

竹炭及び木質炭による環境阻害物質含有排水の 吸着処理に関する研究

伊原 靖二、廣實 利江、関 由紀恵、松原 愛美

Adsorption Treatment of Environmental Pollutants from Aqueous Solution onto Bamboo and Other Woody Charcoals

Yasuji Ihara, Toshie Hirozane, Yukie Seki, Manami Matubara

Summary

The removal efficiency of environmental pollutants from bamboo and other woody charcoals were measured in aqueous solution at 25 °C. The bamboo charcoals used were prepared from long-jointed and mousou bamboos. Other woody charcoals used were different types prepared from vegetables or fruits. The environmental pollutants used were phenols, surfactants, ammonia, residual chlorine, and hexavalent chromium. The results indicated that carbon content, fine pores size, refining degree, and specific surface area of charcoals played important roles of the adsorption. The relationship between removal efficiency and physical properties of charcoals were discussed to determine preferred adsorption behaviors of chemical pollutants onto charcoals.

Key words: Adsorption treatment, Removal efficiency, Bamboo charcoals, Other woody charcoals, Phenols, Surfactants, Ammonia, Residual chlorine, Hexavalent chromium

1. 緒言

山口県の竹林は全国でも4番目に面積が広く、かつては竹製品の生産が盛んであった。しかし現在では、プラスチック製品の普及などに押されて竹製品は減退している。担い手の高齢化も重なり、手入れの行き届かなくなり放置された竹やぶが周辺の里山や、スギ・ヒノキの人工林を侵食し、荒廃させる大きな原因として問題になっている。その竹林を利用しようと、最近では竹製の楽器や家具の開発、竹炭作りなど新たな活用策を探る動きが広がっている^{1,2)}。その中で県内でも竹林の面積が広い萩市が、竹以外でもたけのこや柿といった野菜や果物などの資源を利用して新たな木質炭を考案し、消臭剤や除湿剤として売り出している。見た目も良いこれら木質炭は消臭剤や除湿剤以外でも、環境汚染物質の吸着作用があるのではないかと考えられる。

近年、河川の水質を悪化させている生活排水や工業排水に含まれる代表的な化学物質は、河川水質悪化の原因の中でも、台所洗剤や化粧品、シャンプー、リンスなどに使われている界面活性剤や、フェノール及びビスフェノールAなどの環境ホルモン、し尿

に含まれるアンモニア、水道水の殺菌、消毒に使われている残留塩素、めっきに使われていた六価クロムといった環境汚染物質である。

界面活性剤は水に溶解されると、親水基が電離しイオンになるイオン性界面活性剤と電離しない非イオン性界面活性剤に分類される³⁾。日本での界面活性剤の生産量は陰イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の割合がほとんどである。それらの界面活性剤が含まれている製品を私たちは様々な場面で利用している。例えば、シャンプーやリンス、歯磨き粉、各種家庭用洗剤や化粧品等に界面活性剤は含まれている。その中でも、洗剤に注目してみると、日本で使用されている洗剤の量は、平地面積あたりにすると世界でもっとも多く、河川に流出する量が多いといわれている。さらに日本の大部分の河川は流れが急で短く、水量が少ないので、河川で分解される洗剤の量は少ない。そのために閉鎖系の内海や内湾、湖沼などの汚染がしだいに進みつつある⁴⁾。下水処理場や工場において、河川に排出する前に界面活性剤を除去する必要がある。

さらに、環境を破壊している物質は界面活性剤だ

けではなく、フェノールやビスフェノールAといった生体内ホルモンの分泌を攪乱する物質も環境に影響を与えている。これらは、排水として河川に流出することによって、水生生物の性別転換や奇形をもたらしている。特にビスフェノールAは、これらを工場処理した際に、工業排水として河川に流れ、河川のビスフェノールAの濃度が高くなっている⁴⁵⁾。また、し尿に含まれるアンモニアや水道水に含まれる残留塩素は必ず生活排水に含まれるもので、これらはきちんとした下水処理が成されなければ、すべて河川に流出する。流出した生活排水は下水処理場に流れ出るが、処理場からの放流水が河川や海洋を汚し、土壌を汚染し、地下水を汚染し、環境汚染が進んだ結果、食物連鎖によって、人体へ悪影響を与えている。そのため、河川などの水域に存在するこれらの化学物質の浄化技術は現在の重要な課題である。

筆者らは界面活性剤含有廃水の吸着処理に関する基礎的知見を得る目的で、活性炭を含む種々のイオン性及び非イオン性吸着剤に対する界面活性剤の吸着性に関して一連の研究を行ってきた⁶⁻¹⁵⁾。前報においては孟宗竹からの竹炭を用いた廃水中のフェノールやビスフェノールAのような環境汚染物質の除去技術開発の研究を試み、その基礎的データを得た¹⁶⁻¹⁸⁾。本研究は、上記研究の一環として、吸着剤に異なる2種の竹炭及び野菜や果物などの資源を利用した新たな木質炭10種を用い、環境阻害物質を効果的に吸着処理するための指針を得ることを目的とし、フェノール、ビスフェノールA、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等の吸着処理を試みた。その結果をもとに、各物質別の除去率及び吸着等温式を用いて吸着作用を解析し、種々の木質炭が吸着にどのような変化をもたらすかを比較検討した。環境破壊が大きな社会問題となっている現在、竹炭及び木質炭の持つ水質浄化・土壌改良作用等の新機能を見出し、水質浄化技術の開発の可能性を追求するものである。

2. 実験

2-1 吸着剤

2-1-1 竹炭

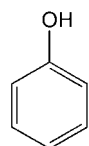
真竹炭は山口県山口市宮野産真竹からの竹炭で、ドラム缶式竹炭窯（佐古山氏設計）を用いて炭化したものである。この竹炭を粉末状にして、純水でよく洗い、110℃で24時間乾燥させデシケーター内で冷却させたものを使用した。備長竹炭（中国 福建省・浙江省 孟宗竹、備長釜で製造、800℃以上で炭化）は有限会社日本エイムより購入した粉末状のものを、真竹炭と同様に、洗浄、乾燥して使用した。

2-1-2 その他の木質炭

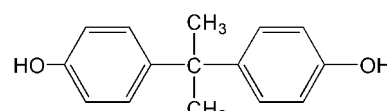
本実験では山口県萩市福栄の福の里企業組合から供与された、たけのこ、かぼちゃ、松ぼっくり、梨の実、柿、なすび、だいたい、いが栗、豆、藤の実の計10種類の木質炭を用いた。これらは精煉度等の物性を測定後、フォースミルで粉末になるまで粉碎後、pH測定及び液体イオンクロマトグラフィーによる溶存イオン測定に使用した。電子顕微鏡、比表面積、元素分析、及び吸着実験では、これをさらに超純水で洗浄し、110℃に保った定温乾燥機で一昼夜乾燥させたものを使用した。

