

籾殻の加圧熱水処理後に得られる残渣の重金属吸着特性

林 信行・松岡 大祐*・熊谷 聡**・藤田 修二・
坂木 剛***・甲斐田 泰彦***
(生物資源利用学研究室)
平成16年9月10日 受理

Adsorption Property of Heavy Metal Ions on the Rice Hull Residue Produced through Hot-Compressed-Water Pyrolysis Process

Nobuyuki HAYASHI, Daisuke MATSUOKA*, Satoshi KUMAGAI**, Shuji FUJITA,
Tsuyoshi SAKAKI***, Yasuhiko KAIDA***

Received September 10, 2004

Summary

Rice hull residue was collected from a percolator type hot-compressed-water (HCW) reactor after 20 min treatment at 200°C on pulverized rice hull. The obtained rice hull residue showed the adsorption capability of heavy metal ions such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , $Cr(III)^{3+}$, Cu^{2+} and Zn^{2+} , and the adsorption equilibrium time for these ions was about 7 hrs. Rice hull residue showed comparatively strong adsorption ability for Pb^{2+} and Cd^{2+} at various pH conditions. As compared with the precipitation curve of $Pb(OH)_2$ or $Cd(OH)_2$, adsorption curves were shifted to lower pH about 2.2 point for Pb^{2+} and 2.9 point for Cd^{2+} . Adsorption isotherm curves of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} revealed that the adsorption type of rice hull residue categorized as Freundlich model because of the logarithmic straight line relation between adsorption equivalent concentration and the amount of adsorption. Adsorption behavior received disturbance by existence of $CaCl_2$ and KCl even in the case of Cd^{2+} which considerably adsorbed by rice hull residue.

Key words: rice hull, hot-compressed-water, adsorption of heavy metal ion

1. 緒 言

超臨界水、即ち臨界点 (374°C, 22.12MPa) 以上の温度・圧力の状態にある水は非常に強い加水分解能を有し、触媒非存在下で有機化合物を高速に分解する^{1)~6)}。Sasakiらは連続式反応装置を用いて400°C, 25MPaの超臨界領域でセルロースパウダーの分解を行い、約0.05秒という短時間でその100%が加水分解する事を示した⁷⁾。このことは、高温高圧の水を反応場とする処理法が新しいバイオマスの加水分解手法となる可能性を強く示唆するものであった。著者ら

* 現在(株)プレナス

** 鹿児島大学大学院連合農学研究科

*** 産業技術総合研究所九州センター

の研究グループでも超臨界領域でのセルロースの加水分解についてその挙動を検討してきたが、超臨界域では加水分解と同時に分解生成物の2次分解が非常に高速に進行することが判明し⁸⁾、反応制御が困難で実用規模での利用は非常に難しいと考えられた。そこで、より低温度領域(加圧熱水領域)においての分解挙動を精査したところ、200℃近傍の加圧熱水中でヘミセルロースが、また、250℃より高温の領域ではセルロースが選択的に加水分解され低分子可溶化することなどが明らかになった⁹⁻¹²⁾。著者らは加圧熱水が有するこのような選択的加水分解特性に着目し、植物系バイオマスの変換手法としての適用を試み、加圧熱水処理法の有効性を示してきた。例えば、200℃近傍までの温度帯で籾殻をはじめとする農産廃棄物中のヘミセルロースを低分子化して得られる可溶化物は、加水分解により生成したキシロオリゴ糖と水溶性低分子リグニンによる乳酸菌・ビフィズス菌の増殖活性と抗酸化性を示し、併せて高濃度の水溶性食物繊維を含有している。このことは、加圧熱水処理法が新しい機能性食品素材の製造方法として利用できる可能性を示唆した¹³⁻¹⁵⁾。また、200℃、300℃と段階的に昇温して個別に可溶化したヘミセルロースとセルロース由来の糖化物を各々の最適条件でエタノール発酵する高効率エネルギー変換システムも提案している¹⁶⁻¹⁸⁾。

