

## [研究ノート] 米ヌカを用いた学生実験廃水の処理の試み

本田数博<sup>1</sup>・吉川貴之<sup>2</sup>・畠山雅史<sup>3</sup>・笹本忠<sup>4</sup><sup>1</sup> 応用化学科 (honda@chem.kanagawa-it.ac.jp)<sup>2</sup> 大学院工学研究科応用化学専攻修了(2004 年度)<sup>3</sup> 工学部応用化学科卒業 (2006 年度)<sup>4</sup> 応用バイオ科学科

## Processing of Experimental Waste Water of Laboratory using the Rice Bran

Kazuhiro HONDA<sup>1)</sup>, Takayuki YOSHIKAWA<sup>2)</sup>, Masashi HATAKEYAMA<sup>3)</sup>, Tadashi SASAMOTO<sup>4)</sup>

## Abstract

The processing using the rice bran of a waste water discharged in a laboratory experiment of analytical chemistry was examined. The rice bran showed a good pH buffer action for an acidic aqueous solution of pH2 which prepared the sulfuric acid. From the result of the EDX measurement, it was confirmed that the element of Cr, Cu, Fe, Mn and Pb which is included in the experiment waste water made chemisorption in the rice bran. From the result of an atomic absorption measurement, the proportion of adsorption of the  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ion was 71, 83, 32, 32 and 46%, respectively. Though the selective adsorption character for 5 kinds of heavy metal ion was not recognized, there was the remarkable adsorption on  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ion.

Key Words: Rice bran, pH buffer, Heavy metal ion., Adsorption., Experiment waste water.

## 1. 緒言

大学の教育・研究活動に伴う廃液は事業系廃棄物に分類される。特に、化学関連の施設からは重金属イオン、キレート剤、有機溶媒など多種多様な化学物質が排出される。応用化学科における学生実験廃液は授業科目ごとにポリタンクに分別破棄するよう学生に徹底指導し、排水処理施設への流入を原則禁止とし、処理の負担軽減および公共水域への流出防止に努めている。学生実験を担当する教員は廃液に混入した化学物質の種類およびその pH 値の把握に努め、産廃業者への処理委託の際にそれらの情報も併せて連絡している。

19 種類に分類される産業廃棄物のうち、酸性およびアルカリ性の廃液は廃酸および廃アルカリと分類される。特に、水素イオン濃度指数(pH)が 2.0 以下の廃酸および 12.5 以上の廃アルカリはそれぞれ特別管理産業廃棄物に指定されるため、それらの廃液は高度処理が要求される為に処理コストは高くなる。そのため、産廃業者への処

理依頼の前には pH 制御は経費削減の意味においても必要不可欠である。

著者らは 2006 年度まで応用化学科 1 年生の前期に配当されていた「分析化学実験 I」において排出される廃液がしばしば低 pH 値の状態になることから、水酸化ナトリウムなどのアルカリ中和剤の投与による適切な pH 制御を行ってきた。なお、「分析化学実験 I」は 2007 年度より「分析化学実験」に統合されている。

一般の化学実験(教育)現場において排出される廃酸や廃アルカリが特別管理産業廃棄物の対象となりうることは決して珍しくない。また、他の実験テーマにおいても廃液中には重金属イオンを含む廃酸の排出は多い。

「分析化学実験 I」の科目内容には、例えば第 2 属 A ( $\text{Pb}^{2+}$ イオン、 $\text{Cu}^{2+}$ イオン)、第 3 属 ( $\text{Fe}^{3+}$ イオン、 $\text{Cr}^{3+}$ イオン) および第 4 属 ( $\text{Mn}^{2+}$ イオン) の陽イオンの定性分析とその系統的な分属を行なう(定性分析)。

図 1 のフローチャートは、5 種類の重金属イオンを含

む水溶液から第2属Aの陽イオンを沈殿物として分離した後の手順の一例を示している<sup>2)</sup>。最終的にクロム酸鉛 ( $\text{PbCrO}_4$ ) およびヘキサシアノ鉄(II)酸銅 ( $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) などの不溶性(沈降性)の化合物を含む硝酸( $\text{HNO}_3$ )、酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )からなる酸性廃液が排出される。途中に排出される高濃度の塩酸( $\text{HCl}$ )も含まれることから、結果としてポリタンクの廃液は酸性を呈するリスクが生じる。さらに、学生は個々の試薬を過剰に加える傾向にあるため、廃水中には未反応の重金属イオンが残留するリスクも大きい。

