

平成 20 年度 卒業研究論文

廃棄系バイオマスを用いた機能性材料の開発

2) バイオマスへの重金属の吸着挙動

Development of Functional

Materials using Matura Biomass from Refuse

2. Adsorption Behavior of Heavy metals on Bio-ceramics

生命工学技術科

環境科学コース 3 班

064-0024 菊池

064-0025 岸端

064-0059 野口

担当教官 南澤 磨優覽

## 目次

1. 序論.....	1
2. 目的.....	3
3. 試薬・器具・機器.....	4
3-1. 使用した器具.....	4
3-2. 試薬.....	5
3-3. 検量線作成用の試薬調製.....	6
3-4. 使用した機器.....	7
3-5. pHメーターの使用法.....	8
3-6. 原子吸光分光光度計の使用法.....	10
4. 実験方法	
4-1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験.....	18
4-1-1. アパタイトに対する重金属の最大吸着量の算出.....	18
4-1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験.....	20
4-1-2. 各種アパタイトに対する重金属溶液 pH 依存性の実験.....	20
4-2. 混合重金属溶液からアパタイトへの吸着の選択性実験方法.....	22
4-2-1. 混合重金属溶液の調製方法.....	22
4-3. 時間経過ごとのアパタイトの Ca と P 溶出実験.....	24
4-3-1. P 溶出実験.....	24
4-3-2. Ca 溶出実験.....	26
5. 結果と考察	
5-1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験結果	
5-1-1. 各種アパタイトの重金属イオンに対する吸着能の比較.....	27
5-1-2. 各種アパタイトに対する重金属溶液の pH 依存性の検討.....	31
5-2. 混合重金属溶液からのアパタイトへの吸着の選択性	
5-2-1. 各種アパタイトの重金属イオンの選択性.....	33
5-3. 重金属吸着挙動	
5-3-1. 吸着等温線、Langmuir・Freundlich 吸着等温線での評価結果.....	38
5-4. 時間経過ごとのアパタイトの Ca と P 溶出実験結果	
5-4-2. P 溶出量.....	51
5-4-2. Ca 溶出量.....	56
6. 結論.....	60
7. これから学ぶ人へ.....	64
8. 参考文献.....	65
9. 謝辞.....	66

## 1. 序論

私たちの地球は、大気、水、土壌の3つから成り立っており、人間を含む動植物はこれらの恩恵を受け生きている。私たち人間の行動によって地球に環境問題を引き起こし、ひいては地球の循環能力にも影響が起こる。



Fig.1

現代社会は石油等の化石燃料を基盤とした消費社会であり、時代と共に大量の化学製品を生み出した。これらの製造過程で二酸化炭素の排出、大気汚染、水質汚染への影響がしばしば問題提起される。

特に水は、生命活動に欠かすことのできない飲料水の源であり、海水、湖沼水、地下水、河川水などに分けられる。地下水は、地殻中の嫌気性が強く微生物による好気分解が大気中より難しいので、汚染水が河川や湖沼水に流れ込み新たな汚染も起こしたりする。湖水は他の水と混ざり合わず、一度汚染が起きてしまうと、浄化までに莫大な時間がかかってしまう。河川水には、生活排水、産業排水が排出される。海水は、地球上で最も重要な浄化作用を司り、沿岸では生命活動の源の発生種が生産される。しかし、近年の海洋に関する汚染も著しい<sup>1)</sup>。

水質汚染は様々であり、富栄養化、赤潮、アオコ、重金属汚染が現在でも存在する。富栄養化、アオコ、赤潮は、主に人間活動によって水中の窒素、リンが過剰となり、藻類が異常繁殖して水圏の生態系を壊してしまう。特に重金属汚染は、産業排水中のメチル水銀によって引き起こされた水俣病、カドミウムによるイタイイタイ病が日本で引き起こされた公害である<sup>2)</sup>。またアジア各地で重金属汚染が報告されており、バングラディッシュでは砒素による地下水汚染、中国で工業排水からカドミウム、鉛、砒素等による河川、海水

への汚染がある<sup>3)</sup>。重金属汚染は、局地化され易いため、浄化に時間がかかり、食物連鎖内に介入してしまい人間が摂取することが多くある。

重金属は地球上に広く分布している元素であり、重金属には微量必須元素であるものが多く含まれている。例えば鉄は、人間を含め多くの動物の血液中ヘモグロビン主要構成成分である。また、ヘモグロビンを持たない甲殻類や二枚貝を除く軟体動物は銅を主要構成成分とするヘモシアニンを有している。その他、亜鉛は200以上の金属酵素の構成成分になっている。微量必須元素であっても環境中の濃度が高くなれば生物にとって有害となっている。非必須元素でも一定量なら体に顕著な害はないが、必須元素、非必須元素共に過剰に摂取すると毒性を示す。環境中の重金属は無機形態だけでなく様々な存在形態があり、重金属の毒性による健康障害は、金属の化学形態が影響していることが予測される。体内に取り込まれた重金属は、複数の重金属が相互作用し、影響を及ぼすと考えられている。重金属は様々な要素で使用されており、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンは強い抗菌作用を持つことが示されており、抗菌材料として用いられている<sup>4)</sup>。また、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  イオンはバイオミネラリゼーションとして回収したものを再利用することが挙げられる<sup>5)6)</sup>。また、 $\text{Zn}^{2+}$  を吸着した吸着剤がタンパク質吸着剤として再利用もされている<sup>7)</sup>

これまでの研究で、廃棄系バイオマスのレモン残渣、コーヒー残渣から合成された吸着剤が活性炭と同等以上の重金属吸着能を示している<sup>8)</sup>。また、家畜糞から合成されたハイドロキシアパタイトが、もっとも重金属吸着能のよい吸着剤であることが確認された<sup>9)</sup>。

本研究は、汚染物質を資源の1つと考え、回収手段に低コストな材料の導入を検討した結果、廃棄系バイオマスを用いた機能性材料に着目した。その中でも日本では、牛、豚、鳥合計年間9000万t廃棄されている家畜糞を用いた。家畜糞は過剰に利用すると、作物の成長障害や、硝酸性窒素汚染が起きる可能性がある。処理には莫大な費用が掛かってしまい、悪臭の原因にもなる。家畜糞はリン酸、酸化カルシウムを含んだ組成であるため生体活性を示すことで知られるハイドロキシアパタイトを合成した<sup>9)</sup>。

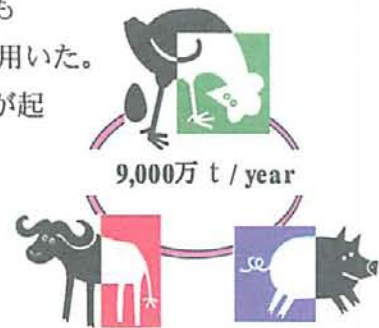


Fig.2

ハイドロキシアパタイトは、骨組織の無機主成分であり、生体親和性を有するため人工骨や人工歯などに用いられる生体機能セラミックスで、タンパク質吸着特性、カルシウムイオンと重金属イオン交換能を持つことが知られている。また、吸着作用からクロマトグラフィーのカラムとしても用いられている<sup>10-18)</sup>。

本研究は、家畜糞から合成されたハイドロキシアパタイトを用いて、水本来が持つ浄化能力を促進のため、検討を行うものである。

## 2. 目的

現代社会は化石燃料を基盤とした消費社会が主流のため、再生可能資源を利用した材料開発やエネルギー源の活用は極めて重要である。

アジアなどの経済途上国では急速な経済成長の反面、重金属の水質汚染、大気汚染等の環境汚染が大きな問題になっている<sup>2)</sup>。

重金属は貴重な資源として注目されており、重金属の回収、は資源循環を行ううえで大切な要素である。

私達は、水中の重金属を捕集する地球に負担のかからないマイルドな吸着浄化剤の検討を行った。

重金属の回収方法は、活性炭やイオン交換樹脂による吸着方法や、水酸化物としての沈殿方法が挙げられるが、合成や処理に時間とコストが掛かってしまうのが現状であり、また、これらは石油由来のものなので資源に限りがある。

重金属汚染による汚染物質を資源の1つとし、汚染浄化を目的とした吸着剤導入の検討を行い、廃棄系バイオマスに注目し、その中でも再利用されずに日本で年間9000万トン廃棄されている家畜糞を選択した。

昨年度の卒業論文<sup>9)</sup>で、家畜糞から合成されたハイドロキシアパタイトが高い吸着能を持っていることが示唆された。合成したアパタイトを吸着剤として用い、廃棄物である家畜糞の再利用と低コストでの重金属回収を同時に行える循環資材の開発を目的とした。

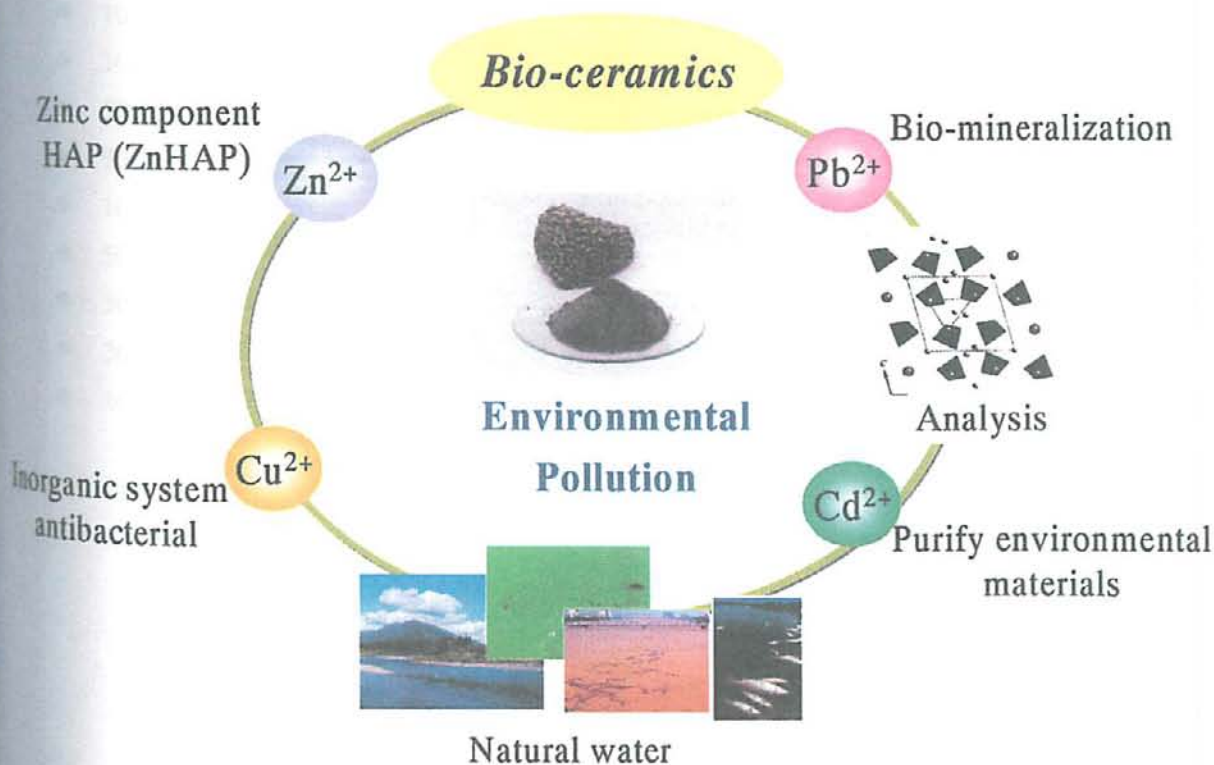


Fig.3



### 3. 試薬・器具・機器

#### 3-1. 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
- 50 ml 三角フラスコ
- 100 ml ナスフラスコ
- 300 ml ナスフラスコ
- 500 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
- 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 (0.8  $\mu$ m)
- パラフィルム
- サランラップ
- 試験管立て
- 秤量瓶
- スパーテル
- 三角フラスコ

### 3. 試薬・器具・機器

#### 3-2. 試薬

- 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
- 硝酸 関東化学薬品
- アンモニア 関東化学薬品



### 3. 試薬・器具・機器

#### 3-3. 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。

##### [Pb(II) の検量線用標準溶液 (1, 2, 5, 8, 10 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。(A)
  2. (A) 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. (A) 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. (A) 10 ppm 溶液から 5 ml とり 10 ml にメスアップし、6 ppm 溶液とした。
  5. (A) 10 ppm 溶液から 8 ml とり 10 ml にメスアップし、8 ppm 溶液とした。
- このうち操作 1. ~ 5. のものを標準液として用いた。

##### [Cu(II) の検量線用標準溶液 (0.5, 1, 2, 3, 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、0.5 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、1 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、2 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、3 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 (0.1, 0.2, 0.5, 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。(C)
  2. (C) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 100 ml にメスアップし、0.1 ppm 溶液とした
  3. (C) 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。
  4. (C) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 20 ml にメスアップし、0.5 ppm 溶液とした。
  5. (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。
  6. (C) 10 ppm 溶液から 1 ml とり 10 ml にメスアップし、1.0 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。

3. 試薬・器具・機器

3.4. 使用した機器

- マグネットスターラー           ADVANTEC
- 振とう器                       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
- 分光光度計  
    UV-1200 UV VIS SPECTRO PHOTOMETER

### 3 試薬・器具・機器

#### 3-5. pH メーターの使用法

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。

この pH メーター使用法のフローチャートを Fig.5 に示す。



Fig. 4 pH メータ使用方法

### 3. 試薬・器具・機器

#### 3-6. 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. アセチレンボンベを開く。
6. ボンベ室のカギを開ける。  
(開錠は 958)
7. 専用の道具を使って半回転程開く。
8. 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)
9. ボ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)
10. 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)
11. 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)
- 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)
12. [F1] フレームを選択する。
13. [F4] 波長更正を選択する。
14. 波長更正を選択する。
15. 原点復帰を選択する。  
(ピークが真ん中に出てることを確認する)  
(グラフ高が 60000 あることを確認する)
16. 結果が上の項目にならなかつたら初期化し繰り返す。
17. [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)

18. 無ければランプ交換する→ランプ交換を参照
19. [Esc] で戻る。
20. [F2] マニュアルを選択する。
21. 使用するランプの元素を打ち込む。  
(例：銅→Cu)
22. 吸光を選択する。
24. [Esc] で戻る。
25. [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。)
26. 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ので確認する)
27. 確認後 [Esc] で戻る。
28. [F4] スペクトルを選択する。
29. 単一測定を選択する。
28. スペクトルを確認する。
29. [Esc] で戻る。
30. [F5] バーナーを選択する。
31. 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)
32. ドレインノズルを D.W.に入れる。
33. キーボード右奥のゼロセットを押しゼロセットを行う。
34. [F7] 検量線を選択する。
35. 濃度を選択する。
36. STD.の濃度を打ち込む。  
(例：0→0.4→0.8....)
37. 測定単位を選択する。  
(2006 年では p p mを選択)
38. 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。
39. [Esc] で戻り、計算を選択する。

40. 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)
41. [Esc] で戻る。
42. [F8] 測定
43. 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。
44. 測定終了後、[Esc] で戻る。
45. 他の元素を測定するときは 2. から繰り返す。
46. 測定終了なら [F10] で戻る。
47. 分析結果を入力する。  
(無名でも可能)
48. [F4] 保守構成を選択する。
49. [F3] ガス抜きを選択する。
50. 原子吸光裏のアセチレンガスコックを締める。
60. 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)
61. [Esc] で戻る。
62. [F10] で「SAS7500」が表示されるまで戻る。
63. [F10] で「お疲れさまでした～」が表示されるのを確認する。
64. 原子吸光本体の電源を切る。
65. エアーコンプレッサーの電源を切る。
66. 本体下のコックを開け、空気を抜く。
67. 換気扇の電源を切り、換気扇を閉じる。
68. 冷却水を止める。
69. アセチレンガスを止める。
70. レギュレータ右側のコックを完全に締める。
71. アセチレンポンペを閉じる。
72. ポンペ室にカギをかけ確認する。

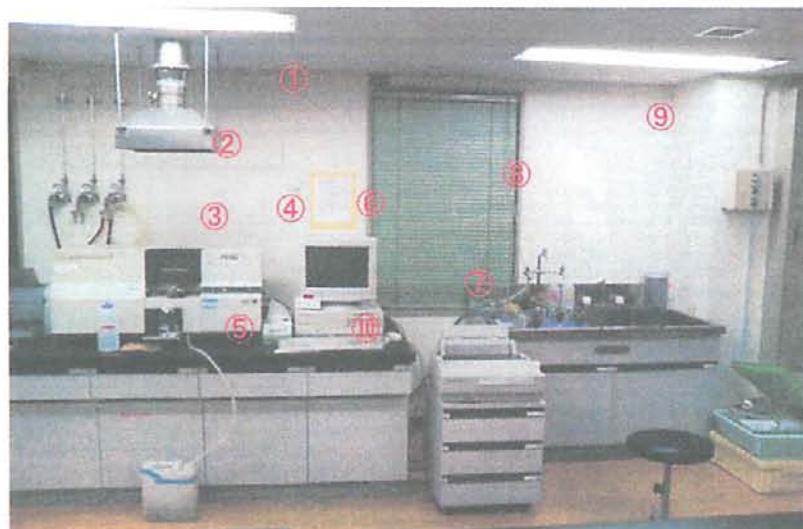
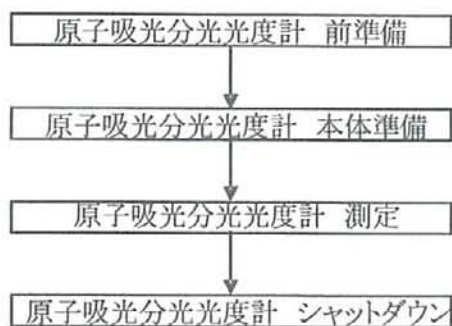
Fig.6 から 9 に原子吸光光度計操作方法のフローチャートを示す。

