

CCA処理材炭中に残留する銅、クロム及びヒ素の
ポリフェノールによる無害化に関する基礎研究

浜本洋一、逆瀬川三有生

谷田貝光克

CCA 処理材炭中に残留する銅、クロム及びヒ素のポリフェノール による無害化に関する基礎研究

浜本洋一 *^{***}、逆瀬川三有生 **、谷田貝光克**

概要： CCA 処理材を 600℃で熱分解し、得られた吸着活性の低い CCA 処理材炭中に含まれる CCA エLEMENTの無害化処理として、6種類のポリフェノールを用いて実験を行なった。ポリフェノールは、金属イオンと反応し結合するため、ポリフェノールを処理材炭中に吸着固定化させることにより CCA エLEMENTの溶出抑制を行ない、同時にポリフェノール溶液中に CCA エLEMENTを溶出させることによる無害化について確認した。6種のポリフェノールの吸着量はどれも低かったが、タンニン酸溶液に 5%アセトアルデヒド溶液を加えた場合についての六価クロムとヒ素の固定化について、土壌汚染対策法施行規則の土壌調査に係わる測定方法に準拠して行なった結果、六価クロムで 54%、ヒ素については 66%溶出量が低減できた。また、ポリフェノール溶液と希硝酸溶液の CCA 処理材炭中のヒ素の溶出活性について比較した結果、ほぼ同等の活性が認められた。

キーワード； CCA 処理材、熱分解、ポリフェノール、吸着固定化、溶出活性

Basic studies on detoxification of copper, chromium, and arsenic residues in CCA-treated wood charcoal by polyphenols

Youichi Hamamoto *^{***}, Miyusse Sakasegawa **, Mitsuyoshi Yatagai **

Abstract: Using six types of polyphenol, a study was performed to detoxify CCA elements in the charcoal obtained from CCA-treated wood that was pyrolyzed at 600°C. Since polyphenols react with and bind to metal ions, the elution of CCA elements was inhibited by the absorption and fixation of polyphenols in the treated wood charcoal. At the same time, detoxification of CCA elements by the elution in the polyphenol solutions was confirmed. The amounts of six types of polyphenol absorbed were all low. With regard to the fixation of hexavalent chromium and arsenic when a 5% acetaldehyde solution was added to the tannic acid solution, the results, which were obtained by the method in accordance with the measurement associated with soil survey regulations to enforce the Soil Contamination Countermeasures Law, indicated that the amounts of hexavalent chromium and arsenic eluted were reduced (54% and 66%, respectively). The comparison of the polyphenol solution and a dilute nitric acid solution, with regard to their elution activities of the CCA-treated wood charcoal, demonstrated that they had almost the same level of activity.

Keywords: CCA-treated wood, pyrolysis, polyphenols, absorption and fixation, elution activity

* 大幸TEC株式会社 Taiko Tec Co., Ltd.

** 東京大学大学院農学生命科学研究科 Grad. School of Agricultural and Life Sciences, the University of Tokyo

*** 連絡先：〒564-0062 大阪府吹田市垂水町3丁目34番15号伸栄第一ビル7F
e-mail: hamamoto@taikotec.co.jp

corresponding author: 3-34-15 Shin-ei Daiichi buld. Tarumicho, Suita, Osaka Japan

1. 緒言

人類は今日まで、より便利でより快適に過ごすための多くの技術開発を行い地球上の様々な資源を活用し発展し続けてきた。しかし、今後将来にわたって安定的に発展を続けていくためには、今日までの大量生産・消費・廃棄型の社会から、地球環境保全の観点からも資源を無駄なく有効に利用する循環型社会への転換が課題となっている。

我が国では 2000 年以降、循環型社会形成推進基本法の制定を始め、各種リサイクル法が導入され、循環型社会構築へ向けた制度整備が行われてきた。そのような状況下、2002 年 5 月 30 日には建設リサイクル法が全面施行され、従来焼却や埋め立て処理されていた木質系の建設廃棄物もリサイクルが義務付けられた。

しかしながら、木質系建築廃材には保存処理等された木材が含まれており、その安全な処理法には課題が多い。なかでも、CCA 処理木材は有害物質を含有しており、再利用することが困難なことから「建設副産物適正処理推進要綱」の改訂により、他の廃棄物と区分して取り扱い、施行計画などの策定時に適切な処理先を確保しなければならないと明記された¹⁾。

