



Title	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
Author(s)	関, 秀司; SEKI, Hideshi; 鈴木, 翼 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 39(4), 304-311
Issue Date	1988-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24013
Type	departmental bulletin paper
File Information	39(4)_P304-311.pdf



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

関 秀司*・鈴木 翼*・樫木 勇*

Studies on the Immobilization of Humic Acid in
Calcium Alginate Gel
Entrapping effect of activated carbon powder

Hideshi SEKI*, Akira SUZUKI* and Isamu KASHIKI*

Abstract

For the recovery of removal of heavy metal ions from dilute solutions, a new adsorbent of immobilized humic acid, HA-gel, was developed. Humic acid has an excellent complexing ability with heavy metals, while it easily dissolves in water. In HA-gel, humic acid is immobilized by the gel network of calcium alginate or by adsorption on activated carbon powder (ACP). The conditions for preparing HA-gel were experimentally examined. The results showed that the discharge of humic acid from the gel was almost completely prevented by the addition of the humic acid's weight in ACP. The spherical HA-gel was formed in 0.1 mol·dm⁻³ CaCl₂ solution. This immobilization technique enabled the preparation of an adsorbent containing about 50 wt% humic acid on dry-weight basis.

結 論

未利用資源の開発あるいは環境汚染物質の除去などに関連して、水中に希薄に溶存する重金属イオンの分離法については多くの研究が行われてきた(大井ら, 1983; 尾方, 1984)。本研究が扱う吸着は希薄溶液の場合、浮遊選鉱、溶媒抽出など、これまで検討された各種の分離操作に比較し、以下の点で特に有利である。

- ① 熱等のエネルギーをほとんど消費しない。
- ② 吸着剤および吸着質の組合せにより選択性のよい分離が可能である。
- ③ 複雑な接触操作を必要としない。

吸着を利用した重金属イオンの分離においては、吸着剤の開発が最も重要な課題であり、安価で優秀な吸着剤が要求されている。

天然水中の溶存有機物、特にフミン物質が重金属イオンに対して強い錯体形成能力を持つことは広く知られており、その構造や性質について多くの報告が行われている(Buffle et al., 1977; Ramamoorthy and Kushnev, 1975; Harvey et al., 1983)。さらに、フミン物質が資源としてほとんど無尽蔵と言ってよいこと、また生態学的に無害であることなどを考えあわせると、フミン物質は重金属捕集用吸着剤の材料として非常に有望と考えられる。しかしながら、フミン物質の吸

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

着剤への応用を目的とした研究は非常に少ない。その最大の理由は、フミン物質が水溶性であることによる。

Heitkamp and Wagener (1982) は、陰イオン交換樹脂への吸着によって固定化したフミン酸を、海水ウラン採取へ適用することの可能性について検討を試み、フミン酸が従来の無機系および有機系のウラン吸着剤に比べ、非常に優れていると報告している。また、Ho and Miller (1985) は、ヘマタイト微粒子への吸着によって固定化したフミン酸に対するウランの吸着を取り扱い、フミン酸添加量の増加によってウラン吸着量も増加することから、フミン酸がウランに対する主な吸着剤であることを報告している。しかしながら、この両者の固定化方法は担体の表面への吸着によっているため、吸着剤乾燥重量に対するフミン酸の割合は 3.5% (Ho and Miller), 25% (Heitkamp and Wagener) と小さく、また固定化も比較的不安定である。

本研究において、著者らはフミン酸を活性炭微粒子と共にアルギン酸カルシウムゲル内に包括するという新しいフミン酸固定化方法を提案し、吸着剤ゲル調製におけるいくつかの基本的因子がフミン酸の固定化状態にどのような影響を及ぼすかを実験によって詳細に検討している。

実験方法

試 薬

フミン酸ナトリウム塩；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。アルギン酸ナトリウム；和光純薬から市販されているアルギン酸ナトリウムをそのまま用いた。活性炭微粒子 (ACP)；和光純薬から市販されている活性炭素 (粉末) をフルイで 100 Mesh 以下に分級したものを用いた。塩化カルシウム水溶液、硝酸鉛水溶液、硝酸ウラニル水溶液；これらはいずれも和光純薬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。

