

植物バイオマスを基材とした吸着処理を基盤とする水質浄化技術の開発
Development of the adsorbent prepared from waste biomass
based on adsorption treatment

近畿大学薬学部公衆衛生学研究室 准教授 緒方文彦

(A) 【研究の目的】

2015年に国連サミットにおいて17のSDGsが採択された。そこで近年では、その目標達成のために水環境の保全・改善、もしくは廃棄物の低減化・再利用による循環型社会の構築への取り組みが積極的に実施されている。申請者はこれまでに、日本で廃棄されている植物バイオマスを基材とした新規水質浄化剤の創製およびそれらを用いた有害重金属などの除去技術の開発に成功している。本申請課題では、既に獲得している知見を基に、開発途上国（タイ王国）で廃棄されている植物バイオマスに着目し、表面改質処理を実施することにより、新規水質浄化剤への転換およびその有用性に関する知見を獲得することを目的とする。

(B) 【研究の内容、成果】

1. マンゴスチン果皮を基材とした吸着剤の創製

マンゴスチン果皮 (MGS) ならびに MGS を 500°C および 1000°C で炭化したものを使用した (MGS500 および MGS1000) 各種吸着剤物理化学的性質を Table 1 に示す。比表面積は、MGS の炭化により増加し、特に MGS1000 ではその増加が顕著であった。これは、吸着剤の細孔が長期の焼成処理によって発達したことを示唆している。一般的に、炭化温度の上昇に伴い、比表面積および細孔容積が増大すると知られている。本研究では、比表面積においては同様の結果が得られたが、MGS500 における細孔容積は MGS および MGS1000 と比較して低値であり、同様の傾向は得られなかった。MGS 表面の官能基量を測定したところ、浸漬後の溶液が色調著しく変色しており、測定不能となった。MGS1000 における塩基性官能基量は、MGS500 と比較して高値を示した。一方、MGS1000 における酸性官能基は検出されなかった。ブドウや米ぬかなど多くの植物バイオマスは、焼成処理によって表面の酸性官能基量が減少し、塩基性官能基量が増大する傾向にあることが明らかとなっている。本研究においても同様の結果が得られた可能性があり、実際に各種吸着剤の pH_{pzc} は炭化処理に伴い塩基性にシフトした。

Table 1 Physicochemical properties of adsorbents

Adsorbents	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)			pH _{pzc}	Surface functional groups (mmol/g)	
		Micro	Meso	Macro		Acidic	Basic
MGS	3.0	N/A	2.3 × 10 ⁻³	2.4 × 10 ⁻³	4.6	N/A	N/A
MGS500	5.3	N/A	2.4 × 10 ⁻⁴	8.7 × 10 ⁻⁴	9.7	0.004	0.036
MGS1000	41.5	N/A	2.0 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻³	9.9	N/A	0.048

N/A: Not applicable

2. カドミウムイオンの吸着能および吸着機構

pH 2~8 における、各種吸着剤を用いたカドミウムイオン吸着の結果を Fig. 1 に示す。すべての吸着剤について、カドミウムイオンの吸着量は pH 2 において低く、pH 5 および 8 の場合に高値を示した。しかしながらカドミウムイオンは、pH 8 を超える条件において水酸化カドミウムの沈殿を生じることが知られている。すなわち、pH 8 における溶液中カドミウムイオンの減少は、吸着および沈殿のどちらが起因しているか判断することが困難であると考えられる。それゆえに、本研究におけるカドミウムイオンの吸着の最適 pH は 5 が妥当であると考えた。

Table 1 に示した通り、MGS, MGS500 および MGS1000 の pH_{pzc} はそれぞれ 4.6, 9.7 および 9.9 である。pH_{pzc} とは吸着剤表面の電荷が 0 になるときの溶液 pH であり、溶液 pH < pH_{pzc} の場合吸着剤表面は正に、溶液 pH > pH_{pzc} の場合は負に帯電する。すなわち、pH 2 では正に帯電していた MGS 表面は pH 5 で負に帯電し、カドミウムと静電相互作用が働くことで吸着量が増加したと考えられる。一方、MGS500 および MGS1000 の場合、pH_{pzc} より低い pH であるにもかかわらず高い吸着量を示した。すなわち、静電相互作用以外の要因についても吸着量に影響している可能性が示された。

カドミウムイオンの吸着前後における、各種吸着剤表面の元素分析の結果を Fig. 2 に示す。結果より、吸着後の各種吸着剤表面においてカドミウム (Cd) のシグナルが増強していたことから、カドミウムが各種吸着剤の表面に吸着されていることが示唆された。各種吸着剤表面の ESCA のピークを Fig. 3 に示す。National Institute of Standards and Technology (NIST) が公開している ESCA (XPS) の結合エネルギーに関するデータベースにおいて、カドミウム原子の 3d および 3p 軌道はそれぞれ 400~420 eV および 610~660 eV 付近に観察される。

