

## ホタテガイ中腸腺を用いた金属吸着剤の試作

富田 恵一, 若杉 郷臣, 高橋 徹, 長野 伸泰

### Absorbent for Metal Elements using Midgut Gland of Scallop

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Touru TAKAHASHI, Nobuhiro NAGANO

#### 抄 録

ホタテガイ中腸腺を用い、煮沸、エタノールによる脱脂および塩酸による洗浄処理を行うことにより、新たな金属吸着剤を試作した。各種金属元素の吸着挙動を調べた結果、中性下では亜鉛、金、銅、鉛、パラジウム、カドミウムおよび白金を吸着し、強酸下では金、パラジウムおよび白金を選択的に吸着することが分かった。金濃度 4 mg/L溶液を用い固液比 1 : 50での吸着試験では、吸着率99.7%で分配比 (D) 17600が得られた。また、1000mg/L溶液からの吸着では、金の最大吸着量は湿重量当たり1.1%となった。さらに0.001mg/Lの希薄溶液でも吸着率90%が得られた。また、ゲル浸透クロマトグラフ-ICP質量分析法 (GPC-ICP-MS) により金属吸着後の試作吸着剤の分子量を調べた結果、カドミウムと貴金属では金属を吸着している高分子が異なっていることが示唆された。

キーワード：ホタテガイ、中腸腺、吸着剤、金属元素、金

#### Abstract

The new metal absorbent was produced experimentally which was made from midgut gland of scallop by consecutive treatments of boiling, degreasing by the ethanol and removal of metal elements by hydrochloric acid. By examining the adsorption behavior of metallic elements variously, it was proven that the absorbent adsorbed zinc, gold, copper, lead, palladium, cadmium and platinum under neutral condition, and that it selectively adsorbed gold, palladium and platinum under strong acid condition. In adsorbed test using the 4mg/L gold solution under solid-liquid ratio of 1:50 condition, 99.7% of the adsorbed rate and 17600 of the distribution ratio (D) were obtained. And, the maximum amount of gold absorption was 1.1% per wet weight in the adsorption from the 1000mg/L solution. And, 90% of the adsorbed rate from the 0.001mg/L solution was also obtained. By the result of measurement of molecular weight of the absorbent after adsorption by gel permeation chromatograph-inductively coupled plasma mass spectrometry (GPC-ICP-MS), it was indicated that the polymer that had adsorbed the metal are different in cadmium and precious metals.

KEY-WORDS : Scallop, Midgut Gland, Absorbent, Metal Element, Gold

#### 1. はじめに

北海道における水産業は基幹産業として重要な位置を占めており、それに伴い、多量の水産系廃棄物が発生している。

これまで、筆者らはホタテガイおよびイカの加工残さを対象に、重金属除去技術や飼肥料用原料化技術を検討し<sup>1)</sup>、その成果の一部はホタテガイ加工残さりサイクルプラントの処理プロセスとして活用されている。一方、田丸らは、ホタテガ

事業名：一般試験研究

課題名：水産バイオマスを利用した重金属吸着剤の開発に関する研究

イやイカの内臓がカドミウムなど特定の金属を生体濃縮することを明らかにしているが<sup>2)</sup>、これらの水産廃棄物について海産物特有の金属濃縮機能を活かした高付加価値材料としての利用についてはほとんど検討されていない。

本研究では、重金属を濃縮する機能性を持つホタテガイ中腸腺に、比較的簡易な処理を施し、その金属吸着特性を調べることにより、新たな金属吸着剤としての可能性を検討することを目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 試料

道内水産加工場から排出されたホタテ加工残滓を使用した。水産加工場でボイルされた北海道産ホタテガイの貝柱以外の軟体部で、速やかに約 $-20^{\circ}\text{C}$ で冷凍保存したものである。実験時に家庭用電子レンジ（300 g, 400W, 5 min）で解凍した後、中腸腺のみを取り出して以下の試験に用いた。

### 2.2 試薬

分析用の純水はヤマト科学製 Autostill WA73 型蒸留イオン交換水を用い、試薬調製には純水を MILLIPORE 製超純水製造装置 Milli-Q Academic で精製した超純水を使用した。脱脂には、関東化学製特級エタノールを用いた。金属元素分析時、有機物分解用には関東化学製電子工業用 EL グレード硝酸、原子吸光分析用過塩素酸、過酸化水素水および硫酸を使用した。pHの調整には関東化学製特級塩酸、特級酢酸、特級アンモニア水を用いた。吸着試験に用いる金属溶液として、MnはMerck製、Co, Ni, CuはSPEX製、Zn, Rh, Pd, Cd, Pt, Au, Tl, Pbはキンダ化学製原子吸光分析用標準溶液（各1000mg/L）を用いた。試作した吸着剤のタンパク質の分解試験には和光純薬工業製ペプシン（1：10000）（ブタ胃粘膜由来）を用いた。金属結合高分子の分子量分析には純正化学製特級3-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール（以下トリスと記載）、一級2-メルカプトエタノール、関東化学製特級尿素、和光純薬工業製特級ドデシル硫酸ナトリウム（以下SDSと記載）を用いた。

