

スギ, ヒノキ樹皮及び樹皮-透水性ポリマー複合材料の 重金属イオン吸着能評価

石川 彰彦^{1)*}・片山 翔太¹⁾・北岡 達也¹⁾・居上 真也¹⁾・伊藤 勝仁²⁾

¹⁾ 岡山大学大学院教育学研究科, 〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

²⁾ 株式会社アイセロ, 〒441-1115 愛知県豊橋市石巻本町字越川 45

(平成 25 年 11 月 6 日受理)

Evaluation of Tree Barks and their Hybrid Materials with Hydrophilic Polymers as Adsorbents for Heavy Metal Ions

Teruhiko Ishikawa^{1)*}, Shyota Katayama¹⁾, Tatsuya Kitaoka¹⁾, Shinya Igami¹⁾ and Katsuhito Ito²⁾

¹⁾ Graduate School of Education, Okayama University, 3-1-1, Kitaku-Tsushimanaka, Okayama 700-8530, Japan

²⁾ Aicello Corporation, 45, Koshikawa, Ishinomakihonmachi, Toyohashi, Aichi 441-1115, Japan

Abstract: The radioactive pollutions in environment caused by the accident of atomic power plants in Fukushima, Japan, is still serious and rapid measures to the severe problem is required. It is well known that various biomass have adsorption ability for toxic metal ions from aqueous media. We have evaluated the adsorption ability of the bark of *Cryptomeria japonica* and *Chamaecyparis obtusa*, and their hybrid materials with hydrophilic polymers, for cesium, strontium, and other heavy metal ions. As the results, these materials are useful as adsorbents for a water and soil purification system.

Key words: cesium, strontium, metal ion, adsorption, radioactivity, tree barks

1. 結 言

福島原発事故以来, 土壌, 河川, 海洋等の環境汚染は深刻化し, 放射性物質の除去対策は重要な問題となっている。放射性物質の拡散による, 飲料水や農業への影響は依然として大きく [1-3], 今後も放射能吸着物質の利用や, 食物摂取による内部被曝の防止など, 環境浄化に向けた対策が必要である。放射能汚染において, 特に問題視されている放射性同位体は, 中寿命核分裂生成物である Cs-134, Cs-137, Sr-90 であり, 環境では主にイオンあるいは金属酸化物として存在している。その浄化には, 主に金属イオン吸着物質であるゼオライト類が利用されているが, 広大な土壌汚染, 原発からの大量の汚染水に対処出来ているとは言えない。また生物に対する環境の重金属の影響も大きく, 休鉱山から流出する排水の処理や, カドミウム問題など, 未だ解決に至っていない問題も多い [4]。

最近我々は, 様々な植物繊維類が, 高いセシウム, 及びストロンチウムイオン吸着能を有していることを明らかにしたが [5,6], 本研究では, 林業副産物として大量に得られる樹皮類の利用に注目した。

近年, 森林資源バイオマスの有効利用が重要視されている。林業から得られる樹皮は, スギ, ヒノキが大部分を占め, その主な利用方法としては, 焼却による熱エネルギー, 木質製品原料, 土壌改良剤としてのバーク堆肥などが挙げられる [7]。

樹皮は高分子フェノール性化合物リグニンを主成分とし, 縮合型タンニンその他の複合体として構成されている。樹皮タンニンを抽出し吸着剤として利用する技術は提案されているが [8], リグニン, タンニン等を含む繊維状の構造を有する, 樹皮自体の機能とその活用に興味を持たれた。

既に幾つかの植物繊維類については, Cs, Sr [5,6], 重金属類 [9,10,11] の吸着能は調査されているが, 本研究では, 低コストで極めて大量に得られる, 国内産スギ, ヒノキ樹皮の金属イオン吸着能を評価することにより, 環境の重金属による汚染改善に関する有用性と, 特に国内で大きな問題となっ

*連絡先, Corresponding author

E-mail: teruhiko@cc.okayama-u.ac.jp

ている放射能汚染水への対応について考察した。

金属イオン吸着剤は、一般にその機能を向上させるために、粉末状又は粒子状にして用いられることが多い。しかしながら、粉末状の吸着剤は、粉塵を生じ易く必ずしも取り扱いが容易ではない。また土壌に含まれる汚染物質を吸着させようとして散剤すると、分散し回収作業等の事後処理が困難になる。このような問題への対処も踏まえ、本研究では様々な応用が可能な、樹皮と透水性、透イオン性ポリマーとの複合材料の作製と機能評価も行った。

