

# 多糖類と重金属イオンおよび荷電微粒子の吸着を利用した河川の浄化に関する研究

山形大学大学院理工学研究科 三俣哲

## [緒言]

近年、藍藻から抽出される多糖類がさまざまな機能性を示すことが明らかになり、新しい機能を有する多糖の探索がさかんに行われている。本研究で取り扱うサクラン (*sacran*) は日本固有種多糖類であり、福岡県の黄金川に自生する光合成微生物藍藻 *Aphanothece sacrum* から抽出される。天然多糖では史上最大の高分子量体であり、液晶性を示すことなどがわかっている<sup>(1,2)</sup> (図1にサクランの構成単糖を示す)。また、分子量が高いため、粘性が非常に高く、保水性に富み、増粘剤、化粧品などに既に応用されている。サクランはアルギン酸ナトリウムなどと同様に、分子内にカルボキシル基を有する。このため、カルシウムイオンやアルミニウムイオンなどの多価イオンを静電的に吸着することができる。北陸先端大のグループはこれまで、サクランがネオジウムイオンなどの希土類イオンを吸着する性質を明らかにしてきた<sup>(3)</sup>。希土類イオンは希少元素であり、イオンの捕捉、回収ができれば産業的にもたいへん有用である。一方、1価塩のリチウム、セシウムも回収が期待されるイオンである。しかしながら、多価イオンの吸着メカニズムである静電的な吸着は期待できず、1価塩の吸着能についてはほとんど調査されていないのが現状である。本研究では、サクランの一価イオン吸着性を調査し、そのメカニズムを提案する。また、山形県、新潟県にまたがる荒川水系において、河川水のイオン除去効果を検討する。

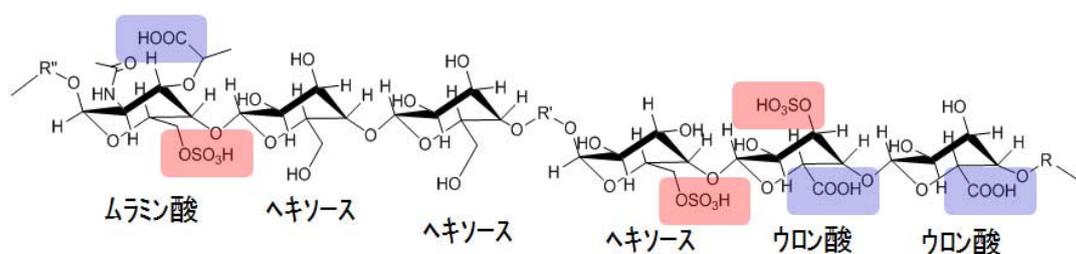


図1 サクランの構成単糖

## [実験方法]

### 水溶液の調整

サクランの抽出には NaOH 水溶液による酸性多糖類抽出法を用いた。サクランを純水に加え 100°C で 1 時間攪拌し、サクラン水溶液を得た。サクラン濃度は 0.1、1.0wt% である。塩吸着実験では、サクラン水溶液に固体状の塩を入れ、加熱攪拌 (90°C × 10 分) した。サクラン濃度は 0.1、1.0wt% である。塩にはアルカリ金属塩 (Li, Na, K, Rb, Cs) を用いた。また、多価塩の吸着実験では希土類金属イオンであるネオジウムイオンを用いた。

### 電気伝導度測定

電気伝導度測定は LCR メーター LCR (HI0KI 3532-50) を用いて交流 2 端子法で行った。印加電圧 0.1V、周波数 42Hz~5MHz、温度 25°C で、二重円筒型ステンレスセル電極を用いた。塩を加える前後で電気伝導度を測定した。

### 粘度測定

粘弾性測定装置 (Anton Paar 社 MCR301) を用いて 25°C における定常流粘度測定を行った。ひずみ速度は  $10^{-4} \sim 10^3$  である。塩の吸着実験と同様に、サクラン水溶液に固体状の塩を入れ、加熱攪拌 (90°C × 10 分) し、その後室温まで冷却した。プレシエアを 1 分間与え、その後測定を開始した。

### 河川水の採取

山形県置賜地方、新潟県を流れる小国川水系で実地試験を行った。調査地点は下流から荒川河口、4 リットルの河川水を採取した。採取した河川水を減圧濃縮し、約 500 倍の濃縮液を得た。この濃縮液にサクランを溶解させた。サクラン濃度は 1wt% である。サクランを加える前後で電気伝導度を測定した。

## [解析方法]

サクラン水溶液の電気伝導度  $\sigma$  (S/cm) は次式から求めた。

$$\sigma = \frac{1}{R} K$$

ここで、 $R$  は 100kHz における電気抵抗、 $K$  はセル定数であり、本実験では 0.042 (1/cm) を用いた。電極分極効果の影響を受けない 100kHz での伝導度を解析に用いた。

