Adsorption of Metal Ions by River Algae

by Toyohisa FUJITA¹, Eiichi KUZUNO¹ and Mitsuo MAMIYA¹

1. Mining College, Akita University, Tegata Gakuen-cho, Akita 010

Green algae (microspora) in the acidic mine drainage and blue-green algae (phormidium) in the alkaline hot spring stream were collected and used as biosorbents of metal ions. The results were as follows,

1. Algae which were washed by an aqueous hydrochloric acid and then dried, adsorbed the precious metals in aqueous solutions of tetrachloroaurate, silver nitrate and palladium chloride better than the living state of algae. For example, 1 kg of washed phormidium adsorbed approximately 0.3 kg of gold and the adsorbed gold on algae changed to metallic state. However, as for the adsorption of gold complex in thiourea solution by those algae, the adsorption was observed only in its dilute solution.
2. Washed algae could not adsorb base metal ions, such as Fe^{2+} , Cu^{2+} or Co^{2+} , however, unwashed dried phormidium adsorbed them fairly well. The adsorption of base metal ions on the phormidium was proved to be related to the cation exchange of Ca^{2+} in algae with chemical and EDS analyses.
3. As living algae could adsorb both precious metal and base metal ions, they could be used to recover or remove heavy metal ions from the waste water and so on by growing them in those water.

KEY WORDS: Green Algae, Blue-green Algae, Phormidium, Adsorption, Precious Metal, Base Metal

1. 緒 言

鉱山に関係するバイオテクノロジーの応用の一つとしてバイオソープションが挙げられる¹⁾。表1に金属イオンの吸着を試みた微生物の報告の一部を年代順に掲げる^{2)~16)}。カビ等の菌類を用いた吸着が、1970年代からいち早く報告され、近年は、藻類への吸着の報告が増加している。菌類よりも、藻類が重金属イオンをより多量に吸着する傾向がみられる。初期のころの研究は、生きている微生物を吸着剤としていたが、近年は細胞壁に金属イオンが急速に吸着可能であることが明らかとなり、生きている微生物が吸着剤(biosorbent)として積極的に研究されている。また、微生物吸着剤は、その種類により、イオン交換樹脂、活性炭、活性汚泥等よりも、目的とする金属イオンの吸着量が大で、安価という利点も有している。報告されている吸着機構については文献17)で概説した。また、桑原らも藻類による水溶液中の金属の分離についてまとめている¹⁸⁾。

本研究では、重金属類を多量に吸着可能な藻を探す目的で、金属イオンを含む鉱山排水あるいは温泉が流出する河川に生息する藻を吸着剤として使用した。バイオソープションで報告されてい

る応用例を表2に掲げるが、本研究では、鉱山、製錬所等からの排水中に含まれる微量な有用金属イオンを選択的に吸着回収あるいは除去することを目的としてベースメタルイオン、貴金属イオンの吸着特性を調査した。なお、藻類を排水河川中で生育させても吸着が可能のように、酸性あるいはアルカリ性水溶液中で生育する藻を使用した。

2. 実験試料

岩手県, 旧松尾鉱山跡地付近の川には温度 288K の酸性水に Fe^{2+} イオンを多量に吸着した緑藻の microspora が観察され, 一方, 秋田県玉川沿いの鳩の湯温泉付近からの流出水には, 温度 323 K のアルカリ性水に藍藻の phormidium が観察された。

図1に生息水中の緑藻のmicrosporaと藍藻のphormidiumの光学顕微鏡写真を示す。緑藻は幅が約 $8\mu\text{m}$ でHを2字上下にかみあわせて1個の細胞となっており、一方、藍藻は幅が約 $2\mu\text{m}$ で糸状であった。これらの藻の名称および生息環境を表3に掲げる。例えば、金属イオンあるいはコロイド状の水酸化物として生息水中の全鉄は表に掲げた値であり、各藻に多量に鉄が吸着していることが採取し乾燥した藻のEPMAから明らかであった。また、乾燥した各藻のX線回折より、藍藻中には、石英および石膏のピークがわずかに観察された。採取した藻をpH1以下の塩酸水溶液で Ca^{2+} イオンが溶出しなくなるまで洗浄し、乾燥させた藻のBET法による比表面積は藍藻が緑藻の約2倍の $106\times 10^3\text{m}^2/\text{kg}$ であり、緑藻よりも藍藻が金属イオンの吸着に有利であると推測される。なお、本実験では金属イオンの藻への吸着と比較して活性炭

