

グルコマンナンを用いた溶存態ホウ素の除去に関する検討

九州大学工学部 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、ホウ素及びその化合物は、耐熱・硬質ガラスの原料、釉薬、消毒剤、中性子吸収剤など幅広く用いられている。また、植物の生育においてもホウ素は必須の元素であり、動物の体内にも微量に存在する。しかし、過剰に摂取した場合、植物の立ち枯れなどの生育障害が報告され、人間では嘔吐や腹痛などの症状が確認されている。2001年7月には水質汚濁防止法が改正され、ホウ素及びその化合物の淡水域への排出基準値が、ホウ素として 500mg/L から 10mg/L へと改訂された。そのため、ホウ素を排水中から効率よく除去、回収する技術の開発が急務となっており、シリカゲルなどを用いた吸着剤が提案されている¹⁾。

ホウ素は、糖類の中に含まれるジオール基とキレート錯体を形成し、固定化されることが知られている²⁾。そこで本研究では、その性質を利用し、多糖類の一種であるグルコマンナンのホウ素の吸着除去能について検討した。吸着体としてグルコマンナンをアルカリ条件下でゲル化させたものと、水に不溶の粉末である半重合体の2種類を用いた。さらに、その除去率を向上させることを目的として、前者に単糖類(グルコース、あるいはマンノース)を加えてゲル化し、その効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 材料およびホウ素の定量方法

グルコマンナン(レオレックス RS)を質量比率3%で水と攪拌し、重合剤として Na_2CO_3 あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をグルコマンナンの質量比率で 5%となるように加えた。80°Cの水浴でゲル化させた後、1cm角の立方体に切り、これをゲル状吸着体とした。また、半重合体のグルコマンナン(プロポール ISLB)については、プロポール ISLB の粉末をそのまま用いた。グルコマンナンは、いずれも清水化学(株)製を使用し、ホウ素濃度はアゾメチンH法で定量した。

2.2 グルコマンナンゲルのホウ素吸着特性

2.1により作成したゲルをホウ素溶液 300mL に 80

個加え、4時間振とうした。実験前後の溶液のホウ素濃度変化から、100個あたりの吸着量(mg)を算出した。ホウ素は、その水溶液の pH によって存在形態が異なり、酸解離定数 $\text{pK}_a=9.2$ を境界にして 3 価のホウ酸 (H_3BO_3)、4 価のホウ酸陰イオン ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) の割合が逆転する。そのため、この実験では溶液の pH をホウ酸が優位となる 7 以下、ホウ酸陰イオンが優位となる 11 以上、両者が約 50:50 で存在する 9 の 3 条件を設定した。また、吸着特性を検討するために、溶液の初期濃度は 10,20,100,300,500,1000mgB/L とした。

2.3 ゲルのホウ素吸着能に対する単糖類添加の効果

グルコマンナンにグルコース、またはマンノースをそれぞれ質量割合 0.33,0.67,1.0 で加え、2.1の方法によりゲルを作成した。これらを 50mgB/L 溶液 200mL に加えて 4 時間振とうし、溶液の濃度変化からホウ素除去率を算出した。

2.4 半重合体グルコマンナンのホウ素吸着能の検討

プロポール ISLB を 50mgB/L 溶液 300mL に固液比がそれぞれ 1:100,1:30,1:20 となるように加え、24 時間振とうした。他と同様、溶液の濃度変化によりホウ素除去率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 グルコマンナンゲルのホウ素吸着特性

異なる初期濃度、および pH における、ホウ素吸着量を図 1 に示す。各 pH 領域において、同じ初期濃度では同程度の吸着量を示す結果となった。本来、ホウ素と糖類が錯体を形成する過程においては、ホウ素は 4 価で結合するため、ホウ酸陰イオンで存在している高 pH 領域の方が、より吸着量が増加することが期待される。しかしながら、溶液の pH に関係なく、いずれも算出した除去率は 20% 前後であった。

したがって、ゲル状の吸着体では、グルコマンナンへの吸着ではなく、分子拡散によってゲル内部へホウ素が浸透したことが示唆された。これは、ゲルが重合する過程においては水素結合が形成され、ジオール基が減少するため、ホウ素がそれらと結合できなかったことによるものと考えられる。よって、重

