

植物繊維類のセシウム及びストロンチウムイオン吸着能評価

石川 彰彦*・石本 彩・水島 志穂

岡山大学大学院教育学研究科, 〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

(平成 24 年 10 月 31 日受理)

Evaluation of Fiber Crops as Adsorption Materials for Cesium and Strontium Ions

Teruhiko Ishikawa*, Aya Ishimoto and Shiho Mizushima

Graduate School of Education, Okayama University, 3-1-1, Kitaku-Tsushimanaka, Okayama 700-8530, Japan

Abstract: After the accident of atomic power plants in Fukushima, Japan, the removal of radioactive materials released to environment is most important task and rapid response to the severe problem is required. It is well known that various biomass have adsorption ability for toxic metal ions from aqueous media. We have evaluated the adsorption ability of many fiber crops for cesium and strontium ions. As the results, several fiber crops have considerable ability for the adsorption of such metal ions and are useful for a water and soil purification system in large scale.

Key words: cesium, strontium, adsorption, radioactivity, fiber crops

1. 緒言

生命にとって水は必要不可欠であり、その浄化は人間生活を含め、地球規模で大切なことである。福島原発事故により、土壌、河川、海洋汚染は深刻化し、環境浄化や体内除染を含めた放射性物質の除去対策が、国内外で大きな問題となっている。未だ事故は収束に至らず、原子炉冷却に伴い大量に排出される放射能汚染水の処理も解決されていない。汚染水や土壌の浄化は、主に金属イオン吸着物質であるゼオライト類を用いて行なわれているが、その膨大な処理量に対処出来ているとは言えず、より有効な吸着物質の利用など、迅速な対応が必要である。また放射性物質の拡散による飲料水や農業への影響、汚染食物摂取による内部被爆についても、対策が急務となっている [1-3]。特に問題視されている放射性同位体は、中寿命核分裂生成物である Cs-134, Cs-137, Sr-90 であり、環境では主にイオンあるいは金属酸化物として存在している。

キチン、キトサン、アルギン酸などの多糖類が、金属イオン吸着能を有することは良く知られており、放射能問題の対処法として、それらバイオマスの利用が期待されている (Fig.1)。本研究では植物繊維類の利用に注目した。

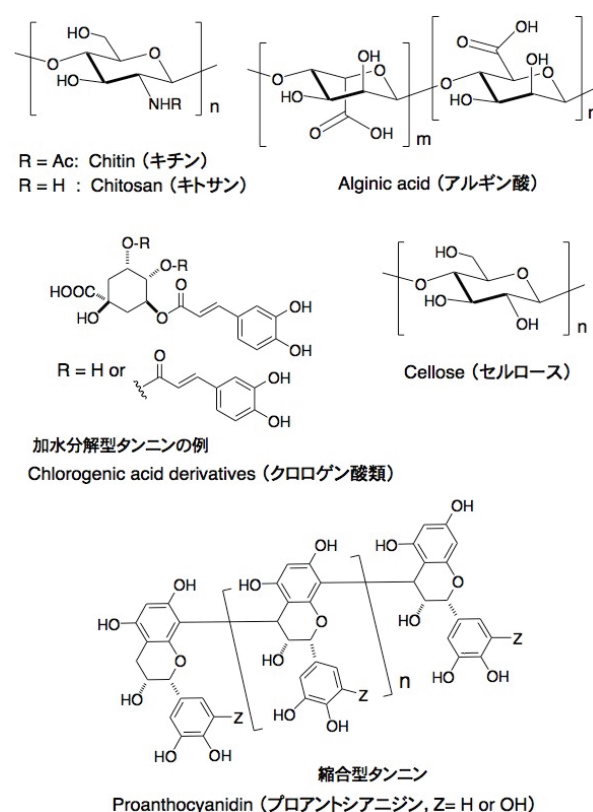


Fig. 1 幾つかのバイオマス、植物体の構造要素

*連絡先, Corresponding author

E-mail: teruhiko@cc.okayama-u.ac.jp

植物繊維は、植物細胞の骨格形成を担うセルロースを主成分とし、複合多糖類であるヘミセルロース、ペクチン、高分子フェノール性化合物リグニン等から構成されており、籾殻などケイ酸質を多く含むものもある [4]。また加水分解型タンニン、フラボノイド重合体である縮合型タンニン (Fig.1) を含む植物体も多く [4,5]、その吸着剤としての利用や、水に不溶性のタンニン類を合成繊維や合成高分子に担持し、金属イオン吸着剤とする方法が知られている [6,7]。

