

平成 18 年度 卒業研究論文

植物資源を用いた機能性材料の開発

1) バイオマスゲルへのレアメタルの吸着反応

**Development of Functional
Materials Prepared from Plant Resources**

1) Adsorption Behavior of Rare Metals

on

Biomass Gel

生命工学技術科

機器分析コース 2 班

044-0017 植田

044-0094 豊田

044-0042 河崎

044-0102 服部

担当教官 南澤 磨優覽

目次

1. 序論.....	2
2. 目的.....	6
3. 試薬・器具・機器.....	8
3-1. 使用した試薬、試料.....	8
3-2. 検量線作成用の試薬調製.....	8
3-2-1. Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) の検量線用標準溶液の調製.....	8
3-3. 吸着用試料溶液の調製.....	10
3-3-1. pH メーターの使用法.....	10
3-3-2. Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) 含有水溶液の調製.....	11
3-4. 使用した器具.....	13
3-5. 使用した機器.....	14
3-5-1. 原子吸光分光光度計の使用法.....	15
3-5-2. 凍結乾燥機の使用法.....	23
3-5-3. FT-IR.....	26
3-5-3-1. FT-IR の使用法.....	26
3-5-3-2. FT-IR 用 Sample の調製.....	28
3-5-4. ロータリーエバポレーターの使用法.....	30
4. 実験.....	33
4-1. 吸着剤の準備方法.....	33
4-1-1. Lemon gel の合成.....	33
4-1-2. Coffee gel の合成.....	36
4-1-3. 水洗乾燥 Coffee 殻の作製.....	38
4-1-4. イオン交換樹脂のコンディショニング.....	39
4-2. 吸着実験方法.....	40
4-2-1. 吸着剤への吸着実験.....	40
4-2-1-1. 各種重金属に対する pH 依存性の検討.....	40
4-2-1-2. 吸着等温線の作成.....	41
5. 結果.....	42
5-1. Biomass gel への吸着実験結果.....	42
5-1-1. 各種重金属に対する pH 依存性.....	42
5-1-2. 吸着等温線.....	44
5-2. 市販吸着剤への吸着実験結果.....	47
5-2-1. 各種重金属に対する pH 依存性.....	47
5-2-2. 吸着等温線.....	49

5-3. 各種吸着剤の吸着能の検討	50
5-4. Biomass gel への吸着機構の解析	53
6. 考察	56
7. 個人考察	62
8. 参考文献	70
9. 謝辞	72
10. 要旨の英訳文	73

1. 序論

私たちの住む地球は、太陽のもと、水・大地・大気から成り立ち、全ての動植物はこれらから恩恵を受け様々な繁栄を遂げてきた。中でも食物連鎖の頂点に立つ人間は、豊富な知識や知恵を得る反面、戦争や水質・大気汚染などの環境問題、過剰な製品の産出などにより地球本来の循環システムに影響を与えることもある。(Fig.1)

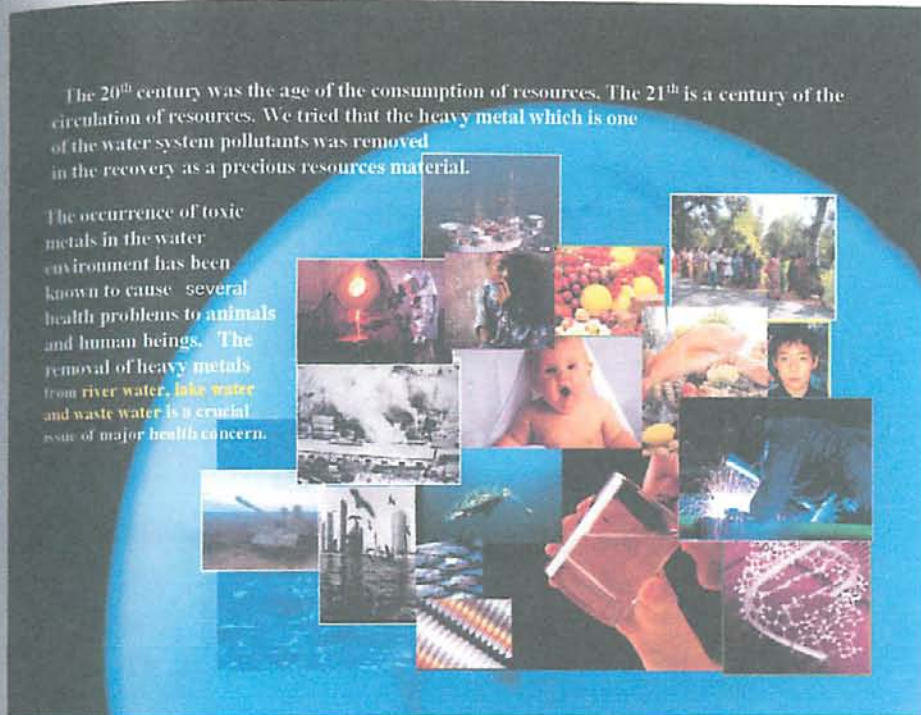


Fig. 1

石油や重金属は、エネルギー・燃料・高分子製品・医薬品・機械部品など多くの分野で幅広く用いられる基幹化合物であり、現在の生活において欠かせないものとなっている。しかし、これらを製造する工程の副産物として、二酸化炭素の排出、廃棄物や水質・大気汚染などによる環境問題も挙げられる。特に重金属は、石油と並んで貴重な資源として着目されている。これらは、再生までに非常に長いサイクルを要してしまうため、枯渇資源であるといえる。現在、重金属の回収・除去法は、イオン交換樹脂や、ゼオライト、活性炭を中心として行われているが、合成や前処理にも非常に時間とコストがかかるため、経産省が推進する国では、吸着常法としてこれらを活用するのは困難である。

そこで代替材料として、植物バイオマスを利用した機能性材料の開発を試みた。植物バイオマスは成長の過程で、大気中の二酸化炭素を吸収して成長し、酸素を大気中に供給するのでCO₂の循環が可能である。枯渇資源の石油と異なり、分解を行う酵素や微生物も数多く存在し、さらに人間のライフサイクル程度の短期間で再生することが可能である¹⁾。

植物バイオマスは、自然本来の営みの中で育まれる原生林、草原などの陸生系、海草、水藻など水生系の自然系バイオマス、食用、建材、製紙などに利用する目的で人間によって管理されている生産・管理系バイオマス、農林業生産地における残材や食品の加工過程での残渣などの廃棄系バイオマスに大別される。現在バイオマスの世界中での利用率は、およそ7%程度であり、その多くが焼却・廃棄されている。しかし、年間のバイオマス純生産量をエネルギー量として変換した場合、化石資源や原子力などによる世界中の年間一次消費エネルギー量の7~8倍に相当する^{3), 17)}。

植物の基本構成成分は、リグノセルロースである。これはホロセルロース・リグニンに分けられ、さらにホロセルロースはヘミセルロースとセルロースに分けられる。これらはFig.2に示すような天然の高分子化合物であり、構造上石油類より誘導される基幹化合物と類似の骨格を含有する。そのため、代替材料として現在様々な活用法の開発がされている¹⁸⁾。

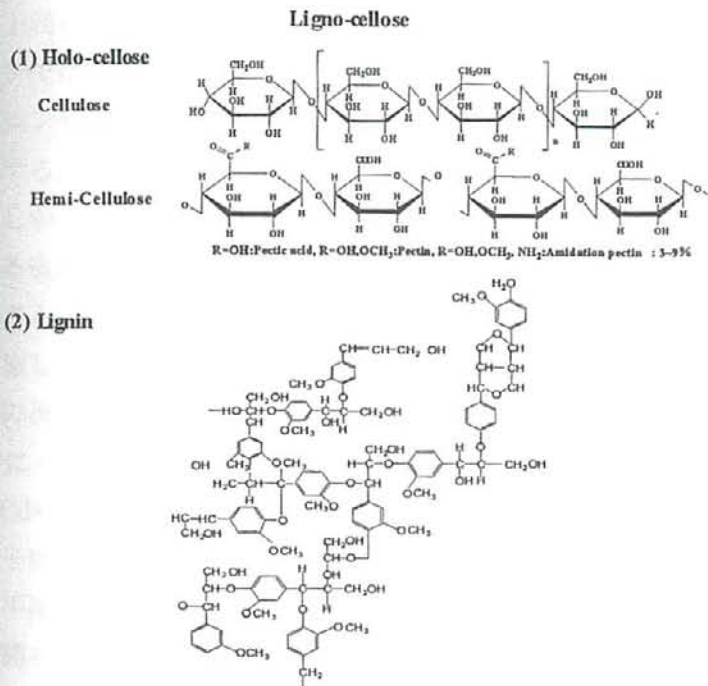


Fig. 2 Basic chemical composition of the plant biomass.

一般に、植物には光合成や成長の過程で重金属を吸収・蓄積する性質が備わっている。それらはヘミセルコースや、細胞内に存在するアルカロイド系化合物、タンパク質など各所に蓄積・濃縮される (Fig.3)。また植物種により、成長に必要な重金属も異なり、植物はあらゆる重金属への吸収作用があると考えた。そこで、この植物本来の性質をそのまま利用した重金属資源回収法の1つとして、植物バイオマス重金属吸着剤の開発を検討した。

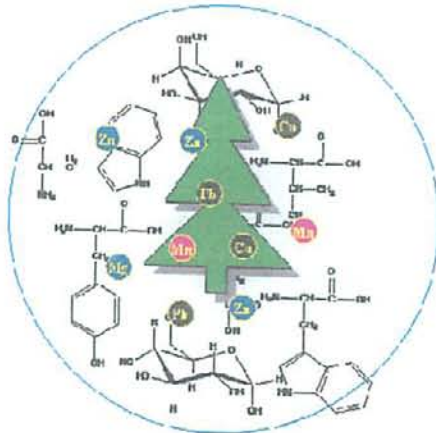


Fig. 3

本研究では、農業先進国での過剰生産に伴い、必然的に放出される廃棄系バイオマスに着目した。様々な植物の中でも、世界中で生産され、廃棄量の絶対量が多いジュース搾汁後レモン残渣と、コーヒー残渣 (2003年のデータでは、国内で年間 340,000 t の消費があり、これは日本茶の消費量を上回る。) についての利用方法を検討した。この2種についてはセルロース以外に、レモンでは柑橘系に多く含有されているペクチン、コーヒーでは 2~3 % 含有されているリグニンやアルカロイド系化合物が存在する。これらの植物含有化合物は重金属を回収・除去する上で、化学的・物理的な吸着活性点になると考え、吸着剤としての活用を検討した。しかし、この状態での活用は、重金属の吸着は可能なものの、有機物や活性点の溶出による吸着剤の膨潤粘性、水溶液のゲル化により吸着機能に支障をきたすと考えた。そこで、さらに活用しやすいように、余分な有機物の抽出や活性点の架橋など、簡単な化学処理を施したバイオマスゲルの合成を行い、特に水中からの重金属の回収を目的とした吸着機能の検討を行った。

昨年度までにバイオマスゲルを用いて、工業的にベースメタルとして多用されている Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} に対する吸着実験を行った。実験は、パッチ法により 24 時間後の吸着量を原子吸光分光光度計で測定した。いずれのバイオマスゲルも、30 分前後の早い段階で吸着平衡に達している。レモンゲルでは、特に Pb^{2+} 、 Cu^{2+} に対しての吸着能が高いことが確認された。また FT-IR の結果から、レモンゲルへの吸着活性点はセルロースマトリックス中に架橋させたペクチン酸中のカルボキシル基であることが示唆され、 Pb^{2+} に関しては NO_3^- の強い吸収も認められた。コーヒーには洗浄・乾燥処理のみを行ったもの、化学処理を施したもの、いずれも活性炭と比べ同等以上の吸着能があることが報告されている。以上のことから、これらバイオマスゲルは、重金属の回収・除去や、 NO_3^- による環境汚染に対して有用な環境対応型植物由来材料であり、さらに簡便な処理、低コストで使用可能な吸着剤として期待されることがこれまでに報告された (1), (7)。

金属は主に、ベースメタル (Pb, Cu, Cd, Zn, etc.) とレアメタル (Co, Ni, V, W, etc.) に大別され、Pb, Cu, Zn, Al, Co, Ni etc. は、現代社会の国民生活に欠かせない非鉄金属である。特にレアメタルは、クラーク数的にも稀であり、経済的・技術的に精製や回収が困難なことから、工業的・産業的に価値が高い重金属の総称として定義されている。そして、ベースメタルとは異なる特性を持つことから、バッテリーや半導体・合金など様々なものに利用され、エレクトロニクス・原子力・航空・宇宙等の最先端産業の分野や、国民生活の様々な分野で重要な役割を果たしている。このような技術の発達に伴い、現在では先進国だけではなく、発展途上国である BRIC's 諸国(ブラジル、ロシア、インド、中国、etc.)でも、経済の発展と共に自国での需要が増加しているため、その価値は年々高騰している。近年では世界有数のレアメタルの生産量・埋蔵量を誇る中国での 2004 年・2005 年

と続いた著しい経済発展が、価格高騰の最大の因子であると言われている。日本でのレアメタル取引率は世界上位を占めており、中でも国内で消費量が世界で最も多い Ni, Co を始め、7 種類が我が国の備蓄鉱種として定められている。国家備蓄制度は 1973 年・1979 年のオイルショックを機に、資源備蓄の必要性が見直され 1983 年に創設された。また、産地の所在するレアメタルの供給は、自然災害や、戦争・経済制裁のような社会的問題が不安定要因になることから後押しされている。しかし、現在レアメタルの備蓄は、全て目標備蓄量を下回っており、国内供給、他国からの買い入れも事実上困難である。(Fig.4) そのためレアメタルの利用方法の改善、回収や再生・再利用を行うための技術の開発は必須であるといえる。

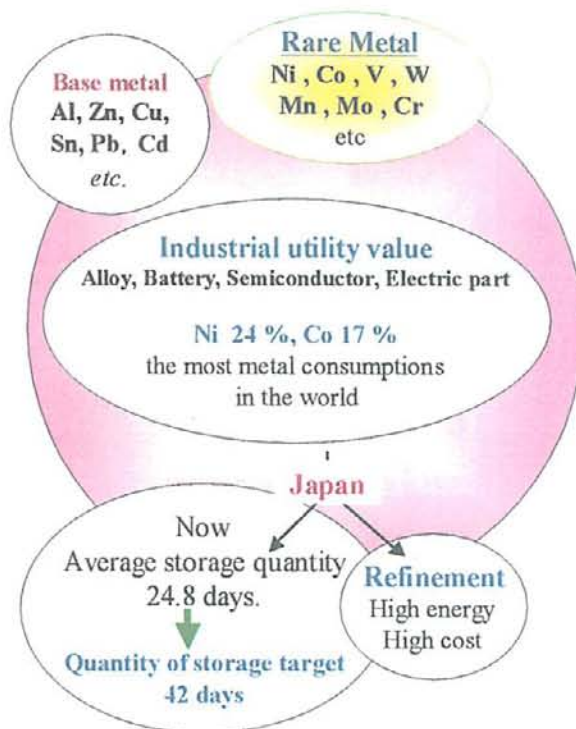


Fig. 4

これらの技術を向上させる上で発生する、エネルギー消費、環境的負荷、経済面での投資などは、たとえ軽減されても人間生活の営みに支障が出る程、また一時的なことでは意味がなく、生活を常に維持・向上できるような技術開発が求められる。そして、地球本来の循環システムに影響を与えず、持続的に資源を循環させる循環型社会の構築が必要である。

本研究はその第一歩として、植物バイオマスを活用した資源の循環システムの構築を目指し、貴重な資源である重金属回収法を検討している。

2. 目的

石油・重金属などの基幹化合物は、様々なエネルギー・製品として変換され、現在の生活で欠かせないものとなっている。しかし製品の工程での副産物として、様々な環境問題が挙げられる。そして、再生までに非常に長いサイクルを要するため、枯渇資源であるといえる (Fig. 5)。特に重金属は石油と並び貴重な資源として着目されている。そこで、昨年度までに環境への負荷の軽減、重金属回収・除去、資源の循環を目的とし、代替材料として植物バイオマスを活用した環境対応型植物由来材料の開発を検討した。

