

樹皮による重金属の吸着に関する研究

第1報 各種樹皮の吸着性について^{※1}

城代 進^{※2}・往西弘次^{※3}・上原 徹^{※2}・後藤輝男^{※2}

Susumu JODAI^{※2}, Hirotsugu ONISHI^{※3}, Toru UEHARA^{※2} and Teruo GOTO^{※2}

Studies on the Adsorption of Heavy Metal on Bark.

Part 1. Adsorption Properties of Various Barks.

1. はじめに

鉍工業廃液中の重金属による環境汚染が大きく問題化している今日、公害防止、環境保全の立場から安価で、かつ高性能の重金属吸着剤が強く要望されている。現在、重金属吸着剤として、活性炭、イオン交換樹脂、ポリアミドなどがあるが、いずれも高価で工業的に使用する場合いろいろな問題がある。最近、タンニンなどの多価フェノール性成分を含有する農業副産物が重金属をよく吸着することが報告された^{1)~3)}。したがって、フェノール性成分を含有する樹皮は重金属吸着剤としての可能性がある。樹皮は安価で大量に入手可能であり、しかも使用後の処理も簡易である点を考慮するとすぐれた重金属吸着剤であると考えられる。しかし、樹皮の重金属吸着については、実用的な報告^{4)~6)}がわずかにあるのみでその吸着性、吸着機構などについてはほとんど明らかにされていない。樹皮の重金属吸着性を明らかにすることによって溶液から重金属の除去、回収に対する樹皮の効果的な使用法が見いだされ、さらに重金属吸着への応用も拡大すると考えられる。

本研究では各種針葉樹樹皮および広葉樹樹皮の重金属吸着量、吸着等温線、吸着速度などを測定し、吸着におよぼす樹皮成分、細孔分布、吸着温度および吸着時の水溶液 pH の影響を調べ、樹皮による重金属の吸着性について検討を行なった。

2. 実験

※1 第26回日本木材学会大会(1976年4月)ならびに第27回日本木材学会大会(1977年4月)において発表した

※2 改良木材学研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood

※3 演習森林産加工場 Division of Wood Science and Technology

2.1 樹皮

2.1.1 試料

日本産針葉樹として、アカマツ (*Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.), クロマツ (*Pinus thunbergii* PARL.) およびカラマツ (*Larix leptolepis* GORDON.), 広葉樹として、ケヤキ (*Zelkova serrata* MAKINO), シオジ (*Fraxinus spaethiana* LINGELSH.) およびサワグルミ (*Pterocarya rhoifolia* SIEB. et ZUCC.), さらにソ連産針葉樹として、エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.), ダフリカカラマツ (*Larix dahurica* TURCZ.), オウシュウアカマツ (*Pinus sylvestris* LINN.) およびベニマツ (*Pinus koraiensis* SIEB. et ZUCC.) のそれぞれの樹皮をウイレーミルにより10~20メッシュに粉碎し、20°C, 75% R. H. で調湿後、吸着用試料として用いた。なお、ダフリカカラマツおよびベニマツは外樹皮と内樹皮とに分離し、それぞれ吸着に供した。

2.1.2 タンニンの定量

40~60メッシュの樹皮粉末を水抽出し、この水溶液をベンゼンで抽出して不純物を除き、得られた母液を塩化ナトリウムで塩析しながら酢酸エステルでタンニンを抽出し、抽出液は減圧下で溶媒を除き、タンニン量を求めた。⁷⁾

2.1.3 リグニンの定量

⁸⁾ 常法により硫酸リグニンを単離定量した。なお、硫酸リグニンの10%水酸化ナトリウム水溶液可溶物をフェノール性リグニンとして定量した。

2.1.4 樹皮の pH

10~20メッシュの樹皮粉末 2g を1時間脱気したのち、水 50ml 中に室温で24時間浸せきし、得られた水溶液の pH を樹皮の pH として求めた。

2.1.5 細孔分布および比表面積

樹皮の細孔分布は水銀圧入法により測定した。サワグルミおよびカラマツ樹皮についてはカルロ・エルバ社製ポロシメーターを用い、他の樹皮については島津製水銀圧入式ポロシメーター903—1形を用いた。比表面積は細孔分布曲線から図式積分法により求めた。

