

## 高分子ゲルによる重金属の高効率回収

原, 一広

九州大学大学院工学研究院附属循環型社会システム工学研究センター : 教授

西田, 哲明

近畿大学産業理工学部生物環境科学科 : 教授

<https://hdl.handle.net/2324/15451>

---

出版情報 : 未来材料. 8 (10), pp.18-24, 2008-10-10. NTS

バージョン :

権利関係 :

# 高分子ゲルによる重金属の 高効率回収

原 一広 Kazuhiro Hara

九州大学 大学院工学研究院附属  
循環型社会システム工学研究センター 教授

西田 哲明 Tetsuaki Nishida

近畿大学 産業理工学部 生物環境化学科 教授

本稿では、いくつかの高分子ゲルの重金属回収にかかわる吸脱着特性について紹介を行った。高分子ゲルによる方法は特殊な設備を必要としないので、簡便な取り扱いで重金属の高効率除去が可能となる。また、重金属と官能基の適当な組み合わせにより重金属の脱着も可能であり、重金属の資源としての再利用が可能になると考えられる。さらに、吸着材である高分子ゲルの繰り返し利用も可能であり、循環型回収システムの構築も容易である。

## 1 有害重金属による環境汚染

有害イオンを生成するものの中で、最も卑近に存在するものは重金属である。重金属とは、一般的には鉄以上の比重をもつ金属のことである。数々の機能性を持ち、精錬が容易であるために、人類史上比較的早くから大量に利用されている。しかし、多くの重金属は有害であり、微量を吸収しただけでも非常に人体に大きな悪影響を及ぼすものもある。

この毒性により、利用後の十分浄化されていない廃液が環境中に流出することにより深刻な公害問題を引き起こしたことは記憶に新しいが、最近の有害イオンに対する認識の広まりから、環境中への流出防止に関する研究や技術は著しく進歩してきている。しかし、重金属は自ら分解して消失することは

なく、いったん流出した重金属は拡散により時間とともに広範囲に広がっていつているともいえる。

## 2 重金属の最終処分法と懸念

通常、化学系研究施設や工場などから排出された重金属は、法令に従い廃液処理施設などで水酸化物として処理後、有害物質含有量や環境・人体に与える影響などの基準により分別され最終処分場において処分が行われているが、その処分形態の大半は埋め立て処分である。廃液処理施設から生み出された大量の重金属水酸化物は、最終処分場への運搬のコストとともに最終処分場の確保の問題も引き起こしている。また、通常の条件であれば安全に最終処分場で保管されているが、酸性雨に起

因して重金属の環境への再漏洩による汚染が昨今懸念されている。

このような状況下、流出した有害重金属回収方法に関する研究や技術開発は社会的急務である。さらに、天然に産する鉱物に由来する有用資源である重金属を、大量に工業生産で用いた後に埋立てにより生産活動から隔離し事実上消費してしまうことは、限りある資源としての重金属の枯渇という問題をも引き起こしている。

## 3 高分子ゲルについて

ゲルとは、溶媒に不溶な固相成分が3次元網目を形成し、溶媒を取り込んだ膨潤体であるが、通常、この網目が高分子により作られているものを「高分子ゲル」と呼ぶ<sup>1)</sup>。高分子ゲルでは、

さまざまな様式で網目高分子が結合され、ゲル形成がなされるが、どのような結合様式により高分子ゲルの網目が形成されているかで大きく性質が異なる。化学結合（共有結合）により網目高分子が架橋した高分子ゲルは「化学ゲル」と呼ばれ、その他の結合、たとえば、高分子間の水素結合、静電結合、疎水結合などの分子間結合、高分子の絡み合いなどにより網目が形成されたものよりその構造は強固である。したがって、熱、溶液種、イオン強度、pHの変化などによって網目構造が壊れることが少なく、広い環境条件でゲルの形状を保つことができる。化学ゲルの身近な例としては、高吸水性を利用した紙おむつなどの衛生用品、徐放性を利用した消臭・芳香剤、独特の粘弾性を利用したスポーツシューズの緩衝材など<sup>2)</sup>があげられる。