### 2.3 装置および器具

ホタテガイ中腸腺の破碎混合には家庭用食品ミキサー岩谷産業製IFM-700Gを用いた。固液分離などに使用する遠心分離器は、低速心力用には国産遠心器製H-100B2型にガラス製遠心管をセットして、大量処理または高速心力用には日立製作所製himacCR21型にR10A型ローター（500mL用）、R20A2型ローター（50mL用）、R21A型ローター（8.2mL用）を装着しPA製遠心管をセットして使用した。金属吸着を行うときの攪拌には井内栄堂製デジタルホットプレートスターラーDP-2Lを使用した。pH測定には電気化学計器(株)製のpH/イオンメータMODEL IOL-50に6157-0.65 W型ガラス複合電

極を装着して用いた。

各金属分析にはICP発光分光分析法では島津製作所製ICP発光分光分析装置ICPS-8100特、ICP質量分析法では横河アナリティカルシステムズ製ICP質量分析装置HP4500を用いた（以下ICP-MSと記載）。金属含有高分子の分子量測定にはMetrohm製861 Advanced Compact ICにShodex製ガードカラムOHpac SB-Gと水系ゲル浸透クロマトグラフィー用カラムOHpac SB-804を装着し、前述のICP質量分析装置を検出器として直接接続して使用した（以下GPC-ICP-MSと記載）。灰試料の概略組成（半定量値）はリガク製RIX-3000型蛍光X線分析装置を用い、ファンダメンタルパラメータ法（FP法）により求めた（以下XRFと記載）。XRF測定の前試料保持および分析時の溶液濾過には東洋濾紙製No.5C濾紙を使用した。吸着試験後の吸着剤の強熱灰化にはニッカト製磁性坩堝B0型を用いた。その他の器具類で特に記載のないものは原則としてパイレックスガラス製を用いた。

### 2.4 脱脂処理と処理物の金属含有量および吸着試験方法

ホタテガイ中腸腺は多量の脂質を含み、その不飽和度が高いことから、酸化により固化し、吸着性能を低下させると考えられるため、エタノールによる脱脂を試みた。

脱脂方法は、ホタテガイ中腸腺をミキサーで破碎した後、その70 gに対しエタノールを70mL添加、塩析効果および酸化防止のため塩酸を5 mL添加しガラス棒で攪拌した。得られた中腸腺スラリーを遠心分離（3000rpm, 10min）により脱脂し、得られた固体の重量体積比4倍量の1 M塩酸で1回脱重金属を行い、さらに固体の重量体積比4倍量の純水で洗浄後、遠心分離を行い試作吸着剤とした。なお、比較のための無脱脂の試料は固体の重量体積比4倍量の1 M塩酸で2回脱重金属を行い、さらに同様に純水で洗浄後遠心分離を行い吸着試験に使用した。

試作吸着剤の不純物成分を知るために、試作吸着剤を石英ビーカー中で硝酸および過酸化水素水によって分解し、ICP-MSにより定性、半定量分析を行い含有不純物を確認した。なお、装置の感度補正曲線はLi, Y, In, Tlの4元素で校正した。

吸着試験は以下のように行った。試作した吸着剤1.0 gを200mLビーカーにとり純水を加えて約50mLとして、2 M酢酸アンモニウム溶液を10mL加え、所定の濃度の金属溶液を加え、アンモニア水でpH6.0 $\pm$ 0.1に調整し、純水で希釈してほぼ正確に100mLに希釈したのち、長さ3 cm PTFE攪拌子を入れ、300rpmで1 h 攪拌する。攪拌後のスラリー溶液を3000rpmで5 min遠心分離し、上澄を全量回収し、酸分解後100mLに定容しICP発光分光分析法で定量する。当初添加した金属量と回収した溶液に残存する金属量より吸着された金属量を算出し、吸着率を求めた。

なお、脱脂による影響の検討には、Cd濃度2 mg/Lの試験溶液で吸着試験を行った。

## 2.5 金属元素類のスクリーニング

多くの元素に関して試作吸着剤の性能を確認するため、中性で混合しても安定で分析前処理の酸分解時にも揮散や難溶性沈殿が生じない元素12種類（Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd, Cd, Pt, Au, Tl, Pb）を選定し、各金属濃度を4 mg/Lとした混合溶液により吸着試験を行った。その他の条件は2.4と同様とした。