2.2 試薬

吸着質として用いた Cd^{2+} , Cu^{2+} および Cr^{3+} のそれぞれの金属イオン標準溶液は下記の方法により 1000 ppm の溶液を調製し、使用にさいしては適宜水で希釈して供した。

Cd^{2+} および Cu^{2+} 標準溶液：金属カドミウム(99.999%) および金属銅(99.999%)を 0.500g 精秤し、硝酸一水(1:1)に溶かし、湯浴上で蒸発乾固したのち、塩酸一水(1:3)を加えて再び蒸発乾固した。ついで塩酸 5ml および水を加えて溶かし、水で正確に 500ml にした。

Cr^{3+} 標準溶液：硝酸クロム 3.850g を精秤し、少量の水で溶かし、水で正確に 500ml にした。

2.3 吸着実験

吸着量、吸着速度、吸着等温線および吸着におよぼす pH、温度の影響を明らかにするため、調湿樹皮 1g と所定濃度の重金属水溶液 100ml とを温度、pH を変え所定時間振とうさせ、吸着した重金属の量を測定した。

吸着時間は 5~48時間とし、平衡吸着時間は24時間とした。ただし、カラマツ、ケヤキ、シオジおよびサワグルミの各樹皮については10時間とした。重金属濃度は 50~1000ppm、温度は 10~40°C、pH は 3.0~7.0 の範囲とした。

吸着実験に供した樹皮はガラスフィルター 1G1 で濾別、水洗後乾燥し、その 0.5g に硝酸 3ml および硫酸 2ml を加え、180~200°C で熱分解し、重金属水溶液を調製した。なお、分解が不十分な場合は過塩素酸 1ml を加え分解を完全にした。

この水溶液中の重金属を日立製 508型原子吸光分光光度計を用いて定量した。

3. 結果および考察

3.1 樹皮の化学成分

樹皮の重金属吸着能に影響をおよぼすと考えられる多価フェノール性成分量、樹皮の pH および硫酸リグニン量を Table 1 に示した。

広葉樹樹皮は針葉樹樹皮に比較して、硫酸リグニン、フェノール性リグニンおよびタンニン量がかなり低く、pH はわずかに高い値である。特にフェノール性リグニン、タンニンなどの多価フェノール性成分量の多い樹皮

はエゾマツ樹皮、ダフリカカラマツ内樹皮、ベニマツ内樹皮であった。多価フェノール性成分は重金属に対し吸着性を有し、またこれらの成分が針葉樹樹皮に多く含有されている傾向であるため、針葉樹樹皮の重金属吸着能は広葉樹樹皮のそれよりも高いことを示唆している。これらの成分は樹皮の重金属吸着能を評価するのに重要な性質の一つと考える。また、pH は針葉樹樹皮の方が広葉樹樹皮よりも低く、酸性成分の含有量が多いと推定される。したがって、樹皮の pH は重金属吸着能に影響をおよぼす一因子であると考えられる。

3.2 細孔分布

Table 1. Phenolic components and pH of bark.*

Species	H_2SO_4 -lignin (%)	Pyrogallol tannin (%)	pH
Akamatsu	49.6 (4.9)	3.9	4.3
Kuromatsu	46.0 (4.3)	2.8	4.7
Oshuakamatsu	51.7 (4.9)	2.5	4.2
Benimatsu	outer 45.4 (5.3)	3.1	4.2
	inner 43.0 (4.6)	7.0	4.1
Ezomatsu	52.6 (5.7)	5.9	4.9
Karamatsu	37.9 (4.1)	2.2	5.9
Dafurika karamatsu	outer 51.7 (5.0)	3.4	4.7
	inner 28.1 (4.2)	7.3	4.2
Keyaki	22.1 (0.9)	0.6	5.7
Sawagurumi	25.5 (0.1)	0.5	5.8
Shioji	24.0 (1.9)	0.6	5.8

() ; Phenolic lignin

* ; Bark powder 10~20 mesh

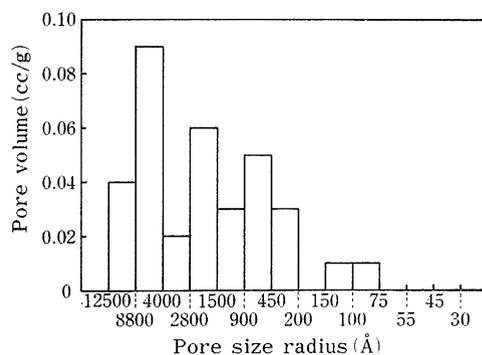


Fig. 1 Pore size distribution of Kuromatsu bark.

