

令和元年6月20日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06817

研究課題名(和文) 海藻中粘質多糖類を活かした有価金属回収プロセスの基礎研究

研究課題名(英文) Basic study on the recovery of valuable metals by mucopolysaccharides in seaweeds

研究代表者

寺門 修 (Terakado, Osamu)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授

研究者番号：90402487

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：北海道において豊富に獲れる海藻類の中で、現在廃棄されている昆布の仮根や、昆布切削時の加工くずなど、他への利用が極めて困難な未利用資源の利活用を目的とし、バイオソープション(生物吸着)法による金属イオン吸着剤の開発を行った。
真昆布ならびにがこめ昆布粉末試料に対して、バッチ式吸着試験によるCuイオンの吸着等温線(60℃)の測定を行ったところ、25 mg/L付近を境に2段階の吸着挙動を示した。また吸着の速度論的検討を行い、すべての吸着時間において見かけ1次反応、あるいは2次反応として記述できないことも分かった。アレニウスプロットから吸着初期における活性化エネルギーなどを求めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃棄物のバイオソープション法による金属吸着剤への適用としては様々な研究が知られる。しかしながら、海藻類の利用について、農学系・水産系の研究者による報告が知られるが、十分な物理化学的検証が行われていると言えない。

本研究では、北海道で豊富に採れる昆布に着目して、海藻中に保持された状態でのアルギン酸やフコイダンなどのイオン交換サイト量を定量的に明らかにしつつ、各種金属イオンの吸着能を明らかにしたことは学術的に意義が大きいといえる。また仮根部など、これまで検討されなかった部位について、吸着が起きることを明らかにしたことは、廃棄物の有効利用の観点からも有益であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Seaweeds are abundantly harvested in Hokkaido, Japan. The purpose of the present study was to utilize unutilized resources, such as roots of kelp and scraps from processing of kelp, as metal ion adsorbents by the sorption (biosorption) method. The adsorption isotherm at 60 degrees Celsius of Cu ion was measured with a batch type adsorption test for *Saccharina japonica* and *Saccharina sculpera* powder samples. It was found that two-step adsorption behavior was observed around 25 mg/L. Kinetic studies of the adsorption were also conducted. The result showed that an kinetics could not be described by a single first-order reaction or secondary reaction for the whole adsorption times. The activation energy at the initial stage of adsorption were determined from the Arrhenius plot.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：生物吸着 金属回収 海藻

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本は多くの資源を輸入しているが、周囲を海に囲まれた海洋国家であり、海産資源の活用はきわめて重要である。とりわけ海藻類は資源量が莫大であり、食品産業だけでなく、ヨウ素など化学原料としても魅力的な資源である。

これら海藻類はアルギン酸やフコイダンなどの粘質多糖類を含むが、海藻以外の陸上植物には存在しない特有の多糖であり、増粘剤や健康食品などへの用途が実用化されている。一方、仮根や加工くずなど不純物を多く含む廃棄物の食品への利用は困難であり、他の用途開発が不可欠である。

粘質多糖類はカルボキシル基やスルホン基などのイオン交換性官能基を多く持つため、金属イオンの吸着材として極めて有望であると考えられる。海藻など生物体による吸着現象はバイオソープション法として知られているが、金属イオンについては Cd や Pb などの一部金属イオンに関する研究がほとんどで、レアメタルなど溶液中の有用金属回収をターゲットにした研究は国内においても報告に限られる。さらに、海藻の部位の依存性や、海藻中の多糖成分量と吸着金属量との相関など、十分な検討が行われているといえないため、そのギャップを埋めることが本研究開始当初の背景としてあった。

2. 研究の目的

昆布は北海道において豊富に獲れる海藻類の一つである。藻場から採取された昆布のうち、現在廃棄されている仮根や、昆布切削時の加工くずなど、他への利用が極めて困難な未利用資源からバイオソープション(生物吸着)法による金属イオン吸着剤の開発を行うことを本研究の目的とする。昆布などの海藻類にはピラノース環を有したアルギン酸やフコイダンなどの粘質多糖類が豊富に含まれる。これら粘質多糖類には、カルボキシル基やスルホン基などの陽イオン交換性官能基が多く含まれるため、溶液中金属イオンの吸着材として極めて有望であると考えられる。

本研究においては、複数の金属イオンの競争吸着平衡の知見から、最終的には金属分離剤としての材料開発を目指すための基礎研究として、Cu 水溶液などの金属イオン吸着の調査を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

実験試料として北海道道南産の真昆布(*Saccharina japonica*)とがごめ昆布(*Saccharina sculpera*)を用いた。試料は洗浄後に天日乾燥後、カッターミルを用いて粉碎し、350 μm および 250 μm で篩い分けを行って、350 μm 篩上、350 μm 篩下、250 μm 篩下の3種類の粉末を使用した。以下では特に断りのない限り、250 μm 篩下のサンプルを用いた。

