

ヘビノネゴザおよびセイタカアワダチ草による 重金属イオンの吸着特性

The adsorption character of heavy metal-ions by
Athyrium yokoscene and *Solidago altissima*

(平成17年9月受理)

柴田 公彦* (SHIBATA Kimihiko)
小林 靖明** (KOBAYASHI Yasuaki)
引地 宏*** (HIKICHI Hiroshi)

Abstract

An inexpensive adsorbent was prepared by grinding the leaves of pteridophyte *Athyrium yokoscene* and adsorbed the heavy metal-ions in the water. Especially, noxious copper (II), cadmium (II) and lead (II) ions can be adsorbed to 80% or more. Under conditions of pH 1.0, the adsorbed heavy metal-ions completely detached from adsorbent.

1. 緒言

生物質材料の中には、水中の重金属イオンの捕集にすぐれたものがあり、これまで大豆、落花生の皮、玉ねぎの皮、樹皮、稲わら、枯葉などを用いて、排水中に含まれる重金属イオンの捕集除去する試みがなされてきた^{1,2)}。さらに、コーヒー殻の活用として水中の重金属イオンの簡便な捕集除去もなされている³⁾。

また、土壌中に含有する重金属を多量に吸収する植物として、ヘビノネゴザ、セイタカアワダチ草、ホンモンジゴケなどが報告されている^{4,5)}。

そこで、重金属の吸収と吸着の機構を比較するために、ヘビノネゴザ、セイタカアワダチ草、イチヨウ、シラカシ、マテバシイおよび食用植物である稲、小麦を用いて検討した。その結果、重金属の吸収機構においては、本来その植物に含まれていない化合物を重金属の種類によって生成し、有害な重金属と結合して無害性・耐性化合物を形成する植物と、有害な重金属の吸収を抑制する植物を確認した^{6,7)}。一方、重金属の吸着機構については、その植物中に本来含有している化合物と重金属が錯体を形成して化学吸着することを確認した。

ヘビノネゴザ(カナクサ)(Fig.1)はオシダ科の植物で、日本各地に分布する多年草である。金属鉱山地帯や重金属汚染地域に好んで群生し、重金属を体内に集積する植物として知られている。また、セイタカアワダチ草(Fig.2)はアキノキリンソウ属で北米原産の帰化植物である。土手や荒地に群落を作り、長い茎と根茎を形成する多年草である。多くの環境に適合性があり、広範囲に根を延ばして他の植物の成長を抑制し、重金属の吸収量も大きいことが報告されている。ここでは、自然界に広く群生し他の植物よりも重金属の吸着率が大きいヘビノネゴザとセイタカアワダチ草の吸着特性を報告する。

2. 実験

2.1 試料の採取

喜多方市の金属鉱山跡地に群生しているヘビノネゴザの株を実験用ポット栽培に移植し、山土地を用いて増殖させた。翌年新芽が発芽した後、稲用の水耕培養液⁷⁾を4月から7月まで定期的に与えて成長させて8月上旬に採取、試料とした。

また、セイタカアワダチ草はいわき市内の河岸の段

* 福島工業高等専門学校 物質工学科 (いわき市平上荒川字長尾30)

** 福島工業高等専門学校 物質工学科 元教官

*** 福島工業高等専門学校 物質工学科 名誉教授

丘、道路の斜面、空き地などに広く生育している背丈50~80 cm に成長したものを採取した。



Fig. 1 ピノネゴザ



Fig. 2 セイタカアワダチ草

2. 2 試料の前処理と金属含有量の測定

大きく成長したセイタカアワダチ草の茎は、非常に硬くなり粉碎することが困難になるため、あまり大きく成長していない比較的柔らかいものを用いた。

採取したヘビノネゴザおよびセイタカアワダチ草を水道水、蒸留水で良く洗浄した後、根部・根茎部・茎葉部に分画し、それぞれを小さく切断した後、蒸留水中でホモジナイゼーションし、粒径1.0 mm 以下に粉碎した。ホモジネートを定性ろ紙 (No.2) で自然ろ過した後、ろ紙上の不溶物を室温で良く風乾したものを吸着剤として使用した。

