

樹皮による重金属の吸着に関する研究

第2報 樹皮の重金属吸着機構¹⁾

城代 進²⁾・往西弘次³⁾・上原 徹²⁾・後藤輝男²⁾

Susumu JODAI²⁾, Hirotugu ONISHI³⁾, Toru UEHARA²⁾ and Teruo GOTO²⁾

Studies on the Adsorption of Heavy Metal on Bark.

Part 2. Adsorption Mechanism of Heavy Metal on Bark¹⁾

1. はじめに

¹⁾ 前報で報告したように樹皮は優れた重金属吸着性を有し、かつ経済性も高いので、将来有望な吸着剤として多くの分野で利用されるものと考えられる。しかし、その吸着機構についてはほとんど不明で、これが物理吸着あるいは化学吸着のいずれに基づくものであるかはいまだに解明されていない。これまでに著者ら¹⁾および Randall²⁾らの研究で、樹皮の重金属吸着能は多価フェノール構造をもつタンニン類の含有量に依存し、しかも吸着した重金属の一部はタンニンと化学結合することが示唆されている。

そこで本研究では、冷水抽出、アルコール抽出、1%アルカリ抽出および冷水-アルコール-1%アルカリ連続抽出したそれぞれの樹皮の重金属吸着量および吸着熱を求め、これより吸着機構を抽出成分量、重金属吸着量、吸着熱などの関連において総合的に検討し、樹皮による重金属吸着が物理吸着か化学吸着かのいずれによるものであるかを定量的に考察した。

2. 実験

2.1 試料および試薬

エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.) 樹皮およびベニマツ (*Pinus koraiensis* SIEB. et ZUCC.) 内樹皮、外樹皮を風乾後10~20メッシュにワイレーミルで粉碎したのち、常法³⁾にしたがい冷水抽出、アルコール抽出、1%

水酸化ナトリウム水溶液抽出および冷水-アルコール-1%水酸化ナトリウム水溶液連続抽出(以下全抽出と記す)したそれぞれの抽出樹皮および未抽出樹皮を20°C、飽和食塩水上で調湿後吸着剤として用いた。

重金属として Cu²⁺、Cd²⁺ および Cr³⁺ を用いた。その標準溶液の調製は前報¹⁾の方法にしたがって行なった。

2.2 吸着実験

調湿樹皮 1g と pH 6.0~6.5 にアンモニア水で調製した濃度 100ppm 重金属水溶液 100ml を 30°C で 24時間振とうし、樹皮に吸着した重金属の量を求めた。

2.3 重金属定量法

¹⁾ 重金属吸着樹皮は前報の方法にしたがって湿式分解し、重金属水溶液を調製した。この水溶液中の重金属を日立製170-70ゼーマン原子吸光分光光度計を用いて定量した。

2.4 吸着熱測定法

東京理工製 TCC-2 型双子型伝導微少熱量計を用いて、25°C における樹皮への重金属の吸着熱を測定した。調湿樹皮 0.5g をガラスアンプル中で脱気し、水 2g を加えてアンプルを封じ、樹皮を膨潤させたのち、熱量計にセットした。熱平衡に達したのちアンプルを破壊して、pH 6.8~7.0 で重金属濃度 100ppm の水溶液 30ml 中で樹皮をかく拌し、そのときの発熱量を吸着熱として求めた。なお、補償側にも同様に膨潤樹皮と蒸留水 30ml をセットした。

3. 結果および考察

3.1 吸着量

それぞれの抽出方法により得られた抽出成分量は Table 1 に示したようにいずれの場合もベニマツ内樹

※ 1 前報(第1報)城代 進, 往西弘次, 上原 徹, 後藤輝男, 島大農研報12, 102 (1978) 第28回日本木材学会大会において発表した(1978年4月)。

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

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

Table 1. Extractives content of bark used in this experiment.