金属イオンの吸着量  $q$  は次式から求めた。

$$q = \frac{\sigma_{sp}}{\sigma_s + \sigma_p}$$

ここで、 $\sigma_s$  は多価塩水溶液の伝導度、 $\sigma_p$  はサクラン水溶液の伝導度、 $\sigma_{sp}$  は多価塩を添加したサクラン水溶液の伝導度である。

## [結果と考察]

～1価塩の吸着挙動について～

塩を加える前後でのサクラン水溶液の伝導度を図2に示す。どのイオン種でも塩を添加すると伝導度が低下した。伝導度がイオン濃度に比例することを用いて、イオンの吸着率を伝導度の減少量から求めた。サクラン濃度 1.0wt%、0.1wt%における各イオン種の吸着率を図3に示す。1.0wt%では全てのイオン種でイオン吸着がみられた。また、吸着量はイオン種にほとんど依存しないことがわかった。一方、0.1wt%では吸着は見られなかった。

～1価塩の吸着メカニズムについて～

ポリビニルアルコールのように、OH基を有する高分子が塩を吸着することは良く知られている。サクランにも多数のOH基が存在するので、OH基による塩吸着が考えられる。しかしながら、低濃度では1価塩を吸着しないこと、物理ゲルを形成すると吸着しなくなることから、単なるOH基と塩の吸着ではないことがわかる。図4にサクランの1価塩の吸着メカニズムの概念図を示す。サクランゲルはらせんを巻き

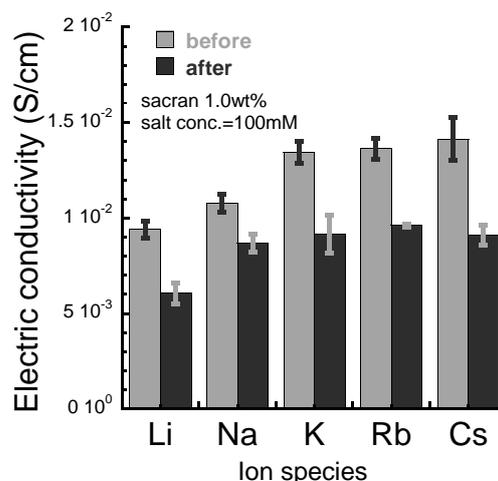


図2 サクランを入れる前後でのアルカリ金属塩水溶液の電気伝導度

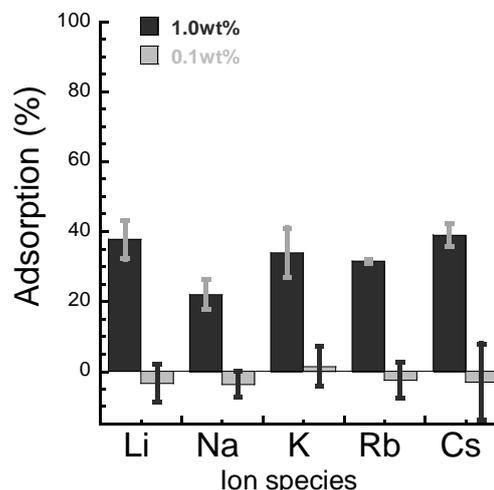


図3 各サクラン濃度におけるアルカリ金属塩の吸着量

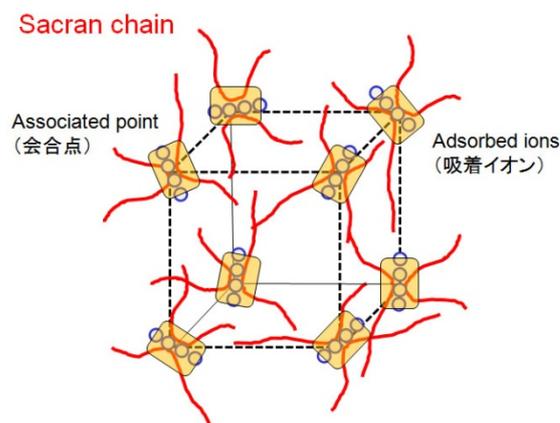


図4 サクランの1価塩吸着メカニズムを示す概念図

た鎖の会合によって架橋を形成している。この会合点に塩が吸着すると考えると、本研究で得られた結果を矛盾なく説明できる。

#### ～サクラン成形品について～

サクランを加熱下で乾燥、湿潤を繰り返すと図5に示すキャストフィルムが得られる。キャストフィルムは半透明固体で、力学的に強く、手で引っ張っても破れない。フィルム状にすることで、ゲル状のサクランより格段に取り扱いが容易になった。このフィルムをレアアースであるネオジムの水溶液に浸漬するとイオンを吸着することがわかった。吸着前後での光の吸収スペクトルを図6に示す。スペクトルの高さからネオジム濃度を見積もることができる。吸着後にピークが低くなり、水溶液のネオジム濃度が低下したことがわかる。吸着比は計算値の3：1となり、フィルム状に成形しても吸着効率が低下しないことがわかった。