## 2.6 pHの影響

元素のスクリーニングで吸着率が比較的高かった7元素を対象に、吸着率のpH依存性を調べた。なお、試作吸着剤は2 gとし、各金属濃度は4 mg/Lで50mLとした。pH1は塩酸により、pH3~7は試験溶液中で0.2Mになるように酢酸を加え、アンモニウム水添加によりpHを調整し、吸着試験を行った。その他の条件は2.4と同様とした。

## 2.7 吸着速度の検討

Auを対象にその吸着速度を調べた。溶液濃度を0.1mg/Lで100mL、塩酸を加えて約pH1として、そこに試作吸着剤を1.0 g加え、吸着処理時間を5~60minに変化させ、遠心分離（処理時間15min）を行って溶液濃度を分析することにより吸着率を算出した。その他の条件は2.4と同様とした。

## 2.8 溶液濃度と吸着率の関係

Auを対象に溶液濃度と吸着率の関係を調べた。Au濃度0.001, 0.01, 2, 10, 50, 100, 1000mg/Lの溶液50mL(pH1に調整)に試作吸着剤を1.0 g加え、吸着処理時間60minとし、遠心分離（処理時間15min）を行って溶液濃度を分析することにより吸着率を算出した。その他の条件は2.4と同様とした。

Au1000mg/L溶液を吸着させた固相を磁性坩堝中で風乾し、水分を測定した。さらに、Auの揮散を抑えるため硫酸を0.5mL滴下後ガスバーナーで強熱し、灰分を求めた。その後、得られた灰を濾紙上に広げて厚さ6 μmのPET膜で覆い、XRFによる不純物分析を行った。さらに灰に王水を5 mL添加しAuを溶解させ残さを濾別後定容して、ICP-AESによりAuを定量した。

## 2.9 1 M塩酸でのAu吸着挙動および試作吸着剤の保存安定性

吸着されたAuに関して、酸による脱着挙動を調べるため、Au濃度を10mg/L、酸濃度を1 M塩酸として、Au吸着率を求めた。その他の条件は2.4と同様とした。

また、試作吸着剤の長期保存安定性を調べるため、約5℃で約8ヶ月間保存した試作吸着剤を用いて、Au濃度10mg/L、pH1, 50mL溶液での吸着試験を行った。その他の条件は2.4と同様とした。また、保存条件を確認するため試作吸着剤のpHを測定した。

## 2.10 ペプシン分解処理による吸着特性の変化

試作吸着剤の金属吸着機構に関する情報を得るため、試作吸着剤に含まれるタンパク質を一部分解し、吸着特性の変化を調べた。

三角フラスコに試作吸着剤を10.0 gとりペプシン0.20 gおよび0.1M塩酸を200mL加え水浴により38℃で24h保持してタンパク質を分解し、遠心分離（3000rpm, 20min）により固相（4.8 g）を回収した。

次に、これを用いた吸着試験（pH1およびpH6）を行った。なお、吸着試験液は50mL、金属イオンはCu, Zn, Pd, Cd, Pt, Au, Pbの7元素でそれぞれ5 mg/L、ペプシン分解試作吸着剤は1.0 gとして、吸着試験を行って各元素の吸着率を求めた。pH1.0での吸着試験は0.1M塩酸性として、pH6.0での吸着試験は0.2M酢酸アンモニウム緩衝液とした。その他の条件は2.4と同様とした。

## 2.11 GPC-ICP-MSによる金属吸着高分子の分析

さらに、金属吸着サイトの情報を知るため、金属を吸着した試作吸着剤をSDS添加によりそのまま可溶化しGPC-ICP-MSにより金属吸着高分子の分子量を調べた。可溶化は辻らの方法<sup>3)</sup>およびSDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法での前処理<sup>4)</sup>を参考にした。

まず、Cu, Zn, Pd, Cd, Pt, Au, Pbの7元素の金属濃度を5 mg/L、pH6.0にした吸着試験液50mLを用い、それ以外の条件は2.4と同様の方法で試作吸着剤に金属を吸着させる。遠心分離後、固相部分をビーカーに取り、10mMトリス塩酸緩衝液（pH8.5）-2%メルカプトエタノール-8 M尿素-2% SDS溶液を25mL加え、スターラーで24h, 400rpm, 常温で攪拌し、可溶化させた。その後、48000G, 30minで遠心分離して溶液部分を回収し、GPC-ICP-MSに導入し各金属を含む高分子の分離測定を行った。測定条件を表1に示す。