### 【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、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。
8. 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)
9. 通常通りに設定をして測定する。



## 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. 5 原子吸光分光光度計操作方法

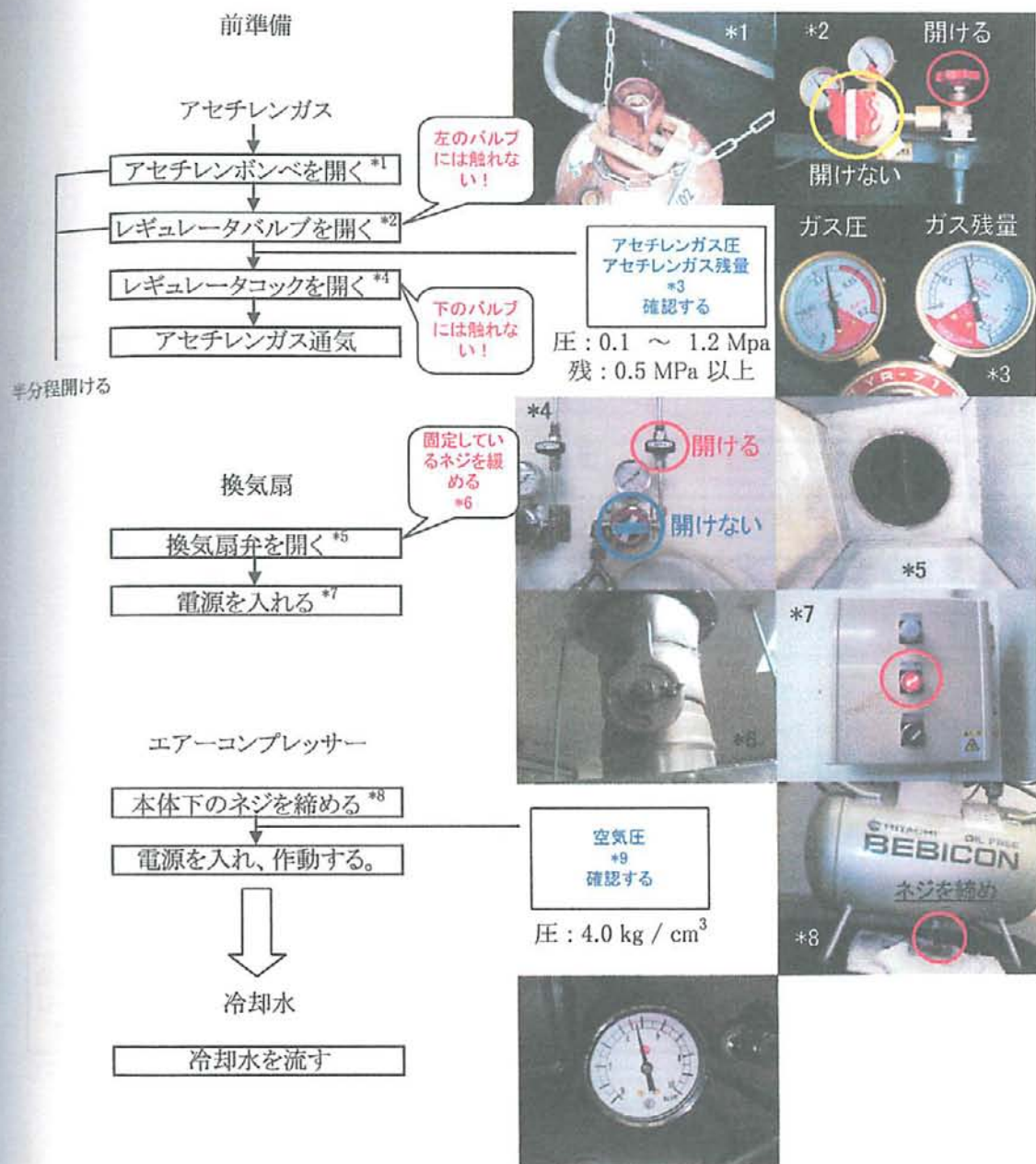


Fig. 6 原子吸光分光光度計操作方法 前準備

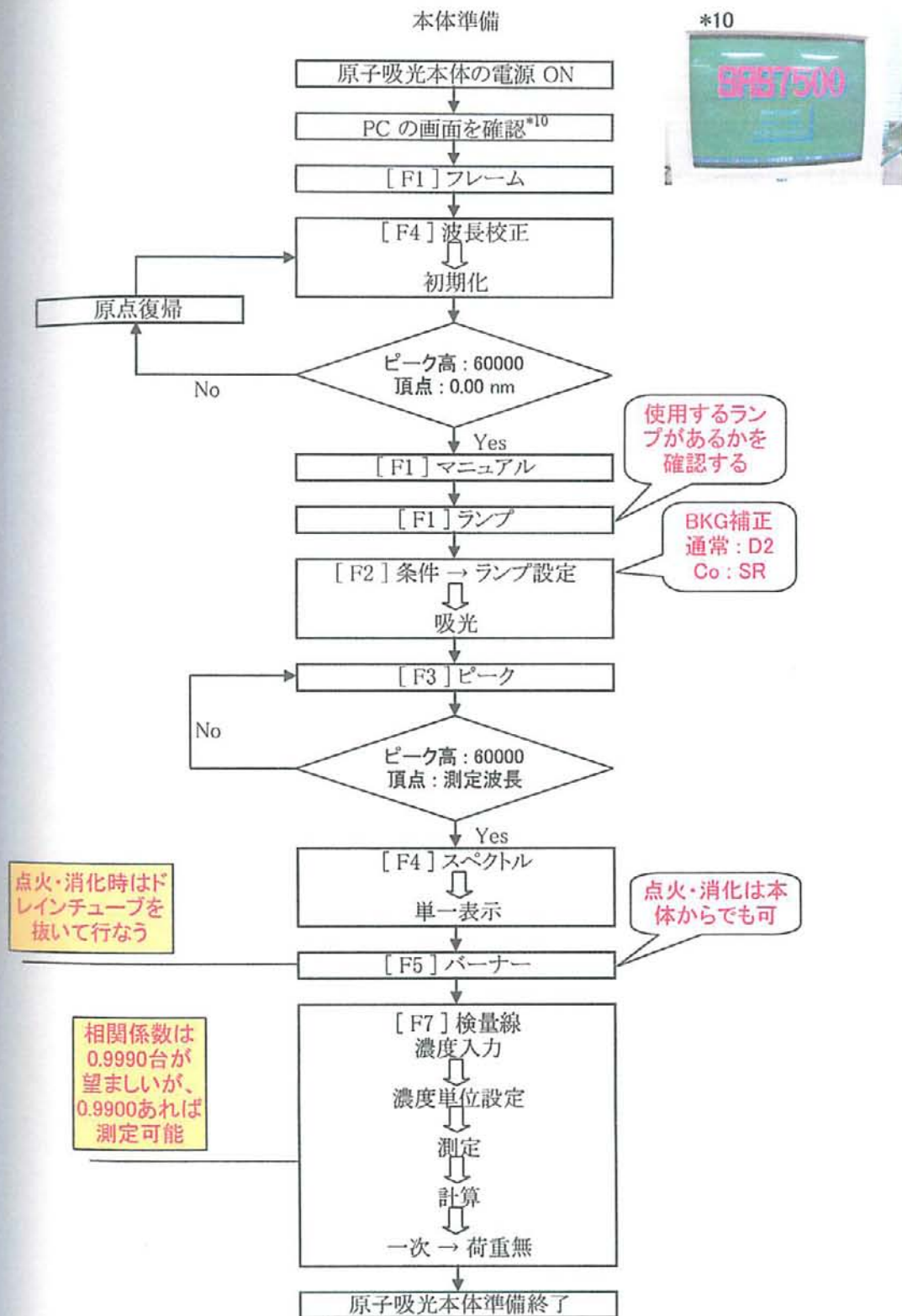


Fig. 7 原子吸光分光光度計操作方法 本体準備

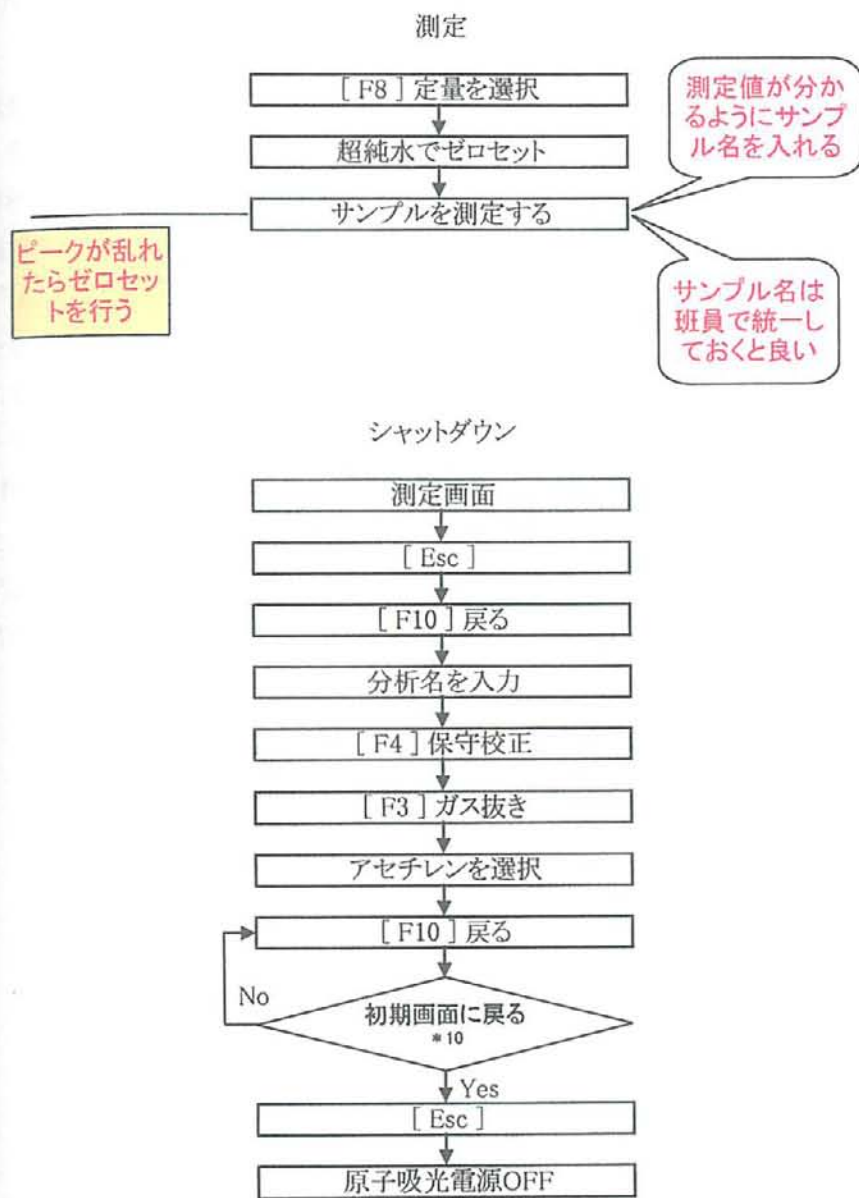
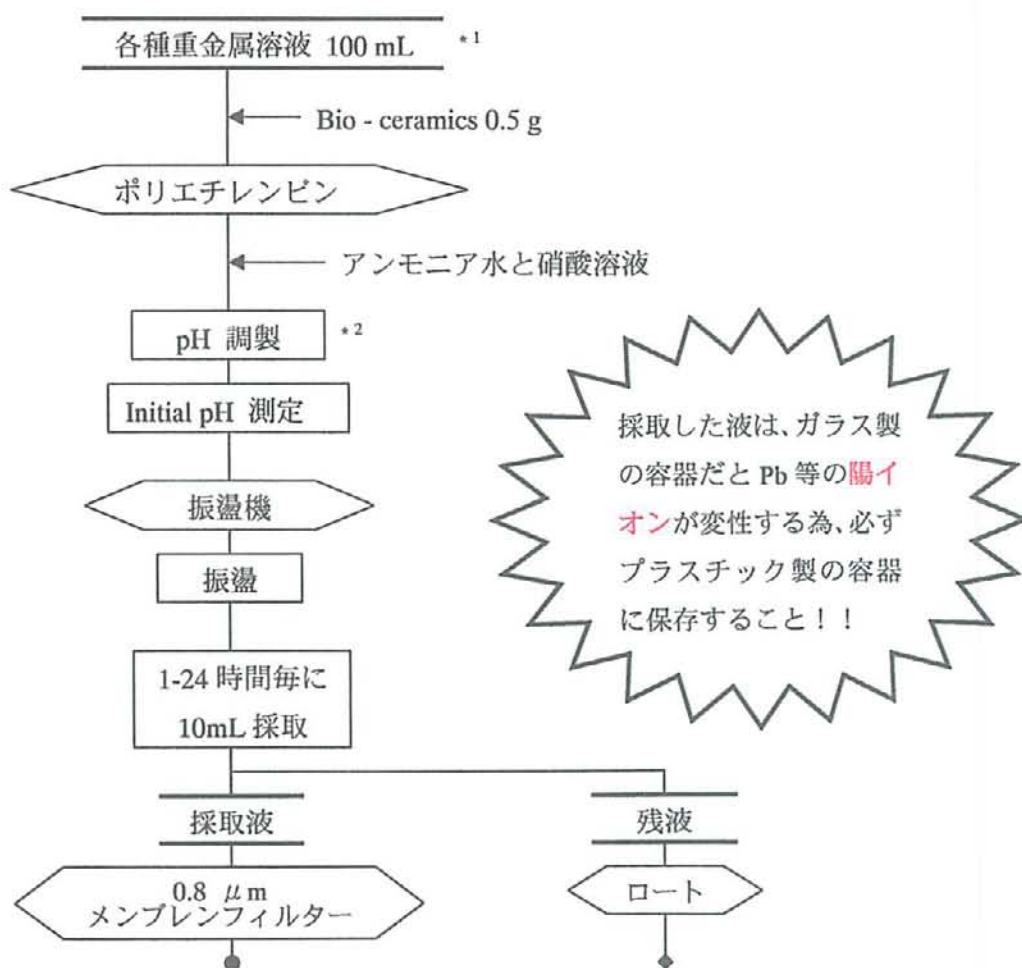


Fig. 8 原子吸光分光光度計操作方法 測定・シャットダウン

#### 4.1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験

##### 4.1-1. アパタイトに対する重金属の最大吸着量の算出

1. 各種重金属溶液 \*<sup>1</sup> 100 mL をポリエチレンビン 250 mL に加えた。
2. 1 に、各 Bio - ceramics 0.5 g を加えた。
3. 硝酸溶液とアンモニア水で pH 調整 \*<sup>2</sup> を行い、Initial pH を測定した。
4. 振盪機で振盪させ、1, 2, 3, 4, 6, 24 h 毎に 10 mL ずつサンプリングした。
5. サンプリングした採取液を、0.8  $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過をした。
6. ろ過をしたろ液は、原子吸光光度計で吸着量の算出を行った。
7. ポリエチレンビン内に残った残液は、ロートでろ過を行い、Final pH を測定した。
8. ロートでろ過をしたろ液に、硝酸原液を加え、pH 1 に調整しました。
9. pH 1 に調整したろ液を、原子吸光光度計で重金属残存量の算出と Ca 溶出量の測定を行った。
10. 次の Fig. 9 に、各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験方法を示します。
11. 得られた結果から、Langmuir, Freundlich 吸着等温線より吸着挙動の評価を行った。