2-2 環境阻害物質

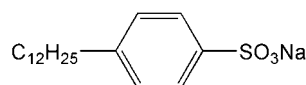
環境阻害物質として、構造式に示すようにフェノール（1）及びビスフェノールA（BPA、2）を用いた。これらの物質は市販試薬をそのまま精製せずに使用した。またアニオン性界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（3、NaDBS）は市販試薬特級品（半井化学薬品株式会社）をエタノール-水混合溶媒より繰り返し再結晶することによって精製後使用した。非イオン性界面活性剤は花王アトラス社製のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（4、E910）で、そのまま精製せずに使用した。アンモニア水及びクロム酸ナトリウム四水和物（六価クロム）は市販品（和光純薬工業株式会社）特級をそのまま使用した。塩素水は山口市の水道水を使用した。



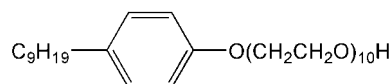
1, (フェノール)



2, (ビスフェノールA, BPA)



3, (NaDBS)



4, (E910)

構造式

2-3. 実験方法

2-3-1 元素分析

各試料の炭素含有量は元素分析装置（Parkin

Elmer 2400 II CHN、山口大学理学部所有) を用いて測定した。

2-3-2 精煉度

精煉度は木炭精煉計(三陽電機製作所製)を用いて測定した。木炭精煉計とは、炭化物表面の電気抵抗を計ることで炭化物の炭化の度合いをみる計器である。よく炭化され不純物の少ない炭化物では電気抵抗が小さいことから、精煉度の数値が小さいほど不純物が少なく、炭化が進んでいる^{19,21)}。

2-3-3 比表面積

BET比表面積は、窒素ガス吸着量測定装置(Autsorb1、ユアサ・アイオニクス社製 山口県産業技術センター所有)を用いて測定した。

2-3-4 イオンクロマトグラフ分析

各試料に蒸留水100mlを加え、攪拌しながら5分間煮沸し、蒸発した量の蒸留水を加え、冷却後ろ過した水溶液のpHを測定した。その後イオンクロマト用のミリポアフィルター(0.45 μ m)でろ過し、1~2価陽イオン及び、1~2価陰イオンをそれぞれパーソナルイオンアナライザ(PIA-1000、島津製作所製)を用いて分離定量した。各溶存イオンの濃度はイオンクロマトグラフよりピーク面積を算出し、あらかじめ標準試料で検量線を作成して算出した。

2-3-5 走査型電子顕微鏡(SEM)

竹炭及び木質炭を、それぞれ試料台に乗せ、スパッタコーティングを施して試料を作成した。その後、走査型電子顕微鏡(電子顕微鏡(SEM): Scanning Electron Microscope JEOL JSM-5600 LV、山口県産業技術センター所有)にてSEM像を観察した後、各試料の写真撮影を行った。

2-3-6 吸着実験

除去率測定のための吸着実験では、吸着剤として真竹炭、備長竹炭及び木質炭10種類を使用した。吸着質として界面活性剤であるNaDBS、E910、環境阻害物質であるフェノール、BPA、アンモニア水、残留塩素、及びクロム酸ナトリウム四水和物を使用した。蓋付試験管に吸着剤として竹炭又は木質炭を0.1~0.25g、さらに吸着質である環境阻害物質溶液を20ml加えて、25 $^{\circ}$ Cに保った恒温槽中で振盪し吸着させた。ミリポアフィルター(0.45 μ m)でろ過後、フェノール、BPA、NaDBS、E910、及び六価クロムはその吸光度を紫外・可視分光光度計にて測定した。アンモニア水及び遊離塩素は多項目迅速水質分析計(DR/2000、ハック社・セントラル科学社製)

にて発色試薬を用いてその吸光度を測定した。吸光度の変化から吸着量を算出し、除去率[%]を求めた。吸着実験はそれぞれの吸着処理剤で、2回以上測定を行い、その平均を除去率とした。

2-3-7 平衡吸着実験

環境阻害物質として、フェノールとBPA及び2種類の界面活性剤を純水中に溶解させて使用した。真竹炭及び備長竹炭による平衡吸着実験は栓付試験管に所定の濃度に調製した環境阻害物質と吸着剤をいれ、25 $^{\circ}$ Cにて予備実験で求められた平衡到達時まで、恒温槽中で平衡になるまで吸着させたのち、上記と同様にミリポアフィルター(0.45 μ m)でろ過後、試験管中の環境阻害物質の濃度を分光光度計で測定し吸着量を求めた。

3. 結果及び考察

3-1 竹炭及び木質炭の物理的性質

表1に竹炭及び木質炭の炭素含有量、精煉度、比表面積、及びpHの測定結果を示した。

本実験で使用した木質炭は、どのくらいの温度で焼いて炭にしたかが不明なので、炭化度が定かではない。そのため、元素分析により、炭素含有量を測定した。表1に示すように、炭素含有量が最も多かったのは87.47%の真竹炭で、次いで松ぼっくりであり、真竹炭と比べても劣らない値だった。ちなみに、以前比較のために使用した活性炭(DIAHOPE)の炭素含有量は91.62%であった。炭素含有量が最も少なかったのは、たけのこ(68.59%)とかほちゃ(67.73%)であり、これらは表には示していないが、他の元素である水素、窒素、酸素が多かったので、炭化が十分にできておらず、不純物も多いと考えられる。

表1 竹炭及び木質炭の物理的性質

| | 炭素含有量 [%] | 精煉度 | 比表面積 [m ² /g] | pH |
|-------|--------------|-------|-----------------------------|------|
| 真竹炭 | 87.47 | 0-2.3 | 133.3 | - |
| 備長竹炭 | 80.72 | - | 163.1 | - |
| 松ぼっくり | 86.08 | 4.47 | 246.0 | 9.91 |
| 柿 | 82.73 | 7.73 | - | 9.76 |
| だいたい | 76.34 | 7.29 | - | 9.85 |
| いが栗 | 75.82 | 7.98 | - | 9.69 |
| 藤の実 | 75.47 | 8.11 | - | 9.94 |
| てっか梨 | 73.21 | 7.83 | 0.37 | 9.80 |
| まめ | 72.62 | 7.85 | 0.57 | 9.86 |
| なすび | 69.09 | 7.44 | 1.26 | 9.68 |
| たけのこ | 68.59 | 6.53 | 0.06 | 9.56 |
| かほちゃ | 67.73 | 7.96 | 1.16 | 9.37 |