* 1991年7月5日受付 10月16日受理 資源・素材学会平成元年
度春季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 秋田大学講師 鉱山学部資源・素材工学科

2. 正会員 秋田大学技官 鉾山学部資源・素材工学科

3. 正会員 工博 秋田大学教授 鉾山学部資源・素材工学科

キーワード：藍藻，フォルミジウム，緑藻，吸着，貴金属，ペースメタル

Table 1 Summary of sorption experiments by microorganisms.

Sorbent material	One example of metal uptake (kg/kg biomass)	Year	Author
<i>Neurospora crassa</i> (アカパンカビ)	Co (0.0028)	1970	Venkateswerlu, V. et al. ²⁾
<i>Neocosmospora vasinfecta</i>	Zn (0.0002)	1972	Paton, W.H.N. et al. ³⁾
<i>Vaucheria</i> (フナシミドロ)	Cu (0.033)	1981	Crist, R.H. et al. ⁴⁾
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (コウボキン)	U (0.1 ~ 0.15)	1981	Strandverg, G.W. et al. ⁵⁾
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (緑膿菌)			
<i>Rhizopus arrhizus</i> (クモノスカビ)	U (0.18)	1981	Tsezos, M. et al. ⁶⁾
<i>Penicillium spinulosum</i> (アオカビ)	Th (0.17)	1982	Tsezos, M. et al. ⁷⁾
<i>Aspergillus niger</i> (コウジカビ)	Cu (0.002)	1986	Townesley, C.L. et al. ⁸⁾
<i>Chlorella vulgaris</i> (クロレラ, 緑藻)	Cu (0.0018)		
<i>Spirulina</i> (藍藻)	Au (0.1)	1986	Darnall, D.W. et al. ^{9) 10)}
Algal biomass	Au (0.42)	1986	Kuyucak, N. et al. ¹¹⁾
<i>Pseudomonas putida</i>	Cd (0.01 ~ 0.2)	1987	Scott, J.A. et al. ¹²⁾
Algal biomass (紅藻, 褐藻, 緑藻)	Co (0.03 ~ 0.18)	1988	Kuyucak, N. et al. ¹³⁾
Marine algae (褐藻など)	Co (0.04)	1989	Nakama, A.M. et al. ¹⁴⁾
<i>Stichococcus bacillaris</i> (珪藻)	Cd (0.72)	1989	Majidi, V. et al. ¹⁵⁾
<i>Phormidium</i> (藍藻)	Pd (0.05)	1989	Fujita, T. et al. ¹⁶⁾

Table 2 Application examples of biosorption.

- Wastewater treatment : removal of radioactive metals ^{6) 7)}, etc.
- Recovery of metallic residue : Cu, Au ^{8) 19)}, etc.
- Development of new recovery and separation process of metal ions : Co, Au ^{11) 13)}, etc.
- Pre-concentration for ultratrace analysis of metal ions : Cd ¹⁵⁾, etc.

Green algae (Microspora)

Blue-green algae (Phormidium)

Fig. 1 Optical microscope photographs of algae.

Fig. 2 Pore diameter distribution of phormidium.

Table 3 Classification and habit of algae used in this experiment.

