

平成 16 年度卒業論文

バイオマスを用いた機能性材料の開発

生命工学技術科

生物環境コース 1 班

024-0034 岡

024-0039 小川

024-0084 鈴木

024-0144 本山

担当講師名 南澤 磨優覽

目次

1. 序論

2. 目的

3. 試薬・器具・機器

3-1. 使用した試薬

3-2. 検量線作成用の試薬の調整方法

3-2-1. Pb(II)の検量線溶液の調製

3-2-2. Cu(II)の検量線溶液の調製

3-2-3. Cd(II)の検量線溶液の調製

3-2-4. Zn(II)の検量線溶液の調製

3-2-5. 検量線溶液の pH 調整

3-3. 吸着用試料溶液の調製

3-3-1. Pb(II)の吸着用試料溶液の調製

3-3-2. Cu(II)の吸着用試料溶液の調製

3-3-3. Cd(II)の吸着用試料溶液の調製

3-3-4. Zn(II)の吸着用試料溶液の調製

3-3-5. 吸着用試料溶液の pH 調整

3-4. 乾燥 Biomaterial の合成

3-5. 使用した器具

3-6. 使用した機器

4. 実験

4-1. 吸着剤の合成方法

4-1-1. 未架橋 Biomaterial の合成方法

4-1-2. ケン化架橋 Biomaterial gel の合成方法

4-1-3. 未ケン化架橋 Biomaterial gel の合成方法

4-2. 吸着実験方法

4-2-1. Pb(II)吸着実験方法

4-2-2. Cu(II)吸着実験方法

4-2-3. Cd(II)吸着実験方法

4-2-4. Zn(II)吸着実験方法

4-2-5. 共存重金属イオン吸着実験方法

- 4-3. 原子吸光分光光度計(AAS)の使用方法
- 4-4. フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)の使用方法
 - 4-4-1. 測定資料の作成
 - 4-4-2. FT-IR 操作手順

5. 結果・考察

- 5-1. 未架橋 Biomaterial への重金属吸着
 - 5-1-1. 未架橋 Yuzu に対する Pb(II)の吸着結果
 - 5-1-2. 未架橋 Lemon に対する Pb(II)の吸着結果
 - 5-1-3. 考察
- 5-2. ケン化架橋 Biomaterial への重金属吸着
 - 5-2-1. ケン化架橋 Yuzu gel に対する各重金属イオンの吸着挙動の溶液 pH 依存性の検討
 - 5-2-1-1. Pb(II)の吸着結果
 - 5-2-1-2. Cu(II)の吸着結果
 - 5-2-1-3. Cd(II)の吸着結果
 - 5-2-1-4. Zn(II)の吸着結果
 - 5-2-1-5. 考察
 - 5-2-2. ケン化架橋 Yuzu gel の最大吸着量の検討
 - 5-2-2-1. Pb(II)の吸着結果
 - 5-2-2-2. Cu(II)の吸着結果
 - 5-2-2-3. Cd(II)の吸着結果
 - 5-2-2-4. Zn(II)の吸着結果
 - 5-2-2-5. 共存重金属イオンの吸着結果
 - 5-2-2-6. 考察
 - 5-2-3. ケン化架橋 Lemon gel の最大吸着量の検討
 - 5-2-3-1. Pb(II)の吸着結果
 - 5-2-3-2. Cu(II)の吸着結果
 - 5-2-3-3. Cd(II)の吸着結果
 - 5-2-3-4. Zn(II)の吸着結果
 - 5-2-3-5. 共存重金属イオンの吸着結果
 - 5-2-3-6. 考察
- 5-3. 未ケン化架橋 Biomaterial への重金属吸着
 - 5-3-1. 未ケン化架橋 Yuzu gel の最大吸着量の検討
 - 5-3-1-1. Pb(II)の吸着結果
 - 5-3-1-2. Cu(II)の吸着結果

- 5-3-1-3. Cd(II)の吸着結果
- 5-3-1-4. Zn(II)の吸着結果
- 5-3-1-5. 考察
- 5-3-2. 未ケン化架橋 Lemon gel の最大吸着量の検討
- 5-3-2-1. Pb(II)の吸着結果
- 5-3-2-2. Cu(II)の吸着結果
- 5-3-2-3. Cd(II)の吸着結果
- 5-3-2-4. Zn(II)の吸着結果
- 5-3-2-5. 考察
- 5-4. 架橋時間の検討
- 5-4-1. ケン化架橋 Yuzu gel に対して Pb(II)の吸着結果
- 5-4-2. ケン化架橋 Lemon gel に対して Pb(II)の吸着結果
- 5-4-3. 考察
- 5-5. 各 Biomaterial の FT-IR スペクトル
- 5-5-1. 各 Biomaterial の IR スペクトルの結果
- 5-5-2. 各 Biomaterial の IR スペクトルの考察

6. 結論

7. 個人考察

8. 参考文献

9. 図・グラフ

1. 序論

現在、石油資源は高分子製品、繊維、エネルギー、食品、医薬品など様々な分野、製品に利用され、20 世紀は、石油産業が中心となり発展した。そのため、化石燃料の大量消費が行われ、それにより地球環境の環境破壊と産業廃棄物の大量発生が引き起こされた。これは、世界の産業界が資源の大量消費、大量廃棄による利便性、効率性を優先させた工場や鉱山の運営、戦争による劣化ウラン弾などにより副産物として発生する重金属や人工の有機物が大量に流出していることがおもな原因になっている。これら廃棄物は難分解性で残留性が高いため、自然界では分解されずに残留、蓄積し、地球温暖化、酸性雨、ホルモン様物質など様々な地球環境問題を引き起こしている。中でも水系への重金属汚染は生命活動に深刻な影響を及ぼし、深刻な世界的問題となっている。日本でも有機水銀が原因である水俣病²⁾や、カドミウムが原因であるイタイイタイ病などが挙げられる³⁾。近年、重金属による水質汚染はほぼ基準値に達している⁴⁾。しかし、水質汚染や土壌汚染はなくなっていないので問題として残っている。

21 世紀はこれら諸問題を踏まえた循環型社会の構築が目的とされ、それには環境修復を伴うゼロエミッションの取組みが不可欠である⁵⁾。私たちはこの取組みの一環として先に述べた重金属を貴重な資源と考え、水環境中から除去・回収することを考えた。現在、重金属のおもな除去方法として、イオン交換分離、共存分離法、溶媒抽出などが行われている⁶⁾。しかし、これらの方法は迅速性や操作性、なにより広範囲の汚染物質の除去にはコストがかかるため、経済的余裕のない国では対応しきれていないのが現状である⁸⁾。そこで、ゼロエミッションの観点から大量に廃棄されているバイオマスをも重金属除去に活用することを考えた。

金属捕集材としては一般的に無機系及び石油系バイオマスの活性炭、ゼオライト、イオン交換体などが用いられている。しかし、これらは材料の合成や化学処理等の前処理に時間とコストがかかる⁹⁾¹⁰⁾。そこで私たちはすでに多くの分野での活用が期待され、研究されている、キチン及びその誘導体であるキトサン¹¹⁻¹³⁾に代表される再生可能なバイオマスの活用を試みた。本実験ではセルロース骨格の植物性バイオマスを用いて、前処理に手間がかからず安価な金属捕集材の開発を目的とした。セルロースは先に挙げたキチン・キトサンと似た構造をもち¹⁴⁾、さらに地球上で最も多く存在する有機資源である¹⁵⁾。そこで私たちは、食品製造の過程で大量に廃棄されている植物由来の柑橘系バイオマスに着目し、おもにアジア圏で馴染みのある Yuzu、欧米で重要な高い Lemon の搾汁残渣を用いた水環境の重金属の捕集能力に関する基礎的検討を行った。

2. 目的

前年度は産廃バイオマスである紅茶粕、緑茶粕、烏龍茶粕、三年晩茶粕、アロエ粕、柚子粕に着目し、水環境での重金属の捕集能力に関する基礎的検討を行った¹⁶⁾。その結果、私たちの生活するアジア圏で馴染みのあるセルロースを基本骨格とする植物性バイオマスである Yuzu が水中でキチン・キトサンと同じような重金属吸着挙動を示すことがわかった。キチン・キトサンはセルロースに似た構造を持っていて、セルロースの一部の水酸基がアミノ基に置換された D-グルコサミンを基本構造として高分子構造をとっている。また、Yuzu は D-グルコサミンの他にペクチン酸を含んでいて、このペクチン酸も重金属の吸着に関係していると考えられた。そして今年度は新たに、この Yuzu と同じ植物由来であり、柑橘系バイオマスであるとくに欧米を中心として世界中で需要が高い Lemon に着目した。

Yuzu、Lemon は需要こそ多いものの再利用の手段がなく食品製造の過程で大量に廃棄されている。これらのバイオマスを新たな機能性材料として活用することができれば、廃棄物を再利用するので低コストで用いることができ、循環型社会を目指すゼロエミッションの取組みの一環となると考えた。そこで機能性材料の一つとして、前述した重金属を水環境中より除去するために去年まで用いてきた Yuzu、新たに Lemon を重金属吸着剤として用いることを試みた。

去年までの結果より Yuzu は、そのまま使用すると溶液中に Yuzu より溶け出した低分子のペクチン酸が原因となって粘性が出てしまうことが分かっている。その粘性のために重金属濃度測定が非常に困難だった。今年は、低分子のペクチン酸の溶出を抑え、より重金属吸着剤として利用しやすくすることを考えた。その方法として、牧野等¹⁷⁾によって報告されているペクチン酸を植物の骨格であるセルロースに架橋させる方法を基にした。それぞれフリーズドライ製法で十分に乾燥させた後に粉碎して吸着剤として用いた系と、搾汁残渣をケン化させたのちエピクロロヒドリンを用いて架橋させた系を吸着剤として用いた。重金属には Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)を用い、バッチ法にて原子吸光分析により、水溶液中での吸着挙動を検討した。また、吸着剤合成方法の架橋時間、ケン化の有無、pH による影響、共存イオンの影響についても検討した。これらの結果をふまえて FT-IR による吸着剤のキャラクタリゼーションを検討した。

3. 器具・試料・機器

3-1 使用した試薬

Pb 標準液 (1000 ppm)	化学分析用	関東化学株式会社
Cu 標準液 (1000 ppm)	化学分析用	関東化学株式会社
Cd 標準液 (1000 ppm)	化学分析用	関東化学株式会社
Zn 標準液 (1000 ppm)	化学分析用	関東化学株式会社

アンモニア水溶液 特級試薬 和光純薬工業株式会社

硝酸 特級試薬 和光純薬工業株式会社

キミツキトサン 君津化学工業

ゼオライト 日本大学提供

柚子 株式会社アスキー

レモン

pH 標準液 BECKMAN

液体窒素 東京ティサン

3-2 検量線作成用の試薬の調製方法

原子吸光分光光度計は吸光度から溶液中の金属の濃度を測定するので基準となる濃度とその吸光度が必要となるため一定濃度の標準液を調製し検量線を作らなくてはならないため下記の方法で pH2、3、4、5、6、7 の標準液を作成した。