逆に、化学ゲル以外のゲルの例としては、ゼリー・豆腐・コンニャク・かまぼこなどの独特の食感をもつ食品<sup>3)4)</sup>などがよく知られているが、これらは、むしろゲルが破壊する際の歯ごたえや破壊する際の内部から出る風味が重要であるので、壊れることで機能を発揮することになり、網目高分子の結合はほどほどに弱い方がよい。また、生体の維持のために必要な血液の凝固は、

血管から傷口に浸出した血液が共有結合以外の弱い結合でゲル（血餅<sup>りっぺい</sup>）になることにより生じる<sup>5)</sup>が、血餅が長く血管中に存在すると血液の循環が阻害されるので、ある時間が経つと生体は血餅を溶解させる。このように、容易に壊せるゲルを巧みに利用することにより生体はその生命を保っている。

網目高分子の結合様式の違いはあるが、ゲル全体としての一つの特徴は、網目の平均相関長がたいへん短いために溶媒と網目は著しく大きい接触面積をもち、両者の相互作用はたいへん大きく、容易には網目と溶媒は分離しないことである。そのために、ゲルは注目する側面により、液体的、固体的、あるいはそれらの中間的な性質を示す。

高分子ゲルにおいて側鎖に機能性をもつものの中には、外部環境による溶媒と網目高分子の相互作用のバランスの変化により著しい体積を引き起こす<sup>6)7)</sup>ものがある。この現象は高分子ゲルの体積相転移として知られているが、興味深いのは、肉眼では見ることのできない一つひとつの高分子の微視的な変形が、それらをつなぐ架橋点の存在により次々と足し合わされて伝えられ、最終的には全体のマクロな変形となることである。この特質は、アクチュエータやセンサーといったスマートマテリアル\*としての観点からも興味を集めている<sup>2)3)</sup>。しかし、ゲルの特性に関連して現在さかんに実用化されている製品は高吸水性紙おむつなどに限られており、その用途は吸水というきわめてシンプルなものである。筆者らは、機能性高分子ゲルの多様な特性から<sup>8)</sup>、現状より多くの用途を引き出すことが可能であると考えている。とりわけ現今の社会情勢から、地球環境問題への応用展開が期待される。筆

者らは、機能性高分子ゲルが重金属汚染問題解決に一つの有力な解決法を与えると考えており、以下に述べるようにその性能の解明を試みている。

## 4 有機高分子ゲルを用いる利点

筆者らは、化学結合により網目が構成された有機高分子ゲルにより、どれだけ量の重金属除去を吸着・回収できるかという、実用をめざした観点から研究を行っている。このような観点からのゲルを使用する利点を筆者らは以下のように考えている。

- 有機高分子ゲルを構成する元素は、C、H、O、Nなどの比較的軽いものであるため、通常のゼオライトなどの無機材料を用いた回収方法に比べ（吸着物質／吸着材）重量比を大きくとることができ、運搬コストを大幅に抑えることが可能である。
- 高分子ゲルでは、分子スケールの間隔で官能基である側鎖が3次元的に多数存在するために、溶媒と網目高分子側鎖の接触する機会がたいへん多く、他の方法より吸着効率が高くなる。
- 網目高分子は溶媒中で比較的自由に動けるために、網目高分子側鎖のイオン基が多価イオンを取り囲むように配位し分子内キレート橋かけ\*を形成することもできるために、高密度に高分子が配置したイオン交換樹脂に比べイオン吸着能が著しく大きくなる。
- 高分子の共有結合による架橋により網目が形成されている有機高分子ゲルでは、外部環境変化に対し

### 【スマートマテリアル】

環境変化を感知し適切な行動をする機能材料のことを指す。本文中に示した高分子ゲルのいくつかは、溶媒変化、温度、電場などに感応して変形を起こすのでスマートマテリアルとしての特性をもたせることが可能である。