Species	Extractives (%)			
	Cold water	Ethyl alcohol	1% NaOH aq. solution	Extractives-free
Ezomatsu	5.93	6.56	25.78	32.94
Benimatsu inner	19.39	36.96	57.13	65.35
outer	2.83	9.72	23.55	29.81

皮が最高であった。なかでも冷水抽出成分およびアルコール抽出成分はベニマツ内樹皮に特に多く、エゾマツ樹皮とベニマツ外樹皮はほとんど差異がなかった。冷水抽出成分およびアルコール抽出成分は樹皮の重金属吸着に最も関与すると考えられるタンニン類を含有しているから、タンニンとの化学結合により吸着を生じるような化学吸着性の強い重金属に対する樹皮の吸着能は冷水抽出成分およびアルコール抽出成分の多いベニマツ内樹皮が最高であると推察される。

未抽出樹皮および抽出樹皮の Cu^{2+} 、 Cr^{3+} および Cd^{2+} の吸着量をそれぞれ Fig. 1, 2 および 3 に示した。未抽出樹皮と抽出樹皮との Cu^{2+} 吸着量の差異は数 mg であり、 Cd^{2+} および Cr^{3+} のそれよりはかな

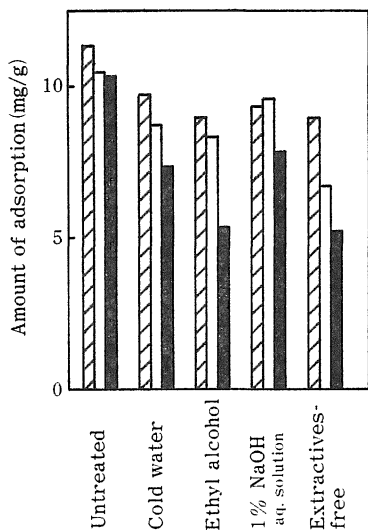


Fig. 1 Adsorption of copper (II) on bark extracted with various reagents.

▨ : Ezomatsu
 □ : Benimatsu (Inner bark)
 ■ : Benimatsu (Outer bark)

り少ない。また全抽出、アルコール抽出、冷水抽出、1%水酸化ナトリウム水溶液抽出の順に Cu^{2+} 吸着量はわずかであるが減少している。しかし、 Cd^{2+} および

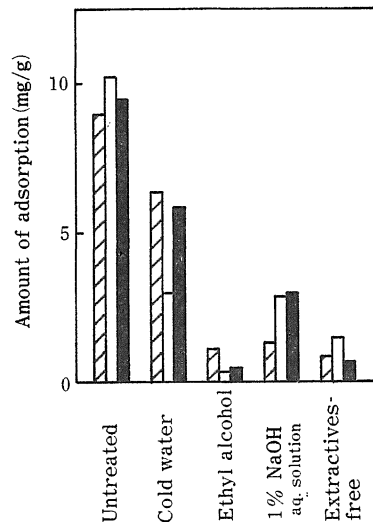


Fig. 2 Adsorption of chromium (III) on bark extracted with various reagents.

▨ : Ezomatsu
 □ : Benimatsu (Inner bark)
 ■ : Benimatsu (Outer bark)

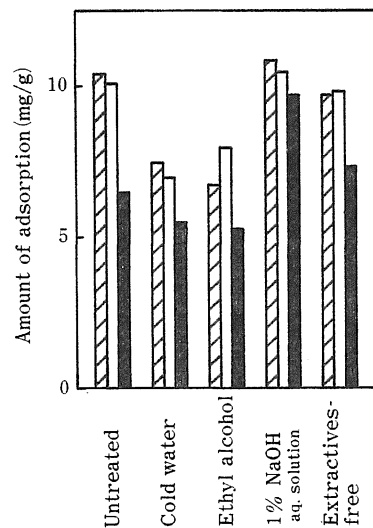


Fig. 3 Adsorption of cadmium (II) on bark extracted with various reagents.