Classification of algae	Class	Chlorophyceae (緑藻)	Cyanophyceae (藍藻)
	Order	Ulotrichales (ヒビミドロ)	Nostocales (ネンジュモ)
	Genus	Microspora	Phormidium
Place of Collection		Stream from old Matsuo Mine (IWATE prefecture)	Stream around Hatonoyu hot spring (AKITA prefecture)
pH of habit water		3.5	9.0
Temperature of habit water, K		288	323
Ion concentration in habit water, kg/m³	Total Fe	0.48	0.145
	Ca²⁺	0.029	0.153
	Na⁺	0.026	0.127
Specific surface area, m²/kg		50 × 10³	106 × 10³

を使用した。その比表面積は $760 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ であった。

pH 1以下の塩酸水溶液で洗浄した藍藻と洗浄しない藍藻を乾燥させ、窒素吸着法で測定した細孔分布曲線を図2に示す。細孔容積は報告されている活性炭²⁰⁾に比較して1桁以上小であるが、細孔径は3 nm付近に多く、また、洗浄しない藍藻は、4 nm以上の細孔が洗浄した藍藻よりも若干大であった。

図3は、各藻および活性炭のゼータ電位を示したものである。pH 2以上の酸性側ですべて負のゼータ電位を示し、弱アルカリ性ではより負のゼータ電位を示した。藻は酸性側で負のゼータ電位

を示すので陽イオンの吸着に有利と考えられる。

Siegelらは、藻類の細胞壁の化学組成を総説²¹⁾し、藍藻でネンジュモ目の *Anabaena* の細胞壁には、増殖中の細胞壁は主にアミノ酸が54%、ゼラチン状の外皮は主に炭水化物が66%、胞子壁には両方が存在することを記している。藻類の細胞壁は中性の多糖としてセルロース、イオンを生成する多糖としてカルボキシル基あるいはカルボニル基を含む多糖(アルギン酸など)、硫酸エステルを含む多糖(寒天など)、アミノ基を含む多糖(N-アセチルムラミン酸)などを含有し、また、各種タンパク質も存在して

Fig. 3 Zeta-potential of algae and active carbon as a function of pH.
 □: active carbon ○: washed phormidium
 △: washed microspora ●: unwashed phormidium

おり、これらが藻類への金属イオン、錯体、コロイドの吸着に關与していると考えられる。

3. 実験方法

金属イオンの吸着実験には、生きている藻、採取後そのまま乾燥した藻、pH1以下の塩酸水溶液で Ca^{2+} イオンが分析で溶しなくなるまで充分洗浄後、乾燥した藻の3種の形態を用いた。乾燥した藻は、-0.2mmの粉にして使用した。本報告では藍藻のphormidiumが興味ある吸着を示したので主として記述の対象とした。藻を適当な濃度の金属イオンあるいは金属コロイドを含む溶液中加入し、マグネチックスターラーでかくはんした後、藻を濾過あるいは遠心分離して残液を原子吸光分析することにより金属イオン吸着量を求めた。また、 Ca^{2+} イオンの定量はキレート滴定法によった。貴金属イオン水溶液として、塩化金酸、塩化パラジウム、硝酸銀水溶液、さらに近年、研究が重要²²⁾となっている金チオ尿素錯体の吸着のために、チオ尿素 10mol/m^3 、硫酸第二鉄 2.5mol/m^3 を含む温度 313K の水溶液中で、金 0.1kg/m^3 を溶解した溶液を所定の濃度およびpHに調整して使用した。ベースメタルイオン水溶液は硫酸コバルト、硫酸第一鉄、硫酸銅あるいは塩化銅、硝酸銅を使用して調整した。

4. 実験結果および考察

4.1 貴金属イオンの吸着

4.1.1 生きている藻と生きていない藻による吸着の比較

pH3、温度 293K にて塩化金酸水溶液中の金の吸着を生きている藻と洗浄して乾燥した生きていない藻で試みた吸着等温線を図4に示す。生きている緑藻は第一鉄イオンを既に多量に吸着しているのに金の吸着量は低く、洗浄して乾燥した緑藻のほうがより

Fig. 4 Comparison of several algae in biosorption isotherm.
 (tetrachloroaurate solution, pH3, Algae 1kg/m^3 , 293K)
 gold amount adsorbed at saturation, kg/kg algae

○ (Dried) washed phormidium
 ● Living phormidium
 △ (Dried) washed microspora
 ▲ Living microspora