それぞれの吸着剤5.0 gを濃硝酸で加熱分解し、蒸留水で100 mlとした後、含有する金属イオンの量を

原子吸光光度計により定量した。

2. 3 振とう法による重金属イオンの吸着量と吸着率の測定

ヘビノネゴザおよびセイタカアワダチ草の根部・根茎部・葉部の各吸着剤0.20 gに、約100、75、50、25、5 ppmに調製した重金属イオン (Cu、Cd、Zn、Pb、Ni、Cr) 水溶液を50 ml加え、振とう機を用いて一定温度で30分間振とうした。振とう後、定量ろ紙 (No. 5C) を用いてろ過した。得られたろ液中の重金属イオン濃度を原子吸光光度計を用いて測定し、各種の重金属イオンの吸着量を求めた。また、比較検討するため、吸着剤として市販されている精製活性炭を用いて、同様の操作を行い、ヘビノネゴザおよびセイタカアワダチ草と比較した。

さらに、吸着率を測定するため各試料0.5 gに100 ppmの重金属イオンの水溶液100 mlを加え、一定温度で30分間振とうさせ、前記と同様の操作をして重金属イオン濃度を測定し、吸着率を算出した。

2. 4 吸着量に及ぼす温度とpHの影響

重金属イオン吸着量の大きいヘビノネゴザ吸着剤に与える温度の影響を調べるため、低温恒温器 (インキュベーター、東京理化機器 (株)) を用いて温度を低温 (5.5~6.5℃)、中温 (14.5~15.5℃) および高温 (24.5~25.5℃) の3条件に設定し、前項2. 3と同様の操作を行って各温度での吸着率を測定した。その際に卓上振とう器を恒温器内に設置し、一定速度で30分間振とうした。

また、吸着量に及ぼすpHの影響を調べるため、重金属水溶液のpHを塩酸酸性溶液によりpH 1.0、2.0、4.0、6.0に調製し、前項2. 3と同様の操作を行うことで各pHでの吸着率を測定した。

2. 5 吸着機構の検討

吸着機構は物理吸着と化学吸着の2つに分類され、それぞれ以下の吸着等温線で示される。

(1) フロイントリッヒ型 (化学吸着)

$$X = k \times C^{(1/n)}$$

$$\log X = (1/n) \times \log C + \log k$$

(2) ラングミュア型 (物理吸着)

$$C/X = (1/b) \times C + 1/ab$$

X: 吸着量

a, b, k, n: 定数

C: 重金属イオン濃度

活性炭の吸着機構は、前者の物理吸着であることはすでに報告されているが、今回のヘビノネゴザはこれまでの吸着量から判断して、化学吸着の機構をとるものと推論して検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 吸着剤中の金属含有量

吸着剤として使用したヘビノネゴザとセイタカアワダチ草は、前処理として蒸留水中でホモジナイゼーションしているため、可溶性の金属化合物はほとんど除去されたものと推定される。

その一方で吸着剤に強く結合している金属や水に難溶性の金属化合物中の金属の量を測定するため、吸着剤を濃硝酸で加熱分解した後蒸留水で一定量にし、原子吸光光度計で測定した。その結果を Table 1 に示した。ヘビノネゴザの根は銅の含有量が高く、その生育地が銅鉱山跡地であったことが伺われる。その他の重金属の含有量は低い値を示し、カドミウム>鉛>亜鉛>クロム>ニッケルの順であった。

尚、アルカリ金属やアルカリ土類金属は、試料をホモジナイゼーションする過程で溶出され、吸着剤中にはほとんど残存していないことが示された。

一方、喜多方で採取した移植前のヘビノネゴザの根を直接分析すると、銅は 120 ppm、カドミウムは 54 ppm、亜鉛は 235 ppm であり、Table 1 に示した移植後のヘビノネゴザより多量の重金属を含むことが分かった。移植して一年間、重金属の少ない培養液で栽培したことで、重金属の含有量が低下したと考えられ、このことで吸着剤としてより利用し易くなったものと思われる。また、移植前後で亜鉛含有量が大きく変化したのは、移植した後に根・根茎部中の亜鉛が葉部に移行し、秋には葉が枯れたことが原因している。

Table 1 吸着剤（試料の各部位）中の重金属含有量 (ppm)

重金属	ヘビノネゴザ			セイタカアワダチ草		
	根	根茎	葉	根	根茎	葉
Cu	36.0	8.75	1.69	0.40	0.17	0.38
Cd	13.5	6.56	1.09	0.08	0.03	0.02
Pb	5.62	5.24	0.86	0.13	0.04	0.02
Zn	2.21	4.01	5.11	1.05	0.94	1.07
Cr	0.21	0.04	0.05	0.05	0.03	0.25
Ni	0.02	0.03	tr	tr	tr	tr