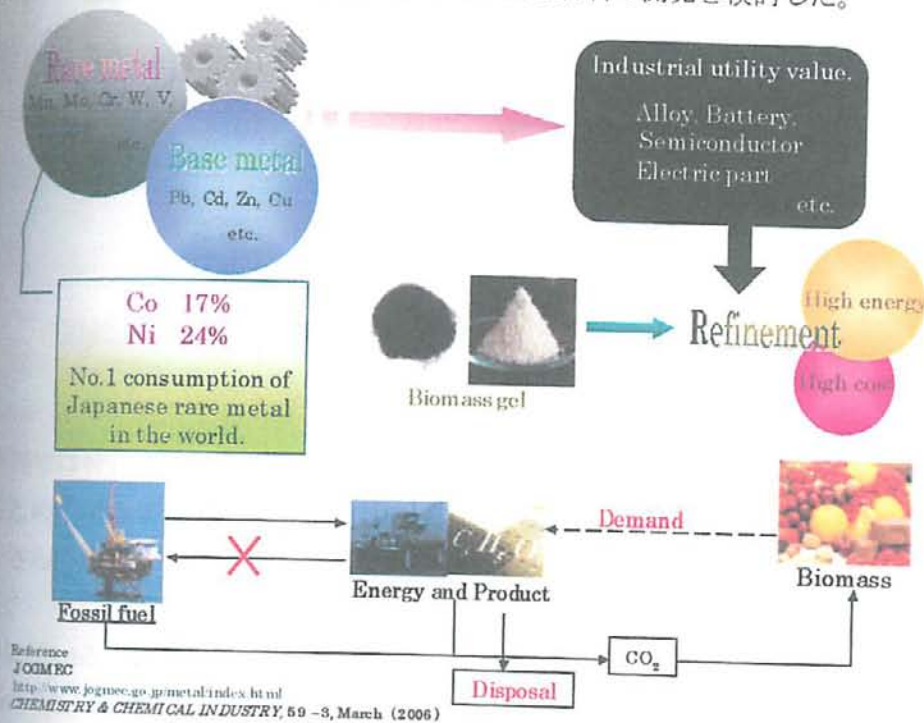


Fig. 5

昨年度までに植物バイオマスのうち、廃棄系バイオマスであるレモン・ユズ・コーヒー・アロエ・茶類の残渣から、植物本来が備え持つ性質を活用した重金属吸着剤の開発を検討し、工業的ベースメタル (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) について、水中での吸着実験を行った。コーヒー・茶類は Cd^{2+} に対する吸着能が、活性炭・ゼオライトに比べ高く、レモンから合成したレモンゲルは、 Pb^{2+} , Cu^{2+} に対しての吸着能は高いことが示唆されている。コーヒーでは、洗浄・乾燥といった簡単な処理で吸着剤としての活用ができ、またリグニンとの強固な構造を持ったコーヒーゲルの合成を行った。これは、いずれも活性炭と比べ同等以上の吸着能を示し、HPLC 分析結果から、トリゴネリン, キノリン酸, タンニン, ニコチン酸, カフェインなどのアルカロイド系化合物が含有され、FT-IR により $N-CH_3$ (メチルアミン) の C-H 伸縮振動から、これらの官能基が重金属吸着の活性点になっていることが示唆されている。

レモンゲルへの吸着の原理は、実験後の重金属含有溶液の pH が酸性に傾いていることと、重金属吸着したレモンゲルの FT-IR による結果から、セルロースマトリックス中に含まれるペクチン酸の -COOH 基が活性点になりイオン交換反応を起こし、ピラノース環の O 原子との配位により五員環を形成し安定化することが示唆されている。さらに Pb²⁺ 吸着したレモンゲルは、NO₃⁻ の特異的な配位が確認され、報告されている。(Fig. 6)

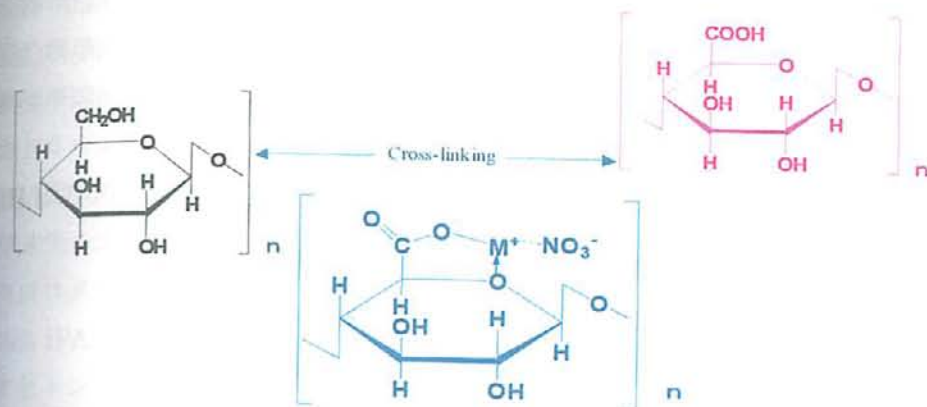


Fig. 6

本研究では特に、重金属吸着能が高いレモンジュース搾汁後残渣、リグニンを 2~3% 含むため強固なゲルとして活用できるコーヒー残渣の 2 種について検討を行った。これらに、さらに簡単な化学的処理を施し吸着能を向上させるため、バイオマスゲルの合成を行った。

実験に用いる重金属として Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ を使用した。主に Pb, Cu, Zn, Ni, Co は、経済の発展において重要な非鉄金属として、現代の国民生活において欠かせないものである。そして重金属は工業製品の基盤として多用されるベースメタルと、合金やバッテリー、半導体など、幅広い分野で活用されるレアメタルに大別される。

本年度では、新たに国内での消費量が世界で最も多い工業的レアメタル (Ni²⁺, Co²⁺) について、バイオマスゲルへの吸着能・吸着挙動を検討する。さらに、バイオマスゲルの他、従来型の重金属吸着剤として利用されている活性炭・イオン交換樹脂を用い、工業的ベースメタル・レアメタルへの吸着能を比較検討する。

3. 試薬・器具・機器

3-1. 使用した試薬、試料

● ニッケル標準溶液 1000 ppm	関東化学薬品
● コバルト標準溶液 1000 ppm	関東化学薬品
● 鉛標準溶液 1000 ppm	関東化学薬品
● 亜鉛標準溶液 1000 ppm	関東化学薬品
● 銅標準溶液 1000 ppm	関東化学薬品
● カドミウム標準溶液 1000 ppm	関東化学薬品
● pH BUFFER (pH = 4, 7, 10)	BECKMAN
● ジメチルスルホキシド (DMSO)	関東化学薬品
● クロロメチルオキシラン (エピクロロヒドリン)	関東化学薬品
● 99% IPA 変性エタノール	イマズ薬品
● アセトン	関東化学薬品
● アンモニア	関東化学薬品
● 水酸化ナトリウム	関東化学薬品
● 塩酸	関東化学薬品
● 液体窒素	(株)エアーガシズ東京
● アンバーライト IRC-76	アンバーライト
● 活性炭 (粉末)	和光純薬工業

3-2. 検量線作成用の試薬調製

原子吸光分光光度計を使用する際に、吸光度と濃度の関係を表す検量線が必要である。
また、測定感度は、重金属の種類によって異なるため、以下のような方法で調製を行った。

3-2-1. Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) の検量線用標準溶液の調製

【Ni(II), Co(II), Pb(II) の検量線用標準溶液 (2, 4, 6, 8, 10 ppm) の調製】

- 1 標準溶液 (1000 ppm) を 1 ml とり 50 ml にメスアップし、20 ppm 溶液とした。(A)
- 2 (A) 20 ppm 溶液から 1 ml とり 10 ml にメスアップし、2 ppm 溶液とした。
- 3 (A) 20 ppm 溶液から 2 ml とり 10 ml にメスアップし、4 ppm 溶液とした。
- 4 (A) 20 ppm 溶液から 3 ml とり 10 ml にメスアップし、6 ppm 溶液とした。
- 5 (A) 20 ppm 溶液から 4 ml とり 10 ml にメスアップし、8 ppm 溶液とした。
- 6 (A) 20 ppm 溶液から 5 ml とり 10 ml にメスアップし、10 ppm 溶液とした。

このうち操作 2. ~ 6. のものを標準液として用いた。

【Cu(II) の検量線用標準溶液 (1, 2, 3, 4, 5 ppm) の調製】

1. 標準溶液 (1000 ppm) を 1 ml とり 100 ml にメスアップし、10 ppm 溶液とした。(B)
 2. (B) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 10 ml にメスアップし、1 ppm 溶液とした。
 3. (B) 10 ppm 溶液から 2 ml とり 10 ml にメスアップし、2 ppm 溶液とした。
 4. (B) 10 ppm 溶液から 3 ml とり 10 ml にメスアップし、3 ppm 溶液とした。
 5. (B) 10 ppm 溶液から 4 ml とり 10 ml にメスアップし、4 ppm 溶液とした。
 6. (B) 10 ppm 溶液から 5 ml とり 10 ml にメスアップし、5 ppm 溶液とした。
- このうち操作 2. ~ 6. のものを標準液として用いた。

【Cd(II) の検量線用標準溶液 (0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 ppm) の調製】

1. 標準溶液 (1000 ppm) を 1 ml とり 100 ml にメスアップし、10 ppm 溶液とした。(C)
 2. (C) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 25 ml にメスアップし、0.4 ppm 溶液とした
 3. (C) 10 ppm 溶液から 2 ml とり 25 ml にメスアップし、0.8 ppm 溶液とした。
 4. (C) 10 ppm 溶液から 3 ml とり 25 ml にメスアップし、1.2 ppm 溶液とした。
 5. (C) 10 ppm 溶液から 4 ml とり 25 ml にメスアップし、1.6 ppm 溶液とした。
 6. (C) 10 ppm 溶液から 2 ml とり 10 ml にメスアップし、2 ppm 溶液とした。
- このうち操作 2. ~ 6. のものを標準液として用いた。

【Zn(II) の検量線用標準溶液 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ppm) の調製】

1. 標準溶液 (1000 ppm) を 1 ml とり 100 ml にメスアップし、10 ppm 溶液とした。(D)
 2. (D) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 50 ml にメスアップし、0.2 ppm 溶液とした
 3. (D) 10 ppm 溶液から 2 ml とり 50 ml にメスアップし、0.4 ppm 溶液とした。
 4. (D) 10 ppm 溶液から 3 ml とり 50 ml にメスアップし、0.6 ppm 溶液とした。
 5. (D) 10 ppm 溶液から 4 ml とり 50 ml にメスアップし、0.8 ppm 溶液とした。
 6. (D) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 10 ml にメスアップし、1 ppm 溶液とした。
- このうち 2. ~ 6. のものを標準液として用いた。

3-3. 吸着用試料溶液の調製

3-3-1. pH メーターの使用方法

1. 電極のゴム栓を外し、pH メーターの電源を入れる。
2. Clear ボタン【 C 】を押した後【 pH 】ボタンを押す。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、キムワイプで水滴を拭き取る。
4. 標準溶液 (pH = 4) に電極を浸し【 STD 】ボタンを押す。
5. 測定が終了した電極を標準溶液から引き上げ、蒸留水で洗浄しキムワイプで水滴を拭き取る。
6. 同様にして標準溶液 (pH = 7)、標準溶液 (pH = 10) と順に測定を行う。
7. 【 AUTO 】ボタンを押す。
8. Sample に電極を浸し、pH が安定したところで測定を行う。
9. Sample から電極を引き上げ、蒸留水で洗浄しキムワイプで水滴を拭き取る。
10. 電極にゴム栓をし、蒸留水の入った三角フラスコに電極を浸ける。
11. pH メーターの電源を切る。



Fig. 7 pH メーターの使用方法

3-3-2. Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) 含有水溶液の調製

各吸着剤への重金属に対する吸着挙動は溶液の pH に影響を受けるため、次のような濃度・pH に調製し pH 依存性の検討を行った。

Table 1 Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) 含有水溶液の調製

Adsorbent	Metal	ppm	pH
Lemon gel	Co ²⁺	500	3-7
	Ni ²⁺	250	3-7
Coffee	Co ²⁺	50	3-6
	Ni ²⁺	600	3-6
Coffee gel	Co ²⁺	200	3-7
	Ni ²⁺	600	3-6
IRC76	Co ²⁺	150	4-8
	Ni ²⁺	250	4-7
A.C.	Co ²⁺	150	4-7
	Ni ²⁺	100	3-7

最大吸着量の検討

各種重金属含有水溶液は次の濃度で調製した。

1. 重金属標準溶液 (1000 ppm) から 10 ml とり 200 ml にメスアップし、50 ppm とした。
2. 重金属標準溶液 (1000 ppm) から 20 ml とり 200 ml にメスアップし、100 ppm とした。
3. 重金属標準溶液 (1000 ppm) から 40 ml とり 200 ml にメスアップし、200 ppm とした。
4. 重金属標準溶液 (1000 ppm) から 60 ml とり 200 ml にメスアップし、300 ppm とした。
5. 重金属標準溶液 (1000 ppm) から 100 ml とり 200 ml にメスアップし、500 ppm とした。
6. 重金属標準溶液 (1000 ppm) から 160 ml とり 200 ml にメスアップし、800 ppm とした。
7. 重金属標準溶液 (1000 ppm) をそのまま 200 ml 量りとり使用した。

以上のように調製し、吸着剤の種類により pH を次のように調整した。

【Lemon gel】

1. Ni(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II) は pH 4 に調整した。
2. Co(II), Zn(II) は pH 5 に調整した。

【Coffee gel】

1. Pb(II), Cu(II), Cd(II) は pH 4 に調整した。
2. Ni(II), Co(II), Zn(II) は pH 5 に調整した。

【Coffee】

1. Ni(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II) は pH 4 に調整した。
2. Co(II), Zn(II) は pH 5 に調整した。

【イオン交換樹脂】

1. Pb(II), Cu(II), Cd(II) は pH 4 に調整した。
2. Ni(II), Co(II), Zn(II) は pH 5 に調整した。

【活性炭】

1. Ni(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II) は pH 4 に調整した。
2. Co(II), Zn(II) は pH 5 に調整した。

- 使用するランプの元素を打ち込む。
(例：銅→Cu)
 - 吸光を選択する。
 - [Esc] で戻る。
13. [F3] ピークを選択する。
(ピークの位置が真ん中に出ることを確認する。)
(ピークグラフの高さが 60000 あることを確認する。)
- 無ければ [Esc] で戻り再測定する。
(何度やっても修正されなければランプが正しくセットされていない可能性がある
るので確認する)
 - 確認後 [Esc] で戻る。
14. [F4] スペクトルを選択する。
- 単一測定を選択する。
 - スペクトルを確認する。
 - [Esc] で戻る。
15. [F5] バーナーを選択する。
- 点火を選択してバーナーを点火する。
(原子吸光本体の点火ボタンでも可能)
(ドレインチューブを D.W.から出しておく)
 - ドレインノズルを D.W.に入れる。
16. キーボード右奥のゼロセットを押しゼロセットを行う。
17. [F7] 検量線を選択する。
- 濃度を選択する。
 - STD.の濃度を打ち込む。
(例：0→0.4→0.8....)
 - 測定単位を選択する。
(2006年では p p m を選択)
 - 打ち込んだ濃度の順に測定する。
(グラフに黄色と紫の線が見えるときはゼロセット)
(線が 0 の高さになればゼロセット)
※定期的にゼロセットを行い精度を高める。
 - [Esc] で戻り、計算を選択する。
 - 一次を選択して検量線を作成する。
(相関係数が 0.9990 台が望ましい)
(相関係数が低いときは再測定)
 - [Esc] で戻る。
18. [F8] 測定

3-4. 使用した器具

- 1000 ml メスフラスコ
- 500 ml メスフラスコ
- 250 ml メスフラスコ
- 200 ml メスフラスコ
- 100 ml メスフラスコ
- 50 ml メスフラスコ
- 10 ml メスフラスコ
- 5 ml メスフラスコ
- 50 ml ホールピペット
- 10 ml ホールピペット
- 5 ml ホールピペット
- 4 ml ホールピペット
- 3 ml ホールピペット
- 2 ml ホールピペット
- 1 ml ホールピペット
- パスツールピペット
- 10 ml 駒込ピペット
- 1000 ml ビーカー
- 500 ml ビーカー
- 300 ml ビーカー
- 100 ml ビーカー
- 50 ml ビーカー
- 5000 ml 三角フラスコ
- 3000 ml 三角フラスコ
- 1000 ml 三角フラスコ
- シリンジ
- 50 ml 三角フラスコ
- 100 ml ナスフラスコ
- 300 ml ナスフラスコ
- ニップル 大・小
- 安全ピペッター
- ピペット架台
- 10 ml シリンジ
- 1 ml シリンジ
- 遠心チューブ
- 温度計
- 21 L ボトル
- 広口試薬ビン 100 ml
- 広口試薬ビン 200 ml
- メンブレンフィルター (0.45 μm 、0.20 μm)
- スチロール箱
- パラフィルム
- サランラップ
- 包丁
- まな板
- 試験管立て
- 秤量瓶
- スパーテル
- 瑪瑙鉢
- 錠剤形成器
- ミニプレス
- 三角フラスコ

3-5. 使用した機器

- ウォーターバス TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD.
- マグネットスターラー ADVANTEC
- 振とう器 TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD.
- フードプロセッサ National
- ポルテックスミキサー 岩城硝子株式会社
- ロータリーエバポレーター TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD.
- 電子天秤 島津製作所
- pH メーター
BECKMAN 200 pH Meter
- 原子吸光分光光度計
SAS 7500 Atomic Absorption Spectrophotometer S II Seiko Instruments
- 赤外分光光度計
FT/IR-420 Fourier Transform Infrared Spectrometer
- 凍結乾燥機
EYELA FDU-2100