0.31
 0.19
 0.11
 0.05

金を吸着し、同様に生きている藍藻も鉄イオンを既に吸着しているために洗浄して乾燥した藍藻のほうがより多量に金を吸着したものと考えられる。

Tsezosら²³⁾はクモノスカビを用いたバイオソープションの吸着等温線の型はラングミュア式よりもフロイドリッヒ式に適合していることを報告し次式を示した。

$$\ln Y = \ln K + (1/n) \ln C \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 Y は金属吸着量、 C は平衡濃度、 K と n は定数である。吸着量と平衡濃度の対数表示より、その高濃度側で直線の傾斜が低下するのは吸着機構の変化が生じたためと報告している。

一方、Cristら²⁴⁾は藻類へのアルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属イオンの吸着は、ラングミュア式に適合するとし、金属イオンの最大吸着量 Y_m と平衡濃度 C との関係を平衡定数 K' として次式を示している。

$$C/Y = C/Y_m + 1/K'Y_m \quad \dots\dots\dots (2)$$

本実験では図4のプロットから、式(2)がより適合し、ラングミュア式から求めた最大吸着量を図4に示した。

洗浄して乾燥したphormidiumの塩化金酸水溶液中からの金の最大吸着量は藻 1kg あたり 0.31kg となり、報告されている微生物を用いた吸着の中でも大きいほうであった。また、生きている藻においても洗浄し乾燥させた場合の約半分の吸着が生じることは、生育させて生きている藻にも金属イオンが吸着し、生きている状態での微量な金属イオンの捕捉が期待される。

4.1.2 貴金属の種類による吸着の比較 図5は洗浄した藍藻、洗浄した緑藻、活性炭によるpH3での各貴金属が単独に存在する水溶液中での吸着率の時間依存性を示したものである。活性炭が最も短時間で各貴金属をすべて完全に吸着した。洗浄した藍藻は使用した濃度ではパラジウムおよび金を完全に吸着し洗浄した緑藻よりも吸着率は大きかった。銀の吸着率は藻類を用いた場合、他の貴金属の吸着率と比して低かった。藻類への貴金属の大部分の吸着は短時間で生じ、それ以後ゆっくりとした吸着が続いた。Cristらは、藻類への表面反応による吸着は4秒以内で生じ、つづいて、細胞内へのゆっくりとした金属イオンの拡散が約2時間程度生じると報告している²⁴⁾。

図6は図4にて最も金を多量に吸着した、洗浄した藍藻を用いて金、銀、パラジウムを吸着させた場合のpHによる捕捉率の変化を示したものである。塩化金酸水溶液中の金および、塩化パラジウム水溶液中のパラジウムは、pH3以上で良好に吸着したがpH3以下では吸着率は低下した。パラジウムは溶解度積²⁵⁾ $[\text{Pd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \approx 10^{-29}$ であるので、pH3以上では微細な水酸化物のコロイド状になって、良好に藻に吸着したと考えられる。一方、銀はpH1で他の貴金属より吸着率がやや大きい、さらに

Fig. 5 Adsorption rate of precious metal by algae and active carbon.
 (Initial concentration of metal ions 0.05kg/m^3 , pH3
 Algae or active carbon 4kg/m^3 , 293K)

○ gold (dried) washed phormidium
 ● silver (dried) washed microspora
 △ palladium (dried) washed phormidium
 ▲ active carbon (dried) washed microspora

Fig. 6 Effect of pH on adsorption of precious metal by (dried) washed phormidium.
(Initial concentration of metal ions 0.05 kg/m^3 , Algae 4 kg/m^3 , 293K)
○ gold in tetrachloroaurate solution
△ silver in silver nitrate solution
□ palladium in palladium chloride solution

