ノート

ヨシを用いた吸着材の開発に向けた基礎的研究（第 2 報）

井藤　有美・岡　恭子

Research on the Adsorbent made of Reeds (2)

Yumi ITO, Kyoko OKA

1．はじめに

久々子湖、水月湖、菅湖、三方湖および日向湖からなる三方五湖は、2005 年にラムサール条約に登録された湖沼であり、福井県が誇る貴重な観光資源の一つである。しかし三方湖では富栄養化などによる環境基準超過が続いているため、水質を改善し、景観を保持することが求められている [1)]。

湖沼の水質浄化技術は種々あり、本県では水生植物を植栽した浮き礁の設置や植生護岸の整備などに取り組んでいる [2−6)]。水生植物の一種のヨシは、富栄養化の原因物質である水中の窒素やりんを吸収して成長するため、成長したヨシを刈り取って系外除去することで、効率的な水質浄化効果が期待できる。

しかし、刈り取り後のヨシについては、一部は梅畑の肥料として利用されているが、他の有効利用はなされておらず、ヨシの有効利用法の開発が求められている [7)]。

そこで本研究では、ヨシの刈り取りを促進して水質浄化へとつなげるため、刈り取り後のヨシについて有害物質の吸着材としての活用可能性を探ることとした。

2．方法

2．1　吸着材の調製

2．1．1　裁断・粉砕処理

刈り取り後、全体が黄色になるまで十分に自然乾燥させたヨシを、約 5cm の短冊状に切断、または市販の家庭用ミルで粉砕した。

2．1．2　洗浄処理

表 1 に示した 4 種類の洗浄液を用いて、切断または粉砕したヨシを次の方法で洗浄した。50mL 遠沈管にヨシ 1〜2g と各洗浄液 25〜40mL を入れ、フタをして 1 分間振とう後、一晩静置した。次に 2,500rpm で 5 分間遠心分離し、上澄水を捨て、超純水を加えて振とう後、再度遠心分離して上澄水を捨てた。アルカリ洗浄と酸洗浄については、上澄水の pH が中性になるまでこの操作を繰り返した。その後 105℃で乾燥させたものを、短冊状または粉末状のヨシ吸着材とした。

2．2　吸着能評価

2．2．1　吸着対象物質

表 1　洗浄方法

洗浄方法	洗浄液
アルカリ洗浄	1N 水酸化ナトリウム
酸洗浄	1.2N 塩酸
超純水洗浄	超純水
水道水洗浄	水道水

重金属類の吸着特性を評価するため、ICP-MS 用混合標準試薬 GW-1 と GW-2（ジーエルサイエンス社製）を混合、希釈したものを吸着用試験水として用いた。その組成および希釈後の濃度を表 2 に示す。

試験水中に含まれる元素のうち、環境基準が定められているヒ素（As）、カドミウム（Cd）、鉛（Pb）、セレン（Se）および要監視項目のアンチモン（Sb）について吸着能を評価した。

2．2．2　吸着性試験

前報の吸着性試験方法を次のようにスケールアップした [8−10)]。調製したヨシ吸着材 0.24g、0.48g、0.96g を秤量分取し、500mL のポリ瓶に分取したヨシ吸着材と吸着用試験水 480mL を入れ、室温でスターラーを使用して撹拌した。0、10、20、40、60、120、240 分後と 24 時間後にシリンジで吸着用溶液を 10mL 採取し、0.45μm メンブランフィルターでろ過した。その後、ろ液に硝酸を加え、ICP-MS（ELAN DRC-e：Perkin Elmer 社製）を用いて各含有元素濃度を分析した。図 1 に試験の概略図を示す。

なお、洗浄処理の効果評価と吸着性試験の操作ブランクとして、未処理のヨシを用いた系とヨシを入れない系についても、それぞれ同様に試験を行った。

表 2　吸着用試験水組成

含有元素	濃度（mg/L）
アルミニウム	0.5
バナジウム	0.25
ヒ素、ベリリウム、クロム、コバルト、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、アンチモン、タリウム、亜鉛	0.1
銀	0.05
カドミウム、セレン	0.025
水銀	0.005