吸着剤；所定濃度のフミン酸水溶液に所定量のアルギン酸ナトリウムおよび ACP を加え、アルギン酸ナトリウムを完全に溶解させた後、この混合液を塩化カルシウム水溶液中に注射筒を用いて滴下し、ゆっくりと攪拌しながら、そのまま所定時間浸漬することによって、内部まで完全にゲル化させた。得られた球形の吸着剤ゲル (以下 HA ゲルと呼ぶ) の直径は約 4 mm であった。

実験操作

錯体形成速度実験；所定濃度のフミン酸水溶液 1 cm³ を予め入れた 10 mm 石英セルに、所定濃度の硝酸鉛または硝酸ウラニル水溶液 1 cm³ を加え、その混合溶液の発する蛍光強度を連続的に測定した。錯体形成反応の進行は、錯体形成に伴って起こるフミン酸水溶液の蛍光の消光によって観察した (Saar and Weber, 1980)。なお、初期蛍光強度としては金属溶液の代わりに蒸留水 1 cm³ を加えたフミン酸水溶液について測定した値を用いた。

フミン酸およびアルギン酸の錯体形成容量の決定；フミン酸およびアルギン酸の錯体形成容量は電導度滴定法によって求めた。所定量の 0.1% フミン酸またはアルギン酸水溶液に適当量の水酸化ナトリウム水溶液 (0.02 mol·dm⁻³) 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 0.01 mol·dm⁻³ 塩酸で滴定した。

フミン酸溶出実験；HA ゲルからのフミン酸溶出量は、調製したゲルを蒸留水中で十分長時間攪拌した後、液相フミン酸濃度を定量することによって求めた。ただし、ゲル調製時に塩化カルシウム水溶液中で溶出する量も無視できないので、両者の和をフミン酸溶出量とした。実験はすべて 30°C 恒温水槽内で行い、フミン酸の定量には 300 nm における吸光光度法を用いた。

結 果 と 考 察

フミン酸およびアルギン酸の基本的錯体形成能力

フミン酸の錯体形成速度

フミン酸と金属イオンの錯体形成はフミン酸の起源, 抽出精製方法などによって影響される。本研究に用いたフミン酸の吸着剤材料としての基本的能力を知るため, 錯体形成速度および容量について検討した。なお, 容量については次節で取り扱う。

錯体形成反応の進行をフミン酸水溶液の蛍光の消光によって観察するためには, フミン酸の励起および蛍光スペクトルを調べる必要がある。図 1 に, 得られた励起および蛍光スペクトルを示す。励起スペクトルは蛍光スペクトル 450 nm について, 蛍光スペクトルは励起スペクトル 370 nm について測定した。その結果, 励起スペクトルは 370 nm 付近に, また蛍光スペクトルは 500 nm 付近にピークを示し, 表層水中の溶存有機物については Smart ら (1976) が報告した, 350 nm および 450 nm に非常に近い値である。

ウランイオンおよび鉛イオンについて錯体形成速度実験を行った結果, 図 2 および図 3 を得た。これらの図は, 本研究で用いたフミン酸とこれらの金属イオンとの錯体形成反応は非常に速

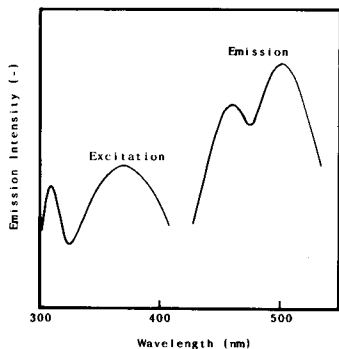


Fig. 1. Typical excitation and emission spectra of humic acid. Excitation spectra are for an emission wavelength of 450 nm and emission spectra for an excitation wavelength of 370 nm.