表1 GPC-ICP-MSの測定条件

ゲル浸透クロマトグラフ測定条件	
カラム:	Shodex OHPak SB-804 HQ+SB-G
溶離液:	0.2M酢酸アンモニウム緩衝液-1.0M尿素(pH5.5)
流速:	1.0mL/min
試料注入量:	20 μL
ICP質量分析測定条件	
測定質量数:	Cu(63), Zn(66), Pd(105), Cd(111), Pt(195), Au(197), Pb(208)
各質量数積分時間:	0.1s
測定周期:	0.718s
高周波出力:	1200W
ネブライザ:	バビントン型
キャリアガス流量:	1.10L/min
試料導入:	クロマトグラフ直結

## 3. 結果および考察

### 3.1 脱脂の影響の検討および試作吸着剤の金属含有量

Cdの吸着率を表2に示す。エタノール脱脂を行った試料の吸着率は脱脂操作を行わない試料とほとんど変化が見られ

なかったことから、脱脂操作による吸着性能に対する影響はほとんどないと考えられる。そのため、以下保存性を考え、以後エタノール脱脂した試料を用いて試験を行うこととした。

この試作吸着剤の半定量分析結果 (0.5mg/kg-w以上) を表3に示す。主な不純物としてFe, Al, Mg, Na, Ca, Kが200mg/kg-w以下含まれていたが、ホタテガイ中腸腺に含まれていたNa(30300mg/kg-d), K(23400mg/kg-d), Mg(3630mg/kg-d), Ca (2180mg/kg-d)<sup>2)</sup>およびZn (20~40 mg/kg-w), Cd (10~50mg/kg-w), Cu (2~9mg/kg-w)<sup>3)</sup>などのアルカリ, アルカリ土類元素および重金属元素はこの処理により除去されており、ほとんど含有しないことが分かった。しかし、ホタテガイ中腸腺には核酸, タンパク質およびホタテガイが摂餌した珪藻が含まれており、それに由来するP, S, Si等の含有が予想されるが、ここで用いた分析法ではP, S, Si等は分析できなかった。

表2 Cdの吸着率に及ぼす脱脂の影響

試料	吸着率(%)
無処理	32.0
エタノール脱脂	35.0

表3 試作吸着剤の無機元素濃度(半定量)

元素	濃度(mg/kg-w)
Fe	190
Al	95
Mg	30
Na	10
Ca	9.5
K	8.8
Ti	4.8
Mn	1.2
Zn	0.6
Cd	0.5

### 3.2 金属元素類のスクリーニング

吸着試験後に遠心分離した試料の写真を図1に示す。3000 rpmで5 minの条件で、上澄みはほぼ透明になり固液分離は良好であった。このことから、吸着剤として各種用途に使用しても、金属吸着後の固液分離は比較的容易であると考えられる。

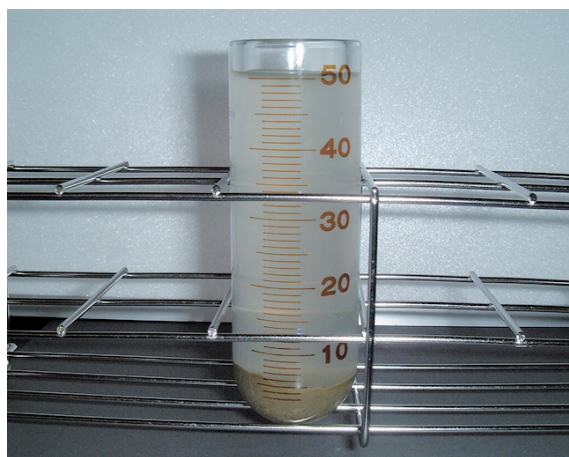


図1 吸着試験後に遠心分離した試料溶液と固相

各元素の吸着率を図2に示す。Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Pbの吸着率が60%を越え、比較的高いことが分かった。また、この結果からPtの吸着率は高いがRhは低い、Znの吸着率は高いがCdは低いなど、同族の元素でも吸着能に大きな差が見られた。また、生きているホタテガイ中腸腺では高濃度を示すCdは40%以下と大きな吸着率を示さなかった。

このことから、ホタテガイ中腸腺がCdを非常に高い割合で生体濃縮するのは、生きているホタテガイがCdを含有するプランクトンなどを摂餌して濃縮しているためと推測することができる。