3-5-1. 原子吸光分光光度計の使用法

1. 本体下にある廃液タンクを確認する。
(廃液があれば空にする)
※測定中でも定期的に廃液を確認する。
2. 水道を半回転程開き冷却水を流す。
3. 原子吸光上の換気扇を開き、電源を入れる。
(換気扇はネジで固定されているのでネジを緩める)
4. エアーコンプレッサー下部のコックを閉じ、電源を入れる。
(エアーコンプレッサーが作動するのを確認する)
5. アセチレンポンペを開く。
 - ポンベ室のカギを開ける。
(開錠は 958)
 - 専用の道具を使って半回転程開く。
 - レギュレータ右のコックを開く。
(メーターが動くのを確認する)
(レギュレータ左はガス圧用なので極力触らない事)
 - ポンベ室のカギをかけ確認する。
(一番上のシリンダーだけ回し施錠)
 - 原子吸光裏の下側のアセチレンコックを全開まで開く。
(1/4 回転で全開)
(上のコックはガス圧用なので極力触れない事)
6. 原子吸光本体の電源を入れる。
(PC とプリンターの電源が同時に入る)
7. 原子吸光のソフトが立ち上がるのを確認する。
(「SAS7500」と表示される)
8. [F1] フレームを選択する。
9. [F4] 波長更正を選択する。
10. 波長更正を選択する。
 - 原点復帰を選択する。
(ピークが真ん中にでてることを確認する)
(グラフ高が 60000 あることを確認する)
 - 結果が上の項目にならなかつたら初期化し繰り返す。
11. [F1] ランプを選択する。
(使用するランプがあることを確認する)
 - 無ければランプ交換する→ランプ交換を参照
 - [Esc] で戻る。
12. [F2] マニュアルを選択する。

- 測定試料を測定する。
(測定サンプルがわかるよう名前を入れておく)
(サンプル1本、3回以上測定する)
※検量線と同じく定期的にゼロセットを行う。
- 測定終了後、[Esc]で戻る。
- 19.他の元素を測定するときは2.から繰り返す。
- 20.測定終了なら[F10]で戻る。
- 21.分析結果を入力する。
(無名でも可能)
- 22. [F4] 保守構成を選択する。
 - [F3] ガス抜きを選択する。
 - 原子吸光裏のアセチレンガスコックを締める。
 - アセチレンを選択し、ガスを抜く。
(自動的に止まるまで待つ)
 - [Esc]で戻る。
- 23. [F10]で「SAS7500」が表示されるまで戻る。
- 24. [F10]で「お疲れさまでした～」が表示されるのを確認する。
- 25.原子吸光本体の電源を切る。
- 26.エアークOMPRESSORの電源を切る。
 - 本体下のコックを開け、空気を抜く。
- 27.換気扇の電源を切り、換気扇を閉じる。
- 28.冷却水を止める。
- 29.アセチレンガスを止める。
 - レギュレータ右側のコックを完全に締める。
 - アセチレンポンペを閉じる。
 - ポンベ室にカギをかけ確認する。

【原子吸光のランプ交換】

1. 原子吸光の測定を終了する。
2. [Esc]で画面を戻す。
([F1] ランプ、[F2] マニュアル.... と表示されていることを確認する)
3. 原子吸光左上の扉を開く。
4. 不必要なランプを取り外す。
(専用ソケット、ランプを取り外す)
(外したランプは専用ケースに入れて、しまう)
※ケースのラベルに表記されている原子名を確認する。
(ソケットは引き出しにしまう)

5. 使用するランプをセットする。
(正しい位置にセットされたことを確認する)
6. 扉を閉める。
7. [F1] ランプを選択する。
▶ 取り換えたランプと交換したランプを打ち変える。
(例：銅ランプ→ニッケルランプ、Cu を Ni に変更する)
8. 通常通りに設定をして測定する。

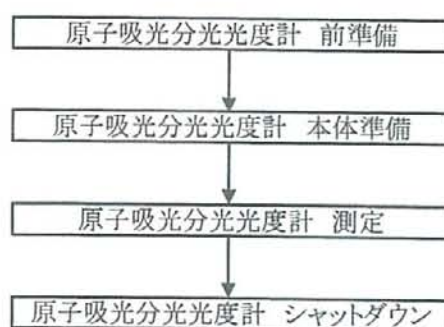
【プリンターの設定】

- ▶ プリンターのケーブルは PC 側が固定されない為、接続されているかを確認する。
(接続が不十分だと印刷が行われない)
1. 後ろのトレイに印刷用紙をセットする。
(用紙は必ず 1 枚ずつセットする)
(裏面に印字されるので用紙の裏表に注意してセットする)
 2. [吸入/排出] ボタンを押す。
(用紙が 1/3~1/2 吸入されるのを確認する)
(吸入されないときは下まで入っていることを確認してもう一度)
 3. [印刷] ボタンを押してランプが緑に光ることを確認する。
 4. 測定すると自動的に印刷される。
(測定しても自動印刷がされないときは、ランプが緑に点灯しているかを確認する)
 5. 用紙が排出されたら新しい用紙をセットして 2. から繰り返す。
(印刷が用紙真ん中で排出されたらドンマイ... 印字面が裏になるようセットし、プリンター右にあるつまみを回し、用紙を手動で送りだし調整し、[印刷] を押す)

【原子吸光ドレインノズルの清掃】

1. ドレインノズル根元のネジをはずす。
2. シリンジでドレインノズルに D.W.を通す。
(D.W.が通らなければ、取り外したドレインノズルに白金線を通す。)
3. 原子吸光本体のドレインノズルに白金線を挿入しゴミを押し出す。
4. ドレインノズルを本体に取り付ける。

原子吸光分光光度計操作方法



- ① : 換気扇
- ② : アセチレンガスコック
- ③ : ドレインノズル
- ④ : 原子吸光電源
- ⑤ : 廃液タンク
- ⑥ : PC
- ⑦ : プリンター
- ⑧ : 冷却水
- ⑨ : 換気扇電源
- ⑩ : エアーコンプレッサー (机の裏)

Fig. 8 原子吸光分光光度計操作方法

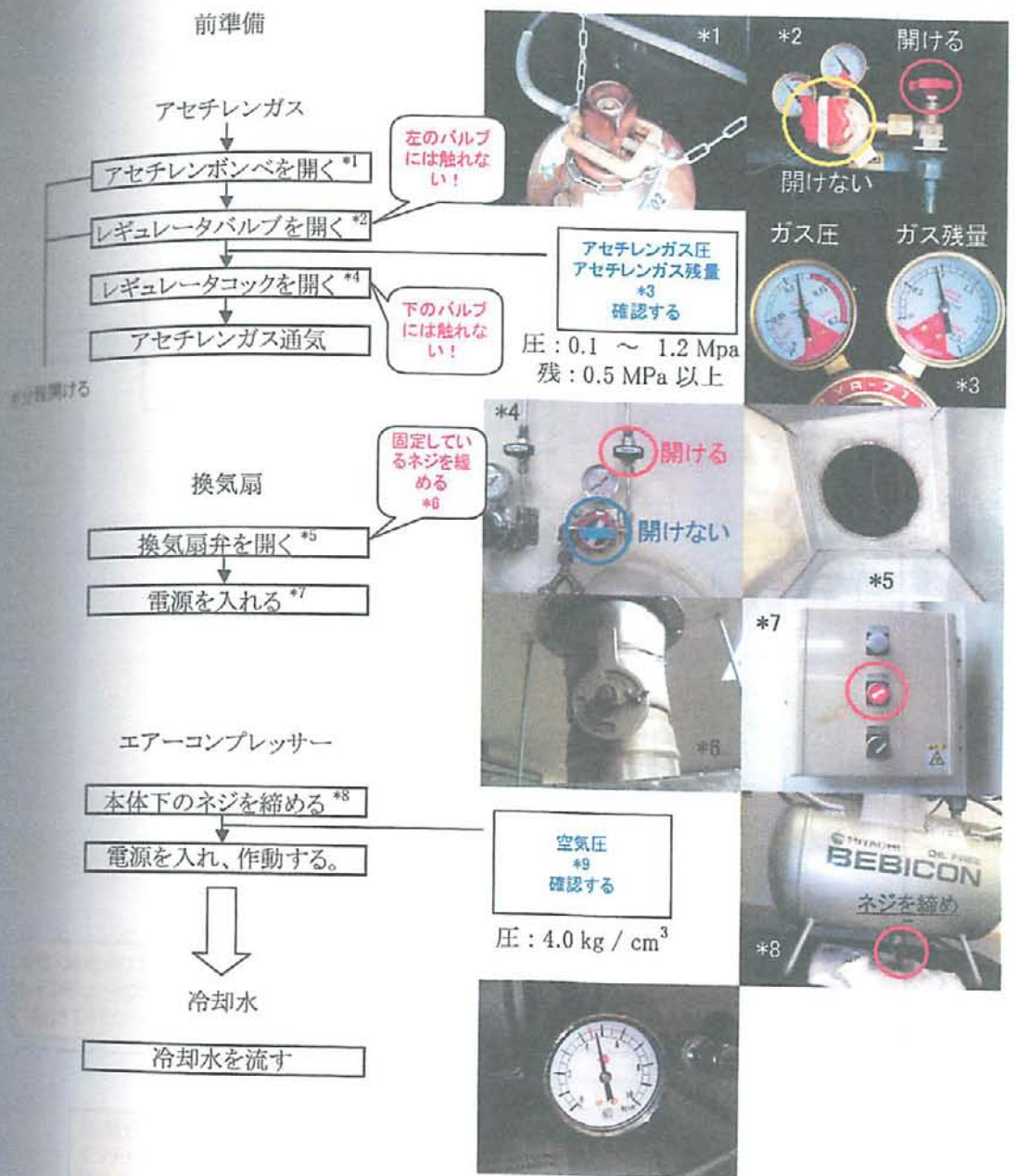


Fig. 9 原子吸光分光光度計操作方法 前準備

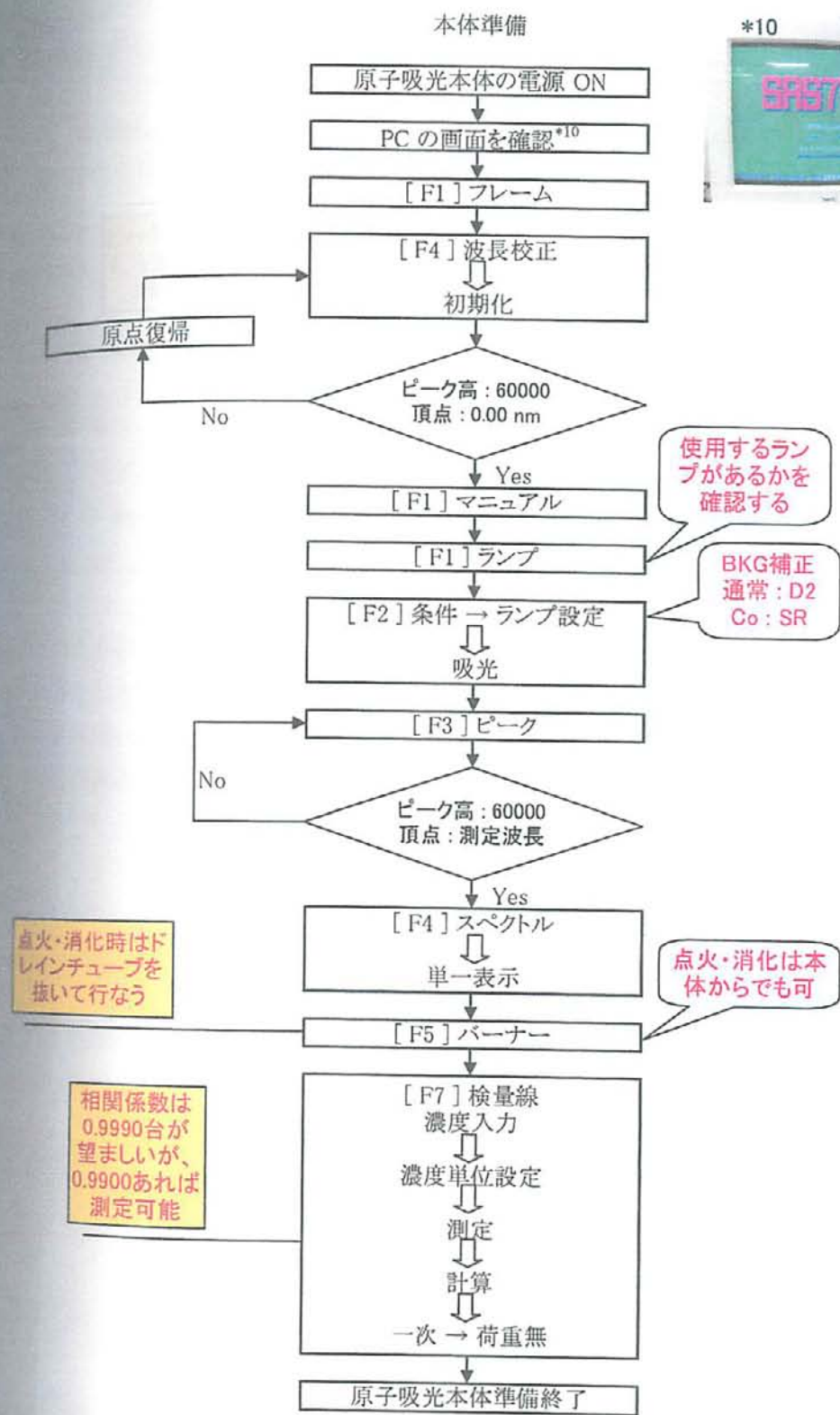


Fig. 10 原子吸光分光光度計操作方法 本体準備

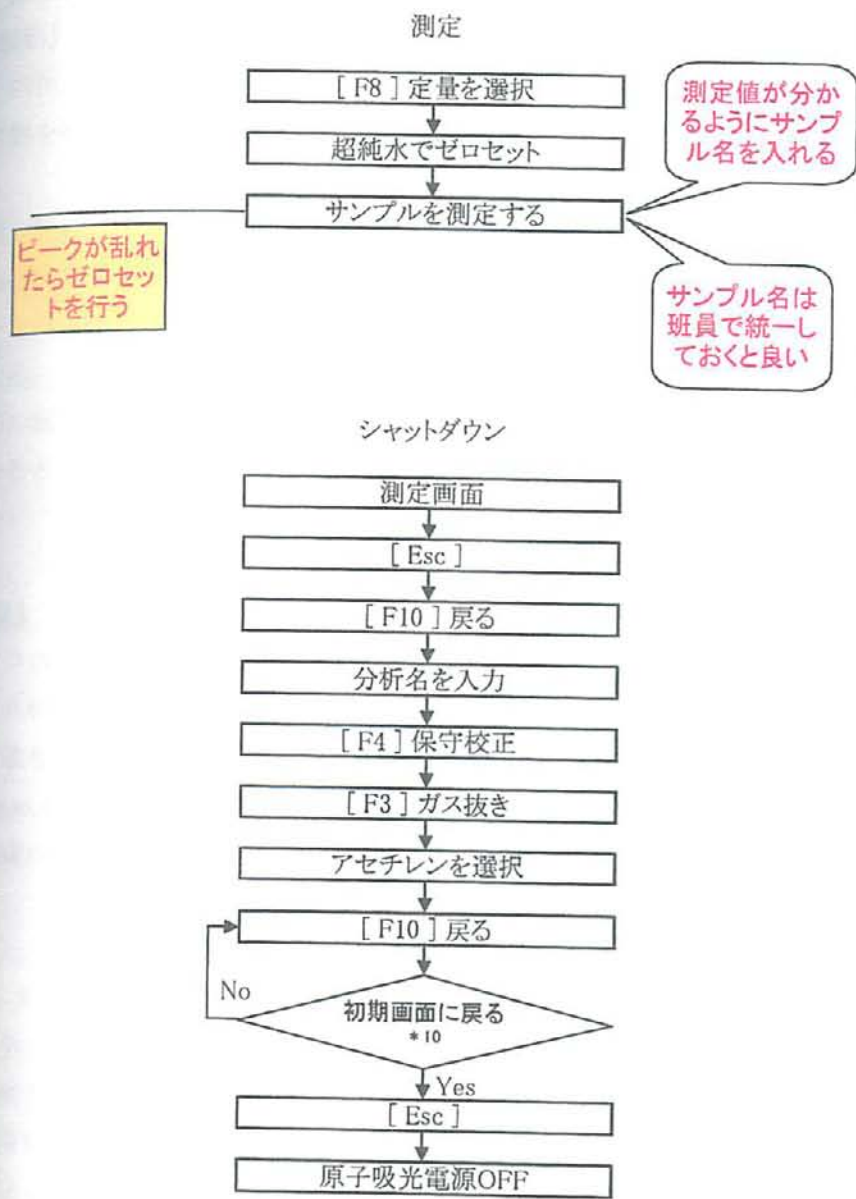


Fig. 11 原子吸光分光光度計操作方法 測定・シャットダウン

3-5-2. 凍結乾燥機の使用法

【準備～起動】

- 1 マシン内部のドアを開けドレンチューブ内の残存水分を出し、オイルの残量・異物の混入の有無を確認する。(オイル交換が必要な場合は交換を行いMAXの8割程度まで注ぐ。)
- 2 試料取り付け口の VENT が全て上向きになっていることを確認し、またトラップを密封する蓋はガラス面が下になるようにして閉める。
- 3 電源を入れ Auto ランプが点灯していることを確認した後 Run stop を押しポンプを作動させる。
- 4 冷却部の温度が -30°C ～ -40°C になると気圧が徐々に下がりはじめ、気圧が 10Pa 前後になるとアラームが鳴り Freeze drying のランプが点灯し凍結乾燥の準備が完了する。