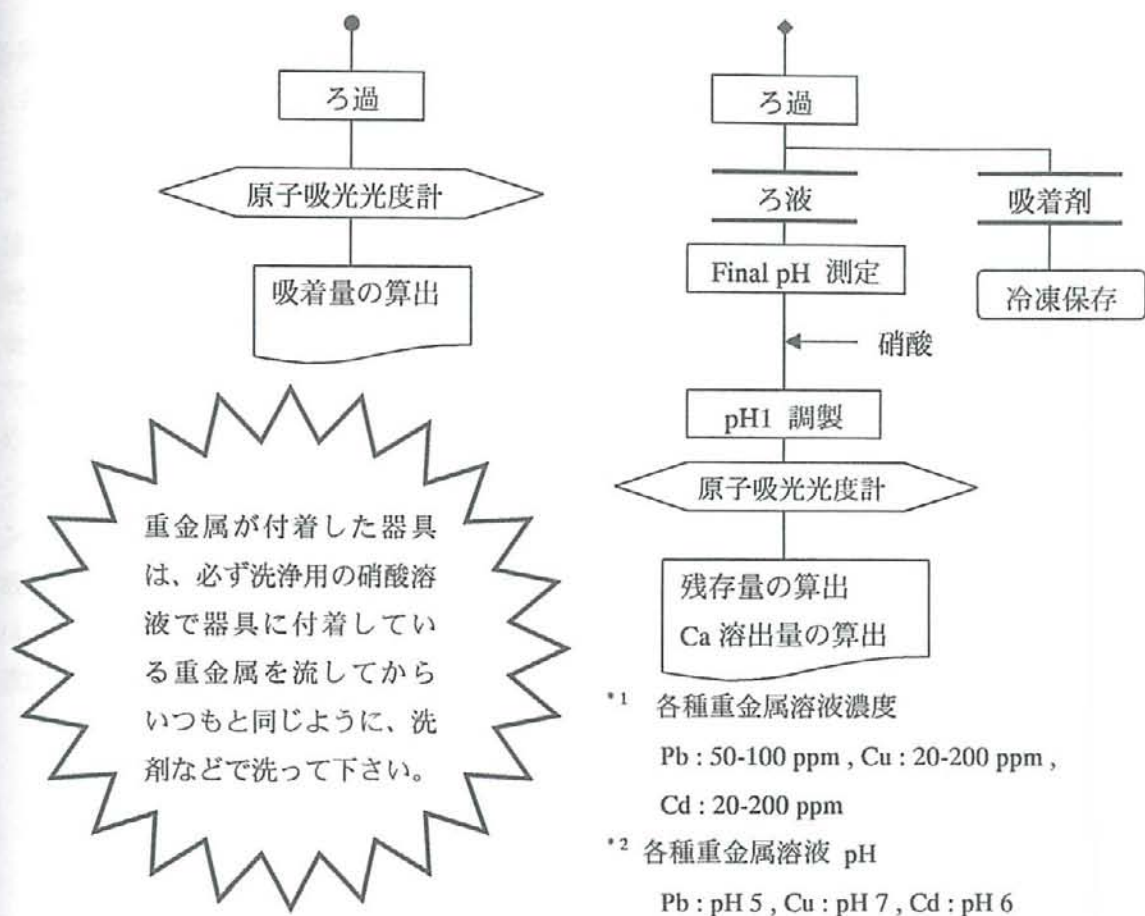


Fig. 9 アパタイトへの水中からの重金属吸着実験

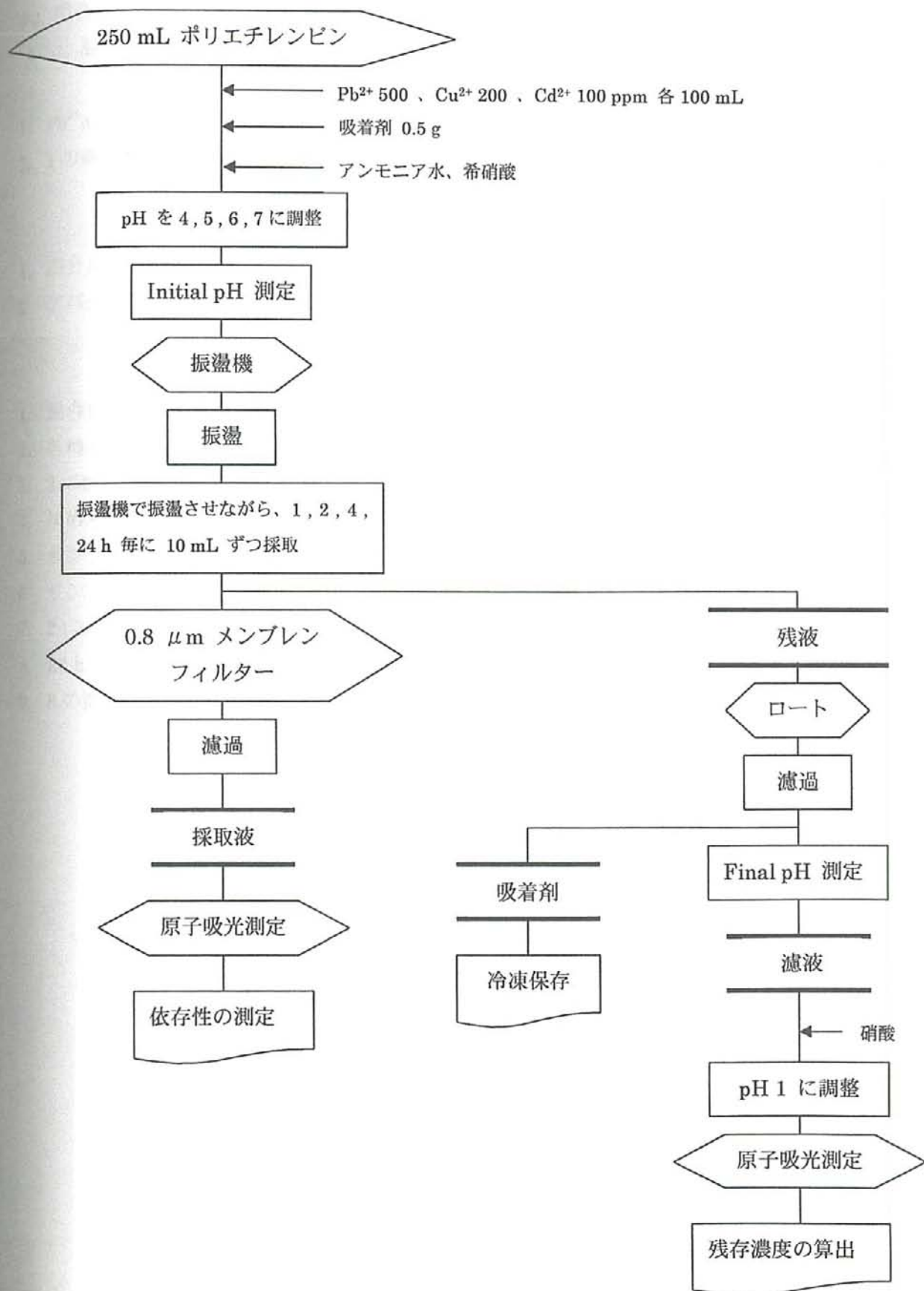
Table 1 重金属吸着実験に使用した合成アパタイトの合成

Adsorbents	material ;	solvent (mL) ;	alcohol ;	Buring tmeperature (°C) ;	time (min) ;
ケイフン灰由来合成アパタイト 1	Ash	500	×	200	dry
ケイフン灰由来合成アパタイト 2	Ash	500	×	800	90
炭化ケイフン由来合成アパタイト 1	Ac	500	×	200	dry
炭化ケイフン由来合成アパタイト 2	Ac	500	×	800	90
ケイフン灰由来合成アパタイト 3	Ash	500	1-プロパノール 20%	200	dry
ケイフン灰由来合成アパタイト 4	Ash	500	1-プロパノール 50%	200	dry
炭化ケイフン由来合成アパタイト 3	Ac	500	1-プロパノール 20%	200	dry
炭化ケイフン由来合成アパタイト 4	Ac	500	1-プロパノール 50%	200	dry
ケイフン灰由来合成アパタイト 5	Ash	500	1-プロパノール 20%	800	90
ケイフン灰由来合成アパタイト 6	Ash	500	1-プロパノール 50%	800	90
炭化ケイフン由来合成アパタイト 5	Ac	500	1-プロパノール 20%	800	90
炭化ケイフン由来合成アパタイト 6	Ac	500	1-プロパノール 50%	800	90

#### 4-1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験

##### 4-1-2. 各種アパタイトに対する重金属溶液 pH 依存性の実験

1.  $\text{Pb}^{2+}$  を 500 ppm、 $\text{Cu}^{2+}$  を 200 ppm、 $\text{Cd}^{2+}$  を 100 ppm に調製した。
2. 各種重金属溶液を 100 mL 測り取り、ポリエチレンビンに入れた。
3. 各吸着剤を電子天秤で 0.5 g 量り取った。
4. 重金属溶液に吸着剤を添加し、アンモニア水で pH 4, 5, 6, 7 になるよう調整した。
5. 4 で調整した溶液を振盪機で 1 h, 2 h, 4 h, 24 h 振盪した。
6. 決められた時間毎に、10 mL ずつサンプリングした。
7. サンプリングした溶液はメンブレンフィルターでろ過した。
8. サンプリングした溶液をフレイム原子吸光光度計で測定した。
9. 残液を濾紙を用いて濾過し、吸着剤を冷凍保存した。
10. 24 時間後の溶液の pH を測定し、Final pH とした。
11. 残液を硝酸で pH 1 にし、フレイム原子吸光光度計で測定した。





## 4.2. 混合重金属溶液からアパタイトへの吸着の選択性実験方法

### 4-2-1. 混合重金属溶液の調製方法

1.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  の重金属溶液を各 200 ppm に調製した。
2. 1 の調製した溶液を混合させて 50 ppm にしたものを 100 mL に調製した。

1. 混合重金属溶液の pH を測定した。
2. アパタイト添加後アンモニア水を用いて pH を 5, 6, 7 に調整した。

1. 混合重金属溶液を 100 mL 計り、ポリエチレンビンに入れた。
2. 各種 Bio ceramics を 0.5 g 量り、1 のポリエチレンビンに添加した。
3. 2 の溶液を浸漬機で浸漬させた。
4. 決められた時間ごとにサンプリングした。
5. サンプリング溶液を  $0.8 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過した。
6. サンプリング溶液をフレイム原子吸光光度計で測定した。
7. 24 h 後の pH を測定した。
8. 24 h 浸漬させた溶液をろ過し、残渣に硝酸を用いて pH 1 にした。
9. 8 の溶液をフレイム原子吸光光度計で測定した。

## 4.2. 混合重金属溶液からアパタイトへの吸着の選択性実験方法

### 4.2-1. 混合重金属溶液の調製方法

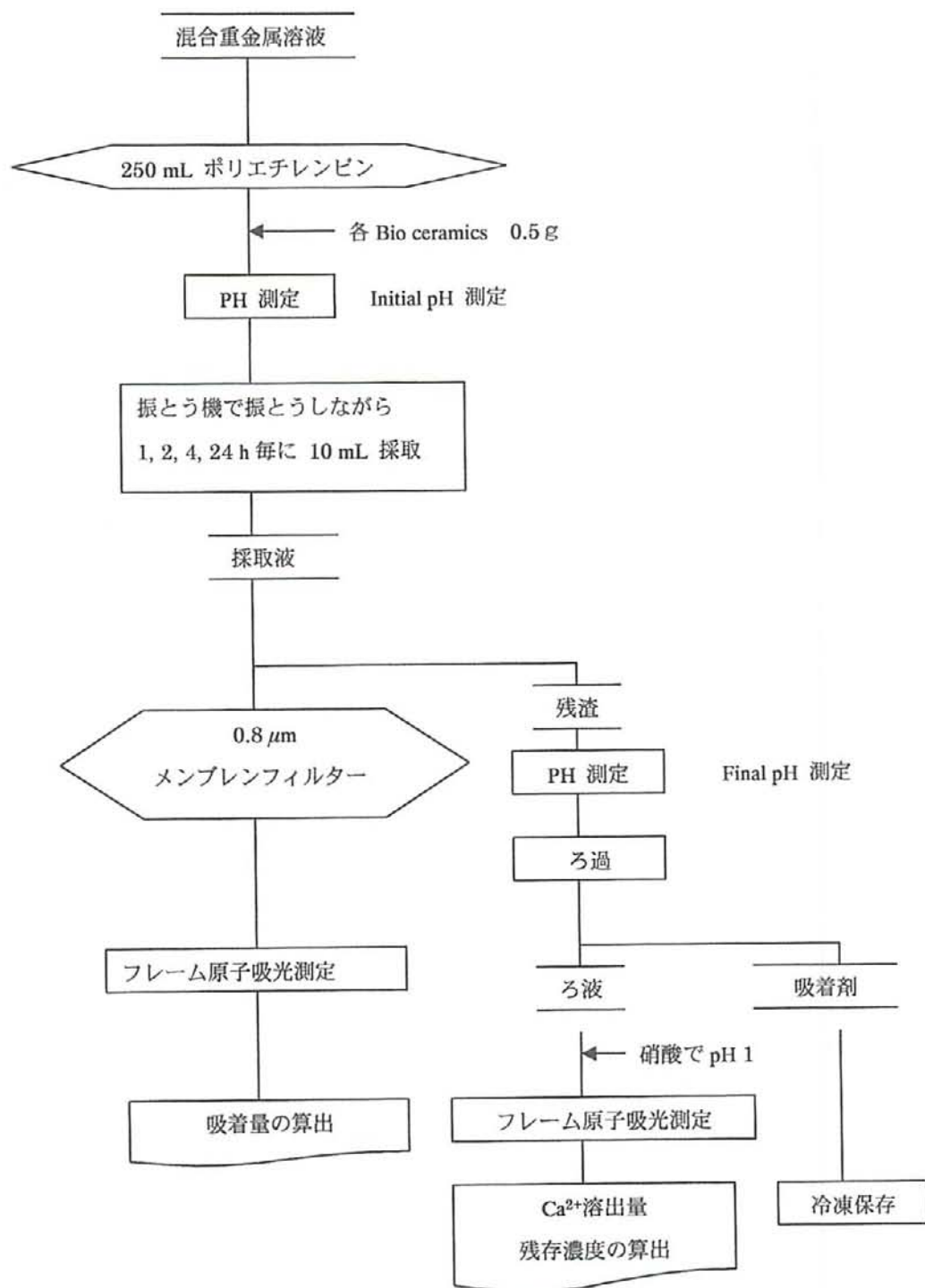


Fig. 10 混合重金属溶液から吸着選択性実

#### 4.3. 時間経過ごとのアパタイトのCaとP溶出実験

##### 4.3-1. P 溶出実験

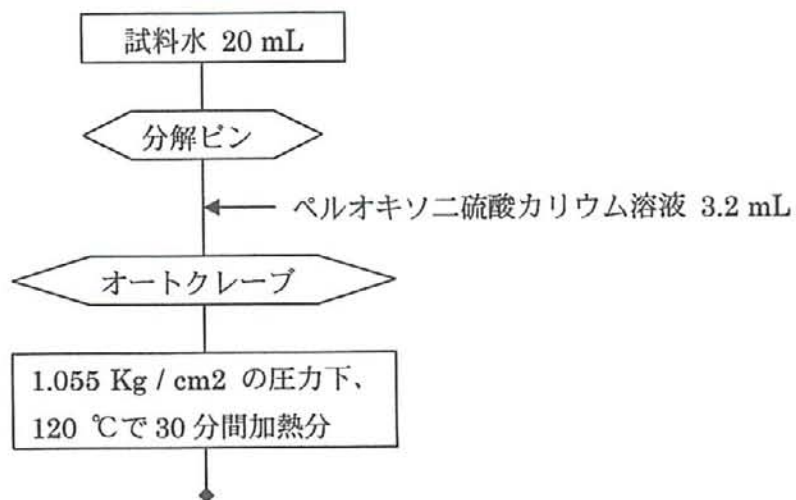
1. 試料水 20 mL を分解ピンにとる。ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 3.2 mL を加えた。
2. 1 を高圧蒸気滅菌器（オートクレーブ）に入れ、1.055 Kg / cm<sup>2</sup> の圧力下、120 °C で 30 分間加熱分解した。
3. 放冷後全量を 24 mL にメスアップした。
4. 20 mL ホールピペットで試料水を 25 mL メスフラスコに採った。
5. 混合試薬<sup>\*1</sup> 4 mL を加えて、蒸留水でメスアップした。
6. 10 分間以上放置し、30 分以内に 880~890 nm の波長で吸光度を測定した。

##### <試薬>

1. ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 : 5.0 g とり、蒸留水を加え、100 mL メスフラスコでメスアップした。使用直前に調製。

##### <混合試薬>

1. 2.5 M 硫酸 : 水 500 mL に濃硫酸 70 mL を少しずつ静かに加えた。
2. 酒石酸アンチモニルカリウム溶液 : 酒石酸アンチモニルカリウム 1.33715 g を蒸留水に溶かして、500 mL にメスアップした。
3. モリブデン酸アンモニウム溶液 : モリブデン酸アンモニウム 20 g を 500 mL の蒸留水にとかした。
4. 0.1 M アスコルビン酸溶液 : 1.76 g のアスコルビン酸を水 100 mL に溶かした。  
使用直前に調製。
5. 混合試薬 : 2.5 M 硫酸 50 mL、酒石酸アンチモニルカリウム溶液 5 mL、モリブデン酸アンモニウム溶液 15mL 及び 0.1 M アスコルビン酸溶液 30mL を順次加えて混合した。

