

針葉樹樹皮による重金属の吸着

関 一 人 斎 藤 直 人
吉 田 兼 之 青 山 政 和

Adsorption of Heavy Metal Ions by Coniferous Barks

Kazuto SEKI
Kaneyuki YOSHIDA

Naoto SAITO
Masakazu AOYAMA

Fifteen species in the 9 genera of coniferous barks were examined to evaluate their abilities to take up heavy metal ions from aqueous solution. Factors affecting adsorption of heavy metal ion from solution also were investigated using Ezomatsu (*Picea jezoensis*) bark.

Of the barks tested, Ezomatsu, Akaezomatsu (*P. glehnii*), Norway spruce (*P. abies*) and Ichii (*Taxus cuspidata*) were found to have high affinity for Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} . Adsorption of Cd^{2+} by Ezomatsu bark was remarkably affected by both the initial Cd^{2+} concentration in the solution and the pH of the solution. Cd^{2+} solution was passed through a packed bed of Ezomatsu bark at different flow rate. The amount of Cd^{2+} adsorbed by the adsorbent increased with decreasing flow rate.

9属15樹種の針葉樹樹皮の水溶液中の重金属に対する吸着能を調べ、またエゾマツ樹皮を用いて吸着に及ぼす要因について検討した。樹皮の重金属吸着能は樹種により差異が認められ、エゾマツ、アカエゾマツ、ヨーロッパトウヒなどのトウヒ属およびイチイは、カドミウム、銅、亜鉛に対して親和性が高かった。エゾマツ樹皮のカドミウム吸着能は水溶液の濃度およびpHに影響を受けることが認められた。エゾマツ樹皮をカラムに充填し、カドミウムを含む水溶液を流下した結果、流速が遅いほどその吸着量は高くなる傾向を示した。

1. はじめに

現在、産業排水特に工場排水中に含まれる有害重金属の除去には主に中和凝集沈殿法が採用されている。この方法では水酸化カルシウムや炭酸カルシウムなど安価な中和剤と簡易な施設で処理できる半面、重金属を含む汚泥が大量に生成するため、環境保全の立場から新たな問題が生じている。排水中に溶存している重金属を吸着剤などによって回収し再利用することは、

環境保全のみならず鉱物資源の有効利用の観点からも望ましいと考えられる。しかし、現在市販されている活性炭、イオン交換樹脂、高分子凝集剤などはいずれも高価で、ごく一部で使用されているにすぎない。

一方、これまでにピーナッツの内外皮¹⁻³⁾、樹皮⁴⁻⁹⁾、樹葉¹⁰⁻¹²⁾などいくつかの農林業副産物が、重金属吸着能を有すると報告されている。とりわけ樹皮は、素材生産過程で安価で大量に入手できることから吸着剤と

して有望な潜在資源であるといえる。

我々はこれまでに、15属46樹種の広葉樹樹皮について重金属吸着試験を行い、クルミ属およびドロノキ、ヤマナラシなど数樹種の樹皮がカドミウム、銅、亜鉛に対して高い親和性を有することを認めた¹³⁾。今回、本邦産を中心に9属15樹種の針葉樹樹皮の重金属吸着試験を行った。またエゾマツ樹皮を用いて重金属吸着に及ぼすいくつかの要因についても検討したので、その結果についても報告する。

2. 実験方法

2.1 担体および供試液の調製

樹皮粉末（42～80メッシュ）1gを3lの脱塩水で洗浄し、風乾したのち吸着試験に供試した。また比較のため、市販の活性炭（和光純薬工業株式会社製、顆粒状および粉末）を担体として供試した。

各種溶媒による抽出処理の重金属吸着に及ぼす影響を調べる目的で、エゾマツ樹皮粉末を冷水、熱水、1%水酸化ナトリウム水溶液、エタノール-ベンゼン（1：2）で常法¹⁴⁾に従いそれぞれ抽出し、抽出残渣を風乾したのち吸着担体として供試した。

吸着試験に用いた供試液は、カドミウム、銅、亜鉛、銀、コバルト、マンガン、ニッケルの各々の硝酸塩を所定濃度に蒸留水で希釈し調製した。なお、供試液のpH調整には希硝酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

