

# 環境中の金属イオンの分離濃縮に関する研究

日大生産工 ○南澤 宏明

## 1 まえがき

コーヒー殻の様な生理活性物質を含有したリグノセルロースはきわめて安定な重金属に対する吸着能を有しており、Cd(II)やCu(II)の金属イオンを活性炭と同等もしくはそれ以上の吸着力で吸着できる。これらは安価で大量に入手でき、しかも簡易な操作で重金属類の分離濃縮が可能なことから、環境負荷の少ない重金属吸着素材としてその活用が期待されている。しかし、コーヒー殻のようにセルロース組織支持体をマトリックスとした生理活性成分を含有する廃棄系植物バイオマスを活用した例は少ない。しかも、その多くの報告は種々の官能基を導入した化学修飾型の分離剤として検討されていることが多く、廉価な材料とは言いがたい。以上のことをふまえ、本報告では有害な重金属類の吸着剤として、無機材料として活性炭と天然ゼオライトおよびセライトを、生物系材料としてキチン、キトサンを、植物系材料としては緑茶殻、番茶殻、紅茶殻、柚子、アロエ、コーヒー残渣を選び、循環機能を第一に考えた低コストで、より簡便な処理で重金属吸着能を有する機能性材料の検討を行ったので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

焙煎コーヒー豆は KEY COFFEE(株)のアラビカ種のブラジル、コロンビア、グアテマラコーヒーとロブスタ種のインドネシアロブスタの4種を等量ずつ混合し、所定の処理を行って調製した。キトサンは君津

化学工業(株)の Grade-F powder を、緑茶、紅茶、三年番茶、柚子の表皮 (*citrus junos*) とアロエ粉末(*Aloe aruborescens*)は市販品をそのまま使用した。

天然ゼオライトは栃木県産出のものを、活性炭は和光純薬(株)の粉状活性炭をそのまま使用し、これらをそれぞれ吸着剤として活用した。

なお、緑茶、紅茶、三年番茶は、熱水抽出後フリーズドライして用いた。

実験に用いたCu(II)、Cd(II)、Pb(II)の金属溶液はいずれも関東化学製原子吸光分析用標準溶液 (1 g L<sup>-1</sup> in 0.1 M HNO<sub>3</sub>) を使用の都度、適宜蒸留水で希釈して使用した。その他のすべての試薬は、分析用試薬もしくは特級試薬を精製せずにそのまま使用した。

### 2.2 吸着実験

吸着実験はバッチ法で行った。コーヒー豆殻と緑茶、紅茶、三年番茶のカラ、柚子、アロエ、キトサン、活性炭、ゼオライトのそれぞれを吸着剤として1gを用い、10 mg L<sup>-1</sup> に調整したCu(II)、Cd(II)またはPb(II)溶液200 mlに添加した。これらの金属溶液は硝酸やアンモニア水で pH2, 3, 4, 5, 6.5-6.7 に調製して用いた。懸濁液は、マグネチックスターラーで24 hかき混ぜ、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過後、溶液中のCd(II)とPb(II)の残存量をセイコー電子工業製 SAS 7500 型原子吸光分光光度計を用いて測定し、吸着剤への吸着量を決定した。IRスペクトルは、日本分光工業(株) FT/IR-420 フーリエ変換赤外

分光光度計で KBr 法を用いて測定した。その他、吸着等温線の作成を行い、吸着現象を解釈する際に用いられる Langmuir、Freundlich の吸着等温式を用いて、これらバイオマスおよび無機系材料への重金属イオンの吸着現象を考察した。

### 2. 3 実試料への適用

河川水、実験排水、雨水中の重金属吸着実験は、以下の条件で行った。試料溶液の懸濁粒子を  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、硝酸で pH1 に調製後、ポリエチレンボトルに保存した。アンモニア水で pH 5.5 に調製した試料溶液 ( $500 \text{ cm}^3$ ) に、コーヒー、活性炭を各 1 g 加え、マグネチックスターラーを用いて 24 h かき混ぜた。金属の回収率を決定するために、既知量の Cd (II) または Pb (II) を内部基準として添加した。メンブランフィルターを用いて母液から吸着剤を分離後、吸着剤を蓋つき試験管の中に注意深く移し、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  酢酸水溶液  $5.0 \text{ cm}^3$  を加え、ミキサーで混合溶解し、懸濁液をろ過して吸着剤を除去した。原子吸光光度計で溶液中の重金属濃度を測定し、吸着剤への Cd (II) と Pb(II) の吸着量を求めた。