### 【分子内キレート橋かけ】

1つの高分子などの内部に存在する複数の末端基などの配位子が、金属イオンを挟み込んでキレート構造を形成し、それにより橋かけを行うこと。

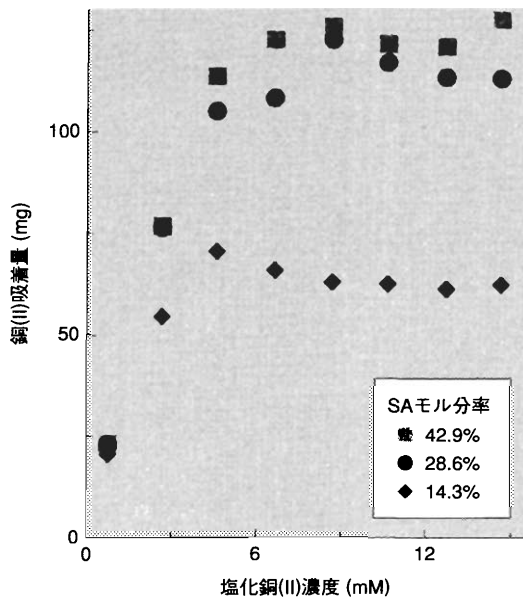


図1 アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム (SA) 共重合ゲル (700 mM) 10 g 当たりの銅(II)吸着量の含浸塩化銅(II)濃度、および SA モル分率依存性<sup>9)</sup>

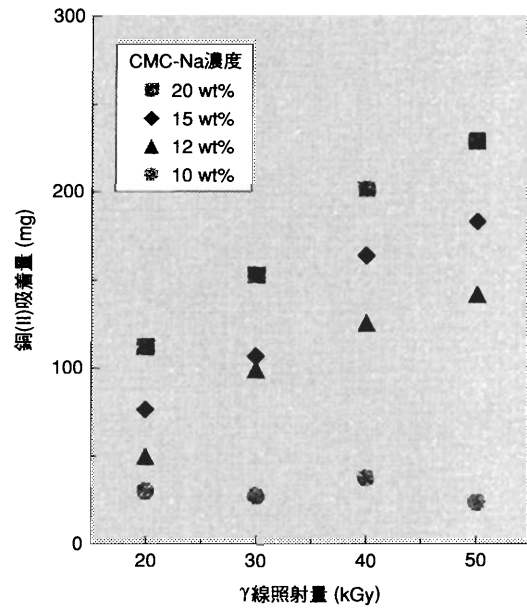


図2 カルボキシルメチルセルロース・ナトリウム塩 (CMC-Na) ゲル 10 g 当たりの銅(II)吸着量のゲル作製時のガンマ線照射量、および CMC-Na 濃度依存性<sup>10)</sup>。(含浸した塩化銅(II)水溶液の濃度は 10 mM)

網目自体は比較的安定であるので、フロック形成と吸着とが同じ機構で起こる高分子凝集剤に比して回収時の極端な環境条件による網目崩壊が起こりにくい。さらに、ゲルが架橋点を多数もつことにより多価イオンとのキレート\*形成ができる箇所が著しく増える。

- 高分子網目によりマクロなサイズをもつことができるので、篩などにより比較的簡単にかつ特殊な装置を必要とせずに、重金属を吸着した有機高分子ゲルと処理水との分離が可能である。キレート剤および高分子凝集剤の単体の大きさは、1 mm より非常に小さいために吸着後の操作が簡便ではない点が欠点である。それに比べゲルの場合には、強固な網目構造によりすべてを 1 mm 以上のマクロなサイズにすることが容易であるので非常に取り扱いが簡単である。

- 網目高分子側鎖を適宜選べば多様なイオンや分子などの吸着が可能である。
- 材料をうまく選べば吸着・脱着の繰り返し使用が可能であり、資源としての再利用ができる。

以上のように、有機高分子ゲルは、イオン交換樹脂、高分子凝集剤、キレート剤以上の利点を兼ね備えており、たいへん実用的な吸着材であるといえる。

## 5 いくつかの有機高分子ゲルによる重金属の吸着除去

これまでの高分子ゲルのイオン吸着についての研究は、ゲルの体積が重金属存在下でどのように変化するか、特定のイオンについて検出できるかどうかというセンサーへの応用等を念頭においたものが多く、今回のテーマである

吸着効率などを実用的な観点から研究しているものは多くない。筆者らはこれまで重金属吸着効率に注目し、有害重金属の環境からの除去という実践的な観点から研究を行ってきた<sup>9)~15)</sup>。