3-2-1 Pb(II)2、4、6、8、10 ppm 溶液の調製

- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 100 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 標準液とした。
- ・ Pb 10 ppm 溶液からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 2 ppm 標準液とした。
- ・ Pb 10 ppm 溶液からホールピペットで 4 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 4 ppm 標準液とした。
- ・ Pb 10 ppm 溶液からホールピペットで 6 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 6 ppm 標準液とした。
- ・ Pb 10 ppm 溶液からホールピペットで 8 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 8 ppm 標準液とした。

3-2-2 Cu(II)2、4、6、8、10 ppm 溶液の調製

- ・ Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 100 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 標準液とした。
- ・ Cu 10 ppm 溶液からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 2 ppm 標準液とした。
- ・ Cu 10 ppm 溶液からホールピペットで 4 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 4 ppm 標準液とした。
- ・ Cu 10 ppm 溶液からホールピペットで 6 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 6 ppm 標準液とした。
- ・ Cu 10 ppm 溶液からホールピペットで 8 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 8 ppm 標準液とした。

3-2-3 Cd(II) 1、2、3、4、5、10 ppm 溶液の調製

- ・ Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 100 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 標準液とした。
- ・ Cd 10 ppm 溶液からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 1 ppm 標準液とした。
- ・ Cd 10 ppm 溶液からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 2 ppm 標準液とした。
- ・ Cd 10 ppm 溶液からホールピペットで 3 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 3 ppm 標準液とした。
- ・ Cd 10 ppm 溶液からホールピペットで 4 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 4 ppm 標準液とした。
- ・ Cd 10 ppm 溶液からホールピペットで 5 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 5 ppm 標準液とした。

3-2-4 Zn(II) 0.5、1、1.5、10 ppm 溶液の調製

- ・ Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 100 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 標準液とした。
- ・ Zn 10 ppm 溶液からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 20 ml メスフラスコにメスアップし 0.5 ppm 標準液とした。
- ・ Zn 10 ppm 溶液からホールピペットで 1 ml とり蒸留水で 10 ml メスフラスコにメスアップし 1 ppm 標準液とした。
- ・ Zn 10 ppm 溶液からホールピペットで 3 ml とり蒸留水で 20 ml メスフラスコにメスアップし 1.5 ppm 標準液とした。

3-2-5 検量線溶液の pH 調整

以上の方法で調整した濃度 0.5~10 ppm の各標準液をアンモニア水と硝酸を用い、pH2, 3, 4, 5, 6, 7 に調整した。

3-3 吸着用試料溶液の調製方法

重金属吸着実験に使用した各濃度の重金属溶液は以下の手順で調製した。

3-3-1 Pb(II)10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液の調製

- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 20 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 100 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 40 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 200 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 60 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 300 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 80 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 400 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 120 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 600 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 160 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 800 ppm 試料溶液とした。
- ・ Pb 標準液 (1000 ppm) をそのまま使用した。

3-3-2 Cu(II)10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液の調製

- ・ Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 試料溶液とした。
- ・ Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 20 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 100 ppm 試料溶液とした。
- ・ Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 40 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 200 ppm 試料溶液とした。
- ・ Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 60 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 300 ppm 試料溶液とした。
- ・ Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 80 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラス

- コにメスアップし 400 ppm 試料溶液とした。
- Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 120 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 600 ppm 試料溶液とした。
- Cu 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 160 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 800 ppm 試料溶液とした。
- Cu 標準液 (1000 ppm) をそのまま使用した。

3-3-3 Cd(II) 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液の調製

- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 20 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 100 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 40 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 200 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 60 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 300 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 80 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 400 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 120 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 600 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 160 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 800 ppm 試料溶液とした。
- Cd 標準液 (1000 ppm) をそのまま使用した。

3-3-4 Zn(II) 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液の調製

- Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 試料溶液とした。
- Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 20 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 100 ppm 試料溶液とした。
- Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 40 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 200 ppm 試料溶液とした。
- Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 60 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 300 ppm 試料溶液とした。
- Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 80 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラス

コにメスアップし 400 ppm 試料溶液とした。

- ・ Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 120 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 600 ppm 試料溶液とした。
- ・ Zn 標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 160 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 800 ppm 試料溶液とした。
- ・ Zn 標準液 (1000 ppm) をそのまま使用した。

3-3-5 共存重金属イオン溶液の調製 10 ppm、50 ppm、100 ppm、150 ppm、200 ppm、250 ppm 溶液の調製

- ・ 各標準液 (Pb、Cu、Cd、Zn、1000 ppm) からホールピペットで 2 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 10 ppm 試料溶液とした。
- ・ 各標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 10 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 50 ppm 試料溶液とした。
- ・ 各標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 20 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 100 ppm 試料溶液とした。
- ・ 各標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 30 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 150 ppm 試料溶液とした。
- ・ 各標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 40 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 200 ppm 試料溶液とした。
- ・ 各標準液 (1000 ppm) からホールピペットで 50 ml とり蒸留水で 200 ml メスフラスコにメスアップし 250 ppm 試料溶液とした。

3-3-6 吸着用試料溶液の pH 調整

以上の方法で調整した各重金属溶液をアンモニア水と硝酸を用い、pH を調整した。

3-4 乾燥 Biomaterial の合成

Yuzu、Lemon は水分をふくんでいるので、そのままでは正確な吸着量を測定できないため下記の方法でフリーズドライ乾燥機処理を行った。

- ① Yuzu, Lemon をナス型フラスコに入れた
 - ② Yuzu, Lemon の入ったナス型フラスコを液体窒素に入れ凍結させた。
 - ③ ナス型フラスコを吸引装置に付け水分を抜き取った。
 - ④ ①～③の手順を繰り返し完全に水分を抜いた。
- これを乾燥 Biomaterial とした。

3-5 使用した器具

ビーカー 50 ml、100 ml、200 ml、300 ml、500 ml
メスフラスコ 10 ml、20 ml、50 ml、100 ml、200 ml
ホールピペット 1 ml、2 ml、3 ml、4 ml、5 ml、10 ml、20 ml、30 ml、50 ml
バスツールピペット
ナス型フラスコ 300 ml、500 ml、1000 ml
三角フラスコ 200 ml、300 ml、500 ml、1000 ml、2000 ml、3000 ml
シリンジ
葉さじ
ろうと
ろ紙
試験管
ウォーターバス
スターラー
攪拌子
pH メーター
安全ピペッター
ピペット架台
メンブレンフィルター

3-6 使用した機具

原子吸光分光光度計
凍結乾燥機
フーリエ変換赤外分光光度計
電子天秤

4. 操作・方法

4-1 吸着剤の合成方法

各種吸着剤を以下の手順で合成した。

4-1-1 未架橋 Biomaterial の合成方法

① 乾燥 Biomaterial を 10.5 g を 500 ml 三角フラスコに量り取り、80 vol% エタノールを 500 ml 加え、スターラーを用いて室温で 16 時間攪拌した。

② 攪拌後、フリーズドライ乾燥処理を行った。

これを未架橋 Biomaterial とした。

4-1-2 ケン化架橋 Biomaterial gel の合成方法

① 4-4-1 ②の続きより、フリーズドライ乾燥処理後、未架橋 Biomaterial を 500 ml 三角フラスコにうつした。

② そこに、50 wt% アセトン水溶液を 200 ml 量ったものに 160 mg の水酸化ナトリウムを加えた溶液を加え、25 °C のウォーターバスに入れ、スターラーで 1 時間攪拌した。

③ 攪拌後、濾過した。残渣を 50 wt% アセトン 100 ml で洗浄し、再び濾過した。

④ 残渣を三角フラスコに戻し、ジメチルスルホキシドを 60 ml、50 wt% アセトン水溶液 300 ml 加え、スターラーで 1 時間攪拌した。

⑤ そこに、エピクロロヒドリンを 20 ml 加え、1 時間攪拌した。

⑥ さらに、5 M の水酸化ナトリウム水溶液を 50 ml 加え、50 °C のウォーターバスに入れ、スターラーで 5 時間攪拌した。

⑦ 攪拌後、濾過した。残渣を 500 ml 三角フラスコにうつし、70 vol% エタノール 100 ml で洗浄し、濾過した。

⑧ pH が 7 付近になるまで⑦を繰り返した。

⑨ 洗浄後、0.5 M の Cl を 300 ml 加えて攪拌した。

⑩ 攪拌後、濾過した。残渣を 500 ml 三角フラスコにうつし、70 % エタノール 100 ml で洗浄し、濾過した。

⑪ pH が 7 付近になるまで⑩を繰り返した。

⑫ 洗浄後、200 ml の蒸留水を加え、50 °C のウォーターバスに入れ、スターラーで 1.5 時間攪拌した。

⑬ 攪拌後、濾過し、残渣をフリーズドライ乾燥処理した。

これをケン化架橋 Biomaterial gel とした。

4-1-3 未ケン化架橋 Biomaterial gel の合成方法

① 4-1-1 ②の続きより、フリーズドライ乾燥処理後、未架橋 Biomaterial を 500 ml

三角フラスコにうつした。

② 50 wt%アセトン 100 ml で洗浄し、濾過した。

③ 残渣を三角フラスコに戻し、ジメチルスルホキシドを 60 ml、50 wt%アセトン水溶液 300 ml 加え、スターラーで 1 時間攪拌した。

④ そこに、エピクロロヒドリンを 20 ml 加え、1 時間攪拌した。

⑤ さらに、5 M の水酸化ナトリウム水溶液を 50 ml 加え、50 °C のウォーターバスに入れ、スターラーで 5 時間攪拌した。

⑥ 攪拌後、濾過した。残渣を 500 ml 三角フラスコにうつし、70 vol%エタノール 100 ml で洗浄し、濾過した。

⑦ pH が 7 付近になるまで⑥を繰り返した。

⑧ 洗浄後、0.5 M の塩酸を 300 ml 加えて攪拌した。

⑨ 攪拌後、濾過した。残渣を 500 ml 三角フラスコにうつし、70 %エタノール 100 ml で洗浄し、濾過した。

⑩ pH が 7 付近になるまで⑨を繰り返した。

⑪ 洗浄後、200 ml の蒸留水を加え、50 °C のウォーターバスに入れ、スターラーで 1.5 時間攪拌した。

⑫ 攪拌後、濾過し、残渣をフリーズドライ乾燥処理した。

これを未ケン化架橋 Biomaterial gel とした。

4-2 吸着実験方法

重金属溶液の吸着実験は以下の手順で行った。

4-2-1 Pb 吸着実験

① pH を調整した Pb(II) 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液 200 ml に対し、吸着剤を 1.0 g 加え、スターラーで攪拌した。

② 攪拌開始前に 0 min として溶液をシリンジで 12 mL 採取し、攪拌を始め 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、1440 min の各時間で溶液をシリンジで 12 mL 採取し、メンブレンフィルターで濾過した。