我が国の CCA 処理材は 1963 年に JIS 化され、その防腐・防蟻効果により、高価なヒノキ材にかわり急激に普及した。その後数年前まで、年間 30 万 m³ が生産され、使用当初から 40 年以上経過した現在、順次廃材として排出されることとなり、その膨大な量のリサイクルが急務となっている²⁾。

柴田は、木質系廃材の炭化による持続可能なりサイクル技術の有効性を紹介しており、そのシステムにおいて環境への負荷を最大限に低減するシステムとして提言している³⁾。しかし、CCA 処理を行った木材を炭化した際に、木炭中に銅、クロム、ヒ素が残留することが証明されており

^{3~8)}このような木炭をそのまま利用する事には問題があると考えられる。

CCA 処理木材自体の無害化処理として、希硫酸溶液等を利用することにより CCA 薬液を抽出させる方法⁹⁾や超臨界二酸化炭素による薬剤の回収などの研究¹⁰⁾がすすめられているが、実用化までにはいたっていない。

また、重金属や放射性元素等の吸着剤として、タンニンをはじめとするポリフェノールを利用した研究^{11~16)}も行われており、実際に特許^{17~22)}もあるが、重金属等を含んだ木炭自体について、その有効利用のための無害化研究を行った報告は見あたらない。

そこで、本研究では CCA 処理材を分別することなく炭化処理し産出される CCA 処理材炭を無害化する為に、CCA 処理材炭中にポリフェノールを吸着させることによる銅、クロム、ヒ素の固定化、或いはポリフェノール溶液を用い、銅、クロム、ヒ素を溶液中に溶出させることによる無害化の可能性を見出すための基礎実験を行った。

2. 実験方法

2. 1 CCA 処理材炭の調整と物性

インサイジング加工された 90×90×2000 (mm) のベイツガ (*Tsuga heterophylla*) 材と、その材にヒ素配合比の高い CCA2 号 (Table 1) を加圧注入したものを供試材料とし、加熱温度 600℃ (炉内温度 470℃) にて熱分解を行った際の残渣である炭を使用した。試料中のヒ素濃度を測定した結果 3.3mg/g であった。CCA 薬剤は、通常木材表面から 1~2cm ほどの深さまでしか浸透しないため、より実際の角材の CCA エレメント含量に近づけるため、CCA 処理材炭 1g とベイツガ炭 12.2g を混合し、ヒ素の含有量が 250 μg/g になるように調製し、部位によるばらつきを低減するために CCA 処理材炭を乳鉢で粉碎した。

Table 1 Quality of CCA chemicals (JIS K 1570:1998)

Component name	No. 1(%)	No. 2(%)	No. 3(%)
Chromium compounds (in the form of CrO ₃)	59-69	33-38	45-51
Copper compounds (in the form of CuO)	16-21	18-22	17-21
Arsenic compounds (in the form of As ₂ O ₅)	15-20	42-48	30-38

粉碎した粉炭の粒度分布を Table 2 に示した。

Table 2 Particle size distribution of CCA-treated wood charcoal after grinding

Charcoal dust material	weight(g)	content(%)
Above 500 μ m	0.3139	6.3
500-355 μ m	0.3140	6.3
355-150 μ m	0.9910	19.8
Below 150 μ m	3.3870	67.7
Total	5.0059	100

CCA 処理材炭とベイツガ炭の表面物性値については、自動吸着量測定装置(日本ベル製 BELSORP28)を用いて、77K における窒素ガスの吸着等温線を測定し、得られた結果を BET 理論に適合して比表面積(S)を求め、相対圧 0.931 における吸着量を細孔容積(V)とした(Table 3)。

Table 3 Physical values of surface characteristics of wood charcoal samples

Type	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)
CCA-treated wood charcoal	92	0.0611
<i>Tsuga heterophylla</i> charcoal	71	0.0550

2. 2 CCA 処理材炭のポリフェノール吸着能測定

1) 供試材料

ポリフェノール [(加水分解型: タンニン酸、 Chestnut ナットタンニン)、(縮合型; ケブラチョタンニン、ミモザタンニン、柿渋タンニン)、カテキン]