▨ : Ezomatsu
 □ : Benimatsu (Inner bark)
 ■ : Benimatsu (Outer bark)

Cr^{3+} に比較して抽出成分の影響はほとんど受けない。したがって、 Cu^{2+} の吸着は物理吸着が強いと推定される。

一方、未抽出樹皮に比較して抽出樹皮の Cr^{3+} 吸着量は著しく減少した。このことから Cr^{3+} 吸着は抽出成分の影響を強く受け、化学吸着の強いことが推定される。また各樹皮の Cr^{3+} 吸着量の差から推定して、 Cr^{3+} 吸着に対する抽出成分の影響はアルコール抽出成分、全抽出成分、1%水酸化ナトリウム水溶液抽出成分、冷水抽出成分の順に弱くなっている。

Cd^{2+} の吸着量は未抽出樹皮と抽出樹皮とにおいて、 Cr^{3+} 吸着のような著しい差異が認められなく、また樹皮の Cd^{2+} 吸着に対する抽出成分の影響は冷水抽出成分およびアルコール抽出成分でほとんど同程度であった。したがって Cd^{2+} 吸着に対する抽出成分の影響は少ないと考えられる。そのため、 Cd^{2+} 吸着は物理吸着の割合が大きいと推定できる。また、1%水酸化ナトリウム水溶液抽出樹皮は未抽出樹皮よりも Cd^{2+} 吸着量が多い。これは1%水酸化ナトリウム水溶液抽出によって糖類、酸性成分などが抽出され、樹皮の細孔半径の拡大と、多孔質化により吸着表面積が増大したため、イオン半径の大きい Cd^{2+} が吸着され易くなったと考える。

樹皮と重金属との組合せによる吸着能の順位を吸着量から決定した。未抽出樹皮ではすべてイオン化傾向の低い Cu^{2+} がイオン化傾向の高い Cr^{3+} 、 Cd^{2+} よりも高い吸着量を与えた。このことは物理吸着性の強い Cu^{2+} が吸着され易く、化学吸着性の強い Cr^{3+} が吸着されにくいことを示している。各重金属についてみると、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} ではエゾマツ樹皮の吸着能が最高であり、 Cr^{3+} ではベニマツ内樹皮の吸着能が最高であった。すなわち、 Cu^{2+} および Cd^{2+} に対しては抽出成分の少ない樹皮の吸着能が高く、主として物理吸着が生じること

が考えられる。一方、 Cr^{3+} に対しては抽出成分の多い樹皮の吸着能が高く、反応性の強い Cr^{3+} と抽出成分との間に化学吸着が生じ易いと考えられる。

各樹皮について、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} および Cr^{3+} の吸着量を総計し重金属総吸着量として樹皮の吸着能を推定すると、ベニマツ内樹皮、エゾマツ樹皮、ベニマツ外樹皮の順に減少している。この順位は冷水抽出成分量の順位と同じであり、樹皮の重金属総吸着量と冷水抽出成分とは関連性があると考えられる。

冷水抽出樹皮あるいはアルコール抽出樹皮の重金属吸着量は Cu^{2+} 、 Cd^{2+} および Cr^{3+} の順に減少し、イオン化傾向の順位とは全く逆の傾向であった。これは冷水あるいはアルコール抽出により樹皮の化学吸着に関与すると考えられるタンニン類などの抽出成分が減少し、化学吸着よりも物理吸着が生じ易くなったためと考える。他の抽出樹皮においても化学吸着に関与する抽出成分の減少により、化学吸着が生じにくくなり、反応性の強い Cr^{3+} の吸着量が減少したと考える。

抽出樹皮の重金属吸着能順位は1%水酸化ナトリウム水溶液抽出樹皮を除いて、エゾマツ樹皮、ベニマツ内樹皮、ベニマツ外樹皮であった。このことは抽出により抽出成分が減少し、樹皮の物理吸着能の割合が増加したことを示すものである。

3.2 吸着熱

未抽出樹皮および冷水抽出樹皮について、樹皮 1g の重金属吸着熱を Table 2 に示した。未抽出樹皮の吸着熱曲線は Fig. 4 に示したように、数個の発熱ピークが認められた。このピークは重金属の樹皮細孔内拡散と吸着の段階を表わしていると考えられる。したがって、樹皮の重金属吸着は数回の段階を経て吸着平衡に達することが推察される。

未抽出樹皮の場合、吸着熱は 9~27 cal/g であり、最

Table 2 Heat of adsorption of heavy metal on unextracted and cold water extracted bark.

