

## ノ ー ト

リン酸セルロース資材による  
カドミウムの吸着特性\*

原田直樹\*\*・須田 誠\*\*・斎藤陽子\*\*\*・薮崎克己\*\*

キーワード リン酸セルロース, カドミウム, 汚染水田土  
壤, 浄化, 形態分析

## 1. はじめに

リン酸セルロース資材 (PC) は綿やジュートなどのセルロース材料にリン酸基を化学結合させたカチオン系吸着資材である。重金属一般に対して高い吸着性能を有するため、水試料からの重金属の前濃縮等に利用されている<sup>1)</sup>。他の重金属吸着剤にはない PC 独自の特徴としては、形状設計の自由度の高さが挙げられる。排水処理で汎用されている陽イオン交換樹脂やキレート樹脂等の重金属吸着剤の場合、粒状のものがほとんどで、土壤に混合してしまうと回収が極めて困難となる。そのため、それらを汚染土壤に直接接触させて浄化を行うという発想はこれまで存在しなかった。しかし PC は、短繊維状、布状、紐状等様々な形状に加工できることから、土壤との混合や回収は比較的容易と考えられた。

本報では、PC をカドミウム汚染水田土壌と直接接触させることによってカドミウム除去が可能であるかについて検討を行った。

## 2. 試料と方法

## 1) 供試土壌

秋田県下にて採取した、鉾山由来のカドミウム汚染水田土壌 (多湿黒ボク土) を用いた。その物理化学的性質<sup>2)</sup>を表 1 に示す。

## 2) リン酸セルロース資材 (PC)

市販の綿糸 (太さ 0.8 mm) およびジュート繊維を尿素・リン酸法<sup>3,4)</sup>でリン酸化し、紐状および短繊維状の PC

を合成した (写真 1)。得られた PC は超純水でよく洗浄し、105°C で乾燥させた。本資材の重金属吸着サイトであるリン酸基には、様々なカチオンを対イオンとして配することができる。そこで合成した PC の一部については、塩酸で洗浄していったん H 型とした後、pH 8 に調整した各種塩類溶液 (10%) に浸漬することによって NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> あるいは Ca 型とした。各 PC の対イオンは、1 mol L<sup>-1</sup> 塩酸を通過させてその中の Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> および Ca 濃度を ICP 発光分析法 (JY 2000-2, 堀場製作所) で、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度をイオンクロマトグラフ法 (IC-2001, 東ソー) で測定して確認した。

## 3) 水溶液中カドミウムの吸着除去

PC の水溶液中カドミウムの吸着性能については、資材 0.1 g に 10 mmol L<sup>-1</sup> の塩化カドミウム溶液 25 mL を加え、25°C・200 rpm にて往復振とうし、溶液中のカドミウム濃度変化を経時的に測定することによって評価した。共存イオンの影響を避けるため、緩衝液は使用しなかった。なお、カドミウムの定量は ICP 発光分析法 (同上) で行った。また、溶液 pH を pH 計 (装置: HM-30 S, ガラス電極: GST-5311 C, 共に東亜ディーケーケー) にて測定した。

## 4) 土壤中カドミウムの吸着除去～室内モデル試験

50 mL 容キャップ付プラスチックチューブに 3 g の土壤と 0.3 g の PC を入れ、超純水 30 mL を加えた。これを密封し、200 rpm・室温にて一定時間往復振とうした。その後、チューブから PC を取り出して超純水にて十分に洗浄し、ろ紙に押し付けて水分を除いた。これを別のキャップ付プラスチックチューブに入れ、1 mol L<sup>-1</sup> 塩酸 15 mL を加えて室温にて 1 時間振とうして PC に吸着されたカドミウムを抽出し、既述の方法にて定量した。なお、リン酸化していない綿糸やジュートも対照として同様に試験した。