2. 実験

2.1 吸着素材の準備

市販の合成ゼオライト（和光，HS-320-HY，粒径約1 μm），ポリアクリル酸（PA，関東化学），ポリビニルアルコール（PVA，（株）アイセロ製，ソルブロン MA，熱水溶解型）を用いた。スギ，ヒノキ樹皮は，外樹皮部分を採取し，熱湯処理して水溶性成分を除去した後，乾燥し，繊維質の径が1~5 mm程度の粉末に調製した。

2.2 樹皮-透水性ポリマー複合材料の作製

PVA（0.7 g）に吸着剤（0.3 g，スギ樹皮あるいはゼオライト），精製水（1 mL）を加え，約80℃で加熱攪拌し溶解させた後，硝子板上に流延した。冷却後，常温常圧で乾燥することで，フィルム状の複合材料（スギ樹皮-PVAあるいはゼオライト-PVA，それぞれ約15 cm²，厚さ0.5 mm）を得た。

またPVA（0.6 g）にPA（0.1 g），スギ樹皮（0.3 g），精製水（1 mL）を加え，約80℃で加熱攪拌し，溶解させた後，硝子板上に流延した。冷却後，常温常圧で乾燥することで，フィルム状の複合材料（スギ樹皮-PVA-PA，約15 cm²，厚さ0.5 mm）を得た。

2.3 樹皮及び複合材料のCs⁺及びSr²⁺イオン吸着能評価

塩化セシウム水溶液あるいは塩化ストロンチウム水溶液（それぞれ0.010 mmol/L）10 mLに樹皮（40 mg）を加え，その上澄み液について原子吸光スペクトル（島津製作所 AA-6300，ファーネス，液滴法）を測定し，溶液中からの金属イオン除去率の時間変化を求めた。溶液中からの金属イオン除去率は，既知濃度溶液の検量線から金属イオン濃度を求め算出した。樹皮のイオン吸着効率を，金属イオン吸着剤として知られる合成ゼオライトと比較し評価した（Fig. 1,2）。

同様に，樹皮-透水性ポリマー複合材料については，塩化セシウム水溶液あるいは塩化ストロンチウム水溶液（それぞれ0.010 mmol/L）10 mLに複合材料（100 mg，約1.5 cm²，厚さ0.5 mm）を加え，溶液中から

の金属イオン除去率の時間変化を，原子吸光スペクトル測定により算出し，合成ゼオライトより作成した複合材料と比較し評価した（Fig. 3,4）。

2.4 樹皮のCo²⁺，Cu²⁺，Cd²⁺イオン吸着能評価

硫酸銅，塩化コバルト，あるいは塩化カドミウム水溶液（それぞれ1.0 mmol/L），2.0 mLに樹皮（100 mg）を加え，1時間後その上澄み液について，比色定量イオン試験紙（Merk社製）を用いた半定量法により，金属イオン濃度を求め除去率を算出した。Co²⁺，Cu²⁺分析にはQuantfix®を用い，Cd²⁺分析にはMerckoquant®のCa²⁺用が適用可であり，それを使用した（Table 1）。

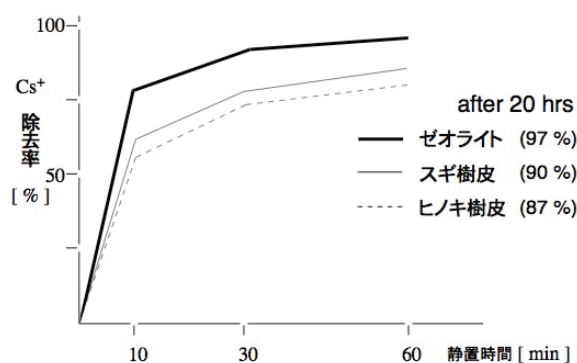
2.5 樹皮及び吸水性ポリマーを用いたゲル化実験

塩化ストロンチウム水溶液（0.010 mmol/L）10 mLに樹皮（100 mg）を加え攪拌する。これにポリアクリル酸（30 mg）を加え，1分間放置すると含水ゲルが得られた。