2.2 バッチ法による吸着試験

担体0.5gを1mMの金属を含むそれぞれの水溶液（pH5）100mlに懸濁させ、30℃で24時間振とう攪拌し金属を吸着させた。担体をろ別後、ろ液中の残留金属を原子吸光法で定量し、試験前の水溶液の金属量との差を樹皮の金属吸着量とした。ただし、カドミウム、銅、亜鉛の吸着試験では全試料について実施し、銀、コバルト、マンガン、ニッケルはエゾマツ、ヨーロップトウヒ、イチイ、活性炭についてのみ行った。

2.1で得られたエゾマツ樹皮の抽出別残渣および未抽出樹皮0.5gを担体として、1mMのカドミウム、銅、亜鉛を含む水溶液（pH5）100mlに懸濁し、30℃で24

時間振とう攪拌しながら金属を吸着させ、吸着量を上記の定量法で測定した。

担体量、供試液のpHおよび金属濃度、吸着時間を変えて、カドミウムのエゾマツ水洗樹皮への吸着量を同様に定量した。

2.3 カラム法による吸着試験

エゾマツ水洗樹皮5.0gを蒸留水中で1時間懸濁させた後、内径15mmのガラスカラムに充填した（カラム内での担体の高さは225mmであった）。これに、1mMのカドミウムを含む水溶液（pH5）を1000ml流下させ、カラム通過液を50mlづつ分取し、通過液中の残留金属を原子吸光法によって定量した。なお流速は、カラムに付属しているストップコックによって5～50ml/minの範囲で調整した。

3. 結果と考察

3.1 針葉樹樹皮の重金属吸着能

担体0.5gを1mMのカドミウム、銅、亜鉛を含む水溶液（pH5）100mlに懸濁させ、供試液の金属の減少量から、吸着率と担体1g当たりの重金属吸着量を算出し第1表に示した。

表から明らかなように、樹皮の重金属吸着能は樹種の違いによりかなりの差異が認められた。エゾマツ、アカエゾマツ、ヨーロップトウヒなどのトウヒ属およびイチイはカドミウム、銅、亜鉛に対して、それぞれ12.1～15.8, 7.1～9.6, 7.0～8.2mg/gといずれも吸着量が多かった。また、スギ、ヒノキアスナロはカドミウムに対してそれぞれ12.1～13.9mg/g、コウヤマキは銅に対して7.5mg/gと吸着量が多かった。

次いでカドミウム、銅、亜鉛に対して親和性の高かったエゾマツ、ヨーロップトウヒ、イチイを担体として、銀、コバルト、マンガン、ニッケルについて同様の試験を行い、結果を第2表に示した。本試験に用いた樹皮の銀、コバルト、マンガン、ニッケルに対する吸着能は、ヨーロップトウヒのニッケルに対する吸着量のみ7.7mg/gと多かったが、カドミウム、銅、亜鉛に対するそれと比較して一般に低く、広葉樹樹皮類³⁾と同様の傾向を示した。

第1表 針葉樹樹皮および活性炭のカドミウム、銅、亜鉛の吸着能
Table 1. Adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by various coniferous barks and commercial activated carbons

樹種 Species	Cd ²⁺		Cu ²⁺		Zn ²⁺	
	%	mg/g ^{a)}	%	mg/g ^{a)}	%	mg/g ^{a)}
トドマツ <i>Abies sachalinensis</i> Masteres	28.1	6.7	31.5	4.4	26.0	3.6
エゾマツ <i>Picea jezoensis</i> Carr.	51.0	12.2	50.3	7.1	50.2	7.1
アカエゾマツ <i>P. glehnii</i> Masteres	50.2	12.1	54.5	7.6	49.9	7.0
ヨーロッパトウヒ <i>P. abies</i> Karst	63.1	15.8	68.9	9.6	56.8	8.2
カラマツ <i>Larix leptolepis</i> Gordon	38.4	9.1	35.8	5.0	33.3	4.7
グイマツ <i>L. gmelinii</i> var. <i>japonica</i> Pilg.	40.4	9.8	45.9	6.4	35.5	5.0
アカマツ <i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc.	40.5	9.7	33.3	4.7	32.7	4.6
クロマツ <i>P. thunbergii</i> Parlat.	29.7	7.2	44.8	6.3	35.2	5.0
ストロブマツ <i>P. strobus</i> Linn.	38.3	9.4	41.6	5.8	26.9	3.9
イチイ <i>Taxus cuspidata</i> Sieb. et Zucc.	59.4	14.4	55.3	7.6	55.0	7.9
スギ <i>Cryptomeria japonica</i> D. Don	49.8	12.1	46.7	6.5	46.9	6.6
コウヤマキ <i>Sciadopitys verticillata</i> Sieb. et Zucc.	44.0	10.7	53.9	7.5	44.1	6.3
ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> Sieb. et Zucc.	47.8	11.6	34.4	4.8	41.1	5.8
サワラ <i>C. pisifera</i> Sieb. et Zucc.	47.3	11.6	36.3	5.0	43.5	6.1
ヒノキアスナロ <i>Thuopsis dolabrata</i> var. <i>hondae</i> Makino	57.5	13.9	40.7	5.6	42.6	5.9
活性炭(顆粒状) Activated carbon (granular)	33.7	7.3	50.6	6.5	44.9	5.7
活性炭(粉末) Activated carbon (powder)	30.2	7.1	45.5	5.8	18.9	2.5