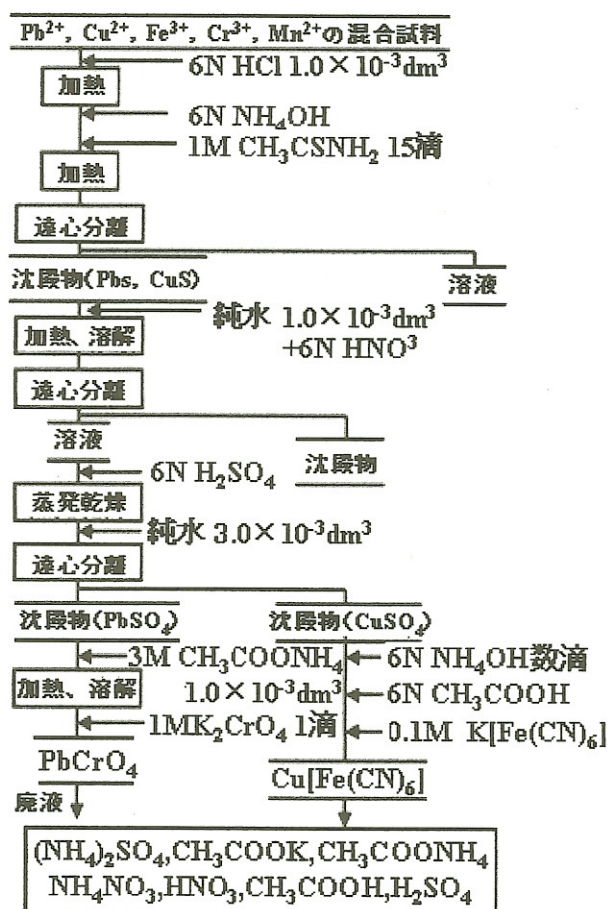


図1 第2属A、第3属および第4属の金属陽イオンを含む水溶液からの第2属Aイオンの定性分析

著者らは米ヌカが様々な低 pH の酸性水溶液 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) に対し、優れた pH 緩衝作用を有することを報告している<sup>2)</sup>。さらに、米ヌカは  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含む酸性水溶液に対して良好な pH 緩衝作用を有すると同時に吸着剤としての作用も有することを報告している<sup>3)</sup>。

米を主食とする我国を含めた広範囲なアジア地域において、米ヌカは安価で、安定供給可能なリサイクル農産物である。流通機構の構築は容易と期待できる。

これからの水質保全技術には、省エネルギー化、低コスト化および効率化が要求されている。これまで、米ヌカの多くは焼却されてきたことから、近年問題視される中国などの新興工業国における重金属イオンによる水質汚染の浄化への利用の可能性は検討の余地があると著者らは考えられる。

さらに、IT 産業における銅プリント基板などのエッチング処理工程、鉄板の酸洗浄工程など様々な金属表面処理工程において排出される多量の有価重金属イオンを含む廃酸の再資源化は、ゼロエミッションの観点からも今後その要求は高まると予想される。

本研究ノートにおいては身近な化学教育の現場において排出される重金属イオンを含有する廃酸に対し、米ヌカを用いた pH 制御および重金属イオン吸着特性について検討したので報告する。

## 2. 実験

実験は、30℃恒温槽中において攪拌下において行った。米ヌカは、試料水溶液  $0.2\text{dm}^3$  に対して  $10.0\text{g}$  加えた。試料溶液は、2006 年度に「分析化学実験 I」において排出された廃水を濾過して不溶性化合物を除去したものをを用いた。

pH 測定は pH メーター (東亜電波(株): HM-7E) からのアナログ信号を A/D ボードでデジタル変換した後、にサンプリング時間 5 秒でコンピュータに記録した。水は蒸留水 (和光純薬(株))、pH 値の調整は硫酸 (和光純薬(株): 特級試薬) をを用いた。