Extraction	Species	Heat of adsorption						
		cal/g-Bark			kcal/mol-Heavy metal			
		Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	
Unextracted	Ezomatsu	15.37	22.30	20.85	85.16	144.56	224.80	
	Benimatsu	inner	27.54	18.60	10.45	167.16	94.12	115.77
		outer	27.41	8.99	18.20	167.77	49.40	307.98
Cold water	Ezomatsu	1.13	0.00	5.88	7.33	0.00	88.80	
	Benimatsu	inner	6.70	0.30	7.31	48.30	5.20	115.77
		outer	1.47	0.00	4.62	12.71	0.00	93.29

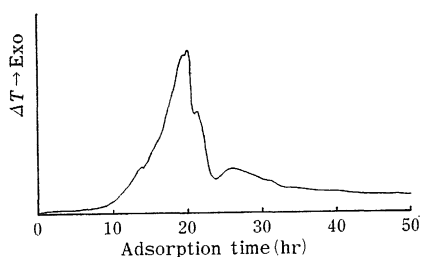


Fig. 4 Typical curve of heat of adsorption for adsorption of heavy metal on bark.
Bark ; Ezomatsu Heavy metal ; Cd²⁺

高の吸着熱はベニマツ内樹皮と Cu²⁺ で、また最低の吸着熱はベニマツ外樹皮と Cr³⁺ の組合せで得られた。すなわち、吸着熱は樹皮と重金属との組合せによりかなり相違がある。一方、冷水抽出樹皮の吸着熱は Cr³⁺ の場合いずれの樹皮についても測定が困難な程度に近い微少な熱量であった。これは冷水抽出によりタンニン類などが抽出され、Cr³⁺ との化学結合が生じなくなったためと考える。Cu²⁺ および Cd²⁺ についても未抽出樹皮と比較して冷水抽出樹皮の吸着熱はかなり減少した。このことから、冷水抽出成分は Cu²⁺ および Cd²⁺ の化学吸着にも関与していると推定される。

Table 2 に重金属 1 モルが未抽出樹皮あるいは冷水抽出樹皮に吸着した時の吸着熱を示した。表から明らかなように吸着熱が重金属によりかなり異なっている。すなわち、各重金属によって吸着エネルギーが異なることが明らかである。

一般に、物理吸着はファンデル・ワールスの力に基づき化学結合が認められない場合で吸着熱はせいぜい数 kcal/mol 程度である。他方化学吸着熱は化学結合に基づき、吸着熱は数 10 kcal/mol である。未抽出樹皮の重金属吸着熱は化学吸着熱よりもかなり大きく、この点検討を要する問題である。また、Table 2 に示したと同様に冷水抽出樹皮の重金属吸着熱は未抽出樹皮のそれと比較してかなり減少した。この結果からも、冷水抽出成分が重金属の化学吸着にかなり関与していると推定される。吸着熱の順位と吸着量の順位とは必ずしも一致しないことから、吸着熱は吸着量に依存しないことが明らかである。つまり吸着熱は吸着量よりも吸着した重金属の化学吸着と物理吸着との割合に支配される。その結果、同種類重金属で吸着量と吸着熱の順位が異なれば、吸着における物理吸着と化学吸着との割合に相違があると推定できる。

3.3 吸着機構

Table 3. Decrease in amount and heat of adsorption in the equilibrium state by cold water extraction treatment of bark.