## 5) 形態分析

100 mL 容ポリビンに土壤 10 g と超純水 50 mL を入れ、紐状 PC を 0.1, 0.5 あるいは 1 g 添加して往復振とうした。24 時間後、土壤をできるだけ持ち去らないように PC を回収してカドミウム吸着量を測定するとともに、土壤中カドミウムの形態 (交換態, 無機態, 有機態および酸化物吸蔵態) を定本らの方法<sup>5)</sup>に従って分析した。

## 3. 結果と考察

各種 PC の溶液中カドミウムに対する吸着性能を図 1 に示す。カドミウム吸着容量は紐状よりも短繊維状の方が総じて高かった。吸着速度にも差があり、紐状 PC では吸着平衡に達するまでに 4 時間程度を要した一方で、短繊維状 PC では 30 分以内であった。また、これら吸着速度の違いには対イオンの種類は影響を及ぼさなかった。なお、対照として供試した綿糸やジュートのカドミウム吸着容量は平衡時でそれぞれ 0.07 および 0.12 meq g<sup>-1</sup> と僅かであった。

同一形状の PC にて、平衡時のカドミウム吸着容量に対

Naoki Harada, Makoto Suda, Yoko Saito and Katsumi Yabusaki: Adsorptive Characteristics of Phosphorylated Cellulose Material against Cadmium

\* リン酸セルロース資材を用いたカドミウム汚染水田土壌の浄化 (第 1 法)

本報の一部は日本土壤肥料学会 2004 年福岡大会 (2004 年 9 月 14 日～16 日) で発表した。

\*\* 興和(株)興和総合科学研究所 (305-0856 つくば市観音台 1-25-5)

\*\*\* (株)インテック (305-0031 つくば市吾妻 2-8-8)

2006 年 6 月 9 日 受付・2006 年 8 月 31 日 受理

日本土壤肥料学雑誌 第 78 巻 第 1 号 p. 89～91 (2007)

表 1 供試土壌の物理化学的性質

採取地	土性	粒径組成 (%)				pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCL)	T-C (g kg <sup>-1</sup> )	T-N (g kg <sup>-1</sup> )	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	Cd 含量* (mg kg <sup>-1</sup> )
		粗砂 2~0.2 mm	細砂 200~20 μm	シルト 20~2 μm	粘土 <2 μm						
秋田	CL	10.1	37.2	29.0	23.8	5.4	4.7	5.25	0.38	27.3	2.84

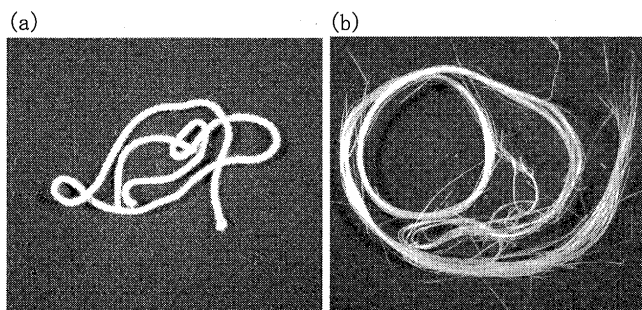
\* 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCL 抽出法。

写真 1 紐状 PC(a) および短繊維状 PC(b)

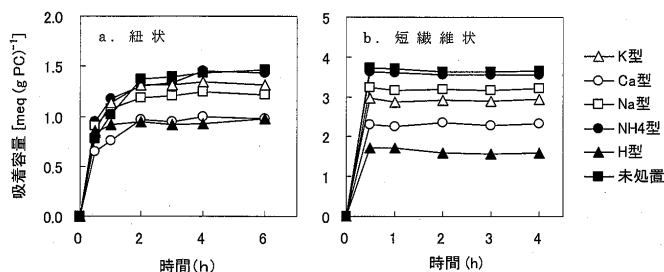


図 1 PC の水溶液中カドミウムに対する吸着性能 (n=3)

する対イオンの種類の影響について比較すると、紐状の場合では NH<sub>4</sub> 型 > K 型 > Na 型 > Ca 型 ≒ H 型 (6 時間後)、短繊維状の場合では NH<sub>4</sub> 型 > Na 型 > K 型 > Ca 型 > H 型 (4 時間後) となった。合成後洗浄したのみの PC (以下、未処置の PC と称する) の吸着容量は、どちらの形状の場合も NH<sub>4</sub> 型と同等であった。

