

グルコマンナンのホウ素吸着能におよぼす pH と金属陽イオンの影響

九州大学大学院 学生会員 ○前畑有吾

九州大学大学院 正会員 大石京子

1. 緒言

現在、ホウ素やその化合物は、ガラス原料、殺虫剤など幅広く用いられている。動植物体内にも微量に存在し、必須元素であるが、過剰に摂取すると、植物では立ち枯れなどの生育障害が報告され、人間では嘔吐、腹痛などの症状が現れることが確認されている。2001年7月には水質汚濁防止法が改正され、ホウ素およびその化合物の淡水域への排水基準値が 500mgB/L から 10mgB/L へと改訂された。そのため、ホウ素を効率よく除去、回収する技術の開発が急務となっている。

ホウ素は、糖類の中のジオール基と錯体を形成し、固定化されることが知られている¹⁾。そこで本研究では、多糖類の一種で、生分解性であるグルコマンナンのホウ素除去能について検討した。ジオール基をその分子内に含む半重合体グルコマンナンのホウ素吸着特性について、pH が与える影響を検討し、さらに、金属陽イオン共存下におけるホウ素吸着への影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 材料およびホウ素の定量方法

半重合体グルコマンナンについては、清水化学(株)製の素材をそのまま実験に用いた。また、ホウ素濃度はアゾメチンH法で定量した。

2.2 半重合体グルコマンナンのホウ素吸着特性

半重合体グルコマンナン 15g をホウ素溶液 300mL に加え、4時間振とうした。溶液の濃度差から半重合体グルコマンナン 1g あたりの吸着量(mgB)を算出した。ホウ素は水溶液中ではホウ酸や、その陰イオンとして存在し、酸解離定数 $pK_a=9.2$ を境に3価のホウ酸(H_3BO_3)、4価のホウ酸陰イオン($B(OH)_4^-$)の割合が逆転する。そこで、溶液の pH として、 H_3BO_3 優位の 7 以下、 $B(OH)_4^-$ 優位の 11 以上、両者が約 1:1 となる 9 の 3 条件を設定した。また、初期濃度はそれぞれの pH について、10,50,100,500,1000mgB/L とした。

2.3 ホウ素吸着能に対する金属陽イオンの影響

半重合体グルコマンナン 15g を 50mgB/L 溶液 300mL に加え、 $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ をホウ素と等モルになるように、それぞれの塩化物の溶液で加えた。1N の NaOH または KOH で pH を 11 以上に調整した後、4時間振とうし、溶液の濃度差から半重合体グルコマンナン 1g あたりの吸着量(mgB)を算出した。

2.4 ホウ素吸着能に対する 2 価金属陽イオンのモル比の影響

半重合体グルコマンナン 15g を 50mgB/L 溶液 300mL に加え、 Ca^{2+}, Mg^{2+} をホウ素とのモル比が $Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+} / B$ としてそれぞれ $10^{-2}, 10^{-1}, 10^0$ となるように、それぞれの塩化物の溶液で加えた。1N の NaOH で pH を 11 以上に調整した後、4時間振とうし、溶液の濃度差から半重合体グルコマンナン 1g あたりの吸着量(mgB)を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 半重合体グルコマンナンのホウ素吸着特性

異なる初期濃度、pH における半重合体グルコマンナンへのホウ素吸着量を図1に示す。pH により吸着量に差が見られ、11 以上で最も大きな吸着量が得られた。半重合体グルコマンナンは、粉末表面が膨潤するものの、水に不溶である。また、グルコマンナンは重合する過程において、その分子内に水素結合が形成され、吸着官能基であるジオール基が失われるという性質がある。そのため、完全に重合したゲルなどとは異なり、半重合状態で維持されている本素材においては、グルコマンナン分子内にジオール基が残存している状態にあると考えられる。

これらのことから、ホウ素はグルコマンナン分子内のジオール基と錯体を形成し、固定化されることによって吸着され、除去されたと考えられる。また、ホウ素はホウ酸陰イオンとして 4 価の状態で糖類と錯体を形成する。そのため、図1より、pH の上昇に伴って $B(OH)_4^-$ の存在割合が大きくなると吸着量が増加し、さらに、 $B(OH)_4^-$ が優位となる pH11 以上の条件が最も吸着に有利であるということも示唆された。

キーワード：ホウ素，吸着，除去，グルコマンナン，金属陽イオン

連絡先：九州大学 工学部 都市環境工学研究室(〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 番地 Tel. 092-802-3423)

