

## 繊維工場排水中に含まれるアンチモンの検出と除去技術の開発

松井栄樹\*、平澤郁美、岡部雄太、高山勝己

福井工業高等専門学校 物質工学科 (〒916-8507 福井県鯖江市下司町)

\*eiki@fukui-nct.ac.jp

### Study on Antimony Detection and Adsorbent Removal in Plant Effluent

Eiki Matsui\*, Ikumi Hirazawa, Yuta Okabe, Katsumi Takayama

Department of Chemistry and Biology, Fukui National College of Technology  
(Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan)

(Received October 7, 2009; Accepted October 16, 2009)

#### Abstract

Antimony is widely present in the environment as Sb(III) and Sb(V). It is difficult to process high concentration of antimony that generated as a result of human activities to the standard value in the flocculation method. Therefore, it is necessary to develop detection and collection methods these features are prompt changes and easy operations for the restriction in future. Then, in this study, two points (the antimony detection that used the synthetic phthalocyanine dye and the antimony adsorbent removal by the microorganism) were researched, and effective detection-removal methods of antimony were developed.

**Keywords:** Phthalocyanine Dye, Microorganism, Antimony Detection, Antimony Collection

#### 1. 緒論

日本国内における産業用途のアンチモン化合物の80%は、 $Sb_2O_3$ としてプラスチック、ゴム、繊維製品の難燃助剤として使用されている。難燃性プラスチックは電気—電子機器、OA事務機器、住宅建材関係または電線被覆剤等として使用されている。これらの製品の廃棄物はその大半が焼却または埋め立てられており、大気・土壌へのアンチモン拡散がおこっている。また、 $Sb_2O_3$ はPET製造時に用いる触媒として用いられており、繊維工場排水中にアンチ

モンが含まれ、その流出が問題となってきている [1]。

また、アンチモン及びその化合物について、実験動物への急性毒性に関して研究が行われ、アンチモンのラット急性毒性は115-600 mg/kgであり、また慢性毒性も有することが明らかとなっている [2]。日本ではアンチモンは水質環境基準の要監視項目に区分されており、指針値0.02 mg/L、水道水質基準値0.015 ppmが設定されている。他の重金属類としてモリブデン及びニッケルが同様に設定されているが、今後の環境中での検出状況や影響から、環境

基準に設定され、排水規制が行われることが予想される。

アンチモンは従来重金属類に対して行われてきた凝集沈殿法処理では基準値まで処理することは難しく、将来的な規制設置に備え、有効な回収法の開発と迅速・簡便に判定できる検出法の開発が重要な課題である。そこで本研究では、合成フタロシアニン色素を用いるアンチモン検出および微生物によるアンチモン吸着除去の 2 点について研究を行い、アンチモンの効果的な検出—除去技術の開発を行った。

## 2. 合成フタロシアニン色素を用いるアンチモン検出

アンチモンの分析法として現在主に用いられている手法として、ICP 発光分析法、原子吸光光度法等があり、ICP 発光分析法では検出限界が低く、多元素分析も可能であること、原子吸光光度法では高感度かつランニングコストも低いという利点を有している。しかしながら、上記の既存の分析法では高額な装置の導入が必須であるとともに、分析には強い酸性条件が必要であるという欠点も指摘されている。

そこで本研究では、高額な装置に依存せずにアンチモンの検出を行うことを目的として、アンチモン配位部位を含む色素の合成を行い、合成した色素の金属配位によりアンチモン等の金属の検出を行うことを目的とした。これまでのアンチモン錯体の研究より、アンチモンは主に硫黄原子との親和性が高く、安定な錯体を形成することが知られているため [3]、配位サイトに硫黄原子を導入しアンチモンとの親和性を高めるよう設計した。

本研究で使用するフタロシアニン色素は、一般的なフタロシアニン骨格の外部に硫黄原子とメソ位の 3 ヶ所の窒素原子、ピリジン環から成る外部配位サイトを導入し、さらに外部配位サイトへのアンチモンの配位を確認するために、中心金属は色素を合成する際にあらかじめ導入することとした [4]。