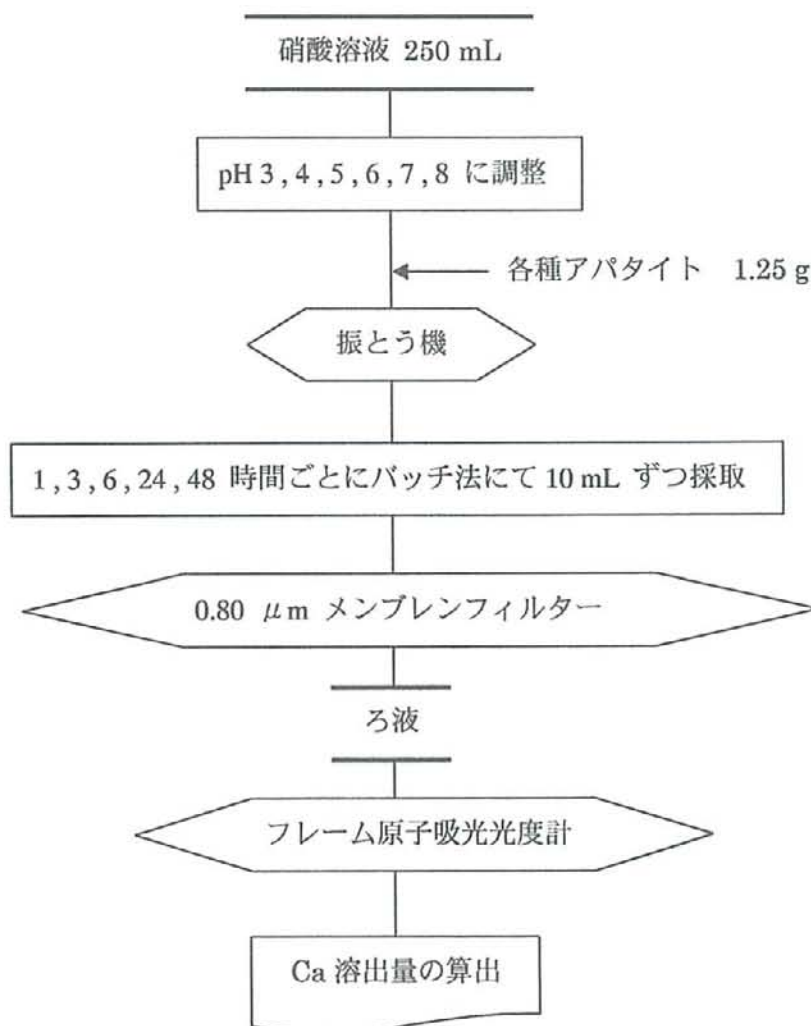


### 4-3. 時間経過ごとのアパタイトのCaとP溶出実験

#### 4-3-2. Ca 溶出実験

1. 硝酸溶液 250 mL を pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 に調製した。
2. 1 にアパタイト (市販アパタイト、ケイフン灰由来合成アパタイト 3、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3) 各 1.25 g 添加した。
3. 振とう機で 48 時間振とうを行った。
4. 1, 3, 6, 24, 48 時間ごとにバッチ法にてプラスチック製シリンジで 10 mL ずつ採取した。
5. 採取した液を 0.80  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過をし、ろ液をプラスチック製のチューブに加えた。
6. ろ液をフレイム原子吸光光度計で Ca 溶出量を測定した。

※採取した液は、ガラス製の容器だと Ca などの陽イオンが変性する為、必ずプラスチック製の容器に保存すること。



5-1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験結果

5-1-1. 各種アパタイトの重金属イオンに対する吸着能の比較

市販アパタイトと、家畜糞から合成したケイフン灰由来の合成アパタイト 6 種類及び炭化ケイフン由来の合成アパタイト 6 種類を用いて、水溶液中の  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  イオンの吸着の比較を行った。

測定結果を、Table 2 に示す。

Table 2 各種アパタイトへの  $Pb^{2+}$  の吸着量 ( $mol/g \times 10^{-5}$ ) 比較結果

	Blank ( $mol/g \times 10^{-5}$ )					
	50 ppm	100 ppm	300 ppm	500 ppm	800 ppm	1000 ppm
	4.8	9.7	29.0	48.3	77.2	96.5
市販アパタイト	5.1	9.8	28.9	54.5	83.0	97.9
ケイフン灰由来合成アパタイト 1	5.1	5.1	28.8	54.5	83.0	91.8
ケイフン灰由来合成アパタイト 2	-	-	-	50.8	-	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 3	4.7	9.7	31.1	49.4	79.1	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 4	4.6	9.6	31.0	49.5	79.2	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 5	4.3	7.9	29.6	47.8	75.3	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 6	4.3	8.5	28.5	43.1	73.5	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 1	5.1	9.7	28.8	48.6	82.9	97.0
炭化ケイフン由来合成アパタイト 2	-	-	-	51.5	-	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 3	4.4	9.4	29.9	49.4	78.9	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 4	4.8	9.8	29.4	47.6	77.3	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 5	4.2	8.6	29.7	48.5	36.6	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 6	5.2	8.8	31.3	46.4	56.6	-

各種アパタイトへの重金属イオンに対する吸着能の比較を行うため、 $Pb^{2+}$  500 ppm、 $Cu^{2+}$  100 ppm、 $Cd^{2+}$  100 ppm 水溶液を用いてバッチ法による吸着実験を行った。

Table の結果より  $Pb$  500 ppm では、市販アパタイトの吸着量が  $54.5 mol/g$  に対し、鶏糞灰由来合成アパタイト 3、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3 共に、 $49.4 mol/g$  の吸着量が得られたことから、各種合成アパタイトは  $Pb^{2+}$  に対し、市販アパタイトと同等の吸着能を保持していることがわかった。

Table により、 $\text{Cu}^{2+}$  100 ppm では、市販アパタイトが 9.4 mol/g、ケイフン灰由来合成アパタイト 3 が 30.4 mol/g、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3 で、30.1 mol/g の吸

Table 3 各種アパタイトへの  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量 (mol/g) 比較結果

	Blank (mol/g $\times 10^{-5}$ )									
	10 ppm	30 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	500 ppm	800 ppm	1000 ppm	
	3.1	9.4	15.7	31.5	62.9	94.4	157.4	252	315	
市販アパタイト	-	-	7.0	9.4	58.7	14.0	19.8	29.6	20.7	
ケイフン灰由来合成アパタイト 1	-	-	15.5	32.6	-	69.3	74.9	77.2	289.9	
ケイフン灰由来合成アパタイト 2	-	-	-	-	50.2	-	-	-	-	
ケイフン灰由来合成アパタイト 3	3.2	9.2	15.7	30.4	60.6	-	-	-	-	
ケイフン灰由来合成アパタイト 4	3.2	9.2	15.7	29.5	59.0	-	-	-	-	
ケイフン灰由来合成アパタイト 5	3.2	9.2	15.6	30.7	58.3	-	-	-	-	
ケイフン灰由来合成アパタイト 6	3.2	9.3	15.6	30.4	59.7	-	-	-	-	
炭化ケイフン由来合成アパタイト 1	-	-	7.1	12.8	-	21.0	31.6	28.3	33.7	
炭化ケイフン由来合成アパタイト 2	-	-	-	-	55.1	-	-	-	-	
炭化ケイフン由来合成アパタイト 3	3.2	9.1	15.6	30.1	59.7	-	-	-	-	
炭化ケイフン由来合成アパタイト 4	3.2	9.1	15.4	29.6	59.2	-	-	-	-	
炭化ケイフン由来合成アパタイト 5	3.2	9.2	15.8	30.5	58.8	-	-	-	-	
炭化ケイフン由来合成アパタイト 6	3.2	9.2	15.7	30.7	58.8	-	-	-	-	

着量を得た。各種合成アパタイトは市販アパタイトと比べ約 3 倍の吸着量を示し、各種合成アパタイトは  $\text{Cu}^{2+}$  に対し、市販アパタイトより高い吸着能が得られた。

Table 4 各種アパタイトへの  $\text{Cd}^{2+}$  の吸着量 (mol/g) 比較結果

	Blank (mol/g $\times 10^{-5}$ )							
	10 ppm	30 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	500 ppm	800 ppm
	1.8	5.3	8.9	17.8	35.6	53.4	89.0	142
市販アパタイト	-	-	4.5	4.9	-	11.8	35.6	43.3
ケイフン灰由来合成アパタイト 1	-	-	8.1	15.8	-	43.3	59.0	86.0
ケイフン灰由来合成アパタイト 2	-	-	-	11.7	-	-	-	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 3	1.9	6.2	9.2	19.2	37.4	-	-	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 4	1.9	6.0	9.3	18.0	37.4	-	-	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 5	2.0	5.4	8.9	17.7	34.3	-	-	-
ケイフン灰由来合成アパタイト 6	2.0	5.4	8.9	17.6	35.1	-	-	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 1	-	-	4.8	11.6	-	11.3	36.6	24.1
炭化ケイフン由来合成アパタイト 2	-	-	-	16.5	-	-	-	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 3	1.4	5.9	9.0	14.7	27.4	-	-	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 4	1.8	5.8	8.2	15.0	25.8	-	-	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 5	2.0	5.4	9.0	17.6	34.6	-	-	-
炭化ケイフン由来合成アパタイト 6	2.0	5.4	8.9	17.7	34.6	-	-	-

Table 2-4 により、 $\text{Cd}^{2+}$  100 ppm では、市販アパタイトが 4.9 mol/g、ケイフン灰由来合成アパタイト 3 が 19.2 mol/g、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3 で、17.7 mol/g の吸着量が得られました。これらは、市販アパタイトへの吸着量より約 4 倍の高い値を示し、各種合成アパタイトは、 $\text{Cd}^{2+}$  でも市販アパタイトより高い吸着能が得られた。

以上の結果より、各種アパタイトの水中における重金属イオンに対する吸着能を大小関係で表すと、

ケイフン灰由来合成アパタイト > 炭化ケイフン由来合成アパタイト > 市販アパタイト

の順となった。

以上のことから、合成アパタイトは市販アパタイトよりも重金属吸着剤として高い吸着能を保持していると考えられる。

各種合成アパタイトが市販アパタイトよりも重金属吸着剤として向いている理由は、アパタイトは、 $\text{Pb}^{2+}$  に対して吸着能が良い事は論文<sup>1)</sup>で報告されていることから、市販アパタイト、合成アパタイト共に吸着能がよい。

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  では、市販アパタイトのリン酸カルシウムの結晶格子が強固に形成されているのに対し、合成アパタイトは市販アパタイトより緩い結晶格子を形成しています。結晶格子が緩い場合、重金属イオンがアパタイト内部まで入り込むことで、市販アパタイトに比べ、合成アパタイトの方がより多く重金属イオンとアパタイト中の  $\text{Ca}^{2+}$  がイオン交換するのではないかと示唆される。

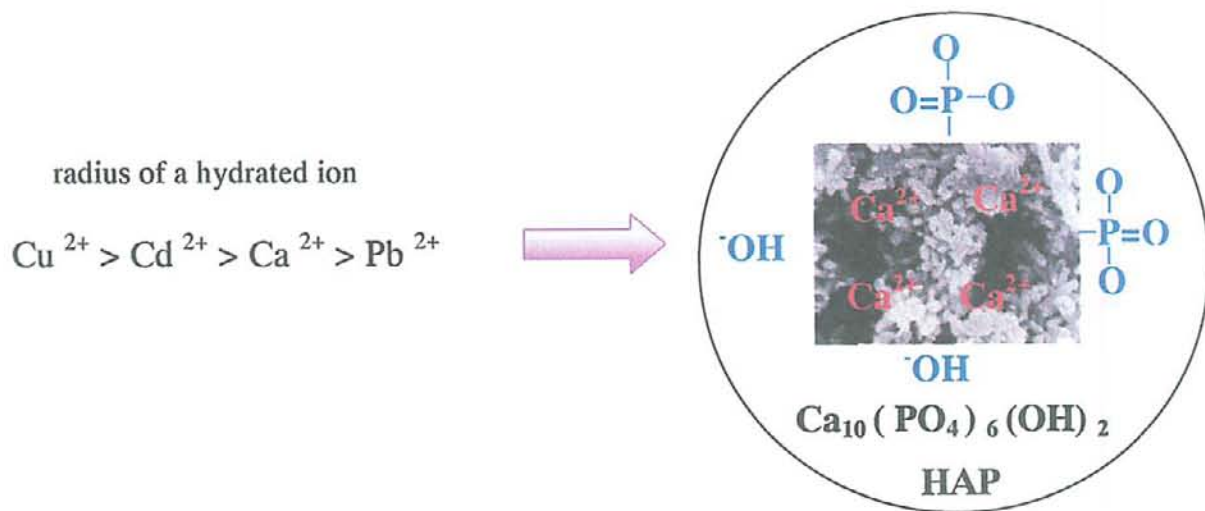


Fig. 11





5-1. 各種アパタイトへの水中からの重金属吸着実験結果

5-1-2. 各種アパタイトに対する重金属溶液の pH 依存性の検討

$Pb^{2+}$  500,  $Cu^{2+}$  200,  $Cd^{2+}$  100 ppm の各種重金属溶液を pH 4 - 7 に調整し吸着剤として Synthesized apatite 1-1 ~ 2-2、これらの比較対象として Commercial apatite を用いて吸着実験を行った。全体の結果を Fig. 12 に、Fig. 12 より得られた吸着能の最も高い条件での結果を Table 5 に示した。

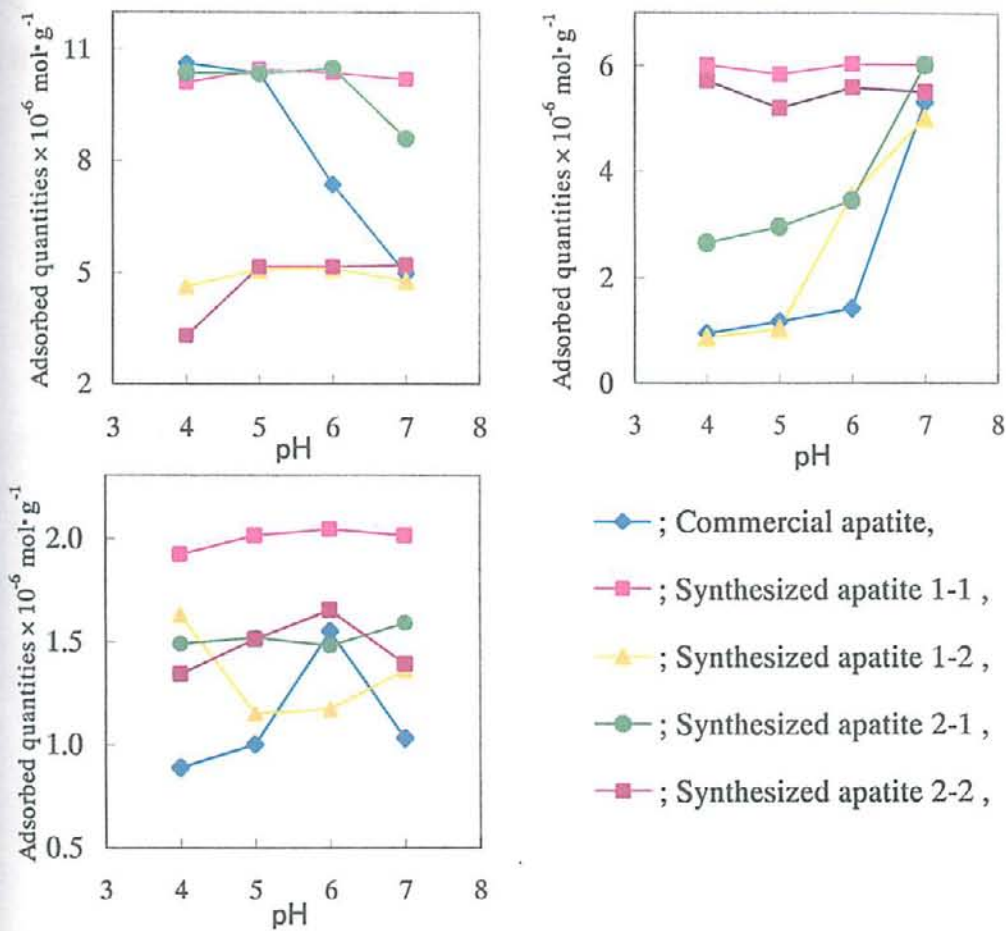


Fig.12 アパタイトに対しての各 pH 溶液中での吸着量

Table 5 アパタイトに対しての各 pH 溶液中での吸着量

	$Pb^{2+}$ (pH5) $Cu^{2+}$ (pH7) $Cd^{2+}$ (pH6)		
	500 ppm	200 ppm	100 ppm
Commercial apatite	54.5	58.7	4.9
Synthesized apatite 1-1	54.5	60.2	15.8
Synthesized apatite 1-2	50.8	50.2	11.7
Synthesized apatite 2-1	48.6	60.3	11.6
Synthesized apatite 2-2	51.5	55.1	16.5

単位 ; ( $q \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )

Fig.12 と Table 5 より、Commercial apatite は  $\text{Pb}^{2+}$  で pH 4, pH5、 $\text{Cu}^{2+}$  で pH 7、 $\text{Cd}^{2+}$  では pH 6 で高い吸着能が見られた。Synthesized apatite 1-1 は全体的に高い吸着能が見られた。Synthesized apatite 1-2 は  $\text{Cu}^{2+}$  で pH 4 - 6、 $\text{Cd}^{2+}$  では pH 4 で高い吸着能が見られた。Synthesized apatite 2-1 は  $\text{Pb}^{2+}$  で pH 4 - 6、 $\text{Cu}^{2+}$  では pH 7 で高い吸着能が見られた。Synthesized apatite 2-2 は  $\text{Cu}^{2+}$  で pH 4 - 7、 $\text{Cd}^{2+}$  では pH 6 で高い吸着能が見られた。全体を平均的に見ると、 $\text{Pb}^{2+}$  で pH 5、 $\text{Cu}^{2+}$  は pH 7、 $\text{Cd}^{2+}$  は pH 6 で最も高い吸着能を示した。この結果より pH に依存しない吸着剤は Synthesized apatite 1-1 > Synthesized apatite 2-1 > Synthesized apatite 2-2 > Commercial > Synthesized apatite 1-2 となり、各重金属と各吸着剤に対し最大吸着能を示させる場合は pH を適切に調整する必要性が示唆される。