### 5.1 重金属陽イオン吸着ゲル

アクリルアミドゲルは、電気泳動でよく用いられる典型的なゲルであるが、このゲルにイオン吸着基を導入することにより重金属を吸着することが可能となる。図1に、イオン化アクリルアミドゲルの一つであるアクリルアミド/アクリル酸ナトリウム (PAAm/SA) 共重合ゲルの銅イオン吸着量について実験結果を示す<sup>9)</sup>。実用の可能性

**【キレート】**  
ザリガニのハサミに由来する言葉で、1個または2個以上のイオンまたは分子が、金属イオンに2か所以上で結合し、挟み込むような環構造を作ることという。

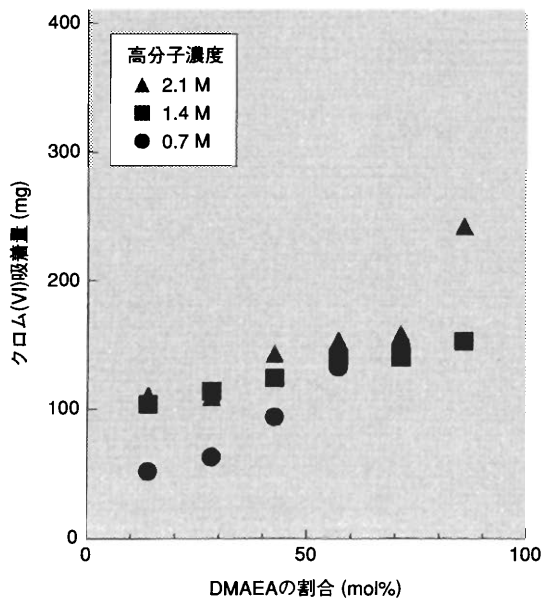


図3 DMAEA/AAm共重合ゲル(700 mM) 10 g当たりのクロム(VI)吸着量のDMAEAモル比率, および網目高分子濃度依存性<sup>12)</sup> (含浸した三酸化クロム水溶液の濃度は10 mM)

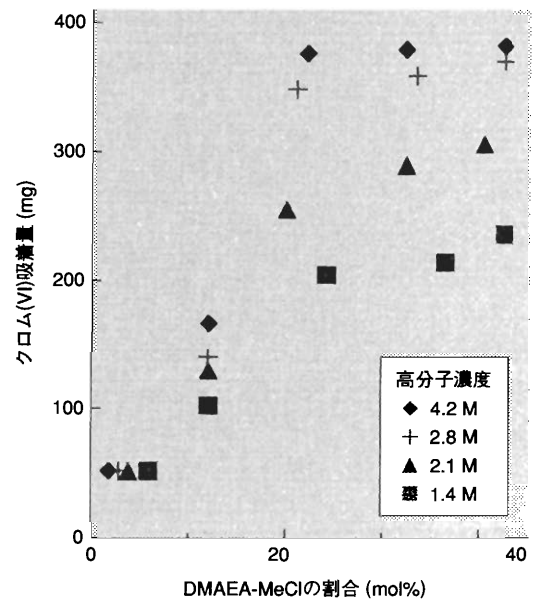


図4 DMAEA-MeCl/AAm共重合ゲル(700 mM) 10 g当たりのクロム(VI)吸着量のDMAEA-MeClモル比率, および網目高分子濃度依存性<sup>13)</sup> (含浸した三酸化クロム水溶液の濃度は10 mM)

を明らかにするためには吸着効率の算定が重要であるので見積もってみる。AAm:SA = 4:3のゲル10 gを調製するのに必要な試薬の重量は0.58 gである。一方、このゲルの図1の平坦部におけるCu(II)吸着量平均は約0.12 gであるため、網目高分子重量に対する吸着重金属の重量比は約20%となる。この値は、ゼオライトやイオン交換樹脂などの他の吸着材に比べ非常に大きい値である。これは、ゲルを用いた重金属除去が非常に効率的である事を示している。

さらに実用の際には原料の毒性や使用後の廃棄についても配慮する必要がある。この観点から筆者らは、無害・安価で入手が容易な生分解性を有する重金属吸着ゲルを探索し、カルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩)(CMC-Na)ゲルが十分な重金属吸着特性をもつことを明らかにした<sup>10)</sup>。CMC-Naゲルの原料となるカルボキシメチ