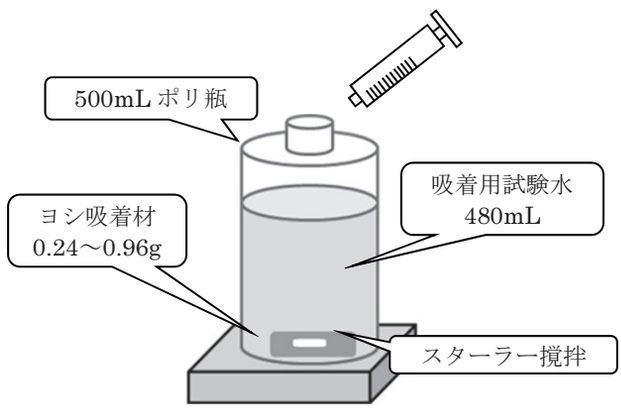

図 1　吸着性試験

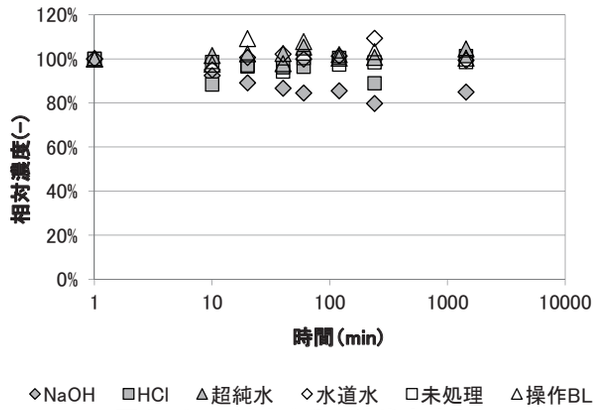

図 2　As の濃度変化（洗浄方法別）

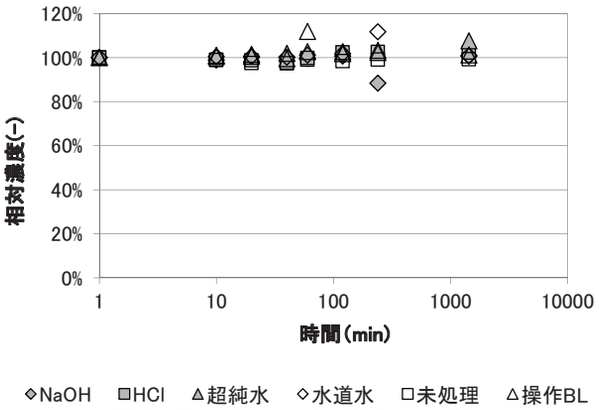

図 3　Cd の濃度変化（洗浄方法別）

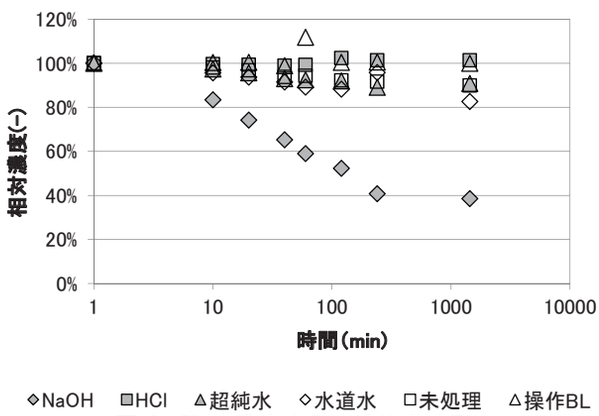

図 4　Pb の濃度変化（洗浄方法別）

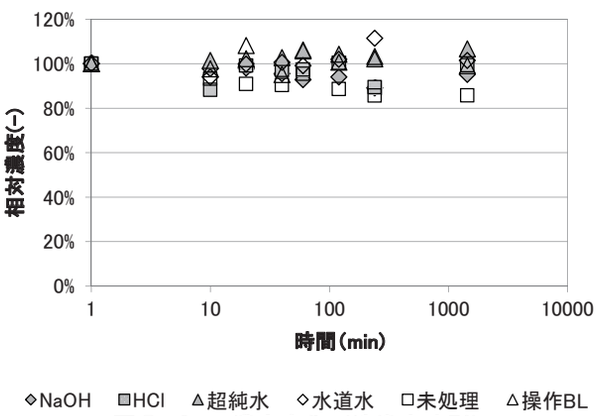

図 5　Se の濃度変化（洗浄方法別）

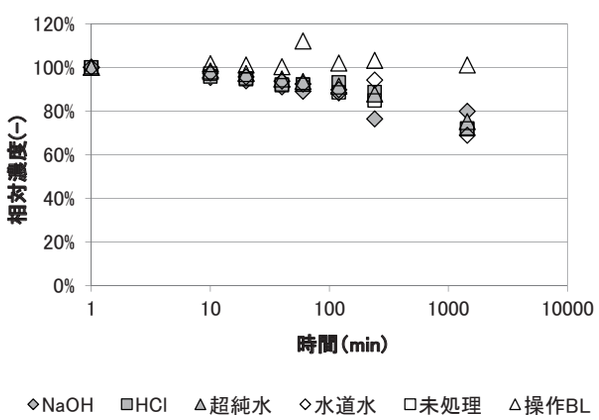

図 6　Sb の濃度変化（洗浄方法別）

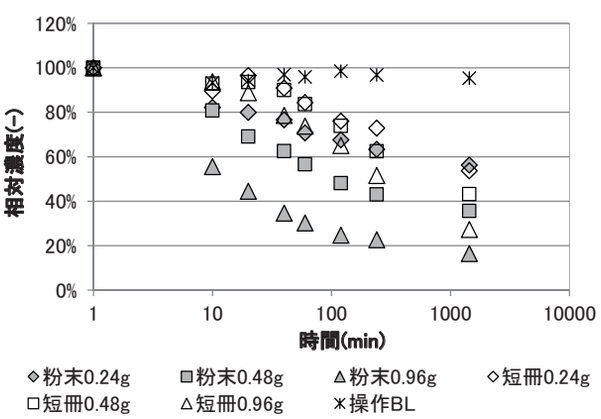

図 7　Pb の濃度変化（添加量・形状別）

3．結果および考察

3．1　洗浄方法による吸着能評価

粉末状のヨシ吸着材 0.48g を用いた吸着性試験について、各含有元素の濃度変化を図 2～6 に示す。なお、縦軸は撹拌前の濃度に対する相対濃度を百分率で示し、横軸は時間経過を対数目盛りで示しているため、撹拌前（0 分）は便宜上 1 分後にプロットした。

前報の結果と同様、As、Cd および Se については、いずれの洗浄方法でもほとんど濃度は変化しなかった。