pH が上昇するにつれて低下し、他の貴金属とは異なる吸着挙動を示した。

4・1・3 洗浄した藍藻への塩化金酸水溶液中からの金の吸着

洗浄した藍藻を用いて pH1 の塩化金酸水溶液からの金イオンの吸着に対する温度の影響を図 7 に示す。温度が 278K から 323K までは温度が上昇するとともに吸着量は増加し、 343K になると吸着速度は減少したが、予測飽和吸着量は増大の傾向を示した。この現象は Kuyucak らが、褐藻を用いて pH4 でコバルトイオンを吸着させた場合と同様であり、 277K から 313K まで温度の上昇とともに吸着率は増加し 333K になると吸着率が減少したことを報告¹³⁾している。吸着等圧線は極大値をもつ傾向にあり、図 7 で示した温度範囲では金イオンと吸着質の間には化学結合が主として生じていると考えられる。

図 8 に洗浄した藍藻の phormidium、およびこれに塩化金酸中の金を吸着した場合の透過電子顕微鏡写真を示す。洗浄により藻

Fig. 7 Effect of temperature on gold biosorption isotherm by (dried) washed phormidium.
(tetrachloroaurate solution, pH1, Algae 1 kg/m^3)

solution temperature, K	gold amount adsorbed at saturation, kg/kg algae
◇ 343	0.21
□ 323	0.19
○ 293	0.14
△ 278	0.07

Fig. 8 TEM micrographs of algae.

Fig. 9 Gold biosorption isotherm by (dried) washed phormidium in gold complex solution leached with thiourea.
(Algae 5 kg/m^3 , 293K)

gold amount adsorbed at saturation, kg/kg algae
○ pH2.0 0.06×10^{-2}
● pH4.0 0.21×10^{-2}

の表面は電子を透過しやすくなり多数の薄い部分が現れた。吸着した金はこの藻の表面に針状に析出して存在し、X線回折からも金属状の金のピークが観察された。塩化金酸は酸性水溶液中で種々の陰イオンに加水分解し、pH 2～4 で還元剤の存在でコロイド状の金懸濁液が形成されると報告¹¹⁾されており、藍藻表面での還元作用が考えられる。

4・1・4 洗浄した藍藻へのチオ尿素水溶液中からの金の吸着

硫酸酸性チオ尿素水溶液は金属状の金を浸出するので、金を吸着した藻の溶離液として大変有効である¹⁹⁾。本実験でもチオ尿素 100 mol/m^3 、硫酸第二鉄 25 mol/m^3 を含む水溶液中で浸出した pH2 の水溶液中の金錯体は洗浄した藍藻を入れても全く吸着を生じなかった。しかし、チオ尿素および硫酸第二鉄濃度がその 1/10 程度の希薄な水溶液中に溶解している金錯体は、藍藻にわずかではあるが吸着するようになった。図 9 は、チオ尿素で浸出した金錯体を藍藻に吸着させた場合の吸着等温線を示したものである。図 4 あるいは図 7 の塩化金酸中の金の吸着に比して、1/100 程度の金の吸着量であった。pH4 ではわずかな水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生じ、水酸化鉄に金錯体が共沈して藻への金の吸着が増加したものと考えられる。さらに pH が上昇して pH 5.5 になると金錯体は水酸化鉄と共沈しやすくなると考えられ、97% の金が藻に捕捉された。水酸化鉄は酸性側では正の、藻は負のゼータ電位を示しているので水酸化鉄の藻への吸着が考えられる。報告されているチオ尿素溶液からの金の回収における鉄共沈法²⁶⁾よりも低い pH で金の回収率は大きであるが、水酸化鉄が主として藻に吸着し、金品位が低い難点がある。

4・2 ベースメタリイオンの吸着

4・2・1 吸着剤の種類によるベースメタリイオンの吸着の比較

図 10 は酸洗浄しないで乾燥した藍藻、洗浄して乾燥した藍

Fig. 10 Adsorption rate of base metal ions by algae and active carbon.
(Initial concentration of metal ions 0.05 kg/m^3 , pH3 Algae or active carbon 4 kg/m^3 , 293K)

Fe ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	
○	△	□	(dried) unwashed phormidium
◇	◆	◐	active carbon
●	▲	■	(dried) washed phormidium