幾つかの植物繊維類について、Pb, Cd, Cu などの有害重金属イオン吸着能は調査されているが [8,9]、本研究ではセシウム、及びストロンチウムイオン吸着能を評価することにより、放射能除染に関して有用な植物繊維の探索と、その利用方法を立案した。

2. 実験

2.1 吸着素材の準備

市販の合成ゼオライト (和光, HS-320-HY, 粒径約 1 μm)、陽イオン交換樹脂 (Aldrich, Dowex 50W hydrogen form, 50-100 mesh)、キトサン (関東化学, 100-200 mesh) を購入し用いた。黒大豆皮は、市販の黒大豆から採取し、乾燥し粉末として用いた。黒豆茶、麦茶、緑茶、紅茶、ウーロン茶、ビール粕、コーヒー殻は市販の粉末を、籾殻、ミカン皮は市販のものを粉末とし、熱湯処理して水溶性成分を除去した後、乾燥させて用いた。イチョウ葉、柿葉は、紅葉の時期に採取したものを粉末とし、熱湯処理して水溶性成分を除去した後、乾燥させて用いた。ソバ殻、くん炭 (籾殻およびソバ殻) は市販のものをそのまま使用した。使用した植物由来の素材については、粉末の径を 1~2 mm 程度に調製した。

2.2 植物繊維類の Cs^+ , Sr^{2+} , 及び Ca^{2+} イオン吸着能評価

塩化セシウム水溶液、塩化ストロンチウム水溶液、あるいは塩化カルシウム水溶液 (それぞれ 0.10 mmol/L) 10 mL に金属イオン吸着剤 (0.10 g) を加え、24 時間静置した後、その上澄み液について原子吸光スペクトル (島津製作所 AA-6300, ファーネス, 液滴法) を測定し、既知濃度溶液の検量線から金属イオン濃度を求め、各吸着剤について溶液中からの金属イオン除去率を算出した。植物繊維類のイオン吸着効率を、金属イオン吸着剤として知られるゼオライト、陽イオン交換樹脂、キトサンと比較し評価した (Table 1)。塩化ストロンチウムの海水溶液 (0.10 mmol/L, 10 mL に対し吸着剤 0.40 g 使用) からの Sr^{2+} イオン除去実験についても同様に行なった。

また塩化セシウム水溶液、あるいは塩化ストロン

チウム水溶液 (それぞれ 0.01 mmol/L) 10 mL に金属イオン吸着剤 (20~40 mg) を加え、溶液中からの金属イオン除去率の時間変化を、原子吸光スペクトル測定により算出した (Fig. 3,4)。

2.3 植物繊維類を用いた放射能除去実験

放射能汚染を受けている地域 (東京都内) の土壌を採取し、0.01 M 塩酸で処理し、ろ過すると、放射能を有する水溶液が得られ、これを簡易測定器 (ALPHA iX3000, β , γ 線検出, ドイツ製) により放射能 (Bq/kg) を求めた。この水溶液 (100 mL) に植物繊維類 (3 g) を加え、1 時間静置した後ろ過する。得られた水溶液の放射能を測定し、放射能除去剤としての機能を評価した。バックグラウンドとしては精製水の値を用いた。実験は土壌を採取した現地で行なった。