本研究では、バッチ式吸着試験を実施した。吸着質溶液として、試薬の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、などの金属塩を純水で希釈し、所定濃度の金属イオン水溶液を調製した。吸着試験の一例として、60 mg/L の吸着質溶液 200 mL に試料 10 mg を加え、液温 60 $^{\circ}\text{C}$ 、マグネチックスターラーを用い、500 rpm で 60 min 攪拌し、5 min ごとに溶液をサンプリングした。

実験後、溶液を濾過して濾液に脱塩処理を行った。その後 ICP-MS 分析を行い、吸着質溶液の残留金属濃度から吸着量を算出し、金属イオン吸着量を求めた。

また、Fourest らの手法に従い、中和滴定による官能基量の定量を行った。60 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した 0.1 M HCl 100 mL に試料 200 mg を加え、500 rpm で 60 min 攪拌し、官能基をプロトン化した。溶液を 7 μm と 1 μm のセルロース製濾紙を用いて濾過し、残渣を滴定試料とした。滴定試料 200 mg を 60 $^{\circ}\text{C}$ の 1 mM NaCl 水溶液 100 mL に分散させ、0.1 M NaOH を 0.2 mL ずつ滴下した。滴下して 1 min 後の電位差、電気伝導度を pH=3.5 から pH=10 付近になるまで測定した。

4. 研究成果

20 $^{\circ}\text{C}$ におけるバッチ式吸着試験を行ったところ、0.4 mmol/g kelp 程度の吸着を示すことが明らかとなった。また、吸着平衡について調査するために、60 $^{\circ}\text{C}$ における Cu イオンの吸着等温線の測定を行ったところ、25 mg/L 付近を境に 2 段階の吸着挙動を示し、低濃度側は Langmuir 型で表される化学吸着として特徴づけられることが明らかとなった。また、高濃度側では濃度に比例して吸着量が増加する様子が認められた。この理由として、低濃度領域における試料表面のゲル層形成が考えられた。また、低濃度側で起こる吸着現象については昆布の種類によって飽和吸着量に大きな差が生じた。この点について、電位差・電気伝導度滴定を実施し、吸着サイト量を定量的に明らかにした。真昆布はがごめ昆布よりもアルギン酸量が多いと考えられるが、滴定からも裏付けられた。

また吸着の速度論的検討を行い、すべての吸着時間において見かけ 1 次反応、あるいは 2 次反応として記述できないことも分かった。アレニウスプロットから反応初期(0 - 10min)における活性化エネルギーが、8 kJ/mol 程度であることが分かった。

さらに、Co や Ni イオンについても検討を行い、2 価の金属イオンの吸着が行われることを確認した。金属イオンによって吸着量に若干の差が見られたが、その要因については明らかにならず、今後の検討課題となった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Shunsuke Kuzuhara, Katsuyuki Kudo, Osamu Terakado, Biosorption of Cu(II) Ions by Kelps, Large Brown Algae Seaweeds, *Saccharina japonica* and *Saccharina sculpera*, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 査読有, Vol. 4, 2018, pp. 455-460

寺門修, 葛原俊介, 海藻中粘質多糖類を活かした有価金属イオン回収プロセス, *アグリバイオ*, 査読無, Vol. 3, 2019, pp. 256-258

〔学会発表〕(計 7 件)

工藤克之, 葛原俊介, 井川美咲, Hanane Moudahk, 寺門修, 海藻中の粘質多糖類による Cu 吸着挙動の検討, 平成 28 年度日本水産学会秋季大会, 2016

井上悠・Hanane Moudahk・井川美咲・寺門修, 海藻中の粘質多糖類による金属吸着挙動の検討, 第 22 回高専シンポジウム in Mie, 2017

工藤克之, 葛原俊介, 寺門修, 褐藻における粘質多糖類の Cu および Zn の吸着特性, 第 22 回高専シンポジウム in Mie, 2017

寺門修, 工藤克之, 葛原俊介, 粘質多糖類を含む海藻による銅イオンの生物吸着挙動, 資源・素材 2017 (札幌), 2017

工藤克之, 寺門修, 葛原俊介, 昆布に含有する粘質多糖類と重金属類の吸着メカニズムに関する検討, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017

濱田宝風, ミスナン ムハammadザイムヒルミ, 葛原俊介, 寺門修, 養殖昆布の非可食部位を用いた金属イオン吸着, 第 23 回高専シンポジウム in KOBE, 2018

今津遼也, Fatima Moudhak, 寺門修, 真昆布の非可食部位を用いた有価金属イオン吸着 第 24 回高専シンポジウム in Oyama, 2019

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

https://www.hakodate-ct.ac.jp/wp-content/uploads/2019/03/37_%E5%AF%BA%E9%96%80_%E3%83%AC%E3%82%A2%E3%83%A1%E3%82%BF%E3%83%AB%E3%83%B%E3%83%97%E3%83%A9%E3%82%B9%E3%83%81%E3%83%83%E3%82%AF%E3%81%AE%E3%83%AA%E3%82%B5%E3%82%A4%E3%82%AF%E3%83%AB%E5%B7%A5%E5%AD%A6.pdf

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：葛原俊介

ローマ字氏名：KUZUHARA, Shunsuke

所属研究機関名：仙台高等専門学校

部局名：総合工学科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：60604494

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。