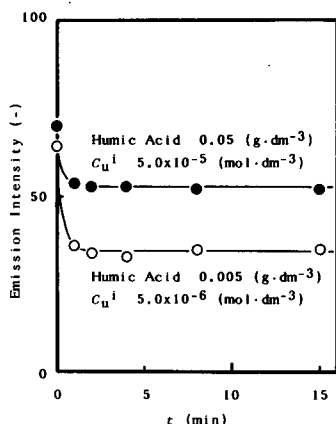


Fig. 2. Time dependence of uranium-humic acid complexation at 30°C. C_U^i denotes the initial concentration of $UO_2(NO_3)_2$.

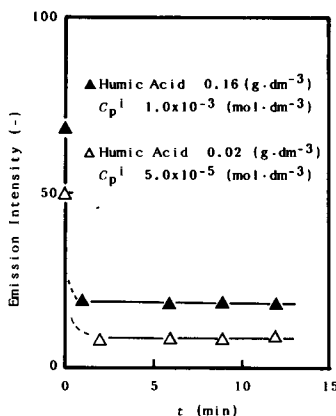


Fig. 3. Time dependence of lead-humic acid complexation at 30°C. C_P^i denotes the initial concentration of $Pb(NO_3)_2$.

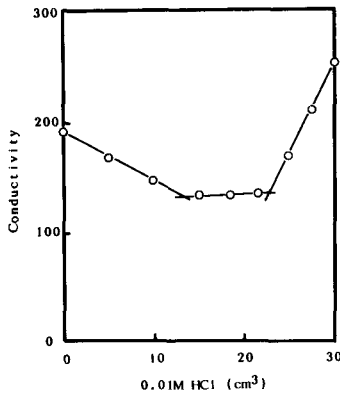


Fig. 4. Conductometric titration of a 100-cm³ solution containing 0.01 g of humic acid as 30°C.

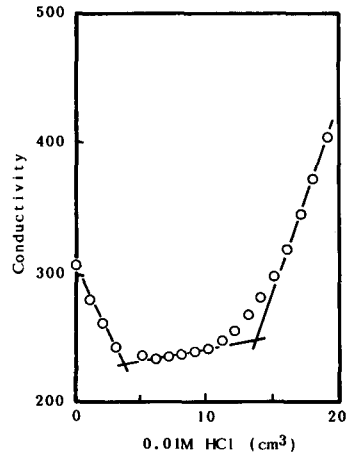


Fig. 5. Conductometric titration of a 100-cm³ solution containing 0.025 g of alginic acid at 30°C.

いことを示している。また、前述した Heitkamp and Wagener (1982) も、海水中のウランとフミン酸との錯体形成について、その反応速度が、チタン酸やアミドキシム樹脂に代表される従来の吸着剤に比べ、桁違いに速いことを報告している。本実験結果と併せて、フミン酸の錯体形成反応は吸着剤材料として実用的に十分な速度をもっていると判断した。

フミン酸の錯体形成容量の決定

フミン物質の酸としての性質のほとんどがそのカルボキシル基によるものであることが Schnitzer and Khan (1972) によって明らかにされている。また、篠塚・早野 (1984) はその総説の中で、金属イオンとフミン物質の錯体の主要な結合はカルボキシル基を介して起こると結論づけている。これらの報告に基づき、本研究ではフミン酸の錯体形成容量をそのカルボキシル基を定量することによって推定した。図4に示したフミン酸の電導度滴定曲線から、乾燥フミン酸 1g 当りの錯体形成容量は、水素イオンに換算して、 $1.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ でありこの値は従来の吸着剤に比べ非常に大きく、吸着剤材料として十分な容量をもっていると考えてよい。

アルギン酸の錯体形成容量の決定

アルギン酸も重金属イオンと錯体を形成することは知られている。したがって、HA ゲルにおいては、アルギン酸は単なる固定化剤ではなく、フミン酸と同様な吸着材料として、金属イオンに寄与することが期待できる。図5にアルギン酸についての電導度滴定曲線を示す。乾燥アルギン酸 1g 当りの錯体形成容量は、水素イオンに換算して、 $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、この値はフミン酸には劣るが、従来の吸着剤に匹敵する値である。