## 3 実験結果および考察

### 3. 1 pH の影響

Cd (II) は pH2 の強酸性溶液中ではほとんどの吸着剤に対して非常に低い吸着率を示したが、活性炭、柚子やアロエを除き、pH4–6.7 の弱酸性から中性域で安定した吸着率を示し、pH6.7 で最も高い吸着挙動が得られた。なお、コーヒー豆殻ではほぼ 100% の吸着率が得られた。

一方、水溶液中の Pb (II) は pH2 の強酸性溶液中でゼオライトやアロエに対してほぼ 99% の吸着挙動を示し、pH4 ではアロエ以外の吸着剤で、88–99% の吸着率が得られた。Pb (II) の吸着はキトサンや柚子、アロエに関して特に幅広い pH 域で吸着が可能であることが確認された。

以上の結果より、金属イオン溶液の pH は金属の吸着に対して重要な影響を及ぼす因子であることが明らかとなり、Pb(II) は Cd(II) に比べてより低い pH 領域でこれらのバイオマスに強く吸着することが確認された。これより、本法では Cd (II) の吸着に関する最適挙動を示す水溶液の pH 条件を pH 6.5–6.7 の中性域に設定し、Pb (II) イオ

ンの最適な吸着挙動の pH 範囲をアロエでは pH2 に、その他のバイオマスでは pH4 に決定した。

Cd (II) の吸着は非常に速く進行し、ほとんどのバイオマスで 20 分後には 80% 以上の吸着率を示し、40 分後には平衡に達した。特にコーヒーと三年番茶は両方の金属イオンに対して、ゼオライトや活性炭より高い吸着率を示した。Cd (II) の場合、コーヒーとキトサンへの吸着量が吸着開始 20 分後には 90% 以上となり、コーヒー、キトサン (97%) > 三年番茶、紅茶、緑茶 (87–91 %) > 活性炭、ゼオライト (80–85 %) > 柚子 (58%) > アロエ (24 %) の順で増加した。

Pb (II) の吸着も Cd(II) と同様に非常に早く、コーヒー、紅茶、アロエ、三年番茶および無機材料の活性炭とゼオライトで 10–20 分後に 92–98% に達した。キトサンと柚子への吸着率は他のバイオマスよりも 10% 以上低い値を示し、キトサンへの吸着は 180 分後も平衡には至らなかった。これらの結果より、柚子とアロエ、キトサンへの重金属の吸着挙動には著しい選択性があり、ゼオライトや活性炭は Cd(II) よりも Pb (II) の吸着に適していることがわかった。一方、コーヒーや三年番茶、緑茶、紅茶類に両金属に対する選択性はなく、速やかで高い吸着能を示す吸着挙動が認められた。

### 3. 2 吸着等温線

一般的に吸着挙動の評価を行う際、気相吸着であれば吸着等温線、吸着等圧線、吸着等量線などが用いられるが、液相吸着の場合には、吸着に及ぼす圧力の影響が小さく、温度の影響も気相ほど大きくないなどの理由から吸着等温線が広く用いられている。各種バイオマスを用いた重金属の吸着実験にしたがって、Cd (II) の吸着に関する吸着は pH 6.7 で、Pb (II) の吸着は、pH 4 (アロエのみ pH 2) で検討を行った。一般に液相吸着での測定データは、Langmuir または Freundlich の式で評価されることが多い。Langmuir 式は、均一表面への吸着に対して導かれた理論式であり、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が 1 対 1 の単分子層吸着をするときに用いられる。したがって、均一な吸着サイトを持つイオン交換樹脂などの吸着剤の評価や Cu 粉末への Hg の吸着など気相吸着現象の理論的アプローチに用いられている。Langmuir 式が単分子層吸着に基づく理論式であるの

に対し、Freundlich 式は実験式であり、シリカゲルへの親水性化合物などの吸着不均一表面への吸着現象の評価に用いられることが多い。このように、それぞれの吸着系によってどちらの式がよく適合するかは異なる。本研究ではバイオマス、非バイオマスの担体を用いるためにさまざまな吸着サイトの存在が考えられ、これらの担体への吸着現象を Langmuir 式 (2) と Freundlich 式 (3) で総合的に評価した。