③ 採取した溶液は、原子吸光光度計により、重金属の残存濃度を測定した。

④ 吸着実験後の吸着剤は、濾過後、冷凍保存した。

4-2-2 Cu 吸着実験

① pH を調整した Cu(II) 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液 200 ml に対し、吸着剤を 1.0 g 加え、スターラーで攪拌し

- た。
- ② 攪拌開始前に 0 min として溶液をシリンジで 12 mL 採取し、攪拌を始め 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、1440 min の各時間で溶液をシリンジで 12 mL 採取し、メンブレンフィルターで濾過した。
 - ③ 採取した溶液は、原子吸光光度計により、残存濃度を測定した。
 - ④ 吸着実験後の吸着剤は、濾過後、冷凍保存した。

4-2-3 Cd 吸着実験

- ① pH を調整した Cd(II) 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液 200 ml に対し、吸着剤を 1.0 g 加え、スターラーで攪拌した。
- ② 攪拌開始前に 0 min として溶液をシリンジで 12 mL 採取し、攪拌を始め 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、1440 min の各時間で溶液をシリンジで 12 mL 採取し、メンブレンフィルターで濾過した。
- ③ 採取した溶液は、原子吸光光度計により、残存濃度を測定した。
- ④ 吸着実験後の吸着剤は、濾過後、冷凍保存した。

4-2-4 Zn 吸着実験

- ① pH を調整した Zn(II) 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm 溶液 200 ml に対し、吸着剤を 1.0 g 加え、スターラーで攪拌した。
- ② 攪拌開始前に 0 min として溶液をシリンジで 12 mL 採取し、攪拌を始め 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、1440 min の各時間で溶液をシリンジで 12 mL 採取し、メンブレンフィルターで濾過した。
- ③ 採取した溶液は、原子吸光光度計により、残存濃度を測定した。
- ④ 吸着実験後の吸着剤は、濾過後、冷凍保存した。

4-2-5 共存重金属イオン吸着実験

- ① pH を調整した共存重金属イオン溶液 10 ppm、50 ppm、100 ppm、150 ppm、200 ppm、250 ppm 溶液 200 ml に対し、吸着剤を 1.0 g 加え、スターラーで攪拌した。
- ② 攪拌開始前から、0 min として溶液をシリンジで 12 mL 採取し、攪拌を始め 10 min、20 min、30 min、60 min、1440 min に溶液を 12 mL 採取し、メンブレンフィルターで濾過した。

③ 採取した溶液は、原子吸光光度計により、残存濃度を測定した。

④ 吸着実験後の吸着剤は、濾過後、冷凍保存した。

4-3 原子吸光分光光度計の使用法

重金属吸着実験後、溶液の残存濃度は原子吸光光度計を用いて測定を行った。

4-3-1 器具名

原子吸光分光光度計：SAS7500（セイコー電子工業製）

ランプ：ホロカソードランプ（浜松ホトニクス製）

燃料ガス：アセチレンガス

助燃ガス：空気

4-3-2 主に使用するキーボードの各キーの機能

・ ファンクションキー…… [f・1～f・10]

画面最下段に表示されているメニューに対応。このキーを用いて分析するための各種の操作を進めていく。画面上の文字が白色であれば処理可能で青色であれば処理が不可能であることを示す。

・ エスケープキー…… [ESC]

分析条件の変更や入力、マルチウィンドでの各種の操作を終了して、元の画面に復帰するときに用いる。

・ カーソルコントロールキー

カーソルの移動に使用する。

・ バックスペースキー…… [BS]

文字列や数式の入力に使用する。使用すると1字削除してカーソルが1つ戻る。

・ リターンキー

各種の選択を必要とする項目の内容を確定するのに使用する。

4-3-3 原子吸光光度計の操作

試料溶液の測定は以下の手順で行った。

4-3-3-1 ホロカソードランプの取り付け

① 機器のターレットに検出・定量しようとする元素のホロカソードランプを装置する。

4-3-3-2 フレーム分析の指定

① 機器・パソコンの電源を入れる。

② STDTEM DISK（SAS7500 コピーの赤いディスク）を上段に入れる。

- ③ 「SAS7500」の画面を確認する。
- ④ フレーム (f・1 キー) を選択する。

4-3-3-3 初期化

- ① 波長校正 (f・4 キー) を選択し「初期化」をリターン (点滅している場合選択可能)
- ② 初期化が終わったら ESC キーで戻る。

4-3-3-4 マニュアル分析の指定

- ① マニュアル (f・1 キー) を選択し、画面下に「1.ランプ 2.条件 3.ピーク 4.スペクトル 5.バーナー 6.流線図 7.検量線 8.定量 9.感度 0、戻る」が表示されていることを確認する。
 - ② これを1から順にやっていく
- ※ ただし6.流線図と9.感度はやらなくてよい

4-3-3-5 ホロカソードランプの設定

- ① マニュアル (f・1 キー) を選択し、画面に表示してあるターレット番号が機器に装置されているホロカソードランプと同じになるように入力する。
- ※ ただし、装置されているホロカソードランプにランプ識別アダプターがある場合は、そのランプ名が表示される。
- ② ESC キーで戻る。
 - ③ 連続で複数の定量分析を行う場合、次に行う分析対象元素のランプを補助点灯しておくといよい。
 - ④ ホロカソードランプは点灯直後には不安定な場合があるので、分析を行う試料の調製前に点灯しておくべきである。

4-3-3-6 分析条件設定

- ① 条件 (f・2 キー) を選択し画面左の「測定元素」に測定する元素を入力する。
- ② リターンキーを押し、「吸光」を選択する。ESC キーを押すと、測定元素に合うように波長校正が行われる。

4-3-3-7 分析線決定

- ① ピーク (f・3 キー) を選択しスペクトル表示を確認する。(複雑なスペクトルで接線を設定したと思われる場合は、カーソルキーで本物のピークに移動させる。
- ② その後 SHIFT キーと HELP キーを同時に押し、光軸調整を行う。

4-3-3-8 ピークプロファイル表示

- ① スペクトル (f・4 キー) を選択し「単一表示」を選択する。
- ② ESC キーで戻る。

4-3-3-9 給水

- ① 機器の右側にある青いホースのコックを開く。
- ② ドラフト内の緑色のホースから水が出ていることを確認する。

4-3-3-10 助燃ガス (空気) の流量調製

- ① 原子吸光分光光度計の下にあるコンプレッサーのコンセントを入れる。
- ② 2,3分たったらコンプレッサー下のコックを閉める。

4-3-3-11 燃料ガス (アセチレンガス) の流量調節

- ① 校舎外にある倉庫へ行き、鍵を開ける (鍵の番号 958)。
- ② アセチレンボンベの上にある赤いひねりを開く (反時計回りで 3 回転程度)。
※ このとき 1 次側圧力と 2 次側圧力のメーターのあるひねりは動かさない。
※ アセチレンボンベ 1 次側圧力 (右側メーター) が 5 kg/cm であることを確認する。
5 kg/cm 以下だった場合交換する。
- ③ アセチレンボンベのボルトを反時計回りで 1 回転程度開く。
- ④ 教室内の原子吸光分光光度計 (セイコー電子工業製) の右側にあるアセチレンガスの
緑色のバーを縦にする。
※ 1 kg/cm 以上にならないようにする。
※ 黒のひねりは動かさない。

4-3-3-12 換気の確認

- ① 原子吸光分光光度計上のダクトをメモリが OPEN になるまで開き吸引が行われていることを確認する。
- ② 吸引が行われていない場合ドラフトのスイッチを開にする。

4-3-3-13 フレームの点火

- ① バーナー (f・5 キー) を選択し、点火を選択する。又は機器本体の点火のスイッチで点火する。
- ② SHIFT キーと f・5 キーを同時に押しゼロセットをする。(フレームの点火・消化の時
には吸引チューブは水につけておかない。また、点火の際「燃料ガス圧の低下」または
「助燃ガス圧の低下」というメッセージがでてでも何回か点火の動作を繰り返す。
- ③ それでもメッセージが出た場合はボンベやコンプレッサーの周りを再確認する。通常
のガス圧が確認されない限りは機器に点火することはできない。

4-3-3-14 検量線作成

- ① 検量線 (f・7 キー) を選択し、吸引チューブを検量線溶液につけ、吸引する (溶液はよく攪拌してから吸引する)。
- ② ピークが現れ、フレームが十分に安定 (紫色のバックグラウンド線と平行) したら、リターンキーを押して吸光度を測定する。
- ③ 音が鳴ったら測定を終了し、ESC キーを押し、吸引チューブを蒸留水に戻す。
- ④ 上記の測定条件を必要な検量線溶液がすべて終了するまで繰り返す。
 - ※ フレームには重的要因が多く含まれるため、定量分析を行う場合には検量線溶液と試料溶液の吸光度測定は同時に行わなくてはならない。又、試料についての測定をやり直す場合は検量線溶液も再度製作しなくてはならない。
 - ※ 吸光度測定中、ゼロセットはこまめに行う。又、モニター画面のスケールを変更する場合は GRPH キーを押す。

4-3-3-15 検量線 (計算)

- ① 「計算」を選択し「回数」1 でリターンキーを押す。次に、「荷重」無でリターンキーを押すと検量線が表示される。
- ② 印刷する場合はプリンターに電源を入れ、SHIF と COPY のキーを同時に押す。

4-3-3-16 未知試料の測定

- ① 定量 (f・8 キー) を選択し、4-4-3-15. 検量線 (計算) と同様に試料の吸光度と濃度の測定を行う。

4-3-3-17 フレームの消火

- ① バーナー (f・5 キー) を選択し、消火を選択する。又は機器本体の消火のスイッチで消化する。
 - ※ アセチレンガスの消耗を少なくするためフレームはこまめに消火するとよい。

4-3-3-18 測定の終了操作

- ② コンプレッサー下のねじを開け、コンセントを抜く。
- ③ アセチレンポンペの元を閉め赤いひねりを閉める。
- ④ 戻り (f・10 キー) を選択し、ESC キーを 1 回押し、さらに戻り (f・10 キー) を押して最初の画面に戻る。

4-3-3-19 ガス抜き

- ① 保守調製 (f・4 キー) を選択し、その後ガス抜き (f・3 キー) を選択する。

- ②「アセチレン」を選択しガス圧が0になったら次に空気を選択し空気のガス圧も0になったらアセチレンの緑色のバーを倒して閉める。

4-3-3-20 機器類の終了操作

- ① SYSTEM DISK を抜いて、パソコンと本体の電源を切る。
- ② ドレインを閉め、給水コックを閉める。
- ③ ドラフト内の緑色のホースから水が出てないことを確認しドラフトを閉める。