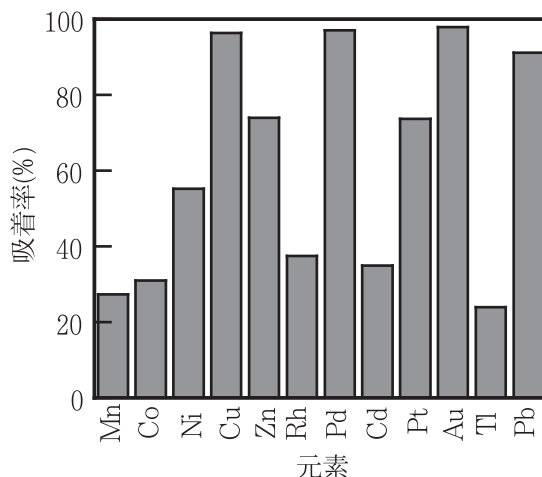


図2 各元素のpH6における吸着率

### 3.3 pHの影響

吸着率の高いCu, Zn, Pd, Pt, Au, PbとCdを加えた7元素についてpHの影響を調べた。図3に示した実験結果から、Cd, Pb, Znはこの範囲ではpHが高くなるほど吸着率が上昇した。また、CuはpHが高くなるほど吸着率が上昇するがpH5と7での吸着率には差がなく、Zn, Cd, Pbに比べ低いpHから吸着率が上昇することが分かった。また、これらの元素はpH1では吸着率が10%以下となりほとんど吸着されな

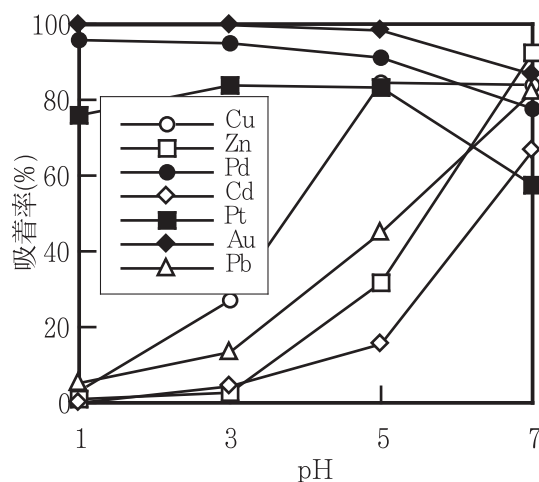


図3 各元素の吸着率に及ぼすpHの影響



いことが分かった。それに対して、Au, PdはすべてのpH範囲で吸着率が高く、pHが低いほど吸着率が高くなる。pH1でのAu吸着率は99.7%に達し、分配比D（平衡時の固相濃度／平衡時の液相濃度）は17600と極めて高くなった。また、PtはpH1で少し吸着率が低下する傾向が見られるが、Auなどと似た傾向を示した。これらの結果より、Au, Pd, Ptの貴金属元素は類似の傾向が見られ、それ以外の元素群と吸着の傾向が異なることから、この2種類の元素群ではその吸着サイトや吸着機構が異なっている可能性が示唆された。また、pH1では貴金属以外の元素の吸着率は低いため、強酸下で貴金属を吸着させることにより、Cuなどを含む溶液からでもAu, Pdを選択的に吸着させて回収できると考えられる。

### 3.4 吸着速度の検討

吸着率と接触時間の関係を図4に示す。これより、接触時間20min（吸着処理時間は5min）でも十分平衡に達していることが分かった。

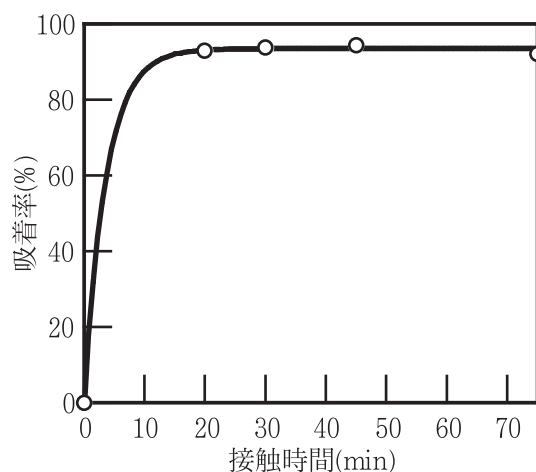


図4 Au吸着率に及ぼす吸着時間の影響

### 3.5 溶液濃度と吸着量の関係

Auの初期濃度と吸着率の関係の結果を図5に示す。0.001 mg/L～100mg/L液の幅広い濃度領域で85%以上の高い吸着率を示すことが分かった。しかし、1000mg/Lでは44.0%まで吸着率が低下し、吸着が飽和していることが分かった。このとき、固相中のAu濃度は1.1 w/w%-wで風乾後重量ベースでは3.9%-dに達している。この濃度は金の回収に使用される活性炭がAuを吸着したときの濃度0.65%と同レベルと考えられる<sup>6)</sup>。また、この固相を強熱した灰は0.026 g得られ、灰中のAu濃度は42%となった。