加圧熱水のこのような性質を利用して、多孔質の焼結金属でキャップしたパーコレータ式リアクタで植物系バイオマスを処理すると、処理後のリアクタ内からは200℃の処理条件ではセルロースとリグニンを中心成分とするヘミセルロースフリーの残渣が、300℃条件下では、ヘミセルロースとセルロースをとともに含まない高純度リグニン残渣が回収できる。これらの処理中に原料に含まれるリグニンの一部は加圧熱水により加水分解され低分子可溶化物とともにリアクタから流出するが、この事実は、加圧熱水処理後にリアクタ内に残る残渣中のリグニンが部分加水分解を受け、分子内のフェノール性水酸基を増加させている可能性を示唆するものである。特に、リグニン分子内の適当な距離に水酸基が生成した場合、それらは重金属等の多価イオンを効果的に吸着することが考えられ、植物由来の有機系吸着剤としての用途開発の可能性が出てくる。そこで、本研究では、農業県である佐賀県で多量に発生する籾殻を原料とし、これを加圧熱水処理した後に回収される籾殻残渣についてその重金属吸着挙動を調べることにした。まず、本報では200℃までの処理温度でヘミセルロースを可溶化除去して得られた残渣について検討し得られた知見を報告する。

2. 材料および方法

2.1 籾殻残渣の調製 (Residual rice hull)

佐賀県 JA 東松浦から供与された籾殻をピンミル(横野産業製 DD-2 型)で粉碎後、シフター(佐藤式振動篩機500D-3S)で分級し、粒子径12~42meshのサイズのものを加圧熱水処理原料とした(原料籾殻に対する収率:92%)。水熱処理は試作した1.5Lスケール熱水流通式反応器で行った。本装置は、リアクタ(原料容器)の流入流出口を孔径20 μ の焼結金属フィルターでキャップし、高圧ポンプで熱水を流入させる機構になっており、リアクタ内で熱水によって可溶化した物質はフィルターを通過後、冷却管にて冷却され背圧弁を通過して回収される仕組みである(Fig. 1)。背圧弁は系内を液相に保つように熱水の蒸気圧以上の圧力条件に設定するが、本実験では2MPaとした。得られた粉碎籾殻(380グラム)を有効容積1.3Lの反応器に仕込み、300mL \cdot min⁻¹の流量速度で2段階昇温法により水熱処理を行った。すなわち、まず始めに130℃で20分間の通水を行い、籾殻中の可溶性成分を洗い流し、その後、200℃に熱水温度を昇温して25分間の通水を行った。先述のように200℃の熱水条件下では籾殻中のヘミ

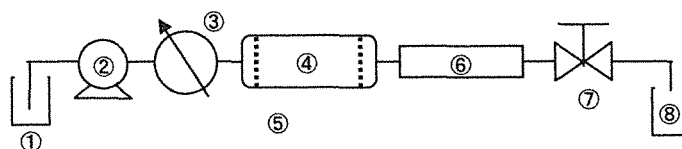


Fig. 1 Schematic diagram of percolator type hot-compressed-water (HCW) reactor.

- ① water tank, ② high pressure pump, ③ heat exchanger, ④ reactor, ⑤ sintered filter, ⑥ cooler, ⑦ back pressure valve, ⑧ decomposed products

セルロースの全てとリグニンの一部が選択的に加水分解され、低分子となって可溶化するため、25分間の水熱処理によりヘミセルロースフリーの残渣がリアクタ内に残る。リアクタを冷却後この残渣を回収して本実験の試料（以後、籾殻残渣）とした。籾殻残渣は仕込み乾燥重量に対して56%の収率で回収され、その組成は、リグニン：セルロース：灰分=23：54：23であった。