図 4 の Pb については、アルカリ洗浄した場合に時間経過とともに濃度が低下し、24 時間後には初濃度の 4 割程度となり、前報と同様な傾向を示した。未処理の場合や操作ブランクではほとんど濃度が変化していないことから、アルカリ洗浄によってヨシに吸着しやすくなったと考えられた。

図 6 の Sb については、前報では操作ブランクを含む全ての系で濃度低下がみられたが、本報では操作ブランクを除く 5 つの系において時間経過とともに濃度が低下した。これより、濃度低下の挙動がポリ瓶等への吸着によるもの

ではなく、ヨシへの吸着に起因することが確認された。

なお、表 2 に示した他の含有元素についても分析を行ったが、洗浄方法に関係なく、濃度変化はほとんどみられなかった。

中野らは、アルカリ処理により有効表面積が増加することと、吸着材表面のカルボキシル基がカルボン酸塩等のイオン交換しやすい形態に置換されることにより、重金属イオンとのイオン交換能が増加するメカニズムを提唱している[11]。本研究でも Pb についての吸着能向上はこのメカニズムと矛盾しない。しかし、それを裏付けるためのゼータ電位測定や赤外吸収スペクトル分析は本研究では実施していない。

さらに、中野らの報告では Pb 以外に Cd、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）についても吸着能を有したとしている。しかし、本研究では上述したとおり Cd、Cu、Ni および Zn の濃度低下がみられなかったため、図 4 での Pb 吸着は上述したメカニズムとは異なる可能性が考えられた。ただし、そのメカニズム解明には至らなかった。