強熱灰のXRFによる半定量結果を表4に示す。検出された元素のうちAuは金属態、それ以外の元素は酸化物態として計算した。この結果より、回収物の強熱灰はAuが主成分であるが、ホタテガイ中腸腺に含まれているSiおよびPが不純物として含まれることが分かった。ホタテガイに含まれる

Na, Mg, K, Caなどの元素は吸着剤を試作する酸洗浄工程により大部分が除かれ、灰中では低濃度であることが分かった。Siは二酸化けい素として含まれると考えられるがこれは王水に不溶でありPは灰中ではリン酸塩で存在すると考えられるがこれは還元剤の添加でも沈殿しないことから、この灰からAuを王水浸出させ、適当な還元剤を加え得られた沈殿を濾過し、再度強熱還元することにより容易に高純度のAuを得ることができると考えられる。

これらの結果より、Auを吸着させた後、強熱することにより、Auを容易に回収できることから、本工程をAu回収プロセスとして応用できる可能性が示された。

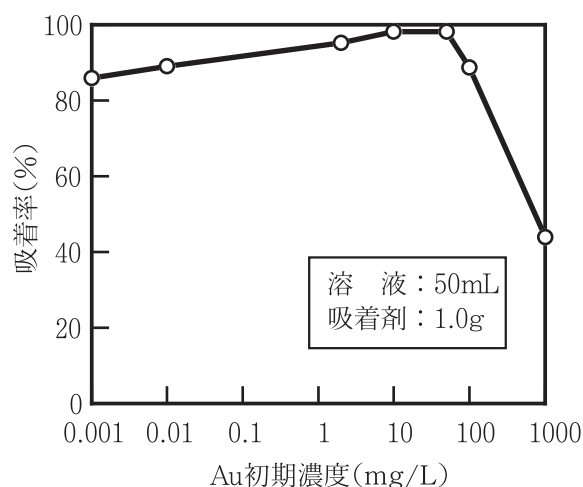


図5 Au吸着率に及ぼすAu濃度の影響

表4 Au吸着後の吸着剤強熱灰の元素濃度（半定量）

元素	濃度(w/w%)
Na <sub>2</sub> O	0.09
MgO	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8
SiO <sub>2</sub>	19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10
SO <sub>3</sub>	0.03
K <sub>2</sub> O	1.0
CaO	1.2
TiO <sub>2</sub>	0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7
Cu <sub>2</sub> O	0.02
Au	63

### 3.6 1 M塩酸でのAu吸着挙動および試作吸着剤の保存安定性

1 M塩酸でのAu吸着試験での吸着率は96%であった。この結果より、濃い酸中でもAu吸着率は高いことが分かった。吸着したAuの脱着を考えた場合、これ以上濃い塩酸による処理では吸着剤に含まれるタンパク質および多糖類などの加

水分解による劣化が懸念されることから、強酸によるAu脱着による繰り返し使用は困難であることが分かった。これより、Auの回収は最大吸着量近くまでAuを吸着させた後、灰化などの処理により金属を回収する方法などにより行わなければならないと考える。

8ヶ月保存した試作吸着剤による吸着試験では、Au吸着率は97%となり、調製直後の試作吸着剤に比較してわずかに吸着率は低下するが、高い吸着率を維持していた。また、試作吸着剤のpHは1.1と強酸性であることが分かった。このことから、今回試作した吸着剤はpHが十分低く、5℃程度の温度を維持することにより、少なくとも8ヶ月間程度であれば保存できることが分かった。これは脱脂操作により酸化されやすい不飽和脂質が除去されていることや煮沸や調整時の酸処理により自己消化を起こす酵素が十分失活しているためと考えられる。

### 3.7 ペプシン分解処理による吸着特性の変化

各元素のpH1およびpH6での吸着率を表5に示す。Cu, Pd, Cd, Pbはペプシン処理前後で大きな吸着率の変化が見られないことから、ペプシン分解処理の影響を受けにくいと考えられるが、ZnのpH6、AuのpH1およびPtのpH1、pH6ではペプシン分解処理によって吸着率が低下した。特に、未処理の吸着剤では99.7%と極めて高い吸着率を示したAuのpH1でのペプシン処理後吸着率は63%と大きく低下した。ペプシンによりタンパク質は比較的大きなペプチドに分解されるが、それによる吸着率への影響に差が見られることから、金属によって吸着の機構やサイトが異なっていることが示唆された。

表5 ペプシン分解後の試作吸着剤による各元素の吸着試験結果

元素 吸着pH	吸着率(%)			
	ペプシン 処理	pH1 未処理*	pH6 処理	pH6 未処理**
Cu	0.7	3.2	80.0	96.4
Zn	3.2	1.1	45.6	74.1
Pd	90.4	95.7	84.5	97.0
Cd	4.4	0.1	31.4	35.0
Pt	44.4	76.0	25.5	73.7
Au	62.6	99.7	88.6	98.0
Pb	4.1	5.3	81.4	91.2