備考：“tr” は定量下限未満であることを示す

3.2 吸着剤による重金属イオンの吸着量

ヘビノネゴザによる各重金属 (II) イオンの吸着量は Cd、Cu、Pb に対して特に大きく、次いで Cr (III)、Ni、Zn が大きかった。また部位で比較すると、いずれの重金属イオンにおいても根茎部への飽和吸着量が大きい値を示した。その例としてヘビノネゴザ各部位の Pb および Cu の吸着量を Fig. 3、Fig. 4 に示した。

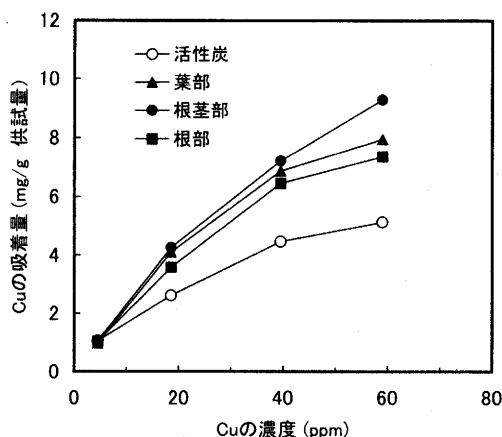


Fig. 3 ヘビノネゴザの各部位および活性炭による銅イオンの吸着量

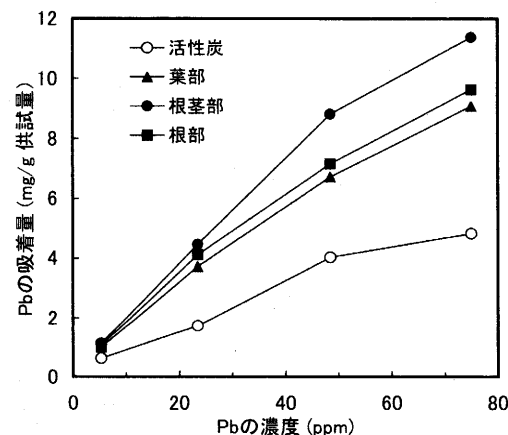


Fig. 4 ヘビノネゴザの各部位および活性炭による鉛イオンの吸着量

Table 2 重金属 (II) イオン (100 ppm) の吸着率 (%)

試料		Cu	Zn	Pb
ヘビノネゴザ	根	88.4	71.9	91.0
	根茎	93.7	82.3	92.8
	葉	90.4	76.0	81.2
アワダチ草 セイタカ	根	61.9	51.9	90.8
	茎	62.7	59.0	96.2
	葉	60.1	72.6	60.2
活性炭		70.2	57.1	66.4

また Table 2 に示したように、各重金属イオンに対する吸着率は一般にヘビノネゴザ>セイタカアワダチ草>活性炭の順であったが、鉛イオンに対してはセイタカアワダチ草の茎部がヘビノネゴザの根茎部より大きな吸着率を示した。

3. 3 吸着率におよぼす温度と pH の影響

物理吸着と化学吸着を確認する一方法として、温度の影響の調査を行った。Table 3 に示したように、ヘビノネゴザは高温でも吸着量は減少しなかった。一方、活性炭はやや減少したことから物理吸着による因子が大きいのと言えよう。尚、詳細には次項 3. 4 で吸着機構を検討することにする。

また、ヘビノネゴザに強く吸着した重金属イオンを脱離させることを目的として、溶液の pH が 1.0、2.0、4.0、6.0 の各条件下での重金属イオンの吸着率を測定した。その結果、pH 2.0 でほとんど吸着しなくなる重金属イオン（亜鉛・カドミウムイオン、Fig. 5）と pH 1.0 で吸着しなくなる重金属イオン（銅・鉛イオン、Fig. 6）に分かれることを得た。ヘビノネゴザの根部・根茎部・葉部のいずれの部位においても同様の傾向が見られた。

結果は示していないが、セイタカアワダチ草に強く吸着した鉛は、ヘビノネゴザと同様に pH 1.0 で吸着率が低下した。

3. 4 吸着機構の検討

重金属イオンの吸着機構を検討するため、平衡濃度と吸着量の関係からヘビノネゴザと活性炭のフロイントリッヒ型の吸着等温線 ($\log C$ と $\log X$ の関係) を描き、相関係数 R^2 と定数 k 、 n を求めて Table 4 に示した。

Table 3 重金属 (II) イオンの吸着量 (mg/g) におよぼす温度 (°C) の影響

		低温 5.5~6.5°C	中温 14.5~15.5°C	高温 24.5~25.5°C
ヘビノネゴザ 根茎	Cu	9.39	10.12	10.32
	Zn	6.71	6.88	7.32
	Pb	7.84	8.81	9.39
	Cd	9.48	9.86	10.25
活性炭	Cu	3.55	4.26	3.71
	Zn	3.16	3.45	3.02
	Pb	3.45	4.04	3.59
	Cd	4.23	4.66	4.42