Sb に関しては、超純水洗浄や未処理のヨシでも同等の濃度低下挙動がみられていることから、主に Sb の特性によるものと考えられた。つまり、イオン交換よりも物理的な吸着が示唆されたが、これについても詳細なメカニズムの解明には至らなかった。

３．２　添加量および形状による吸着能評価

Pb の濃度低下が顕著であった、アルカリ洗浄したヨシ吸着材を用いた場合に絞って、添加量および形状による吸着能評価を行った。

Pb の濃度変化を図 7 に示す。なお、縦軸および横軸の設定については図 2～6 と同様である。

短冊状、粉末状のどちらにおいても、添加量が増加するほど大きく濃度低下した。特に、粉末状のヨシ吸着材 0.96g を用いた場合の濃度低下が最大で、24 時間後に初濃度の 2 割以下となり、吸着材増加による吸着量増加が確認できた。

形状で比較すると、吸着時間が短い間は短冊状よりも粉末状の方がより Pb 吸着能に優れていた。しかし、24 時間後では明確な差異がみられない程度に近値を示した。

これらの挙動は、短冊状に比べて粉末状のヨシは試験水に接触する表面積が大きいため吸着が速やかに進行する。一方、短冊状でアルカリ洗浄を行ったヨシ吸着材は、試験初期は有効表面積が小さいため、粉末状に比べて吸着能は低いものの、長時間の攪拌により短冊が脆くなり細分化されて表面積が次第に増加する。その結果、時間経過とともに吸着能が向上し、24 時間後には粉末状吸着材の試験結果と同等程度の吸着量を有するに至ったと考えられた。

中野らの報告においても、粉末粒径は微細粉末にする必要は無く、1mm 以下であれば十分な吸着能を有すると報告されている[11]。

４．まとめ

刈り取り後のヨシについて、有害物質の吸着材としての活用可能性を検討した。

アルカリ（NaOH）、酸（HCl）、超純水、水道水の 4 種類の洗浄液で調製したヨシ吸着材に重金属類を吸着させたところ、アルカリ洗浄した場合に高い Pb 吸着能が得られた。しかし、選択的に Pb のみの吸着能が向上しており、そのメカニズムの解明には至らなかった。

また、Sb の吸着能については、Sb の特性に起因する物理的な吸着が疑われた。ただし、これについても詳細なメカニズムは解明できなかった。

さらに、吸着材形状の比較評価では、短冊状に比べて粉末状の吸着材の Pb 吸着能が高く、速やかに吸着が進行した。しかしながら、24 時間経過後では短冊状も粉末状と同等の吸着能を示した。これは単に形状による有効表面積の差に起因し、長時間の吸着試験では脆い短冊状の吸着材が細分化したことで有効表面積が増加した影響が現れたものと考えられた。

参考文献

1）平成 25 年度版環境白書（福井県）

2）国土交通省,湖沼における水理・水質管理の技術,第 5 章 湖沼水質の保全・改善対策

3）長谷光展他：三方湖の水質浄化と農業,北陸作物学会報,33,143-145(1998)

4）久保　光他：三方湖における湖沼沿岸帯復元の取り組み,福井県雪対策・建設技術研究所年報地域技術,20,76-81(2007)

5）久保　光他：三方湖における湖沼沿岸帯復元の取り組み（その 2）,福井県雪対策・建設技術研究所年報地域技術,21,120-127(2008)

6）久保　光他：三方湖における湖沼沿岸帯復元の取り組み（その 3）,福井県雪対策・建設技術研究所年報地域技術,22,99-107(2009)

7）ハスプロジェクト推進協議会：三方五湖・湖（ウミ）と里（サト）のネットワーク再生ビジョン(2005)

8）岡　恭子：ヨシを用いた吸着材の開発に向けた基礎的研究,福井県衛生環境研究センター年報,11,68-70(2013)

9）海老江邦雄他：活性炭によるフミン質及び微量有害有機成分の吸着特性,水道協会雑誌,64,38-48(1995)

10）石田浩介他：活性炭によるクロム（VI）の吸着と溶離,分析化学,53,1061-1065(2004)

11）中野和典他：ヨシを原料とした吸着材の重金属除去性能とそのメカニズム,用水と廃水,51,7,581-588(2009)