次に木炭精煉計で精煉度を測定した。精煉度とは炭化の度合いを示すもので、木炭表面の電気抵抗をはかり、0～9の10段階で表示したものである。(社)全国燃料協会が指定している木炭精煉計を用いて木質炭表面の1cmの距離の2点間の電気抵抗を測定した。よく炭化され不純物の少ない炭化物では電気抵抗が小さいことから、精煉度の数値が小さいほど不純物が少なく、炭化が進んでいる^{19,21)}。測定ができたものの精煉度を平均し、表1に示した。精煉度を調べることによって、本実験では木質炭10種類が十分に炭化されているかが分かり、この精煉度の値が吸着作用に大きく関わってくる。精煉度は値が小さいほどよく炭化され不純物が少なく、値が大きくなるほど炭化が不十分な部分が多い²²⁾。一番精煉度の値が小さかったのは真竹であり、次いで松ぼっくりだった。10種類の木質炭は真竹と比べると大きい値を示した。

木質炭のpHは9.4～9.9であり炭素含有量や精煉度の値と異なり、ほぼ一定であり、アルカリ性を示した。pH値の測定結果について、竹炭の場合、炭化温度が上がるにつれてpH値が大きくなりアルカリ性を示し、600℃以上ではpH値が8以上になることが報告されている¹⁹⁾。これをふまえて実験結果を考察すると、木質炭10種類ともアルカリ性を示したので、木質炭10種類は600℃以上の高温で焼いたものと推察できる。

比表面積とは、物質ごとに異なる細孔の一つの面積のことであり、この細孔の中に汚れが吸着することで、水質が浄化される。細孔が大きければ大きいほど、浄化されやすいとされているのである。よって、吸着実験をするに当たっての一つの目安として、比表面積を求めた。結果から、比表面積が最も高かったのは松ぼっくりであり、真竹や備長竹炭といった一般的な竹炭よりも高い値となった。最も低い値だったのはたけのこであった。竹炭、松ぼっくり以外は測定値が極端に低く、また測定不能のものもあった。BET比表面積測定は定容法窒素ガス吸着法を用いており、液体窒素で-190℃付近まで冷却して、測定の際に完全に真空にすることが出来ず測定できなかつたと考えられる。松ぼっくりを除く木質炭9種類は極端に数値が低かつたことに関しても、このことが原因と考えられる。

竹炭および木質炭には、細孔と呼ばれる無数の穴がある。その細孔が物質の吸着に影響を与えると言われている⁵⁾。その細孔がどのような形をしているか電子顕微鏡(SEM)にて観察した結果、図1に示すように、真竹や備長竹炭は、微細な細孔が無数にあり、大きさがさまざまな細孔がぎっしりと詰まったような状態で、ほぼ等間隔に配列され、その中には約2.5倍の大きい細孔が含まれていた。また、

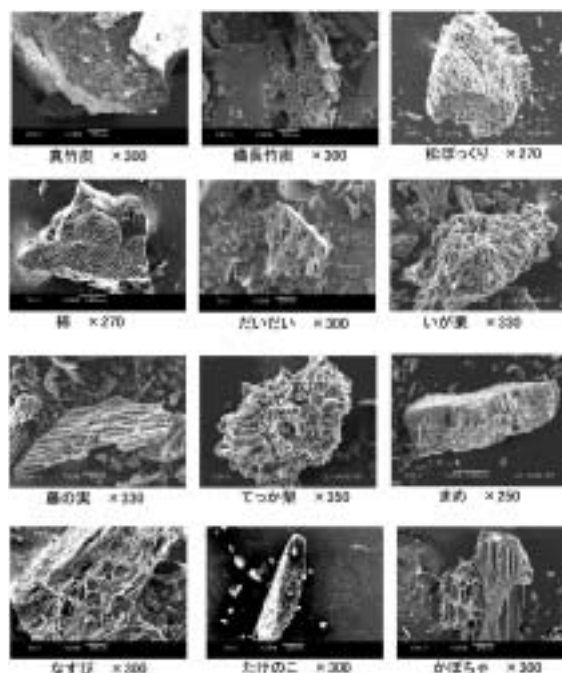


図1 竹炭及び木質炭の電子顕微鏡写真

細孔の大きさが同じ程度の松ぼっくりの細孔の壁とは明らかに違っていった。たけのこ、松ぼっくりおよび藤の実がほぼ等間隔に配列され、形も均等であり、竹炭に良く似た構造を持ち、無数の細孔を観察することが出来た。細孔の大きさは、たけのこが約10 μm 、松ぼっくりが約43 μm 、藤の実が31 μm となった。細孔のあるところと全くないところがあったのは、かぼちゃとまめであった。細孔の大きさは、かぼちゃが13 μm で、まめが約1.4 μm であった。かぼちゃは、細孔が無数にあるところと、全体が溶けて細孔が潰れてしまっているようなところがあった。同じように溶けていて細孔が確認できなかった木質炭は、てっか梨、いが栗であった。柿、なすび、だいたいは大きな細孔が観察できるものの、細孔の奥行きは浅く、溶けてしまっている部分や崩れてしまっている部分が見られた。細孔の大きさは、柿が約62 μm 、なすびが約50 μm 、だいたいが約20 μm であった。細孔の大きさと形だけで考えると、竹炭に似た構造を持ったかぼちゃ、松ぼっくりが吸着に適しているといえる。しかし、細孔の壁が薄くもろくなっていた松ぼっくりは、分子の大きい物質は吸着しにくいと考えられる。

表2にイオンクロマトグラフ分析で得られた木質炭の溶存イオン含有量を示した。ミネラルの含有量を調べることによって、竹炭が使われているのと同じように、吸着剤として木質炭を用いたとき浄化中の飲料水にミネラルが溶け出し、同時に多くのミネラルを摂取できる²³⁾。自然界の植物にはミネラルが多く含まれており、このミネラルは無機質とも呼ば

表2 木質炭のミネラル含有量^{a)}

| | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | PO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 松ぼっくり | 0.0146 | 2.49 | - | - | 0.224 | 0.124 | 0.0137 |
| 柿 | 0.0125 | 1.22 | - | - | 0.412 | 0.250 | 0.0198 |
| だいたい | 0.100 | 1.96 | 0.00468 | 0.00664 | - | 0.420 | 0.0292 |
| いが栗 | 0.0297 | 1.27 | 0.00944 | 0.0336 | 0.346 | 0.199 | 0.0424 |
| 藤の実 | 0.0172 | 1.25 | - | - | 0.306 | 0.101 | 0.0408 |
| てっか梨 | 0.166 | 0.24 | 0.00322 | 0.0265 | 0.672 | 0.122 | 0.236 |
| まめ | 1.184 | 5.47 | 0.0148 | 0.0259 | - | 3.144 | 0.234 |
| なすび | 0.0526 | 13.28 | 0.0119 | 0.0188 | 1.04 | 3.072 | 0.808 |
| たけのこ | 0.0147 | 14.08 | 0.0520 | 0.0462 | 3.00 | 3.048 | 0.737 |
| かぼちゃ | 0.0082 | 9.44 | 0.0234 | - | 1.20 | 1.168 | 0.495 |

a) mg/g

れ、五大栄養素のひとつである。人間は体内で作り出すことの出来ないミネラルを植物から摂取することで、体内環境を整えている。ミネラルには12成分あり、これらは体の中で、骨や歯の成分として、血液や体液の浸透圧・酸アルカリ平衡・水分平衡の保持として、血液やホルモン・酵素を構成する成分として、血液の凝固・酵素反応と関係し、神経や筋肉が機能するなどの働きをしている²³⁾。