4-4 フーリエ変換赤外分光光度計の使用法

吸着剤のキャラクタリゼーションを検討するため、フーリエ変換赤外分光光度計による測定を行った。

4-4-1 測定資料の作成

- ① 冷凍保存していた Biomaterial をナス型フラスコに入れ、フリーズドライ乾燥処理した。
- ② フリーズドライ乾燥処理後、めのう乳鉢に移し、十分に粉砕した後、バイオマス 1、KBr 粉末 5 の割合で加え、すりつぶし均質に混合した。
※ このとき、粉砕はなるべく粒度を細かくし、又、KBr は吸湿性があるので手早く行った。
※ また試料が粗い場合は乳鉢でよくすり潰してから使用した。
- ③ 続いて、この調製した試料を徐々に加圧して透明な円盤ディスクを成型して、以上 KBr 法で FT-IR 測定を行った。

4-4-2 FT-IR 操作手順

- ① FT-IR の電源を入れる
- ② コンピューターの電源を入れる
- ③ IR のソフトを開く
- ④ 「スペクトル測定」を開く
- ⑤ 「パラメーターバックグラウンド」を測定・確認する
※ 縦軸のサンプルを single、バックグラウンドを single で測定
- ⑥ ポリスチレンフィルムを設置する
- ⑦ 「パラメーターサンプル」で測定・確認する
※ 縦軸のサンプルを %T、バックグラウンドを single で測定
- ⑧ サンプルを設置する
- ⑨ 「パラメーターサンプル」で測定する

- ※ 縦軸のサンプルを %T、バックグラウンドを single で測定
 ⑩ 「スペクトル解析」でスペクトル補正し、保存・印刷する

⑪ 図表生成 B)

⑫ ⑪-1 表架

⑬ Fig.1 の pH

⑭ の縦軸を

⑮ ⑬ になつて

⑯ Fig.33 に

⑰ Pb(II)イ

⑱ のし縦軸を

⑲ ⑱ も高いに

⑳ Fig.34

㉑ ㉒-1-2

㉒ Fig.2 の

㉓ 1440 分の

㉔ ㉔ も高いに

㉕ Fig.34

㉖ P

㉗ し

㉘ ㉘

㉙ ㉙

㉚ ㉚-1

㉛ ㉛

㉜ し

㉝ し

㉞ ㉞に

㉟ ㉟

㊱ ㊱

㊲ ㊲

㊳ ㊳

㊴ ㊴

㊵ ㊵

㊶ ㊶

㊷ ㊷

㊸ ㊸

㊹ ㊹

5. 結果・考察

5-1 未架橋 Biomaterial の吸着結果

5-1-1 未架橋 Yuzu の吸着結果

- ・ Fig.1に pH 4 における未架橋 Yuzu への 10 ppm Pb(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 20 分で吸着率 84.95 %に達し、それ以降は平衡になった。
- ・ Fig.33に pH 4 における未架橋 Yuzu への 10 ~ 1000 ppm までの Pb(II)水溶液中の Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 200 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかに上昇し続けている。1000 ppm の段階でも平衡にならなかった。
- ・ 最も高い吸着量は 58.14 mg g^{-1} だった。

5-1-2 未架橋 Lemon の吸着結果

- ・ Fig.2 ~ Fig.5 に pH 4 における未架橋 Lemon への 10 ppm Pb(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。どのグラフも吸着開始から 180 分で平衡になり、最も高い吸着率は 96.53 %となった。
- ・ Fig.34に pH 4 における未架橋 Lemon への 10 ~ 1000 ppm までの Pb(II)水溶液中の Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 200 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかに上昇し続けている。1000 ppm の段階でも平衡にならなかった。
- ・ 最も高い吸着量は 80.50 mg g^{-1} だった。

5-2

5-1-3 考察

未架橋 Yuzu は未架橋 Lemon に比べ吸着速度が早く、開始 20 分で平衡に達した。しかし、吸着率では未架橋 Lemon が 90 %を超える良好な結果となった。

しかし、未架橋 Biomaterial では吸着実験の際に、重金属溶液に粘性が出てしまい、操作に支障をもたらした。この粘性は未架橋 Biomaterial に含まれているペクチン質や水溶性成分などが溶液中に溶出し、粘性が生じたと考えられる。

5-2 ケン化架橋 Biomaterial gel の吸着結果

5-2-1 pH 別の各重金属イオンの吸着結果

吸着実験において各重金属イオンがバイオマスに最もよく吸着する pH の条件を検討した。

5-2-1-1 Pb(II)の吸着結果

- ・ Fig.82に pH 2、3、4、5、6、7 におけるケン化架橋 Yuzu gel への Pb(II)イオンの吸着経時変化を示す。Fig.82 より Pb(II)の最適 pH は 4 とした。

5-2-1-2 Cu(II)の吸着結果

- Fig.83にpH 2、3、4、5、6、7におけるケン化架橋 Yuzu gel への Cu(II)イオンの吸着経時変化を示す。Fig.83より Cu(II)の最適 pH は 4 とした。

5-2-1-3 Cd(II)の吸着結果

- Fig.84にpH 2、3、4、5、6、7におけるケン化架橋 Yuzu gel への Cd(II)イオンの吸着経時変化を示す。Fig.84より Cd(II)の最適 pH は 4 とした。

5-2-1-4 Zn(II)の吸着結果

- Fig.85にpH 2、3、4、5、6、7におけるケン化架橋 Yuzu gel への Zn(II)イオンの吸着経時変化を示す。Fig.85より Zn(II)の最適 pH は 5 とした。

5-2-1-5 考察

Pb(II)はケン化架橋 Yuzu gel に対して pH 2 ~ 6 の範囲で吸着率 100 % 付近を示し、Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)では pH 4 ~ 5 で 90 % を超える安定した高い吸着率を示した。Zn(II)は pH 4 より pH 5 の方が高い吸着率を示した。そのため、Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)は pH 4、Zn(II)では pH 5 を最適 pH とした。全ての重金属は pH 7 以上になると吸着率は大幅に減少した。これは重金属が溶液中に水酸化物を形成し、析出してしまい、ケン化架橋 Yuzu gel に吸着しなかったためと考えられる。

5-2-2 ケン化架橋 Yuzu gel の吸着結果

5-2-2-1 Pb(II)の吸着結果

- Fig.6 ~ Fig.9にpH 4におけるケン化架橋 Yuzu gel への 10 ppm Pb(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。どのグラフからも吸着開始から 20 分で吸着率 96 % に達し、それ以降は平衡になった。
- Fig.35、Fig.36にpH 4におけるケン化架橋 Yuzu gel への 10 ~ 1000 ppm までの Pb(II)水溶液中の Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。両方のグラフより濃度 400 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかになり、800 ppm で平衡になった。最も高い最大吸着量は 87.66 mg g^{-1} である。

5-2-2-2 Cu(II)の吸着結果

- Fig.37、Fig.38にpH 4におけるケン化架橋 Yuzu gel への 10 ~ 600 ppm までの Cu(II)水溶液中の Cu(II)イオンの吸着等温線を示す。Fig.37は濃度 200 ~ 400 ppm やや平衡を示したが 600 ppm で緩やかな上昇を見せた。Fig.38では濃度 200 ppm で平衡になった。Fig.37、Fig.38より最も高い Cu(II)イオンの最大吸着量は 22.08 mg g^{-1} である。

5-2-2-3 Cd(II)の吸着結果

- Fig.39, Fig.40に pH 4におけるケン化架橋 Yuzu gel への 10 ~ 600 ppm までの Cd(II) を含有する水溶液中の Cd(II) イオンの吸着等温線を示す。Fig.39 では吸着等温線は濃度 200 ppm で平衡になった。Fig.40 では濃度 600 ppm で吸着量は減少した。Fig.39、Fig.40 より最も高い Cd(II) イオンの最大吸着量は 20.74 mg g^{-1} である。

5-2-2-4 Zn(II)の吸着結果

- Fig.41, Fig.42に pH 5におけるケン化架橋 Yuzu gel への 10 ~ 600 ppm までの Zn(II) を含有する水溶液中の Zn(II)イオンの吸着等温線を示す。Fig.41 では吸着等温線は濃度 200 ppm で平衡になったが 600 ppm で吸着量は増加した。Fig 42 では濃度 400 ppm で平衡に達した。Fig.41、Fig.42 より最も高い Zn(II) イオンの最大吸着量は 11.94 mg g^{-1} である。

5-2-2-5 共存重金属イオン(Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II))の吸着結果

- Fig.10 ~ Fig.13に pH 5におけるケン化架橋 Yuzu gel における 10 ppm 共存重金属イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。

- Fig.10に Pb(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 10 分で吸着率 95.84 %に達し、それ以降は平衡となった。
- Fig.11に Cu(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 10 分で吸着率 89.13 %に達し、それ以降は平衡となった。
- Fig.12に Cd(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 79.62 %に達し、それ以降は平衡となった。
- Fig.13に Zn(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着経時変化を示す。は吸着開始から 30 分で吸着率 78.39 %に達し、それ以降は平衡となった。

- Fig.43 ~ Fig.50に pH 5におけるケン化架橋 Yuzu gel における 10 ~ 250 ppm までの共存重金属イオンの各重金属イオンの吸着等温線を示す。

- Fig.43、Fig.44で Pb(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着等温線は両グラフともに 150 ppm で緩やかな増加を示し、250 ppm でも平衡に達していない。最も高い吸着量は 29.90 mg g^{-1} だった。
- Fig.45、Fig.46に Cu(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着等温線は Fig.45で濃度 100 ppm で緩やかな増加を示し、200 ppm で吸着量は減少、250 ppm で再び増加した。Fig.46では 150 ppm で急上昇し、以降、緩やかに吸着量は減少している。最も高い吸着量は 11.64 mg g^{-1} だった。
- Fig.47、Fig.48に Cd(II)イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着等温線は Fig.47で 100 ppm で吸着量は急下降を見せ、150 ppm で上昇、200 ppm で再び減少、250 ppm で増加した。一方、Fig.48では 50 ppm 以降、吸着量は減少して

いるが 250 ppm で増加を見せた。両グラフとも平衡には達していない。最も高い吸着量は 2.35 mg g^{-1} だった。

4. Fig.49、Fig.50 に Zn(II) イオンのケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着等温線は Fig.49 で 50 ppm 以降、吸着量は減少の一途を辿っている。Fig.50 では 100 ppm で吸着量は減少しているが 150 ppm で上昇し、以降、再び下降している。両グラフとも平衡には達していない。最も高い吸着量は 2.52 mg g^{-1} だった。

5-2-2-6 考察

ケン化架橋 Yuzu gel に対する Pb(II) の吸着経時変化では反応開始から 10 分で吸着率 90 % を超える結果となった。

吸着等温線は、グラフにより多少凹凸が見られるが、 Pb(II) のケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着等温線は 800 ppm、 Cu(II) 、 Cd(II) 、 Zn(II) のケン化架橋 Yuzu gel に対する吸着等温線は 200 ppm で平衡となり、最大吸着量もとても高い数値を示した。