## 5.2. 混合重金属溶液からのアパタイトへの吸着の選択性

### 5.2-1. 各種アパタイトの重金属イオンの選択性

アパタイトに対する重金属イオンの共通イオン効果を調べるため、50 ppm の各種重金属混合溶液中での吸着実験を行った。重金属に  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  を選び、は市販アパタイト、ケイフン灰由来合成アパタイト 1、炭化ケイフン由来合成アパタイト 1 を用いて、各種吸着剤の吸着能を pH 依存性実験から導いた最適 pH 5, 6, 7, で行った。実験の経時変化を Fig.1-3 に示す。また、単体重金属溶液中の各 pH でのアパタイトへの重金属吸着量を Fig.4-6 に示した。また、各重金属溶液中での吸着量を Table 1.2 に示した。

原子吸光光度計で反応 24 h 後の吸着試料中の重金属を測定し、ブランクから残存濃度を引いた値を吸着量として算出(Scheme (1)) した、吸着剤 1g あたりの各重金属の吸着モル量(Scheme (2),(3)) である。

吸着量 (ppm)

ブランク- 残存濃度 = C . . . . . Scheme (1)

吸着量 (mg / L)

$C \times 0.2 = D$  . . . . . Scheme (2)

吸着モル濃度 ( $q \times 10^{-5}$  mol / g)

$D / 1000 \times 100000 / \text{原子量} = E (q \times 10^{-5} \text{ mol / g})$  . . . . . Scheme (3)

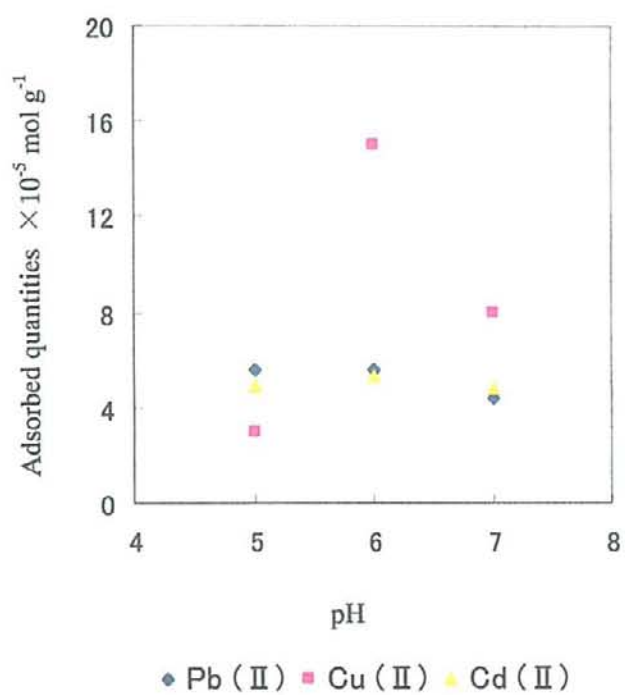


Fig. 13 市販アパタイトによる混合重金属溶液中での吸着結果

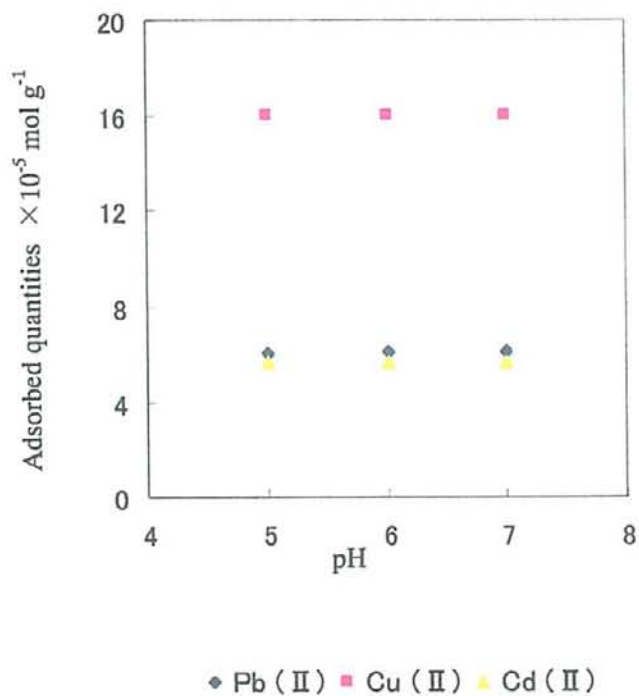


Fig. 14 ケイフン灰由来アパタイトによる混合重金属溶液中での吸着結果

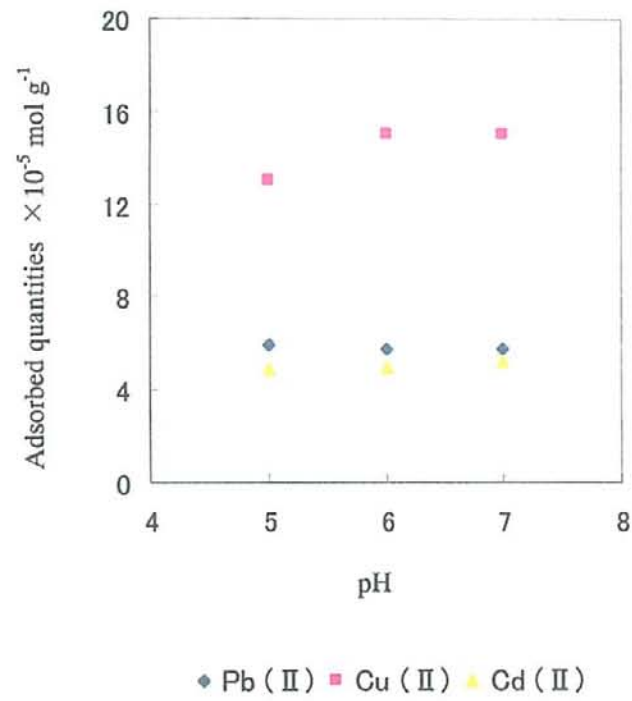


Fig. 15 炭化ケイフン由来合成アパタイトによる混合重金属溶液中での吸着結果

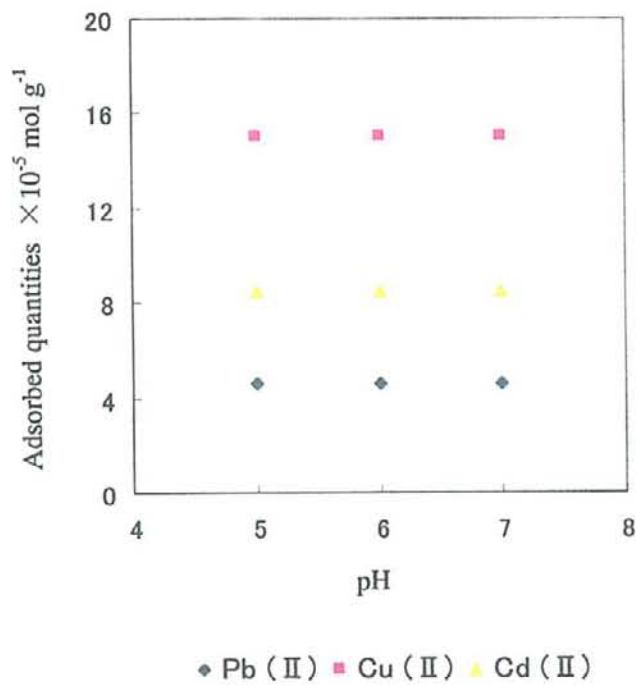


Fig. 16 市販アパタイトによる各重金属溶液での吸着結果

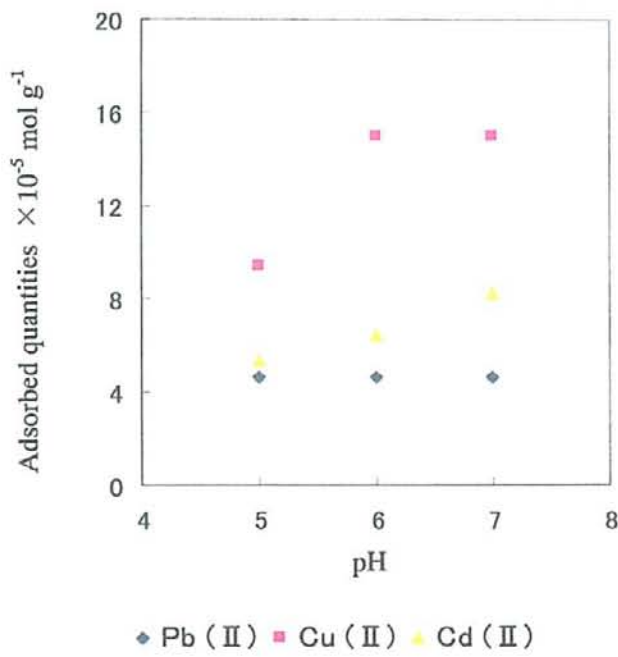


Fig. 17 ケイフン灰由来アパタイトによる各重金属溶液での吸着結果

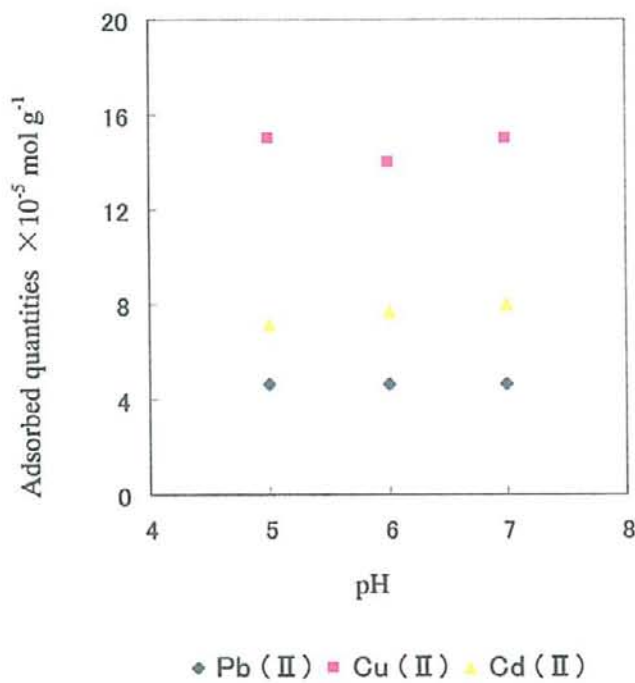


Fig. 18 炭化ケイフン灰由来アパタイトによる混合各重金属溶液での吸着結果

Table 6 各種アパタイトの重金属混合溶液中からの吸着量

Heavy metals	Pb(II)			Cu(II)			Cd(II)		
(単位 : $q \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ )									
Blank	$6.0 \times 10^{-5}$			$20.1 \times 10^{-5}$			$10.6 \times 10^{-5}$		
pH									
吸着剤	5	6	7	5	6	7	5	6	7
市販アパタイト	6	6	4	3	15	9	5	5	5
ケイフン灰由来合成 アパタイト 1	7	6	6	16	16	16	6	6	6
炭化ケイフン由来合成 アパタイト 1	6	6	6	13	15	15	5	5	5

Table 7 各種アパタイトの重金属溶液 50 ppm からの吸着量

Heavy metals	Pb(II)			Cu(II)			Cd(II)		
(単位 : $q \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ )									
Blank	$4.6 \times 10^{-5}$			$15.1 \times 10^{-5}$			$8.5 \times 10^{-5}$		
pH									
吸着剤	5	6	7	5	6	7	5	6	7
市販アパタイト	4.6	4.6	4.6	9.4	15	15	5.3	8.5	7.1
ケイフン灰由来合成 アパタイト 1	4.6	4.6	4.6	15	15	14	6.4	8.5	7.7
炭化ケイフン由来合成 アパタイト 1	4.6	4.6	4.6	15	15	15	8.2	8.5	8.0

Fig.13 - 18 と Table.6, 7 の結果より、市販アパタイトと合成アパタイトの混合溶液中での吸着は、 $\text{Cu}^{2+}$  の吸着能が顕著に上昇することがわかった。また、各重金属とも pH 6 でよい吸着能を示すことができた。 $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量は  $16 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  であり、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  の 3~4 倍吸着することがわかった。金属単体中での吸着は、 $\text{Pb}^{2+}$  が各重金属で最も高い吸着を示した。各種アパタイトの吸着能は、ケイフン灰由来から合成されたアパタイトが最も高い値を示し、合成アパタイトが市販アパタイトよりも高い吸着能があると思われる。



### 5.3. 重金属吸着挙動

#### 5.3-1. 吸着等温線、Langmuir・Freundlich 吸着等温線での評価結果

吸着挙動の評価を行なう際、気相吸着の場合は吸着等温線、吸着等圧線、吸着等量線の3種が用いられるが、液相吸着では吸着に及ぼす圧力の影響は小さく、また温度の影響も気相ほど大きくなく、また実際の吸着操作時の温度を大きく変化させないなどの理由により主に吸着等温線が用いられる。

Langmuir 吸着等温線式は、均一な吸着サイトを持つイオン交換樹脂などの固体表面に単分子層吸着が起こるとき、物理吸着において成り立つ式である。吸着成分が固体表面全体に一樣にではなく、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が1対1の単分子層吸着をする時に用いられる<sup>19)</sup>。

Langmuir 吸着等温線式に対して、Freundlich 吸着等温線式は実験式であり、活性炭への疎水性化合物の水溶液からの吸着やシリカゲルへの親水性化合物の有機溶媒からの吸着のような、不均一表面への吸着現象の評価に用いられる<sup>19)</sup>。

本研究では、家畜糞から合成したアパタイトを用いて吸着実験を行なった。これらは、様々な吸着サイトの存在が考えられるため、Langmuir 吸着等温線式と Freundlich 吸着等温線式で 5-1-3 で行なった各種アパタイトを用いた重金属の吸着実験結果を用い、総合的の吸着活性に関する評価を行なった。

吸着等温線の吸着量 ( $q$ :  $\text{mg g}^{-1}$ )

$$q = (C_0 - C) / W \quad (1)$$

$C_0$  はそれぞれの溶液中 ( $\text{mg} / 200 \text{ mL}$ ) の重金属の初濃度と  $C$  は溶液中 ( $\text{mg} / 200 \text{ mL}$ ) の重金属の最終濃度を示し、 $W$  は用いたアパタイトの重量 ( $1.0 \text{ g} / 200 \text{ mL}$ ) を示す。

Langmuir 吸着等温線式

$$1/q = 1/b + 1/bKc \quad (2)$$

Freundlich 吸着等温線式

$$q = kcI/n \quad (3)$$

$q$  は吸着剤  $1 \text{ g}$  あたりの吸着物質の量 ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )、 $C$  はそれぞれの溶液中の重金属の残存濃度 ( $\text{M}$ )、 $K$  は吸着平衡定数 ( $\text{M}^{-1}$ )、 $b$  は最大吸着量 ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )、 $k$  は吸着定数 ( $\text{M}^{-1}$ )、 $1/n$  は、任意のパラメーターである。



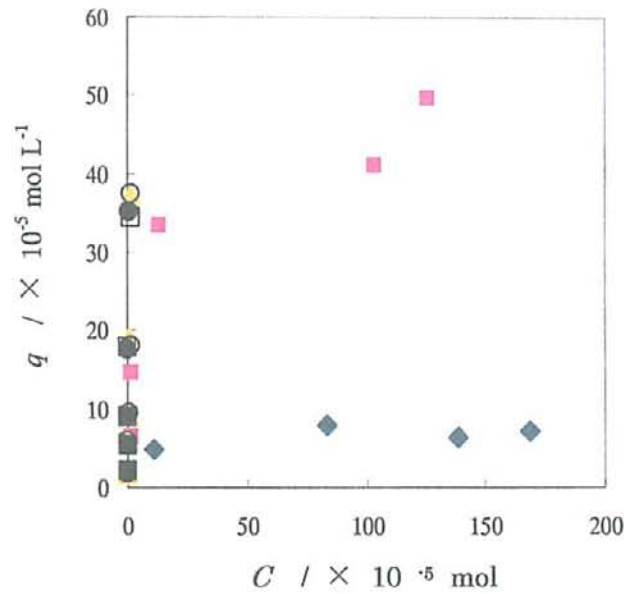


Fig. 21 ケイフン灰由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着等温線

- ◆; 市販アパタイト,
- ▲; ケイフン灰由来合成アパタイト 3,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 5,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 1,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 4,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 6,

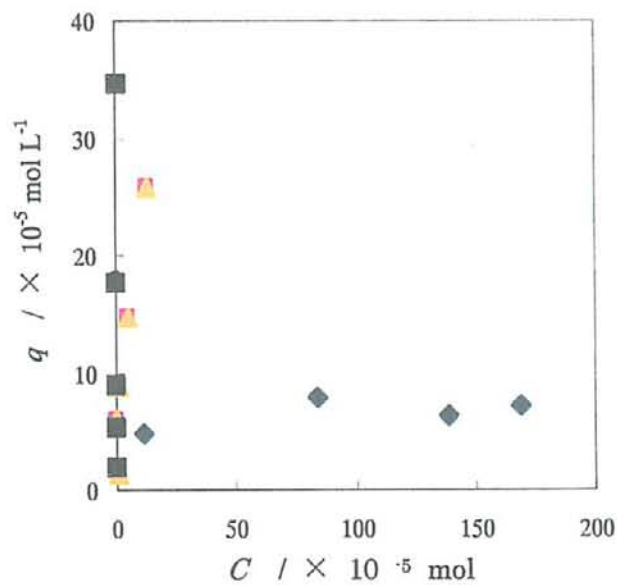


Fig. 22 炭化ケイフン由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着等温線

- ◆; 市販アパタイト,
- ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 1,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6,