米ヌカは、市販の煎りヌカ (幸田商店(株)) をそのまま用いた。煎りヌカは米ヌカ中のトリグリセリドをオレイン酸、リノール酸などの遊離脂肪酸に分解するリパーゼ酵素を失活させる目的で加熱処理したものである。

我々は、予備実験として精米直後の米ヌカの 90℃加熱処理の有無による pH 緩衝作用および重金属イオンの吸着特性について検討した。90℃の加熱温度はリパーゼ酵素の失活温度を意味する。加熱の有無に関わらずそれらの特性は同じであることを確認できたことから、安定的かつ容易に入手可能な市販品を用いることにした。また、



厚木市において入手可能な異なる精米工場から提供される 5 種類の煎りヌカについて検討した。僅かなバラツキは認められるもののほぼ同様な結果を得た。

市販の煎りヌカは 100 パーセント米ヌカと卵殻、塩化ナトリウム、唐辛子、アミノ酸などの旨味成分を配合した、2 種類に分類できる。本実験においては 100 パーセントのものを用いた。

食管法の改正に伴い精米所は地理的に分散する傾向にあり、米ヌカ回収に伴う輸送コストは増加傾向にある。市販の米ヌカは 1 kg 当たり 100 円程度であることから、廃水処理への利用を想定するとコスト高となる。しかし、食品関連の製品であることから品質管理されているので、基礎データ取得の意味においては市販品を用いることに意味があると著者らは考える。将来的には米油抽出後の産業廃棄物としての米ヌカなどの利用を検討すべきであろう。

pH 測定後の米ヌカを含む試料水はろ過により固液分離を行った。米ヌカを含む固体分離物は十分に水洗いを行った後に乾燥した。乾燥後の試料は EDX 測定 (Shimadzu(株):SEM-SSX-550) を行い、米ヌカに吸着した元素の分析を行った。また、ろ過後の分離水溶液は原子吸光光度計 (Shimadzu:AA-6800F) により、米ヌカによる  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの吸着量の評価を行った。また、230℃の加熱処理後の米ヌカを用いた同様の検討を行った。

### 3. 結果および考察

図 2 は 30℃恒温槽中において 10.0g のヌカを 0.2dm<sup>3</sup> 純水に投入し、スターラーにより攪拌した時の pH 値の時間変化を示す。水溶液の pH 値は長時間のオーダーで緩やかに酸性側へとシフトした。これは、米ヌカに含まれる酵母菌による米ヌカ中の栄養分を分解することにより生成する代謝物質の一つであるピルビン酸の生成によると考えられる。なお、1 週間で pH 値は約  $4.5 \pm 0.5$  となった。

図 3 は 30℃恒温槽中において硫酸により初期 pH 値 2.0 に調製した 0.2dm<sup>3</sup> 水溶液に 10.0g の米ヌカを投入し、スターラーにより攪拌した時の pH 値の時間変化を示す。米ヌカの投入直後から pH 値は速やかに中性側へとシフトし、投入後から 20 分で pH 値は約  $6.0 \pm 0.4$  となった。