2) ポリフェノール定量法

6 種類のポリフェノールをそれぞれ 0.2g 精秤し、100 mL のメスフラスコに入れ、蒸留水で溶かし 100mL に定容した。次に各ポリフェノール溶液 20mL をそれぞれ 200mL のメスフラスコに入れ、蒸留水にて定容し、50mL メスフラスコを用い、この希釈液を測り採った。次に、CCA 処理材炭 1g を容器に測り採り、その容器に希釈液を攪拌子と共に入れ、1 時間攪拌して、ポリフェノールを CCA 処理材炭に吸着させた。

1 時間後、CCA 処理材炭とポリフェノール混合液を遠心分離 (3000rpm) した後、更に 0.45 μ m のメンブレンフィルターにてろ過した。

このポリフェノール溶液中のポリフェノール濃度をフォーリン・デニス法²³⁾を用いて定量した。

ろ過液 5mL にフォーリン試薬²³⁾を加え 3 分間放置させた後、10%炭酸ナトリウム溶液 5mL を加え 60 分間放置後、分光光度計(島津製 UVmini-1240)を用い波長 700nm の吸光度を測定した。

吸着等温線を作成するためポリフェノール溶液の濃度は一定のまま、添加する CCA 処理材炭を徐々に増やして測定を続け、CCA 処理材炭に吸着しきれず処理溶液中に残存するポリフェノール濃度(残留濃度)と、CCA 処理材炭に吸着したポリフェノール量を CCA 処理材炭 1g あたりに換算した値(単位吸着量)から吸着等温線を得た。

次に、ポリフェノールの吸着性能を評価、数値化する際、今回の試験データでは、ポリフェノール残留濃度が 0.1mg/mL をまたいでプロットされていたので、本試験ではポリフェノール残留濃度 0.1mg/mL 時の値をポリフェノール吸着性能として求めた。

ベイツガ炭についても同様の処理を行い、ポリフェノール残留濃度 0.1mg/mL 時の値をポリフェノール吸着性能として求めた。

2. 3 ベイツガ炭のポリフェノール吸着の観察

ベイツガ炭 1g と柿渋タンニン 1g 及びベイツガ炭 1g と柿渋タンニン 5g にそれぞれ蒸留水 20mL を加え攪拌した後、ロータリーエバポレーターにて減圧乾固させたものを試料とし、走査顕微鏡(日本電子製 JSM-5310)で観察した。

2. 4 6 種のポリフェノールと希硝酸溶液の CCA 処理材炭中のヒ素の溶出能力の比較

6 種類のポリフェノール(各 0.2g)を、蒸留水で溶かし 100mL に定容した。次に各ポリフェノール溶液 20mL をそれぞれ 200mL のメスフラスコに入れ、蒸留水にて定容し、50mL メスフラスコを用い、この希釈液を測り採った。次に、CCA 処理材炭 2g を容器に測り採り、その容器に希釈液を入れ、1 時間攪拌した。

1時間後 CCA 処理材炭とポリフェノール混合液を遠心分離 (3000rpm) した後、更に 0.45 μm のメンブレンフィルターにてろ過した。

次に、CCA 処理材炭中のヒ素の溶出量について、水素化物発生原子吸光法を用いてろ過液を測定した。装置は、フレーム原子吸光分光光度計 (島津製作所製 AA-6800) と連続式の水素化物発生装置 (島津製作所製 HVG-1) を用いた。

6 種のポリフェノール溶液と比較するため、0.1N、1N の希硝酸溶液を用い CCA 処理材炭 4g の場合について、ポリフェノール溶液と同様に CCA 処理材炭を処理し、水素化物発生原子吸光法を用いて測定した。

2. 5 タンニン酸による CCA エLEMENTの固定化

加水分解型タンニンはアルデヒド溶液を加えることで不溶性になり、重金属の吸着活性が高くなる¹²⁾²⁴⁾。

そこで、CCA 処理材炭 (ヒ素の含有濃度 250 $\mu\text{g/g}$) 5g に処理液 (A ; コントロール 無処理、B ; 5% タンニン酸溶液 50mL、C : 5% タンニン酸溶液 + 5% アセトアルデヒド溶液 10mL) を加え、マグネチックスターラで 1 時間攪拌して処理した。CCA 処理材炭混合液をろ紙を用いてろ過し、得られた CCA 処理材炭を恒温槽に入れ 104°C で一昼夜乾燥することにより、CCA 処理材炭にタンニン酸を固着させた。