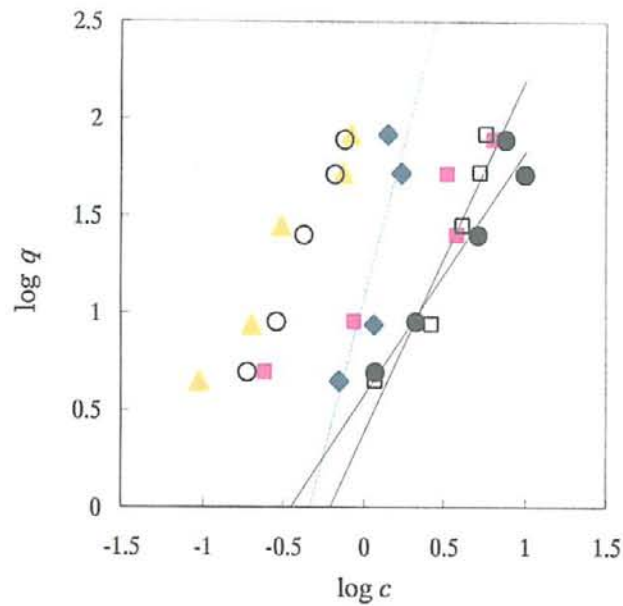


Fig. 31 ケイフン灰由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Pb}^{2+}$  の Freundlich 等温線

- ◆; 市販アパタイト,
- ▲; ケイフン灰由来合成アパタイト 3,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 5,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 1,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 4,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 6,

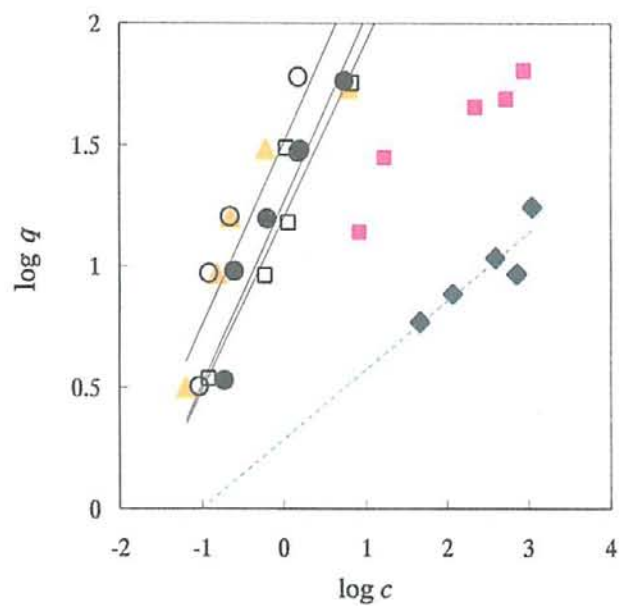


Fig. 32 ケイフン灰由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Cu}^{2+}$  の Freundlich 等温線

- ◆; 市販アパタイト,
- ▲; ケイフン灰由来合成アパタイト 3,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 5,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 1,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 4,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 6,



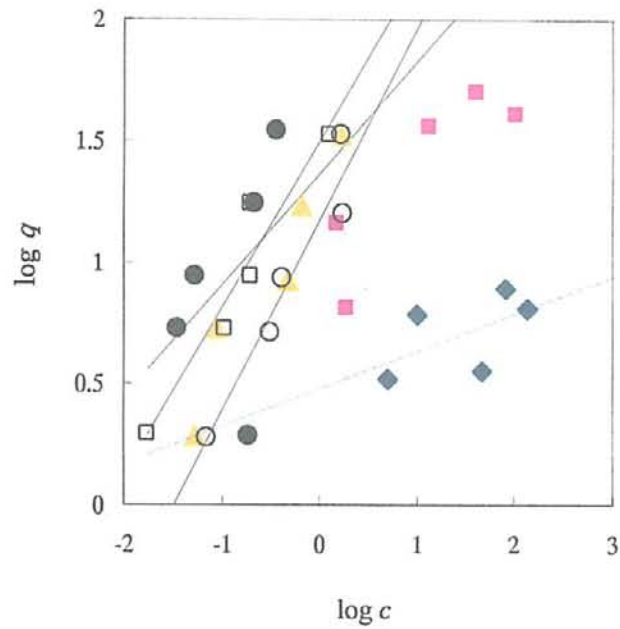


Fig. 33 ケイフン灰由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Cu}^{2+}$  の Freundlich 等温線

- ◆; 市販アパタイト,
- ▲; ケイフン灰由来合成アパタイト 3,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 5,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 1,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 4,
- ; ケイフン灰由来合成アパタイト 6,

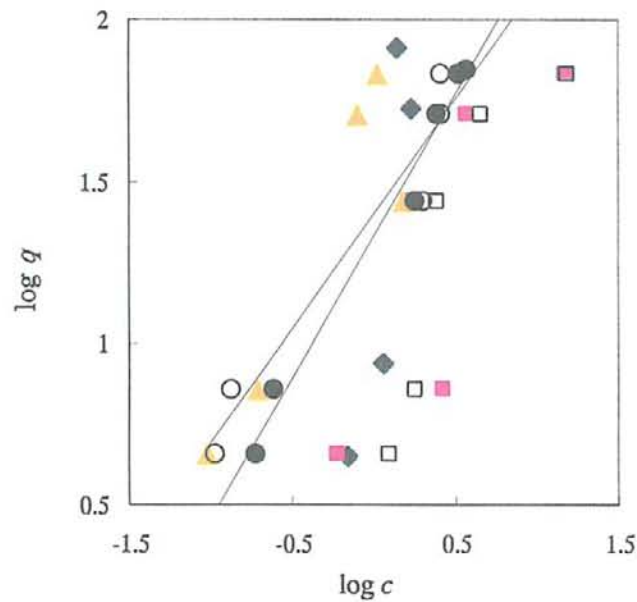


Fig. 34 炭化ケイフン由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Pb}^{2+}$  の Freundlich 等温線

- ◆; 市販アパタイト,
- ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 1,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4,
- ; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6,

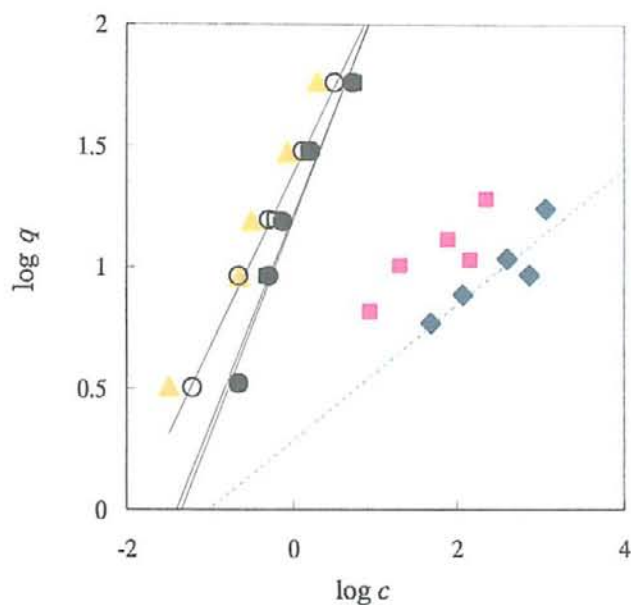


Fig. 35 炭化ケイフン由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Cu}^{2+}$  の Freundlich 等温線

- ◆: 市販アパタイト,
- ▲: 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 1,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6,

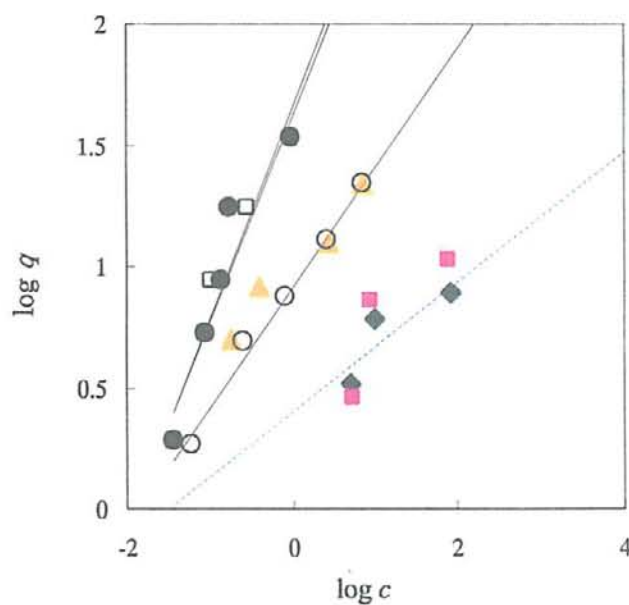


Fig. 36 炭化ケイフン由来の合成アパタイトを用いた  $\text{Cu}^{2+}$  の Freundlich 等温線

- ◆: 市販アパタイト,
- ▲: 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 1,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4,
- : 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6,

Table 8 各種アパタイトの吸着パラメーター

	Pb (II)				Cu (II)				Cd (II)			
	parameters											
	Langmuire		Freundlich		Langmuire		Freundlich		Langmuire		Freundlich	
	$K / \times 10^{-5}$ L mol <sup>-1</sup>	$b / \times 10^{-4}$ mol g <sup>-1</sup>	$k / \times 10^{-5}$ mol g <sup>-1</sup>	1/n	$K / \times 10^{-5}$ L mol <sup>-1</sup>	$b / \times 10^{-4}$ mol g <sup>-1</sup>	$k / \times 10^{-5}$ mol g <sup>-1</sup>	1/n	$K / \times 10^{-5}$ L mol <sup>-1</sup>	$b / \times 10^{-4}$ mol g <sup>-1</sup>	$k / \times 10^{-5}$ mol g <sup>-1</sup>	1/n
市販アパタイト	0.9	0.6	0.8	0.9	0.4	8.1	0.2	0.3	0.3	0.7	5.0	0.2
ケイフン灰由来合成アパタイト 1	0.8	7.7	0.7	0.7	$7.1 \times 10^{-6}$	4.8	0.7	0.3	$7.5 \times 10^{-1}$	5.1	2.9	0.4
ケイフン灰由来合成アパタイト 3	$-3.5 \times 10^{-4}$	7.9	5.1	1.3	$-6.2 \times 10^{-5}$	5.4	7.1	0.6	$4.9 \times 10^{-4}$	3.4	7.6	0.7
ケイフン灰由来合成アパタイト 4	$-3.2 \times 10^{-3}$	7.9	8.5	0.8	$1.8 \times 10^{-4}$	5.9	6.6	0.8	$1.4 \times 10^{-4}$	3.4	-0.1	0.7
ケイフン灰由来合成アパタイト 5	$-1.2 \times 10^{-2}$	7.5	0.3	1.8	$8.6 \times 10^{-5}$	5.6	0.8	0.7	$4.4 \times 10^{-4}$	3.4	6.6	0.7
ケイフン灰由来合成アパタイト 6	$-6.8 \times 10^{-3}$	7.3	0.2	1.3	$-2.8 \times 10^{-4}$	5.7	0.8	0.8	$-2.7 \times 10^{-4}$	3.5	5.8	0.9
炭化ケイフン由来合成アパタイト 1	0.5	5.1	0.5	0.7	0.2	1.3	0.7	1.1	0.3	0.1	6.9	0.4
炭化ケイフン由来合成アパタイト 3	$-1.3 \times 10^{-4}$	7.9	0.1	0.5	$3.0 \times 10^{-4}$	5.9	6.6	0.7	$2.7 \times 10^{-3}$	2.2	-0.1	0.4
炭化ケイフン由来合成アパタイト 4	$2.1 \times 10^{-4}$	7.7	0.1	0.5	$4.0 \times 10^{-4}$	5.7	1.0	0.7	$3.7 \times 10^{-3}$	2.2	-9.3	0.5
炭化ケイフン由来合成アパタイト 5	$-1.5 \times 10^{-2}$	6.8	0.1	1.1	$-9.7 \times 10^{-4}$	5.7	1.1	0.9	$-2.8 \times 10^{-4}$	3.5	6.1	0.9
炭化ケイフン由来合成アパタイト 6	$-2.2 \times 10^{-4}$	5.7	9.5	0.6	$-6.0 \times 10^{-4}$	5.7	1.1	0.9	$-3.5 \times 10^{-4}$	3.5	7.5	0.8

Langmuir 吸着等温線と Freundlich 吸着等温線から吸着パラメーターを算出した結果、相対的に吸着量は  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  の順となった。

Langmuir 吸着等温式から求めた最大吸着量  $b$  は、ケイフン灰由来のアパタイトではケイフン灰由来アパタイト 3, ケイフン灰由来アパタイト 4 > ケイフン灰由来アパタイト 1 > ケイフン灰由来アパタイト 5 > ケイフン灰由来アパタイト 6 の順に増加に、炭化ケイフン由来のアパタイトでは、

炭化ケイフン由来アパタイト 3 > 炭化ケイフン由来アパタイト 4 > 炭化ケイフン由来アパタイト 5 > 炭化ケイフン由来アパタイト 6 > 炭化ケイフン由来アパタイト 1 の順に増加した。

Freundlich 吸着等温線から算出した親和力  $1/n$  は、吸着剤と吸着質との親和力の指標となり、0.1 ~ 0.5 の範囲が良好な範囲を示し、親和力が 2 を超えた場合は吸着が起こりにくいと言われている。

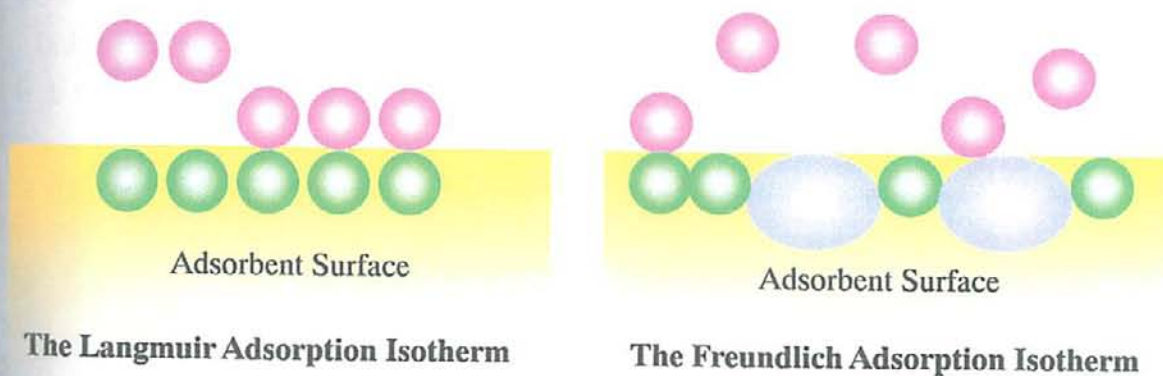


Fig. 37 Langmuir, Freundlich 吸着等温線の吸着図

$Pb^{2+}$  では、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3, 4 が、 $Cu^{2+}$  ではケイフン灰由来合成アパタイト 1, 市販アパタイトが、 $Cd^{2+}$  では炭化ケイフン由来の合成アパタイトは全体的に親和力が良く、炭化ケイフン由来合成アパタイト 5, 6 以外のアパタイトが良好な範囲を示した。使用したアパタイトを相対的に評価した結果を下記に示めた。

Pb;

・ケイフン灰由来合成アパタイト 1 > 市販アパタイト > ケイフン灰由来合成アパタイト 4 > ケイフン灰由来合成アパタイト 3 > ケイフン灰由来合成アパタイト 6 > ケイフン灰由来合成アパタイト 5

・炭化ケイフン由来合成アパタイト 1 > 市販アパタイト > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5

Cu;

・ケイフン灰由来合成アパタイト 1 > 市販アパタイト > ケイフン灰由来合成アパタイト 5  
> ケイフン灰由来合成アパタイト 4 > ケイフン灰由来合成アパタイト 3 > ケイフン灰由来合成アパタイト 6

・市販アパタイト > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 1 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3  
> 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5

Cd;

・ケイフン灰由来合成アパタイト 1 > 市販アパタイト > ケイフン灰由来合成アパタイト 4  
> ケイフン灰由来合成アパタイト 5 > ケイフン灰由来合成アパタイト 3 > ケイフン灰由来合成アパタイト 6

・炭化ケイフン由来合成アパタイト 1, 市販アパタイト > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3  
> 炭化ケイフン由来合成アパタイト 4 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 6 > 炭化ケイフン由来合成アパタイト 5

以上の結果から、今回用いた合成アパタイトの中では、ケイフン灰由来の合成アパタイト 1 が、水中での重金属吸着剤として最もよい結果が得られた。

#### 5-4. 時間経過ごとのアパタイトの Ca と P 溶出実験結果

##### 5-4-2. P 溶出量

試料水 20 mL に混合試薬 4 mL を加え、蒸留水で 25 mL にメスアップした後、10 分間以上放置し、30 分以内に 885 nm の波長でモリブデン青法により吸光度を測定した。ケイフン灰由来合成アパタイト、炭化ケイフン由来合成アパタイトとその比較対照として市販アパタイトの時間毎のリン酸溶出量を Fig.38 ~ 43 に、Fig.38 ~ 43 より得られた結果を Table 9 に示した。