樹皮の細孔分布の一例として、最も一般的な分布を示しているクロマツ樹皮のそれを Fig. 1 に示した。各樹皮の細孔半径は 1.25~0.003 μ の範囲にほとんど分布し、全細孔容積 (cc/g) はカラマツ樹皮:0.87, クロマツ樹皮:0.34, オウシュウアカマツ樹皮:0.35, ダフリカカラマツ内樹皮:0.13, ダフリカカラマツ外樹皮:0.23およびサワグルミ樹皮:0.20であり、比表面積 (m²/g) はクロマツ樹皮:7.9, オウシュウアカマツ樹皮:15.7, ダフリカカラマツ内樹皮:3.6およびダフリカカラマツ外樹皮:7.0であった。

特にダフリカカラマツ内・外樹皮には微細孔が多いことが認められた。またオウシュウアカマツ樹皮は他の樹皮と比較して大きい比表面積を有することから樹皮表面に多数の微細孔が存在すると推定できる。八木ら¹⁰⁾は細孔直径 22~71Å のシリカゲルについて芳香族炭化水素の吸着速度を測定し、細孔半径が小さくなると粒子内拡散係数が小さくなることを報告している。樹皮についても、吸着する重金属のイオン半径の大きさを考慮しなければならぬが、重金属吸着速度は樹皮の細孔分布、比表面積の影響を受けると推定できる。したがって、樹皮の吸着剤としての可能性を検討する場合、細孔分布および比表面積の点からも評価する必要がある。

3.3 吸着量

調湿樹皮 1g と pH をほぼ 7.0 に調製した重金属濃

Table 2. Adsorption capacity of heavy metal on bark.

Species	Amount of adsorption (mg/g)		
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺
Akamatsu	7.2	9.8	6.1
Kuromatsu	7.6	9.6	4.8
Oshuakamatsu	7.4	10.0	7.4
Benimatsu	outer	9.2	6.6
	inner	9.6	6.8
Ezomatsu	9.3	11.6	7.2
Karamatsu	4.8	2.0	2.8
Dafurika karamatsu	outer	8.0	5.6
	inner	8.6	7.6
Keyaki	4.2	1.0	2.4
Sawagurumi	2.4	1.4	2.0
Shioji	3.4	1.2	2.0

度 100ppm の水溶液とを30°Cで24時間振とうし、絶乾樹皮 1g あたりの重金属吸着量を算出し Table 2 に示した。

広葉樹樹皮は針葉樹樹皮よりも重金属吸着量は低い。樹皮の重金属吸着量の順位と、Table 1 に示した樹皮のリグニンおよびフェノール性リグニン量との順位とは必ずしも一致しなく、リグニン量のかなり低いダフリカカラマツ内樹皮の重金属吸着量は比較的高い。このことから樹皮の重金属吸着量とリグニン量との関連性は少ないようである。しかし、重金属吸着量の順位と Table 1 に示したタンニン量の順位とはほぼ一致し、重金属吸着量の多いエゾマツ樹皮、ダフリカカラマツ内樹皮およびベニマツ内樹皮はタンニン量も多い。したがって、タンニン量は樹皮の重金属吸着量に関与し、樹皮に吸着した重金属の一部はタンニンのフェノール性水酸基と化学結合を形成していることが推察される。

一方、タンニン量の多いダフリカカラマツ内樹皮の重金属吸着量はタンニン量の少ないエゾマツ樹皮のそれよりも少ない。このことは吸着速度定数から推定されるように、ダフリカカラマツ内樹皮には半径の小さな微細孔が多く吸着において重金属の細孔内拡散が困難となり、吸着に関与する樹皮の表面積が減少するためと考える。すなわち、吸着量にはタンニンのような多価フェノール性物質の含有量と実際に吸着に関与する樹皮表面積の大きさの二因子が影響するように思われる。この点から樹皮の重金属吸着を考えると、化学吸着および物理吸着の両方によって行なわれると推定する。

3.4 吸着等温線

吸着平衡時の重金属濃度に対し樹皮 1g あたりの重金属吸着量の対数グラフから求めた吸着等温線はほとんどの樹皮が直線関係を与えることが認められたので、そのうちエゾマツ樹皮の吸着等温線を Fig. 2 に示した。吸