【凍結乾燥】

- 1 ナスプラスチックに有機溶媒の入っていない試料を入れ、液体窒素を用いて凍結し、これを試料取り付け口に付け VAC が上向きになるようにゆっくりひねる。
- 2 試料を取り付けると一旦気圧が上がる為、随時取り付けを行う場合は再びアラームが鳴り Freeze drying ランプの点灯を確認してから行う。
- 3 凍結乾燥が終了したら試料取り付け部の VENT を上向きにゆっくり戻し試料を取り外す。

【シャットダウン】

- 1 試料を全て取り外した後、Def を長押ししランプの点灯を確認し、これによりトラップ内の温度を 50°C 前後まで上昇させ解氷を行う。
- 2 ある程度解氷が進んだらトラップ内の氷を取り除きドレンチューブ内の水分を抜いて電源を切る。



- ①:コントロールパネル
- ②:試料取り付け口
- ③:トラップ (蓋を外す)
- ④:マシン内部ドア
- ⑤:ドレンチューブ
- ⑥:オイルタンク

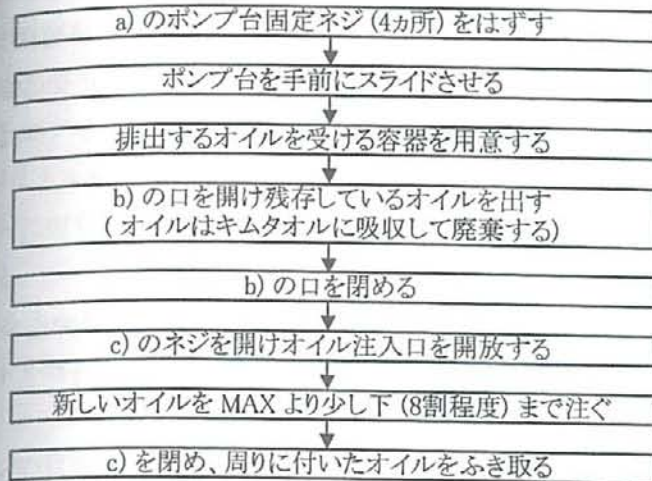
準備～起動



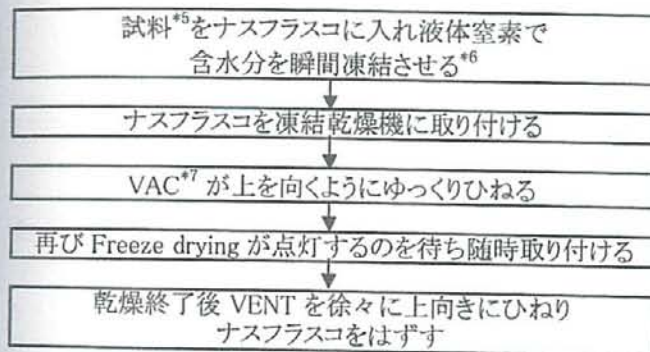
- *1:ナスプラスコ内の減圧をしていない状態にする
- *2:凍結乾燥機を自動で操作する
- *3:減圧と温度の下降
- *4:凍結乾燥の準備ができたことをしめす

Fig. 12 凍結乾燥機の使用法

オイル交換

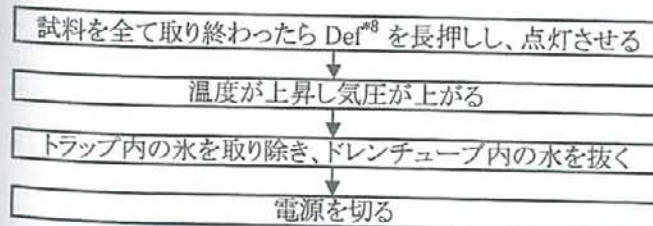


凍結乾燥



- *5: 試料中に有機溶媒が混入しているとトラップ内で氷結されず、ポンプ内に直接混入してしまうので、必ず有機溶媒はエバポレーターなどで試料中から除去する (引火・燃焼のおそれもある)
*6: ナスフラスコを液体窒素中で回転させ、試料が内側に薄く張り付くようにする (液体窒素使用の際は手袋・防護メガネを着用する)
*7: ナスフラスコ内の減圧を行う

シャットダウン



- *8: 凍結乾燥終了後、冷却部の解氷を行なう

Fig. 13 凍結乾燥機の使用法 操作

3-5-3. FT-IR

3-5-3-1. FT-IR の使用方法

1. FT-IR の電源を入れる。
 2. ビップと音が鳴ったらパソコンの電源を入れる。
 3. 【 FT 】 のアイコンを選択する。
 4. 【 スペクトル測定 】 を選択する。
 5. ホルダーに何も入っていないことを確認し【 パラメーター + バックグラウンド 】 を選択する。
 6. Sample をホルダーにセットし【 パラメーター + サンプル 】 を選択し、測定を行う。
 7. スペクトル解析を txt. 形式で保存した。
10. パソコンの電源を切る。
11. FT-IR の電源を切る。

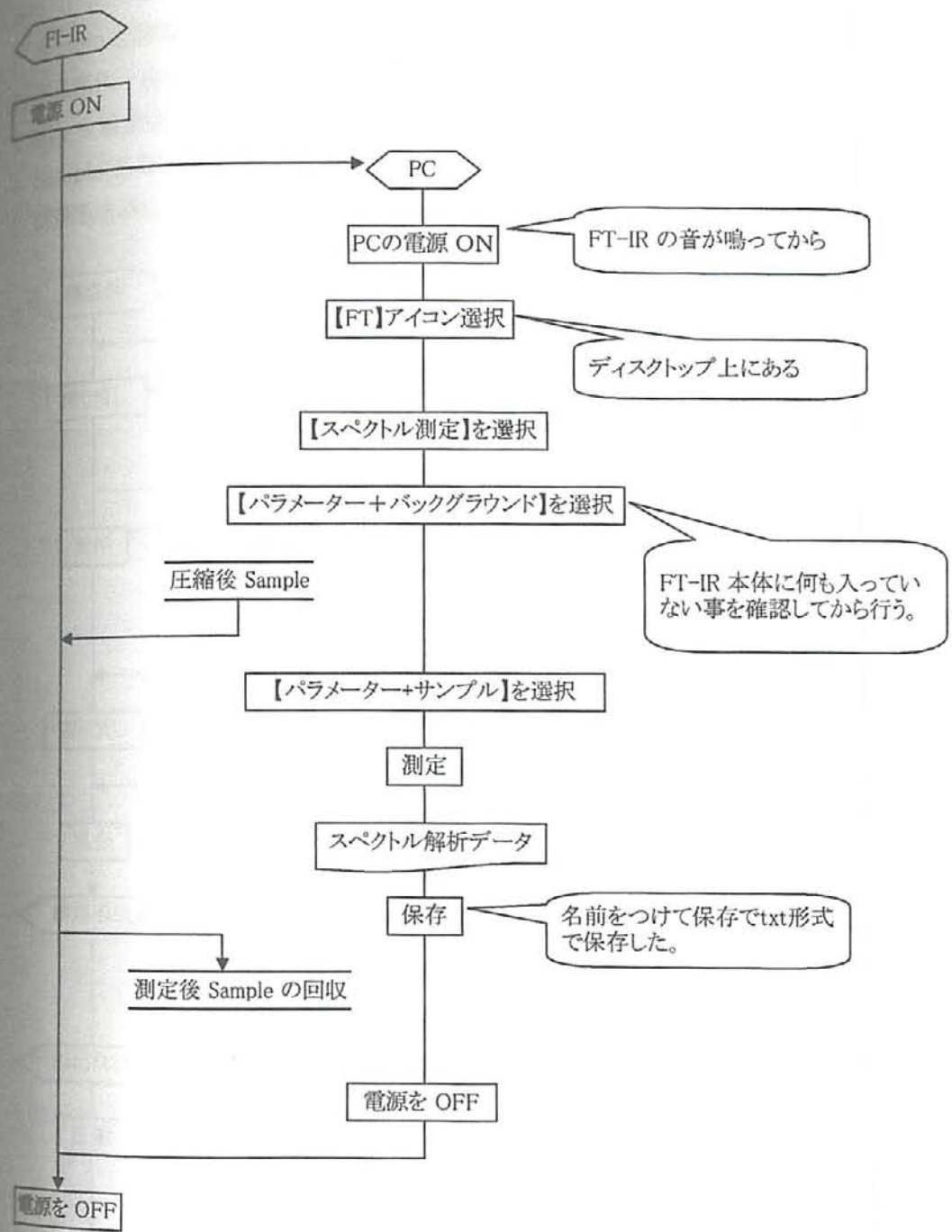


Fig. 14 FT-IR の使用方法

3-5-3-2. FT-IR 用 Sample の調製

1. Sample を瑪瑙鉢にマイクロパーテルで2杯入れよく磨り潰す。
2. 秤量瓶に一度移す。
3. KBr を適量採りよく磨り潰した。
4. Sample と KBr を瑪瑙鉢でよく混合させる。
5. 錠剤形成器に Sample を少量入れ、ミニプレスで圧縮させ、ペレットを成型した。

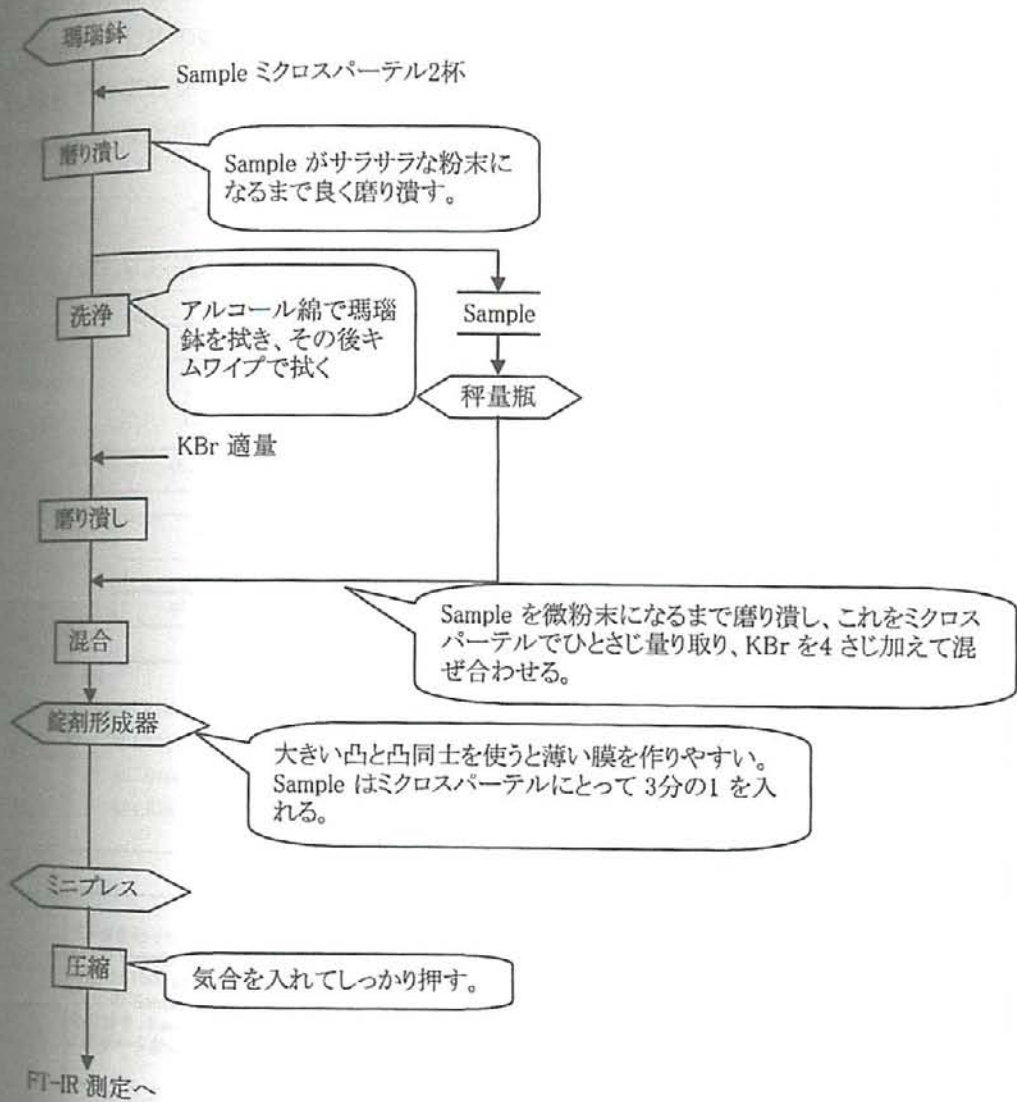
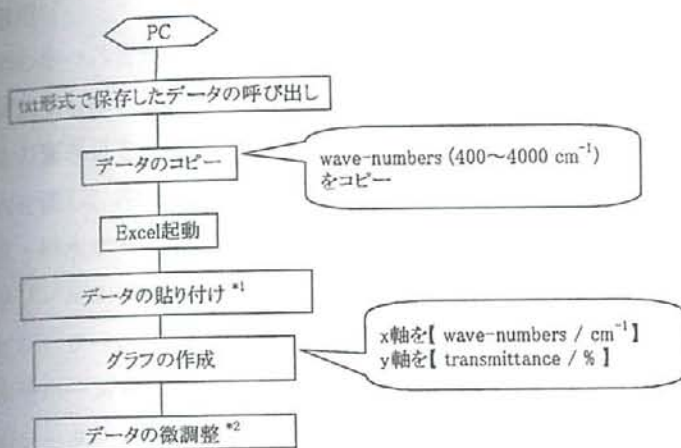


Fig. 15 FT-IR 用 Sample の調製

【スペクトル解析】

1. txt形式で保存したスペクトル解析のデータを開き、
wave-numbers (400~4000 cm^{-1})までのデータをコピーする。
2. Excelにデータを貼り付け、x軸を【 wave-numbers / cm^{-1} 】
y軸を【 transmittance / % 】としてグラフを作成する。
3. x軸の【 軸の書式設定 】で軸を反転させ、y軸の目盛表示を消す。
4. グラフに載せたデータの編集として、グラフの線が重なっていた場合、x軸のデータに
数値を±しその数値を上に表示しておく。
5. 結合データのワークシートを作成し、各 Sample ごとのデータから良いデータを選出し、
結合データに加え、上記と同様にグラフの作成を行なった。



※1

wave-numbers	1000 ppm No.1	1000 ppm No.2
401.1211	16.399	
403.0496	16.5178	
404.9781	16.8841	

※2-1

(-5)

wave-numbers	1000 ppm No.1	1000 ppm No.2
401.1211	16.399	
403.0496	16.5178	

データを貼り付け (※1) グラフに起こしたところ、
2つの Sample のグラフの線が重なっていた為、
今回は「1000 ppm No.2」の数値をずらす手段として、
この Sample の値から全て5マイナスした。
その旨を、Sample 名の上に記載した。(※2-1)
このデータからグラフ作成を行なった。(※2-2)

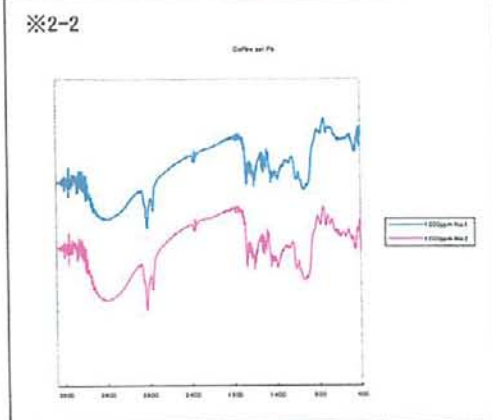


Fig. 16 スペクトル解析

3-5-4. ロータリーエバポレーターの使用方法

- 1 本体を流しのある実験台に移動する。
- 2 本体下（後ろ側）にあるネジを回し、安定させる。
- 3 アスピレーターを流しにセットする。
- 4 冷却管上部のネジシロにホースを繋ぎ、アスピレーターと接続する。
※ホースは壁厚か 1cm 程あるホースを使用する。
- 5 内側の冷却管ネジシロにホースを繋ぎ、水道に接続する。
・給水用
※細めのホースを使用する。
- 6 外側の冷却管ネジシロにホースを繋ぐ。
・排水用
※太めのホースを使用する。
(内側よりも細いと破裂する危険がある)
- 7 ホースの繋ぎ目をパラフィルムで覆い、密閉する。
- 8 水道水を流し、冷却管に水が流れることを確認する。
(給水・排水ホースが密閉されているかを確認する)
※パラフィルムで覆った繋ぎ目等から水がしみ出たら密封されていない。
- 9 アスピレーターの水槽に水を張る。
(排水用ホースを水槽に入れると良い)
- 10 エバポレーター左に蒸留液用のフラスコをつける。
(1Lの丸いフラスコ。形状は真円)
※ジョイントで固定する。
(銀の洗濯ハサミ状 or 針金状のジョイント)
- 11 1Lビーカーに氷水を入れ、蒸留液用フラスコの下にセットする。
- 12 右に逆流防止管を接続する。
※赤いジョイントで固定する。
- 13 濃縮用のナスフラスコにサンプルを入れる。
- 14 サンプルを逆流防止管に接続する。
※防止管と同様に赤いジョイントで固定。
- 15 ウォーターバスをサンプルの下にセットする。
(湯温は試料の沸点によって変化する)
(湯温は温度計で計る)
- 16 アスピレーターの電源を入れ、減圧を確認する。
- 17 エバポレーター左のつまみ（密封弁）を 90°ひねり密封する。
(一部が青くなっているつまみ)
- 18 サンプルが沸騰しないように定期的に確認する。
- 19 サンプル濃縮後、密封弁を 90°ひねり、常圧に戻す。