吸着量 (mg g^{-1}) の順は $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ だった。

ケン化架橋 Yuzu gel に対する共存重金属イオンの吸着経時変化では Pb(II) 、 Cu(II) は反応開始 10 分で吸着率 90 % 付近であり、 Cd(II) 、 Zn(II) は 30 分で吸着率 80 % 付近を示した。

吸着等温線は平衡に達しておらず、吸着率の減少を示しているグラフもある。原因としては希釈の正確性という人為的なもの、重金属測定に使用した原子吸光光度計が溶液中の粘性や汚れなどにより測定が正確に行うことが出来なかったため、などが考えられる。

再度、測定をすることが必要と思われる。測定回数も増やせばデータの信頼性も高まると考えられる。

未架橋 Yuzu と比較してもケン化架橋 Yuzu gel の方が吸着量、吸着率が上回る良好な結果が得られた。また、ケン化架橋 Yuzu gel は重金属溶液中でペクチン酸などの溶出が見られず、粘性はあらわれなかった。

5-2-3 ケン化架橋 Lemon gel の吸着結果

5-2-3-1 Pb(II) の吸着結果

Fig.14~ Fig.18 に pH 4 におけるケン化架橋 Lemon gel への 10 ppm Pb(II) イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。すべてのグラフより吸着開始から 20 分で吸着率は平衡になった。Fig.14 ~ Fig.18 より最も高い吸着率は 98.79 % であった。

Fig.51、Fig.52 に pH 4 におけるケン化架橋 Lemon gel への 10 ~ 1000 ppm までの Pb(II) 水溶液中の Pb(II) イオンの吸着等温線を示す。両グラフとも濃度 600 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかになり、1000 ppm で平衡にならなかった。このことから 1000 ppm より高濃度の Pb(II) 含有水溶液での吸着実験の必要があると考えられる。この時点での最大吸着量は 128.37 mg g^{-1} だった。

5-2-3-2 Cu(II)の吸着結果

- Fig.53、Fig.54 に pH 4 におけるケン化架橋 Lemon gel への 10 ~ 600 ppm までの Cu(II) 含有水溶液中の Cu(II) イオンの吸着等温線を示す。両グラフとも濃度 200 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかになり、400 ppm で平衡に達した。最も高い吸着量は 37.84 mg g⁻¹ だった。

5-2-3-3 Cd(II)の吸着結果

- Fig.55、Fig.56 に pH 4 におけるケン化架橋 Lemon gel への 10 ~ 1000 ppm までの Cd(II) 含有水溶液中の Cd(II) イオンの吸着等温線を示す。Fig.55 では濃度 400 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかになり、1000 ppm で吸着量はやや下がった。一方、Fig.56 では 200 ppm 以降も緩やかに上昇し続けており、600 ppm の段階で平衡に達しなかった。最も高い吸着量は 35.66 mg g⁻¹ だった。

5-2-3-4 Zn(II)の吸着結果

- Fig.57、Fig.58 に pH 5 におけるケン化架橋 Lemon gel への 10 ~ 600 ppm までの Zn(II) 含有水溶液中の Zn(II) イオンの吸着等温線を示す。Fig.57 では濃度 200 ppm 以降は吸着量の増加は緩やかになり、400 ppm で平衡に達した。しかし、Fig.58 では 600 ppm で吸着量の減少が見られた。最も高い吸着量は 18.74 mg g⁻¹ だった。

5-2-3-5 共存重金属イオン(Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II))の吸着結果

- Fig.19 ~ Fig.22 に pH 5 におけるケン化架橋 Lemon gel における 10 ppm 共存重金属イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。

- Fig.19 に Pb(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 96.17 %に達し、それ以降は平衡となった。
- Fig.20 に Cu(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 60 分で吸着率 94.50 %に達し、それ以降は平衡となった。
- Fig.21 に Cd(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 84.58 %に達し、それ以降は平衡となった。
- Fig.22 に Zn(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 84.74 %に達し、それ以降は平衡となった。

- Fig.59 ~ Fig.66 に pH 5 におけるケン化架橋 Lemon gel における 10 ~ 250 ppm までの共存重金属イオンの各重金属イオンの吸着等温線を示す。

- Fig.59、Fig.60 に Pb(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着等温線を示す。両グラフとも 150 ppm 以降、緩やかな増加を示し、平衡には達していない。最も高い吸着量は 41.72 mg g⁻¹ だった。
- Fig.61、Fig.62 に Cu(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着等温線を

示す。両グラフとも 100 ppm 以降、緩やかな増加を示し、Fig.61 では 250 ppm で吸着量は多少上昇した。Fig.62 は 200 ppm で平衡に達した。最も高い吸着量は 21.30 mg g^{-1} だった。

7. Fig.63、Fig.64 に Cd(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着等温線を示す。両グラフとも 50 ppm 以降、緩やかな吸着量の減少を示し、平衡には達していない。最も高い吸着量は 4.45 mg g^{-1} だった。
8. Fig.65、Fig.66 に Zn(II) イオンのケン化架橋 Lemon gel に対する吸着等温線を示す。Fig.65 では 50 ppm 以降、吸着量は減少しているが 200 ~ 250 ppm で急上昇を示した。Fig.66 では 50 ppm 以降、緩やかな吸着量の現象を示した。両グラフとも平衡には達していない。最も高い吸着量は 4.36 mg g^{-1} だった。

5-2-3-6 考察

Pb(II) のケン化架橋 Lemon gel に対する吸着経時変化では反応開始から 20 分で吸着率 100 % 付近となる結果となった。

Pb(II) のケン化架橋 Lemon gel に対する吸着等温線は 1000 ppm でやや平衡に達していないため、まだ、吸着量に少し余裕があると考えられる。 Cu(II) 、 Cd(II) 、 Zn(II) ではほぼ 400 ppm で平衡となり、最大吸着量もケン化架橋 Yuzu gel を上回る数値を示した。

吸着量 (mg g^{-1}) の順はケン化架橋 Yuzu gel 同様、 $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ だった。

ケン化架橋 Lemon gel に対する共存重金属イオンの吸着経時変化では Cu(II) 以外の Pb(II) 、 Cd(II) 、 Zn(II) は反応開始 30 分、 Cu(II) は 60 分で平衡に達した。吸着率も非常に高く Pb(II) 、 Cu(II) は 95 % 付近、 Cd(II) 、 Zn(II) は 85 % 付近と良好な結果が得られた。

Pb(II) の吸着等温線は濃度 250 ppm で平衡に達しておらず、上昇の兆しを見せていることから Pb(II) の吸着量はまだ余裕があると考えられる。 Cd(II) 、 Zn(II) の吸着等温線は濃度 50 ppm から減少を示しており、原因としては希釈の正確性という人為的なもの、重金属測定に使用した原子吸光光度計で実験者が気付かない溶液中の粘性、汚れなどにより測定が正確に行うことが出来なかったためなどが考えられる。

再度、測定をすることが必要と思われる。測定回数も増やせばデータの信頼性も高まると考えられる。

ケン化架橋 Yuzu gel と比較するとケン化架橋 Lemon gel の方が経時変化が平衡に達する時間は遅い。しかし、吸着量、吸着率はケン化架橋 Yuzu gel を上回る良好な結果が得られた。また、ケン化架橋 Lemon gel もケン化架橋 Yuzu gel 同様、重金属溶液中でペクチン酸などの溶出が見られず、粘性はあらわれなかった。このことよりケン化架橋 Lemon gel の方がより重金属の吸着剤に適していると考えられる。

5-3 未ケン化架橋 Biomaterial gel の吸着結果

5-3-1 未ケン化架橋 Yuzu gel の吸着結果

5-3-1-1 Pb(II)の吸着結果

- ・ Fig.23、Fig.24 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への 10 ppm Pb(II) イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 96 %に達し、それ以降は平衡になった。
- ・ Fig.67 ~ Fig.69 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への Pb(II) イオンの吸着等温線を示す。どのグラフでも高濃度域で吸着平衡に達していない。最も高かった吸着量は 109.04 mg g^{-1} だった。

5-3-1-2 Cu(II)の吸着結果

- ・ Fig.25 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への 10 ppm Cu(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 40 分で吸着率 97.5 %に達し、それ以降は平衡になった。
- ・ Fig.70 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への Cu(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 400 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 28.35 mg g^{-1} だった。

5-3-1-3 Cd(II)の吸着結果

- ・ Fig.26、Fig.27 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への 10 ppm Cd(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 20 分で吸着率 93.2 %に達し、それ以降は平衡になった。
- ・ Fig.71、Fig.72 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への Cd(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 200 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 23.9 mg g^{-1} だった。

5-3-1-4 Zn(II)の吸着結果

- ・ Fig.28 に pH 5 における未ケン化架橋 Yuzu gel への 10 ppm Zn(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 90.6 %に達し、それ以降は平衡になった。
- ・ Fig.73 に pH 5 における未ケン化架橋 Yuzu gel への Zn(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 300 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 12.9 mg g^{-1} だった。

5-3-1-5 考察

経時変化をみる吸着実験では、どの重金属溶液でも反応開始 10 分で吸着率 80 %を超え

る結果となった。

吸着等温線は、全体的にグラフに凹凸ができています。この原因として、希釈の正確性という人為的なものと、吸着実験後の採取した溶液にみられた若干の粘性のために、原子吸光分析が正確に行なえなかったためだと考えられる。Pb(II)イオンの吸着等温線では、グラフでは吸着平衡に達しておらず、Cu(II)イオンでは一部吸着量とその前後の濃度溶液の吸着量よりも下がっている。Cd(II)イオンでは一部が前後の濃度溶液よりも高い吸着結果を示し、Zn(II)イオンでは、非常に顕著な凹凸ができてしまっている。これらの主な原因は溶液中の粘性のためだと考えられる。

Yuzu gel では、ケン化を行わなければ吸着実験中に溶液に粘性が出てしまい、重金属濃度を測定するにあたって原子吸光分析の大きな障害となることが分かった。

5-3-2 未ケン化架橋 Lemon gel の吸着結果

5-3-2-1 Pb(II)の吸着結果

- Fig.29 に pH 4 における未ケン化架橋 Lemon gel への 10 ppm Pb(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 98.8 %に達し、それ以降は平衡になった。
- Fig.74 に pH 4 における未ケン化架橋 Lemon gel への Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。どのグラフでも高濃度域で吸着平衡に達していない。最も高かった吸着量は 134.8 mg g^{-1} だった。

5-3-2-2 Cu(II)の吸着結果

- Fig.30 に pH 4 における未ケン化架橋 Lemon gel への 10 ppm Cu(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 20 分で吸着率 97.8 %に達し、それ以降は平衡になった。
- Fig.75 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への Cu(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 300 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 39.4 mg g^{-1} だった。