藻、活性炭によるpH3での鉄、銅、コバルトの3種を用いたベースメタルイオンの吸着率の時間依存性を示したものである。pH3においては Fe^{2+} イオンが最も吸着されやすくつづいて Cu^{2+} 、 Co^{2+} イオンであった。洗浄しない藍藻は活性炭よりも高い吸着率を示し、一方、洗浄した藍藻は全くこれらのベースメタルイオンを吸着せず、貴金属の吸着とは吸着質に関して異なる結果を得た。洗浄した緑藻も同様にベースメタルイオンを吸着しなくなった。一方、生きている緑藻、藍藻もベースメタルイオンをある程度吸着した。また、吸着する藻への吸着率の時間依存性は洗浄しない藍藻へのベースメタルイオンの大部分の吸着が短時間で生じ、それ以後ゆっくりとした吸着が続いており貴金属と同様であった。

藍藻を洗浄すると図2で示したように細孔径分布が変化し、洗浄した藍藻は4nm以上の大きい細孔径が未洗浄の藍藻に比して若干減少する。そこで、Padovaの水和モデルに基づき、測定した密度の値を用いて求めた溶質の見かけのモル体積より溶質の水和数を求める方法²⁷⁾を用いて水合数を求めたところ、本実験の吸着に使用した濃度では、水合数は AgNO_3 で19、 CuSO_4 、 CoSO_4 、 FeSO_4 ともに約24であった。貴金属である銀イオンのほうが水合数は少ないが、ベースメタルイオンの水合数とそれほどの差がなく、細孔径の変化により吸着が大きく影響するとは考えにくいと思われる。

ところでpH3において、吸着前の Ca^{2+} イオン濃度と Cu^{2+} イオンが吸着後の Ca^{2+} イオン濃度との差より、藻1kgから Cu^{2+} イオンの吸着のために溶出した Ca^{2+} イオンの量は0.203~0.206molであった。一方、藻1kgあたりに吸着した Cu^{2+} イオンの量は0.196molであり溶出した Ca^{2+} イオンの量にほぼ等しく、 Ca^{2+} と Cu^{2+} が陽イオン交換反応を行ったとみなされる。図11は未洗浄の藍藻を用いて Cu^{2+} イオンを吸着させた藻の集合体の走査電子顕微鏡写真と、その部分のCaおよびCuの元素分布像を示したものである。元素分布像で矢印を示した部分を注目すると、 Cu^{2+} イオンを多量に吸着した部分は Ca^{2+} イオンの分布が希薄となっており、 Cu^{2+} と Ca^{2+} とのイオン交換反応が生じたと考えられる。 Ca^{2+} イオンがなくなるまで充分洗浄した藍藻は図10に示したようにベースメタルイオンを全く吸着せず、ベースメタルイオンの吸着は Ca^{2+} イオンの存在が重要であると考えられる。 Ca^{2+} や Mg^{2+} のような2価の陽イオンが、負に荷電した細胞表面と正に荷電した陽イオンとの間のイオン結合の形成に関与しているという報告¹³⁾²³⁾があるが、本実験での Ca^{2+} イオンの吸着におよぼす影響の詳細な検討は今後の課題である。

4・2・2 ベースメタルイオンの種類による吸着の比較 図12は図10にて最もベースメタルイオンを多量に吸着した洗浄しないで乾燥した藍藻を用いて、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} イオンをそれぞれ

Fig. 12 Effect of pH on adsorption of base metal ions by (dried) unwashed phormidium.
(initial concentration of metal ions 0.05 kg/m^3 , Algae 4 kg/m^3 , 293K)
○ Fe^{2+} ion in iron sulfate solution
△ Cu^{2+} ion in copper sulfate solution
□ Co^{2+} ion in cobalt sulfate solution

単独に含有する水溶液のpHを変化させた場合の吸着率を示したものである。pH1ではどのベースメタルイオンも吸着しないが、pHを上昇させると Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} イオンの順で吸着率は増大し、pH4では Co^{2+} イオンも使用した濃度においてほとんど吸着した。pHによるこれら金属イオンの選択的吸着の可能性がみられる。また、ベースメタルイオンを吸着した藍藻をpH1の溶液に入れるとこれらの金属イオンは脱着した。