この様な外部配位サイトを有するフタロシアニンとして **Pc1** の合成を行った (図 1)。

まず Disodium dimercaptomaleonitrile を  $\text{CH}_3\text{CN}$  に懸濁し、2-(Bromomethyl)pyridine hydrobromide を加えて 12 時間攪拌し、後処理、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製を行い生成物 **2** を得た。得られた **2** を EtOH 中で

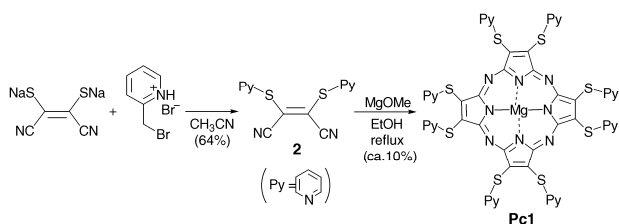


図 1 外部配位サイトを有するフタロシアニン **Pc1** の合成ルート

$\text{Mg}(\text{OMe})_2$  と反応させて閉環し、後処理、カラムによる精製を行い、緑色結晶のフタロシアニン化合物 **Pc1** を得た。

**Pc1** の生成を確認するため、まず、 $\text{CHCl}_3$  に **Pc1** を溶解し、UV-vis スペクトルの測定を行った (図 2)。その結果、大環状化合物に特有の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に起因する吸収がそれぞれソーレ帯として 370 nm に、Q 帯として 667 nm に見られ、フタロシアニン骨格の形成が確認できた。

続いて、**Pc1** の外部金属配位サイトへの金属配位能について確認を行った。添加する金属イオンの種類については、**Pc1** の窒素部位は中間的な塩基に属し、硫黄部位はやわらかい塩基に属することから HSAB 理論に基づき中間的な酸に属する  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  イオンを選択した [5]。実験手順はまず **Pc1** を  $\text{CHCl}_3$  に溶解して  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  の濃度に調整した溶液 3 ml を光路長 1 cm の測定セルに入れた。また、各種金属のトリフロロメタスルホン酸塩をアセトンに溶解し 10  $\mu\text{l}$  の添加で 1 eq となる  $3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  の濃度に調整した。続いて、測定セルに金属イオン溶液を 1 eq ずつ添加していき、UV-vis スペクトルの変化を測定した。 $\text{Cu}^{2+}$  イオン溶液を添加していった結果、370 nm のソーレ帯のピーク強度が徐々に減少し、短波長側にシフトした。また、667 nm の Q 帯のピーク強度も減少し、620 nm のブロードなピークへとシフトした。最終的な変化後のスペクトルを太線で示す。これらは **Pc1** と  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが外部配位サイトにて錯形成して起こった  $n$ - $\pi^*$  および  $\pi$ - $\pi^*$  遷移の変化によるものであり、目視においても緑から青色への色の変化が観察された。

同様の手順で他の金属イオンについても実験を行ったところ、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンや  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの場合にもソーレ帯及び Q 帯の変化があり、金属と配位する様子が確認されたが、目視での色の変化は確認できなかった。

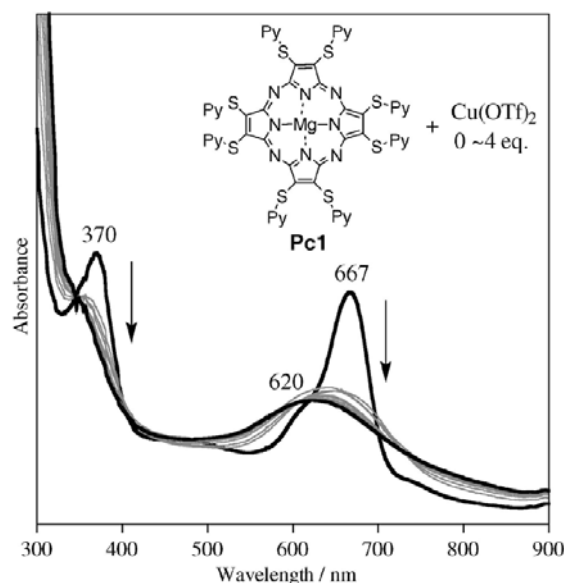


図 2 **Pc1** の UV-vis スペクトルと  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  添加時の変化