合によりジオール基が減少しているゲルにおいては、吸着の効果はわずかであると考察される。

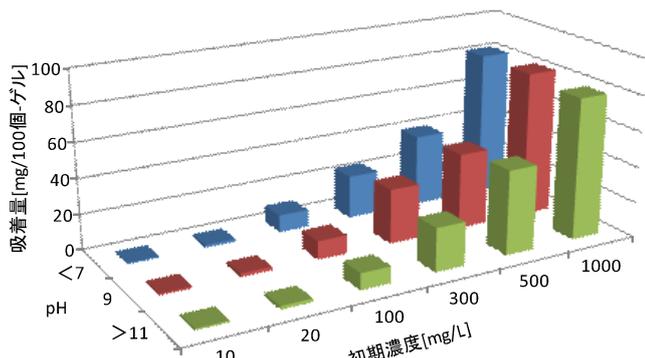


図1 異なる初期濃度, pHにおけるグルコマンナンゲルへのホウ素吸着量

3.2 ゲルのホウ素吸着能に対する単糖類添加の効果

グルコース, またはマンノースをゲルに添加した際のホウ素除去率を図2に示す。グルコースとマンノースは, それらの分子内にOH基を持ち, ホウ素の吸着に有利に働くと考えられる。しかし, これらの単糖を添加しても, 除去率は大きく変化しなかった。また, この実験では加温の段階でゲルが黄褐色に変色し, 振とう中に脱色するという現象が見られ, 同時に溶液が着色した。これは, ゲルに添加された糖が振とう中に溶液へ浸出したためであると考えられ, ゲル内に捕捉されなかったことを示している。そのため, ゲル状吸着体では吸着による除去は困難であり, 単糖類添加においても, ゲル内に捕捉させる工夫が必要であると考えられる。

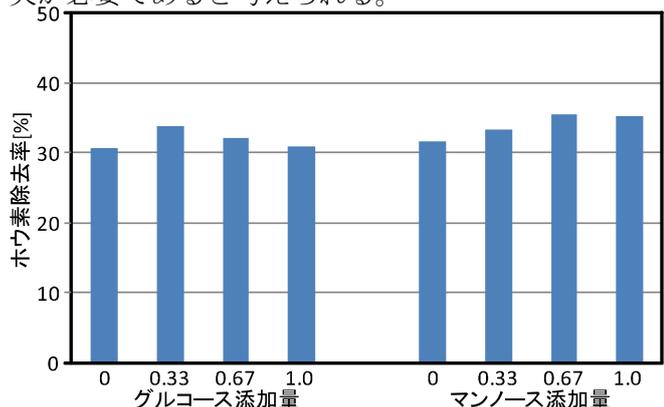


図2 グルコマンナンゲルのホウ素吸着能への単糖類添加による効果

3.3 半重合体グルコマンナンのホウ素吸着能の検討

3.1より, グルコマンナンゲルにおいては, 重合に伴いホウ素が結合するジオール基が減少するため, 吸着効果が小さいということが示唆された。そこで, 図3には半重合体のプロポールISLBを用いた際の異なる固液比でのホウ素除去率を示す。固液比が1:100

の場合は除去率が11.6%であったのに対し, 1:30では36.8%と除去率が大きく向上した。プロポールISLBは, 粉末表面は膨潤するが, 水に不溶であるという性質をもつ。ゲルと異なり, 膨潤では溶液中のホウ素のみが浸透することはないため, 半重合体の形状においては, 吸着によってホウ素が除去されたと考えられる。また, 50mgB/Lの条件では固液比1:30と1:20において除去率は大きく向上せず, 1:30がより効率的という結果となった。今後は, 溶液の初期濃度やpHの影響などを検討していく必要がある。

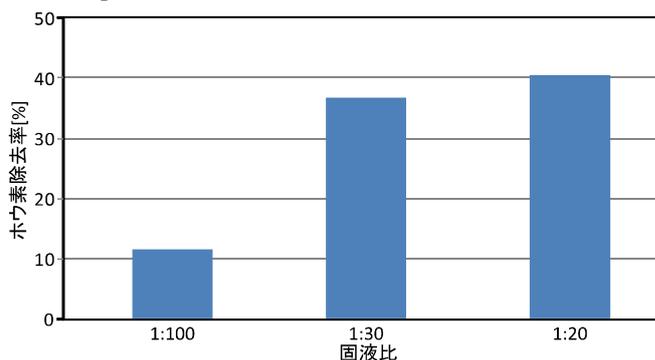


図3 プロポールISLBによる異なる固液比下でのホウ素除去率の変化

4. 結論

- 1)ゲル状の吸着体については, 溶液のpHによる吸着量の変化は見られず, 吸着による除去効果を確認することはできなかった。
- 2)ゲルにグルコースやマンノースを添加しても, ゲル内に捕捉されずに溶出してしまったため, 除去率が大きく向上することはなかった。
- 3)半重合の吸着体では, 吸着による除去効果が確認され, 吸着特性については今後の検討課題となった。

5. 参考文献

- 1) 谷藤浩介, 清家泰, 奥村稔(2009) シリカゲルによる水中ホウ素の吸着除去, 分析化学, Vol.58, No.8, pp.767-770
- 2) 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年以後の研究を中心に-, 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, ゲルの作成方法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。