

PAPER

海藻多糖由来材料による重金属イオン吸着安定性

The Adsorption Stability of Heavy Metal Ion to Polysaccharide Material Derived from Seaweed

高橋 総
So Takahashi加藤 諭
Satoshi Kato梅野 敬太
Keita Umeno上杉 真一
Shinichi Uesugi菅野 憲一¹⁾
Kenichi Kanno**Abstract:**

The major polysaccharide of Ulva is ulvan. Some studies have suggested the potential utility of ulvan and ulvan-based materials. Ulvan was modified with chitosan and 3 diisocyanate derivatives to yield adsorbent for heavy metal ion. In this paper, we report stability of Cu^{2+} ion adsorption to the hydrogels under acidic condition.

Key Words: Ulva spp., Brown Seaweed, Ulvan, Alginate, Heavy Metal Ion

1. はじめに

海藻は生物資源として重要である一方で、様々な環境問題もかかえている。例えば、一般にアオサとひとくりに呼ばれることが多い緑藻類の中には世界中の湾内で過剰に繁殖したり、干潟に堆積したりして景観を損ねている。一般に食用に流通しているものは、ヒトエグサやスジアオノリであるが、干潟に堆積しているアオサは、不稔化したものを含むアナアオサやリボンアオサなど食べても紙のような噛み心地でありおいしくない。アオサを回収しないと腐敗して悪臭を放つため、毎年、回収処理されているが、アオサの処理には多額の費用を要している。棧敷らは仮想市場評価法 (CVM) による分析によって、アオサ回収による環境保全効果の総便益 (10,715万円) は、回収経費 (3,851万円) の約2.8倍に相当することを明らかにしている¹⁾。しかし、回収後のアオサの処理が問題となっている。回収されたアオサは埋立て処理等がなされているが、アオサに付加価値を与えることで、その費用を収入に転換することも夢ではない。廃棄物に付加価値を与えた過去の事例を見ても、キチン・キトサンの研究によって廃棄物でしかなかったカニの甲羅に付加価値がついたり、廃棄されていた魚介類から増粘多糖がとられるようになったり、様々な成功事例がある。本研究ではワカメについても注目している。ワカメは日本や中国原産の褐藻類であるが、世界中の海洋で繁殖して在来種の生息域を脅かしている。これらが広まった原因はバラスト水で運ばれたとする説が有力である。

私たちの研究室では、アオサからとれる硫酸化多糖「ウ

ルバン」やワカメからとれる酸性多糖「アルギン酸」から重金属イオン吸着剤を開発し報告している²⁾⁻⁶⁾。重金属イオン吸着は酸性条件下やキレート剤存在下で安定に目的イオンを吸着することが望まれる。そこで、重金属イオン吸着の酸性条件下での安定性について検討したので報告する。

2. 方法および結果と考察**2-1. ウルバンキトサンおよびアルギン酸キトサン**

ウルバンキトサンおよびアルギン酸キトサンは、それぞれ、ウルバンあるいはアルギン酸膨潤性水溶液とキトサン水溶液を80℃で混合したのち、グルタルアルデヒドで架橋することで得られる (図2)²⁾。

このゲルは、 Co^{2+} よりも Cu^{2+} を強く吸着することが示されている。これは、アーヴィング・ウィリアム系列⁷⁾に従う結果になっている (図3)。同一配位子に対してはイオン価が高いほど、同一イオン価ならイオン半径が小さいほど安定度は大きい。

1) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 教授 kanno@fuk.kindai.ac.jp