Cu^{2+} イオンのpH変化による吸着量について硫酸銅、塩化銅、硝酸銅を溶解させて Cu^{2+} イオンの吸着量に及ぼす共存イオンの影響を調べた。塩素イオンあるいは硝酸イオンが存在する場合の水溶液中での Cu^{2+} イオンの藍藻への吸着量は硫酸イオンが存在する場合よりも図12において若干高pH側に移動した。

4・2・3 塩化銅と塩化金酸混合液からの金の選択的吸着

酸洗浄した藍藻は、実験を行った酸性側において図5で示したように塩化金酸中の金を良好に吸着するが、図10で示したようにベースメタルイオンを全く吸着しなかった。そこで、塩化金酸と塩化銅をそれぞれ 0.1 kg/m^3 含有するpH3の混合水溶液に、酸洗浄した藍藻を入れた場合のそれぞれの金属の吸着率を時間に対して示し、吸着の選択性を調べたものが図13である。図5と図10から明らかにように酸洗浄しない藍藻、活性炭はpH3においてこれらの金属の選択性はないと考えられるが、酸洗浄した藍藻は銅イオンを全く吸着せず、金のみを短時間で選択的に吸着し、酸性側の広いpHで金の選択的吸着が可能であった。同様に他の貴金属のベースメタルイオンを含む混合溶液からの選択的吸着の可能性も推定される。

5. 結 言

酸性河川に生息する緑藻のmicrospora およびアルカリ性河川

Fig. 11 SEM micrograph and elemental maps of copper adsorbed unwashed phormidium.

Fig. 13 Adsorption rate of metal ions in tetrachloroaurate and copper chloride mixed solution by (dried) washed phormidium.
(Initial concentration of gold 0.1 kg/m^3 , copper 0.1 kg/m^3 , pH3, Algae 5 kg/m^3 , 293K)
○ gold
△ copper

に生息する藍藻の phormidium を採取し、これらを用いて各種条件下で貴金属およびベースメタルイオンの吸着を試み以下の事項が明らかとなった。

1. 酸洗浄、乾燥した緑藻および藍藻は生きている藻よりも塩化金酸、硝酸銀、塩化パラジウム水溶液よりそれらの貴金属イオンをより多く吸着し、例えば藍藻は藻1kg当たり約0.3kgの金を吸着した。吸着した金は還元され金属状の金となっていた。一方、チオ尿素中の金錯体はチオ尿素および鉄イオン濃度が少ない場合、pH2で金錯体はわずかに酸洗浄した藍藻に吸着し、貴金属の吸着は、その溶解している状態に大きく影響された。

2. 酸洗浄しない乾燥した藍藻は、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} のベースメタルイオンを良好に吸着し、それぞれのイオンの吸着はpHに依存した。しかし、酸洗浄して Ca^{2+} イオンを除去した緑藻および藍藻はこれらのベースメタルイオンを全く吸着しなかった。本実験で使った藻へのベースメタルイオンの吸着は、藻中の Ca^{2+} イオンとの陽イオン交換反応が重要であることが明らかとなった。

また、酸洗浄した藍藻を用いて塩化金酸と塩化銅の混合水溶液から金のみを選択的に吸着させることができた。このように生きていない藻を用いての金属の選択的吸着回収は今後期待される。

3. 生きている藻の金属イオン吸着能力は、乾燥あるいは洗浄処理した生きていない藻よりも劣るが、ベースメタルイオンおよび貴金属イオンの両方を吸着するので、排水中に生育させて微量な有用金属イオンを吸着回収あるいは有害金属イオンを除去するには有効と考えられる。