^{a)} 吸着量
Milligram metal per gram of adsorbent

第2表 針葉樹樹皮および活性炭の銀、コバルト、マンガン、ニッケルの吸着能
Table 2. Adsorption of Ag⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺ by coniferous barks and commercial activated carbons

樹種 Species	Ag ⁺		Co ²⁺		Mn ²⁺		Ni ²⁺	
	%	mg/g ^{a)}	%	mg/g ^{a)}	%	mg/g ^{a)}	%	mg/g ^{a)}
エゾマツ <i>Picea jezoensis</i> Carr.	20.4	5.0	28.6	3.7	34.6	4.1	31.5	4.2
ヨーロッパトウヒ <i>P. abies</i> Karst	23.1	5.7	44.5	5.4	42.8	5.3	53.7	7.7
イチイ <i>Taxus cuspidata</i> Sieb. et Zucc.	22.5	5.7	47.3	6.2	47.2	5.6	47.7	6.1
活性炭(顆粒状) Activated carbon (granular)	—	—	33.4	3.8	28.6	3.1	27.2	3.2
活性炭(粉末) Activated carbon (powder)	—	—	22.4	2.8	11.7	1.3	21.3	2.6

^{a)} 吸着量
Milligram metal per gram of adsorbent

今回試験を行った9属15樹種の針葉樹樹皮のカドミウム、銅、亜鉛の平均吸着量はそれぞれについて11.1, 6.3, 5.9mg/gであった。一方、広葉樹樹皮15属46樹種の重金属吸着量の平均値は、カドミウム、銅、亜鉛のそれぞれ13.8, 7.3, 7.2mg/gであり¹³⁾、針葉樹樹皮の重金属吸着能は広葉樹樹皮のそれよりも相対的に低い傾向が認められた。城代ら⁷⁾は、10樹種の針・広葉樹樹皮のカドミウム、銅、クロムに対する吸着試験結果より、針葉樹樹皮はサワグルミ、ケヤキなどの広葉樹樹皮よりも、むしろ重金属吸着能が高いことを報告している。城代らの方法では未水洗樹皮を担体として用い、供試液をろ別した後の担体中の金属を直接定量している。これらのことは、サワグルミなど一部の広葉樹樹皮の水溶性成分中には重金属に対して親和性の高い物質が有することを示唆している。

一方、実際排水処理に使用されている活性炭の重金属吸着能と比較してみると、本試験に供試した重金属については針葉樹樹皮の重金属に対する親和性が同等またはそれ以上であることが認められた。

3.2 樹皮の重金属吸着に及ぼす抽出処理の影響

樹皮を直接排水処理に用いた場合、樹皮に含まれている水溶性成分の溶脱による処理水の着色とBODの上昇など、実用上問題が生じることが指摘されている⁵⁾。水溶性成分の不溶化法として、酸性下でのホルムアルデヒド処理が提案されているが^{5, 9)}、この場合にも廃ホルムアルデヒドの処理が新たに要求される。本研究で

は、簡便な抽出処理で溶脱成分を除去し、抽出残渣を吸着剤として利用するための基礎資料として、各種溶媒による抽出処理の重金属吸着に及ぼす影響を検討した。エゾマツ樹皮の吸着試験より得られた結果を第3表に示す。