2.2 籾殻残渣による重金属の吸着実験

250mgの籾殻残渣を50mL容ガラス製バイアル瓶に秤取し、10ppm 重金属水溶液25mLを入れ、1Nの硝酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを所定値（2～10）に調整した。往復振盪器（EYELA製UNI THERMO SHAKER NTS-1300）で、25℃、120rpmで振盪後、上清を孔径0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、溶液中に残留する重金属濃度の測定に供した。振盪時間については2.3に述べる方法により十分に平衡となる所要時間を求め、実験の操作上の手順も考慮して24時間の振盪時間とした。溶液中の重金属の定量分析には、周波誘導型発光分光分析装置（ICP：Seiko Instrument社製SPS-1200R）を用い、残留重金属濃度Cを測定して初濃度 C_0 との比、すなわち残留比（ C/C_0 ）と吸着量（ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ）を算出した。

なお、重金属試薬には、試薬特級の硝酸カドミウム四水和物、硝酸亜鉛六水和物、硝酸銅三水和物および硝酸鉛と試薬1級の硝酸クロム（III）九水和物を使用した。ICP用標準液はメルク製ICPマルチエレメントスタンダード（IV）（1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）を使用した。

また、この実験を含め、以後の吸着実験はすべて25℃の温度条件で行った。

2.3 吸着平衡時間

試料による重金属の吸着平衡時間を調べるため、0、0.083、0.5、1、3、5、7および24時間振盪後の残留重金属濃度を分析した。

2.4 吸着のpH依存性

重金属の籾殻試料への吸着に対するpHの影響を調べるため、pHを2～10までの範囲に調整した重金属溶液を用いて、24時間の振盪を行って重金属残留比を測定した。

2.5 吸着等温線

鉛、カドミウムおよび銅について籾殻残渣による吸着平衡濃度と吸着量の関係を調べた。5、10、50、100、200ppmの重金属溶液のpHを6付近に調整後、24時間振盪後の残留重金属濃度の分析を行った。得られた濃度測定値をもとに重金属の平衡濃度（ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）と籾殻残渣への吸着量（ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ）を求めた。

2.6 共存イオン影響下での pH 依存性

0.1mol・L⁻¹塩化カリウムおよび0.05mol・L⁻¹塩化カルシウム存在下で2.4と同様の実験を行い共存イオンの吸着特性への影響を検討した。

3. 結果および考察

3.1 原料籾殻および籾殻残渣からの重金属溶出挙動

Table 1 に加圧熱水処理前の原料籾殻および処理後にリアクタ内から回収された籾殻残渣からの重金属溶出量の測定結果を示した。両者とも純水（中性）条件よりも酸性条件下でより多くの重金属の溶出が認められたが籾殻残渣ではその溶出量は非常に少なくなっている。これは、130℃および200℃の加圧熱水処理により原料中の重金属類が既に洗い流されているためである。この結果から、以後の吸着実験においては籾殻残渣試料からの重金属溶出量は無視できるものとして取り扱った。

Table 1 Elution of heavy metal ions from intact and residual rice hull

| | Intact hull | | Residual hull | |
|------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| | H ₂ O | 0.1N HNO ₃ | H ₂ O | 0.1N HNO ₃ |
| pH | 6.76 | 0.58 | 6.06 | 0.54 |
| Cd ²⁺ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Co ²⁺ | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| Fe ²⁺ | 0.07 | 0.63 | 0.00 | 0.14 |
| Mn ²⁺ | 0.51 | 3.00 | 0.00 | 0.02 |
| Mg ²⁺ | 0.89 | 4.97 | 0.07 | 0.09 |
| Cu ²⁺ | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.10 |
| Ca ²⁺ | 1.07 | 9.67 | 0.01 | 0.29 |
| Al ³⁺ | 0.03 | 0.23 | — | 0.32 |
| Pb ²⁺ | — | 0.01 | — | 0.02 |
| Zn ²⁺ | 0.11 | 0.42 | — | 0.09 |
| Na ⁺ | 2.26 | 1.93 | 0.25 | 0.18 |
| K ⁺ | 72.00 | 84.30 | 0.19 | — |
| Cr ³⁺ | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.05 |
| Ni ²⁺ | 0.01 | 0.03 | — | — |

(ppm)