\* 金属濃度4mg/L、吸着剤2.0gにおける実験結果  
\*\*金属濃度10mg/L、吸着剤1.0gにおける実験結果

### 3.8 GPC-ICP-MSによる金属吸着高分子の分析

得られたクロマトグラムを図6に示す。Cu, Pbは測定時のコンタミネーションの影響と考えられるバックグラウンド強度が大きく良好な測定ができなかった。また、Znもピーク強度が著しく大きくなったことから、コンタミネーションが疑われ、良好な測定ができなかった。使用した分離カラムの排除限界分子量は100万であり本測定での流速から、その保持時間は7min、中性低分子（エチレングリコール）での浸透限界の保持時間は12min程度<sup>7)</sup>である。しかし、Au, Pd, Ptのクロマトグラムには12min以降にも多くのピークが見られるが、これはカラムに充填されているゲルがイオン性を持ったため、低分子のアニオンに対してゲルが有するサイズ排除作用よりイオン相互作用がより強く働くため、アニオンの低分子として存在するこれら各元素の保持時間が中性低分子より長くなったためと考えられる。また、Cdは12minにピークが見られるが、このカラムの浸透限界の保持時間と等しいことから、このピークは、前処理により高分子から解離した無機体金属イオンまたは低分子に結合したCdと考えられる。

すべての金属に関して7minにピークが見られた。これより、Pd, Cd, Pt, Auの4元素はすべて排除限界の保持時間である分子量100万以上の高分子と結合しているものが存在していることが分かったが、元素によってピーク強度の比が異なることからPd, Auはこの高分子に結合している金属の比率が高く、Ptはそれに次、Cdは非常に小さいと考えられる。また、Pd, Au, Ptは10min程度に大きなピークが見られるが、Cdはこの位置にピークは見られず10~11.5minにブロードなピークが見られる。また、Ptは11.7minにピークが見られた。これより、保持時間が10minである分子量100万以下の高分子にはPd, Pt, Auが結合していると考えられる。さらに保持時間が10~11.5minのさらに分子量が小さく幅広い分布している高分子にCdが結合しており、保持時間が11.7

ク強度が著しく大きくなったことから、コンタミネーションが疑われ、良好な測定ができなかった。使用した分離カラムの排除限界分子量は100万であり本測定での流速から、その保持時間は7min、中性低分子（エチレングリコール）での浸透限界の保持時間は12min程度<sup>7)</sup>である。しかし、Au, Pd, Ptのクロマトグラムには12min以降にも多くのピークが見られるが、これはカラムに充填されているゲルがイオン性を持ったため、低分子のアニオンに対してゲルが有するサイズ排除作用よりイオン相互作用がより強く働くため、アニオンの低分子として存在するこれら各元素の保持時間が中性低分子より長くなったためと考えられる。また、Cdは12minにピークが見られるが、このカラムの浸透限界の保持時間と等しいことから、このピークは、前処理により高分子から解離した無機体金属イオンまたは低分子に結合したCdと考えられる。

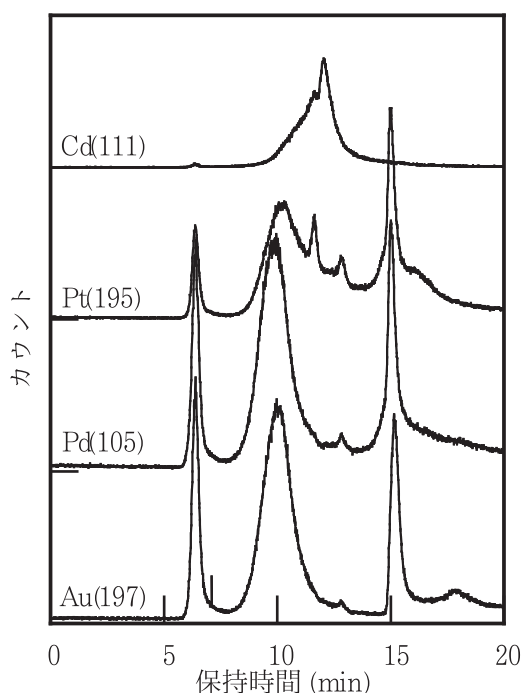


図6 GPC-ICP-MSによる金属吸着高分子の分子量測定結果

minの最も分子量の小さい高分子にPtの一部が結合していると考えられる。

また、Pd, Auはピークパターンが非常に似通っており、同じ高分子に結合している可能性が考えられるが、得られた情報は分子量のみであることから詳細は不明である。PtもPdに似たピークパターンであるがPdにない11.7minのピークが見られ、各ピークの強度比も異なっていることから、Ptと結合している高分子はAu, Pdと結合しているものとは異なる種類のものが含まれていることが分かった。さらに、Cdは貴金属元素と全く異なったピークパターンを持つことから貴金属と結合している高分子とはその分子量や種類ごとの含有量などが全く異なることが示唆された。