HA ゲルのフミン酸固定能力に与える諸因子の影響

アルギン酸濃度の影響

アルギン酸カルシウムゲルのみ (ACP 無添加) によるフミン酸の固定化能力を調べるために行った実験の結果を、図6および図7に示す。アルギン酸濃度の異なる2種類のゲルについて、蒸留水中でのフミン酸溶出率 (重量%) の時間変化を示したのが図6である。塩化カルシウム水溶液の濃度および浸漬時間は、アルギン酸を用いた酵素等の固定化において通常用いられている、

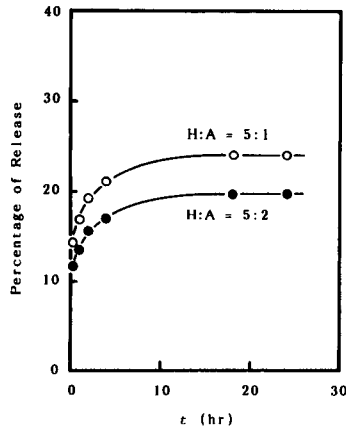


Fig. 6. Time dependence of the percentage of humic acid released from calcium alginate gel (in the absence of ACP) in distilled water at 30°C. H and A represent the weight percentages of humic acid and alginic acid initially contained in the wet gel, respectively. Prior to this experiment, the gels were immersed in 0.1 mol · dm⁻³ CaCl₂ solution for 1 hour.

0.1 mol · dm⁻³ および 1 時間とした。図中の H および A は、それぞれゲル内のフミン酸およびアルギン酸の初期濃度 (重量%) を表している。この図は、フミン酸の溶出は約 24 時間以内で完了し、1% のアルギン酸カルシウムゲルだけでも最初に加えたフミン酸の 75% 以上を固定できることを示している。注目すべきことは、フミン酸の溶出がある値で平衡に達し、しかもその平衡溶出率がアルギン酸濃度を増すほど、抑制されていることである。フミン酸は広い分子量分布をもち、アルギン酸濃度の増加はゲルの網目構造をより密にすることに対応するから、平衡溶出率は網目構造で捕捉できなかったフミン酸成分の、初期フミン酸量に対する割合と考えてよい。この網目構造、すなわちアルギン酸濃度を種々変化させて、フミン酸平衡溶出率を測定した実験の結果が図 7 である。本実験も蒸留水中で行い、ゲル攪拌時間は 24 時間とした。この図は一種のフミン酸の分子量分布 (通過百分率) 曲線と見なすことができ、本実験で使用したフミン酸については、多少アルギン酸濃度を増しても (網目構造を密にしても)、それほど溶出率は低下していない。ゲル中のアルギン酸濃度をこれ以上増加させることは、その水に対する溶解度から不可能であり、アルギン酸濃度による溶液の粘度増加も考慮すると、HA ゲルの調製においては 1% のアルギン酸濃度が最適であると判断した。

ACP 濃度の影響

前節に示したように、フミン酸をアルギン酸カルシウムゲルのみによって固定化した場合、20%

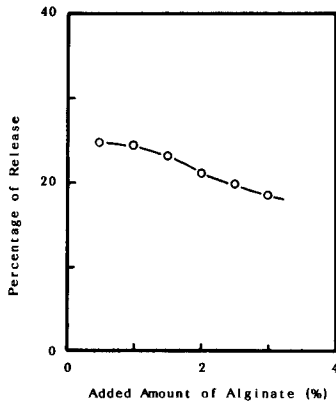


Fig. 7. Effect of alginic acid concentration on the percentage of humic acid released from calcium alginate gel containing 5 wt% humic acid (in the absence of ACP) in distilled water at 30°C. Prior to this experiment, the gels were immersed in 0.1 mol · dm⁻³ CaCl₂ solution for 1 hour.

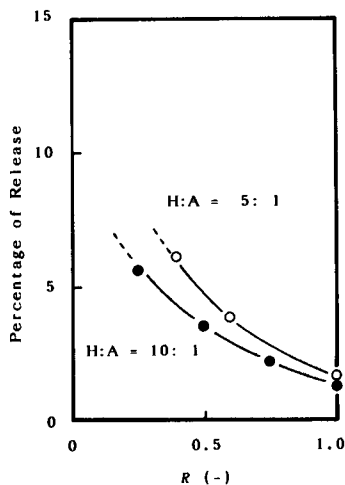


Fig. 8. Effect of ACP concentration on the percentage of humic acid released from HA-gels in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ solution at 30°C . R represents the weight ratio of ACP to humic acid initially contained in the HA-gels.