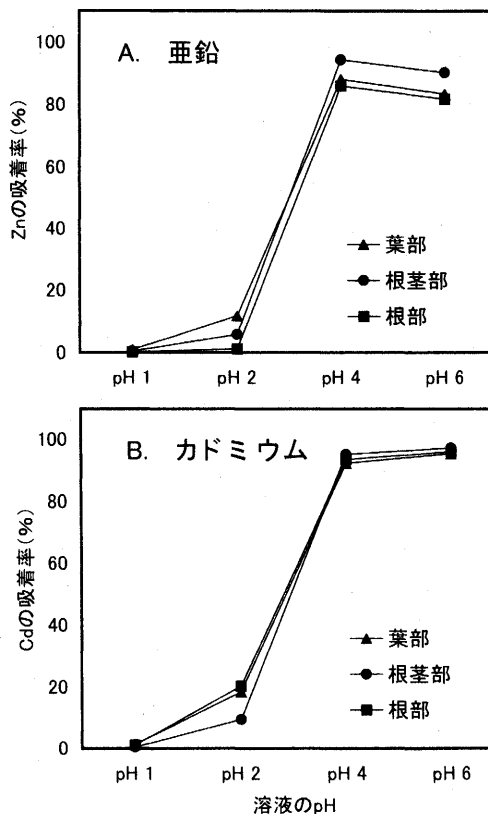


Fig. 5 ヘビノネゴザの亜鉛イオンおよびカドミウムイオンの吸着率に与える pH の影響

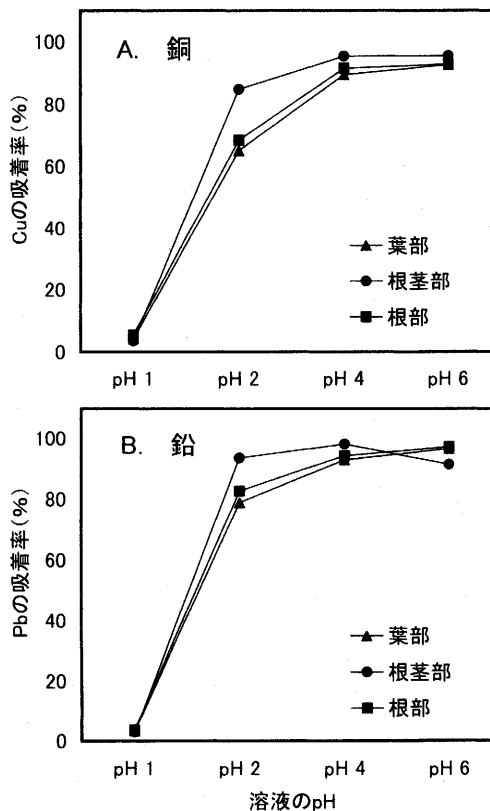


Fig. 6 ヘビノネゴザの銅イオンおよび鉛イオンの吸着率に与える pH の影響

ヘビノネゴザは吸着等温線の相関係数 R^2 が大きく Pb、Cu、Zn、Cd、Cr(III)、Ni イオンのいずれも 0.999 ~ 0.986 であったことから、ヘビノネゴザに対するこれらの重金属イオンの吸着は、フロイントリッヒ型の化学吸着であると推定された。一方、活性炭の相関係数は 0.956 ~ 0.901 と小さく、点のバラツキも大きかった。特に活性炭に対する Pb、Cr(III)、Ni イオンの吸着は、ラングミュア型物理吸着性が強いことが推定された。

Table 4 フレンドリッヒ吸着等温線の相関係数 R^2 と定数 k 、 n (14.5 ~ 15.5°C)

			1/n	k	R^2
Pb	ヘビノネゴザ	根茎	0.912	0.055	0.999
		根	0.793	0.042	0.986
		葉	0.836	0.093	0.993
	活性炭		0.805	0.322	0.905
Cu	ヘビノネゴザ	根茎	0.897	0.046	0.998
		根	0.829	0.052	0.992
		葉	0.882	0.057	0.994
	活性炭		0.745	0.043	0.956
Zn	ヘビノネゴザ	根茎	0.800	0.064	0.996
		根	0.707	0.047	0.990
		葉	0.702	0.061	0.992
	活性炭		0.633	0.204	0.929
Cd	ヘビノネゴザ	根茎	0.885	0.022	0.998
		根	0.831	0.037	0.994
		葉	0.909	0.015	0.999
	活性炭		0.629	0.010	0.924
Cr	ヘビノネゴザ	根茎	0.737	0.033	0.992
		根	0.541	0.041	0.995
		葉	0.738	0.021	0.993
	活性炭		0.320	0.012	0.903
Ni	ヘビノネゴザ	根茎	0.743	0.043	0.996
		根	0.751	0.040	0.992
		葉	0.775	0.052	0.994
	活性炭		0.655	0.196	0.901