④ サンプルを取り外す。

⑤ 引き続き、濃縮する場合は、同様の系を行う。

⑥ 濃縮終了後、すべて（エバポレーター、ウォーターバス、アスピレーター）の電源を切

る。

⑦ 冷却管から冷却水を除き、給水管、排水管を外す。

⑧ 減圧管を外す。

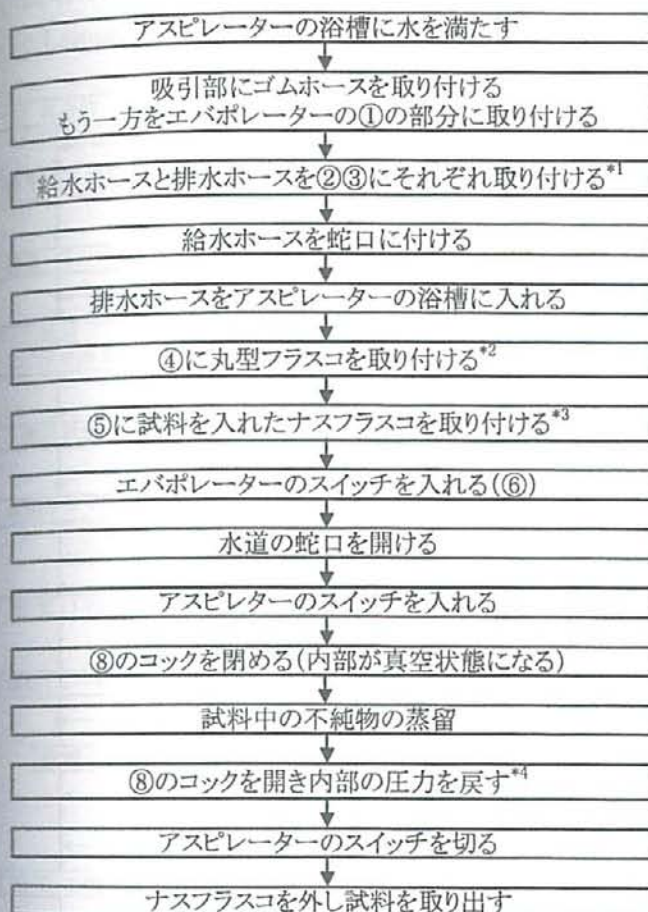
⑨ アスピレーター、ウォーターバス内の水を捨てる。

⑩ 蒸留液用フラスコを取り外す。

（蒸留液は、規定の処理をする。）

⑪ 使用器具は洗浄して、機器と共に所定の場所に戻す。

ロータリーエバポレーター使用方法



- *1: 給水ホースは冷却管の内側、排水ホースは外側につながるようにする
水が漏れる場合はパラフィルムで補強する
- *2: 常に氷で冷却する
- *3: 試料中の有機物の種類によってウォーターバスなどで温度を調整する
- *4: 内部が真空状態のままアスピレーターを止めると、浴槽中の水が逆流するおそれがあるので必ず先に内圧を戻す

Fig. 17 ロータリーエバポレーターの使用方法

レモン乾燥時 10.5 g 作製する時の溶液量を示しているので注意！

レモン搾汁後残渣を、フードプロセッサーに入れやすい大きさにカットしてから粉碎した。その後、粉碎したレモンの全量を量り、20 L ポリタンクに移してここに 80 % エタノールを 500 ml を加えて、粉碎したレモンの皮が白くなるまでよく攪拌し、その後 16 時間静置させ有機物の除去を行った。除去後、レモンファイヴァー（繊維素）を、ガーゼを用いて濾過したものをエバポレーターにかけ、エタノールを除去・回収し、その後、凍結乾燥機にかけ、水分のみを除去した。凍結乾燥後、レモンファイヴァーを 3000 ml 三角フラスコに移し、ここに 50 wt % NaOH 含有アセトン水溶液（pH = 9 に調整したもの）を 300 ml 加えて、室温 1 時間攪拌を行い、その後ガーゼで濾過を行った。濾過したものを新たな三角フラスコに再び移し、ここに 50 wt % アセトン水溶液 100 ml を加えて、DMSO 60 ml と 50 wt % アセトン水溶液 300 ml の順に加えていき、よく混ぜ合わせた後、室温 1 時間攪拌を行った。攪拌後、ここにエピクロロヒドリン 20 ml を加えて、再び室温 1 時間攪拌した。さらに、5 M NaOH を 50 ml を加えて、50 °C に設定したウォーターバスに浸して、5 時間攪拌を行った。この後、ガーゼで濾過し、濾過したものをビーカーに移した。その中に 70 % エタノールを加えて、pH を下げる為に洗浄を行った。洗浄後、ガーゼで濾過を行い、濾過したものをビーカーに移して、0.5 M HCl を 80 ml 少しずつ加え pH 4 にまで戻し、ここに 70 % エタノールを加え洗浄・濾過を行った。エタノールでの洗浄後、ここに、蒸留水を 200 ml 加えて、50 °C に設定したウォーターバスに浸して 1.5 時間攪拌を行い、最後にレモンファイヴァーが pH 7 付近までになったことを確認して、凍結乾燥機にかけて水分のみを除去し、レモンゲルの完成となる。

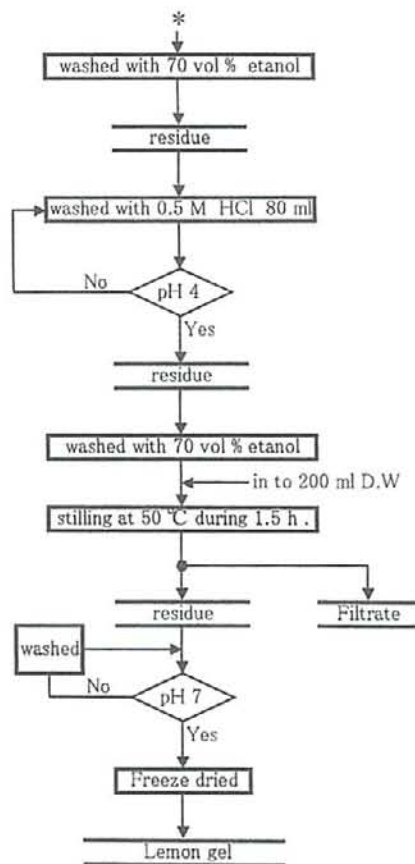
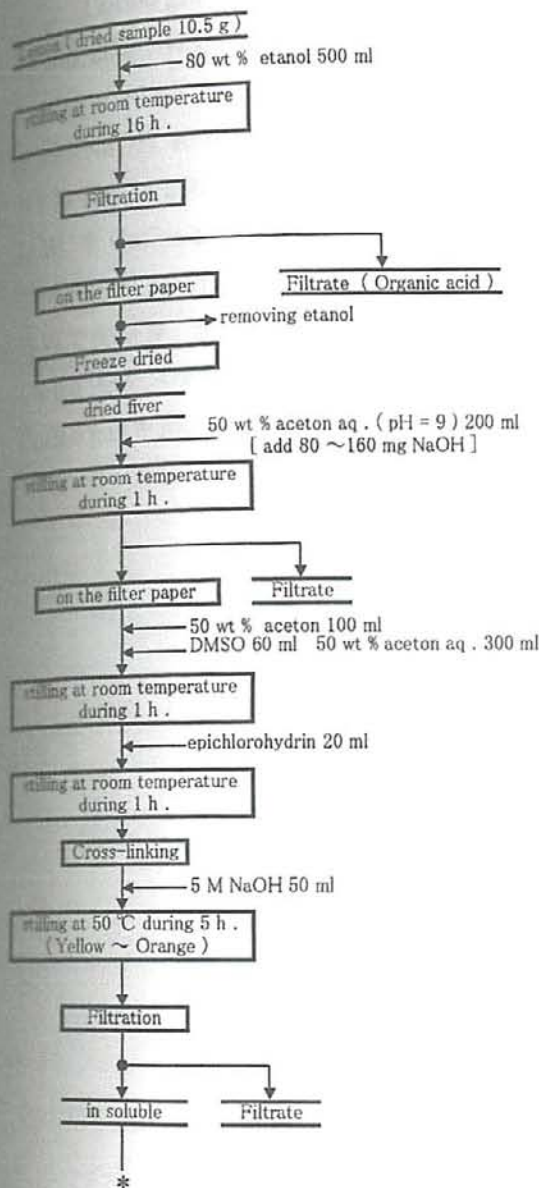


Fig. 19 Lemon gel の合成方法 英語版

4-1-2. Coffee gel の合成

1. Coffee 20 g : DMSO 48 ml : 50 %アセトン 240 ml で1時間攪伴し、膨潤させた。
2. エピクロロヒドリン 16 ml を加え、1時間攪伴した。
3. 0.5 M NaOH 40 ml 加え、50 °Cで1時間攪伴して架橋させた。
4. 0.1 M HCl 200 ml 程加え、pH 4 前後まで中和し濾過した。
5. D.W. を Coffee 2 ~ 3 倍量入れ超音波洗浄機で pH 6 ~ 7 程度になるまで洗浄した。
6. アセトン 300 ml を超音波洗浄し、余分な有機物を除去した。
7. D.W. で洗浄後、濾過し、水気を切った。
8. Coffee をナスフラスコに 1/3 程度入れ、液体窒素で凍結後、凍結乾燥機で乾燥させ、Coffee gel を得た。

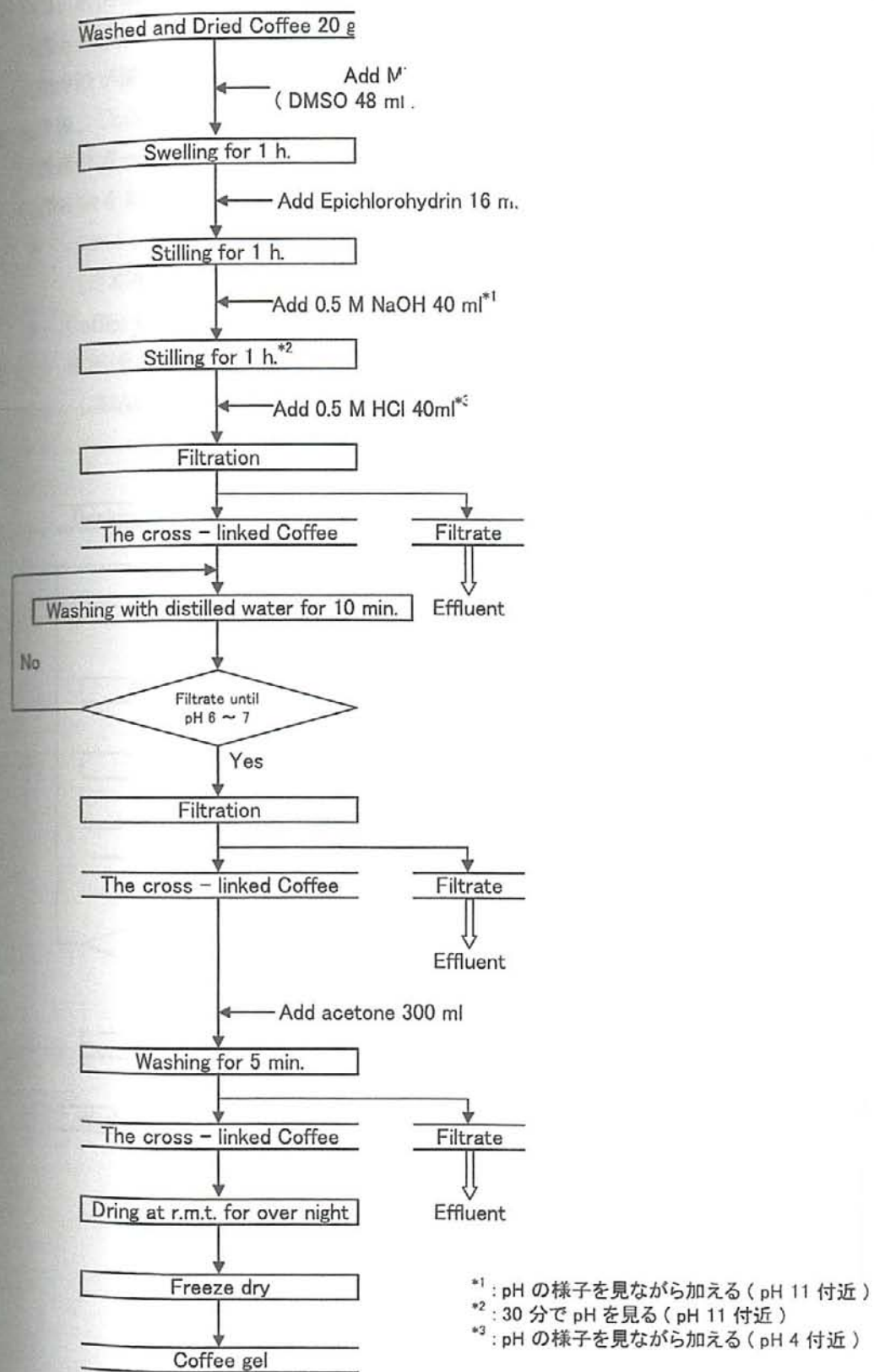


Fig. 20 Coffee gel の合成方法

4-1-3. 水洗乾燥 Coffee 殻の作製

1. Coffee 殻 25 g を D.W. 300 ml で 1 時間攪拌洗浄を 3 回行った。
(洗浄液が濃い場合は 1、2 回洗浄をやり直す)
2. 洗浄後、Coffee 殻を濾過して、水気を切った。
(濾過はガーゼが良い)
3. Coffee 殻を乾燥させる。
 - バットに薄く広げて乾燥機 (70 °C 程度) で乾燥させた。
(定期的に扉を開け、焦さないように注意する)
 - Coffee 殻をナスフラスコに 1/3 程度入れ、液体窒素で凍結後、凍結乾燥機で一昼夜乾燥させた。
(凍結乾燥機内に Coffee 殻が入らないように注意する)



Fig. 21 水洗乾燥 Coffee 殻の作製

4-1-4. イオン交換樹脂のコンディショニング

【付属のマニュアルに示す方法によるコンディショニング】

1. イオン交換樹脂 1g を量りとり蒸留水に浸し、12時間以上室温で静置した。
2. 蒸留水を捨てこれを使用した。

【三菱ダイアイオンによるコンディショニング】

1. イオン交換樹脂 1g × (サンプル数) を量りとり蒸留水に浸し、12時間以上室温で静置した。その後、これを全てメスシリンダーに入れ体積を測定した。
2. カラムの先端に脱脂綿を詰め、カラムを固定した。
3. イオン交換樹脂を樹脂が浸るくらいの蒸留水が入ったカラムに入れた。
4. 分液ロートを取り付け 2N NaOH を SV10* で通し、次に 2N HCl を SV10 で通し、最後に蒸留水を SV50 で通した。
5. 通した蒸留水の pH の測定と残留塩素の有無を硝酸銀を用いて調べ、異常がないことを確認した。
6. 蒸留水を捨て使用した。

*SV: 空間速度

イオン交換樹脂の体積 (a ml) に対する反応溶液 (b ml) を 1 時間流し続けるということを示す。

$$SV_x = \text{反応溶液 (ml)} / \text{樹脂 (ml)}$$

4-2. 吸着実験方法

4-2-1. 吸着剤への吸着実験

4-2-1-1. 各種重金属に対する pH 依存性の検討

1. 各種重金属含有水溶液の調整

(Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Ni / 200 ml)

2. 各種重金属標準液を以下の表の通り希釈・pH 調整した。

Table 2 吸着剤への吸着実験

Adsorbent	Metal	ppm	pH
Lemon gel	Co ²⁺	500	3・7
	Ni ²⁺	250	3・7
Coffee	Co ²⁺	50	3・6
	Ni ²⁺	600	3・6
Coffee gel	Co ²⁺	200	3・7
	Ni ²⁺	600	3・6
IRC76	Pb ²⁺	500	4・7
	Co ²⁺	150	4・8
	Ni ²⁺	250	4・7
A.C.	Co ²⁺	150	4・8
	Ni ²⁺	100	3・7

3. 各種吸着剤 1g を各種重金属含有水溶液に添加し、以下のタイミングでサンプリングを行った。

吸着剤添加前 (0 min.)