AA-6800) を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 CCA 処理材炭のポリフェノール吸着能とベイツガ炭のポリフェノール吸着の観察

1) CCA 処理材炭のポリフェノール吸着能

6 種類のポリフェノールについて、CCA 処理材炭の吸着量とベイツガ炭の吸着量を Table 4 に示す。

CCA 処理材炭、ベイツガ炭ともに柿渋タンニンの吸着能が最も高かった。また、ポリフェノールの単位重量当たりの吸着量は、CCA 処理材炭、ベイツガ炭それぞれについて、その添加量が増加するに伴い、同様に低下しており (Fig. 1)、活性炭吸着能と同様の傾向を示した²⁵⁾。しかし、いずれの吸着能も低いものであり、今後、より吸着活性を高める方法の検討が必要である。

木炭の吸着能は、物理的吸着と化学的吸着が考えられる²⁶⁾²⁷⁾が、前者は木炭の比表面積に依存し、後者は木炭表面に存在する種々の官能基の作用によるものと考えられる^{26)~28)}。今回の実験に用いた CCA 処理材炭はその比表面積の大きさから考慮すると、吸着能は低いと考えられるが²⁶⁾、Table 3 に示すとおり CCA 処理材炭がベイツガ炭よりも比表面積、細孔容積とも大きかった。これは、木材中に金属イオンが存在することにより、収炭率は低下し炭化が進行しやすく比表面積も増加する²⁹⁾ことから、同様の傾向が現れたものと考えられる。また、CCA 処理材炭中に残留する CCA エLEMENT (重金属) とポリフェノール

Table 4 Polyphenol absorption capacity of CCA-treated and *Tsuga heterophylla* charcoal

Type	(mg/g)					
	Tannic acid	Quebracho tannin	Persimmon tannin	Mimosa tannin	Catechin	Chestnut tannin
CCA-treated wood charcoal	1.86	1.16	2.78	2.38	2.45	1.65
<i>Tsuga heterophylla</i> charcoal	1.89	1.91	3.02	2.38	1.76	1.32

次に、タンニン酸処理により、銅、六価クロム、ヒ素の溶出量を、土壤の汚染に係わる環境基準 (平成 3 年環境庁告示第 46 号) による測定方法 (別表) に準拠し、測定した。

重金属の測定には原子吸光分光光度計 (島津製作所製

ルがキレート化合物を形成し^{13),14),21),22)}、吸着能が高くなるのが考えられるが、今回の試験ではベイツガ炭との活性の差は明確ではなかった。しかしながら、今後ポリフェノールによる無害化研究を行っていく上での指標となる基礎データを得ることが出来た。