また、本研究の主対象である  $Sb^{3+}$  イオンを添加した場合には、667 nm の Q 帯ピーク強度の減少と共にバックグラウンドの上昇が徐々に起こり、 $Sb^{3+}$  イオン添加後の溶液は緑色の結晶が生成し懸濁していた。最終的な変化後のスペクトルを太線で示す (図 3)。

この結果は、外部配位サイトへの金属配位に続いて金属イオンを介したフタロシアニン分子 **Pc1** の集積化が起こって溶解度が減少し、生成した結晶による散乱が起こったと考えられる。生成した沈殿物をろ過、洗浄後、蛍光 X 線分析法を用いて測定したところ、緑色の結晶から添加した  $Sb^{3+}$  に一致したピークが検出され、 $Sb^{3+}$  を介したフタロシアニンの集積化が明らかとなった (図 4)。

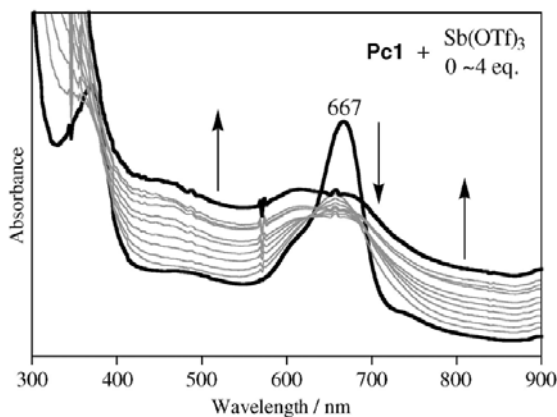


図 3 **Pc1** の  $Sb(OTf)_3$  添加時の UV-vis スペクトル変化

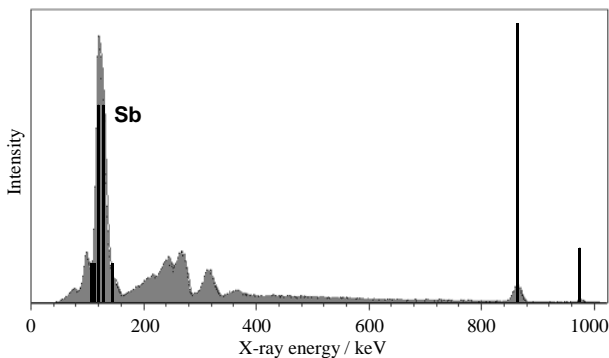


図 4 **Pc1-Sb<sup>3+</sup>** 生成沈殿物の蛍光 X 線スペクトル

### 3. 微生物によるアンチモン吸着除去技術の開発

従来、鉱工業排水中に含まれる重金属類の処理には、排水中に鉄塩やカルシウム塩を添加して重金属類を沈殿除去する凝集沈殿法が主に使用されてきた [6]。しかしながらアンチモンは水中で主に酸素酸の陰イオンを形成するためほとんど沈殿を形成せず、またアルカリ及び凝集剤添加による凝集沈殿法においても大量の凝集剤が必要であることから、未だ実用化には至っていない。

そこで本研究では微生物の重金属吸着特性を用いた、自己増殖能を備えたアンチモンの除去技術の開発を目的

とした。微生物の細胞表面は、その表面積/体積比を鑑みれば重金属と大きな接触面積が得られる利点を有しており、微生物の細胞表面に効率的にアンチモンを吸着できれば、pH や塩濃度を調整するだけで非破壊的に金属を吸、脱着することが可能であり、金属回収が容易である [7]。