この結果は一般的に PC のカチオン選択性を表し、PC は H<sup>+</sup> に対して最も高い親和性を、K や Na、NH<sub>4</sub> にはより低い親和性を有するものと推定できる。同様の性質は市販のリン酸型キレート樹脂にも認められる<sup>9)</sup>。一方、本実験では緩衝液の使用を避けたため、PC の添加によって溶液 pH の低下が認められ、その程度は対イオンの種類の影響を受けた (表 2)。すなわち、NH<sub>4</sub> 型の場合は pH4 前後にて下げ止まった一方で、H 型では 2.3 程度にまで低下し、その下げ幅は他よりも大きくなった。この事実から、図 1 で認められた対イオンの種類による PC のカドミウム吸着容量の違いには、PC のカチオン選択性の他、PC からの対イオンの遊離に伴う溶液 pH の変化も影響を与えていると考えられた。

NH<sub>4</sub> 型および未処置の PC が保持している対イオンの量を調べたところ、紐状 PC においては NH<sub>4</sub> がそれぞれ 1.34 および 1.67 meq L<sup>-1</sup>、Na、K および Ca はほとんど保持していなかった (<0.05 meq L<sup>-1</sup>)。これより、今回

表 2 PC による水溶液中カドミウム除去に伴う溶液 pH の変化 (n=2)

形状	PC 種類 対イオン	溶液 pH	
		除去前	除去後
紐状	K	5.3	2.8
	Ca	5.3	3.2
	Na	5.3	2.9
	H	5.3	2.4
	NH <sub>4</sub>	5.3	4.4
	未処置	5.3	3.7
短繊維状	K	5.3	3.1
	Ca	5.3	3.3
	Na	5.3	3.1
	H	5.3	2.3
	NH <sub>4</sub>	5.3	3.7
	未処置	5.3	3.3

合成した PC のリン酸基の対イオンは元来 NH<sub>4</sub> で占められていることが確認された<sup>3)</sup>。合成中に尿素が加水分解してアンモニアが発生し、リン酸基を飽和させるためと思われる。

次に未処置の PC を使用し、水存在下においてカドミウム汚染土壌と混合して浄化効果があるのかどうか検討した。混合後に回収した PC を塩酸抽出して求めたカドミウム吸着量の経時変化 (図 2) から、本条件において土壌中のカドミウムを PC に吸着させることが可能であることが示された。

この吸着反応に要する時間は、使用した PC によって異なった。すなわち、溶液系での結果 (図 1) と同様に、短繊維状 PC では 3 時間程度と比較的短時間に吸着飽和に達した一方で、紐状では 24 時間を過ぎても徐々に吸着量の増加が認められた。本実験の終了時 (48 時間後) に紐状および短繊維状 PC で吸着・除去されたカドミウム量は、資材 1g あたりそれぞれ 58.8 および 68.1 nmol g<sup>-1</sup> であった。これは 0.1 mol L<sup>-1</sup> 塩酸抽出法によって求めた供試土壌中のカドミウム含量 (表 1) の、24.4 および 30.0% に相当する。

土壌から回収した PC をよく洗浄した後に観察すると、特に紐状 PC において茶色への変色が認められた。これは PC に粘土粒子等が若干付着していることを意味する。しかし、リン酸化を施していない綿糸やジュートを用いた場合 (対照)、変色は同様に見られたがカドミウム吸着はほとんど認められなかった (図 2) ことから、粘土粒子等の付着による持ち出しは PC の土壌中カドミウムの除去効果にほとんど寄与していないと判断できる。

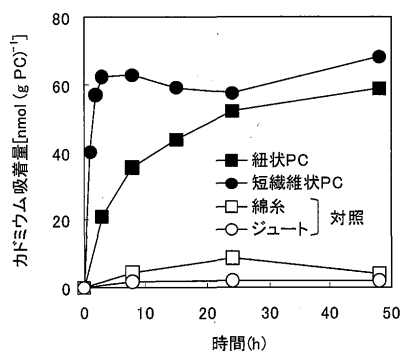


図2 PCによる土壤中カドミウム吸着量の経時的変化 ( $n=2$ )