3. 結果と考察

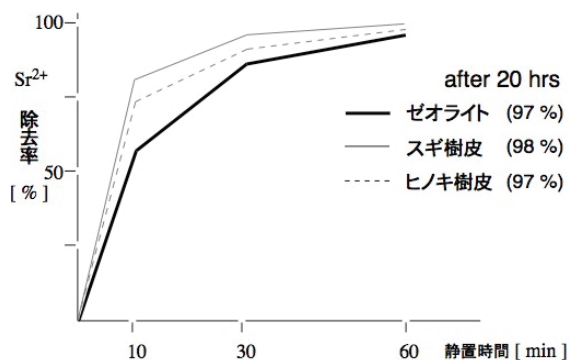
3.1 樹皮類の金属イオン吸着能評価

スギ及びヒノキ樹皮，ゼオライトを吸着剤に用いた，水溶液中からのCs⁺，イオン除去率の時間変化をFig. 1, 2に示した。いずれも実験開始から初期の吸着速度が大きく，その後は緩やかな変化となった。Cs⁺イオン除去に関して，合成ゼオライトには及ばないものの，樹皮は有用な吸着剤と成り得ることが示された（Fig. 1）。Sr²⁺イオン除去実験について，Fig. 2に示した。樹皮はゼオライトの初期の吸着速度を上回り，特にSr²⁺イオン除去に有用な素材であることが明らかとなった。



^aCsCl 1.0×10⁻⁵ M 水溶液 10 mL に対して吸着剤 40 mg 使用

Fig. 1 樹皮のCs⁺イオン除去率時間変化^a



^a SrCl₂ 1.0×10⁻⁵ M 水溶液 10 mL に対して吸着剤40 mg使用

Fig. 2 樹皮のSr²⁺イオン除去率時間変化^a

またスギ樹皮のCo²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺イオン吸着能を評価した (Table 1). 比色定量イオン試験紙を用いた半定量法での評価で, 結果は概数であるが, スギ樹皮は様々な重金属イオン除去剤としても利用可能なことが示された.

Table 1 スギ樹皮の金属イオン除去機能^a

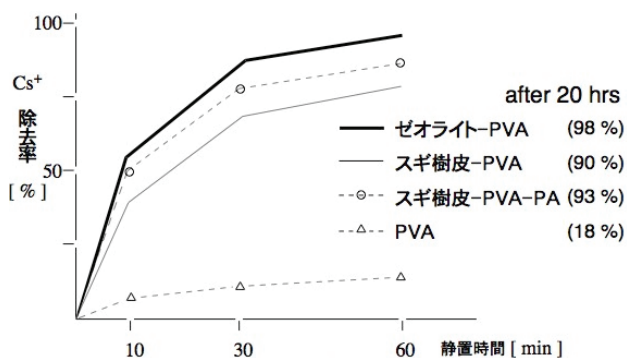
金属イオン	Co ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
除去率 (%)	80	90	80

^a 金属イオン 1.0×10⁻³ M 水溶液 2.0 mL に対して吸着剤100 mg を使用し1時間後の結果

3.2 PVA複合材料のCs⁺, Sr²⁺イオン吸着能評価

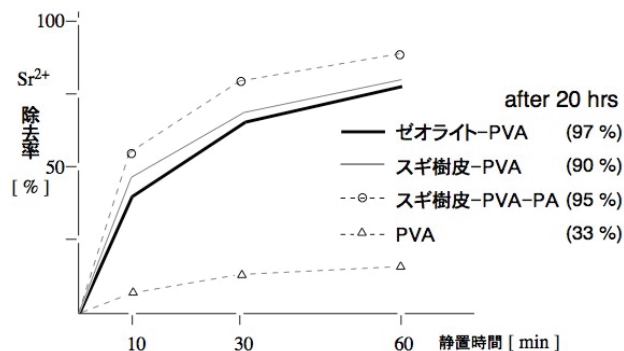
実験2.3で得られた複合材料のCs⁺, Sr²⁺イオン除去機能を, それぞれFig. 3,4に示した. 対照実験に用いたPVAの, Cs⁺, Sr²⁺イオン除去機能は非常に低いものであった.

ゼオライトと透水性ポリマーの複合材料が, Cs⁺, イオン除去に有効である報告があるが [12], 今回作製した樹皮-PVA複合材料は, ゼオライトのそれと比較し, 遜色ない機能を有することを明らかにした.



^a CsCl 1.0×10⁻⁵ M 水溶液 10 mL に対して複合材料100 mg使用

Fig. 3 PVA複合材料のCs⁺イオン除去率時間変化^a



^a SrCl₂ 1.0×10⁻⁵ M 水溶液 10 mL に対して複合材料100 mg使用

Fig. 4 PVA複合材料のSr²⁺イオン除去率時間変化^a

特に樹皮-PVAの, Sr²⁺イオン除去機能は優れたものであり, 複合材料として吸水性ポリマーを加えたもの (樹皮-PVA-PA) はより高機能であった. これは吸水性の向上に伴い, イオン透過性が向上した結果と考えている.