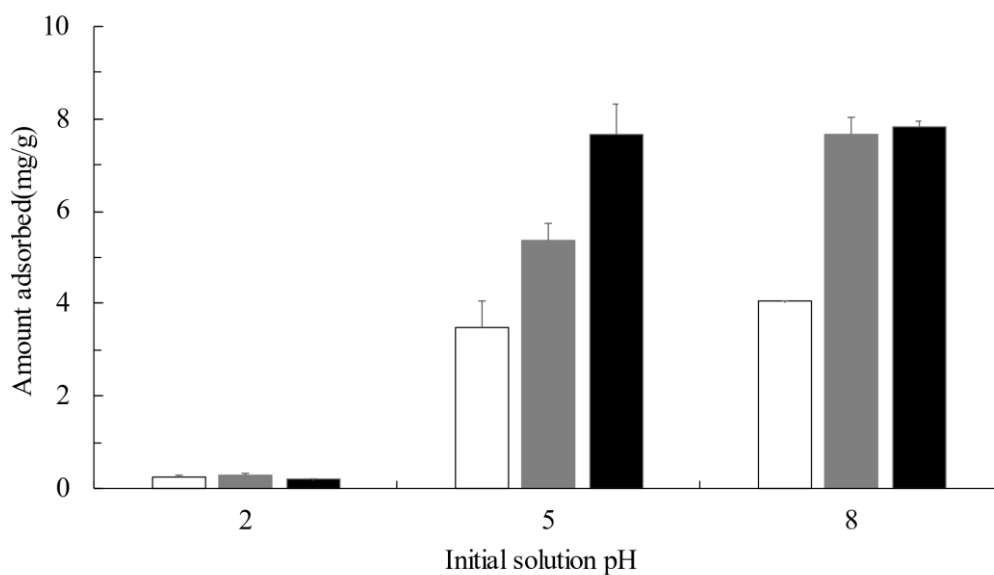


Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of cadmium ions onto adsorbents

□: MGS, ■: MGS500, ■: MGS1000

Initial concentration: 10 mg/L, pH in solution: 2, 5, 8 sample volume: 50 mL, adsorbent: 0.05 g, temperature: 25 °C, contact time: 24 h, 100 rpm

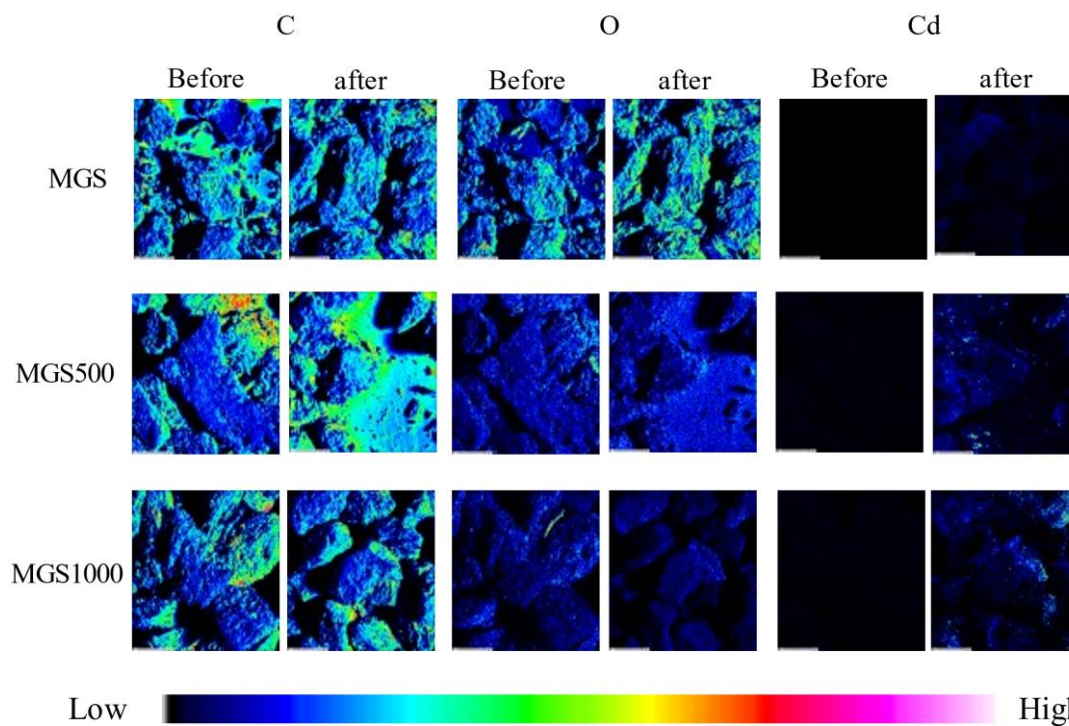


Fig. 2 Qualitative analysis of adsorbent surface before and after adsorption

結果より、いずれの吸着剤においても、吸着後に各結合エネルギー付近のピークが増大していることが確認された。ゆえに、吸着後の各種吸着剤表面にカドミウムイオンが存在する可能性が示唆された。以上のことより、各種吸着剤によるカドミウムイオンの吸着には、吸着剤表面の電荷や細孔など、複数の因子が密接に関与していることが明らかになった。