ルセルロース\*の特徴は、安価である、粘度が高い、毒性をもたない、通常アレルギー性がないことである。このことから、ジャム、ケチャップ、アイスクリームなどの食品添加物(増粘剤, 安定剤等), 歯磨剤, 下剤, ダイエット用錠剤, 水性インク, 界面活性剤, そして、さまざまな紙製品などの非食品製品にも使用されており、広く入手が可能である。図2に、CMC-Naを原材料としてγ線重合により作製した高分子ゲルの重金属吸着特性を示す<sup>10)</sup>。吸着効率はイオン化アクリルアミドゲルの場合とほぼ同様に高い値を示すことも明らかとなった。

## 5.2 重金属陰イオン吸着ゲル

重金属の中には、銅イオンのように陽イオンになるものばかりでなく、砒素や六価クロムなどオキソ酸を形成して重金属陰イオンとなるものもあり、多くは大きな健康被害を与える。筆者らは、

これまで述べたPAAm/SAゲルやCMC-Naゲルなどの重金属陽イオン吸着ゲルとともに、有害オキソ酸などの重金属イオンを吸着できる高分子ゲルの開発を行い、系統的に各部位の種類を変えて吸着状況の観測を行った<sup>11)~14)</sup>。図3にジメチルアミノエチルアクリレート/アクリルアミド(DMAEA/AAm)共重合ゲル<sup>12)</sup>、図4にジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロライド/アクリルアミド(DMAEA-MeCl/AAm)共重合ゲル<sup>13)</sup>、図5にジメチルアミノプロピルアクリルアミド/アクリルアミド(DMAPAA/AAm)共重合ゲル<sup>14)</sup>の三酸化クロム(CrO<sub>3</sub>)水溶液からの重クロム酸(六価クロム)吸着

【カルボキシメチルセルロース】  
天然セルロースを原料として作られる水溶性高分子で、セルロースのOH基にカルボキシメチル基をエーテル結合させ水溶性にしたもの。

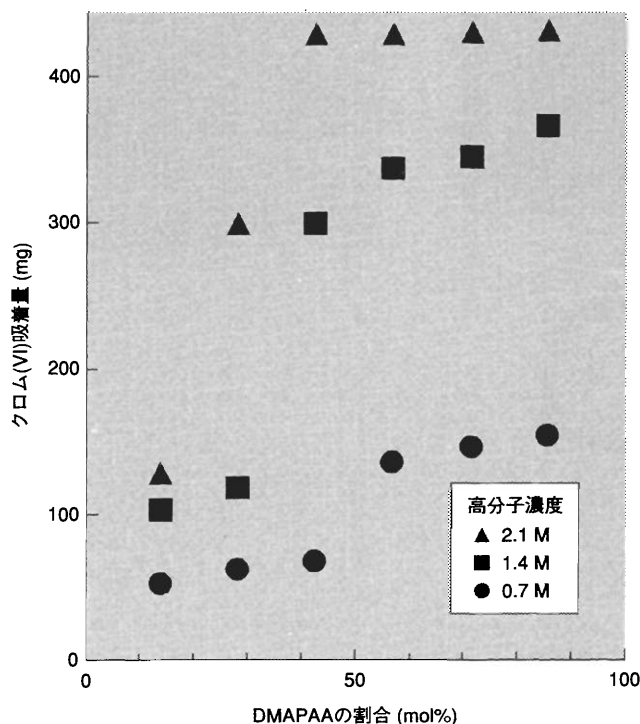


図5 DMAPAA/AAm共重合ゲル(700 mM) 10 g当たりのクロム(VI)吸着量のDMAPAAモル比率、および網目高分子濃度依存性<sup>14)</sup>。(含浸した三酸化クロム水溶液の濃度は10 mM)

の実験結果を示す。これらの図からわかるように、吸着効率は機能末端の種類や主鎖から末端基までの炭素数により大きく変化することが明らかとなったが、最も吸着率の低いDMAEA/AAmゲル<sup>12)</sup>においてもPAAm/SAゲルやCMC-Naゲル程度の吸着効率を示し、高効率で重金属陰イオンを吸着できることがわかる。