5-3-2-3 Cd(II)の吸着結果

- Fig.31 に pH 4 における未ケン化架橋 Lemon gel への 10 ppm Cd(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 20 分で吸着率 95.7 %に達し、それ以降は平衡になった。
- Fig.76 に pH 4 における未ケン化架橋 Yuzu gel への Cd(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 300 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 28.8 mg g^{-1} だった。

5-3-2-4 Zn(II)の吸着結果

- Fig.32にpH 5における未ケン化架橋 Lemon gel への 10 ppm Zn(II)イオンの吸着開始後 1440 分までの吸着経時変化を示す。吸着開始から 30 分で吸着率 95.2 %に達し、それ以降は平衡になった。
- Fig.77にpH 5における未ケン化架橋 Yuzu gel への Zn(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 600 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 19.2 mg g^{-1} だった。

5-3-2-5 考察

経時変化をみる吸着実験ではどの重金属溶液でも反応開始 10 分で吸着率 80 %を超え、20分で吸着率 90 %を超える結果となった。未けん化 Yuzu gel と比較すると Cd(II)イオンと Zn(II)イオンの溶液での 20 分後の吸着率が Lemon gel のほうが良かった。

また、吸着等温線は未ケン化 Yuzu gel と同じように全体的にグラフに凹凸ができています。この原因も同様だと考えられる。Pb(II)イオンの吸着等温線では、グラフでは吸着平衡に達しておらず、Cu(II)イオンでは一部吸着量とその前後の濃度溶液の吸着量よりも上下している。Cd(II)イオンでは一部が前後の濃度溶液よりも低い吸着結果を示し、Zn(II)イオンでも、一部で前後の濃度溶液の吸着結果より低い値となってしまった。

Lemon gel でも、Yuzu gel と同様にケン化を行わなければ吸着実験中に溶液に粘性が出てしまい、重金属濃度を測定するにあたって原子吸光分析の大きな障害となることが分かった。

5-4 架橋時間の検討

吸着剤の合成過程で、ケン化は必要不可欠な操作であることが分かり、合成過程の簡略化するにあたって省略することはできない。ケン化の操作は 1 時間という時間をかけているので、今後ケン化について簡略化を考えるならば、このケン化時間の短縮について検討してみるといいと思う。

次に、架橋時間の検討をした。架橋時間については吸着実験を経時変化については行わず、Pb(II)イオンについての最大吸着量を検討するための実験のみを行なった。最大吸着量が検討できればいいので Pb(II)イオン溶液は、600 ppm, 800 ppm, 1000 ppm の 3 種類の濃度を用いた。検討する吸着剤は、ケン化架橋 Yuzu gel、ケン化架橋 Lemon gel だ。架橋時間は 1 時間と 3 時間の 2 種類の架橋時間について検討した。

5-4-1 ケン化架橋 Yuzu gel に対しての Pb(II)の吸着結果

- Fig.78にpH 4における架橋時間 1 時間のケン化架橋 Yuzu gel への Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 800 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 85.0 mg g^{-1} だった。

- ・ Fig.79 に pH 4 における架橋時間 3 時間のケン化架橋 Yuzu gel への Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。明確な吸着平衡については吸着結果からは確認できなかった。最も高かった吸着量は 82.0 mg g^{-1} だった。

5-4-2 ケン化架橋 Lemon gel に対しての Pb(II)の吸着結果

- ・ Fig.80 に pH 4 における架橋時間 1 時間のケン化架橋 Lemon gel への Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。明確な吸着平衡については吸着結果からは確認できなかった。最も高かった吸着量は 133.5 mg g^{-1} だった。
- ・ Fig.81 に pH 4 における架橋時間 3 時間のケン化架橋 Yuzu gel への Pb(II)イオンの吸着等温線を示す。濃度 800 ppm 以上の溶液で吸着平衡になった。最も高かった吸着量は 121.5 mg g^{-1} だった。

5-4-3 考察

架橋 1 時間で合成した吸着剤は両方とも吸着実験中に若干の粘性が確認され、原子吸光分析を行なうにあたって障害になっていたと考えられる。そのため、5 時間架橋したケン化架橋 gel よりも吸着量が高い値になったと考えられる。

一方、架橋 3 時間で合成した吸着剤では、溶液中に粘性は確認されなかったもので、今後はさらに、他の重金属に対しての吸着挙動について検討していけばいいと思う。

5-5 各 Biomaterial の FT-IR スペクトル

5-5-1 各 Biomaterial の IR スペクトルの結果

- ・ Fig.86 ~ Fig.117 各 Biomaterial の $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ にブロードな吸収が確認できた。これはセルロース由来の高分子会合した O-H のピークとみられる。
- ・ Fig.86 ~ Fig.117 各 Biomaterial の 1750 cm^{-1} 付近にカルボキシル基の分子間水素結合した C=O が確認できた。
- ・ Fig.86 ~ Fig.101 Yuzu gel の 2910 cm^{-1} に N-H 結合が確認できた。これはD-グルコサミン由来のアミノ基とみられる。
- ・ Fig.89 ~ Fig.101、Fig. 105 ~ Fig.117 Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II)イオンを吸着した各 Biomaterial の 1400 cm^{-1} に硝酸イオン、 NO_3^- のピークが確認できた。これは Pb 吸着後の Lemon gel で特に顕著にみられた。

5-5-2 各 Biomaterial の IR スペクトルの考察

- ・ 金属吸着前の Lemon gel には、セルロース由来の高分子会合した O-H 結合の吸収が $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ に確認でき、セルロースの構造と一致した。更に、 1750 cm^{-1} 付近の鋭い C=O 吸収からは、ペクチン酸由来のカルボキシル基の O-H 結合が分子間水素結合していると予想できる。

Yuzu gel の吸収スペクトルには、 2910 cm^{-1} の N-H 結合が新たに出現し、金属の吸

着に伴い、わずかながら 2950 cm^{-1} までの高波数側にシフトした。 1750 cm^{-1} 付近のペクチン酸由来のカルボキシル基の O-H 結合の吸収も確認できた。

また重金属吸着後の Biomaterial gel で吸着量の多かった Pb(II)、Cu(II) では 1750 cm^{-1} のペクチン酸由来のカルボキシル基の吸収が吸着量に伴って著しく減少している。最も興味深いことは、硝酸イオン、 NO_3^- 、の出現である。特に鉛イオン吸着後の 1400 cm^{-1} の吸収は非常に鋭く、この現象は Yuzu gel よりも Lemon gel で顕著に確認された。本実験で合成したゲルは、ケン化反応によってエステルをペクチン酸に加水分解した後にセルロースマトリックスと共に架橋している。吸着された重金属にはピラノース環上の酸素原子が配位し、更に硝酸イオン (NO_3^-) が配位したと考えられる。特に Lemon gel は、IR 吸収スペクトルからペクチン酸とペクチン酸由来の金属吸着が示唆された吸収が確認されている。

一方、Yuzu gel の吸収スペクトルには、アミノ基およびアミノ基由来の金属吸着を示す吸収とペクチン酸由来の金属吸収の存在が確認でき、2つの吸着機構が同時に進行していると示唆される。このアミノ基由来の吸収は、塩基性多糖類・キトサンの構成ユニット、D-グルコサミンによるものであると思われる。

6. 結論

- ・ Pb(II)の吸着能が良かったのは Lemon gel であった。
- ・ 重金属の中で Lemon gel に吸着され易いのは Pb(II)と Cu(II)であった。
- ・ 吸着された重金属に硝酸イオンが配位していることが示唆された。

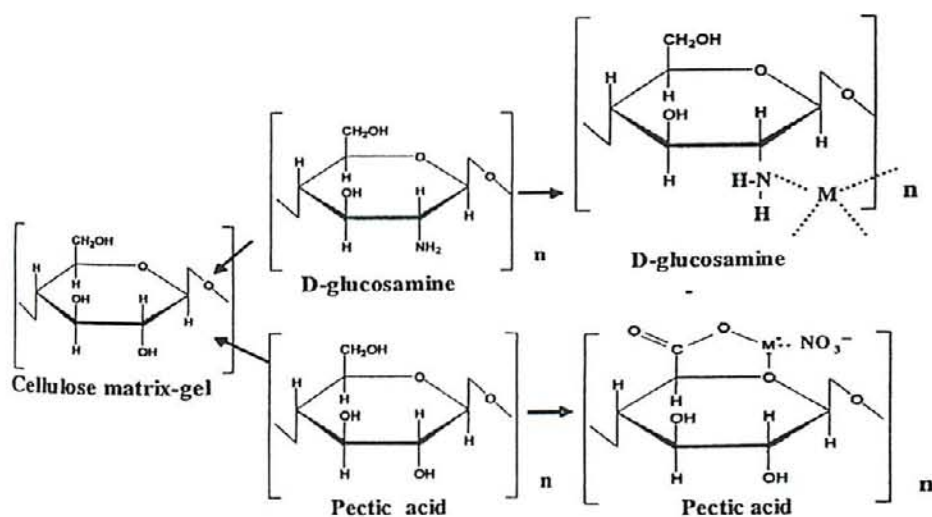
また、吸着実験前後の重金属溶液の pH を下の表に示す。

Table A. Time-course of pH for adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) ions on various adsorbents.

Adsorbent	Finish pH			
	Pb	Cu	Cd	Zn
(Initial pH)	(4.0)	(4.0)	(4.0)	(5.0)
Yuzu gel	2.34	2.33	2.52	2.60
Lemon gel	2.16	2.12	2.34	2.40
Activated carbon	4.14	3.81	4.58	4.54

市販されている活性炭は pH に大きな変化は見られなかったが、Yuzu gel, Lemon gel では酸性側に大きく変化した。この結果より、Yuzu gel, Lemon gel は陽イオン交換反応により重金属を吸着していることが考えられる。

以上のことより、重金属の吸着機構は以下のように推測される。



Scheme 1 Adsorption mechanisms of heavy metals on yuzu and lemon cellulose matrix-gels.

