (L/mol) とおくと，キレート樹脂のカドミウム吸着量 q_{Cd} (mol/g) は次式で表わされる。

$$q_{Cd} = \frac{QK_{Cd}C_{Cd}}{1 + K_HC_H + K_H^2C_H^2 + K_{Cd}C_{Cd}} \quad (5)$$

また，カドミウムの物質収支から次式の関係が成り立つ。

$$C_{Cd} = C_{Cd0} - mq_{Cd}/V \quad (6)$$

ここで，C_{Cd0} はカドミウムの初濃度，C_{Cd} と C_H (M) はカドミウムイオンと水素イオンの平衡濃度，Q (mol/g) は最大吸着量である。式 (6) を式 (5) に代入することにより，q_{Cd} を 2 次方程式の解として求めることができるので，任意の条件 (C_H すなわち pH, m, C_{Cd0}, V) におけるカドミウムの平衡吸着量を推算できる。

$$q_{Cd}^2 - \left[\frac{V}{mK_{Cd}}(1 + K_HC_H + K_H^2C_H^2) + \frac{C_{Cd0}V}{m} + Q\right]q_{Cd} + \frac{C_{Cd0}QV}{m} = 0 \quad (7)$$

非線形最小二乗法により，Fig. 1 の実験値と式 (7) の計算値の残差平方和が最小となる K_H, K_{Cd} および Q の値を決定した結果を Table 1 に示す。なお，温度によって，最大吸着量すなわちカルボキシル基数は変化しないと考えられるので，温度にかかわらず Q には共通の値を用いた。Fig. 1 に示した実線は，Table 1 の値と式 (7) を用いて算出した計算値である。計算値と実験値はよく一致し，その相関係数は 0.989 であった。また，カドミウム吸着定数 K_{Cd} は 30ºC から 50ºC の範囲ではほぼ一定であったが，水素イオン吸着定数 K_H は温度の上昇により約 1/2 に低下し

Table 1. Equilibrium constants of chelating resin.

	50°C	40°C	30°C
K_{Cd} (L/mol)	2.67×10^{5}	2.67×10^{5}	2.67×10^{5}
K_{H} (L/mol)	1.01×10^{4}	1.38×10^{4}	1.91×10^{4}
Q (mol/g)	9.11×10^{-4}	9.11×10^{-4}	9.11×10^{-4}

た。このことから，カドミウム吸着に比べ，水素イオン吸着は温度の影響をより強く受ける発熱反応であると推察された。

キレート樹脂のカドミウム脱着率の予測

カドミウム脱着実験におけるキレート樹脂の質量と初期カドミウム吸着量を，それぞれ m (g) および q_{Cd0} (mol/g)，溶離液の体積を V (L) とおくと，カドミウムの物質収支から次式が成り立つ。

$$q_{Cd} = q_{Cd0} - C_{Cd}V/m \tag{8}$$

式 (8) における q_{Cd} は脱着されずにキレート樹脂に残ったカドミウム量，C_{Cd} は溶離液のカドミウム濃度に相当する。式 (8) を式 (5) に代入することにより，q_{Cd} を 2 次方程式の解として求めることができるので，任意の条件におけるカドミウム脱着率を推算できる。

$$q_{Cd}^{2} - \left[\frac{V}{mK_{Cd}}(1+K_{H}C_{H}+K_{H}^{2}C_{H}^{2}) + q_{Cd0} + Q\right]q_{Cd} + q_{Cd0}Q = 0 \tag{9}$$

Fig. 2 に示した実線は，Table 1 の値を用いて式 (1) と (9) から算出した計算値である。計算値と実験値はよく一致し，その相関係数は 0.983 であった。この結果から，式 (1) と (9) によってキレート樹脂の再生に必要な溶離液の塩酸濃度や量などについて，最適な操作条件を決定することができると考えられる。

電気分解法による溶離液のカドミウム除去速度

電気分解法によるカドミウム除去効率を評価するために，擬 1 次速度モデルによる速度定数の決定を試みた (Lin and Chang, 2015)。

$$-\frac{dC_{Cd}}{dt} = kC_{Cd} \tag{10}$$

$$\ln\frac{C_{Cd(t)}}{C_{Cd0}} = -kt \tag{11}$$

$$C_{Cd(t)} = C_{Cd0}\exp(-kt) \tag{12}$$

ここに，$C_{Cd(t)}$ は通電時間 t におけるカドミウム濃度，k は速度定数である。式 (11) より，電気分解法によるカドミウム除去の速度過程が擬 1 次速度式に従うならば，式 (11) の左辺と t のプロットは原点に始まり負の傾きをもつ直線になり，その傾きが速度定数となる。Fig. 4 の実験結果，およびカドミウム初濃度を 0.2 mM とした実験結果 (▲) について，式 (11) のプロットを行った結果を Fig. 5 に示す。いずれの場合も決定係数が 0.99 以上の原点を通る直線が得られた。Fig. 5 に示した結果に加え，さらに電圧や電極数をかえた実験を行い，その結果に式 (11) を適用して求めた速度定数と電流値の関係を Fig. 6 に示す。すべての実験結果について，式 (11) のプロットは決定係数 0.99 以上の直線となった。擬 1 次速度定数は電流値に比例して増加したが，0.13 A 以上でほぼ一定となった。結果は示さないが，電圧や電極の数と速度定数の間には相関が認められなかった。以上の結果から，操作条件である電流値によって，電気分解による溶離液のカドミウム除去速度を制御することができ，式 (12) によって任意の通電時間における溶離液のカドミウム濃度を予測することができると考えられる。