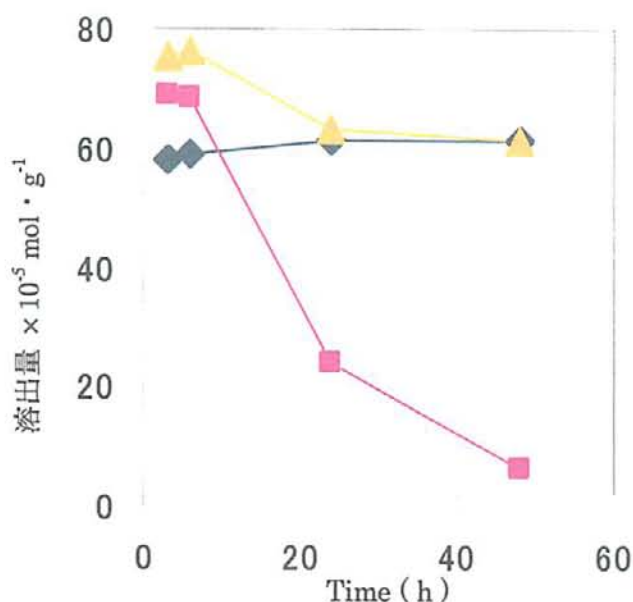


Fig.38 pH 3 試料水でのリン酸溶出量の経時変化

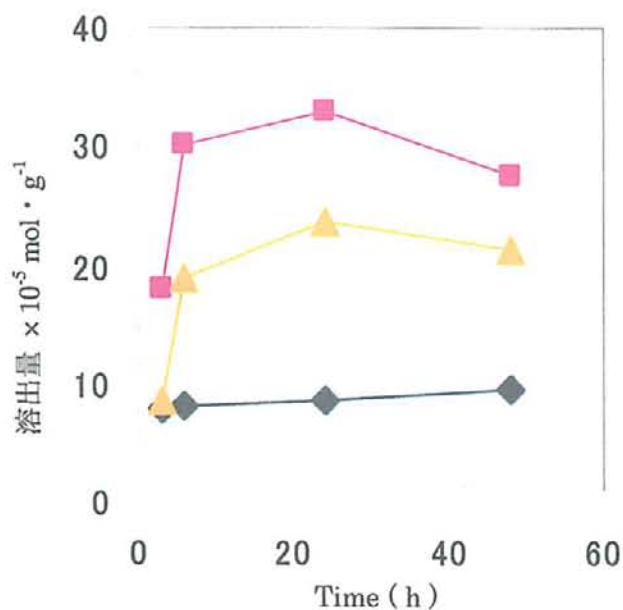


Fig.39 pH 4 試料水でのリン酸溶出量の経時変化

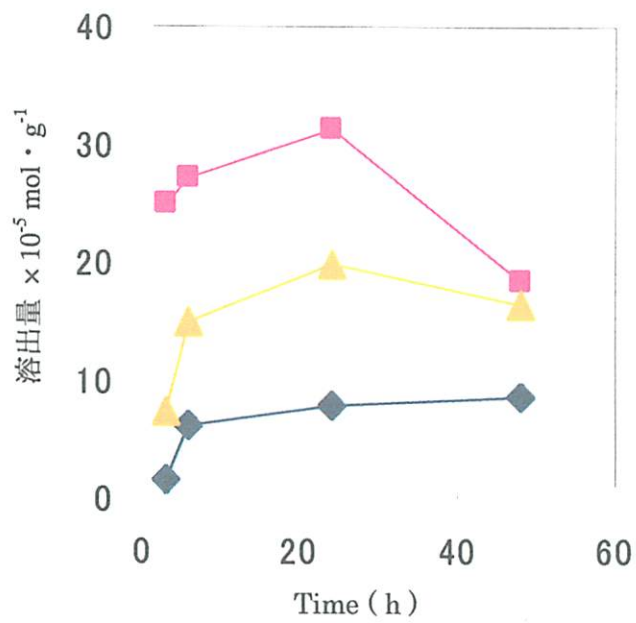


Fig.40 pH 5 試料水でのリン酸溶出量の経時変化

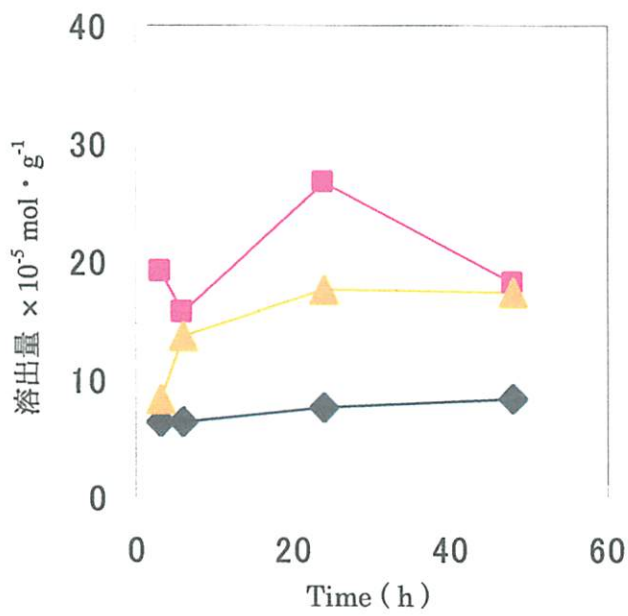


Fig.41 pH 6 試料水でのリン酸溶出量の経時変化

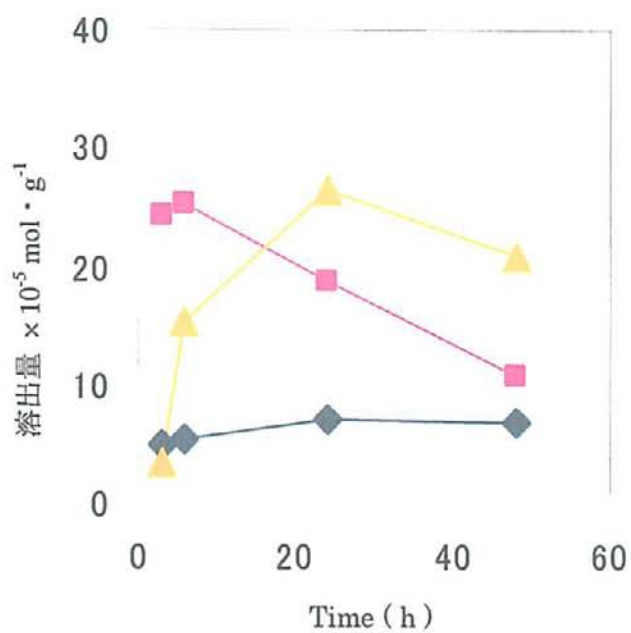


Fig.42 pH 7 試料水でのリン酸溶出量の経時変化

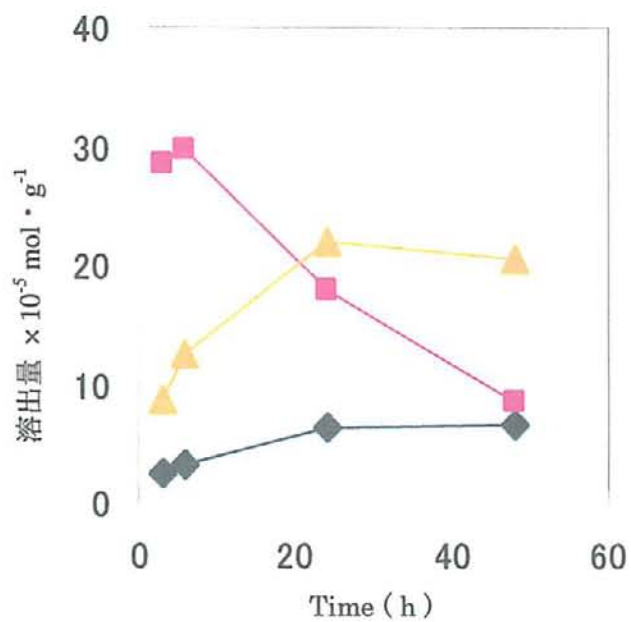


Fig.43 pH 8 試料水でのリン酸溶出量の経時変化



Table 9 試料水の各 pH ごとのリン酸溶出量

pH 3

; 市販アパタイト, ; ケイフン灰由来 ; 炭化ケイフン由来  
合成アパタイト, 合成アパタイト,

	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)
3	8.4	58.0	10.0	68.9	10.9	75.3
6	8.5	58.7	9.9	68.4	11.02	76.1
24	8.8	61.1	3.46	23.9	9.17	63.3
48	8.9	61.4	0.895	6.2	8.89	61.4

pH 4

; 市販アパタイト, ; ケイフン灰由来 ; 炭化ケイフン由来  
合成アパタイト, 合成アパタイト,

	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)
3	1.1	7.8	2.6	18.0	1.2	8.5
6	1.2	8.0	4.4	30.1	2.7	18.9
24	1.2	8.5	4.8	32.9	3.4	23.6
48	1.4	9.4	4.0	27.5	3.1	21.3

pH 5

; 市販アパタイト, ; ケイフン灰由来 ; 炭化ケイフン由来  
合成アパタイト, 合成アパタイト,

	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)
3	0.2	1.4	3.6	24.9	1.1	7.3
6	0.9	6.1	3.9	27.0	2.1	14.8
24	1.1	7.8	4.5	31.2	2.9	19.7
48	1.2	8.6	2.6	18.2	2.4	16.3

## pH 6

; 市販アパタイト, ; ケイフン灰由来 ; 炭化ケイフン由来  
合成アパタイト, 合成アパタイト,

	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)
3	0.9	6.3	2.8	19.0	1.2	8.3
6	0.9	6.2	2.3	15.7	2.0	13.5
24	1.1	7.5	3.8	26.5	2.5	17.6
48	1.2	8.3	2.61	18.0	2.5	17.2

## pH 7

; 市販アパタイト, ; ケイフン灰由来 ; 炭化ケイフン由来  
合成アパタイト, 合成アパタイト,

	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)
3	0.7	4.9	3.5	24.2	0.5	3.5
6	0.8	5.4	3.6	25.2	2.2	15.3
24	1.0	7.0	2.7	18.8	3.8	26.5
48	0.9	6.5	1.5	10.7	3.0	20.9

## pH 8

; 市販アパタイト, ; ケイフン灰由来 ; 炭化ケイフン由来  
合成アパタイト, 合成アパタイト,

	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)	吸光度	濃度(ppm)
3	0.4	2.5	4.1	28.3	1.3	8.7
6	0.5	3.1	4.3	29.7	1.8	12.6
24	0.9	6.4	2.6	17.8	3.2	21.9
48	0.9	6.6	1.23	8.5	3.0	20.6

炭化ケイフン由来合成アパタイトは市販アパタイトと比較すると、pH 3 では同等だが pH 4~6 では約 2 倍、pH 7~8 では約 3 倍のリン酸が溶出している。これは焼成の際に炭化ケイフン由来合成アパタイト中に TCP が生成した可能性が示唆される。ケイフン灰由来合成アパタイトは pH 4~6 では 24 h にリン酸溶出量が最大となり、48 h に溶出量が減少するという結果が出た。pH 3, 7, 8 では初期の 3~6 h が最大溶出量となり、24 h 以降は溶出量が大幅に減少した。これはケイフン灰由来合成アパタイト中の HAP により可逆反応が生じたためと推察される。

#### 5.4. 時間経過ごとのアパタイトの Ca と P 溶出実験結果

##### 5.4-2. Ca 溶出量

市販アパタイトと、家畜糞から合成したケイフン灰由来合成アパタイト 3、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3 を用いて、水溶液中へのアパタイトの  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出実験を行った。結果を Fig. 44 – Fig. 49 に示す。

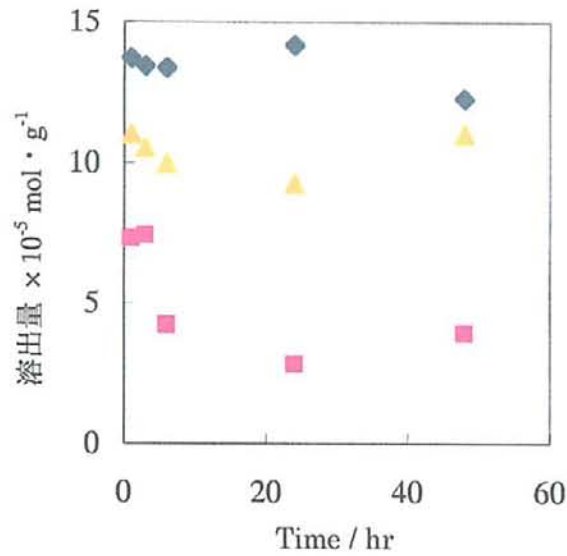


Fig. 44 流出速度ごとのアパタイトの Ca 溶出量 (pH 3)

◆; 市販アパタイト, ■; ケイフン灰由来合成アパタイト 3, ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,

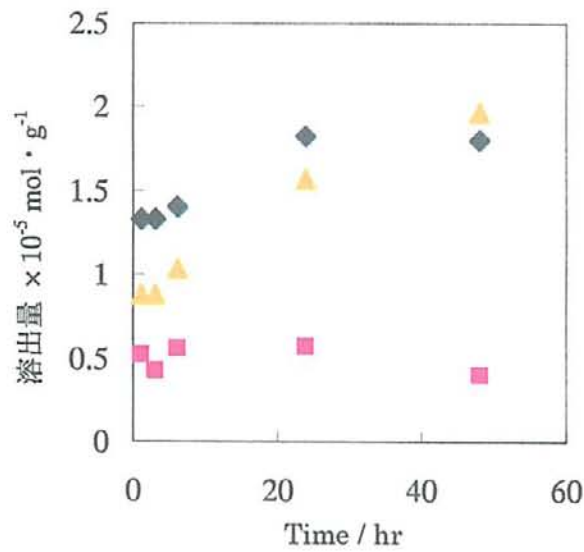


Fig. 45 流出速度ごとのアパタイトの Ca 溶出量 (pH 4)

◆; 市販アパタイト, ■; ケイフン灰由来合成アパタイト 3, ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,

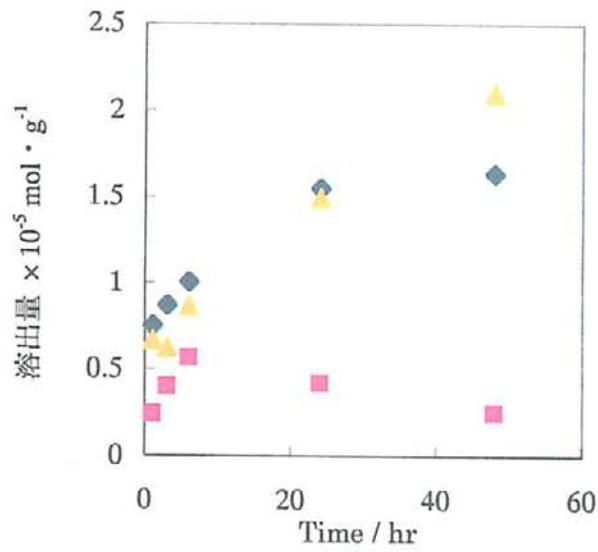


Fig. 46 流出速度ごとのアパタイトの Ca 溶出量 (pH 5)

◆; 市販アパタイト, ■; ケイフン灰由来合成アパタイト 3, ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,

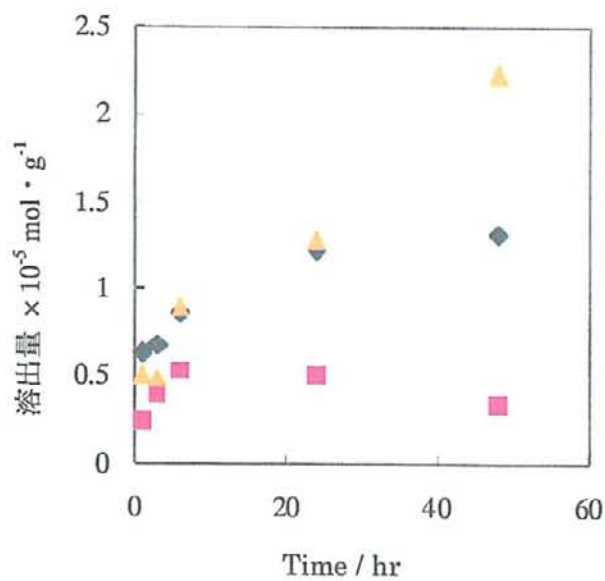


Fig. 47 流出速度ごとのアパタイトの Ca 溶出量 (pH 6)

◆; 市販アパタイト, ■; ケイフン灰由来合成アパタイト 3, ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,

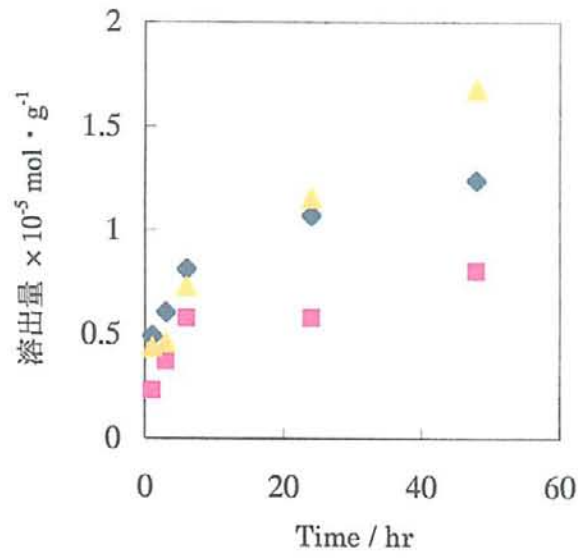


Fig. 48 流出速度ごとのアパタイトの Ca 溶出量 (pH 7)