添加後

10 min. ~ 60min. (10 min. 間隔)

60 min. ~ 180 min. (30 min. 間隔)

添加後、24h.

4. サンプリングした溶液を、以下の濃度未満に希釈した。(3-2-1 参照)

Table 3 原子吸光測定感度

Metal	ppm
Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	10
Cu ²⁺ , Cd ²⁺	2
Zn ²⁺	1

5. 希釈した溶液を原子吸光度計を用いて、溶液濃度を測定した。

6. 測定値を Excel を用いて吸着量 (mol/L) を算出し、グラフにおこした。

7. グラフのデータから最適 pH を求めた。

4-2-1-2. 吸着等温線の作成

1. 各種重金属含有水溶液の調整

(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} / 200 ml)

2. 各種重金属標準液を以下の表の通り pH 調整をした。

濃度は (50, 100, 200, 300, 500, 800, 1000 ppm)

Table 4 各種重金属含有水溶液の調製

Adsorbent	Metal	pH
Lemon gel	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}	pH 4
	Zn^{2+} , Co^{2+}	pH 5
Coffee	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}	pH 4
	Zn^{2+} , Co^{2+}	pH 5
Coffee gel	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}	pH 4
	Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	pH 5
IRC76	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}	pH 4
	Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	pH 5
A.C.	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}	pH 4
	Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	pH 4

3. 各種吸着剤 1g を各種重金属含有水溶液に添加し、以下のタイミングでサンプリングを行った。

吸着剤添加前 (0 min.)

添加後

10 min. ~ 60min. (10 min. 間隔)

60 min. ~ 180 min. (30 min. 間隔)

添加後、24h.

4. サンプリングした溶液を、以下の濃度未満に希釈した。(3-2-1 参照)

(Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} = 10 ppm)

(Cu^{2+} = 5 ppm)

(Cd^{2+} = 2 ppm)

(Zn^{2+} = 1 ppm)

5. 希釈した溶液を原子吸光度計を用いて、溶液濃度を測定した。

6. 測定値を Excel を用いて吸着量 (mol/L) を算出し、グラフにおこした。

7. グラフのデータから最大吸着量を求めた。

5. 結果

5-1. Biomass gel への吸着実験結果

5-1-1. 各種重金属に対する pH 依存性

重金属イオンの水溶液中への溶解度は、溶液の pH に影響を受ける為、各吸着剤に対する重金属の吸着能に関する水溶液中の最適 pH 範囲を検討した。

重金属に Co^{2+} , Ni^{2+} を選択し、吸着剤に Lemon gel, Coffee, Coffee gel を用いて、pH 3~7 の水溶液範囲で行った。

重金属吸着能に対する pH 依存性の結果を Fig. 22 に示す。また、各種重金属水酸化物固体の生成 pH 範囲を Table 5 に示す。

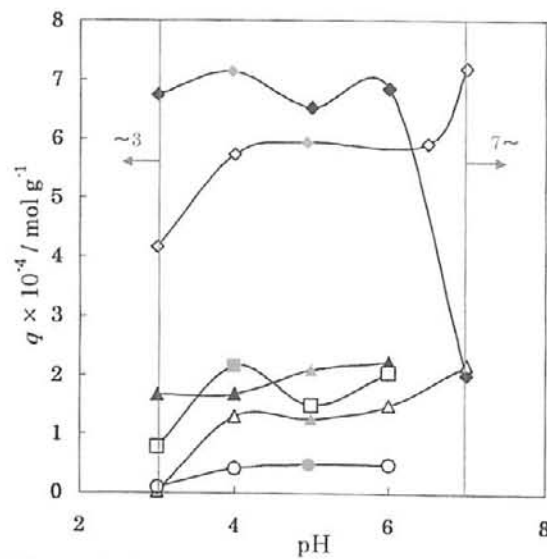


Fig. 22 The pH effects of adsorption reactions of heavy metals on Lemon gel, Coffee gel, and Coffee

◆ Lemon gel; Ni, ◇ Lemon gel; Co, ▲ Coffee gel; Ni
 △ Coffee gel; Co, ○ Coffee; Co, □ Coffee; Ni

Table 5 各種重金属水酸化物の沈殿生成の pH 範囲 (理論値)¹⁶⁾

Metal	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
pH	7.5 以上	8.1~8.4	6.3 以上	6.8 以上	7.4 以上	6.2 以上

[Fig. 22, Table 5 より]

pH 3 以下では、各吸着剤で著しい吸着能の低下が認められた。これは水溶液の pH が強酸性条件下では、カルボキシル基の解離度低下と重金属イオンの脱着による吸着阻害が起こったと考えられる。

また、pH 7 以上では、吸着能の低下、又は増加が認められた。これは重金属イオンの錯体形成によるためと考えられ、上記 Table 5 に示した一般的な重金属水酸化物錯体生成の pH と一致した。

以上の結果から、pH 3 以下、7 以上の範囲では、重金属イオン吸着阻害が起こると考えられる為、Biomass adsorbent : Co^{2+} , Ni^{2+} では、pH 4 - 6 の間で検討することとした。

次に、各種 Biomass adsorbent について検討を行った。

[Lemon gel]

Lemon gel : Co^{2+} , Ni^{2+} の各吸着能を pH 4 - 6 の範囲で検討した結果、Lemon gel : Ni^{2+} では pH 4, Lemon gel : Co^{2+} では pH 5 の吸着能が最も高い為、Lemon gel : Co^{2+} pH 5, Lemon gel : Ni^{2+} pH 4 を最適 pH とした。

[Coffee gel]

Coffee gel : Co^{2+} , Ni^{2+} の各吸着能を pH 4 - 6 の範囲で検討した結果、Coffee gel : Co^{2+} , Ni^{2+} 共に pH 5 が最も吸着能が高かった為、pH 5 を Co^{2+} , Ni^{2+} の最適 pH とした。

[Coffee]

Coffee : Co^{2+} , Ni^{2+} の各吸着能を pH 4 - 6 の範囲で検討した結果、Coffee : Co^{2+} では pH 5, Coffee : Ni^{2+} では pH 4 の吸着能が最も高かった為、Coffee : Co^{2+} pH 5, Coffee : Ni^{2+} pH 4 を最適 pH とした。

5-1-2. 吸着等温線

[Lemon gel]

Lemon gel に対する各種重金属の最大吸着能を求める為、吸着平衡を検討した。

重金属に Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} を、吸着剤に Lemon gel を用いて、pH 依存性から得られた各重金属含有水溶液の最適 pH に調整して吸着実験を行った。

吸着平衡を検討する為、各種重金属含有水溶液濃度 0 - 1000 ppm 範囲で測定した吸着等温線として Fig. 23 に示す。

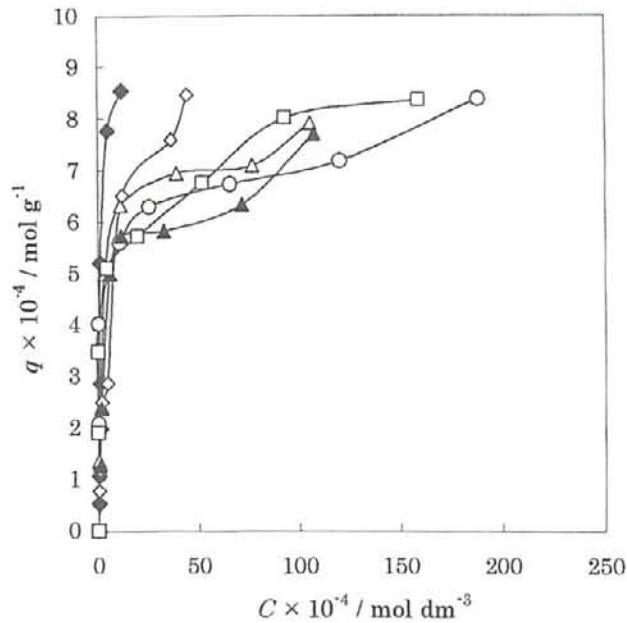


Fig. 23 Adsorption isotherm of heavy metal on Lemon gel .

◆: Pb, △: Cu, ○: Co, ◇: Cd, ▲: Zn, □: Ni

各重金属共に、重金属濃度が高くなるほど Lemon gel への吸着量 ($q \times 10^{-4} / \text{mol g}^{-1}$) が増加していることから、重金属濃度が増加することにより Lemon gel と重金属イオンの接触率が高くなり、吸着効率が増加したと考えられる。

Lemon gel は、 Ni^{2+} 800 ppm, Co^{2+} 300 ppm, Cu^{2+} 500 ppm でほぼ平衡に達し、 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} では、1000 ppm でも吸着平衡は認められなかった。

[Coffee]

Coffee に対する各種重金属の最大吸着能を求める為、吸着平衡を検討した。
 重金属に Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} を、吸着剤に Coffee を用いて、pH 依存性
 から得られた各重金属含有水溶液の最適 pH に調整して吸着実験を行った。
 吸着平衡を検討する為、重金属含有水溶液濃度 0 - 1000 ppm 範囲で測定した吸着等温
 線を Fig. 24 に示す。

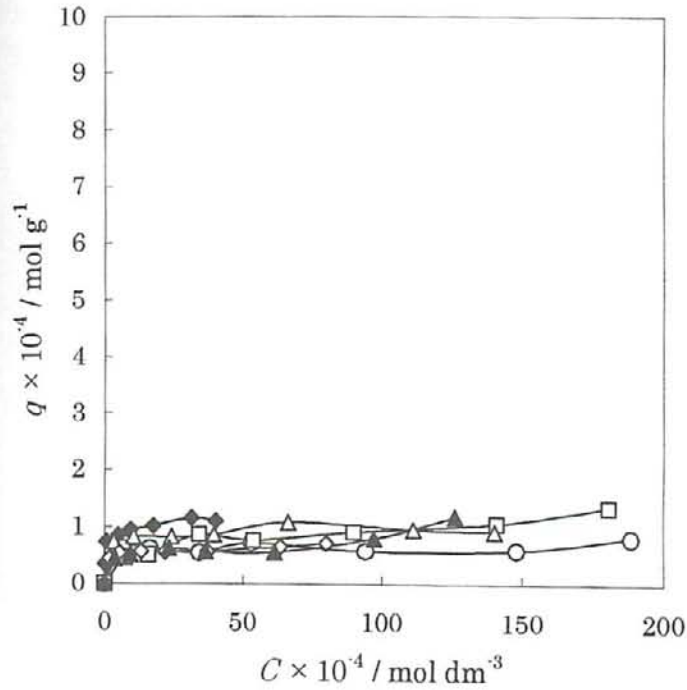


Fig. 24 Adsorption isotherm of heavy metal on Coffee.

- : Coffee ; Co, □ : Coffee ; Ni, ◆ : Coffee ; Pb
- △ : Coffee ; Cu, ◇ : Coffee ; Cd, ▲ : Coffee ; Zn

Coffee に対する各種重金属の吸着能は、吸着能の高い順に、 $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ となった。

Coffee の各種重金属の吸着能は、重金属濃度 300 ppm - 500 ppm で、ほぼ平衡に達し

[Coffee gel]

Coffee gel に対する各種重金属の最大吸着能を求める為、吸着平衡を検討した。
 重金属に Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} を、吸着剤に Coffee gel を用いて、pH 依存性から得られた各重金属含有水溶液の最適 pH に調整して吸着実験を行った。
 吸着平衡を検討する為に重金属含有水溶液濃度 0 - 1000 ppm 範囲で測定した吸着等温線を Fig. 25 に示す。

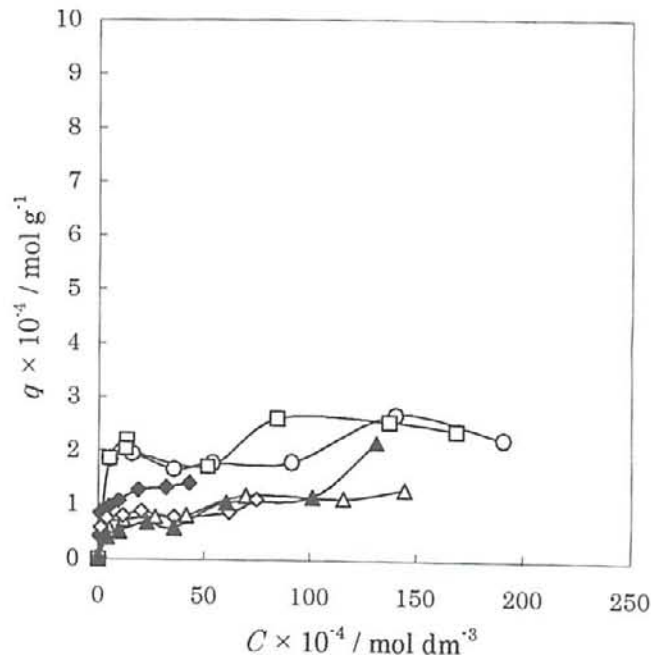


Fig. 25 Adsorption isotherm of heavy metal on Coffee gel.

- : Coffee gel ; Co ,
- ◇ : Coffee gel ; Cd ,
- ◆ : Coffee gel ; Pb
- : Coffee gel ; Ni ,
- △ : Coffee gel ; Cu ,
- ▲ : Coffee gel ; Zn

Coffee gel の各種重金属の吸着能は、Coffee とほぼ同様の 300 ppm - 500 ppm の間でほぼ平衡となったが、吸着能が上昇していることから、架橋処理することにより吸着効率が向上したと考えられる。

Coffee gel に対する各種重金属の吸着能は $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を境に、 Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 付近に集中し、 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 付近に集中しており、この吸着能の偏りは Lemon gel には認められず、Coffee の吸着能と類似しているが、吸着能が約 2 倍高い値を得た。

5-2. 市販吸着剤への吸着実験結果

5-2-1. 各種重金属に対する pH 依存性

重金属イオンの水溶液中への溶解度は、溶液 pH に影響を受ける為、各吸着剤に対する重金属の吸着能に関する水溶液中の最適 pH 範囲を検討した。

重金属に Co^{2+} , Ni^{2+} を、吸着剤にイオン交換樹脂 (IRC 76), 活性炭 (A.C.) を用いて、pH 3-7 の水溶液範囲で行った。

イオン交換樹脂・活性炭の重金属吸着能に対する pH 依存性の結果を Fig. 26 に示す。

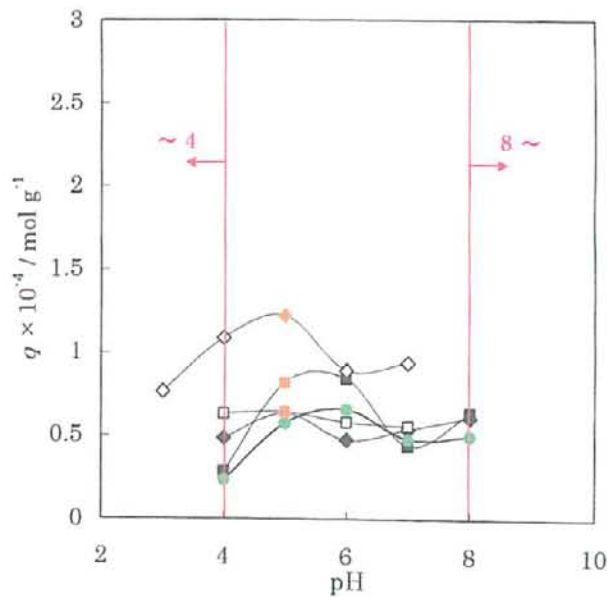


Fig. 26 pH effect of adsorption reaction of Ni^{2+} , Co^{2+} on A.C., IRC-76.