3.2 吸着平衡時間

Fig. 2 に10ppm の重金属溶液に籾殻残渣を加えたときの振盪時間と残留比の関係を示した。いずれの金属においても振盪開始直後から残留比が低下し、約7時間でほぼ吸着平衡に達することがわかった。ただし、本研究では実験手順の都合上24時間の振盪条件とし以後の実験を行った。

3.3 重金属の吸着に及ぼす pH の影響

種々の pH 条件下での重金属の残留比を Fig. 3 ~ Fig. 7 に示した。まず、鉛 (Fig. 3) では、pH 4 付近から残留比が低下し、pH 7 付近までにほぼゼロとなった。図中に示したように、籾殻残渣による鉛の吸着曲線の変曲点 ($C/C_0=0.5$) は水酸化鉛の沈殿曲線よりも約2.2ポイン

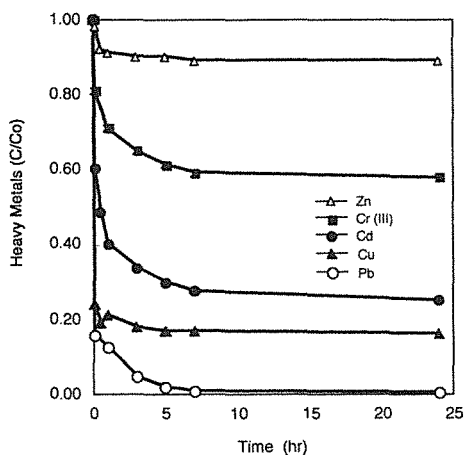


Fig. 2 Effect of shaking time on adsorption of heavy metal ions.

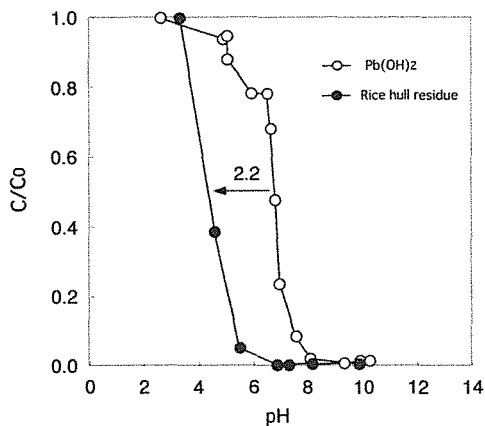


Fig. 3 Adsorption behavior of Pb^{2+} by rice hull residue and solubility profile of Pb^{2+} at various pH conditions

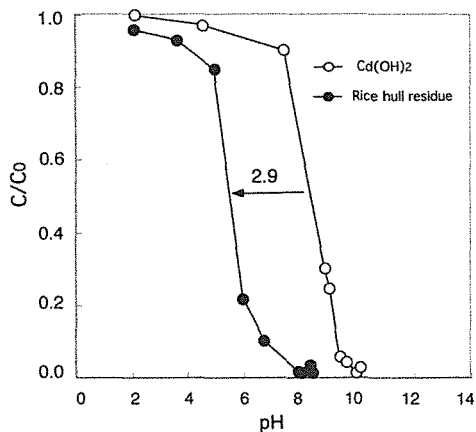


Fig. 4 Adsorption behavior of Cd^{2+} by rice hull residue and solubility profile of Cd^{2+} at various pH conditions

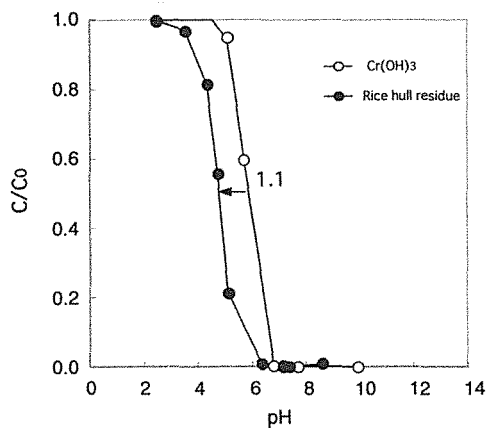


Fig. 5 Adsorption behavior of Cr^{3+} by rice hull residue and solubility profile of Cr^{3+} at various pH conditions