今回7種類の溶存イオンを測定した。実験結果を全体的に見て(表2)、煮沸後の溶液のpHはどの木質炭もアルカリ性であった。今回の測定で塩化物イオン、硫酸イオンとナトリウムイオンはどの木質炭にも含まれていた。カリウムイオンは特に含有量が多かった。リン酸イオンとカルシウムイオン、マグネシウムイオンは、微量が含まれていない木質炭もあった。より多くのミネラルが含まれていたのは、たけのこだった。どのミネラルも少なかったのは、松ぼっくりだった。また、日本食品成分表2010による、生鮮野菜等の生の状態でのミネラル分と比較した結果、カリウムイオンは生の状態でも含有量が多いが、全体的にどのイオンも炭にすることによって、生の状態よりも含有量が増加していた²³⁾。さらに、ミネラルの中には同時に摂取しなければ意味がないとされるものがある。そのひとつに、カルシウムとマグネシウムがある。これらは「抗ストレスミネラル」とも呼ばれており、一定の比率で同時に摂取することで、穏やかな精神状態を保ち、心臓や循環器系の健康を守り、骨を丈夫にする働きがある。これらを多く含んでいた木質炭はたけのこ、なすび、まめであった。

一般に木炭や竹炭には材料となる原木が土中から天然ミネラルを吸い上げ、バランスよく保有している²²⁾。このことから、木質炭もミネラルを含んでいたと考えられる。木質炭を利用してミネラルを摂取する場合は、ミネラル分が一番多いたけのこが適し

ている。また、竹炭が利用されているのと同じように、ご飯を炊くときに一緒に入れて炊けばミネラルが溶け出して通常よりも多くミネラルを摂取することができる。また、飲料水に入れておけば、カルキを抜くと同時にミネラルを摂取できると考えられる。竹炭が利用されているように、木質炭も利用できることが溶存イオン分析の結果から推察できた。

3-1 竹炭及び木質炭による環境阻害物質の吸着

3-1-1 フェノールおよびビスフェノールA (BPA) の吸着

まず、フェノールは水に溶けやすく、プラスチックの他、医薬品や染料など各種化成品の原料として広く用いられている。有害物質とされており、燃やすとガスが発生し、吸入すると意識不明になる。さらに水生生物に有害である²⁴⁾。また、BPAはプラスチックの原材料で、サングラスやCDから水・食品の容器などの日用品に使われ、壊れにくい哺乳瓶にも使われている。このBPAは内分泌攪乱化学物質の一つとされ、プラスチック製品を強力な洗剤で洗浄した時、または酸、高温の液体に接触させた時に溶け出すことが知られている。摂取すると女性ホルモンであるエストロゲンの受容体が活性化されて、エストロゲン自体に類似した生理作用を表す。生態系や胎児、乳幼児に影響を与えるとされている²⁵⁻²⁷⁾。フェノールとBPAが使われたプラスチック製品を洗浄したものが、生活廃水として河川に流れ出た場合に、竹炭および木質炭を用いてフェノールとビスフェノールAが除去可能かどうか検討した。

表3及び図2に示したように、フェノールの吸着処理においては、松ぼっくりが100%に近い除去率となり、最も高い値を示した。ほとんどの木質炭に

表3 竹炭及び木質炭による環境阻害物質の除去率^{a,b)}

| | フェノール | BPA | NaDBS | E910 | アンモニア | 残留塩素 | 六価クロム |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 真竹炭 | 91.82 | 19.05 | 16.31 | 75.94 | 40.44 | 86.94 | 1.95 |
| 備長竹炭 | 98.64 | 76.60 | 79.47 | 87.19 | 62.98 | 87.33 | 1.96 |
| 松ぼっくり | 99.32 | 68.41 | 92.75 | 95.55 | 62.83 | 91.84 | 17.61 |
| 柿 | 44.90 | 22.28 | 25.12 | 39.64 | 34.47 | 91.64 | 1.95 |
| だいたい | 40.60 | 10.25 | 9.47 | 32.05 | 45.26 | 93.38 | 0.00 |
| いが栗 | 62.75 | 7.84 | 10.88 | 42.99 | 69.19 | 91.93 | 2.92 |
| 藤の実 | 60.17 | 7.12 | 10.34 | 36.62 | 49.91 | 81.76 | 1.95 |
| てっか梨 | 62.88 | 24.33 | 5.11 | 46.13 | 77.00 | 82.41 | 1.95 |
| まめ | 52.47 | 17.83 | 12.72 | 60.45 | 40.40 | 87.37 | 3.90 |
| なすび | 82.31 | 77.18 | 22.84 | 96.11 | 57.12 | 76.43 | 1.96 |
| たけのこ | 70.59 | 91.66 | 31.21 | 91.65 | 78.26 | 43.82 | 4.88 |
| かぼちゃ | 68.39 | 92.43 | 5.62 | 90.01 | 87.74 | 44.50 | 21.50 |

a) 除去率(%), 25℃

b) 測定条件は各図の説明参照

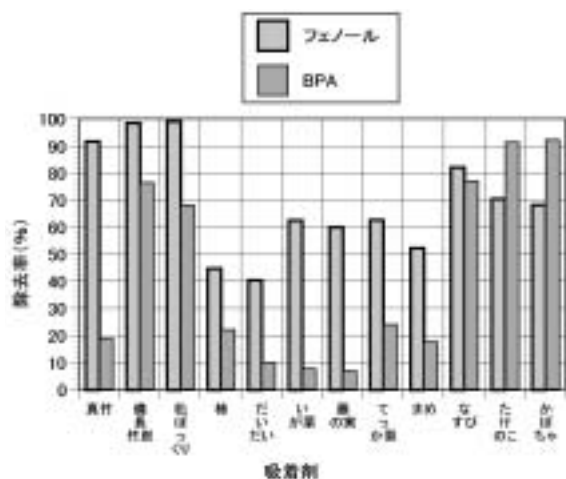


図2 竹炭及び木質炭によるフェノール及びBPAの除去率
25°C、20ml、竹炭・木質炭0.25g、
[フェノール] = $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、[BPA] = $5.0 \times 10^{-4} \text{M}$