- : IRC-76 ; Co , ◆ : A.C. ; Co
- : IRC-76 ; Ni , ◇ : A.C. ; Ni
- : IRC-76 ; Co (broken)

錯体に関しては、結果 5-1-1 の Table 5 を参照

[Fig. 26 より]

pH 4 以下では、A.C. : Co^{2+} , A.C. : Ni^{2+} の組合せで著しい吸着能の低下が認められた。これは水溶液の pH が強酸性条件下では、重金属イオンの脱着による吸着阻害が起こったと考えられる。

また、pH 8 以上では、吸着能の増加が認められた。これは重金属イオンの錯体形成によるための変化が生じたと考えられる。

以上の結果から pH 4 以下、8 以上の範囲では、活性炭への何らかの重金属イオン吸着阻害が起こると考えられる為、イオン交換樹脂 : Co^{2+} , Ni^{2+} では、pH 4-8、活性炭 : Co^{2+} , Ni^{2+} では、pH 5-8 の間で検討することとした。

次に、市販吸着剤であるイオン交換樹脂・活性炭について検討を行った。

[イオン交換樹脂]

イオン交換樹脂を用いて吸着実験を行う際に、スターラーを用いると樹脂が粉砕してしまい、重金属吸着能の低下が生じた。(Fig. 26 の ● : IRC 76 ; Co (broken) のデータ) これは、樹脂が粉砕されることにより吸着活性点が不活性化、又は、吸着効率の低下などにより、生じたと考えられる。

この問題は振とう機を用いることで解決され、樹脂を粉砕せずに吸着実験を行えることが確認され、この結果から樹脂の粉砕により、吸着能の低下が認められた。(Fig. 26)

イオン交換樹脂は、Lemon gel, 活性炭の様に pH 変動による大きな吸着能の変化は見られず、安定的な吸着能が認められた。

[活性炭]

活性炭 : Ni²⁺ では、最も吸着能の高い pH 3 と、低い pH 5 では、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ の吸着能の差が見られ、pH によって何らかの影響を受けると考えられるが、活性炭 : Co²⁺ では、pH の変化による吸着能の変動が、活性炭 : Ni²⁺ ほど大きくない為、pH 以外にも影響を受ける原因があると考えられ、そのひとつとして吸着実験中の振とう方法もその要因と考えられる。

3-2-2. 吸着等温線

従来の吸着剤に対する各種重金属の最大吸着能を求める為、吸着平衡を検討した。

重金属に Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} を、吸着剤にイオン交換樹脂、活性炭を用いて、pH 依存性から得られた各重金属含有水溶液の最適 pH に調整して吸着実験を行った。

吸着平衡を検討する為、各重金属含有水溶液濃度 0・1000 ppm 範囲で測定した吸着等温線を Fig. 27 に示す。

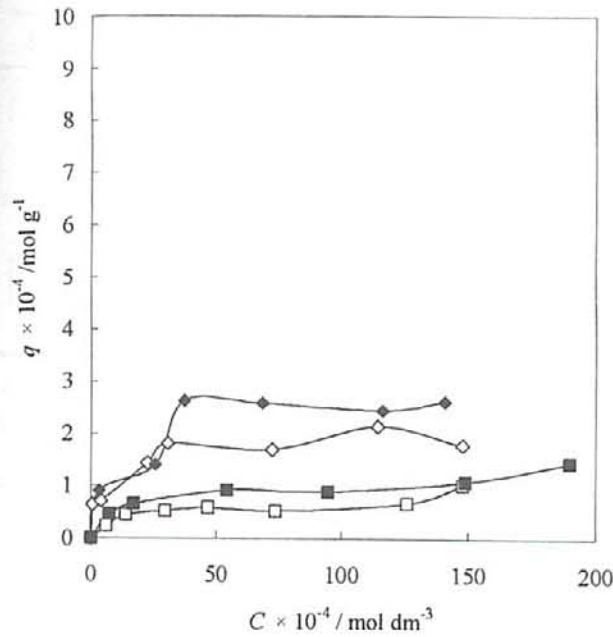


Fig. 27 Adsorption isotherm of Ni^{2+} , Co^{2+} on A.C., IRC-76.

◇ : A.C.; Ni, □ : IRC-76; Ni, ◆ : A.C.; Co, ■ : IRC-76; Co

各重金属共に、重金属濃度が高くなるほど市販吸着剤である、イオン交換樹脂、活性炭への吸着量 ($q \times 10^{-4} / \text{mol g}^{-1}$) が増加していることから、重金属濃度が増加することによりイオン交換樹脂、活性炭と重金属イオンの接触率が高くなり、吸着効率が増加したと考えられる。

[イオン交換樹脂]

Ni^{2+} , Co^{2+} 共に、大きな吸着量の差が認められず、 Ni^{2+} では 200 ppm、 Co^{2+} では 300 ppm で平衡状態となった。

[活性炭]

Ni^{2+} , Co^{2+} 共に、大きな吸着量の差が認められず、 Ni^{2+} , Co^{2+} 共に 300 ppm で平衡状態となった。

5-3. 各種吸着剤の吸着能の検討

吸着剤に対する各種重金属の吸着等温線から得られた、最適 pH 重金属水溶液の最大吸着量 (mol g^{-1}) を Table 6 に示した。

Table 6 Adsorption capacities of heavy metals on biomaterials

adsorbents	absorption capacities ($q \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$)					
	Pb (II)	Cd (II)	Zn (II)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)
Lemon gel	8.5	8.4	7.7	7.9	8.4	8.4
Coffee gel	1.4	1.1	2.2	1.7	2.4	2.2
Coffee	1.1	0.7	1.2	0.9	1.4	0.8
IRC 76 ^{a)}	2.8				1.0	2.9
	2.1	0.8	0.9	1.5	0.5	1.2
A.C. ^{b)}	0.9	1.1	0.1	0.4	2.2	2.6

a) IRC 76 : AMBERLITE Weak Cation ion exchange resin (- COOH)

b) A. C. : Activated carbon

□ : Pre-treated IRC 76

[Lemon gel]

Table 6 より、Lemon gel の吸着能は各重金属で、 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 前後の吸着能が認められた。

この吸着量は、Coffee, Coffee gel, イオン交換樹脂, 活性炭と比較しても、約 4 倍以上と、とても高い吸着能であることが示唆された。

[Coffee]

Table 6 より Coffee の吸着能は各重金属で、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 前後の安定した吸着能が認められ、イオン交換樹脂, 活性炭と比較しても、同等程度の吸着能を得ることができた。

[Coffee gel]

Table 6 より、Coffee gel の吸着能は、Coffee と比較し Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の吸着能が 2 倍近く増加していることが認められ、イオン交換樹脂, 活性炭と同様の吸着能が認められた。

また、Rare metal と Base metal の吸着量に若干ながら差が認められた。

[イオン交換樹脂]

IRC 76では、超純水膨潤のみ (Table 6 上段) と、前処理 (NaOH → HCl → D.W.) (Table 6 下段) の2種類の吸着能の比較を行い比較した結果、コンディショニングのみと比べ、吸着量が最大58% (Co²⁺) 減少していた。

これは、IRC 76は活性点が・COOHの状態の販売していた為、コンディショニングをすることにより、活性点である・COOHが・COONa等に置換され不活性化した為と考えられる。

[活性炭]

Table 6のデータから、活性炭の重金属に対する吸着能が、Base metalとRare metalで、2倍以上の吸着能の差が認められた。

Rare metalに関する吸着能は、イオン交換樹脂の吸着能と比較しても2倍以上高く、Coffee gelと同等の吸着能が認められた。

Biomass adsorbentを市販吸着剤である、イオン交換樹脂、活性炭と吸着能を比較し、それぞれの比率 (Biomass adsorbent / IRC76 or A.C.) をTable 7に示す。

Table 7 Biomass adsorbent / Conditioning IRC76 or A.C.

	Metal	Lemon gel	Coffee	Coffee gel
IRC76	Pb	4	0.5	0.7
	Cd	10.5	0.6	1.4
	Zn	8.5	1.3	2.4
	Cu	5.4	0.6	1.1
	Ni	16.8	2.8	4.8
	Co	5	0.7	0.8
A.C.	Pb	9	1.2	1.6
	Cd	8	0.6	1
	Zn	77	12	22
	Cu	20	2.3	4.3
	Ni	4	0.6	1.1
	Co	4	0.3	0.8

[Lemon gel]

Table 7より、Lemon gelは全ての重金属吸着能で、従来の吸着剤であるイオン交換樹脂と活性炭を上回る約4倍以上の高い吸着能を得られた。

[Coffee]

Table 7 より Coffee の吸着能は各重金属で、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 前後の安定した吸着能が認められた。

Table 7 より Coffee は、イオン交換樹脂、活性炭とほぼ同等の吸着能が得られた。

[Coffee gel]

Table 7 より、Coffee gel の吸着能は、Coffee と比較し Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の吸着能が2倍近く増加していることが認められた。

Coffee gel は、従来の吸着剤とほぼ同等、または、それ以上の吸着能が得られ、Coffee と比較すると約2倍近い吸着能が示唆された。

3-4. Biomass gel への吸着機構の解析

[Lemon gel]

Lemon gel の重金属吸着機構を検討する為、FT-IR を用いて構造解析を行った。

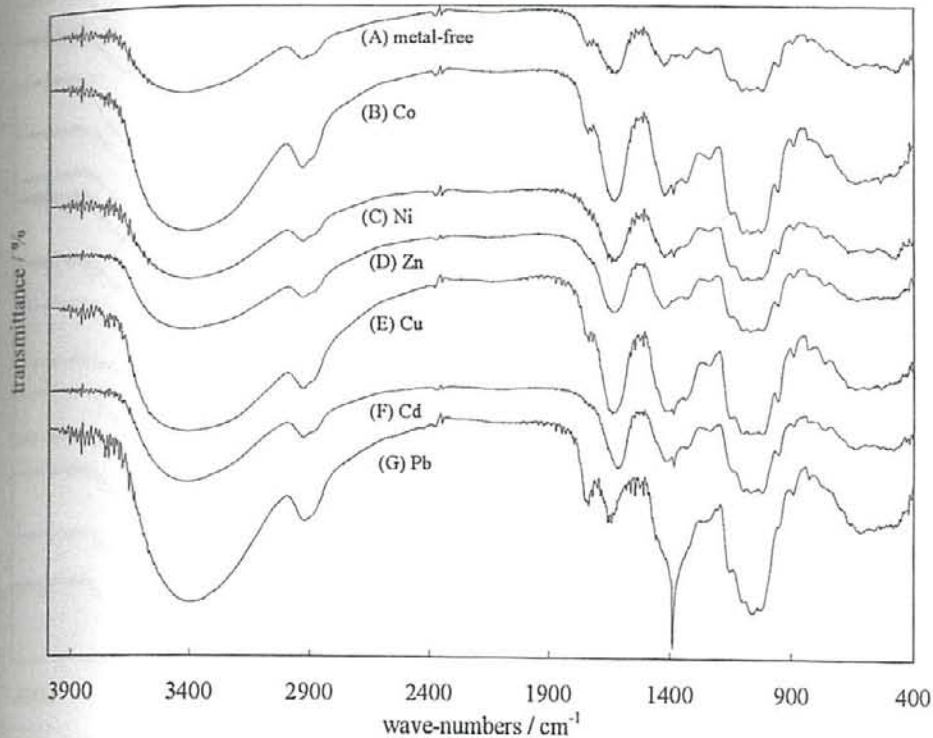


Fig. 28 FT-IR spectra of lemon gel, (A) metal-free lemon gel, (B) The Co(II) saturation adsorbed lemon gel, (C) The Ni(II) saturation adsorbed lemon gel, (D) The Zn(II) saturation adsorbed lemon gel, (E) The Cu(II) saturation adsorbed lemon gel, (F) The Cd(II) saturation adsorbed lemon gel, (G) The Pb(II) saturation adsorbed lemon gel.

Spectra were recorded with a Jasco FT-IR-420 Fourier-transform infrared spectrophotometer (Japan) by KBr method.

Fig. 28 の結果から、Lemon gel のキャラクタリゼーションを行なった。Lemon gel には高分子会合した O-H 結合の吸収が $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ に確認でき、セルロースの構造と一致している。一方、 1650 cm^{-1} 付近に比較的緩やかな状態でカルボニル基の伸縮振動を拘束する、カルボン酸陰イオンと同様な化学結合の存在が示唆され、この吸収は重金属吸着前に比べて重金属吸着後の方が大きくブロードしている事から重金属の吸着に関与していると考えられる。また、微かではあるが 1750 cm^{-1} 付近に C=O 吸収が現れ、これはペクチン酸由来のカルボキシル基の C=O であると今までの研究により報告されている。この吸収は重金属吸着に伴って減少していることが示唆された。また、 1400 cm^{-1} 付近には硝酸イオンの吸収が確認された。Pb²⁺ に関しては大きな吸収が見られ、Ni²⁺、Co²⁺ にも微弱ながらも吸収が確認された。

[Coffee gel , Coffee]

Coffee, Coffee gel の重金属吸着機構を検討する為、FT-IR を用いて構造解析を行った。

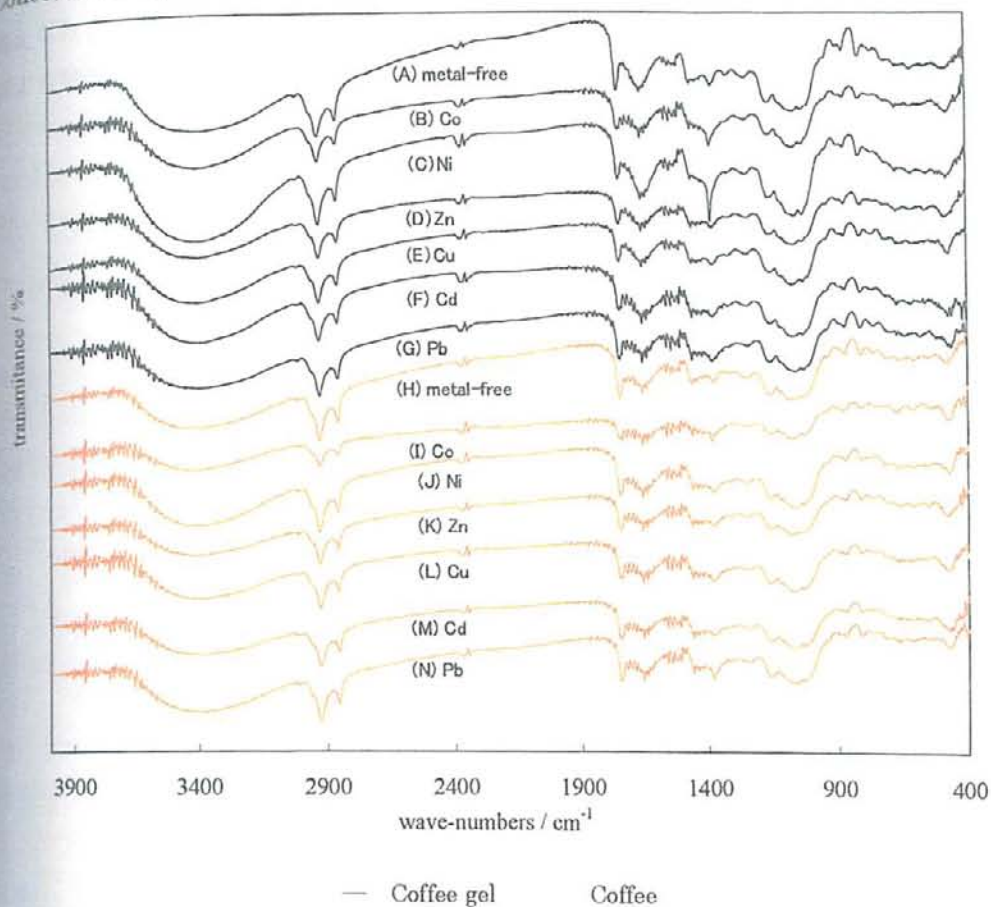


Fig. 29 FT-IR spectra of coffee gel, coffee, (A) metal-free coffee gel, (B) The Co(II) saturation adsorbed coffee gel, (C) The Ni(II) saturation adsorbed coffee gel, (D) The Zn(II) saturation adsorbed coffee gel, (E) The Cu(II) saturation adsorbed coffee gel, (F) The Cd(II) saturation adsorbed coffee gel, (G) The Pb(II) saturation adsorbed coffee gel, (H) metal-free coffee, (I) The Co(II) saturation adsorbed coffee, (J) The Ni(II) saturation adsorbed coffee, (K) The Zn(II) saturation adsorbed coffee, (L) The Cu(II) saturation adsorbed coffee, (M) The Cd(II) saturation adsorbed coffee, (N) The Pb(II) saturation adsorbed coffee.

Spectra were recorded with a Jasco FT-IR-420 Fourier-transform infrared spectrophotometer (Japan) by KBr method.