まず、エゾマツ樹皮の各抽出物の収量は、1%水酸化ナトリウム水溶液抽出物49%、熱水抽出物29%、冷水抽出物19%、エタノール-ベンゼン(1:2)抽出物10%であった。

カドミウム、銅に対する吸着量は冷水抽出残渣、熱水抽出残渣、未抽出樹皮との間には顕著な差は見られなかったが、亜鉛に対する熱水抽出残渣の吸着量は未抽出樹皮よりもいくぶん低い値を示した。このことから、冷水および熱水で抽出される成分はカドミウム、銅の吸着にはほとんど関与していないといえる。なお、試験後の供試液の着色度合は冷水抽出残渣よりも熱水抽出残渣の方が低かった。

エタノール-ベンゼン(1:2)抽出残渣は、未抽出物と比較して、いずれの金属に対してもむしろ吸着量が高い値を示した。エタノール-ベンゼン抽出物中には、脂溶性成分などが含まれるが、これらが取り除かれることによって水溶液との接触が容易となり、樹皮の重金属に対する親和性が増加したものと推定される。しかし、有機溶媒による処理はコスト高に加えて廃有機溶媒の対策も必要である。

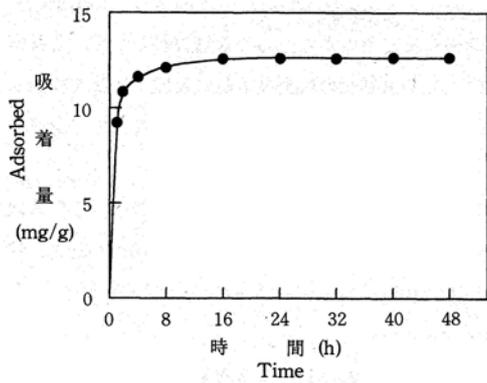
また、1%水酸化ナトリウム水溶液抽出残渣は、い

第3表 エゾマツ樹皮の各抽出別残渣によるカドミウム、銅、亜鉛の吸着
Table 3. Adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by Ezomatsu bark extracted with various solvents

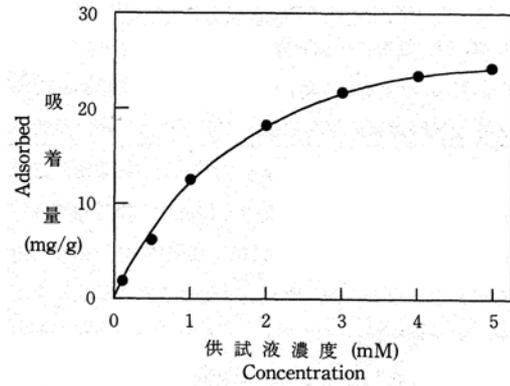
抽出方法 Extraction	抽出率(%) ^{a)} Extractives	Cd ²⁺		Cu ²⁺		Zn ²⁺	
		%	mg/g ^{b)}	%	mg/g ^{b)}	%	mg/g ^{b)}
冷水抽出 Cold-water	19.4	51.0	12.2	51.3	7.1	50.1	7.1
熱水抽出 Hot-water	29.4	49.7	12.4	55.2	7.4	47.3	6.9
エタノール-ベンゼン(1:2)抽出 Ethanol-benzen(1:2, v/v)	9.8	54.6	13.8	56.9	7.7	51.2	7.6
1%水酸化ナトリウム水溶液抽出 1%NaOH aq. solution	48.7	18.3	4.5	8.8	1.2	15.1	2.2
未抽出 Untreated	—	50.0	12.5	54.7	7.4	50.6	7.4

^{a)} 対絶乾未抽出樹皮
Based on oven-dry untreated bark

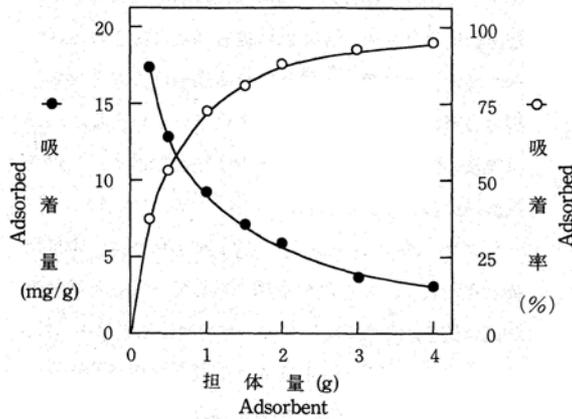
^{b)} 吸着率
Milligram metal per gram of adsorbent