例えば、クロレラは 3 価アンチモン存在下で 5000 ppm まで耐性をもち、さらに 12000  $\mu\text{g/g dry weight}$  まで、体内に蓄積することが報告されている [8]。しかし、クロレラの増殖は日照条件に左右され、日本の気候と処理場面積を考慮すると不利な面もある。よって、これらの問題に左右されないという観点からは細菌類の利用が有利と考えられる。これまでの研究成果として我々は、福井県内土壌からアンチモン耐性菌 (識別名称: SbR-43) を見出している (未報告)。この SbR-43 は極めて高濃度のアンチモンを含む環境に於いても増殖でき、アンチモン存在下で増殖に伴い特異的な黄色物質を生成することも見つけている。

#### 1) アンチモン吸着量に対する pH と時間の効果

pH 3、pH 7、pH 9 にそれぞれ調整した  $SbCl_3$  1 ppm 含有水溶液に、同量の SbR-43 をけん濁し、2 hr 室温で振とう処理した。上澄みに残ったアンチモン濃度を ICP-AES で測定して単位菌体湿重量あたりに吸着されたアンチモン量を見積もった結果を示す (図 5)。ここでコントロール菌体として大腸菌 (*E.coli*) を用いた。SbR-43 は pH が低くなるにつれて吸着量が増加し、pH 3 で最大となった。*E.coli* の場合、pH 3~9 の範囲で吸着量は変わらなかった。

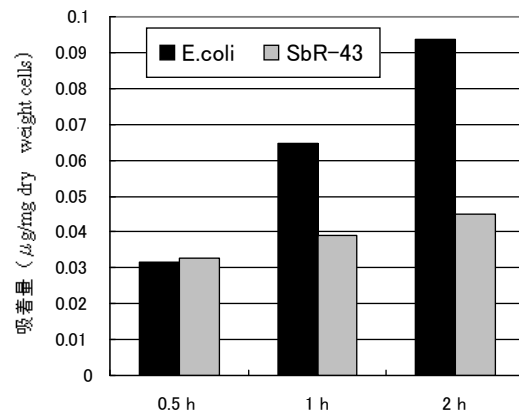


図 5 アンチモン吸着量に対する pH の効果

続いて、pH 7、 $SbCl_3$  1 ppm 含有水溶液に、一定量の SbR-43 をけん濁し、アンチモン吸着処理の振とう時間がアンチモン吸着量に及ぼす効果を検討した結果を示す (図 6)。SbR-43 のアンチモン吸着量は 2 hr でほぼ定常に達するのに対して、*E.coli* は 2 hr でも定常に至らず増加の傾向を示した。例えば  $SbCl_3$  1 ppm 含有水溶液 (pH 7) に対して 2 hr、振とう処理したときのアンチモン吸着量については、SbR-43 は約 50  $\mu\text{g/g dry weight cells}$ 、*E.coli* は 90  $\mu\text{g/g dry}$

weight cells と見積もられた。dry weight は乾燥重量を示し、菌体を 105° C で恒量となるまで 30 分程度乾燥したものである。

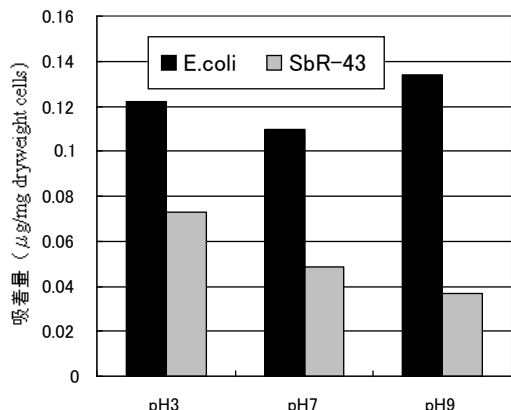


図6 アンチモン吸着量に対する処理時間の効果

## 2) アンチモン排水に対する吸着除去試験

アンチモンを環境に排出する産業は、無機顔料工業や染色工業であり中小規模が多くを占めているため、将来アンチモンの排出規制が実施された場合には、これらの産業では排水処理装置設置の敷地や運転のコストを可能な限り小さくする必要が生じると考えられる。そこで、まずはラボスケールのカラム型除去装置を構築した。