吸着等温式の吸着量 ( $q$ : mg g<sup>-1</sup>)は、次の (1) 式より求めた。

$$q = (C_0 - C) / W \quad (1)$$

ここで、 $C_0$  と  $C$  は、それぞれ溶液中 (mg / 200 mL) の重金属の初濃度と最終濃度を示し、 $W$  は担体として用いたバイオマテリアルの重量 (1.0 g / 200 mL) を示す。

Langmuir 式

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad (2)$$

Freundlich 式

$$q = kc^{1/n} \quad (3)$$

ここで  $q$  は吸着剤 1 g あたりの吸着物質の量 (mol·g<sup>-1</sup>)、 $C$  は吸着平衡時の溶液中吸着物質の濃度 (M)、 $K$  は吸着平衡定数 (M<sup>-1</sup>)、 $b$  は最大吸着量 (mol·g<sup>-1</sup>)、 $k$  は吸着定数 (M<sup>-1</sup>)、 $1/n$  は、任意のパラメーターである。Langmuir および Freundlich 吸着等温線はすべてのバイオマテリアルに関して直線性 (相関係数  $R^2 > 0.92$ ) を示し、2つのモデルに良く適合した。

Cd(II)イオンに関して Langmuir 式によって求めた最大吸着量  $b$  は、アロエ > キトサン > 紅茶 > 番茶 > コーヒー > 緑茶 > 活性炭 > ゼオライト > 柚子の順に増加し、Freundlich 式で得られた吸着容量パラメーター  $k$  は、アロエ > キトサン > 紅茶 > 緑茶 > 活性炭 > コーヒー > 番茶 > 柚子 > ゼオライト の関係を示した。吸着剤と吸着質との親和力の指標となる  $1/n$  は 0.1 - 0.5 の範囲で良好な吸着能を示し、2を超えた場合は吸着剤と吸着質との吸着は起こりにくいといわれている。Cd (II)では、アロエとキトサンを除いてほぼ同様な親和性を示した。特に吸着平衡定数  $K$  と  $b$  の値が大きく、親和力のバランスが良い吸着剤はコーヒー、紅茶、緑茶であった。これらのパラメーターを考慮すると、Cd (II)の捕集除去に効果的なバイオマスは、コーヒー、紅茶、緑茶であるといえる。

一方、Pb(II)に関する吸着パラメーター  $b$  と  $1/n$  は、アロエとゼオライトを除いて Cd (II)の場合と同様な傾向を示した。最大吸着量  $b$  は、ゼオライト > 紅茶 > キトサン、緑茶 > 活性炭、番茶、アロエ > コーヒー > 柚子の順となり、特にコーヒー、緑茶、番茶、活性炭、柚子及び紅茶では、Cd (II)の吸着量の 1.3 - 8.5 倍を示した。コーヒー、番茶、ゼオライト及び柚子は、他のパラメーターに関しても Cd (II)より大きい値を示した。これに反して、キトサンとアロエの吸着パラメーターは、Pb (II) よりも Cd (II) に対して大きい値が得られたが、親和力  $1/n$  はいずれの場合も 0.5 以上の高い値を示した。故に、Pb(II)の除去に関して、植物バイオマテリアルのコーヒー、緑茶、番茶、紅茶の活用は、活性炭やゼオライト等の無機材料に匹敵する効果的な吸着材料と考えられる。しかし、前述したようにこれら植物バイオマテリアルへの重金属の吸着挙動は一様でなく、Cd (II) と Pb (II) で得られた吸着パラメーターを基に、(A) コーヒー、(B) 紅茶、番茶、緑茶、(C) アロエ、柚子、キトサンの 3 種類の挙動に大別できる。グループ(A) は、Cd (II) と Pb (II) の最大吸着量  $b$  は 0.57 - 0.79 mmol g<sup>-1</sup> と温和な吸着能を示したが、他のパラメーターとのバランスが良く、両方の金属に対して同様な親和性を示している。(B) グループの吸着挙動は、他のグループと比べ溶液の pH に影響され、吸着パラメーターは Cd (II) よりも Pb (II) の方が高い値を示した。グループ (C) だけが pH 2-3 の酸性側で重金属の吸着が効率よく行われた。