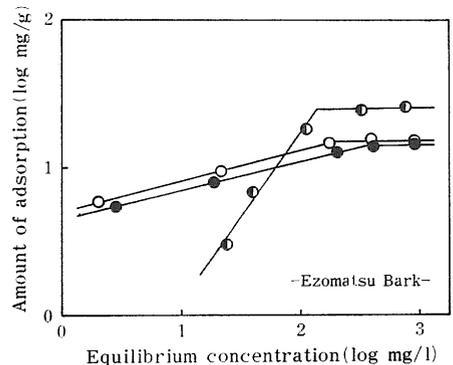


Fig. 2 Adsorption isotherm of heavy metal.

○; Cd²⁺ ●; Cu²⁺ ◐; Cr³⁺

着平衡関係は Freundlich の吸着等温式に従う。

$$m = k c^{1/n}$$

ここで、 m ：吸着量 (mg/g), c ：平衡濃度 (mg/l), k および n ：定数

しかし、エゾマツ樹皮、クロマツ樹皮、ダフリカカラマツ内樹皮、ベニマツ内・外樹皮の Cr^{3+} 吸着の場合、平衡吸着量 20mg/g 程度、ケヤキ樹皮、カラマツ樹皮については Cr^{3+} の平衡吸着量 30mg/g 程度、 Cd^{2+} の平衡吸着量 20mg/g 程度、 Cu^{2+} の平衡吸着量 10mg/g 程度、さらにエゾマツ樹皮の Cu^{2+} および Cd^{2+} の平衡吸着量 15mg/g 程度まではそれぞれ直線であり、Freundlich の吸着等温式で表わされるが、それ以上で

Table 3. Constant of Freundlich-type adsorption isotherm for heavy metal.

Species	Cd^{2+}		Cu^{2+}		Cr^{3+}		
	k^*	n^{**}	k^*	n^{**}	k^*	n^{**}	
Akamatsu	3.3	4.7	5.3	5.8	2.0	4.2	
Kuromatsu	3.1	4.3	3.1	4.3	0.6	1.4	
Oshuakamatsu	3.7	5.1	3.7	4.6	2.6	4.2	
Benimatsu	outer	3.5	3.9	3.7	4.6	0.8	1.4
	inner	4.6	4.5	5.1	4.8	0.8	1.4
Ezomatsu	5.4	5.9	5.6	5.5	0.2	0.8	
Karamatsu	0.2	0.8	0.1	0.8	1.6	1.2	
Dafurika karamatsu	outer	3.0	4.4	2.3	2.7	3.0	2.7
	inner	6.9	5.9	6.3	5.0	0.8	1.6
Keyaki	0.6	1.2	0.3	1.4	1.6	1.1	

* k ; Intercept

** n ; Reciprocal of slope

Table 4. Apparent adsorption rate constant for adsorption of heavy metal on bark.

Species	Rate constant		
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
Akamatsu	0.97	1.33	0.79
Kuromatsu	0.98	0.82	0.90
Oshuakamatsu	1.05	1.11	1.71
Benimatsu	outer	0.28	0.44
	inner	0.45	0.73
Ezomatsu	0.81	0.72	0.93
Karamatsu	1.83	0.63	1.16
Dafurika karamatsu	outer	0.38	0.12
	inner	0.59	0.34
Keyaki	0.85	0.50	1.06

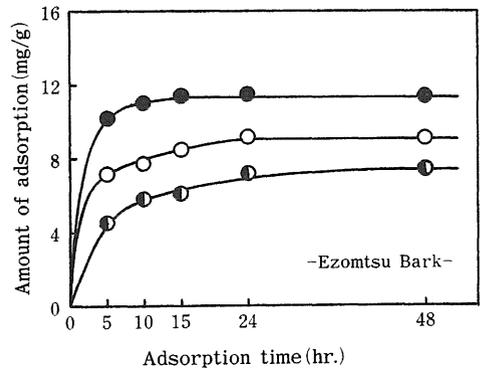


Fig 3. Relation between amount of adsorption and time.