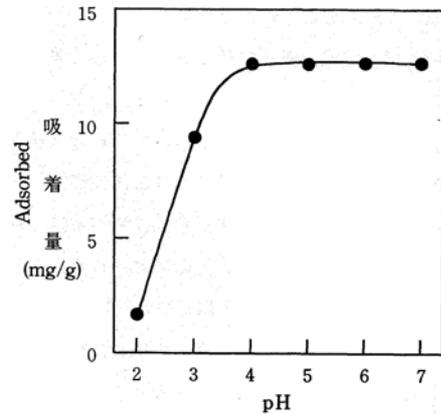
第1図 カドミウムの吸着に及ぼす時間の影響
Fig. 1. Time course of Cd²⁺ adsorption



第2図 カドミウムの吸着に及ぼす濃度の影響
Fig. 2. Effect of initial Cd²⁺ concentration on Cd²⁺ adsorption



第3図 カドミウムの吸着に及ぼす担体量の影響
Fig. 3. Effect of amount of adsorbent on Cd²⁺ adsorption



第4図 カドミウムの吸着に及ぼすpHの影響
Fig. 4. Effect of pH on Cd²⁺ adsorption

ずれの金属に対しても著しく吸着量が低かった。このことは、1%水酸化ナトリウム水溶液で抽出される成分が重金属の吸着に大きく関与していることを示すものであるが、アルカリ抽出による樹皮の細孔形態も大きく変化していると考えられ、物理的要因についても否定できない。

以上の結果より、熱水処理が吸着能の低下を伴わない比較的安価で簡便な抽出処理といえる。

3.3 針葉樹樹皮の重金属吸着特性

樹皮の重金属吸着特性を明らかにするため、担体としてエゾマツ樹皮を用いて吸着時間、担体量、供試液中の金属濃度およびpHを変化させ、吸着試験を行った。

カドミウムの吸着に及ぼす時間の影響を第1図に示

した。樹皮を供試液に懸濁させてから1時間以内に吸着量は急速に増加し、それ以降徐々に吸着量を増した後、16時間でほぼ吸着平衡に達している。

カドミウムの吸着に及ぼす濃度の影響を第2図に示した。供試液のカドミウム濃度が高くなるに従い、吸着量は増加するが最終的には飽和状態に達し、エゾマツのカドミウム最大吸着量は24mg/g程度であることが認められた。

カドミウムの吸着に及ぼす担体量の影響を第3図に示した。担体量が増加すると、担体単位重量当たりのカドミウム吸着量は減少するが、吸着率で示される総吸着量は増加した。

カドミウムの吸着量に及ぼす供試液のpHの影響を第4図に示した。ただし、カドミウムはpH8以上の領域

第4表 カラム法によるエゾマツ樹皮のカドミウム吸着能

供試液濃度 (ppm Cd ²⁺) Feed concentration	112.1	112.1	112.1	112.1
流速 (ml/min) Flow rate	5	20	33	50
流速 (bed vol./h) Flow rate	7.5	30	50	75
担体単位重量当たりのカドミウム通過量 (mg Cd ²⁺ /g) Total feed	22.4	22.4	22.4	22.4
定常状態における通過液のカドミウム濃度 (ppm) Steady state Cd ²⁺ concentration in effluent	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
定常状態における通過液のpH pH of effluent at steady state	4.03	4.04	4.03	4.03
通液終了時における通過液のカドミウム濃度 (ppm) Final effluent Cd ²⁺ concentration	85.0	89.6	92.8	93.0
担体単位重量当たりのカドミウム吸着量 (mg Cd ²⁺ /g) Total Cd ²⁺ adsorbed	13.5	11.2	10.1	9.0