程度の溶出は避けることができない。また、ゲルから溶出したフミン酸成分は、ゲル内に固定されているものに比較し、分子量が小さいと考えられる。Rashid (1971) は、低分子量フミン酸が高分子量フミン酸の2~6倍もの錯体形成能力を持っていると報告した。それゆえ、大きな容量をもつ吸着剤ゲルを得るためには、溶出しやすい低分子量のフミン酸をより完全にゲル内に包括する必要がある。

Oginoら (1988) によれば、水中に溶存するフミン物質の除去には、吸着剤として活性炭を用いる方法が非常に効果的である。著者らはこのことに着目し、ACPを低分子量フミン酸の固定に応用することを試みた。HAゲル中のACPとフミン酸の初期濃度比 R と、ゲルからのフミン酸溶出率の関係を図8に示す。HAゲルに添加したACPは、ゲル内のカルシウムイオン拡散速度に影響を与え、先の実験で用いた1時間の浸漬時間では、内部まで完全にゲル化しない恐れがあるので、ここでは浸漬時間を24時間としたゲルについて溶出実験を行った。 R の増加と共にフミン酸の溶出は急激に抑制されていることは、ACPの添加が、アルギン酸カルシウムゲルのみでは不可能であった低分子量フミン酸の固定化に対して非常に効果的であることを示している。また、ACP量を増すほどフミン酸の溶出率が低下するのは当然であるが、 $R=1$ 付近において事実上無視で

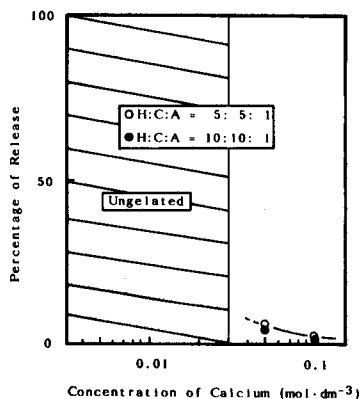


Fig. 9. The percentages of humic acid released from HA-gels in solutions of various CaCl_2 concentrations at 30°C . H, C and A represent the weight percentages of humic acid, ACP and alginate acid initially contained in the wet gel, respectively.

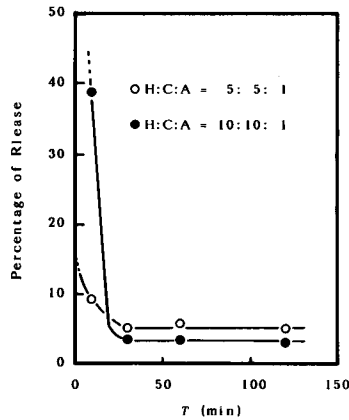


Fig. 10. The percentages of humic acid released from HA-gels with various immersion times, T , in distilled water at 30°C . Prior to this experiment, the gels were immersed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ solutions for various time periods.

きるほど溶出率が低下していることから、フミン酸とほぼ同重量の ACP 添加で十分な固定化が可能であることが明らかとなった。

塩化カルシウム濃度と浸漬時間の影響

HA ゲルの調製に際し、塩化カルシウム水溶液の濃度および浸漬時間がフミン酸の固定化にどのような影響を及ぼすかを以下で検討する。まず、濃度の影響を調べるために、所定濃度の塩化カルシウム水溶液中に十分長時間 (24 時間) 浸漬することによって調製した HA ゲルの溶出実験の結果を図 9 に示す。図中の H, C および A は、それぞれ、ゲル内のフミン酸、ACP およびアルギン酸の初期濃度 (重量 %) を表わす。図 8 に示した実験結果に基づいて、HA ゲル内のフミン酸と ACP の重量比は 1:1 とした。図 9 においてハッチングによって示した領域は、球形のゲル粒子が形成されず無定形の沈澱となり、フミン酸の固定が不可能であったことを示す。図から、ゲルさえ形成されればフミン酸の大部分を固定することができ、フミン酸との重量比が 1:1 となるように ACP を加えた場合、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩化カルシウム水溶液によって調製した HA ゲルからのフミン酸溶出率は実質的に無視し得ることがわかった。