また、PCを用いた吸着実験終了後の土壌溶液のpHは6.3~6.4であった。供試土壌の本来のpHは表1にあるように5.4であることから、溶液系での結果(表2)と異なり、土壌ではPCの作用でpHが若干上昇するものと考えられた。しかし、このようなpH域での土壌中カドミウムの土壌溶液への溶出は極めて僅かであるのが通常である。PCがどのような機構で土壌中のカドミウムを捕捉するのか、大変興味深い。

そこでPCでカドミウムを除去した土壌についてカドミウムの形態分析を行い、PCが土壌中のどの画分のカドミウムに対して効果を示すのか検討した。結果を図3に示す。PCで吸着操作を行った場合、PCを添加せずに振とうのみを行った対照と比較して、交換態、無機態および有機態カドミウムの割合が添加PC量に依存して少なくなった。その一方、酸化物吸蔵態の割合はほとんど変化しなかった。この結果から、PCは土壌中カドミウムのうち、比較的遊離しやすい有機態までのカドミウムに作用すると考えられた。

本報の結果は以下のようにまとめられる。

- ・綿糸およびジュートを原料に紐状および短繊維状のPCを合成し、溶液中カドミウムに対する吸着特性を調べた。その結果、短繊維状PCの方がより迅速にカドミウムを吸着した。また、重金属吸着サイトであるリン酸基の対イオンの種類がカドミウム吸着容量に大きな影響を及ぼし、最も大きな吸着容量は $\text{NH}_4$ 型で得られた。
- ・汚染土壌を用いた室内モデル実験において、水存在下で

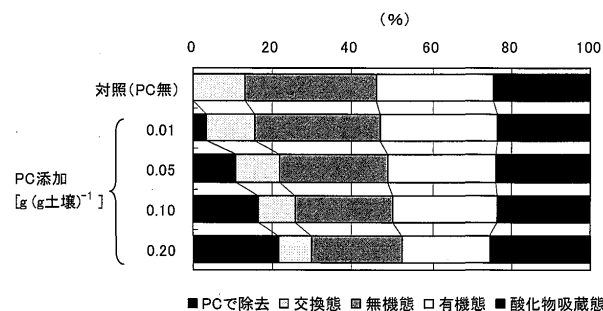


図3 PCによる吸着・除去後のカドミウムの形態分析結果 (各成分の合計を基準とした百分率,  $n=2$ )

PCが土壌中カドミウム、特に交換態、無機態および有機態カドミウムを吸着できることを示した。

以上のような結果から、PCはカドミウム汚染土壌の浄化への応用が期待できる有望な重金属吸着資材と判断された。

**謝 辞：**カドミウム汚染土壌の入手にあたり、独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構中央農業総合研究センター 太田 健先生および秋田県農業試験場 伊藤千春先生に御協力を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Scmitt, P. H. and Fritz, J. S.: Metal ion Separations using cellulose phosphate as an ion exchanger. *Talanta*, **15**, 515~524 (1968)
- 2) 土壌環境分析法編集委員会編：土壌環境分析法, p. 24~29, 195~197, 215~231, 367~371, 博友社, 東京 (1997)
- 3) Bernardin, L. J.: Absorbent fiber products from phosphorylated cellulose fibers and process therefor. US Patent No. 3, 691, 154 (1972)
- 4) Saito, N., Seki, K. and Aoyama, M.: Super absorbent materials prepared from lignocellulosic materials by phosphorylation II. The structure of phosphate groups. *Mokuzai Gakkaishi*, **38**, 382~385 (1992)
- 5) 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博：土壌中重金属の形態分別法の検討, 土肥誌, **65**, 645~653 (1994)
- 6) 板垣孝治・大内英良：高分子錯体による分離, 化学工学, **47**, 218~222 (1983)