### ■ 有機高分子ゲルによる重金属の吸脱着と繰り返し利用

前節で述べたように、いくつかの高分子ゲルでは高い効率で重金属イオンの吸着が可能である。さらに、吸着重金属を資源として再利用し、廃棄物による環境負荷に配慮して高分子ゲルを繰り返し使用するためには、高分子ゲ

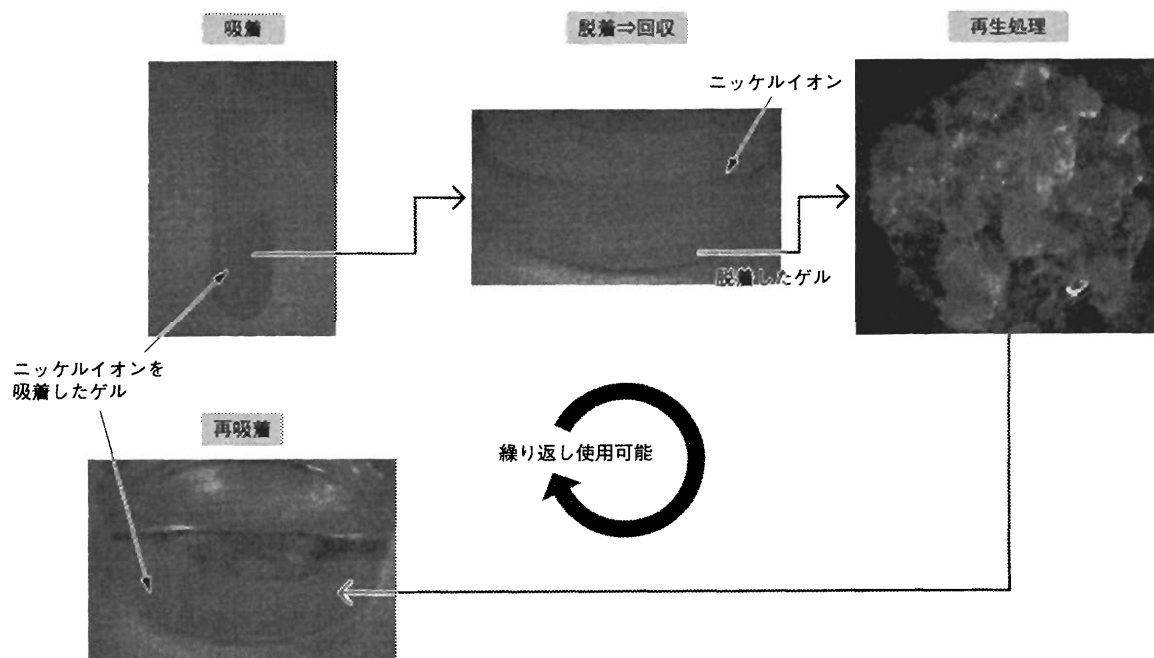


図6 AAm/SA共重合ゲルによるニッケルイオンの吸脱着サイクル

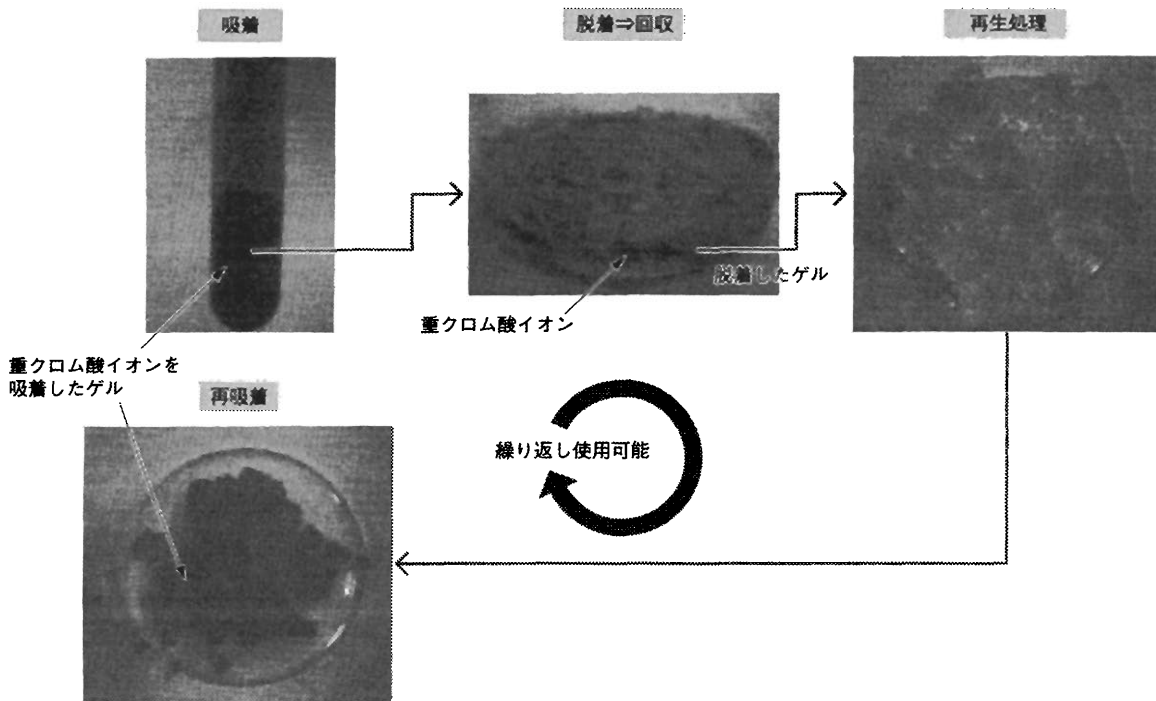


図7 AAm/DMAPPAmによる重クロム酸イオンの吸脱着サイクル

ルによる重金属イオンの吸脱着が繰り返し可能であることが必要である。このような状況下、以下に示すように、筆者らはいくつかの高分子ゲルにより陰陽両重金属イオンの吸脱着が繰り返し可能であることを確認している。

重金属陽イオンのモデルイオンとして用いているニッケルイオンの吸脱着に関する一連の様子を図6に示す。ニッケルイオンの吸脱着後、ゲルの再生を行うことにより再吸着が可能であることがわかる。脱着率については、AAm (1.4 M) /SA (3.5 M) 共重合ゲル 2 g をそれぞれ 100 mM, 200 mM, 300 mM の  $\text{NiCl}_2$  水溶液 20 ml に 10 分間入れて吸着後、0.6 M の HCl 溶液 20 ml で 30 分間脱着させた場合、それぞれ 94%, 99%, 90% 程度といずれも非常に高い値を示した。

重金属陰イオンのモデルイオンとして用いている重クロム酸イオンの吸脱