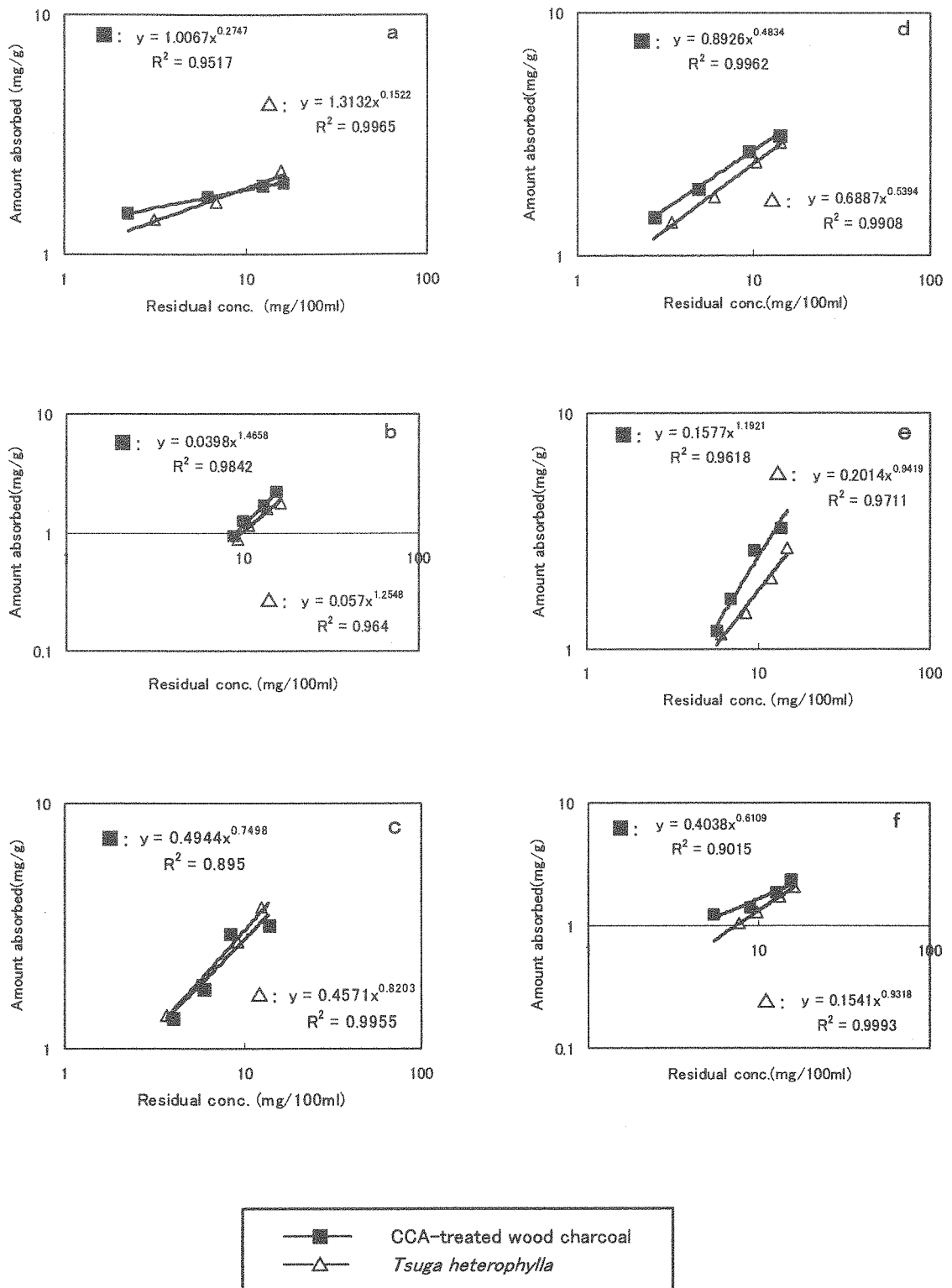
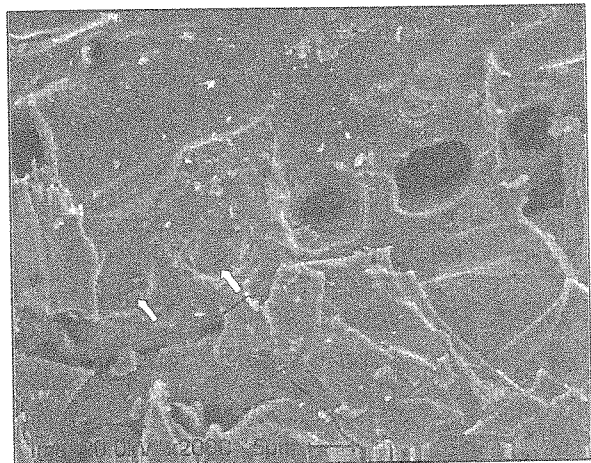


Fig.1 Relationship between residual concentrations of polyphenol and unit amount absorbed.

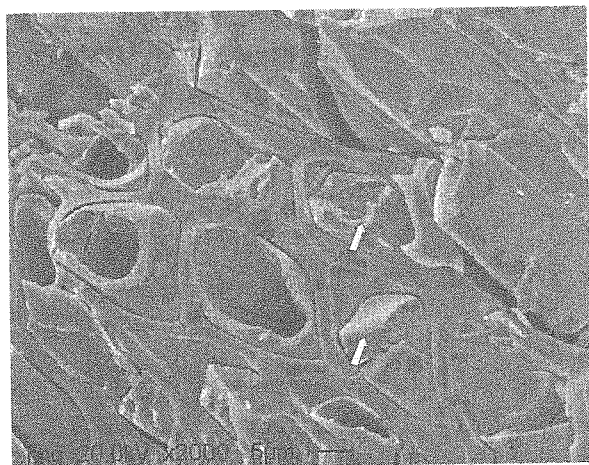
Note: a;tannic acid, b;gebracho tannin, c;persimmon tannin
d;mimosa tannin e;catechin, f;chestnut tannin

