

リン酸化木材の重金属吸着能

斎藤直人 青山政和

Adsorption of Heavy Metal Ions by Phosphorylated Woods

Naoto SAITO

Masakazu AOYAMA

1. はじめに

これまで、数種の樹皮や樹葉が、優れた重金属吸着能を有することを明らかにした¹⁻⁴⁾。しかし、キレート樹脂やイオン交換樹脂などと比較して、木質材料の吸着能はかなり低く、高い吸着能が認められた樹皮でも、樹脂の10~20分の1に過ぎなかった。また、木部の重金属吸着能は、樹皮のそれよりもかなり低かった。

一方、イオン交換樹脂は不溶性物質の骨格にカルボキシル基、フェノール性水酸基、リン酸基、アミノ基、メルカプト基などの官能基を結合させたもので、官能基中の水素イオンなどと媒質中のイオンの交換によって金属を捕集する。したがって、重金属吸着能を持たない木部にも、金属捕集性の高い官能基を導入することにより、吸着能の向上が期待できる。

これまで、セルロースへのリン酸基の導入により重金属^{5,6)}、ウラン⁷⁾、その他の金属⁸⁻¹¹⁾などの吸着能が向上することが報告されている。ここでは、エステル化により木材に直接、リン酸基を導入して、重金属吸着能の向上を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

60~80メッシュのトドマツ (*Abies sachalinensis* Masters), カラマツ (*Larix leptolepis* Gordon), シナノキ (*Tilia japonica* Simonkai), シラカンバ (*Betula platyphylla* var. *japonica* Hara) 木粉を、ベンゼン

ノール (2:1), 95%エタノールの順に各々48時間逐次抽出し、風乾後エステル化および吸着試験に供試した。

2.2 リン酸化

勝浦らの方法¹²⁾に準じて、ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略) 66.7ml, 100%オルトリン酸 (以下リン酸と略) 3.339, 尿素66.79を300ml容三角フラスコに加えて可溶化した後、この反応液に試料 4gを加えた。150 のオイルバス中で60分間処理後、17G3のグラスフィルターでろ過した。反応物を温水、アセトンで十分洗浄後、減圧下50 で16時間乾燥した。

また、セルロースパウダー (100~200メッシュ) を同様に所定時間 (5, 10, 15, 20, 40, 60, 80分間) でリン酸化した。

2.3 吸着試験

所定量 (25, 50, 75, 100, 500mg) の担体を、それぞれ1mMの銅、カドミウムを含む水溶液 (pH5) 100mlに懸濁させ、30 で24時間振盪攪拌しながら金属を吸着させた。担体をろ別後、ろ液中の銅、カドミウムをそれぞれ原子吸光法で定量した。

2.4 リンの定量

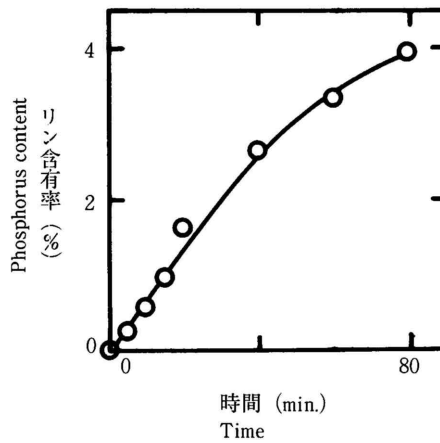
ケルダールフラスコに試料0.1g, 濃硝酸と過塩素酸を加えて湿式法で分解した。中和後、分解液中のリンをリンモリブデン酸吸光光度法で定量した。