着に関する一連の様子を図7に示す。前例と同様に重金属イオンの吸脱着後、ゲルの再生を行うことにより再吸着が可能であることがわかる。また、前例同様に脱着率についても、AAm (1.4 M) /DMAPPAm (3.5 M) 共重合ゲル 1 g をそれぞれ 100 mM, 200 mM, 300 mM の  $\text{CrO}_3$  水溶液 20 ml に 10 分間入れて吸着後、3 M の NaOH 溶液 20 ml に入れて 30 分間脱着させた場合、それぞれ 99%, 96%, 91% 程度と高い値を示した。

## 7 未来に向けて

高分子ゲルは溶媒と高分子網目から構成される複合体であり、両者の相互作用により興味深い性質を示す。本稿では、筆者らが扱ってきたいくつかの高分子ゲルを取り上げ、重金属回収に

かかわる特性について紹介を行った。今回は取り上げなかったが、陰陽両方の重金属イオンが混在する場合にも高分子ゲルの選択により、それぞれの重金属イオンの分別回収も可能である<sup>16)</sup>。高分子ゲルを用いた重金属除去法は、特殊な設備を必要とせず簡便な取り扱いで重金属の高効率除去を可能にするものである。また、吸着材である高分子ゲルの繰り返し利用も可能であり(図8)、循環型回収システムの構築も容易である。

筆者らは、本技術が活用され環境問題や関連する資源枯渇の問題が解決されることを切望しておりさらなる研究を継続する所存であるが、高分子ゲルはその構造上の特質から容易にさまざまな性能向上が可能である。より高性能な環境浄化ゲル開発とともに、高分子ゲルの新たな分野への利用の多くの試みが行われることが期待される。