また硝酸、塩酸およびリン酸により pH 値 2.0 に調製した場合においてもほぼ同一の時間変化を示した。

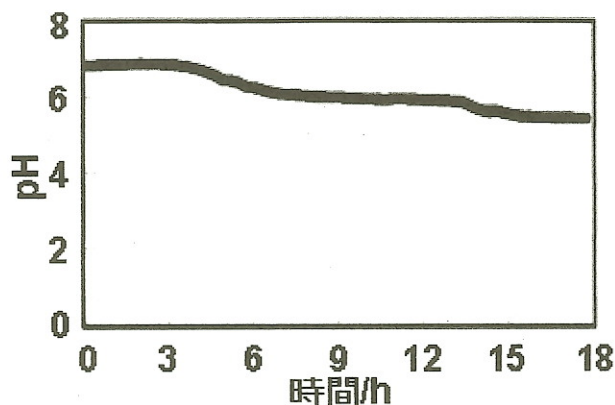


図 2 0.2dm<sup>3</sup> 純水に 10.0g 米ヌカを投入した時の pH 値の時間変化

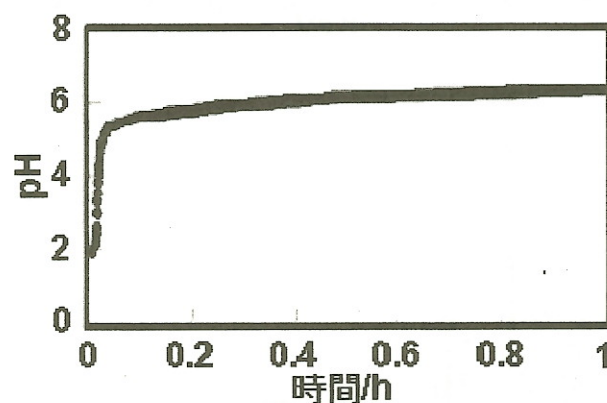


図 3 硫酸により pH2.0 に調製した 0.2dm<sup>3</sup> 純水に 10.0g 米ヌカを投与してからの pH 値の時間変化

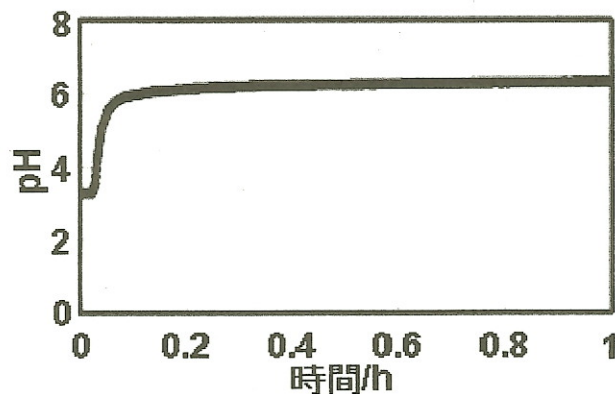


図 4 0.2dm<sup>3</sup> 廃液に 10.0g ヌカを投入した時の pH 値の時間変化

図 4 は 30℃恒温槽中において米ヌカ 10.0g を 0.2dm<sup>3</sup> の実験廃水に投入し、スターラーにより攪拌した時の pH 値の時間変化を示す。廃液の初期 pH 値は約 3.4±1.0 であった。米ヌカ投入から約 5 分で速やかに pH 値は 6.0 に漸近し、約 1 日の攪拌により pH 値は 6.5±0.6 近傍に漸近した。このことから、様々な酸および金属イオンを含む実験廃水に対しても米ヌカは良好な pH 緩衝作用を有することを確認した。

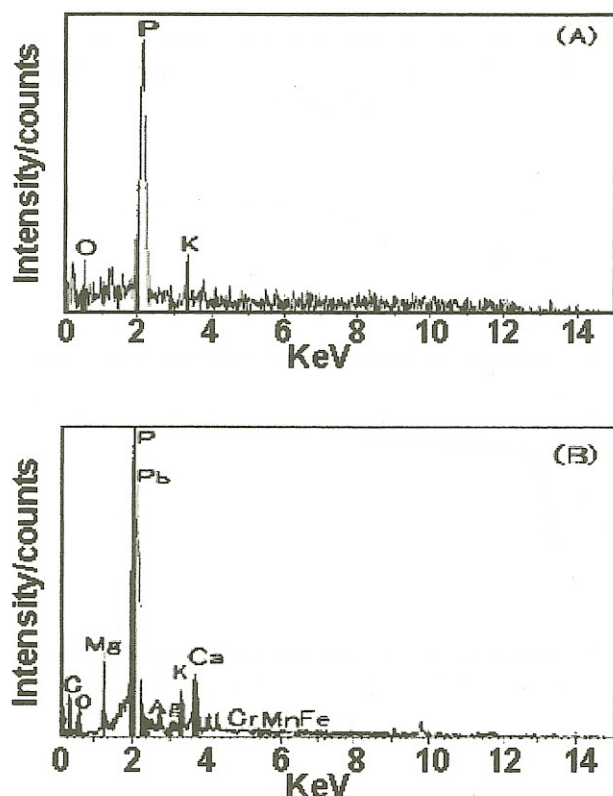


図 5 反応前(A)・後(B)の米ヌカの EDX 元素分析測定

図 5 は投入前の米ヌカ(A)および投入してから 1 時間攪拌後の濾過に得られた固体試料(B)に対する EDX 測定の結果を示す。投入前の米ヌカ(A)の EDX 測定においてはリン(P)元素の存在が確認できる。