図5 サクランのキャストフィルム。イオンを含む水に浸すと吸着する。

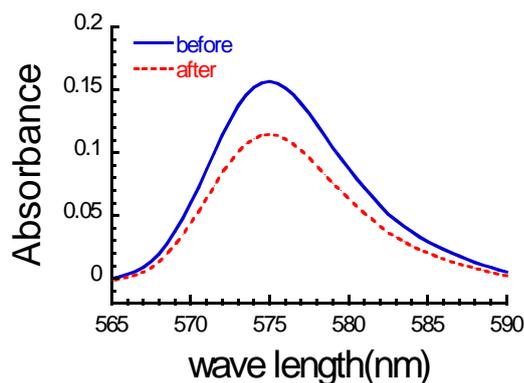


図6 レアアース（ネオジム）の水溶液にサクランフィルムを浸す前後での吸収スペクトル。吸収ピークが低下し、ネオジムイオンを吸着したことがわかる。

#### ～荒川水系での実地試験について～

図7に示す荒川水系の4地点（下流から荒川河口、花立、鷹の巣温泉、小国町若山）で河川水を採取した。濃縮後の河川水に固形のサクランを添加し、イオン吸着実験を行った。一例として、B地点における電気伝導度の変化を図8に示す。伝導度は吸着後に半分以下まで低下し、河川水中のイオンを吸着したことを示している。他の3地点でも伝導度の大幅な低下が見られ、吸着率の平均は49%と計算された。



図7 荒川水系における採水地点。AからDまでの4地点で河川水を採取した。

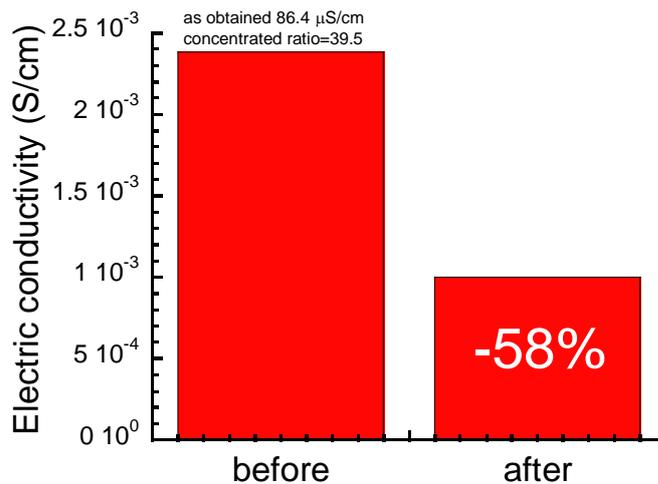


図8 サクランを添加する前後での電気伝導度。およそ半分のイオンを除去できた。

## [結論]

日本固有種藍藻 *Aphanothece sacrum* から抽出された多糖であるサクランの多価イオン、一価イオン吸着挙動について電気伝導度により評価した。サクランは多価イオンを吸着し、ビーズ状のゲルを形成する。吸着は化学量論的であり、アルギン酸ナトリウムなど既存の多糖と同様の吸着機構「静電的吸着」であると考えられる。しかしながら、サクランはアルギン酸ナトリウムでは吸着でき

ない領域で、希土類金属イオン（レアアース）を良好に吸着することがわかった。糖鎖が巨大で水溶液中で大きく拡がるため、効率良く糖鎖間架橋が形成されると考えられる。また、サクランはアルカリ金属などの一価イオンを吸着する。吸着率は非常に高く、イオン種に依存しない。リチウムやセシウムでも50%程度吸着することがわかった。この高い吸着は多価イオンでの静電的吸着では説明できず、糖鎖間の会合部位に取り込まれていると考えられる。荒川水系（山形県・新潟県）における実地試験の結果、一般の河川水に含まれるイオンでも50%程度吸着できることがわかった。

### 【謝辞】

本研究は北陸建設弘済会「北陸地域の活性化」に関する助成事業およびNEDO産業技術研究助成事業（08C46218d）により行われました。ICP発光分析でご協力頂いた高橋義正氏（山形県工業技術センター）、側弘樹氏（島津製作所）に感謝します。共同研究者の北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）金子達雄先生、岡島麻衣子先生、金子大作先生、山形大学三俣研究室の高橋夏樹氏、本田亜斗夢氏、川合巳佳氏の協力に感謝します。

### 【参考文献】

- (1)M. K. Okajima, D. Kaneko, T. Mitsumata, T. Kaneko, J. Watanabe, *Macromolecules*, **42** 3057 (2009).
- (2)M. K. Okajima, M. Nakamura, T. Mitsumata, T. Kaneko, *Biomacromol.*, **11** 1773 (2010).
- (3)M. K. Okajima, M. Nakamura, T. Mitsumata, T. Kaneko, *Biomacromol.*, **11** 3172 (2010).