◆; 市販アパタイト, ■; ケイフン灰由来合成アパタイト 3, ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,

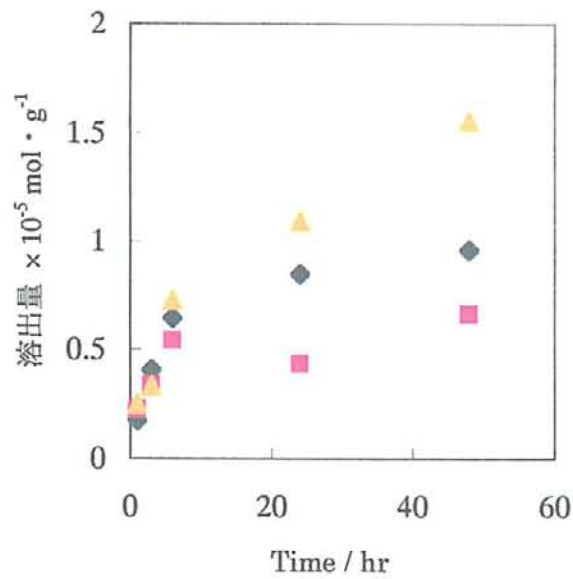


Fig. 49 流出速度ごとのアパタイトの Ca 溶出量 (pH 8)

◆; 市販アパタイト, ■; ケイフン灰由来合成アパタイト 3, ▲; 炭化ケイフン由来合成アパタイト 3,

市販アパタイト、炭化ケイフン由来合成アパタイト3はpH3でアパタイト添加後、多量に溶出していることがわかった。これは、アパタイトは酸で溶ける性質から、添加後すぐにアパタイトが溶解したと思われる。

pH4~pH8では、市販アパタイト、炭化ケイフン由来合成アパタイト3ともに時間とともに溶出量が増加しており、炭化ケイフン由来合成アパタイト3では48時間後の溶出量が $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ の最も高い溶出量を示した。

これは、炭化ケイフン由来合成アパタイト3が市販アパタイトより結晶構造が緩いリン酸三カルシウム(以下TCP)の構造を有しているのではないかと考えられます。

TCPは、HAPとは異なり構造に水酸基(OH基)を含まず、骨伝導能がやや劣り、非常に溶解度が高い性質があります。またTCPは、板状の結晶構造を有しており、表面にCaやリン酸基が出ていることから、Caが溶出しやすいと思われる。

ケイフン灰由来合成アパタイト3は、他の2つのアパタイトと比べCa溶出量が少なかった。pH4~pH6では、アパタイト添加後6時間後にCa溶出量の減少が見られた。

これは1度溶出されたCaが再びアパタイト内部に戻ったことを示している。このことから、Caの水溶液への可逆反応が生じたのではないかと考えられる。

pH7,8に関しては、Fig. から可逆反応が生じにくくなっていることがわかる。pH7,8は水溶液に $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ が両方存在している状態なので、 $\text{H}^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ とのイオン交換が生じにくくなっていることからCaの水溶液への可逆反応が生じにくくなっていると思われる。

## 6. 結論

昨年度までの研究で、廃棄系バイオマスのレモン、コーヒー、ユズ、から合成された吸着剤を用いて実験を行ってきた。Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、の他に、レアメタルであるNi<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、に対しての吸着実験を行い、活性炭やイオン交換樹脂と同等以上の重金属吸着能を示していることが示唆された<sup>8)</sup>。また、家畜糞から合成されたハイドロキシアパタイトが、市販されているEDTAやDTPAに比べてもっともCu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、に対して吸着能が高い吸着剤であることが確認された<sup>9)</sup>。

本年度は、昨年度の卒業論文で最も吸着能が高かった、家畜糞から合成されたハイドロキシアパタイトを用いて、吸着能の変化をCu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、で吸着実験を行い、重金属吸着能の検討を行った。

各種ハイドロキシアパタイトによる、重金属の最大吸着能を示唆するため、様々な濃度で吸着実験を行った。

各種アパタイトへの重金属イオンに対する吸着能の比較を行うため、Pb<sup>2+</sup> 500 ppm、Cu<sup>2+</sup> 100 ppm、Cd<sup>2+</sup> 100 ppm 水溶液を用いてバッチ法による吸着実験を行った。

Pb 500 ppm では、市販アパタイトの吸着量が 54.5 mol/g に対し、鶏糞灰由来合成アパタイト 3、炭化ケイフン由来合成アパタイト 3 共に、49.4 mol/g の吸着量が得られた。Cu<sup>2+</sup> 100 ppm 各種合成アパタイトは市販アパタイトと比べ約 3 倍の吸着量を示し、各種合成アパタイトは Cu<sup>2+</sup> に対し、市販アパタイトより高い吸着能が得られた。Cd<sup>2+</sup> 100 ppm では、市販アパタイトへの吸着量より約 4 倍の高い値を示した。市販アパタイトは、リン酸カルシウムの結晶格子が強固に形成されているのに対し、合成アパタイトは市販アパタイトより緩い結晶格子を形成しており、結晶格子が緩い場合、重金属イオンがアパタイト内部まで入り込むことで、市販アパタイトに比べ、合成アパタイトの方がより多く重金属イオンとアパタイト中の Ca<sup>2+</sup> がイオン交換するのではないかと示唆される。

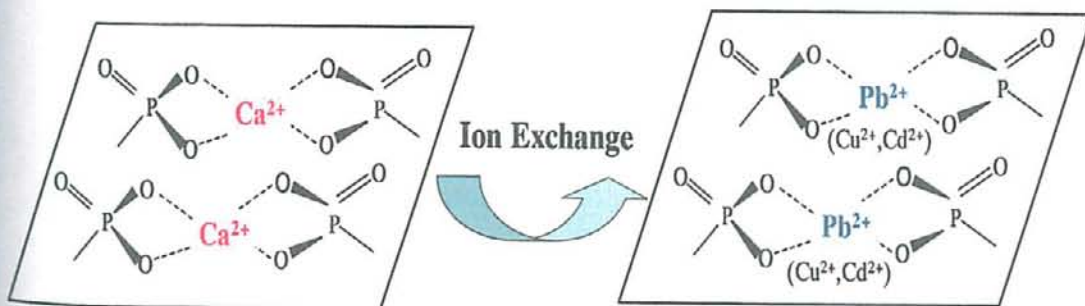


Fig. 50 重金属と Ca<sup>2+</sup> とのイオン交換図

これまでの研究で重金属吸着は pH による影響を大きく受ける事がわかっており、 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  は、pH4 であることがわかっている。ハイドロキシアパタイトへの pH 依存性を水酸化物が形成されない pH 4-7 で検討し、 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  を用いて重金属吸着実験を行った。

結果として、 $\text{Pb}^{2+}$  は pH 5,  $\text{Cu}^{2+}$  は pH 7,  $\text{Cd}^{2+}$  は pH 6, で、最も吸着の良い値を示した。 $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量は pH が塩基側に傾くと、吸着能の上昇が見られた。アパタイトによる吸着反応は、重金属イオンと  $\text{Ca}^{2+}$  とのイオン交換吸着であるが、 $\text{Cu}^{2+}$  は水酸化物生成 pH よりも高い pH で吸着の上昇が見られたため、ハイドロキシアパタイトに含まれる、 $\text{Ca}^{2+}$  とのイオン交換吸着よりも、アパタイト表面の水酸基とのイオン交換反応であると考えられる。また、pH 調整時に添加したアンモニア水とも錯形成を行ったと考えられる。

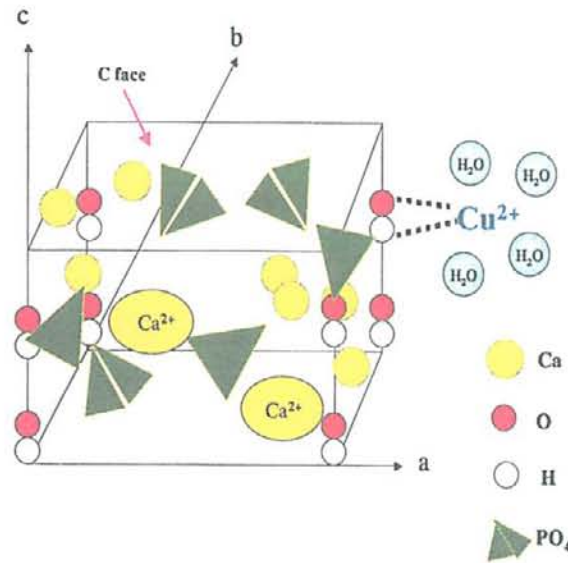


Fig. 51  $\text{Cu}^{2+}$  とアパタイト表面上の水酸基の吸



天然水中では様々な重金属が混合された状態で存在している。そのため重金属を混合させた溶液での吸着実験を行なった。pH 依存性実験の結果から、各重金属の最も吸着能が良かった pH 5-7 での吸着実験を行なった。

各 pH の混合重金属溶液での市販アパタイト,合成アパタイトの重金属吸着は  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着能の増加が見られた。また、各重金属とも pH 6 でよい吸着能を示した。アパタイトの吸着能は、ケイフン灰から合成されたアパタイトが混合重金属溶液中で、高い値を示した。この結果から、混合重金属溶液中では水和半径の大きさから、 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  は、アパタイト内部にある  $\text{Ca}^{2+}$  とのイオン交換吸着であり、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $\text{Ca}^{2+}$  のイオン交換より、アパタイト表面上のリン酸や水酸基との表面的な錯体形成が強いと考えられる。

Table 10 各重金属の水酸化物生成 pH 範囲

Heavy Metal	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
pH	7.5	6.3	6.8	8.1

Table 11 イオン半径の大きさ

Ionic Radius / nm		
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
0.118	0.095	0.075

Radius of hydrated ion

$\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$

Fig.52 水和イオン半径の大きさ

アパタイトの吸着は  $\text{Ca}^{2+}$ ,リン酸が大きく関わっており、カルシウムとリン酸の溶出量を pH 3-8 で検討した。溶出量は、合成アパタイトで、リン酸、 $\text{Ca}^{2+}$  共に、市販アパタイトと比べて高い溶出量を示した。合成アパタイトは市販アパタイトに比べて結晶構造が緩く、結合が弱いため、リン酸、カルシウムが容易に溶出したと思われる。リン酸の溶出は、ケイフン灰アパタイトで、添加後過剰に溶出したが、48 h 後、市販アパタイトと同等の溶出量になったことから、リン酸の可逆反応が生じたと考えられる。また、炭化ケイフン灰アパタイトによる溶出は、エックス線解析の結果より、リン酸三カルシウム(TCP)構造のために  $\text{Ca}^{2+}$  やリン酸が市販品や、ケイフン灰アパタイトより過剰に溶出したものと考えられる。

各重金属の吸着等温線の結果から、重金属の吸着挙動の検討し、様々な吸着サイトの存在が考えられるため、Langmuir 吸着等温線、Freundlich 吸着等温線式を用いて総合的な吸着活性を評価した。Langmuir 吸着等温線は吸着剤と吸着物質が1対1で起こる理論式であり、Freundlich 吸着等温線式は吸着剤と吸着物質が1対1以上の反応を示す実験式である。どちらの吸着等温線でも相関係数 0.9 以上を示すことができた。Langmuir 吸着等温式の単分子吸着、Freundlich 吸着等温式の多分子吸着に良く適合した。親和力  $1/n$  は、吸着剤と吸着質の指標である。今回の吸着実験では、 $Pb^{2+}$   $Cu^{2+}$  共に 0.5 以上の親和力を示した。

$Pb^{2+}$  ではケイフン灰由来合成アパタイト 1, 炭化ケイフン由来アパタイト 1 が近い親和力を示した。特に吸着平衡定数、最大吸着量が高く、バランスの良い吸着剤はケイフン灰由来合成アパタイト 1 であった。パラメーターを考慮すると  $Pb^{2+}$  捕集除去に最適なアパタイトはケイフン灰由来合成アパタイト 1 であるといえる。一方、 $Cu^{2+}$  の吸着パラメーター  $b$  と  $1/n$  は、ケイフン灰由来合成アパタイト 1 が他のアパタイトよりも大きい値を示した。 $Cd^{2+}$  吸着パラメーター  $1/n$  はケイフン灰由来合成アパタイト 1, 炭化ケイフン由来アパタイト 1, 炭化ケイフン由来アパタイト 3, 炭化ケイフン由来アパタイト 4, が良い親和力を示したが、最大吸着量  $b$  はケイフン灰由来合成アパタイト 1 が高い値を示し、炭化ケイフン由来アパタイトの約 3 倍以上の吸着を示した。吸着今回の吸着実験は相対的に重金属吸着量は  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  の順になった。Freundlich 吸着等温線式から求めた最大吸着量  $b$  はケイフン灰由来合成アパタイト 1 が、各重金属に最も良い結果が得られ、市販アパタイト以上の吸着示したことから水中からの重金属吸着に適応できると思われる。また、Langmuir 吸着等温式から算出した吸着平衡定数  $K$  は重金属の吸着が平衡に達しなかったため、マイナスを示したと考えられるので、さらに、高濃度での吸着実験を行なう必要があると思われる。

炭化ケイフン由来アパタイトは、X線解析より、アパタイトの前駆体であるリン酸三カルシウム (TCP) 構造のため、結晶構造が脆く、水中からの重金属吸着には向いていないと思われる。リン酸、カルシウムが容易に溶出するため、水中より、土壌での徐放剤としての期待ができると考えられる。

## 7. これから学ぶ人へ

まず、重金属吸着実験は実験量も多く、同じ作業を繰り返すことが多いので、真面目な人が向いていると思います。例えば、菊池さんみたいな人です(笑)。

パワーポイント、ポスター、論文は早め先生にチェックしてもらいましょう!! そうしないと最後に泣くことになります・・・

就職活動などもあるので大変かと思いますが、班員と仲良く、協力して頑張ってください。

野口 真実

卒研は、自分たちで計画しながら実験を進めていきます。あらかじめ、実験内容を予習していくことで、実験をスムーズに進められると思います。先生とのディスカッションで実験データを使うので、実験後データは早めにパソコンに打ち込んでおいた方がいいです。この1年間、班員と助け合って1年間がんばってください。

菊池 直哉

年下の自分がアドバイスというのもおこがましいのですが、欠席と遅刻は2回までにしておいて下さい。補講代は1教科2万とか洒落にならない値段です。損な話なのでそんなに金を使うくらいだったら、200スパイクやった方がためになります。その事を常に念頭に置き1年間適度に頑張ってください。

岸端 員矢



## 8. 参考文献

- 1) 渡辺正, “地球環境化学入門”, シュプリンガー・ジャパン (2005)
- 2) 都築俊文, 伊藤八十男, 上田祥久, “水と水質汚染”, 三共出版, p 18-22 (1996)
- 3) 三田廣行, “中国における環境問題”, 第一特別調査室, No.262 (2006)
- 4) 南澤磨優覽, “バイオマスの再利用に関する研究”, (2008)
- 5) 上川直文, “抗菌材料” *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 15,
- 6) <http://www.nedo.go.jp>
- 7) [http://www.okayama-u.ac.jp/user/crc/home/nenpo/nenpou\\_15/4\\_02.pdf](http://www.okayama-u.ac.jp/user/crc/home/nenpo/nenpou_15/4_02.pdf)
- 8) 2008 東京医薬専門学校, 生命工学技術科, 機器分析専攻, “Development of Functional Materials Prepared from Plant Resources Adsorption Behavior of Rare Metals on Biomass Gel”, 平成 18 年度卒業論文
- 9) 東京医薬専門学校, 生命工学技術科, 機器分析専攻, “Development of Heavy Metal Adsorbance Using Biomass”, 平成 19 年度卒業論文
- 10) 赤沢敏之, 長野伸泰, 勝世敬一, 工藤昌史, 西陰研治, “アパタイトセラミックスと評価 (第 2 報)”, 北海道立工業試験場報告, No.291, p 21-28 (1992)
- 11) 古田祥知子, 陶磁器産地における廃セッコウの活用 *Journal of Society of Inorganic Materials, Japan* 15, 257-263 (2008)
- 12) 古田祥知子, 水酸アパタイトの応用研究
- 13) Satoshi TANAKA, Osamu MACHINAGA, “Similarity of Crystal Structure between Hydroxyapatite and Its Precursor Crystal”, 日本大学生産工学部研究報告 A, 2005 年 12 月 第 38 巻第 2 号
- 14) Yohey Hasimoto, Takeshi Sato, “Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites”, *ScienceDirect, Chemosphere* 69 (2007) 1775 – 1782
- 15) A..Aklil, M. Mouflih, S. Sebti “Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as new adsorbent”
- 16) Copyright 2005 PENTAX Corporation. All rights reserved.
- 17) 菊池正紀, 末次寧, “無機系生体材料”, 2006 年度物質材料アウトLOOK
- 18) Yasutaka MOTOGAMI, Tohru KANNO, Masayoshi KOBAYASHI, Toshiyuki AKAZAWA, “Crystal Structure and Carbonate Species into Structure of Hydroxyapatite”
- 19) 本浄高治, 今泉洋, 上田一正, 澤田清, 田口茂, 永長幸雄, 長谷川淳, 山田明文, “基礎分析化学”, (株) 化学同人, p 141 – 142 (1998)

9. 謝辞

本研究を行うにあたり大変お世話になりました、吉田 章一郎先生、南澤 磨優覽先生、生命工学技術科の諸先生方、時間外にかも関わらず実験の手伝いをしてくれた環境科学コース 2 年生、本当にありがとうございました。