従来の重金属処理

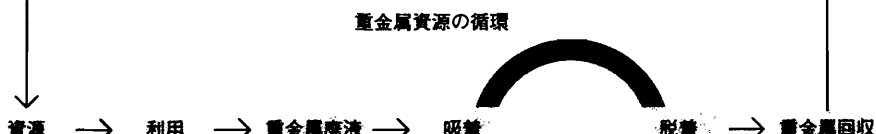
資源 → 利用 → 重金属廃液 → 水酸化物処理 → 大量のスラッジ → 埋立処分

重金属資源の一方向の流れ

従来法の問題点

- 大量スラッジ発生・埋立処分による
  - 環境問題
  - 処分費用と処分場確保の問題
  - 資源の枯渇

循環型重金属処理



循環利用の効能

- 従来法でのスラッジが発生しない
  - 重金属汚染拡大防止
  - 処分費用減少と処分場問題解決
  - 重金属資源の枯渇防止

高分子ゲル循環利用が  
重金属資源循環を生み出す

図8 高分子ゲルを用いた重金属の循環型回収システムと重金属の再資源化構想図

[文 献]

1) 高分子学会高分子辞典編集委員会・編: 新版高分子辞典, 朝倉書店, 1988.

2) 荻野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造: ゲル: ソフトマテリアルの基礎と応用, 産業図書, 1991.

3) 日本化学会・編: 有機高分子ゲル (季刊化学総説No. 8), 学会出版センター, 1990.

4) 西成勝好, 矢野俊正・編: 食品ハイドロコロイドの科学, 朝倉書店, 1990.

5) M.N. Mosesson and R.A. Umjillet: *J. Biol. Chem.*, **245**, 5278 (1970).

6) T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishino, G. Swislow and A. Shah: *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1636 (1980).

7) T. Tanaka: *Sci. Am*, **244**, 124 (1981).

8) 長田義仁, 王林: 機能性高分子ゲルの開発と最新技術, シーエムシー出版, 1995.

9) K. Hara, M. Yoshigai and T. Nishida: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 823 (2005).

10) K. Hara, M. Iida, K. Yano and T. Nishida: *Colloids Surf. B*, **38**, 227 (2004).

11) K. Hara, M. Yoshigai and T. Nishida: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 815 (2006).

12) K. Hara, M. Yoshigai and T. Nishida: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 819 (2007).

13) K. Hara, S. Yoshioka, A. Nishida, M. Yoshigai and T. Nishida: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **33**, 455 (2008).

14) K. Hara, S. Yoshioka, A. Nishida, M. Yoshigai and T. Nishida: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **33**, 463 (2008).

15) 原一広, 西田哲明: 環境浄化技術, **6**, 28 (2007).

16) A. Nishida, N. Kawamura, T. Nishida, S. Yoshioka and K. Hara: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **33**, 459 (2008).



原一広 Kazuhiro Hara

九州大学 大学院工学研究院附属 循環型社会システム工学研究センター 教授

略 歴: 1985年, 九州大学大学院理学研究科博士課程中途退学。同年, 名古屋大学助手(工学部)。1987年, 理学博士(九州大学)。1988年, 長崎大学講師(教育学部)。1989年, 長崎学助教授(教育学部)。1990年, 九州大学助教授(工学部)。2005年, 九州大学教授(大学院工学研究院), 現在に至る。

専 門: 環境機能材料学/高分子ゲルの機能性/シンクロトロン光を用いた高分子ゲルの構造研究など



西田哲明 Tetsuaki Nishida

近畿大学 産業理工学部 生物環境化学科 教授

略 歴: 1977年, 九州大学大学院理学研究科博士課程修了(理博)。同年, 日本学術振興会奨励研究員を経て九州大学助手(理学部)。2000年, 近畿大学助教授(九州工学部)。2007年, 近畿大学准教授(産業理工学部)。2008年, 近畿大学教授(同上), 現在に至る。

専 門: 環境材料化学/廃棄物のリサイクル/水質浄化/導電ガラスの実用化など