○ ; Cd^{2+} ● ; Cu^{2+} ◐ ; Cr^{3+}

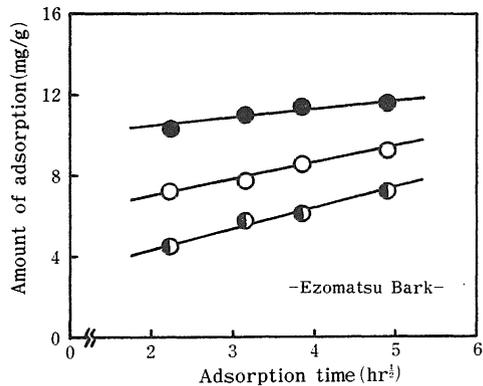


Fig. 4 Relation between amount of adsorption and square root of time.

○ ; Cd^{2+} ● ; Cu^{2+} ◐ ; Cr^{3+}

は吸着量は飽和に達するようである。各樹皮について定数 k および n を求め Table 3 に示した。ほとんどの場合、同一樹皮における Cd^{2+} および Cu^{2+} の k および n の値はほぼ等しいが、 Cr^{3+} のそれは異なった値を示した。したがって、同一条件で同一樹皮における Cd^{2+} および Cu^{2+} の平衡吸着量の差はほとんどないが、 Cr^{3+} はかなり異なることを示している。このことから Freundlich の吸着等温式の定数は重金属の種類の影響、すなわちそれぞれの重金属特性の支配を受けていると考えられる。吸着時間の異なるカラマツ樹皮を除く、針葉樹樹皮についての最高平衡吸着量は Cd^{2+} の場合ベニマツ内樹皮の 19.3mg/g, Cu^{2+} の場合ダフリカカラマツ内樹皮の 20.6mg/g, Cr^{3+} の場合エゾマツ樹皮の 23.0mg/g であった。

3.5 吸着速度

吸着平衡に達するまでの吸着時間と樹皮 1g あたりの重金属吸着量から求めた吸着速度曲線は各樹皮とも同じ傾向を示し、重金属吸着量は吸着時間に依存し、24時間までに吸着平衡に達することがわかった。一例としてエゾマツ樹皮の結果を Fig. 3 に示した。また、エゾマツ樹皮について Fig. 4 に示したように樹皮の吸着量と吸着時間の平方根との関係は正の傾きをもった直線関係で表わされた。この正比例関係は他の樹皮についても認められた。この関係は浦野ら¹¹⁾および Boyd らが報告しているように、吸着速度が重金属の樹皮細孔内拡散律速であることを示すものである。またこの直線の傾きから求めた見かけの吸着速度定数を Table 4 に示した。ダフリカカラマツ内・外樹皮の各重金属吸着における吸着速度定数はオウシュウアカマツ樹皮、クロマツ樹皮のそれよりもとくに低く、吸着速度定数と細孔分布および比表面積とは関連性のあることが認められた。すなわち、細孔半径 1.25~0.003 μ の全細孔容積および比表面積が大であるほど吸着速度定数も大きくなる傾向であり、これらの大きい樹皮ほど重金属の吸着速度も速くなる。したがって、樹皮の重金属吸着能には樹皮の細孔半径の大きさ、細孔容積など細孔構造が大きく影響をおよぼすと考える。

また、イオン半径は $\text{Cd}^{2+}(0.97\text{\AA}) > \text{Cu}^{2+}(0.96\text{\AA}) > \text{Cr}^{3+}(0.52\text{\AA})$ の順位であるのに対して、同一樹皮についての吸着速度定数は Cr^{3+} の場合が最大でイオン半径と逆の順位であり、両者には関連性があると考えられる。

樹皮の重金属吸着速度は24時間で吸着平衡に達するようにかなり遅いため、樹皮を吸着剤として使用するには重金属と樹皮との接触時間を長くするような装置を用い

ることが必要であろう。そして、樹皮の吸着速度を早めるには比較的大きな細孔を樹皮内にもたせる必要もあると考える。

3.6 pH の影響

重金属吸着におよぼす吸着時の水溶液の pH の影響を pH 7~3 の領域について調べた。一例として Fig. 5 に示したエゾマツ樹皮のように、重金属水溶液の pH はすべての樹皮の重金属吸着量に影響し、いずれの重金属も pH 5~6 付近で最大吸着量が得られた。すなわち、吸着時の pH は 5~6 が最適であると考ええる。そこで樹皮の酸性物質を考慮して、重金属吸着において重金属水溶液の pH は 5~6 に調整する必要がある。また吸着平衡時の水溶液 pH は各樹皮ともほぼ pH 3.8 程度であった。このことは樹皮の pH および緩衝能を考慮しても、樹皮に吸着した重金属の一部が樹皮中のフェノール性水酸基と化学結合を生じ、そのために H^+ を放出したためと考えられるが詳細は明らかでない。なお、吉田らは活性炭により Hg^{2+} が pH 1~4 でよく吸着されることを報告している。¹³⁾