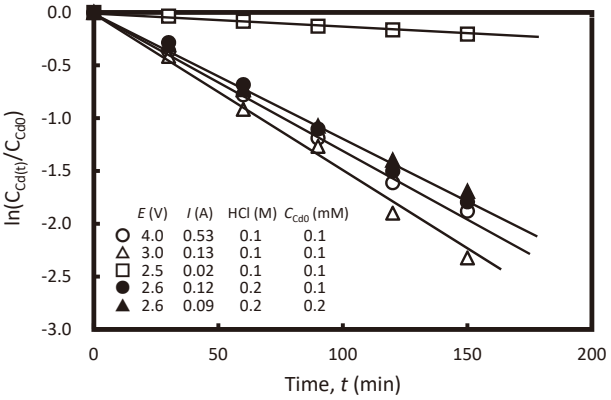

Fig. 5. Plots of the pseudo-first order kinetic model described by Eq. (11).

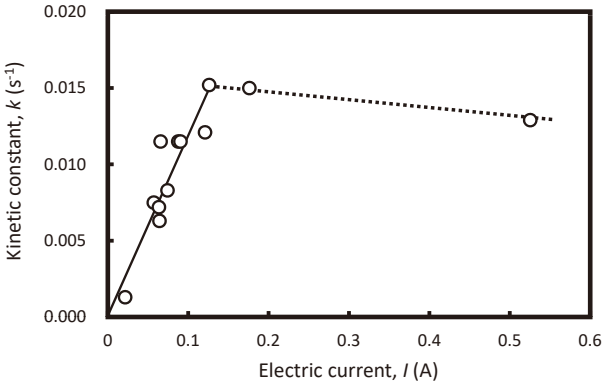

Fig. 6. Relation between the electric current and the pseudo-first order kinetic constant.

参 考 文 献

秋野雅樹・蛯谷幸司・金子博実 (2000) ホタテガイ中腸腺中の栄養成分について．北水試だより，(**47**), 23-25.

Bhatnagar, A., Vilar, J.P.V., Santos, J.C., Botelho, M.S.B. and Boaventura, R.A.R. (2012) Valorisation of marine *Pelvetia canaliculata Ochrophyta* for separation and recovery of nickel from water : Equilibrium and kinetics modeling on Na-loaded algae. *Chem. Eng. J.*, **15**, 365-372.

栗原秀幸・渡川初代・羽田野六男 (1993)　イカ肝臓中のカドミウム濃度及びその除去法の試み．北海道大学水産科学研究彙報，**44**, 32-38.
栗原秀幸・新井信太郎・羽田野六男 (1993)　ホタテガイ中腸線中のカドミウム濃度及びその除去法の試み．北海道大学水産科学研究彙報，**44**, 39-45.
Li, K.Y. and Chang, H. (2015)　Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water.　*Chemosphere*, **139**, 624-631.
佐々木成利・関　秀司・中居久明・荒川幸一・小川洋一郎・川辺雅生・堀田力伸 (2010)　ほたて貝加工残さ資源化技術．平成 21 年度農林水産省総合食料局関係事業・食品産業グリーンプロジェクト技術実証モデル事業報告書.
佐藤敦一 (2005)　イカ内臓 (イカゴロ) を魚の餌に有効利用．北水試だより，(**68**), 15.
佐藤敦一・藤岡　崇・信太茂春 (2006)　市販イカ内臓ミールのクロソイ稚魚用飼料としての有効性．日本水産学会誌，**72**, 401-407.
Seki, H. and Suzuki, A. (1997)　A new method for the removal of toxic metal ions from acid-sensitive biomaterial.　*J.Colloid Interface Sci*., **190**, 206-211.
関　秀司・野口　綾・鈴木　翼・猪上徳雄 (2006a)　グラム陽性菌 *Lactobacillus Plantarum* および *Micrococcus Luteus* による重金属イオンのバイオソープション．化学工学論文集，**32**, 352-355.
関　秀司・于　克鋒・丸山英男・鈴木　翼 (2006b)　水苔由来ピートモスによる重金属イオンのバイオソープション．化学工学論文集，**32**, 409-413.
関　秀司・岡田　到・丸山英男・川辺雅生・中出信比人 (2006c)　競争吸着法によるイカ肝臓からのカドミウムの除去．水産増殖，**54**, 449-453.
関　秀司・川辺雅生 (2007)　重金属を含有する有機物から重金属を除去する方法，及びそれによって得られる食品の製造方法．特許第 4000346 号.
関　秀司 (2011)　農・水産資源の有効利用とゼロエミッション．坂口守彦・高橋是太郎 (編)，恒星社厚生閣，東京.
関　秀司・丸山英男・川辺雅生・中出信比人 (2013)　競争吸着法によるイカ内臓のカドミウム除去システムの開発．日本水産学会誌，**79**, 703-710.
関　秀司・丸山英男・川辺雅生 (2015)　競争吸着法によるイカ内臓のカドミウム除去工程のモデル化．日本水産学会誌，**81**, 90-96.
若杉郷臣・富田恵一・長野伸泰・作田庸一 (2002)　イカ内臓の処理・利用技術の開発 (第一報) ―脱脂・重金属除去方法の基礎的検討―．北海道立工業試験場報告，**301**, 39-47.