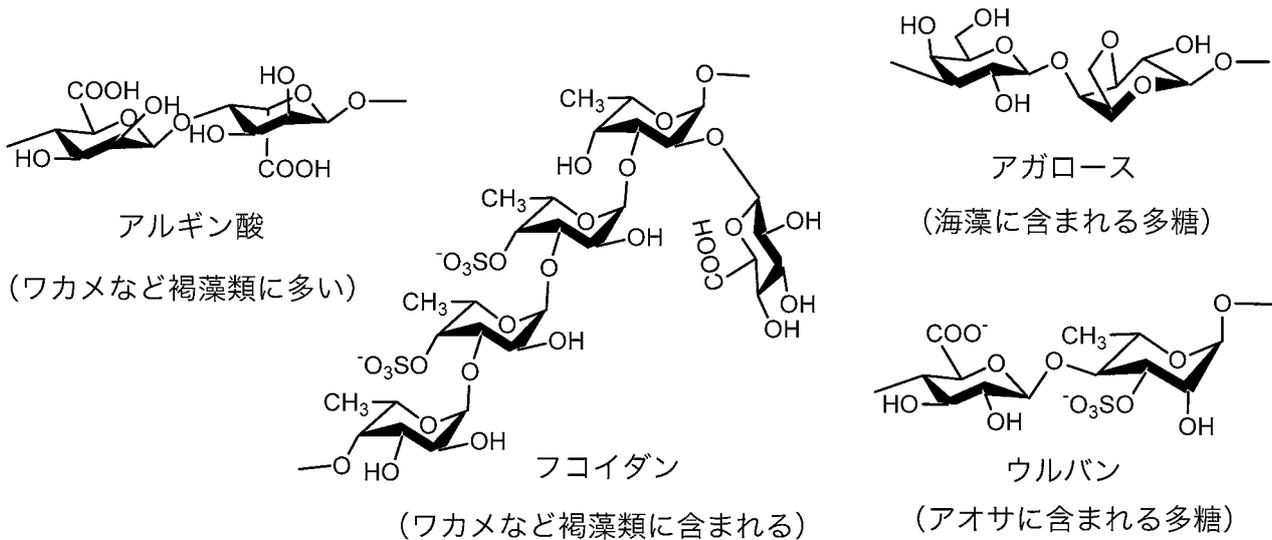


図1. 海藻多糖の構造例

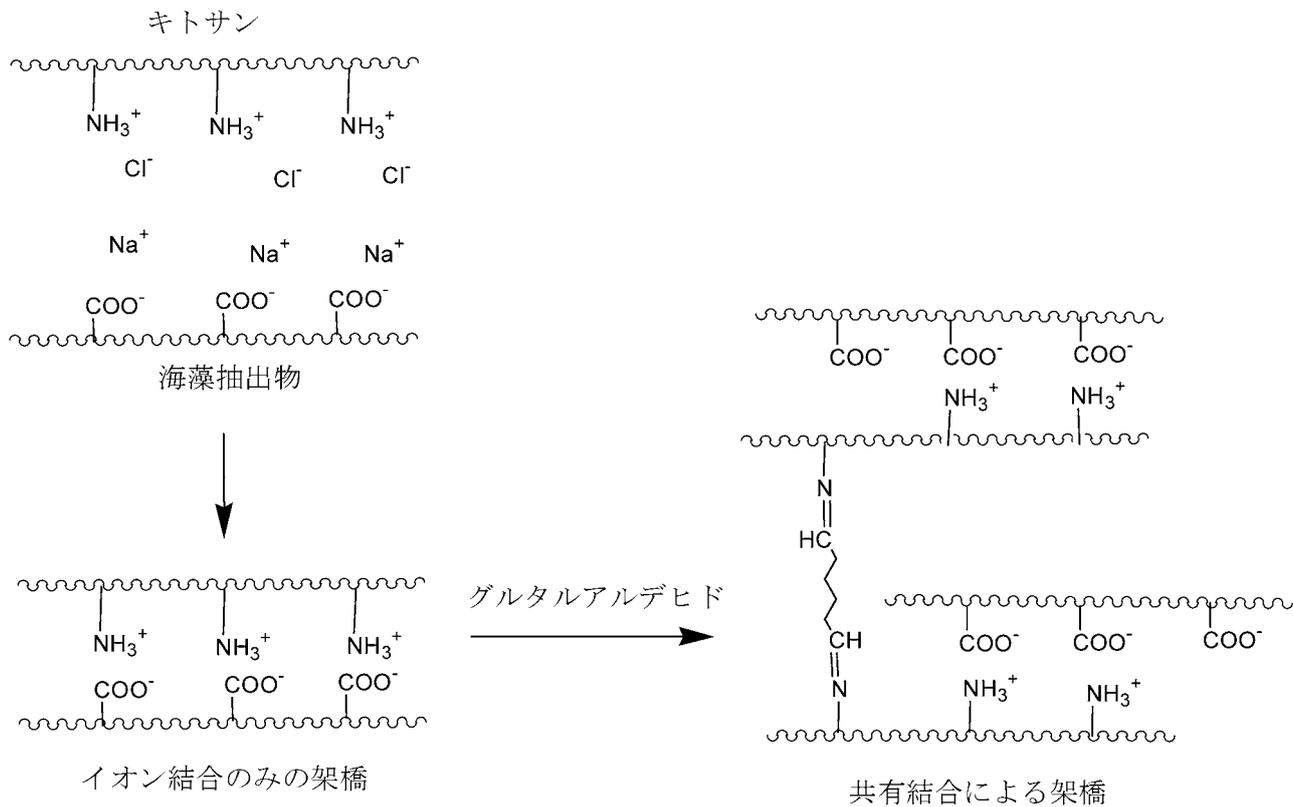


図2. ウルバンキトサンゲルの調製

Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn

図3.アーヴィング・ウィリアム系列

これまでの研究により、ウルバン誘導体よりもアルギニン酸誘導体のほうが、重金属イオン Co^{2+} および Cu^{2+} の吸着量は多いことが分かっている。次項で述べるウレタン化多糖においても同様の結果が得られている。これは、アルギ