3.7 温度の影響

樹皮の重金属吸着量と吸着温度との関係は各樹皮とも同じ傾向であったので、一例としてエゾマツ樹皮についての結果を Fig. 6 に示した。

各樹皮の Cd^{2+} の吸着において吸着温度依存性はほとんど認められなかった。 Cu^{2+} の吸着にはわずかではあるが、吸着温度が上昇すると吸着量が減少する傾向が認められた。この傾向は一般的な物理吸着の場合と同じであり、 Cu^{2+} の吸着は可逆的吸着が強いと推定される。一方、 Cr^{3+} の吸着では吸着温度の上昇とともに吸着量

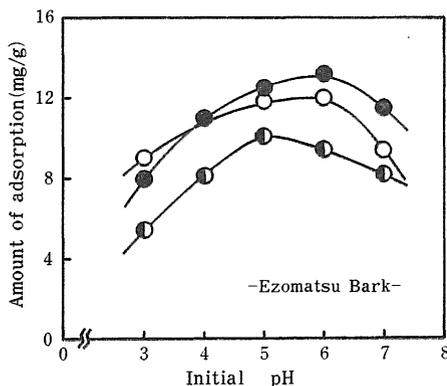


Fig. 5 Effect of initial pH of heavy metal aqueous solution.

○ ; Cd^{2+} ● ; Cu^{2+} ◐ ; Cr^{3+}

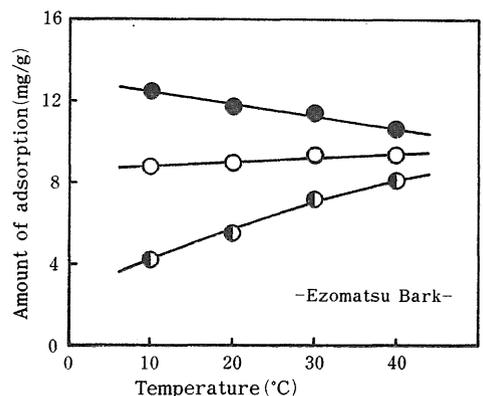


Fig. 6 Effect of temperature on adsorption of heavy metal.

○ ; Cd^{2+} ● ; Cu^{2+} ◐ ; Cr^{3+}

も増加する傾向にあり、このことから吸着にはなんらかの化学反応が関与し、吸着の一部は不可逆的吸着であると考えられる。多分、フェノール性水酸基と重金属イオンとの化学結合の生成が推定されるが詳細は不明であり現在検討中である。

4. おわりに

樹皮は木部に比較してリグニンおよびタンニン量が多く、樹皮の重金属吸着量と多価フェノール構造をもつタンニン量とは関連性のあることが認められた。各重金属の最高平衡吸着量は Cd^{2+} —19.3mg/g —ベニマツ内樹皮、 Cu^{2+} —20.6mg/g —ダフリカカラマツ内樹皮および Cr^{3+} —23.0mg/g —エゾマツ樹皮であった。吸着量と吸着温度との関係から樹皮による重金属の吸着は物理吸着と同時に一部化学吸着が生じると推察される。化学吸着が生じるとすればフェノール性水酸基と重金属との化学結合によるものと思われるが明確ではない。

吸着等温線はほぼ Freundlich 型となり、Freundlich の吸着等温式の定数は Cd^{2+} および Cu^{2+} の場合はほぼ等しいが、 Cr^{3+} の場合には異なった値を示した。初期吸着速度は重金属の樹皮細孔内拡散律速にある。したがって、微細孔の多い樹皮では平衡吸着時間が24時間必要である。また、吸着の条件として吸着時の重金属水溶液の pH は5~6の範囲に調整する必要がある。樹皮は安価な重金属吸着剤として使用可能であるが、吸着能を向上させるには樹皮の細孔構造を変え、表面活性を高めることが重要である。