3. 結果と考察

3.1 植物繊維類の金属イオン吸着能評価

各種吸着剤を用いた、水溶液中からの金属イオン除去率を Table 1 に示した。金属イオン吸着剤として実際に使用されているゼオライト、陽イオン交換樹脂と比較し、植物繊維類が有する機能を評価した。合成ゼオライトや陽イオン交換樹脂には及ばないものの、高い Cs^+ , Sr^{2+} イオン除去率を示した素材が多く見出された。特に黒大豆由来のもの (Entry 4,5)、紅茶、ウーロン茶殻 (Entry 8,9)、くん炭類やイチョウ葉 (Entry 12-14) は有用である。黒大豆皮は、プロアントシアニジン含有量が非常に高い植物体として知られているが [5]、総じてタンニン含有量は、金属イオン吸着能に反映されている。機能が低い素材であっても、幾つかを混合して金属イオン吸着能を向上させることは可能であろう。 Sr^{2+} , Ca^{2+} イオン除去率の結果より、幾つかの植物繊維は金属イオン吸着に、選択性を有していることが明らかとなった (Entry 5,14,17)。また、この実験で Ca^{2+} イオンを吸着させた黒大豆皮を用い、 Sr^{2+} イオン除去実験を行なったところ、同様に高い除去率を与え、 Ca^{2+} イオンを放出するという結果も得られた。このようなイオン交換機能を有する植物繊維は、今後の検討で更に見出される可能性がある。プロアントシアニジンへの金属イオンの結合については、フェノール性水酸基に対するイオン、配位結合に加えて、その立体構造から π -配位の関与も想定される (Fig.2)。 π -配位性の高さは重金属や配位子の種類により異なり、このことがイオン交換機能に関連するかもしれない。植物体の構造要素と、イオン選択性の関連については明確にできないが、生物に有用なイオンを吸着せず、有害金属イオンを取り込むようなものは、内部被爆

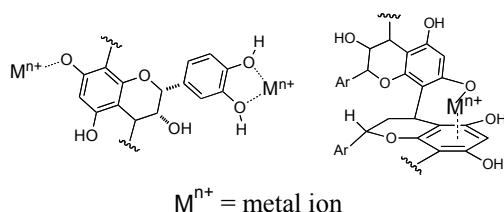
Table 1 各種吸着剤、植物繊維類の金属イオン除去率（24時間）

Entry	吸着剤	Cs ⁺ 除去率 ^a (%)	Sr ²⁺ 除去率 ^a (%)	Ca ²⁺ 除去率 ^a (%)	海水からの Sr ²⁺ 除去率 ^c (%)
1	合成ゼオライト	>99	96	95	81
2	陽イオン交換樹脂	>99	98	94	91
3	キトサン	71	7	<5	—
4	黒大豆皮	95	96	93	—
5	黒豆茶殻	97	91	88	85
6	麦茶殻	77	57	<5	—
7	緑茶殻	48	91	97	82
8	紅茶殻	63	95	85	80
9	ウーロン茶殻	83	95	83	80
10	米粉	73	90	82	—
11	ソバ殻	46	95	86	77
12	くん炭（米粉）	79	97	91	84
13	くん炭（ソバ殻）	93	82	10	80
14	イチョウ葉	89	77	<5	—
15	柿葉	<5	96	77	—
16	ミカン皮	<5	58	93	—
17	ビール粕	87	46 (81) ^b	<5	85
18	コーヒー殻	56	76	81	81

^a金属イオン 1.0×10⁻⁴M 水溶液10 mLに対して、吸着剤 0.10 g使用 ^b()内は吸着剤 0.30 g使用の値

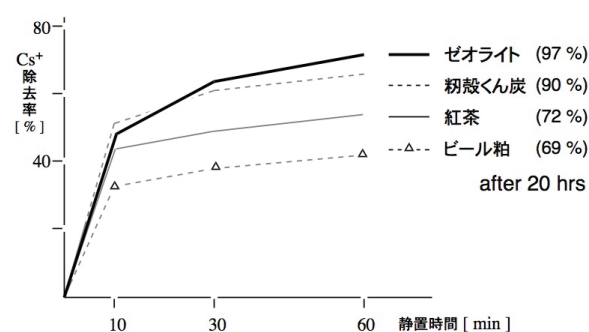
^cSrCl₂ 1.0×10⁻⁴M の海水溶液 10 mL に対して吸着剤 0.40 g 使用