ニン酸が“エッグボックス構造”と呼ばれる α -L-グルロン酸が多く存在する部分構造を形成し (図4)、それが2価カチオン (M^{2+}) に対する強いキレート構造を形成することに起因する⁸⁾。このような構造はアルギニン酸のほか、ポリガラクトuron酸において報告されているが、ウルバンやアオサに含まれるウロン酸多糖では報告がない。

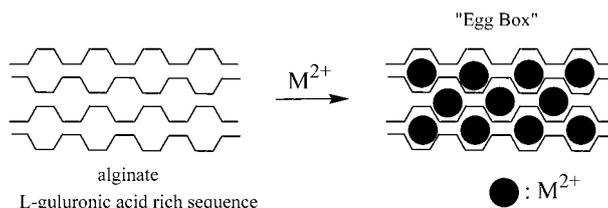


図4. エッグボックスモデル

2-2. ウルバンウレタンおよびアルギン酸ウレタン

ウルバンウレタンおよびアルギン酸ウレタンは、それぞれ、ウルバンあるいはアルギン酸膨潤性の粉末あるいは水溶液に、ジイソシアナート誘導体のDMF溶液を加えて激しく攪拌して得られる(図5)³⁾。

2-3. 各種ゲルからの溶出試験

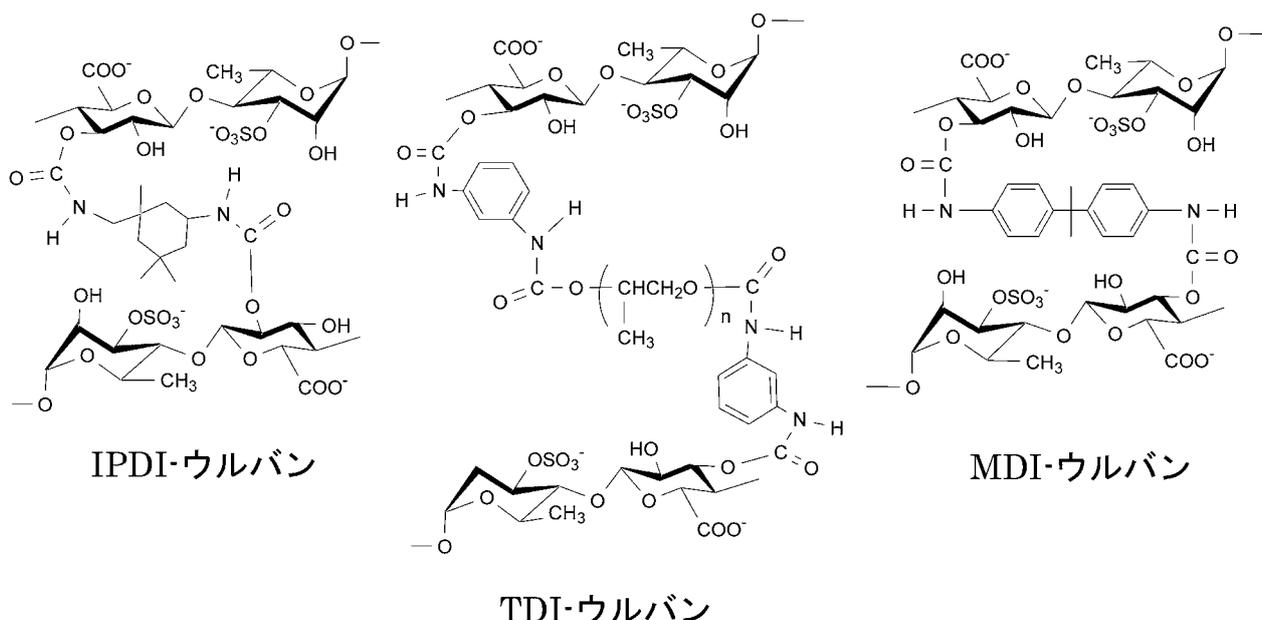
ウルバンキトサン、アルギン酸キトサン、ウルバンウレタン(MDI-ウルバン)およびアルギン酸ウレタン(TDI-アルギン酸)を0.5gずつ5.0g/L CuCl₂水溶液20mlに24時間浸漬することで、それぞれのゲルにCu²⁺イオンを吸着させた。ゲルを純水で洗浄後、凍結乾燥し、Cu²⁺イオン吸着後のゲル0.5gを1N HCl 20mlに浸漬し、20℃に設定したインキュベーターで静置し、上清のCu²⁺イオン濃度の経時変化を追った。Cu²⁺イオン濃度は原子吸光スペクトルによって定量した。結果を図6および7に示す。