謝辞 藻を鑑定頂いた島根大学秋山 優教授、細孔径を測定頂いた東北工業試験所鳥居一雄氏、有益なご助言を頂いた東北大学戸沢一光名誉教授、同和鉱業(株)孫田裕美氏、本研究のきっかけを頂いたミネソタ大学岩崎 巖教授、小松製作所(株)原田 茂氏に深謝申し上げる。また、秋田大学学生榎戸秀明氏、大草茂之氏、永峰伸啓氏に協力を頂いた。

本研究の一部は文部省科学研究費奨励研究(A)(課題番号01750645)および日本鉱業振興会助成金によった。ここに深謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) Tsezos, M.: *Can. Metall. Quart.*, **24** [2], 141~144, (1985)
- 2) Venkateswerlu, G. & Sastry, K. S.: *Biochem. J.*, **118**, 497~503, (1970)
- 3) Paton, W. H. N. & Budo, K.: *J. Gen. Microbiol.*, **72**, 173~184, (1972)
- 4) Crist, H., Oberholser, K., Shank, N. & Nguyen, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **15** [10], 1212~1217, (1981)
- 5) Strandberg, G. W., Shumate II, S. E. & Parrott, JR. J. R.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **41** [1], 237~245, (1981)
- 6) Tsezos, M. & Volesky, B.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 385~401, (1982)
- 7) Tsezos, M. & Volesky, B.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 955~969, (1982)
- 8) Townsley, C. C., Ross, I. S. & Atkins, A. S.: *Process Metallurgy 4, Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*, edited by Lawrence, R. W., Branion, R. M. R. & Ebner, H. G., 279~289, (1986), Elsevier (Amsterdam)
- 9) Darnall, D. W., Greene, B., Henzl, M. T., Hosea, J. M., Mcpherson, J. S. & Alexander, M. D.: *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 206~208, (1986)
- 10) Greene, B., Mcpherson, J. S. & Darnall, D. W.: *Metals Speciation, Separation, and Recovery*, edited by Patterson, J. W. & Passino, R. P., 315~332, (1987)
- 11) Kuyucak, N. & Volesky, B.: *Precious Metal*, 211~216, (1986)
- 12) Scott, J. A., Palmer, S. J. & Sage, G. K.: *Int. Conf. Ion Exchange Processes*, 332~338, (1987)
- 13) Kuyucak, N. & Volesky, B.: *CIM Bulletin*, **81** [910], 95~98, (1988)
- 14) Nakama, A. M.・氏家速雄・矢澤 彬: 東北大学選研集報, **45** [1], 39~45, (1989)
- 15) Majidi, V. & Holcombe, A.: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 439~442, (1989)
- 16) 藤田豊久・真宮三男: 平成元年度資源・素材学会東北支部秋季大会要旨集, **12**, (1989)
- 17) 藤田豊久・真宮三男: 資源・素材学会平成2年度秋季大会分科研究会資料, [M2], 5~8, (1990)
- 18) 桑原孝夫・Nakama, A. M.・矢澤 彬: 東北大学選研集報, **45** [2], 152~157, (1989)
- 19) Green, B., Hosea, M., Mcpherson, R., Henzl, M., Alexander, M. D. & Darnall, D. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **20** [6], 627~632, (1986)
- 20) 慶伊富長: 吸着, 共立全書, **131**, (1965), 共立出版(東京)
- 21) Siegel, B. Z. & Siegel, S. M.: *CRC Critical Rev. Microbiol.*, [9], 1~26, (1973)
- 22) 後藤佐吉・小川 修・朝倉岩三・中村成子: 日本鉱業会誌, **101** [1164], 75~79, (1985)
- 23) Tsezos, M. & Volesky, B.: *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 583~604, (1981)
- 24) Crist, R. H., Oberholser, K., Schwartz, D., Marsoff, J., Ryder, D. & Crist, D. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **22** [7], 755~760, (1988)
- 25) 日本化学会: 化学便覧, **801**, (1975), 丸善(東京)
- 26) 小高竹男・大川徳男・田宮幸広: 日本鉱業会昭和62年度春季大会講演要旨集, **233**, (1987)
- 27) 蘇慶泉・梅津良昭・戸沢一光: 東北大学選研集報, **44** [1], 112~122, (1988)