を軽減する除染食として有用である。Cs⁺-K⁺イオン吸着選択性についても今後検討する。

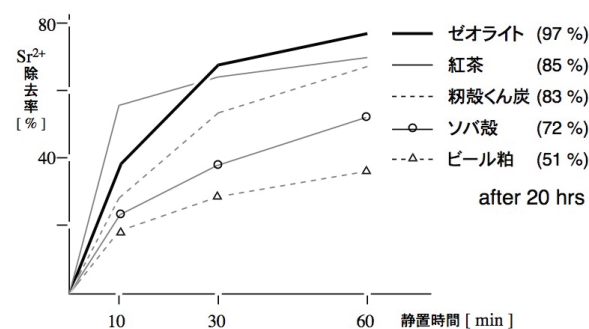
**Fig. 2** 縮合型タンニンによる金属イオン補足

海水からのSr²⁺イオン除去実験をいくつかの素材で行なったところ、合成ゼオライトを上回るものも見出された。海水は多くの金属イオンを高濃度で含むため、Sr²⁺イオン除去には吸着剤の量を増やす必要があった。この中で海水中でもSr²⁺イオン吸着能が低下しないビール粕（Entry 17）の結果は興味深く、前述のイオン吸着選択性との関連が示唆された。海水からのCs⁺イオン除去も重要な知見となるが、今回の原子吸光スペクトル測定では、セシウム検出に関して定量性が得られなかった。これは他の金属との分光干渉が原因と考えられるが、今後別の分析方法により明らかにしたい。

Cs⁺、Sr²⁺イオン除去率の時間変化についても調査した（Fig. 3, 4）。



^aCsCl 1.0×10⁻⁵M 水溶液 10 mL に対してゼオライト 20 mg、植物繊維 40 mg 使用

Fig. 3 Cs⁺イオン除去率の時間変化^a

^aSrCl₂ 1.0×10⁻⁵M 水溶液 10 mL に対して吸着剤20 mg使用

Fig. 4 Sr²⁺イオン除去率の時間変化^a

イオン除去に関しては、いずれも実験開始から初期の吸着速度が大きく、その後は緩やかな変化となった。ゼオライトは高機能であるが、籾殻くん炭を倍量用いれば、同様の吸着速度が得られた。また Sr^{2+} イオン除去速度について、紅茶殻は初期段階でゼオライト以上の結果を与えた。この様なイオン除去率の計時変化データは、実際に水中から放射能除去を行なう場合に重要なものと考えている。

3.2 植物繊維類の放射能除去剤としての評価

放射能汚染を受けている地域の土壌から、植物繊維類を用いて放射性物質除去が可能か実験を行なった。採取した土は簡易測定器による計測で約5000 Bq/kgであり、これに0.01 M HCl (100 mL)を加え攪拌 (10 min)、ろ過後計測すると、約400 Bq/kgの放射能を有した水溶液が得られた。その水溶液に吸着剤 3 g (ビール粕,あるいは籾殻くん炭)を入れて1時間放置し、ろ過後、水溶液の放射能を測定するとバックグラウンドの値まで低下していた (Fig. 5)。使用した簡易測定器は、非遮蔽下では100 Bq/kg程度の誤差があるが、それを考慮しても有為な除染効果が確認された。測定精度の向上、用いる植物繊維の種類と量、ゼオライトとの比較などと併せて今後精査が必要であるが、今回の実験結果は、植物繊維類を放射能除去剤として用いる上で有用な知見と考えている。

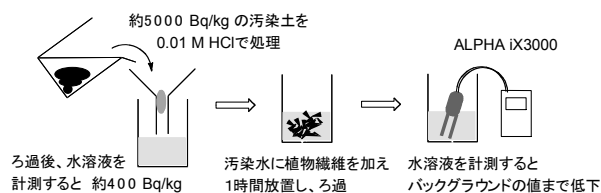


Fig. 5 簡易放射能除去実験

4. 結 語

本研究においては、様々な植物繊維類が Cs^+ 、 Sr^{2+} イオン吸着剤として有用な素材であることを明らかにした。これらのバイオマスは天然資源として、あるいは農業、各種飲料産業から潤沢に得られ、小規模な浄水装置だけでなく、大規模な放射能除染作業において、コスト面でも対応可能と考えられる。ゼオライト等の無機化合物では、その含放射性物質吸着剤の増量とともに保管場所の確保が問題となる。植物繊維類を用いる方法は、放射性物質を拡散しない適切な焼却や微生物処理により、その重量、体積を低減できる利点を有する。本法は水の浄化方法として広く用いることができるが、具体的な応用技術の可能性について以下に挙げる。これらの試みにつ