SbR-43 を市販の微生物吸着担体ビーズ（富士紡績株式会社、キトパール HP-5020）4.3 g（湿重量）に吸着固定し、市販のガラスカラム（長さ 10 cm X 内径 15 mm）に充填した。続いて 2 ppm アンチモン含有水（50 ml）を 2.40 ml/min の流速で 48 時間ペリスタポンプで循環処理した。またブランクとして菌体未吸着ビーズ 4.3 g をカラムに詰め、同条件でアンチモン溶液を循環させた（図 7）。

ICP-AES を用いて両処理水に残存するアンチモン濃度の定量を行ったところ、それぞれ 2 ppm から 1.78 ppm（SbR-43）、1.91 ppm（ブランク）まで減少した。よって、正味のアンチモン減少量（6.5 μg）と先に見積もった乾燥菌体重量当たりのアンチモン吸着量（50 μg/g dry weight cells）から、単位重量当たりのビーズに吸着した SbR-43 菌体の乾重量は 0.03 g dry weight cells/wet g と見積もられる。

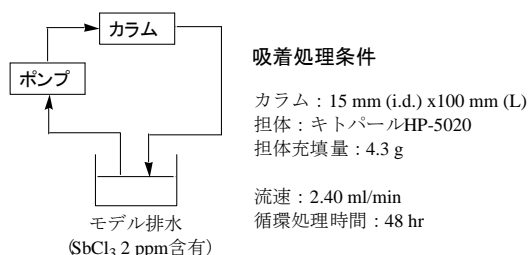


図7 カラム型アンチモン吸着処理装置の概略

## 4. 結論

アンチモンの効果的な検出—除去技術の開発を目的とし、合成フタロシアニン色素を用いるアンチモン検出および微生物によるアンチモン吸着除去の 2 点について研究を行った。

フタロシアニン **Pc1** は金属イオンの配位により、生成する Q 帯がそれぞれ異なる吸収波長を示し、Cu<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup>イオンを添加した場合は目視で色の変化を確認できるとともに、金属を取り込んだ沈殿物を生成した。これらは目的とする、アンチモン検出および除去を行うための基礎となる結果である。

また、SbR-43 は、高濃度アンチモン耐性を持ち、アンチモンに対して特異的な黄色の発色を呈する。この特性はアンチモンの検出にも応用できると考えられ、現在検討を行っている。SbR-43 をアンチモン吸着用微生物処理剤として実用化するには、菌体単位重量あたりの吸着量がクロレラなどに比べて低い（1/240）ため、高密度菌体充填リアクターの構築が必要不可欠といえる。

今後さらに検討を行い、実用的なアンチモンの検出—除去技術の開発が望まれる。

[謝辞] 本研究の一部は JST「シーズ発掘試験」の助成を受けて行われた。ここに感謝の意を表す。

## 引用文献

- 1) 製品評価技術基盤機構 2006 化学物質のリスク評価及びリスク評価方法の開発プロジェクト 平成 17 年度研究報告書
- 2) W. J. Hayes Jr., E. R. Laws Jr., *Handbook of Pesticide Toxicology*, Academic Press Inc., New York, 1991, vol. 2.
- 3) N. Avarvari, E. Faulques, M. Fourmigue, *Inorg. Chem.*, **40**, 2570-2577 (2001).
- 4) E. Matsui, I. Hirazawa and M. Kobayashi, *Journal of Ecotechnology Research*, **15**, 1-4 (2009).
- 5) A. M. Garcia, F. J. R.-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1803-1808 (1999).
- 6) 恵藤良弘、中原敏次「現場で役に立つ無機排水処理技術」工業調査会 (2005).
- 7) B. Volesky, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1990.
- 8) S. Maeda, H. Fukuyama, E. Yokoyama, T. Kuroiwa, A. Ohki and K. Naka, *Appl. Organometal. Chem.*, **11**, 393-396 (1997).