一方、1 時間攪拌後の濾過後に得られた固体試料(B)に対する EDX 測定からはリン元素の他に Pb、Cr、Mn、Fe 元素が確認できた。なお、Cu 元素は EDX 測定からは確認できなかった。なお、微量の Ag 元素は「分析化学実験 I」において用いられる他のテーマである硝酸銀の定性分析に由来しており、Mg およびカルシウムは水道水の混入によると考えられる。

EDX 測定の結果から、米ヌカは重金属イオンに対する吸着体であることを定性的に確認した。

表 1 は、原子吸光測定による実験廃水（吸着前）および 30℃恒温槽中において米ヌカ 10.0g を 0.2dm<sup>3</sup> の実験廃水に投入し、スターラーにより 1 時間攪拌した後、ろ過分離液（吸着後）中の Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>および Pb<sup>2+</sup>イオンの濃度を示す。吸着前の実験廃水中の Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>および Pb<sup>2+</sup>イオン濃度は 58.5±2.2、32.7±3.1、47.2±2.4、15.7±1.8 および 24.5±2.5 × 10<sup>-6</sup>mol dm<sup>-3</sup>であった。

一方、吸着後の試料溶液中のそれらの金属イオンの濃度は 16.7±4.2、5.80±3.4、31.9±2.7、10.7±1.9 および 13.3±2.1 × 10<sup>-6</sup>mol dm<sup>-3</sup>であった。5 種類の重金属イオン全てに対して、廃水中の金属イオン濃度の減少を確認した。同時に、個々の金属イオンに対する吸着量にはバラツキが認められた。

表 1 吸着前・後の Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> および Pb<sup>2+</sup>イオンの濃度

元素	吸着前濃度/10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup>	吸着後の濃度/10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup>
Cr	58.5±2.2	16.7±4.2
Cu	32.7±3.1	5.80±3.4
Fe	47.2±2.4	31.9±2.7
Mn	15.7±1.8	10.7±1.9
Pb	24.5±2.5	13.3±2.1

図 6 は表 1 の結果をもとに各元素ごとの吸着率を示している。ここで吸着率は表 1 の吸着前・後の濃度の比を百分率で示したものである。1 時間の攪拌により米ヌカによる Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>および Pb<sup>2+</sup>イオンの吸着率は 71、83、32、32 および 46%であった。米ヌカは Cu<sup>2+</sup>イオンおよび Cr<sup>3+</sup>イオンに対して良い吸着特性を有するのに対して、Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>および Mn<sup>2+</sup>イオンに対してはやや特性が劣る結果となった。

米ヌカはタンパク質、糖類（デンプン、セルロースなど）や脂質を多く含み、相当量のミネラル成分や微量のビタミンなどが含まれる。100g の米ヌカ中に含まれるタンパク質、脂質、繊維質、糖質および水分の量は 13.2、18.3、7.8、38.2 および 13.5g、Ca、Na、K、Mg、P、Fe および Zn の量は 46、5、1800、1000、1500、6 および



0.6mg、ビタミン B1、ビタミン B2 およびナイアシンの量は 2.5, 0.5 および 25mg 含まれることが報告されている<sup>4)</sup>。これらの成分量 (比率) は産地により若干の差があると推測されるが、概ね使用したヌカの成分量 (比率) と考えられる。また、脂質の主成分は、リノール酸とオレイン酸およびそれらのエステルである<sup>5)</sup>。