PVA複合材料の作製については, ケン化度の調製や架橋剤の添加 [13] などにより物性を制御できるため, 今後様々な工夫が可能である.

3.3 樹皮を含む金属イオン水溶液のゲル化

実験2.5に示した様に, 樹皮粉体を含む塩化ストロンチウム水溶液に, ポリアクリル酸を加えると, 数十秒程度で迅速にゲル化が進行し, 流動性のない含水ゲルが生成した. この方法は, 樹皮の機能により金属イオンを吸着しながら, 水溶液の量に対して, 非常に少量の吸水性ポリマーの使用でゲル化が可能であり, 金属イオン汚染水の流出を防ぐ保管方法として有用である. また含水ゲルの乾燥により, 汚染水の減容化, 濃縮も可能と考えられる.

4. 結語

本研究においては, スギ, ヒノキ樹皮, 及びそれらの透水性ポリマーとの複合材料が, 重金属イオン除去剤として利用可能であることを示した. この透水性ポリマーの活用方法は, 様々な植物繊維類 [5,6] についても応用可能である. 樹皮-透水性ポリマー複合材料は調製が容易で, その原料は林業副産物として, あるいは工業的に安価に大量入手可能である. また本法により, 成形可能な金属イオン吸着剤が提供され, 広範な用途に対応可能と考えられる. 実際の応用としては, 水の浄化に加え, 樹皮及びPVAが生分解性, 保湿性を有することから, 農作における放射能移行率低減を目的とした土壌改良剤としての利用を計画している.

また本研究では, 樹皮と共に吸水性ポリマーを用

いれば、金属イオン捕捉ゲルが調製可能であることを示した。これは、福島第一原発に保管されている大量の放射能汚染水をゲル化し、流動性のない状態にすることで、放射性ストロンチウム等を吸着しながら、その流出による汚染拡大を防ぐ方法として有効と考察している。

謝 辞

原子吸光スペクトル測定においては、岡山大学自然生命科学研究支援センター、分析計測分野の協力を、また本技術の広報等では、岡山大学研究推進産学連携機構、及び知的財産本部に協力頂きました。ここに感謝致します。

参考図書、文献等

1. A. V. Yablokov, V. B. Nesterenko, A. V. Nesterenko, “Chernobyl-Consequence of the Catastrophe for People and the Environment”, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Vol. 1181 (2009)
2. Y. I. Bandazhevsky 著, 久保田護 訳, “放射性セシウムが人体に与える医学的・生物学的影響-チェルノブイリ原発事故被爆の病理データ”, 合同出版 (2011)
3. 核戦争防止国際医師会議ドイツ支部 著, 松崎道幸 訳, “チェルノブイリ原発事故がもたらしたこれだけの人体被害-科学的データは何を示している”, 合同出版 (2012)
4. 茅野充男, 斎藤寛 著, “重金属と生物”, 博友社 (1988)
5. 石川彰彦, 石本彩, 水島志穂, “植物繊維類のセシウム及びストロンチウムイオン吸着能評価”, *環境制御*, **2012**, *34*, 20.
6. 特開 2013-221830 「放射性物質の除去剤」, 石川彰彦, 石本彩, 水島志穂 (岡山大学)
7. 大場龍夫 著, “森林バイオマス最前線”, 全国林業改良普及協会 (2005)
8. 特開 2008-37925 「重金属吸着材およびその製造方法」小藤田久義 (岩手大学)
9. M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, N. Takai, “Adsorption behavior of Heavy Metals on Biomaterials”, *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, *52*, 647.
10. M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, N. Takai, “Adsorption Behaviours of Copper and Cadmium on Roasted Coffee Beans”, *Chemistry in Australia*, **2004**, *71*, 17.
11. T. A. Johnson, N. Jain, HC Joshi, S. Prasad, “Agricultural and Agro-processing Wastes as Low cost Adsorbents for Metal Removal from Wastewater: Review”, *J. Sci. Ind. Res.*, **2008**, *67*, 5606.
12. 特開 2012-250211 「吸着剤組成物, 吸着剤及びその施行方法」, 山南隆徳 (大日精化工業株式会社)
13. 特開 2001-40060 「ポリビニルアルコール系含水ゲルおよびその製造方法」谷本征司, 藤原 直樹 (株式会社クラレ)