において、精煉度が低い木質炭ほど除去率が高くなる傾向を示し、フェノールの除去には精煉度が関係していることがわかった。BPAの除去においては、木質炭ではたけのこかぼちゃの除去率が高く、その他の木質炭および竹炭のBPAの除去率はフェノールの半分以下の値となった。また、松ぼっくりと備長竹炭の除去率が似た値を示した。たけのこかぼちゃを除く、木質炭および竹炭は、フェノールのほうが除去率の値が高くなる傾向を示した。

これらの結果から、フェノールのように分子のサイズが小さいものの除去においては比表面積の大きさに影響を受け、除去率に差が出ていると考えられる。また、BPAのように分子が大きい物質の除去においては、細孔の比表面積の大きさと、細孔の壁の厚さが影響を与えていると考えられる。電子顕微鏡写真からもわかるように、松ぼっくりは蜂の巣のように無数に細孔があるものの、その中には小さな炭の破片がつまり、壁が薄くなっている。反対に、かぼちゃやたけのこのようにそれほど大きくない細孔を持っていても、細孔自体の数は多く分厚い壁を持っているため、分子が細孔の中だけではなくその周辺に吸着しても、壁が壊れることがなかったため、除去率が高くなったのではないと思われる。これらのことから、フェノールの除去には松ぼっくりが適しており、BPAの除去にはかぼちゃとたけのこが適していると考えられる。

3-1-2 界面活性剤 (NaDBSおよびエマルゲン910) の吸着

NaDBSはアニオン性界面活性剤の1種であり、石鹼、シャンプー、洗剤に使われている。また、

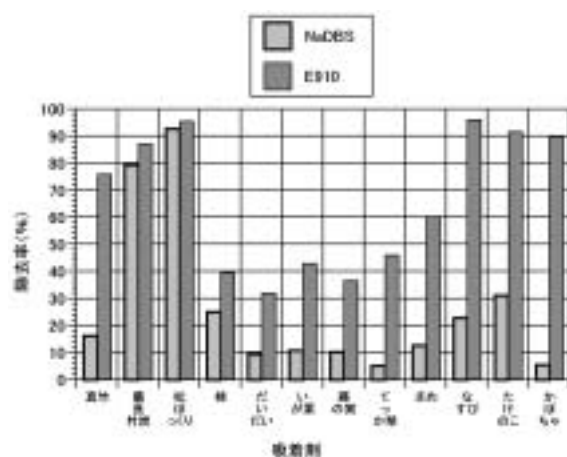


図3 竹炭及び木質炭によるNaDBS及びE910の除去率
25°C、20ml、竹炭・木質炭0.25g、
[NaDBS] = $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 、[E910] = $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$

E910は非イオン性界面活性剤と呼ばれ、洗浄剤やリンスなどに使われている⁴⁾。このE910の原料もしくは分解物質であるノニルフェノールは日本界面活性剤工業会から、内分泌かく乱物質に指定された物質である。人体に対してはまだ解明されていないが、水生生物に対してオスをメス化する作用があると実験的に証明された²⁷⁾。これらの界面活性剤が日常的に使われ、生活排水として河川に流れ、水質を悪化させていることから、上記同様、吸着実験を試み、除去率を求めた。

実験結果から (表3、図3)、まずNaDBSの除去において、木質炭は松ぼっくりが最も除去率が高く、真竹炭や備長竹炭よりも高かった。また、E910の除去について、木質炭はなすび、松ぼっくり、たけのこ、かぼちゃが除去率90%を超え、真竹や備長竹炭よりも除去率が高かった。さらに、どの木質炭も竹炭と同じように分子量の大きいE910の方が除去率が高い結果を示した。

一般に界面活性剤の除去は、水溶液中でのイオン性と親和力、分子間力が影響するとされている⁴⁾。従ってこの結果は、NaDBSやE910のような界面活性剤は、精煉度の値の高さや、比表面積の大きさに関わらず、水溶液中でのイオン性と親和力、分子間力が影響するためだと考えられる。しかし、松ぼっくりと備長竹炭に関しては、イオン性と親和力、分子間力に影響されても、NaDBSとE910の除去率に差が出なかった。このことから、界面活性剤の除去には、木質炭の中では、松ぼっくりが適しており、河川においても十分な除去が期待できる。

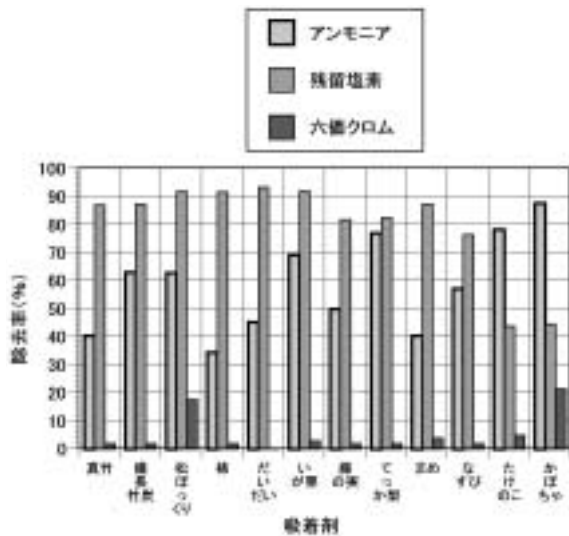


図4 竹炭及び木質炭によるアンモニア、残留塩素及び六価クロムの除去率
25°C、20ml、
[アンモニア] = 2.5×10^{-4} M、竹炭・木質炭0.25g、
[残留塩素] = $5.6 \sim 7.2 \times 10^{-3}$ M、竹炭・木質炭0.10g、
[六価クロム] = 1.1×10^{-3} M、竹炭・木質炭0.20g

3-1-3 アンモニア水、残留塩素、及び六価クロムの吸着

表3及び図4に竹炭と木質炭によるアンモニア水、残留塩素、及び六価クロムの吸着結果を示した。

アンモニアは工業排水や、生活排水、人や家畜のし尿として排出されている。河川にはアンモニアが必ず存在し、バクテリアがアンモニアを分解している。しかし、工業排水や生活排水といった人工的に排出されたものが河川に流れ出ると、バクテリアが分解しきれず、アンモニアが多量になり、バランスを崩し、水生生物に悪影響を与えてしまう恐れがある。有害なアンモニアが含まれた工業排水や生活排水を、浄化するひとつの方法として、竹炭及び木質炭を選び実験を行った。

表3及び図4に示したように、アンモニアの吸着では、木質炭ではかぼちゃが最も除去率が高かった。竹炭では備長竹炭が最も除去率が高かった。木質炭、竹炭ともに90%を超える除去率にはならなかったものの、木質炭は6種類が50%を超える除去率であった。アンモニアの吸着結果とpHの値との関係を見ると、pHの値の変化とアンモニアの除去率の変化が同じ傾向を示していることがわかった。このことから、アンモニアのように分子のサイズが小さくても、細孔の比表面積や炭素量に関係なく、pHの値によって、除去率に差が出る事が考えられる。よってアンモニアの除去に最適なものは、かぼちゃだということがわかった。