3. 結果と考察

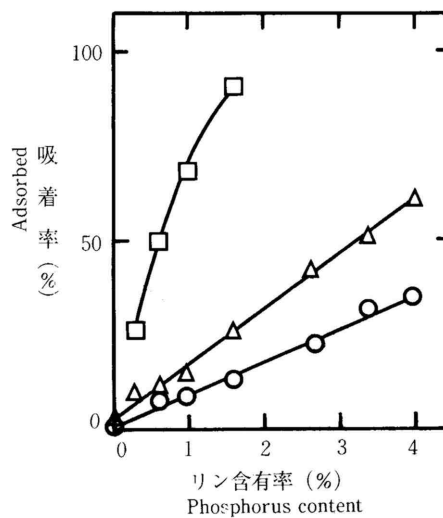
セルロースを用いてリン酸化し、反応時間と得られるエステルリン含有率の関係を第1図に示した。図から明らかなように、エステル化の反応時間が良いほど、導入されるリンが増加した。そこで、所定の反応時間(5~80分間)で得られた担体を、各々50, 100, 500mg取り、カドミウムに対する吸着能を測定し、リンの含有率とカドミウム吸着率との関係を求めた。結果を第2図に示した。リン含有率1.5%以上の担体を500mg用いると、いずれも吸着率は90%以上であった。また、リンの含有率の増加に伴い、カドミウムの吸着率は直線的に増加した。

トドマツとシナノキ木粉をリン酸化し、得られたエステル化木材の重金属吸着能を求めた。カドミウムと銅に対する吸着能を第1表に示した。担体量が500mgでは両樹種ともに両金属をほぼ100%吸着し、セルロースと同様に高い吸着能が付与されることが明らかになった。

そこで、最大吸着能を求めるために、担体量を500から50mgに減じてリン含有率とカドミウム吸着率の関係を求め、結果を第3図に示した。エステル化の反応条件が同じ場合、木材へのリン導入率は、セルロースの場合よりも高かった。また、樹種間では、シナノキ4.9%、トドマツ7.2%とリン導入率に差が見られ、エステル化による反応性が樹種により異なることが認められた。しかし、リン酸セルロースおよびリン酸化木材のリン含有率とカドミウム吸着能の関係は直線として示された。すなわち、セルロースや木材など素材が持つ特性よりも、得られたエステル化物のリン含有量



第1図 リン酸セルロースの反応時間とリン含有率
Fig.1 Reaction time and phosphorus content of phosphorylated cellulose



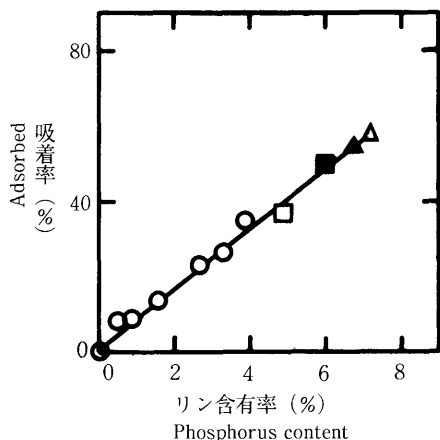
第2図 リン酸セルロースのカドミウム吸着能
Fig.2 Adsorption of cadmium ion by phosphorylated cellulose
:50mg :100mg :500mg

第1表 リン酸化木材の重金属吸着能

Table 1 Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated woods

樹種 Species	金属 Metal	無処理 Un-treated		リン酸化処理 Phosphorylated	
		吸着能 (Adsorbed) (%)	吸着能 (Adsorbed) (mmol/g)	吸着能 (Adsorbed) (%)	吸着能 (Adsorbed) (mmol/g)
トドマツ <i>A. sachalinensis</i>	カドミウム (Cd ²⁺)	11.9	0.025	99.9	0.215
	銅 (Cu ²⁺)	12.8	0.027	99.8	0.204
シナノキ <i>T. japonica</i>	カドミウム (Cd ²⁺)	18.0	0.038	99.9	0.213
	銅 (Cu ²⁺)	18.4	0.039	99.8	0.201