担体：エゾマツ樹皮5.0g
Packing was 5.0g of Ezomatsu bark

において水酸化物として沈殿するため、供試液のpHは2～7の範囲とした。最大吸着量はpH4～7の範囲で得られ、pH3以下では吸着能の低下が見られた。一方、試験後の供試液のpHについて調べたところ、供試液の初期pHが2および3ではpH3～3.5へ、また初期pHが4から7ではpH4.2～4.5へと変化していた。

Randallら⁵⁾は、樹皮の重金属吸着が含有ポリフェノールのフェノール性水酸基のイオン交換能に基づくものと推定している。したがって、イオン交換能が支配的である間は、供試液のpHは必ず低下しなければならない。本試験結果は、樹皮類の重金属吸着機構について必ずしもイオン交換による化学吸着機構を否定するものではないが、細孔分布など物理的因子も大きく関与していることを示唆している。現在、pHの上昇に対し明確な説明はできないが、エゾマツ樹皮が何らかのpH緩衝作用を有するものと思われる。

3.4 カラム法によるカドミウム吸着

重金属を含む排水処理を行う場合には、処理施設、経済性、操作性などの点から、バッチ法よりも連続的に処理ができるカラム法がより実用的と考えられる。そこで、エゾマツ樹皮をカラムに充填し、これにカドミウムを1mM含む水溶液 (pH5) を流速5～50ml/minの範囲で流下した (第4表)。

通液中のカドミウム濃度が検出限界域に近いわゆ

る定常状態は、流速に大きく影響され、流速5, 20, 33, 50ml/minでは供試液を流下し始めてからそれぞれ600, 500, 450, 400mlのあいだ維持された。すなわち、カラムへのカドミウムの吸着量は供試液の通過速度に影響され、流速50, 33, 20, 5ml/minでは担体単位重量当たりの吸着量はそれぞれ9.0, 10.1, 11.2, 13.5 mg/gと流速が遅いほど吸着量は高くなる傾向を示した。

一方、Randallら⁵⁾はRedwood (*Sequoia sempervirens* Endl.) の樹皮によるカドミウム吸着において流速2.6 bed vol./h (SV2.6)、カドミウム濃度17ppmの条件下で吸着量356mg/gという値を得ている。実際の重金属含有排水を処理する場合、単位時間当たりの処理能力は重要な問題であり、本研究では流速7～75 bed vol./h (SV7～75) と、より実用的な条件を採用した。

なお、平衡時における通過液のpHは流速に関係なくほぼpH4を示した。

文献

- 1) Friedman, M., Waiss, Jr. A. C.: *Environ Sci. Technol.*, 6, 457 (1972)
- 2) Randall, J. M., Reuter, F. W., Waiss, Jr., A. C.: *J. Appl. Polym Sci.*, 19, 1563 (1975)
- 3) Randall, J. M., Hautala, E., McDonald, G.: *ibid.*, 22, 379 (1978)

- 4) Masri, M. S., Reuter, F. W., Friedman, M. : *ibid.*, 18, 675 (1974)
- 5) Randall, J. M., Garret, V., Berman, R. L., Waiss, Jr., A. C. : *Forest Prod. J.* 24 (4), 80 (1974)
- 6) Randall, J. M., *ibid.*, 27 (11), 51 (1977)
- 7) 城代進, 往西弘次, 上原徹, 後藤輝男 : 島根大農研報, 12, 102 (1978)
- 8) Henderson, R. W., Andrews, D. S., Lightsey, G. R., Poonawala, N. A. : *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17, 355 (1977)
- 9) Fujii, M., Shioya, S., Ito, A. : *Holzforshng.* 42, 295 (1988)
- 10) Aoyama, M., Honma, S., Kasai, A., Iseda, Y., Nakajima, A., Sakaguchi, T. : *ibid.*, 45, 74 (1991)
- 11) 渡部紀元, 岸政美 : 公害と対策, 27, 211 (1991)
- 12) Saito, N., Aoyama, M., Minemura, N., Iseda, Y., Nakajima, A., Sakaguchi, T. : *Cellulose Chem. Technol.*, 26 (3), accepted for publication
- 13) Aoyama, M., Seki, K., Honma, S., Kasai, A. : *ibid.*, 27 (1), accepted for publication
- 14) JIS P 8004—1959, JIS P 8005—1959, JIS P 8006—1959, JIS P 8010—1961

—利用部 成分利用科—
(原稿受理 H4・8・7)