Species	Heavy metal	Decrease (%)		Chemical adsorption	
		Amount of adsorption	Heat of adsorption		
Ezomatsu	Cu ²⁺	14.5	92.7	+	
	Cr ³⁺	21.1	100.0	+	
	Cd ²⁺	28.6	71.8	++	
Beni-matsu	inner	Cu ²⁺	15.8	75.7	+
		Cr ³⁺	70.2	98.7	++
		Cd ²⁺	30.2	30.1	++
	outer	Cu ²⁺	28.8	94.6	+
		Cr ³⁺	38.4	100.0	++
		Cd ²⁺	16.7	74.6	++

+ ; Low
++ ; Medium
+++ ; High

未抽出樹皮の重金属吸着量および吸着熱に対する冷水抽出樹皮のそれらの減少率を Table 3 に示した。そして吸着量および吸着熱の減少率の関係から化学吸着の割合を評価した。

例えば、ベニマツ内樹皮の Cr³⁺ 吸着では冷水抽出成分によって吸着熱は全吸着熱の98.4%を生じ、その時の冷水抽出成分による吸着量は全吸着量の70.2%である。このことから化学吸着は大きく関与していることが考えられる。つまり冷水抽出による吸着量の減少率が高いほど化学吸着の割合が大きいことになる。さらに吸着熱の減少率との関係から推定して、この結果をより明確にすることが可能となった。Table 3 から明らかなように、化学吸着の割合は各樹皮に対し、Cu²⁺ 吸着の場合最小であり、Cd²⁺ 吸着の場合は中程度で、とくにベニマツ内樹皮に対する Cr³⁺ 吸着の場合最高であると評価できる。

4. おわりに

吸着量、吸着熱および抽出成分を総合的関連において検討した結果、樹皮と重金属との組合せにより特有の吸着特性を有することが明らかになった。

樹皮による Cu²⁺ の吸着は物理吸着の割合が大であり、Cr³⁺ の吸着は化学吸着の割合が大きく、Cd²⁺ の吸着はその中間程度であった。また各重金属に対し、エゾマツ樹皮は物理吸着能が高く、ベニマツ内樹皮は抽出成分の影響を受け化学吸着能が高いと推論される。樹皮

が高性能な重金属吸着剤であることはすでに明確であり、適用条件、適性を見出すならば有効な吸着剤となるであろう。

本研究の実験にご協力いただいた専攻生森英樹氏に感謝の意を表す。

引用文献

1. 城代 進・往西弘次・上原 徹・後藤輝男：島大農

研報12：102-108, 1978.

2. RANDALL, J. M., BERMANN, R. L., GARRETT, V. and WAISS, A. C., Jr. : For. Prod. J. 24 (9) : 80-84, 1974.

3. 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.95.

4. MANTELL, C. L. (加納久雄・柳井弘訳)：吸着および吸着剤，技報堂，東京，1972，p.5.

Summary

The adsorption mechanisms of copper (II), cadmium (II) and chromium (III) on the bark of Ezomatsu (*Picea jezoensis* CARR.) and on the inner or outer bark of Benimatsu (*Pinus koraiensis* SIEB. et ZUCC.) were investigated. The unextracted bark and the bark extracted with cold water, alcohol and/or 1% sodium hydroxide aqueous solution were shaken with 100ppm heavy metal aqueous solution adjusted to pH 6.0-6.5 at 30°C, for 24 hours. The relative contribution of chemical adsorption and physical adsorption on the bark-heavy metal system was synthetically discussed from the experimental data of amount of adsorbed heavy metal, heat of adsorption and amount of extractives.

As the results, it was recognized that the adsorption behavior was characterized by the combination of bark and heavy metal. It was assumed that physical adsorption contributes dominantly as compared to chemical adsorption in the adsorption of copper (II) on barks, while the adsorption of chromium (III) is mainly dominated by chemical adsorption, and the adsorption mechanism of cadmium (II) is intermediate between that of copper (II) and chromium (III).

Estimating the relative contribution of chemical and physical adsorption on each bark, it was also elucidated that the adsorption of heavy metal on Ezomatsu bark is primary dominated by physical adsorption, and that on the inner bark of Benimatsu is mainly dominated by chemical adsorption.

On the adsorption of heavy metal on barks, it was seemed that the extractives contents of barks are the main factor which dominates the adsorption behavior.