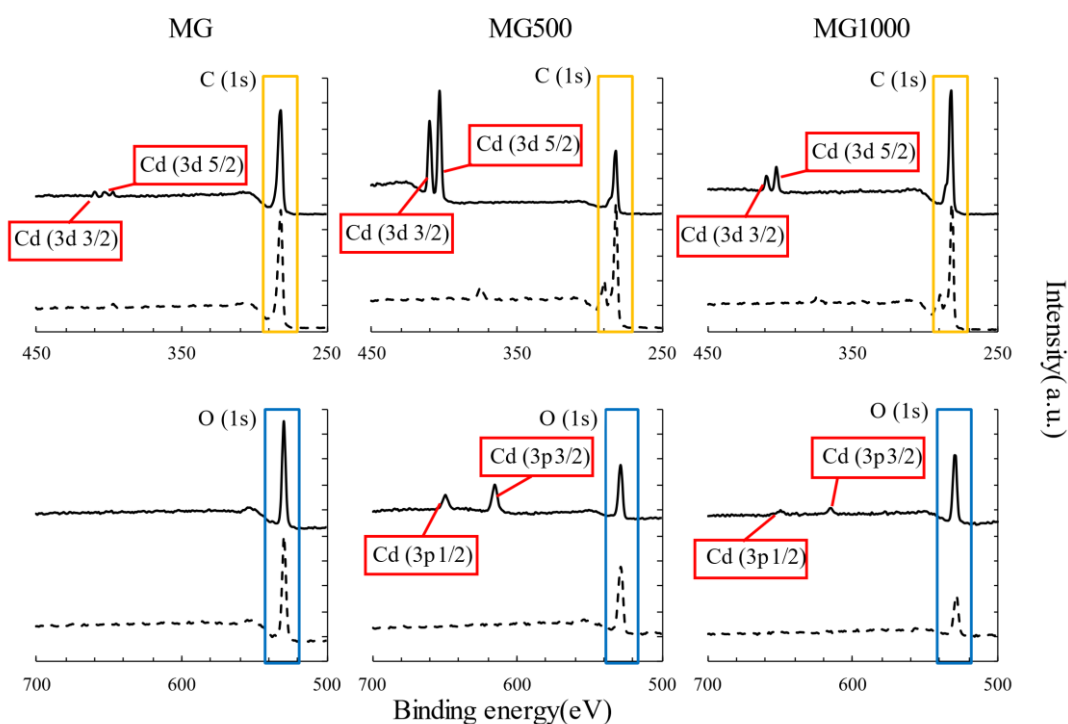


Fig. 3 Binding energy of adsorbent surface before and after adsorption
 — : Before, — : After

(C) 【今後の研究の方向、課題】

本研究では、その多くが廃棄されているマンゴスチン果皮 (MGS) の新しい用途として、水系環境中からのカドミウムイオンの除去能について基礎的検討を実施した。MGS を炭化処理した MGS500 および MGS1000 では、比表面積が増加していることが確認された。さらに、吸着剤表面の塩基性官能基量が増加し、 pH_{pzc} は塩基性にシフトした。各種吸着剤を用いたカドミウムイオンの吸着量は、溶液の pH が 5 以上で吸着量が著しく増加した。この溶液 pH は MGS の pH_{pzc} よりも高いことから、表面電荷がカドミウムイオンの吸着に関与していることが示唆された。さらに、EPMA および ESCA の結果より、吸着後の各種吸着剤表面にカドミウムが検出された。このことから、カドミウムイオンは各種吸着剤表面に吸着されていることが明らかとなった。今後、実用化を指向し、共存物質存在下におけるカドミウムイオンの吸着能の評価や吸着剤の繰り返し使用に関する

る基礎検討を実施する必要がある。

(D) 【成果の発表、論文等】

本研究課題に関連する論文発表

Fumihiko Ogata, Yugo Uematsu, Noriaki Nagai, Ibuki Kobata, Ayako Tabuchi, Chalermpong Saenjum, Takehiro Nakamura, Naohito Kawasaki, Potential of waste mangosteen shell in the removal of cadmium ions: Effect of pH, contact time, and temperature, *Heliyon*, **9**, e14503, 2023

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14503>

Fumihiko Ogata, Yugo Uematsu, Noriaki Nagai, Misaki Nakamura, Ayako Tabuchi, Chalermpong Saenjum, Takehiro Nakamura, Naohito Kawasaki, Wheat brans as waste biomass based on a potential bio-adsorbent for removing platinum(IV) ions from aqueous phase, *Bioresource Technology Reports*, **20**, 101238, 2022

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101238>

本研究課題に関連する学会発表

○**緒方 文彦**, 小林 悠平, 植松 勇伍, 中村 武浩, 川崎 直人, SDGs 達成のための廃棄物バイオマスを用いた水質浄化技術の開発, 第 80 回日本公衆衛生学会総会, ポスター発表,