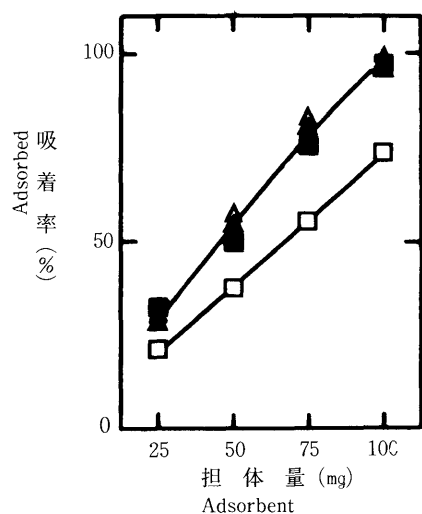
担体 Adsorbent : 500mg



第3図 リン酸化木材のカドミウム吸着能

Fig. 3 Adsorption of cadmium ion by phosphorylated woods

○：セルロース Cellulose
 △：トドマツ *A. sachalinensis*
 ▲：カラマツ *L. leptolepis*
 □：シナノキ *T. japonica*
 ■：シラカンバ *B. platyphylla* var. *japonica*
 担体 Adsorbent：50mg



第4図 カドミウム吸着能に及ぼすリン酸化木材の担体量の影響

Fig. 4 Effect of the amount of adsorbent of phosphorylated woods on adsorption of cadmium ion

△：トドマツ *A. sachalinensis*
 ▲：カラマツ *L. leptolepis*
 □：シナノキ *T. japonica*
 ■：シラカンバ *B. platyphylla* var. *japonica*

が、カドミウム吸着に大きく影響することが明らかである。

担体量とカドミウムの吸着率の関係を第4図に示した。担体量の増加に伴って直線的に吸着率が増加した。シナノキ材では、リン導入率が低いため吸着能も低かった。また、担体量を100mgとすると、トドマツ、カラマツ、シラカンバ材のカドミウム吸着能は、ほぼ100%であった。

そこで、担体量を50mgとして、カドミウム吸着能を算出した。その結果、強酸性陽イオン交換樹脂（交換容量：4.3meq/g）に対して、カラマツとトドマツ材のエステル化物（交換容量：最高2.4meq/g）は、1/2強の交換能を示した。

以上の結果から、リン酸基の導入により、無処理に比べてトドマツ材では50倍、シナノキ材では20倍以上に吸着能が向上し、木材においてもリン酸化が金属吸着能の付与に有効な処理であることが明らかとなった。

文献

- 1) 坂口孝司, 中島 暉, 岡田俊也, 伊勢田裕子, 葛西 章, 青山政和, 本間千晶, 農芸化学会大会講演要旨集, 名古屋, 1988, p.404.
- 2) 坂口孝司, 中島 暉, 久木留博美, 伊勢田裕子, 葛西 章, 青山政和, 本間千晶, 化学会第58春青年会講演予稿集, 京都, 1989, p.1015.
- 3) M. Aoyama, S. Honma, A. Kasai, Y. Iseda, A. Nakajima, T. Sakaguchi, *Holzforshung*, **45**, 75-77 (1991)
- 4) N. Saito, M. Aoyama, N. Minemura, Y. Iseda, A. Nakajima, T. Sakaguchi, *Cellul. Chem. Technol.* submitted for publication.
- 5) 坂口孝司, 堀越孝雄, 中島 暉, *農化*, **53**, 149-156 (1979)
- 6) 寺田 進, 上田那須雄, 近藤紘一, 竹本喜一, *高分子化学*, **29**, 500-504 (1972)
- 7) 坂口孝司, 堀越孝雄, 中島 暉, *農化*, **53**, 211-217 (1979)

- 8) J. D. Reid, L. W. Mazzeno, Jr., E. M. Buras, Jr., Ind. Eng. Chem., **41**, 2831-2834 (1949)
- 9) G. C. Daul, J. D. Reid, R. M. Reinhardt, Ind. Eng. Chem., **46**, 1042-1045 (1954)
- 10) J. F. Jurgens, J. D. Reid, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **18**, 42-44 (1948)
- 11) J. D. Guthrie, Ind. Eng. Chem., **44**, 2187-2189 (1952)
- 12) 勝浦嘉久次, 水野博光, 繊維学会誌, **22**, 510-514 (1966)

—利用部 成分利用科—
(原稿受理 平3・3・20)