#### 4. まとめ

ホタテガイ中腸腺を用いて、比較的簡易な処理を行うことにより、新たな金属吸着剤を試作し、その機能性を明らかにすることを目的として各種検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) ホタテガイ中腸腺をエタノール脱脂しても、金属吸着性は無脱脂の試料とほとんど変わらなかったことから、吸着性能の劣化がないことが分かった。また、酸洗浄はホタテガイ中腸腺に含まれるNa, K, Ca等の不純物元素を低減する効果があることも分かった。
- (2) 試作吸着剤はpH6~7でCu, Zn, Pd, Pt, Au, Pbを吸着することが分かった。また、pH1程度の塩酸強酸下ではPd, Pt, Auを選択的に吸着し、特に、pH1でAuの吸着率は99.7%、分配比Dも17600となり極めて高いことが分かった。また、このpHではCu, Zn, Cd, Pbなどはほとんど吸着しないことが分かった。また、Auの吸着は20min以内であることも分かった。
- (3) 低濃度Au溶液(0.001mg/L)を用いた吸着試験では吸着率86%が得られ、非常に低濃度溶液からのAu濃縮も可能であることが分かった。また、高濃度Au溶液(1000mg/L)を用いた吸着試験では試作吸着剤中のAu濃度は3.9%-dとなり回収物を灰化することにより灰中では42%まで濃縮可能であることが分かった。
- (4) 強酸性でもAuは吸着されることから、Auの脱着に酸処理を行うのは困難であることが分かった。また、この試作吸着剤は5℃冷蔵で数ヶ月程度保存しても大きな性能劣化が見られないことが分かった。
- (5) pHによる吸着率への影響、試作吸着剤をペプシン分解したときの吸着挙動の差および金属吸着後の試作吸着剤のGPC-ICP-MSによる分子量測定から、Cd, Zn, PbのグループとAu, Pd, Ptのグループの吸着サイトが異なることが示唆された。

以上の結果より、煮沸、エタノール脱脂、塩酸による抽出といった簡単な処理を施すことによりホタテガイ中腸腺を用いた貴金属に選択的な金属吸着剤が得られ、貴金属含有溶液からの貴金属の回収などへの応用が期待される。

#### 謝辞

本試験で各種金属元素の定量に用いたICP発光分光分析装置、元素の半定量に用いた蛍光X線分析装置および分子量測定に使用したイオンクロマトグラフは日本自転車振興会の補助により納入されました。この場をお借りして感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 作田庸一・長野伸泰・富田恵一・若杉郷臣・斎藤隆之・嶋影和宣・北崎俊盛：ホタテガイ加工残さの有効利用システムの開発，廃棄物学会論文誌，Vol. 11 No.3, pp.145-154, (2000)
- 2) 田丸素子・藪谷智規・本仲純子：ホタテ貝中腸腺中微量元素元素の多元素定量法，分析化学，Vol.53 No.12, pp.1435-1440, (2004)
- 3) 坂本正勝・辻 浩司・信太茂春・藤島勝美・作田庸一・富田恵一・岡 喜秋・石山栄三・上出光志・都築俊文・神 和夫・中山憲司・菊池晃二・土居晃朗：平成4年度共同研究報告書 ホタテガイ副産物の処理利用技術に関する研究開発，北海道立中央水産試験場・北海道立函館水産試験場・北海道立工業試験場・北海道立衛生研究所・北海道立中央農業試験場，85PP., pp.34-37, (1993)
- 4) Kent K. Stewart・Richard E. Ebel・伊永隆史監訳・芝本幸平訳：バイオ分析化学実験法，丸善，199PP., pp.105-148, (2006)
- 5) 坂本正勝・辻 浩司・信太茂春・藤島勝美・作田庸一・富田恵一・岡 喜秋・石山栄三・上出光志・都築俊文・神 和夫・中山憲司・菊池晃二・土居晃朗：平成4年度共同研究報告書 ホタテガイ副産物の処理利用技術に関する研究開発，北海道立中央水産試験場・北海道立函館水産試験場・北海道立工業試験場・北海道立衛生研究所・北海道立中央農業試験場，85PP., pp.1-19, (1993)
- 6) 木本 成・尾野成樹；公開特許公報，特開2007-105560, (2007)
- 7) 昭和電工株式会社：Shodex充填カラム取扱説明書 OHpak SB-800 HQシリーズ，別紙，(2007)