本研究の実験にご協力いただいた専攻生福山晋および藤山利樹両君に、また細孔分布を測定していただいた株式会社島津製作所および日本ハードボード工業株式会社に謝意を表す。

本研究は昭和51年度文部省科学研究費による成果の一部である。

引用文献

1. FRIEDMAN, M. and WAISS, A. C., Jr. : Environmental Sci. Technol. **6** : 457—458, 1972.
2. MASRI, M. S., REUTER, F. W. and FRIEDMAN, M. : J. Appl. Polym. Sci. **18** : 675—681, 1974.
3. RANDALL, J. M. : REUTER, F. W. and WAISS, A. C., Jr. : J. Appl. Polym. Sci. **19** : 1563—1571, 1975.
4. SZOPA, P. S., MCGINNES, E. A., Jr. and PIERCE, J. O. : Wood Sci. **6** (1) : 72—77, 1973.
5. RANDALL, J. M., GARRETT, V., BERMAN, R. L. and WAISS, A. C., Jr. : For. Prod. J. **24** (9) : 80—84, 1974.
6. RANDALL, J. M., HAUTALA, E., WAISS, A. C., Jr. and TSCHERNITZ, J. L. : For. Prod. J. **26** (8) : 46—50, 1976.
7. 宮道悦男：植物成分研究法（改稿版），広川書店，東京，1970，p.306.
8. 東京大学農学部林産化学教室編：林産化学実験書，産業図書，東京，1956，p.103.
9. 山本勇麓・熊丸尚宏・鎌田俊彦・田中俊行・川辺まゆみ：日化 **1975** : 836—841.
10. 八木徹也・志水一字・内木健一・前田捷三：工化 **68** : 335—338, 1965.
11. 浦野紘平・清浦雷作：工化 **73** : 1921—1927, 1970.
12. BOYD, G. E., ADAMSON, A. W. and MEYERS, L. S., Jr. : J. Amer. Chem. Soc. **69** : 2836—2848, 1947.
13. 吉田久良・亀川克美・有田静児：日化 **1976** : 808—813.

Summary

In order to elucidate the fundamental information on the removal of heavy metals from polluted water by the use of bark, the characteristics of adsorption of heavy metals on bark was investigated.

The bark powders (10~20 mesh) of Akamatsu (*Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.), Kuromatsu (*Pinus thunbergii* PARL.), Oshuakamatsu (*Pinus sylvestris* LINN.), Benimatsu (*Pinus koraiensis* SIEB. et ZUCC.), Karamatsu (*Larix leptolepis* GORDON.), Dafurika karamatsu (*Larix dahurica* TURCZ.), Ezomatsu (*Picea jesoensis* CARR.), Keyaki (*Zelkova serrata* MAKINO), Shioji (*Fraxinus spaethiana* LINGELSH.) and Sawagurumi (*Pterocarya rhoifolia* SIEB. et ZUCC.) and copper (II), cadmium (II) and chromium (III) as heavy metal were used in this experiment.

The results obtained are as follows :

Heavy metals were generally more adsorbed on the barks of softwood than that of hardwood, and especially the amount of adsorbed heavy metal on the bark of Ezomatsu and inner barks of Benimatsu and Dafurika karamatsu was larger than that of the others. When 1g of bark was shaken with 100ml of heavy metal aqueous solution ranging in concentration from 50 to 1000ppm at 30°C for 24 hours, the amount of adsorption in equilibrium on each heavy metal was as follows :

Benimatsu (Inner bark) ; 19.3mg Cd²⁺/g

Dafurika karamatsu (Inner bark) ; 20.6mg Cu²⁺/g

Ezomatsu ; 23.0mg Cr³⁺/g

It was found that a part of adsorption capacity is dependent on the content of tannin.

The saturated amount of adsorption and equilibrium concentration obeyed Freundlich-type adsorption isotherm.

Since the amount of adsorbed heavy metal on the bark was directly proportional to the square root of soaking time, the rate-determining step was the rate of diffusion of heavy metal ion in intramicropores of bark. This shows that the adsorption is affected by the pore size distribution and specific surface area of bark.

The amount of adsorbed chromium (III) increased with the rise of temperature and that of cadmium (II) is little affected by temperature. However, the amount of adsorbed copper (II) showed a tendency to decrease with the rise in temperature.

In the adsorption of heavy metals on barks, the optimum pH of the initial aqueous solution was the pH range 5.0–6.0.