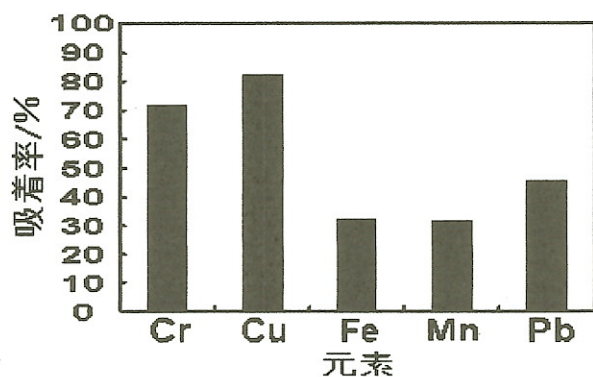


図 6 0.2dm<sup>3</sup> 廃液に 10.0g ヌカを投入後、1 h の攪拌による Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> および Pb<sup>2+</sup> イオンの吸着率

文献および EDX 元素分析の結果から、米ヌカにはリン酸基を有する化合物あるいは塩が含まれることが強く示唆される。リン酸塩はその種類により固有の pH 緩衝能力を有することが知られている。pH 値 6 近傍において作用するリン酸塩系緩衝溶液として Hasting-Sendroy 緩衝溶液がある<sup>6)</sup>。この緩衝溶液はリン酸一水素イオン(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)とリン酸二水素イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)の混合液であり pH 値 6.8~8.0 領域において緩衝作用を有する。HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンは弱塩基として作用し、強酸から放出される H<sup>+</sup>イオンを式(1)により緩衝する。



図 5(A)の EDX 元素分析の結果から、リンおよびカリウム元素が確認できることから米ヌカ中にはリン酸一水素カリウムなどの塩が含まれる可能性が示唆される。あるいは、フィチン酸アルカリ土類塩による pH 緩衝作用も可能性として考えられる。図 5(B)に示される Mg および Ca 元素の存在はフィチン酸塩中の Mg および Ca と H<sup>+</sup>イオンとの交換による結果と考えることもできる。

図 5(B)の EDX 元素分析および原子吸光測定の結果から、米ヌカは Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> および Pb<sup>2+</sup> イオンに対して吸着特性を有することが確認できる。5 種類

の重金属イオンの吸着に対して、顕著な選択性を見出すことはできないが、Cr<sup>3+</sup>イオンおよび Cu<sup>2+</sup>イオンは高効率に吸着することを確認した。米ヌカは安価であることから投入量を増やせば Fe、Mn および Pb イオンに対しても吸着剤として有効であると期待できる。

230℃加熱処理した米ヌカを用いた同様の検討を行った。5 種類の重金属イオンは加熱処理を行った米ヌカにはまったく吸着しないことを確認した。また、加熱処理後の米ヌカは図 4 と同様の pH 緩衝作用を示した。このことから、pH 緩衝作用および重金属イオンの吸着に関する化学物質は異なることを確認した。

重金属イオンの吸着に関与する化学物質として現時点においては不明である。しかし、前述の米ヌカに含まれる繊維質はセルロース (細胞壁) およびそれらを接着するリグニンなどのポリフェノールが多量に存在している。ポリフェノールは金属イオンに対してキレート作用を有することから、米ヌカ中のポリフェノールによる吸着が強く示唆される。

#### 4. 結言

重金属イオンを含む廃酸の pH 制御および重金属イオン吸着への米ヌカ利用はその一つの可能性を示唆する。現在、事業所から排出される様々な廃酸に対する米ヌカを用いた実的な処理に対し、BOD などの環境影響評価は今後の重要な課題として残った。

現在発展著しい中国や東南アジア諸国の深刻な環境問題に一石を投じることができればと著者らは期待している。

#### 5. 参考文献

- 1) 神奈川工科大学応用化学科分析化学実験 I 実験テキスト、(2006)
- 2) 本田数博、吉川貴之、表面技術、56, p. 71 (2005)
- 3) Kazuhiro HONDA, Takayuki YOSHIKAWA, Trans. M. R. S. J., 30, p. 429 (2005)
- 4) 山田勝久; Fragrance Journal、3, p. 12 (1998)
- 5) ポーソー油脂技術部・原料部; 油脂、50、p. 59 (1997)
- 6) 日本化学会編、改定 2 版化学便覧基礎編 II、p. 1491 (丸善、1975)