塩素は水道水の消毒に使用されており、水道法の規定で各家庭の蛇口で1リットル当たり0.1mg以上の濃度を保つように規定されている。浄水処理で塩素を使う目的には、酸化と消毒である。酸化剤として塩素を使うことで、細菌や微生物の呼吸系酸素を破壊し、細胞の同化作用を止める働きをし、さらに殺菌をしている。人が水道水を口にしても、影響がない程度の量しか含まれていない。しかし一方で、有機物と塩素が反応することにより、発がん性を示すトリハロメタンを生成するといわれ、長期的に摂取し続けたときに発ガンする可能性があるという問題点がある²⁸⁾。そこで、一度殺菌された水道水を竹炭と木質炭を使って除去して、安全な水を作ることを目的として実験を行った。

残留塩素の吸着では、かぼちゃとたけのこを除くすべての竹炭および木質炭が高い除去率となった。木質炭では特に、だいたい、いが栗、松ぼっくり、柿の4種類が90%を超える除去率となり、竹炭では、真竹が90%を超える除去率となった。たけのことかぼちゃは、他の木質炭の0.5倍の除去率となり、残留塩素の除去にはあまり向いていないようである。

残留塩素の除去は、炭素と残留塩素が反応して塩化物イオンに分解されることにより生じるため、残留塩素がより多くの炭素と反応できることが必要である²⁹⁾。よって、より炭化され多くの炭素を持っている木質炭が、残留塩素の除去に適していると考えられる。しかし、実験結果は比表面積が測定できなかっただいたいの吸着率が非常に高く、比表面積が高い値だった備長竹炭や松ぼっくりの吸着率が低かった。

クロムには、栄養素である三価クロムと土壤汚染物質の六価クロムなどがあり、本実験では環境汚染物質の六価クロムについて研究を行った。ミネラル分の一つである三価クロムには毒性がなく人体には必須の栄養素だが、六価クロムは非常に強い毒性を持っている。もともと六価クロムは、酸化剤や食器などのめっきに使われていた。さらに、以前地盤強化剤として埋められていたものが河川に流れ、河川の汚染、地下水の汚染、土壤汚染が問題となっている。この六価クロムは接触すると皮膚炎や潰瘍をおこし、気化した六価クロムを吸うと鼻中隔穿孔や肺炎を起こす²⁸⁾。この六価クロムを土壤や河川水から取り除く方法の一つとして、竹炭および木質炭を選び実験を行った。

六価クロムの吸着では(表3、図4)、かぼちゃや松ぼっくりが最も除去率が高かったが、これまでの他の吸着実験と比べると除去率は悪かった。竹炭が六価クロムを効果的に吸着するという研究報告²⁹⁾もあるが、本実験では、他の環境阻害物質に比べて真竹や備長竹炭の除去率は低いため、クロムは竹炭

および木質炭に吸着されにくいことが分かった。

3-2 竹炭による環境阻害物質の吸着平衡

竹炭の表面は、滑らかで鈍い光沢があり、破断面には維管束が肉眼でも観察でき、竹炭および一般的な炭材は、基本的に素材の性質、化学的特徴を引き継ぎ、炭の性質は、前処理や炭化条件に大きく左右され、炭形成時には、多孔質の孔が数多く生成され、その孔の大きさにより吸着性が左右される³⁰⁾。今回使用した竹炭は内部表面積は約133~163m²/gにもなる。約2~3%のミネラル(灰)分を含んでいて、アルカリ性を示す。竹の種類、産地、及び焼き上げる温度によってその性質が大きく変わる等の特徴があるので、本研究ではさらに平衡時の等温吸着曲線により得られた吸着定数等の結果から吸着機構を解析すると共に、その値と前章での吸着から得られた除去率との関係を比較検討した。

吸着平衡実験では、前もって測定した平衡到達時間を基に、竹炭に対する環境阻害物質の水溶液中、25℃における等温吸着曲線を求めた。図5に竹炭によるフェノール及びBPAの、図6にNaDBS及びE910の吸着等温線を示した。これら図において、横軸は平衡時の環境阻害物質の濃度 [C] (mol/l)、縦軸は吸着剤 1g当たりの吸着量 [r] (mol/g吸着剤)を示す。これらの吸着等温線より明らかなように、

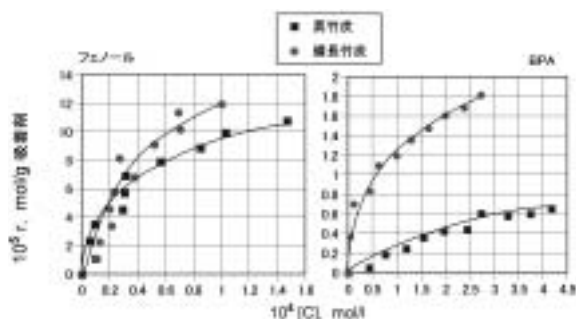


図5 竹炭によるフェノール及びBPAの平衡吸着等温線、25℃

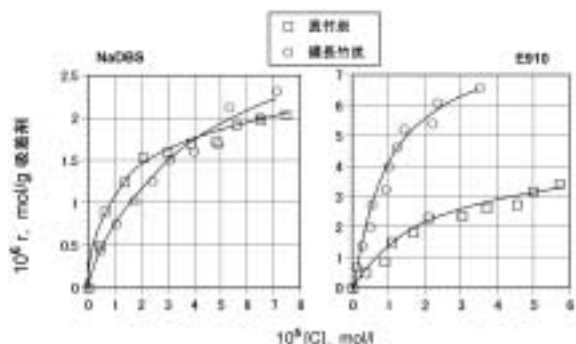


図6 竹炭によるNaDBAS及びE910の平衡吸着等温線、25℃

いずれの場合も吸着物質濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達するようである。吸着量は竹炭の精煉度が低くなるにつれて多く吸着されるようである。図6の竹炭によるNaDBSの等温吸着曲線は濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達することが認められたが、E910の等温吸着曲線は測定濃度範囲においては濃度の増加とともに増加し、その見かけ上の吸着量はNaDBSの吸着量の約2倍であった。

上記液相吸着での測定データは、Freundlich型吸着等温式またはLangmuir型吸着等温式で表されることが多い。どちらの式がよく適合するかは吸着系によって異なる。活性炭は疎水性吸着剤であり、一般的に疎水性有機化合物の吸着に適しており、Freundlich型吸着等温式がよく適合するといわれている。最近では、数多くの実験データを両式にあてはめ、Freundlich型吸着等温式の方がよく適合するといわれている³⁰⁾。今回、真竹炭及び備長竹炭の吸着機能を解析するため、まずはFreundlich型吸着等温式を利用した。