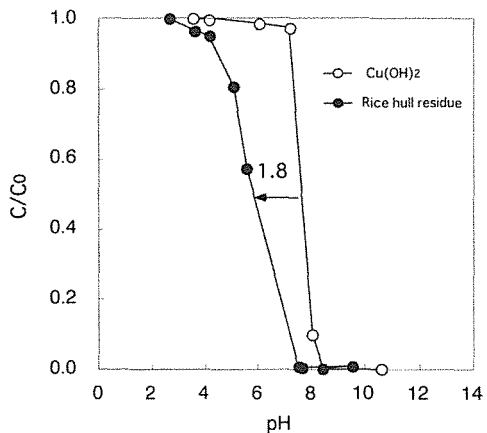


Fig. 6 Adsorption behavior of Cu^{2+} by rice hull residue and solubility profile of Cu^{2+} at various pH conditions

ト低 pH 側へシフトし、籾殻残渣は中性付近で鉛をよく吸着することが示された。同様に Fig. 4 に示したカドミウムも中性付近で籾殻残渣によく吸着し、変曲点は水酸化カドミウムの沈殿曲線よりも約 2.9 ポイント低 pH 側へシフトした。このときの pH 6 付近でのカドミウム吸着量は籾殻残渣 1 g あたり $700\mu\text{g}$ である。この値は、籾殻残渣を用いて環境基準値の 2 倍 (0.02ppm) のカドミウムを含む汚染水を処理した場合、1 kg の籾殻残渣で約 70 トンのカドミウム含有水を処理できる計算になる。Fig. 5 ~ Fig. 7 は、それぞれクロム (Ⅲ)、銅、亜鉛についての結果であるが、吸着曲線の変曲点 ($C/C_0=0.5$) における低 pH 側へのシフトは、クロムで 1.1、銅で 1.8 ポイントであった。しかし、亜鉛については水酸化亜鉛の沈殿曲線と大差なく、籾殻残渣は亜鉛に対しては吸着力が弱いと判断された。

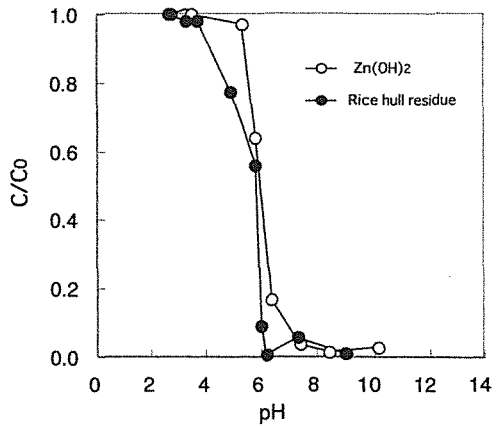


Fig. 7 Adsorption behavior of Zn^{2+} by rice hull residue and solubility profile of Zn^{2+} at various pH conditions

3.4 吸着等温線

籾殻残渣による鉛、カドミウムおよび銅の吸着における吸着平衡濃度と吸着量の関係を調べた結果を Fig. 8 に示した。同図より、籾殻残渣の重金属吸着量は市販の陽イオン交換樹脂 (ダイヤイオン SK-1B: 陽イオン交換容量: $2.0\text{meq}\cdot\text{mL}^{-1}$) などと比べてかなり低いものの、鉛は $4.8\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ から $8.4\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の比較的広い平衡濃度範囲で良好な直線関係が得られることがわかった。同様に、カドミウムは $1.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ から $6.9\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、銅は $3.5\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ から $4.7\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の平衡濃度範囲で良好な直線関係が得られた。この事から籾殻残渣による鉛、カドミウムおよび銅の吸着が Freundlich 型吸着であり、吸収を伴った吸着であることが判明した。甲斐田ら¹⁹⁾は籾殻のカドミウム吸着量が Freudenberg のリグニンモデル²⁰⁾を参考に推算したフェノール性水酸基による吸着量に近いことをもとに、シラノール基によるイオン交換や物理吸着の効果も考えられるものの、大部分はフェノール性水酸基に由来す