銅イオン吸着後の上清中の銅イオン濃度を原子吸光スペ

クトルにて測定し、ゲル1g中に含まれる銅イオン量を算出した。その結果、アルギン酸キトサン0.1gあたりの銅イオン吸着量は8.92mg、ウルバンキトサンゲル0.1gあたりの銅イオン吸着量は8.78mgである。これらの数値を分母にして、上清中の銅イオンの量を分子にして溶出率を求めた。アルギン酸キトサンの方が溶出率が低いことから、より安定に銅イオンを吸着できることが示された。これは、エッグボックスモデルで表される強いキレートサイトによるものと考えられる。

3. 結論

ウルバンキトサン、アルギン酸キトサン、ウルバンウレタンおよびアルギン酸ウレタンの銅イオン吸着の1N塩酸性下における安定性は、ウルバン誘導体よりもアルギン酸誘導体の方が高いことが示された。これは、アルギン酸のもつキレートサイトに起因するものと考えられる。



IPDI: Isophorone Diisocyanate (mixture of isomers); TDI: Poly(propylene glycol), tolylene 2,4-diisocyanate terminated; MDI: 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)

図5. ウルバンウレタンの調製

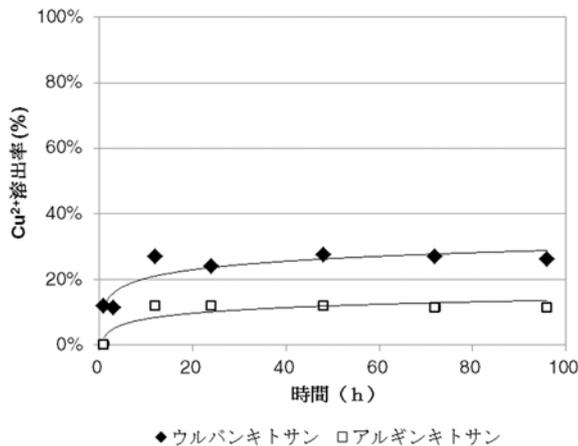


図6. ウルバンキトサン、アルギン酸キトサンからのCu²⁺イオン溶出

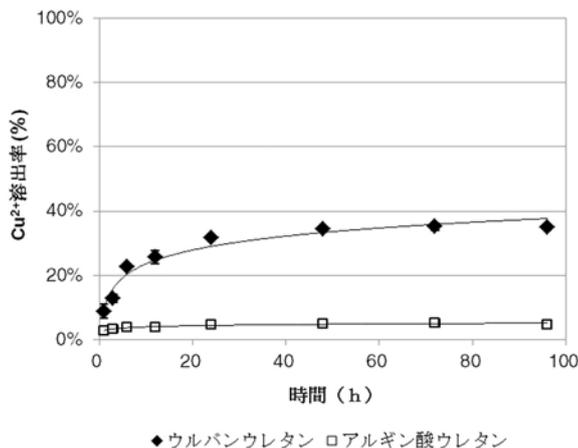


図7. ウルバンウレタン、アルギン酸ウレタンからのCu²⁺イオン溶出

引用・参考文献

- 1) アオサ回収による環境保全効果の経済評価－福岡市の和白干潟を事例として－, 棧敷孝浩・清水幾太郎・玉置泰司・田坂行男, 北日本漁業 Vol. 38, 109-122 (2010).
- 2) Adsorbents for Apheresis Prepared from Polysaccharides of Algae that Threaten Ecosystem Services, Kenichi Kanno, Tetsuya Tanigawa, Yoshihiro Fujita, Naoto Ohnaka, Yuichiro Kubo, Kaito Yoshida, Kota Kojima, Koshiro Nakata, Masafumi Shimohara, *Chemistry & Biodiversity*, Vol.11, pp.1140-1150 (2014)
- 3) Urethane Foam of Sulfated Polysaccharide Ulvan Derived from Green-Tide Forming Chlorophyta: Synthesis and Application in the Removal of Heavy Metal ions from Aqueous Solutions, Kenichi Kanno, Yoshihiro Fujita, Satoshi Honda, So Takahashi and Satoshi Kato, *Polymer Journal*, Vol.46, 813-818 (2014)
- 4) 海藻からの重金属吸着, 月刊 配管技術, 菅野憲一, Vol.57, No.1, 2015年1月号, pp. 26-31 (2015)
- 5) 「海藻から重金属吸着材」2014年4月28日号 日刊工業新聞一面
- 6) 「アオサ駆除 悪戦苦闘」2014年10月21日号 読売新聞九州・山口総合面
- 7) The stability of transition-metal complexes, H. M. N. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, Vol. 3, 3192-3210 (1953).
- 8) Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model, G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith & D. Thom, *FEBS Lett.*, Vol. 32, 195 (1973).