塩化カルシウム水溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) への HA ゲル浸漬時間 T が、蒸留水中でのフミン酸溶出率に及ぼす影響を図 10 に示す。 $T < 30 \text{ (min)}$ では、内部まで完全にゲル化されていないため、フミン酸の溶出率はかなり大きな値を示すが、 $T > 30 \text{ (min)}$ では、ゲル化は完全に終了し、一定の値を示している。この溶出率は、ゲル調製時に塩化カルシウム水溶液中への溶出によるものであるが、その値は非常に小さく、ゲル調製時のフミン酸の損失は無視し得る。また、十分にゲル化した HA ゲルからはフミン酸はほとんど溶出しない。

結 論

フミン酸を重金属イオン捕集用吸着剤として利用することに着目し、その基礎的研究として、フミン酸の重金属イオンとの基本的な錯体形成能力および新しいフミン酸固定化方法について、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 フミン酸と、ウラニルイオンおよび鉛イオンとの錯体形成反応は非常に速い。また、電導度滴定によって求めたフミン酸の錯体形成容量は、水素イオンに換算して、 $1.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ と、従来の吸着剤に比較して非常に多く、吸着剤材料としてフミン酸は有望である。

② アルギン酸も、水素イオンに換算して、 $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ の錯体形成容量を持っており、

固定化剤としてだけでなく、金属吸着にも若干の寄与が期待できる。

③ アルギン酸カルシウムゲルは主として高分子量のフミン酸成分を、ACP は比較的的低分子量の成分の固定に有効であり、この両者を組み合わせることによって、ほぼ完全にフミン酸を固定することが可能となった。

④ 最適な HA ゲルは次に示す調製条件によって得られた。ACP 添加量：フミン酸と同重量、アルギン酸濃度：1 重量%，塩化カルシウム水溶液濃度：0.1 mol·dm⁻³，塩化カルシウム水溶液浸漬時間：30 分。

⑤ 上記の方法で調製した HA ゲルのフミン酸含有量は、乾量基準で約 50%，湿量基準で約 10% と、非常に高い値を得た。また、調製時におけるフミン酸の損失は無視し得るほど小であった。

文 献

- Buffle, J., Greter, F.L. and Haerdi, W. (1977). Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, **49**, 216-222.
- Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, L.A. and Tokar, J.M. (1983). The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.*, **12**, 119-132.
- 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**(2), 281-288.
- 尾方 昇 (1984). 海水中のウラン採取研究の動向. 日本海水学会誌, **38**(1), 14-27.
- Ogino, K., Kaneko, Y., Minoura, T., Agui, W. and Abe, M. (1988). Removal of humic substance dissolved in water I. *J. Colloid Interface Sci.*, **121**(1), 161-169.
- 大井健太・北村孝雄・和田英男・加藤俊作 (1983). 含水酸スズ (IV) によるリチウム吸着性. 日本鉱業会誌. 地熱水からのリチウム採取の研究 (第 2 報), **99**, 931-934.
- Ramamoorthy, S. and Kushner, D.J. (1975). Heavy metal binding sites in river water. *Nature*, **256**, 399-401.
- Rashid, M.A. (1971). The role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals. *Soid. Sci.*, **111**, 298-306.
- Saar, R.A. and Weber, J.H. (1980). Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy-metal ions. *Anal. Chem.*, **52**, 2095-2100.
- Schnitzer, M. and Khan, S.U. (1972). *Humic substances in the environment*. 329 p. Dekker, New York.
- 篠塚則子・早野茂夫 (1984). 海洋フミン物質とその溶液的性質. 日本海水学会誌, **38**(1), 3-13.
- Smart, P.L., Finlayson, B.L., Rylands, W.D. and Ball, C.M. (1976). The relation of fluorescence to dissolved organic carbon in surface waters. *Water Res.*, **10**, 805-811.