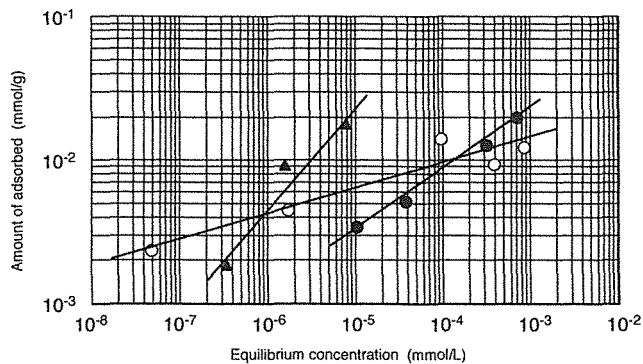


Fig. 8 Adsorption isotherms for Pd^{2+} (\circ), Cd^{2+} (\bullet) and Cu^{2+} (\blacktriangle) on the residual rice hull obtained by hot-compressed-water treatment at 200°C .

るものであると推定している。200℃の加圧熱水処理により低分子化し、流出液として回収される可溶化画分中には約20%の低分子化リグニンが水溶性あるいは懸濁性のリグニンとして存在している。このことから、原料中に存在していたリグニンは加圧熱水処理により加水分解を受けているものと推定され、リアクタ内に残った初穀残渣中に含まれるリグニンは処理前に比べてフェノール性水酸基がより露出した状態になっており、これらが吸着に与っていることが考えられた。

3.4 共存イオンの吸着への影響

0.1mol・L⁻¹塩化カリウムおよび0.05mol・L⁻¹塩化カルシウムの共存下における各重金属の吸着についてpHを変えて検討した結果をFig. 9～13に示した。図のように、塩化カリウム共存下では、吸着曲線の変曲点(C/C₀=0.5)は全ての重金属で非共存条件よりも高pH側へシフトし、その値は鉛で約1.1ポイント、カドミウムで1.3ポイントと比較的大きなシフトを示し、

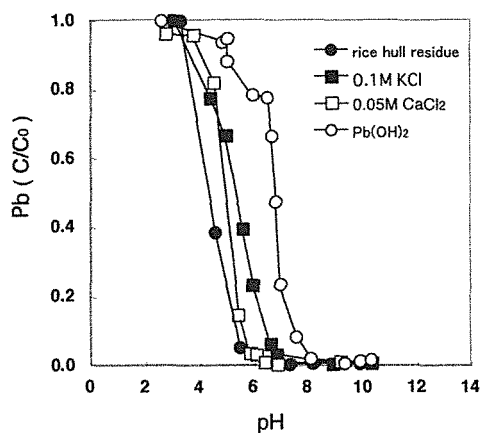


Fig. 9 Effect of pH on adsorption of Pb^{2+} by the rice hull residue under KCl or $CaCl_2$ coexistence condition.

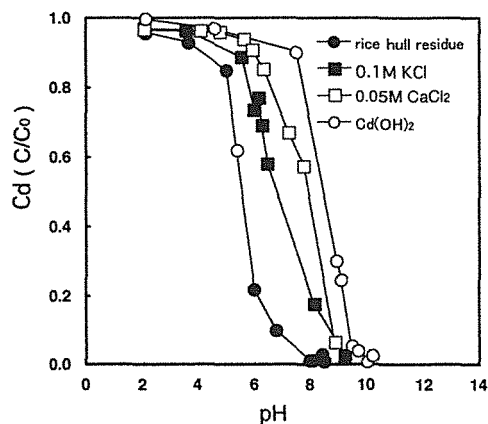


Fig. 10 Effect of pH on adsorption of Cd^{2+} by the rice hull residue under KCl or $CaCl_2$ coexistence condition.