いては、化学系企業を中心とした連携で技術開発を進めている。

・放射能汚染水処理への適用：福島原発で問題となっている高濃度汚染水処理は、ゼオライト等を吸着剤とした自動化装置で行なわれているが、その膨大な量に対応できているとは言えない。その汚染水処理における前処理段階で植物繊維類を使用することで、処理の効率化が可能と考えている。また飲料水や農業用水（特に水耕栽培）の浄化や、河川、湖沼汚染の改善にも応用可能である。

・放射能汚染焼却灰処理への適用：汚染地域のがれきや生活ゴミの焼却により、高濃度放射能汚染灰が生成し、国内各地で処理方法が問題となっている。汚染灰を湿らせた植物繊維と混合することで、飛沫の生成や、保管時の放射能漏洩を吸着により抑えて、作業員の被爆も軽減できると考えている。

・土壌の除染、農作の改善：土壌に吸着した放射能物質の除去は極めて困難であるが、植物繊維類を袋詰めするなどして土の中に一定期間埋めて回収することで、ある程度の除染は可能であろう。また野菜等の栽培において、苗床に適切な植物繊維類を使用し、そのまま畑に植えることで、根からの放射性金属イオンの吸収を抑え、作物の汚染低減が期待される。このような方法は、安全な農作物を提供するために極めて重要となる。

・放射能除染食としての利用：内部被爆は癌、白血病など様々な疾患の原因となる [1-3]。消化吸收されにくい含タンニン植物繊維類は、食物摂取時に内部被爆のリスクを低減するためのサプリメントとしても有用と考えられる。実験結果 (Table 1) より、食用の黒大豆皮や麦の穂を炒ったはったい粉、古くから薬用に供されているイチョウ葉 [10]などを候補として検討している。

謝 辞

原子吸光スペクトル測定においては、岡山大学自然生命科学研究支援センターの協力を、また本技術の特許化 [11]、広報等では、岡山大学研究推進産学連携機構、及び知的財産本部に協力頂きました。ここに感謝致します。

参考図書、文献等

1. A. V. Yablokov, V. B. Nesterenko, A. V. Nesterenko “Chernobyl-Consequence of the Catastrophe for People and the Environment” *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Vol. 1181 (2009)
2. Y. I. Bandazhevsky 著, 久保田護 訳 “放射性セシウムが人体に与える医学的・生物学的影響-チ

- ェルノブイリ原発事故被爆の病理データ”, 合同出版 (2011)
3. 核戦争防止国際医師会議ドイツ支部 著, 松崎道幸 訳 “チェルノブイリ原発事故がもたらしたこれだけの人体被害-科学的データは何を示している”, 合同出版 (2012)
 4. 秋山俊博, 小池一男, 木島孝夫, 羽野芳生, 堀田清, 増田和夫, 宮澤三雄, 安川憲 “資源天然物化学” 共立出版 (2002)
 5. 食品機能性の化学 (株) 産業技術サービスセンター発行 (2008)
 6. 松葉しほり, 橋田光, 牧野礼, 大原誠資 “ヤシ殻タンニン-ヤシ殻炭複合体の調製とその重金属吸着材能”, 日本木材学会大会研究発表要旨集 Vol. 59, 1015 (2009)
 7. 特開 2002-361077 「固定化タンニン製剤, 及びその製造方法, 固定化タンニン製剤を用いる金属イオンの除去と回収」, 室町ケミカル株式会社 (2002)
 8. M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, N. Takai “Adsorption behavior of Heavy Metals on Biomaterials” *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 5606.
 9. M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, N. Takai “Adsorption Behaviours of Copper and Cadmium on Roasted Coffee Beans” *Chemistry in Australia*, **2004**, 71, 17.
 10. 中薬大辞典 上海科学技術出版社, 小学館編 (1985)
 11. 特願 2012-092983 「放射性物質の除去剤」, 岡山大学 (2012)