Freundlich型吸着等温式は吸着剤単位質量あたりの吸着量rは環境阻害物質の平衡時濃度Cの関数として表すことができ、吸着平衡定数をK(1/g)、定数を1/nとし、次の(1)式のように示される³¹⁾。

$$r = KC^{1/n} \quad (1)$$

K：平衡定数

1/n：定数

$$\log r = 1/n \log [C] + \log K \quad (2)$$

なお、これらのデータをさらに定量的に取り扱うために、(2)式のようにlog [C] と log r の関係をプロットすると、図には示していないが、それぞれよい直線関係が得られ、Freundlich型吸着に相当する関係が成立し、したがってFreundlich式で整理することができた。

K及び1/nの値は先の対数プロットの勾配及び切片から求めることができるが、本研究では非線形最小自乗法を用いて算出した。その求めた平衡定数Kと定数1/nの結果を、表4及び表5に示した。

表4及び表5から明らかなように、Freundlichの式から得られた、吸着の強さを示す吸着平衡定数Kに着目すると、フェノールでは備長竹炭の方が真竹に比べ吸着平衡定数は17倍高い値を示した。だが、BPAでは逆転し、真竹炭の方が約7倍高い吸着平衡定数値が得られた。NaDBSとE910については備長竹炭の方が真竹よりも吸着平衡定数が4~21倍高くなった。

1/n値については竹炭間の差による顕著な傾向は見られなかった。1/n値は高ければ、低濃度で飽和吸着に達したことを表し、低ければ高濃度で飽和吸

表4 竹炭によるフェノールとBPA水溶液の吸着結果^{a)}

| 吸着剤 | フェノール | | BPA | |
|------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| | 吸着平衡定数 (K) (10 ⁴ l/g) | 係数 (1/n) | 吸着平衡定数 (K) (10 ⁴ l/g) | 係数 (1/n) |
| 真竹炭 | 79.4 | 0.480 | 21.1 | 0.735 |
| 備長竹炭 | 1380 | 0.744 | 3.13 | 0.350 |

a) Freundlich吸着定数、25℃

表5 竹炭によるNaDBSとE910水溶液の吸着結果^{a)}

| 吸着剤 | NaDBS | | E910 | |
|------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| | 吸着平衡定数 (K) (10 ⁴ l/g) | 係数 (1/n) | 吸着平衡定数 (K) (10 ⁴ l/g) | 係数 (1/n) |
| 真竹炭 | 0.226 | 0.254 | 7.77 | 0.556 |
| 備長竹炭 | 4.71 | 0.559 | 35.5 | 0.596 |

a) Freundlich吸着定数、25℃

着に達したことを表す。一部を除いてはほぼ同じ値であったが、NaDBSでは、真竹炭において低い値を示し、E910ではほぼ同じ値であった。

ここでは、竹炭による環境阻害物質の吸着を解析するにあたり、Freundlich型吸着等温式を利用した。しかし、Freundlich型吸着等温式は比較的狭い濃度領域では多くの吸着系でよく適合するが、非常に低濃度から高濃度までの吸着データをあてはめようとすると外れてくる傾向がある³⁰⁾。また、Langmuir型吸着等温式はFreundlich型吸着等温式では算出されない飽和吸着量を求めることができる。そこで、Langmuir型吸着等温式での解析も試みた。

Langmuir型吸着等温式³²⁾では(3)式に示すように $1/r$ と $1/C$ の関係、すなわち逆数プロットを求めると直線関係が得られる。本実験においても図には示していないが、ほぼ直線関係が得られ、みかけ上Langmuir型吸着に相当する関係が成立した。したがってLangmuirの式(3)で整理できることがわかった。しかしこれらの吸着剤系においてはLangmuirの単分子層吸着理論が成立していることにはならず、吸着等温線の型が単にLangmuir型であるに過ぎない。(3)式はさらに(4)式のように変形でき、ここで a は $C=0$ における r/C 、であり吸着量とバルク水溶液中の吸着質である環境阻害物質濃度の比、すなわち無限希釈における吸着性を示しており、吸着能の尺度として用いることが出来る。また、濃度変化に伴う最大(飽和)吸着量を求めることが出来る。

$$1/r = 1/a [C] + 1/a \quad (3)$$

a : 吸着定数

a : 飽和吸着量

$$[C] / r = 1/a + [C] / a \quad (4)$$

また a は飽和吸着量を示しているので、以下 a

表6 竹炭によるフェノールとBPA水溶液の吸着結果^{a)}

| 吸着剤 | フェノール | | BPA | |
|------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | 飽和吸着量 (a) (10 ⁵ mol/g) | 吸着平衡定数 (a) (10 ⁴ l/g) | 飽和吸着量 (a) (10 ⁵ mol/g) | 吸着平衡定数 (a) (10 ⁴ l/g) |
| 真竹炭 | 14.0 | 2.30 | 1.53 | 0.189 |
| 備長竹炭 | 26.1 | 1.03 | 1.93 | 2.29 |

a) Langmuir吸着定数、25℃

表7 竹炭によるNaDBSとE910水溶液の吸着結果^{a)}

| 吸着剤 | NaDBS | | E910 | |
|------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | 飽和吸着量 (a) (10 ⁵ mol/g) | 吸着平衡定数 (a) (10 ⁴ l/g) | 飽和吸着量 (a) (10 ⁵ mol/g) | 吸着平衡定数 (a) (10 ⁴ l/g) |
| 真竹炭 | 0.213 | 12.9 | 0.491 | 3.46 |
| 備長竹炭 | 0.343 | 2.48 | 0.986 | 6.58 |

a) Langmuir吸着定数、25℃

及び a を用いて吸着機能を比較検討することにした。 a 及び a 値は先の逆数プロットの勾配及び切片から求めることができるが、本実験においては非線形最小自乗法を適用し算出した。その求めた結果を表6及び表7にまとめた。

表6及び表7より明らかなように、飽和吸着量を示す a についてはNaDBS、E910共に、備長竹炭の方が真竹炭に比べ若干高い値を示した。また、平衡吸着定数(a)はNaDBSでは真竹炭の方が約5倍高い値を示した。また、フェノールの吸着では飽和吸着量は備長竹炭の方が約2倍大きな値を示したが、吸着平衡定数は逆に真竹炭の方が若干大きかった。図5での吸着等温線からもわかるように、フェノールの吸着は両竹炭でかなり異なっていた。

なお、Freundlich型吸着等温式で求めた吸着の強さを示す吸着平衡定数とLangmuir型吸着等温式で求めた飽和吸着量は、前報¹⁶⁻¹⁸⁾と同様に今回用いた竹炭においても、同じ傾向を示さなかった。よって、両式の吸着の強さと飽和吸着量の各視点に注目し、それぞれの視点から竹炭の吸着作用について理解する必要がある。