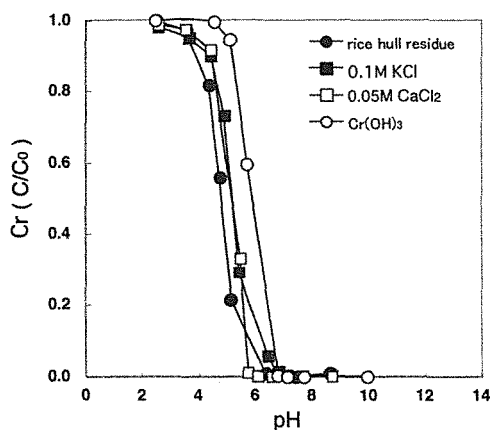


Fig. 11 Effect of pH on adsorption of $Cr(III)^{3+}$ by the rice hull residue under KCl or $CaCl_2$ coexistence condition.

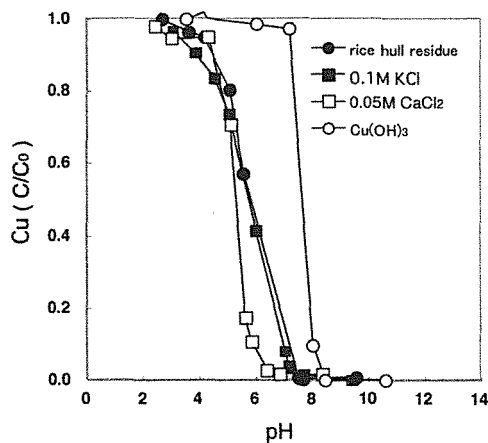


Fig. 12 Effect of pH on adsorption of Cu^{2+} by the rice hull residue under KCl or $CaCl_2$ coexistence condition.

カリウムによる吸着の妨害が認められた。塩化カルシウム共存下においては、鉛の吸着曲線の変曲点は約0.7ポイント高 pH 側へシフトし、特にカドミウムにおいては2.4ポイントと大きなシフトが見られ、強く妨害を受けることがわかった。クロム(Ⅲ)および亜鉛についてはそれぞれ0.4および0.6ポイントのシフトが認められた。カルシウムの共存は銅においても0.5ポイントのシフトを示した。これらの結果はカリウムイオンやカルシウムイオンは籾殻残渣による重金属イオンの交換吸着を妨害する事を示すものであるが、特にカドミウムにおいては塩化カリウムおよび塩化カルシウムのいずれの場合も他の重金属より高 pH 側へのシフト量が大きかった。この原因としてクロロ錯イオンの形成が予想されたが詳細は不明である。

以上、本研究では、200℃の加圧熱水処理によってヘミセルロースを除去した後にリアクタ内に残った籾殻残渣について重金属類の吸着能の検討を行ったが、実験に用いた籾殻残渣中の約50%はセルロースで、重金属吸着の主体と考えられるリグニン含量は23%程度である。前述のように植物体中のセルロースは250℃以上の加圧熱水処理により加水分解されリアクタ内から流出する。筆者らは300℃の処理で可溶化して得られるグルコースおよびセロオリゴ糖を中心成分とする糖化物の発酵原料化に関する研究を遂行中であるが、300℃処理では高純度のリグニン残渣がリアクタから回収される。このものは200℃での処理物よりもより多くのフェノール性水酸基を有していると考えられることから更に高い重金属吸着能を有することが期待され、目下その吸着能を調べるべく準備を行っている。

摘 要

籾殻を流通式反応装置により200℃までの加圧熱水で処理して得られた残渣(籾殻残渣)は処理によって露出したリグニンのフェノール性水酸基による重金属吸着能を有することが期待された。そこで、鉛、カドミウム、クロム(Ⅲ)、銅、亜鉛の重金属類に対する吸着挙動を調べたところ、これらの重金属の吸着が認められ、その吸着平衡時間は7時間程度であった。そこでさらに、吸着の pH 依存性を調べたところ鉛、カドミウムに対して強い吸着能を示し、同水酸化物の沈殿曲線に対して2.2~2.9ポイント低 pH 側にシフトすることが明らかになった。続いて、鉛、カドミウムおよび銅について吸着等温線を求めたところ、吸着平衡濃度と吸着量の関係は対数直線関係となり、このことから籾殻残渣による重金属の吸着は吸収を伴う Freundlich 型吸着であることがわかった。また、籾殻残渣による吸着は塩化カルシウムや塩化カリウムなどの共存イオンによる妨害を受け、特にカドミウムの吸着が妨害されやすいことが判明した。