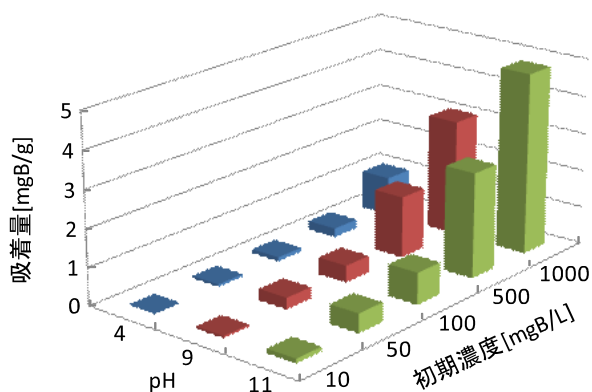


図1 異なる初期濃度, pHにおける半重合体グルコマンナンへのホウ素吸着量

3.2 ホウ素吸着能に対する金属陽イオンの影響

1NのNaOHまたはKOHでpHを調整したときの金属陽イオン添加によるホウ素吸着量への影響を図2に示す。1価の Na^+ や K^+ に比べ、2価の Ca^{2+} や Mg^{2+} を添加した場合に、吸着量がわずかに増加する傾向が見られた。水溶液中のホウ素は $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の形態で糖類のジオール基と錯体を形成するため、錯体は電気的に負に帯電している。そこに2価の金属陽イオンが加わることによって、これらの錯体同士を担持して結び付け、より強固にホウ素を固定化していることが、植物の細胞壁中でのホウ素の存在機構として知られている。この実験においても、同様のメカニズムによってホウ素がより強固にグルコマンナン分子中に固定化されたために、吸着量が増加したものと考えられる。したがって、この結果から、特に2価の金属陽イオンについては、ホウ素の吸着に有利に作用することが示唆された。

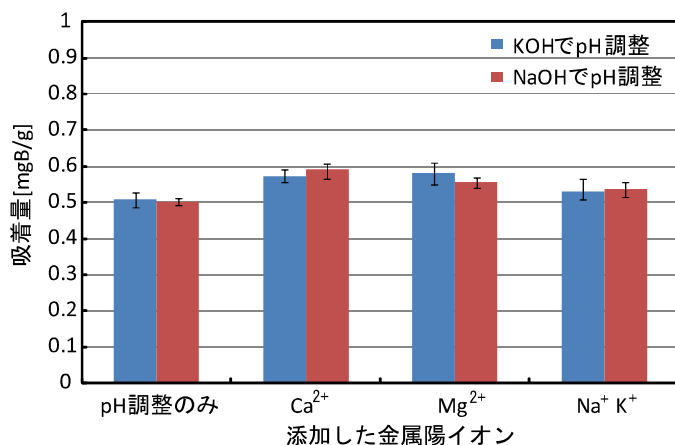


図2 金属陽イオン添加による半重合体グルコマンナンへのホウ素吸着量への影響

3.3 ホウ素吸着能に対する2価金属陽イオンのモル比の影響

3.2において、 Ca^{2+} または Mg^{2+} の添加によって、ホウ素の吸着量が増加した。そこで図3には、 Ca^{2+} および

Mg^{2+} をホウ素とのモル比を変化させて添加した際の、ホウ素吸着量への影響を示す。 10^{-2} および 10^{-1} のモル比では、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} のどちらを添加した場合も吸着量が向上することではなく、等モル添加した場合のみ吸着量が増加する結果となった。ホウ素の錯体形成の過程においては、錯体同士が直鎖状に担持されるという構造をとり、およそ等しいモル数のイオンが必要となったため、等モルの場合のみ吸着量が増加したのと考えられる。今後は、これらのイオンのモル比をさらに増加させ、その影響について検討していく必要がある。

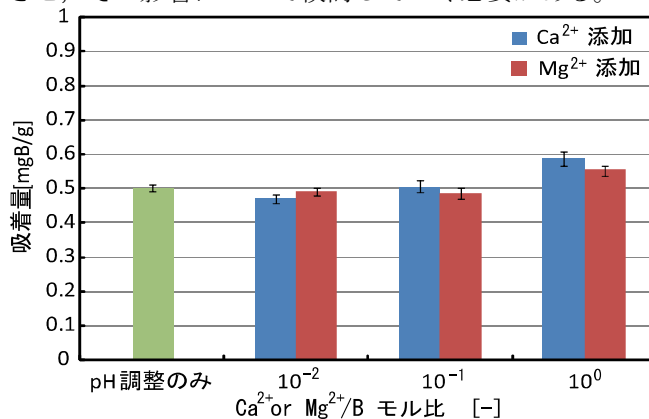


図3 異なるモル比で Ca^{2+} または Mg^{2+} を添加したときの半重合体グルコマンナンへのホウ素吸着量への影響

4. 結論

- 1) 半重合体グルコマンナンは高いホウ素除去能をもち、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ が優位となるpH11以上の条件で最も大きな吸着量を示した。
- 2) 金属陽イオン共存下では、1価よりも2価のイオンの方がホウ素の吸着により有利に作用し、 Ca^{2+} または Mg^{2+} の添加によって吸着量が増加した。
- 3) Ca^{2+} or Mg^{2+} / B のモル比を 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 と変化した結果、 10^0 のみで吸着量が増加したため、これらのイオンは、等モルの場合に吸着に有利に作用することが示された。

5. 参考文献

- 1) 松永俊郎, 石井忠 (2003) 植物体内でのホウ素の化学形態と動態・機能 -1999年以降の研究を中心に-, 季刊肥料, Vol.96, pp.64-70

6. 謝辞

研究を進めるにあたり、清水化学(株)よりグルコマンナン素材を提供していただきました。また、本研究は九州大学 P&P(代表:大嶺聖准教授)および工学研究院女性研究者研究助成を受けました。ここに記し、謝意を表します。