Yuzu gel は D-グルコサミンとペクチン酸の二つの吸着機構が存在する。D-グルコサミンはアミノ基の部分に配位結合をし、周りに存在する他の D-グルコサミンのアミノ基と錯体を形成している。一方、ペクチン酸はカルボキシル基の水素イオンと重金属がイオン交換をし、さらにその重金属はピラノース環の酸素原子に配位しキレート構造を形成している。このペクチン酸のイオン交換反応により、重金属吸着実験後の溶液の pH が酸性側に変化した。また、吸着された硝酸イオンはキレート構造を形成している重金属に配位していると考えられる。

Lemon gel の吸着機構は主にペクチン酸によるもので、Yuzu gel と比較すると吸着実験前後で重金属溶液の pH がより大きく変化していることから裏付けられる。

吸着量、合成手順、吸着機構など検討した結果をまとめると、ケン化架橋させた Lemon gel が重金属吸着剤として活用できると考えられた。Yuzu gel は D-グルコサミンやリモニンなど様々な活性成分が含まれているため、人工皮膚や手術用の糸など医療系の機能性材料として活用できると考えている。

7. 個人考察

個人考察 (小川 晃功)

現在、重金属除去に活性炭やキトサンなどが用いられているが、これらは高価で前処理に手間のかかるという欠点がある¹⁾。そこで私たちは、安価で手間のかからない新しい重金属除去剤を開発することを目的とした。そして、安価ということで材料はジュースなどに利用され搾汁後廃棄されている Yuzu と Lemon の残渣に着目しました。また、Yuzu はアジア圏で馴染みがあるという理由で選び、Lemon は欧米を中心として世界中で需要が高いので選びました。

搾汁後の残渣を粉砕しエタノール処理しただけのものを重金属溶液に加え、吸着実験をしたところ、溶液に粘性が出てしまい溶液の採取や原子吸光分析を行うにあたり大きな障害となってしまった。Yuzu や Lemon はペクチン酸が含まれており、ペクチン酸が溶液中に溶け出してしまったために溶液に粘性があらわれてしまった為だと考えられた。昨年までの研究²⁾によって、ペクチン酸が重金属の吸着に関与していると分かっているため、ペクチン酸の溶出を抑え溶液中の粘性を無くし、重金属の吸着量を増加させるために牧野らの報告³⁾を基にペクチン酸を植物の骨格であるセルロースに架橋させることを試みた。そして合成した吸着剤についての重金属吸着挙動を検討し、さらに、合成方法の簡略化、共存イオンが存在した時の吸着挙動についても検討した。

ケン化架橋法で合成した吸着剤の Yuzu gel や Lemon gel は、吸着実験中にペクチン酸の溶出に伴う粘性が見られなかった。重金属吸着量もエタノール処理後のものと比較すると飛躍的に増加したことが分かった。Yuzu gel と Lemon gel を比べたところ全体的に Lemon gel の方が高い吸着量 [mol g^{-1}] を示した。吸着量の多かった重金属の順番は $\text{Pb(II)} \approx \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} \approx \text{Cd(II)}$ だった。とくに Lemon gel の Pb(II) の吸着量は市販されている活性炭の吸着量と比較しても約 5 倍と非常に高い値だった。このことより重金属の吸着剤には Lemon gel の方が適していることが分かった。

FT-IR を用いて吸着剤のキャラクタリゼーションも検討した。Lemon gel では前述したペクチン酸による重金属の吸着が起きていることが示唆された。吸着機構は、ペクチン酸にあるカルボキシル基の部分で水素と重金属がイオン交換し、ペクチン酸と重金属によってキレート構造を形成して吸着されていると考えられた。さらに、FT-IR スペクトルの 1400 cm^{-1} 付近に硝酸イオンのピークが確認されているので、吸着された重金属に硝酸イオンが配位していると考えられた。この結果、重金属を吸着したこれらの吸着剤が水溶液中の硝酸イオン除去剤としても利用できることが示唆された。一方、Yuzu gel はペクチン酸の吸着反応の他に、D-グルコサミンの吸着反応の存在が報告されている³⁾。この吸着機構は、D-グルコサミンのアミノ基部分に重金属が配位結合することにより吸着されていると考えられた。

合成方法についてのケン化の有無と架橋時間の短縮について検討した。ケン化操作を行

った吸着剤では確認されなかった溶液の粘性が、ケン化操作を行わなかった吸着剤では、吸着実験中に若干の粘性が確認され、その結果として原子吸光分析による溶液中の重金属濃度が正確に測れず、吸着等温線が高濃度のほうで緩やかに右上がりになってしまったと思われる。また、架橋時間は通常5時間で行っていたのを1時間、3時間の二つの架橋時間を検討した。架橋時間が1時間では、まだ吸着実験中の溶液中で吸着剤からの低分子ペクチン酸の溶出による粘性が見られた。3時間では、粘性は確認されなかったので、架橋時間は3時間で十分と考えられるが、参考程度にと行ったのもののなのでさらに検討が必要だと思われる。

共存イオンの存在下での吸着挙動は、すべての重金属を同じ濃度(mg L^{-1})で行った。吸着の速い順は Pb(II) 、 Cu(II) 、 Cd(II) 、 Zn(II) の順番だった。 Pb(II) 以外は、今回行った濃度で最大吸着量を示したけれども、 Pb(II) は最大吸着量とならず、より吸着されることが分かった。また濃度を高くしていくと Pb(II) はより吸着され、 Cu(II) は最大吸着量となったが、 Cd(II) と Zn(II) では逆に吸着量が減少した。このことより、 Cd(II) と Zn(II) は吸着剤に吸着されていても Pb(II) や Cu(II) の濃度が増加してくると、イオン交換して Cd(II) や Zn(II) が吸着剤から外れてしまうことが考えられた。

しかしながら、今回は濃度を $[\text{mg L}^{-1}]$ で行ったので、各重金属のモル数が違ってしまった。共存イオンの存在による吸着挙動の検討を行うならばモル濃度を全ての重金属で同じにしたほうがいだろう。

今後の課題として、Lemon はよい吸着剤になり得るので、合成方法の簡略化をし、より安価で手間のかからない吸着剤を目指していくべきだと思う。そして、今回十分にできなかった共存イオンの検討をして、応用できる範囲を広げていければと考えている。また、Yuzu は D-グルコサミンやリモニンなどの様々な活性成分を含んでいるので吸着剤よりも医療系の機能性材料として検討した方がいだろう。

1) 青木庸三, 地球環境, 2000, 24(2).

2) Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, Nobuharu Takai, *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 5606-5611

3) 矢野昌之, 井上勝利, 牧野賢次郎, 馬場由成, 環境科学会誌, 2001, 14(4), 345-349

個人考察 (岡 尚平)

世界では様々な環境問題が深刻となっている。その一つに水環境中の重金属汚染がある¹⁾。現在、金属捕集材として一般的に無機系・石油系バイオマスの活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂等が用いられているが、これらは材料の合成や化学処理等の前処理に時間とコストがかかる²⁾。そこで私たちはキチン・キトサンに代表される産廃バイオマスに着目した。

本実験では、前年度までの研究により³⁾、水中でキトサンと同じ重金属吸着挙動を示し、

主にアジア圏で馴染みのある Yuzu と、Yuzu と同じ柑橘系バイオマスであり主に欧米を中心として需要の多い Lemon の搾汁残渣を用いた水中の重金属の捕集能力に関する基礎的検討を行った。

Yuzu、Lemon は、それぞれフリーズドライ製法で十分に乾燥後、粉碎して吸着剤として用いた未架橋 Biomaterial と、搾汁残渣を未ケン化のまま架橋させた未ケン化 Biomaterial gel、搾汁残渣をケン化後、エピクロロヒドリンを用いて架橋させたケン化 Biomaterial gel の 3 種類を吸着剤として合成した。重金属には Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)、Zn(II) を用い、それぞれ 10 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、600 ppm、800 ppm、1000 ppm に調製し、その後 pH を調整した。各重金属溶液 200 ml に対し吸着剤 1.0 g 加えて攪拌し、バッチ法により溶液を採取した。採取した溶液は原子吸光光度計を用いて溶液中の残存濃度を測定した。

その結果、架橋させなかった Yuzu gel、Lemon gel は水溶液中で一部が分解しゲル化したため、バッチ法での吸着測定は困難であった。特に酸性溶液域ではそのほとんどがゲル化することがわかった。これらの性状はキトサンと非常に酷似しており吸着挙動も類似点が多い。ケン化・架橋操作を行ったバイオマスにはゲル化は認められなかった。吸着結果は、ケン化架橋 Biomaterial gel は非常に高い重金属の吸着量を示し、吸着量は $\text{Pb(II)} \gg \text{Cd(II)}, \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ の順であった。Yuzu gel と Lemon gel では全体的に Lemon gel のほうが吸着量が高く、Pb(II) の吸着量は活性炭と比較すると約 5 倍と非常に高い吸着量を示した。このことから Lemon gel は重金属の吸着剤に適していると考えられる。

共存重金属イオン溶液の吸着実験での吸着量は $\text{Pb(II)}, \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ の順であった。しかし、本実験では重金属の $[\text{mg L}^{-1}]$ の濃度で行ったため各重金属のモル数が違ってしまった。そのため、モル濃度を全て同じにし、吸着挙動を検討しなおしたほうが良いと思う。

また、吸着後の重金属溶液の pH を測定したところ市販の活性炭では吸着実験前と吸着実験後では pH の変化は見られなかったが、Yuzu gel と Lemon gel は実験前と実験後では溶液の pH が酸性側に大きく変化していることがわかった。さらに FT-IR によりキャラクタリゼーションを検討した結果、Lemon gel はペクチン酸のカルボキシル基と重金属との吸着反応が優先され、一方、Yuzu gel はペクチン酸と D-グルコサミンとの 2 つの吸着機構が存在し、D-グルコサミンのアミノ基部分に重金属が配位結合していると考えられる。また Yuzu gel、Lemon gel の IR のピークに硝酸イオンピークが確認されているので、将来、硝酸イオン除去剤としても活用できることが示唆された。

以上のことから Lemon は吸着剤として非常によい結果が得られ、現在使用されている吸着剤に変わる新しい吸着剤になりうると期待される。しかし、現段階では Gel の合成に少し時間がかかるという問題点がある。そのため Gel の架橋時間の検討など合成処理をさらに簡略化する必要があるだろう。

また Yuzu は Lemon と同じく吸着剤として高い能力を有するが、多くの活性成分が含ま

れているため、キトサンと同様に様々な分野で活用できると考えられる。

1) 環境の現状と環境対策の課題,

http://www.env.go.jp/policy/kihon_keikaku/plan/new/01.html/

2) 青木庸三, 地球環境, 2000, 24(2).

3) Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, Nobuharu Takai, *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 5606-5611

4) 矢野昌之, 井上勝利, 牧野賢次郎, 馬場由成, 環境科学会誌, 2001, 14(4), 345-349

個人考察 (鈴木 裕子)

現在の我々に恩恵を与えている産業社会は再生不可能な石油資源によるものである。

しかし、石油資源をもとに合成された物質は自然界では分解されず、蓄積物は様々な地球環境問題を引き起こす原因となっている。最も問題視されているのは生命活動に多大な影響を及ぼす水環境中への重金属汚染である。

我々はこれらの諸問題を踏まえ、循環型社会の構築を目指し、石油系高分子に代わる再生バイオマテリアルに着目したり。現在、重金属除去に利用されている吸着剤は無機系・石油系バイオマスの活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂などが挙げられるがこれらは前処理に手間がかかり、高コストであるという欠点がある²⁾。そこで我々は、廃棄バイオマスを用いて安価で前処理が簡単な吸着剤の開発、重金属の吸着実験を検討した³⁾。

材料には、主に果汁を搾汁後、その残渣が大量に廃棄されている Yuzu、Lemon に着目した。Yuzu はアジア圏で馴染み深い柑橘類であり、Lemon は欧米で需要の高い柑橘類であるのでその廃棄量は多量に存在する。

材料の柚子、レモンをエタノール処理しただけのものとアルカリ性化でエピクロロヒドリンを使い架橋させた未ケン化架橋 gel とケン化後、架橋させたケン化架橋 gel を用いて Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)、Zn(II) のそれぞれの重金属吸着実験を行った。その結果、エタノール処理だけのものは粘性が出てしまい、実験が困難であった。この粘性は、低分子なペクチン質や水溶性成分などが溶出してしまったためと考えられる。

未ケン化架橋 gel は多少、粘性が出てしまい操作は少々困難だった。ケン化架橋 gel は粘性も出ず、操作は容易に行うことが出来た。

重金属の吸着量はエタノール処理のみの biomass よりケン化架橋 biomaterial gel の方が非常に高く、重金属の選択性の高さは $Pb(II) \approx Cu(II) > Zn(II) \approx Cd(II)$ であった。

Yuzu gel と Lemon gel では Lemon gel の方が吸着量は高いことがわかった。

更に Lemon gel は市販の活性炭より Pb(II) の吸着量は約 5 倍と非常に高い吸着量を示し、このことからケン化架橋 Lemon gel は重金属の吸着剤に適していると考えられる。

また、重金属吸着実験の際に反応前と後での pH の変化について検討した。

市販されている活性炭では反応前後での pH の変化にあまり差は見られなかったが、Yuzu gel、Lemon gel は反応後、酸性側へと大きく傾いていることがわかった。

次にFT-IRによるキャラクタリゼーションを試みた。その結果、 1750 cm^{-1} でペクチン酸由来のカルボキシル基と考えられる吸収が見られた。更にFT-IRスペクトルの 1400 cm^{-1} 付近に硝酸イオンの吸収が見られた。

吸着反応に伴う反応系のpH変化とFT-IR吸収スペクトルの結果よりLemon gelはペクチン酸のカルボキシル基の水素と重金属とのイオン交換反応が優先的に起こり、重金属とペクチン酸のピラノース環の酸素原子と配位結合を形成し、更にその金属原子に硝酸イオンがキレートを生じていると考えられる。

このことからLemon gelは硝酸イオンの除去材料の可能性も示唆された。

一方、Yuzu gelはペクチン酸との吸着反応の他に、D-グルコサミンの吸着反応が優先され、D-グルコサミンのアミノ基部分に重金属が配位結合することにより吸着されていると考えられた。

以上のことよりLemonは従来の吸着剤に代わる新しく優れた吸着剤の可能性が示唆され、更に硝酸イオンの吸着も認められているので、陽イオン交換体や硝酸イオン吸着剤に利用できると思われる。

今後の課題としてケン化架橋biomaterial gel合成方法の簡略化の検討、今回取り扱わなかった重金属の吸着実験、共存イオンの検討をより広く行うことが必要と思われる。

Yuzuにはペクチン酸やD-グルコサミン以外にリモニンなどの様々な活性成分が多く含まれていることから、医療分野など様々な分野での機能性材料の活用が期待される。

1) ポスト石油化学に向けてのバイオマス資源の可能性,

<http://sym-bio.energy.kyoto-u.ac.jp/sym-bio/reports/kenkyu/energy13/saka.html>

2) 青木庸三, 地球環境, 2000, 24(2).

3) Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, Nobuharu Takai, *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 5606-5611

個人考察 (本山 真一)

21世紀の地球環境問題の一つに水環境中の重金属汚染があります。この重金属汚染問題は発展途上国でとても深刻です。現在、重金属除去に活性炭やイオン交換樹脂などが用いられています。またキトサン等の再生バイオマス材料は多方面への活用が期待されていますが、これらは高価で前処理に手間のかかるという欠点があります。¹⁾そこで今回我々はゼロエミッションの観点で安価な再生バイオマテリアルから、Polymer合成、重金属吸着実験を行いました。再生バイオマテリアルには、搾汁後そのまま廃棄されているアジア圏で有名なYuzu、そして今年は新たに同じ柑橘類であり、世界中で有名なLemonも用いました。

植物性バイオマスのYuzuは、去年までの研究で、キトサンと同じ重金属の吸着挙動を示していることを報告しています²⁾。

Yuzu、Lemon を粉碎したものをエタノール水溶液で抽出、水溶性の有機酸などを取り除き、引き続き不溶性残渣のセルロースやペクチン質などをケン化後、架橋させ吸着剤を合成しました。搾汁後の残渣を粉碎しエタノール処理しただけのものは吸着実験中、溶液に粘性が出てしまい溶液の採取や原子吸光分析を行うにあたり大きな問題になってしまいました。

Yuzu や Lemon はペクチン酸が含まれており、ペクチン酸が溶液中に溶け出してしまったために溶液に粘性があらわれてしまった為だと考えました。ケン化架橋した吸着剤の Yuzu gel や Lemon gel は、吸着実験中にペクチン酸の溶出に伴う粘性が見られませんでした。重金属吸着量もエタノール処理後のものと比較するとケン化処理をしたものの方が格段に吸着量が良好でした。Yuzu gel と Lemon gel を比べたところ全体的に Lemon gel の方が高い吸着量[mg L⁻¹]を示しました。吸着量の多かった重金属の順番は Pb(II) ≧ Cu(II) > Zn(II) ≧ Cd(II) でした。とくに Lemon gel の Pb(II) の吸着量は市販されている活性炭の吸着量と比較しても約 5 倍と非常に高い値でした。このことより重金属の吸着剤には Lemon gel の方が適していることが分かりました。次に共存重金属イオン溶液の吸着実験での吸着量は Pb(II) ≧ Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) の順でした。しかし、本実験では重金属の[mg L⁻¹]の濃度で行ったため各重金属のモル数が違ってしまいました。そのため、今回はセル濃度を全て同じにし、吸着挙動を検討し直すことが考えられます。

さらに FT-IR によるキャラクタリゼーションを試みた結果 Lemon はペクチン酸が多く含まれていて、反応はイオン交換反応が優先されていると考えられます。ペクチン酸のカルボキシル基の部分がイオン交換により重金属とキレート構造を形成し、さらにその金属原子に硝酸イオン等の陰イオンが配位結合していると思われます。一方、Yuzu はペクチン酸との吸収の他に D-グルコサミンとの吸収が優先していると思われます。D-グルコサミンのアミノ基部分に配位結合により重金属とキレート構造を形成する吸着反応が進行していると考えられます。以上のことにより、Lemon はよい吸着剤になり得るので gel の合成処理をさらに簡略化し、安価で手間のかからない吸着剤を目指していくべきだと思います。

また、Yuzu は D-グルコサミンやリモニンなどの様々な活性成分を含有しているので吸着剤よりも多方面での利用が望ましいと考えました。

- 1) 青木庸三, 地球環境, 2000, 24(2).
- 2) Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, Nobuharu Takai, *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 5606-5611

8. 参考文献

- 1) (社)産業環境管理協会, 五訂・公害防止の技術と法規〔水質編〕, 28, 21(1995)
- 2) (社)産業環境管理協会, 五訂・公害防止の技術と法規〔水質編〕, 26, 93(1995)
- 3) (社)産業環境管理協会, 五訂・公害防止の技術と法規〔水質編〕, 4, 94(1995)
- 4) 環境庁編, 環境白書, 第3章水環境, 土壌環境, 地盤環境の保全,
<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/hakusyo.php3?kid=219>
- 5) M. MINAMISAWA, H. MINAMISAWA, S. YOSHIDA, AND N. TAKAI, *Chemistry in Australia*, 2004, May, 17-19
- 6) 大関邦夫, 糠塚いそし, ぶんせき, 4, 44(1992)
- 7) 奥谷忠雄, 鵜沢惇, 分化, 44, 663, (1995)
- 8) 寺田喜久雄, ぶんせき, 7, 56(1993)
- 9) 木村優, 公害と対策, 19, 341(1983)
- 10) 木村優, 山下博美, 駒田順子, 分化, 35, 400(1986)
- 11) W. S. Wan Ngah, I. M. Isa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1067(1998)
- 12) H. Minamisawa, H. Iwanami, N. Arai, T. Okutani, *Anal. Chim. Acta*, 378, 279(1999)
- 13) H. Minamisawa, N. Arai, T. Okutani, *Anal. Sci.*, 15, 269(1999)
- 14) Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, Nobuharu Takai, *J. Agric. Food. Chem.* 2004, 52, 5606-5611
- 15) ポスト石油化学に向けてのバイオマス資源の可能性,
<http://sym-bio.energy.kyoto-u.ac.jp/sym-bio/reports/kenkyu/energy13/saka.html>
- 16) 東京医薬専門学校生命工学技術科エコサイエンスコース1班 “バイオマス由来の各種の廃棄物を用いた微量重金属の分離濃縮に関する研究”, 2003年卒業論文
- 17) 矢野昌之, 井上勝利, 牧野賢次郎, 馬場由成, 環境科学会誌, 2001, 14(4), 345-349

Development of Functional Materials Using Plant Biomass

Several environmental problems are serious in the world. The one of those problems is the heavy metal pollution to environment. The heavy metal is most important in the industry but the heavy metals diffuse in the environment. This century has resulted in growing interest in recycling of resources. Concepts of green Chemistry with the aim of zero emissions are becoming important in industrial activities. Heavy metals polluting water systems can be removed to recover precious resources. The removal of heavy metals has been generally performed by use of inorganic biomaterials, petrobiomaterial such as, activated carbon, zeolite, ion exchange resin and so on. However, these materials were expensive. In an effort to develop products that aid recycling of heavy metals, we examined new absorbent materials that could be created at low cost. In this paper we described the development of cheap and tractable plant biomaterial adsorbents for the removal of heavy metals.

From viewpoint of zero-emission, we noticed the yuzu and the lemon, the residue remaining after drink of yuzu and lemon. The plant wastes were employed crushed and freeze dried after juice drinking. These were tested in 3 patterns that (1): the crushed and dried yuzu or lemon, (2): the saponificated and crosslinked yuzu or lemon, and (3): the crosslinked yuzu or lemon. Heavy metals of Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) and Zn(II) ions were employed in adsorption experiments. We carried out a batch method and the determination of heavy metals remaining in the solution with an atomic adsorption spectrophotometer.

Consequently, no-saponification yuzu and lemon gels, yuzu and lemon powder dissolved in aqueous solution and gave viscosius solution. It was, therefore, difficult to measure amount of heavy metals in the solution. Their solutions were high viscosity at low pH range. They are very similar to chitosan. Viscosity wasn't recognized with the yuzu and the lemon gels saponificated and crosslinked. The yuzu and the lemon gels crosslinked were large adsorption capacities. The amount of adsorption increased in the following order: $\text{Pb(II)} \gg \text{Cu(II)}, \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ ions. The closslinked lemon gel adsorbed Pb(II) was gave the largest capacity of all. The amount of Pb(II) adsorption was in found to be about 5 time that of activated carbon.