フェノール類及び界面活性剤の竹炭に対する水溶液からの吸着性は、両者それぞれの物性の相互作用により種々変化する。吸着性におよぼす吸着物質の物性の主なものは、親水性・疎水性のバランス、分子サイズ、及び親水基の電気的性質である。

前報^{17,18)}で示したように、孟宗竹からの竹炭によるフェノールとBPAの吸着結果では分子量の小さいフェノールの方が分子量の大きいBPAより吸着された。今回の真竹及び備長竹炭も同様な結果が得られており、これらの事実からも分子の構造が大き

くなると表面の吸着サイトを妨害することが推定でき、BPAのように分子サイズが大きいものは内部の細孔に入りにくいことを示している。その結果、全体の吸着能が減少したものと考えられる。

しかし、界面活性剤の場合、NaDBSは分子量が348であり、E910は分子量704である。そのため、分子量が小さいNaDBSの方がE910よりも竹炭の細孔に吸着されると思われたが、実際はE910の方がFreundlich型吸着等温式より求めた吸着平衡定数も、Langmuir型吸着等温式で求めた飽和吸着量でも高い値を示した。その原因としては、E910は分子量が大きいため、その分子間に働く力が強い点が挙げられる。特定のE910分子が吸着された後、その分子間力により、他の分子も重なるように吸着されたのではないかと考えられる。また、それぞれの界面活性剤水溶液中での溶質と溶媒の親和力が影響したと考えられる。親水基にスルホン酸を持つNaDBSはフェニル・エーテル結合を持つE910に比べて、水との親和力が強く、吸着に影響したと思われる。さらに、竹炭の主成分である炭素はマイナスイオンを多く持つことから、界面活性剤の水溶液中でのイオン性も影響したと考えられる。

3-3 結論

本研究では環境阻害物質を効果的に吸着処理するための指針を得る目的で、2種の竹炭及び10種の木質炭を吸着剤に用い、また吸着質として、種々の環境汚染物質を使用し、除去率及び平衡吸着実験からの吸着定数を求めた。

竹炭及び木質炭は以前研究した活性炭ほどの吸着作用は見られなかったが、各環境阻害物質に対して選択的な吸着作用が見られた。自然界及び河川水中の汚染物質の多様化が進む中、それらの汚染物質の除去に適應できる吸着剤が必要とされる。本研究で得られたような竹炭及び木質炭特有の吸着作用を、更に改良・研究を重ねることで、種々の環境阻害物質の除去率を高めた吸着処理が可能になると期待できる。

はじめに述べたように、竹林及び竹以外の雑木林は現在、様々な問題を抱えている。だが、今回用いた竹炭や木質炭のように少し加工を施すことで水質浄化に役立つ資源になり得る。竹炭を始め、まずは身の回りの天然資源への理解を深めることが、自然環境を保全する大切な一歩に繋がると考える。

本研究の遂行にあたり、竹炭を製造・供与して頂いた山口県在住の佐古山進氏と、山口福祉文化大学の石川正一先生に、松ぼっくり等の木質炭を供与して頂いた山口県萩市福栄の福の里企業組合に深く感謝申し上げます。さらに、元素分析装置の利用を快

諾いただいた山口大学機器分析センター及び、走査型電子顕微鏡及び窒素ガス吸着量測定装置を利用して頂いた山口県産業技術センターに深く御礼申し上げます。

本研究は平成18年度文部科学省科学研究費（課題番号18500580）及び一部、平成19年度山口県立大学研究創作活動助成事業費により行なわれた。

参考文献

- 1) 竹炭工房・竹仁,
<http://www2.wbs.ne.jp/~chikujin/index.html>
(2009年11月)
- 2) 山口県, “第19回続・おもしろ統計ウォッチング、暮らしと竹” (2009年11月)
山口県企画振興部統計課,
<http://www.pref.yamaguchi.jp/gyosei/tokei-b/omosiro/z19.html> (2009年12月)
- 3) 日本界面活性剤工業会,
<http://www.jp-surfactant.jp/index.html> (2008年1月)
- 4) 保田 仁資, 「新版 やさしい環境科学」, 化学同人, (2003年3月)
- 5) 松井三郎 他, 「環境ホルモンの最前線」, 有斐閣 2002年11月
- 6) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5665 (1986).
- 7) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 3087 (1987).
- 8) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 891 (1988).
- 9) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1837 (1992).
- 10) 伊原靖二, 文部省科学研究費補助金研究成果報告書, (1985).
- 11) 伊原靖二, 斎藤真澄, 山口女子大学特別研究費補助金研究成果報告書 (1987).
- 12) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部, **17**, 1 (1991).
- 13) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部, **18**, 57 (1992).
- 14) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部, **22**, 9 (1996).
- 15) 伊原靖二, 山口県立大学生生活科学部研究報告, **25**, 23 (1999).
- 16) 伊原靖二, 赤坂尚美, 上杉和愛, 山口県立大学生生活科学部研究報告, **32**, 35-42 (2006).
- 17) 伊原靖二, 青山和也, 今村主税, 山口県立大学大学院論集, **7**, 81-88 (2006).
- 18) 伊原靖二, 青山和也, 山口県立大学大学院論集, **9**, 97-108 (2008).
- 19) 川口エリ子, 小林龍一, 鹿児島県林業試験場研究報告, **8**, 12-16 (2003).
- 20) 岸本定吉, 林業試験場研究報告, **65**, 135-217 (1953).
- 21) 森山恭供, 九州森林研究, **56**, 149-152 (2003).

- 22) 荒賀隆, 竹炭－その不思議な力と効用, 本の泉社 (2002年7月)
- 23) 香川芳子, 五訂増補食品成分表 (2010) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会報告, 女子栄養大学出版部, 2009年12月
- 24) 日本化学会編, “内分泌かく乱物質研究最前線”, 学会出版センター
- 25) 環境省環境保健部環境リスク評価室, “化学物質の環境リスク評価 第3巻”
- 26) 環境省環境保健部環境リスク評価室, “化学物質の環境リスク評価 第1巻”
- 27) 井口泰泉, 香山不二雄, “環境ホルモン研究最前線”, 学会出版センター
- 28) 山口英昌, 最新暮らしの中の環境問題Q & A, ミネルヴァ書房, 2000年2月
- 29) 土田大輔, 中村融子, 徳永隆司, 世利桂一, 倉富伸一, 福岡県保健環境研究所年報, **28**, 105-109 (2001).
- 30) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, “吸着の科学”, 九善 (2001年2月)
- 31) 伊原靖二, 文部省科学研究補助金研究成果報告書, 平成6年度
- 32) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).