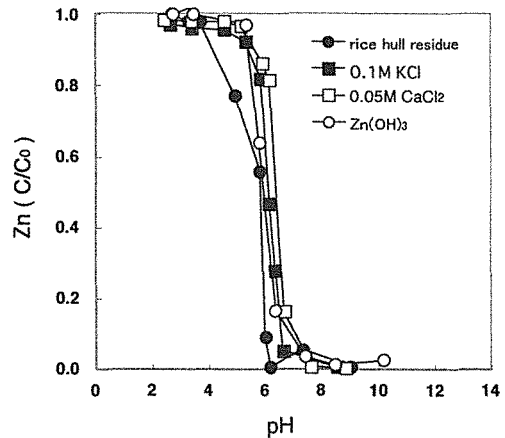


Fig.13 Effect of pH on adsorption of Zn^{2+} by the rice hull residue under KCl or $CaCl_2$ coexistence condition.

文 献

- 1) Adschiri, T., Hirose, S., Malaluan, R., Arai, K. (1993). *J. Chem. Eng., Japan.*, **26**, 676-680.
- 2) Shaw, R.W., Brill, T.B., Clifford, A.A., Eckert, C.A., Franck, E.U. (1991), *C & EN.*, **23**, 26-39.
- 3) 広瀬聡 (1990), 化学工学第23回秋期大会研究発表講演要旨集, p 3.
- 4) 碓屋隆雄 (1995), 化学と生物, 33, 749-754.
- 5) 山口敏夫 (1995), 高温高圧の科学と技術, 4, 193-200.
- 6) Kabyemela, B.M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K. (1997), *The 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, May 11-14, Sendai, Japan, p 547-550.
- 7) Sasaki, M., Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Arai, K. (1997), *The 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, May 11-14, Sendai, Japan, p 583.
- 8) 林信行, 藤田修二, 入江剛郎, 坂木剛, 柴田昌男 (2004), 日本エネルギー学会誌, **83**, 455-463.
- 9) 熊谷聡, 林信行, 坂木剛 (2004), 日本食品工学会誌, **5**, 243-248.
- 10) Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T., Hirose, H., Hayashi, N. (1996), *Bioresource Technol.*, **58**, 197-202.
- 11) Ando, H., Sakaki, T., Kokusho, T., Shibata, M., Uemura, Y., Hatate, Y. (2000). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3688-3693.
- 12) 熊谷聡, 林信行, 藤田修二, 坂木剛, 中田正夫, 柴田昌男 (2004), 日本エネルギー学会誌, **83**, 385-392.
- 13) 林信行 (2003), 新世紀戦略型技術移転推進プロジェクト (ミレニアムプロジェクト) 報告書
- 14) 特願2003-192086 ラジカル消去活性を有する糖質系食品とその製造法
- 15) 特願2003-192087 水溶性糖類とその製造方法
- 16) 坂木 剛, 柴田昌男, 三木敏晴, 安田誠二, 廣末英晴, 林信行 (1998), 日本エネルギー学会誌, **77**, 241-247.
- 17) 特開2002-059118 植物系バイオマスの加圧熱水処理方法とそのシステム
- 18) 林信行 (2004), 九州電力共同研究報告書-2004-
- 19) 甲斐田泰彦, 坂木剛, 松岡大祐, 中田雅寿, 熊谷聡, 林信行 (2004), 水処理技術, 45, In printing.
- 20) Fredenberg, K. Neish, A. C. (1968), *Constitution and biosynthesis of lignin*. Springer-Verlag, Berlin, p 129.