### 3. 3 吸着挙動と吸着剤構成成分

植物バイオマテリアルでの 3 種の吸着パターンはこれらのバイオマテリアル中の活性成分に起因する。植物バイオマテリアルは主にセルロースから構成されている。紅茶、番茶、緑茶はアミノ酸、カフェインに加えカテキン類も含有している。コーヒー殻は、セルロースやリグニンとトリゴネリン、キノリン酸、タンニン、ニコチン酸、カフェインなどのアルカロイド等で構成されている。茶類の IR スペクトルでは、高分子会合した O-H 結合の吸収が確認でき、セルロースの構造と一致する。更に、カテキン類の -CH<sub>2</sub>- 結合、O-H、NH<sub>2</sub> 基の吸収も観察されている。コーヒーの IR

### 3. 4 実試料中の重金属の定量

スペクトルは COOH 基の特性吸収が明瞭に出現し、カルボキシル基のOHと N-CH<sub>3</sub>、及びフェノール性の OH 基間の水素結合形成による吸収が認められ、これらの特性基はコーヒー中のセルロース、タンパク質、アルカロイド由来と同定した。また、紅茶、番茶、緑茶、コーヒー殻への Pb (II) とCd (II) の吸着は pH 2-3 ではほとんど進行しない。故に、植物性バイオマテリアルは、陽イオン交換体として作用するであろうと思われる。

これに反して、柚子、アロエ、キトサンへの重金属の吸着は、pH 2-3 で進行した。柚子とアロエの吸着挙動は甲殻類の殻から抽出した天然高分子キチンを脱アセチル化して得られるキトサンへの吸着挙動に酷似している。キトサンは有機酸の酸性溶液中で容易く溶解し、キトサンへの重金属の吸着は、グルコサミンユニットのアミノ基との相互作用によるといわれている。そのため、キトサンは低い pH 域で吸着活性を示す。本研究で活用した柚子とアロエは、ペクチン酸を含有し、さらに酸溶液に対する高い溶解性を示している。ペクチン酸はカルボキシル基を有する酸性の多糖類であり、主に柑橘類や海藻で見出される。一方、キトサンは、第一級アミンを有する塩基性の多糖類である。柚子とアロエ及びキトサンの 1740 cm<sup>-1</sup> の吸収は、C=O とN-H 結合に起因するものであり、明らかにコーヒーや紅茶から得られた吸収とは異なる。ペクチン酸はカルボキシル基の陽イオン交換反応によって様々な金属イオンを吸着する。そして、ピラノース環上の酸素原子が配位することでPb(II)やCd (II)と安定な5員環キレート形成し、これらの金属イオンをより強力に吸着する。全てのバイオマテリアルの IR 吸収は、重金属の吸着後に高波数側にシフトしているが、Pb (II) とCd (II) が吸着した柚子の吸収に対するシフトの度合いは著しく大きく、Cd (II) よりもPb (II) の吸着後の吸収がよりシフトした。柚子とアロエへの金属吸着は、強酸性から中性溶液までの広範囲な pH 条件下で生じた。

以上の結果は、茶類に含まれるカテキンやコーヒー豆中のアルカロイド成分、柚子またはアロエの含有成分ペクチン酸等の生理活性物質はCd(II)と Pb(II)の吸着に寄与することを示唆し、バイオマテリアルのマトリックスであるセルロースよりもより強く起因していると考えられる。

3. 2の実験で得られた吸着パラメーターが平均的に安定していたコーヒー豆残渣を用いて、環境試料水中でのバイオマテリアルの重金属吸着能を検討した。環境試料水には、水、実験室廃液、雨水を用い、試料水へ吸着剤添加後の Cd(II)または Pb(II)含有量を測定した。

Cd(II)と Pb(II)は、原子吸光光度計の測定では河川水と雨水からは検出されず、再度それぞれ既知濃度の重金属を各天然水試料に添加し測定した。コーヒー残渣吸着剤は、天然水試料中の重金属をほぼ完全に回収することができた。相対的に多量の Cd(II)と Pb(II)を含有する実験室廃液の場合は、両重金属ともに効果的に吸着され、コーヒー豆残渣に吸着された金属量は、活性炭によるものとほぼ同程度の吸着能を示した。また、各試料水について、Pb(II)と Cd(II)を一定量添加し、コーヒー豆残渣による標準添加法で調べたこれら重金属の回収率は良好な結果を示した。以上の検討結果から、本法は操作も簡便で感度も良く、環境試料水中の Pb (II) と Cd (II) の定量に有効で、前濃縮操作における高い濃縮倍率も示すことがわかった。