Fig. 29 の結果から、Coffee, Coffee gel のキャラクタリゼーションを行なった。Coffee 殻には、-COOH 基、-OH、-NH₂、フェノール-OH 基が存在することが報告されている。Coffee, Coffee gel には Lemon gel と異なる吸収帯 (2920・2880 cm⁻¹ に 2 本に開裂したピーク) は、メチルアミン N・CH₃ の中の C-H 伸縮振動であると示唆された。これらは、Coffee のアルカロイド系化合物特有の官能基から現れていると考えられる。

また、Coffee gel は重金属の吸着に伴いアミノ基とカルボキシル基のピークがシャープなものからブロードなものに変化していることから、これらの官能基が吸着に関与していると考えられる。Coffee 殻はこれらの官能基に大きな変化が見られないことから、化学的な吸着より物理的吸着が生じたと考えられる。

6. 考察

昨年度までに、コーヒー・レモン・ユズ・茶類など、高分子セルロース骨格を中心とした植物系バイオマスによる重金属吸着剤の検討を行ない、工業的ベースメタルである Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} に対しての吸着挙動の検討を行なってきた。本年度は、特にレモン・コーヒーを活用したバイオマスゲルの合成を行ない、ベースメタルに加え工業的・産業的に価値の高い工業的レアメタル Ni^{2+} 、 Co^{2+} に対する吸着挙動について比較検討を行なった。また、一般に利用されている活性炭、イオン交換樹脂との比較検討を行った。

これまでの研究により、植物由来のバイオマスゲルへの重金属の吸着には pH の影響が大きく作用することが報告されている。これは、バイオマスの含有成分である酸性及び塩基性の多糖類やアルカロイド系化合物が関与していると考えられる。また、ベースメタルの pH 依存性は Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} は pH 4、 Zn^{2+} は、pH 5 であることがわかっており、本年度の目的である Ni^{2+} 、 Co^{2+} の pH 依存性を錯体形成されない範囲 (Table 5) である pH 3-7 について検討し、同様に一般の吸着剤でも行った。

結果として、Lemon gel, Coffee では共に Ni^{2+} は、pH 4、 Co^{2+} では pH 5、Coffee gel では Ni^{2+} 、 Co^{2+} 共に pH 5 となり、弱酸性領域で良好な結果を示した。バイオマスゲルは pH 3 以下で著しい吸着能の低下が見られている。pH 3 以下の強酸性条件化では、吸着活性点と重金属イオンの脱着による吸着阻害が生じた為、吸着能が低下したと考えられる。-COOH が活性点であるイオン交換樹脂と比較すると、重金属の種類により吸着能に差があることが確認された。また、最大交換容量に達するほどの吸着能が得られなかった。これは、今回用いたイオン交換樹脂の有効 pH 範囲は 4-14 の間であるが吸着実験終了後の水溶液が自らのイオン交換反応により pH 4 より酸性側に傾いた為、脱着が激しくなり吸着能が低下したと考えられる。しかし Lemon gel の吸着能は、低下しているものの吸着能としては Coffee gel・Coffee・イオン交換樹脂 よりも高い事が確認された。このことから Lemon gel は、錯体形成の pH が弱酸性以下の重金属でも吸着可能であることが期待できる。pH 7 以上の条件下では錯体形成により正確なデータを得る事が困難であると考えたが、 Co^{2+} はわずかな吸着能上昇傾向もあり、検討を行う必要がある。

Table 8 吸着実験前後における pH 変動

	Pb		Cd		Zn		Cu		Ni		Co	
	initial	final	initial	final	initial	final	initial	final	initial	final	initial	final
Lemon gel	3.96	3.43	3.92	3.60	4.94	3.63	3.92	2.74	4.00	3.54	4.93	3.13
Coffee gel	3.92	4.28	3.92	4.90	5.01	5.02	3.94	3.84	4.91	5.05	4.96	4.94
Coffee	4.05	3.94	4.00	4.32	4.98	4.4	4.01	3.62	4.02	4.47	5.01	4.73
IRC 76 ^{a)}	4.08	2.52	3.98	2.79	5.02	2.91	3.97	2.60	4.99	2.87	4.97	2.92
A.C. ^{b)}	3.92	4.28	4.00	4.14	5.00	4.54	4.00	3.81	3.92	4.31	5.00	6.20

a) IRC 76 : AMBERLITE Weak Cation ion exchange resin (-COOH)

b) A.C. : Activated carbon

Lemon gel では吸着等温線の結果から、Ni²⁺、Co²⁺、Cu²⁺ はそれぞれ 800 ppm、300 ppm、500 ppm でほぼ吸着平衡に達している。Pb²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ では本実験の最大濃度である 1000 ppm までに吸着平衡が認められなかった為、重金属含有水溶液の濃度を高くする事によりさらに吸着することが期待される。Coffee gel、Coffee では全ての重金属において 300 ppm - 500 ppm の間で吸着平衡に達した。Coffee gel は Coffee より比較的高い吸着能を示している。これは Coffee に含まれる吸着活性点が架橋され、吸着活性点が増加した為と考えられる。これらのバイオマスゲルの吸着機構を FT-IR を用い解析を行った。

Lemon gel では高分子会合した O-H 結合の吸収が 3600 - 3000 cm⁻¹ に確認でき、セルロースの構造と一致している。一方、1650 cm⁻¹ 付近に比較的緩やかな状態でカルボニル基の伸縮振動を拘束する、カルボン酸イオンと同様な化学結合の存在が示唆され、この吸収は重金属吸着前に比べて重金属吸着後の方が大きくブロードしている事から重金属の吸着に関与していると考えられる。また、微かではあるが 1750 cm⁻¹ 付近に C=O 吸収が現れ、これはペクチン酸由来のカルボキシル基の C=O であると今までの研究により報告されている。この吸収は重金属吸着に伴って減少していることが示唆された。また、重金属吸着後の水溶液の pH が酸性側に傾いている事から H⁺ 濃度の増加、すなわちカルボキシル基のイオン交換反応によるものだと言える。

最も吸着能の高い Lemon gel への重金属の吸着機構は、セルロースマトリックスに架橋させたペクチン酸中のカルボキシル基が重金属とイオン交換反応を起こし、さらにピラノース環中の O 原子と配位することにより安定すると考えられる。重金属の安定化により、pH が弱酸性以下の環境においても比較的高い吸着能を示したと考えられる。これは本研究で使用したイオン交換樹脂とは同一の活性点を持ちながらも異なる吸着パターンを示し、酸性条件下では優れた吸着剤であることが示唆された。

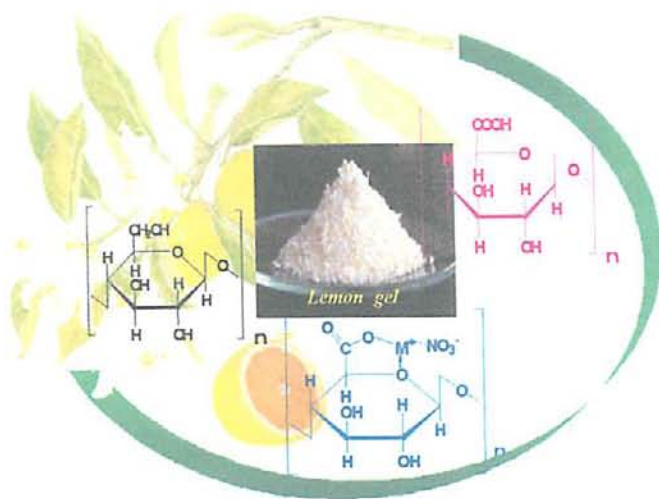


Fig. 30 Lemon gel の吸着機構

Coffee, Coffee gel はセルロースの他、フェニルプロパンを中心骨格としたリグニンを含
有している事が知られている。リグニンの存在は 1600 cm^{-1} 付近のベンゼン環の吸収の有
無により確認できると報告されている¹⁹⁾。これは Fig. 31 のリグニンを表すピークから、
これら Coffee, Coffee gel はリグニンを含んでいる事が示唆される。

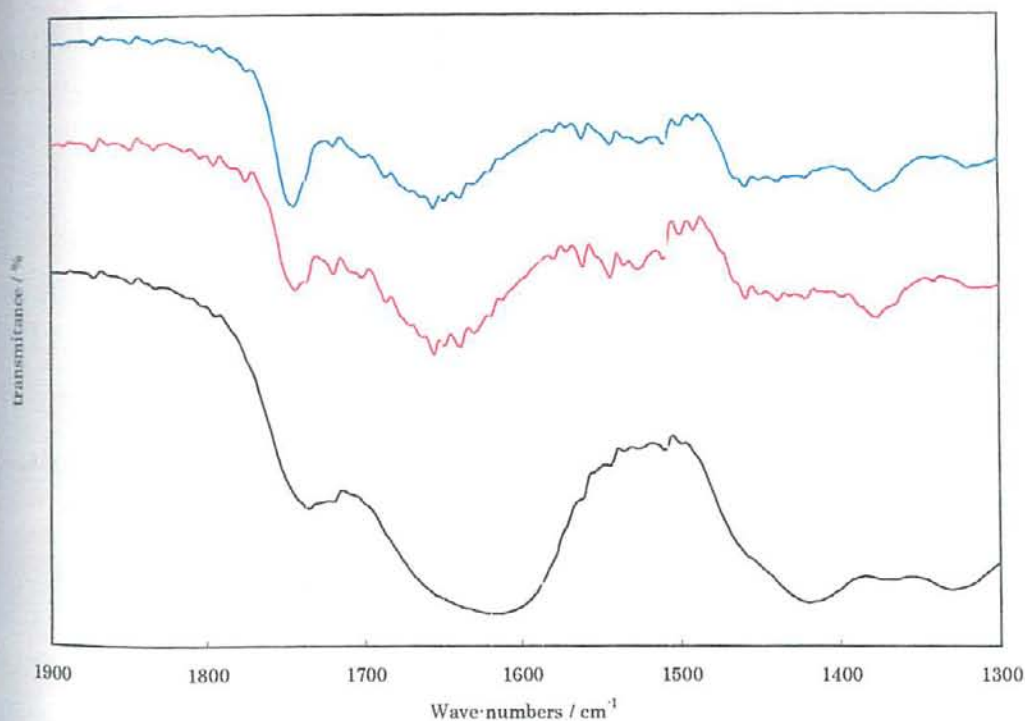


Fig. 31 Free-metal Biomass gel におけるリグニンの分析

—: Lemon gel, —: Coffee, —: Coffee gel

一般の吸着剤である活性炭の吸着活性点は、主に物理吸着であることが知られているが、トリゴネリンによる物理的活性点を含有する Coffee, Coffee gel と比較すると、活性炭と違い Coffee, Coffee gel は重金属吸着能のバラつきが少ないことがわかった。Coffee, coffee gel は FT-IR 吸収帯から COOH 基, OH, NH₂, フェノール OH 基の存在が確認されることから、他に化学的吸着を行なっていると考えられ、全ての重金属に対して安定した吸着能を得る事ができたと考えられる。特に Lemon gel と異なる吸収帯 (2920-2880 cm⁻¹ に 2 本に開裂したピーク) は、メチルアミン N-CH₃ の中の C-H 伸縮振動であり、トリゴネリン、キノリン酸、タンニン、ニコチン酸、カフェインのようなアルカロイド系化合物を含有している事が示唆された。

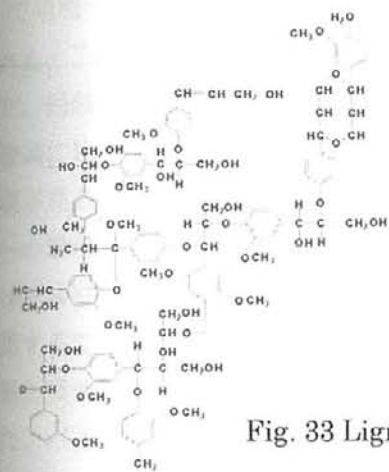


Fig. 33 Lignin

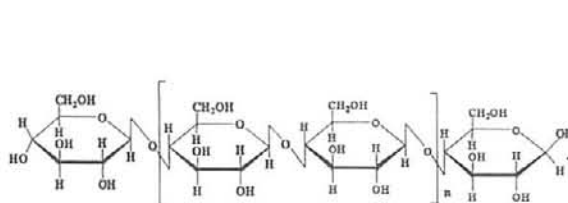


Fig. 32 Cellulose

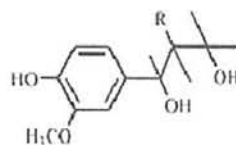
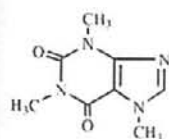
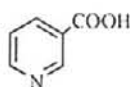


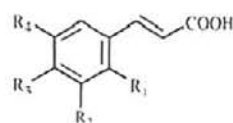
Fig. 34 Phenylpropane



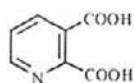
Caffeine



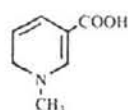
Nicotic acid



Pyrogallol acid



Quionolinic acid



Trigonelline

Fig. 35 Coffee 中のアルカロイド系化合物

Coffee, Coffee gel の主な重金属吸着の活性点としては Lemon gel と同様で、-COOH であると考えられる。これらは、カルボキシル基の吸収の減少とカルボニル基の吸収の増大により示唆された。また、アミノ基の吸収がシャープなものからブロードなものに変化していることから、これらの官能基が重金属吸着に関与していると示唆され、この活性点の違いにより重金属の種類、pH 条件の異なる場合で差異が生じることが考えられる。特に Ni^{2+} , Co^{2+} は、通常 Cu^{2+} , Zn^{2+} の副産物として産出されるものであるが、レアメタルの吸着能が高いことから選択的な回収が可能であることが期待できる。

1400 cm^{-1} 付近には硝酸イオンの吸収が確認された。Lemon gel の Pb^{2+} に関しては大きな吸収が見られ、 Ni^{2+} , Co^{2+} にも微弱ながらも吸収が確認された。Coffee gel でも Ni^{2+} , Co^{2+} で硝酸イオンの吸収が確認された。硝酸イオンの吸収には溶解度が関連していると考えられる。これら重金属と硝酸イオンが結合した無機化合物の水への溶解度を Table 9 に示した。硝酸イオンの吸収が確認された重金属 Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} は Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} の3種重金属に比べ水への溶解度が比較的低いことが報告されている。このことから硝酸イオンの吸収が見られた3種重金属は硝酸イオンと結合することにより結合力がより強固になり水への溶解度が低くなった為、バイオマスゲルと共に回収されたと考えられる。しかし、 Pb^{2+} については水への溶解度が最も低いにも関わらず Coffee gel では硝酸イオンの吸収を確認することが出来なかった。このことについては今後詳細を検討する必要があるが、重金属と吸着剤の間に特異的な選択性がある可能性が考えられる。

また、バイオマスゲルはイオン交換樹脂のようにスターラー攪拌による破砕はされず、耐久性に優れているため、様々な条件下での利用が可能と考えられる。

Table 9 Solubility of inorganic compounds for the water

Inorganic compound	Solubility (wt %)		
	10°C	20°C	25°C
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	56.1	57.5	61.3
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	50.0	55.5	60.8
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	50.9	54.1	56.1
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	32.6	36.1	37.7
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	47.7	49.3	50.7
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$...	48.5	50.0

【結論】

石油・重金属などの基化合物は枯渇資源であり、現在の生活に欠かせないものであるが、過剰な活用により枯渇、環境汚染などの問題が挙げられている。そこで、環境への負荷を減らし循環可能な資源を代替材料として活用する様々な試みが検討されている。私たちはその1つの研究として植物バイオマスを用い、植物本来の性質を利用した重金属吸着剤への活用を検討した。さらに、再生・回収が求められている工業的レアメタルとして、身近な生活合金として数多く用いられている Co^{2+} 、 Ni^{2+} に着目し、バイオマスゲルへの Co^{2+} 、 Ni^{2+} 吸着挙動を検討し、環境問題と経済面からの検討を行った。

現在、レアメタルは Ni・Cd 合金や Co・Cr 合金・ITO 材等の様々な分野で利用されているが、世界的利用価値が高く、埋蔵量が少ないなどのデメリットもある。廃棄系バイオマス由来のバイオマスゲルは、吸着常法として一般に使用されている化石資源由来の吸着剤と比べ、工業的レアメタルを含めすべての重金属に対し同等以上（約 1~4 倍）の吸着能を示した。Lemon gel は特に高い吸着能を示し、レアメタル回収についても活用でき、吸着後は、焼却や酸による処理を行い重金属回収・再生に利用することができる。Coffee, Coffee gel は Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等のベースメタルと比較してレアメタルの吸着能が高かった。今後、レアメタルを対象とした特異的吸着剤として、より効率の良い活用法を検討することができるだろう。

重金属吸着後のバイオマスゲルは、重金属とともに硝酸も回収することが示唆されている。硝酸の除去は非常に困難であり、自然界では硝酸菌の代謝物として、人間にとって発癌物質である MNO_2 に変換される。これが飲料水に溶け込み、体内へ取り込むことが問題となっている。除去の困難な硝酸に対し、回収が認められたことは、今後硝酸による環境汚染に有用な吸着剤として期待ができる。

廃棄系バイオマスであるジュース搾汁後レモン残渣・コーヒー残渣は廃棄量の絶対量が多く、わずかに肥料などに利用される以外ほとんどが廃棄・焼却されている。しかし、私たちはこれらを循環可能な重金属吸着剤として活用する方法を見出した。経済発展途上国では、発展に伴う副産物である環境汚染に対する処理システムが追いつかないケースがある。そして、重金属による汚染もその1つとされているが、合成や前処理に高いコスト・エネルギー、長い時間のかかる吸着常法による重金属除去法は、経済的・技術的に困難である。その代替法としてバイオマスゲルの利用は、安価であり、簡便な処理を施すことで活用できるため、経済発展途上国への環境問題対策に有用な重金属吸着剤として期待できる。

環境対応型植物由来材料であるバイオマスゲルは、重金属の回収、水質・土壌改良等あらゆる方面へ応用することが期待できる。今後は、その土地に合うバイオマスについて活用法を検討し、機能性材料として現地で利用できるよう簡便化を行ってゆきたい。