そこで、ヘビノネゴザの化学吸着力を確認するため、銅とカドミウムを吸着したヘビノネゴザからトリス緩衝液を用いて抽出液を調製し、Fig. 7 の操作で金属を含有する画分を分画したところ、その画分にはペクチン酸とペプチドが含まれていた。したがって重金属を強く吸着する物質はペクチン酸とシステイン、メチオニンを多く含むペプチドと考えられる。尚、メチオニンの含有量が多いのは、ヘビノネゴザを鉱山跡地から採取したことが原因と思われる。データは示さないが、銅や亜鉛を加えてヘビノネゴザを栽培すると、メチオニンが多くなることを確認している。

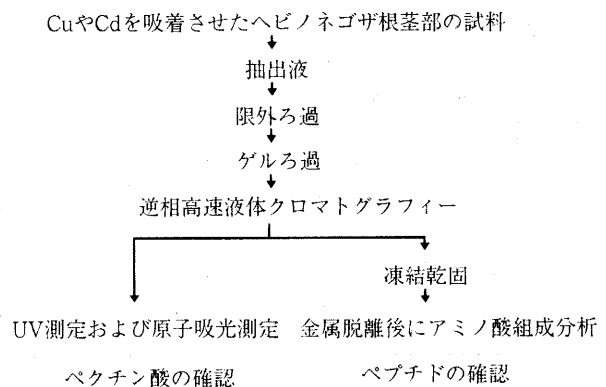


Fig. 7 重金属の吸着に関する物質の分画と同定

Table 5 ヘビノネゴザ根茎部から分画したペプチドのアミノ酸組成

アミノ酸	モル分率	アミノ酸	モル分率
Cys	9.11	Gly	9.65
Met	16.45	Val	4.82
Ser	6.47	Leu	6.25
Glu	5.92	Phe	22.81

4. 結 言

排水中に含有する有害な重金属イオンの吸着除去には、共存イオンの影響を受けず、吸着力が強く、安価な吸着剤が適している。そこで、ヘビノネゴザとセイタカアワダチ草を植物質の吸着剤として用いて、重金属イオンの吸着量と脱離する pH を測定した。

その結果、有害なカドミウムイオン・鉛イオン・銅イオンを特異的に吸着したのは、ヘビノネゴザ根茎部であった。しかし実用的には葉を用いることが経費の削減になると考えられる。ヘビノネゴザは多年草で、

秋には葉部が枯れ翌年の春先に新芽が伸び成長する。夏季に根や茎を残して葉部を刈り取ると、翌年そこから再び新しい葉部が成長するので、毎年移植する必要はない。刈り取った葉部は粉碎した後、風乾して吸着剤とする。葉部の吸着剤をカラムに充填して排水を流入することにより吸着除去処理が有効であることを確認している。尚、事業所排水中の重金属除去や共存物質等の影響については次報にて報告する。

吸着した重金属イオンはpH1.0の塩酸酸性溶液で完全に脱離するので、吸着後に重金属を回収することが可能である。また、その重金属を脱離させた葉部の吸着剤を再度利用しても、吸着率が10%程減少するがその吸着剤としての使用に問題はないことを得た。また、この吸着剤は低温で数年間保存することができ、不用になった葉部は栽培地の肥料として処分することもできる。

以上の結果より、ヘビノネゴザは多年草で重金属を含む乾燥地に精力的に成長するため栽培も簡単で、安価な吸着剤として利用することができる。

参考文献

- 1) 渡辺紀元、岸政美、公害と対策、27、211、1991
- 2) 木村優、公害と対策、19、341、1983
- 3) 南澤磨優覧 他、日化、2002、459
- 4) 酒井雄一郎、福岡辰彦、本浄高治、日化、1991、416
- 5) 小林靖明、引地宏、福島高専紀要、39、53、1999
- 6) Kaneta M., Hikichi H., Endo S. and Sugiyama N., Agric. Biol. Chem., 47, 417, 1983
- 7) Kaneta M., Hikichi H., Endo S. and Sugiyama N., Environ. Heal. Pers., 65, 33, 1986