2) 走査電子顕微鏡での観察

重量比でベイツガ炭 1 に対し柿渋タンニン 1、ベイツガ炭 1 に対し柿渋タンニン 5 を加え、調整した試料を走査顕微鏡で観察した (Fig.2)。いずれもタンニン由来の構造がベイツガ炭の内腔表面を覆っている (図中矢印) のが観察された。



Note; *Tsuga heterophylla* charcoal 1: Persimmon tannin 1 (weight ratio)



Note; *Tsuga heterophylla* charcoal 1: Persimmon tannin 5 (weight ratio)

Fig. 2 SEM images of *Tsuga heterophylla* charcoal covered with persimmon tannin.

3.2 6種類のポリフェノール溶液と希硝酸溶液のCCA処理材炭中のヒ素の溶出活性の比較

6種類のポリフェノールと希硝酸溶液中におけるCCA処理材炭中のヒ素の溶出活性について試験を行った。ポリフェノール溶液中の溶出量を Table 5 に、希硝酸溶液中の溶出量を Table 6 に示した。ポリフェノール溶液、希硝酸溶液中のCCA処理材炭の量が4gの場合を比較すると、希硝酸1Nの場合が最も活性が高かったが、他のポリフェノール溶液と比べても大きな差は認められなかった。このことから、ポリフェノールは希硝酸と同等の溶出活性があることが認められ、ポリフェノールでのCCA処理材炭の無害化の可能性が示唆された。

今回、ポリフェノール溶液よりも希硝酸溶液の方が溶出活性が若干高かった。これは、CCA処理材炭がポリフェノールを吸着したため、吸着による溶出が抑制されたことが考えられるが、今回の実験ではそれを明らかにすることは出来なかった。今後この点についても継続して研究を行っていく必要がある。

3.3 タンニン酸によるCCAエレメントの固定化

タンニン酸によるCCAエレメントの溶出量を Table 7 に示した。銅についてはタンニン酸 (加水分解型)、アルデヒド処理したタンニン酸 (不溶性) のいずれについてもコントロールと比べ差はなかったが、六価クロムについてはタンニン酸は54%、アルデヒド処理の場合は60%低減できた。また、ヒ素についても、タンニン酸で約18%、アルデヒド処理では66%低減できており、タンニン酸による固定化による無害化の可能性が確認できたが、今回の実験では土壌の汚染に係わる環境基準 (平成3年環境庁告示第46号) をクリアすることは出来なかった。

Table 5 Amount of arsenic in polyphenol solutions eluted from CCA-treated wood charcoal

	Tannic acid			Quebracho tannin			Persimmon tannin		
Wood charcoal added (g)	2	4	6	2	4	6	2	4	6
As ($\mu\text{g/L}$)	169	197	216	139	159	202	172	206	220

	Mimosa tannin			Catechin			Chestnut tannin		
Wood charcoal added (g)	2	4	6	2	4	6	2	4	6
As ($\mu\text{g/L}$)	149	195	215	145	197	220	87	122	209

1) Arsenic content 250 $\mu\text{g/g}$

Table 6 Amount of arsenic in dilute nitric acid solutions leached from CCA-treated wood charcoal

	0.1N nitric acid	1N nitric acid
Wood charcoal added (g)	4	4
As (μ g/L)	226	228

1) Arsenic content 250 μ g/g

Table 7 Amounts of copper, chromium, and arsenic eluted in tannic acid solutions

Item	Environmental conditions	Control	Tannic acid	Tannin+Acetaldehyde
Copper	125mg or less per 1kg soil	358.0	350.5	351.5
Chromium	0.05mg or less per 1L test liquid	0.65	0.30	0.26
Arsenic	15mg or less per 1kg soil	125.5	103.0	42.4

4. 総括

今回の実験は、CCA 処理材炭中の CCA エLEMENTの無害化を、ポリフェノールを使用し、CCA 処理材炭へのポリフェノール吸着とそのキレート作用により処理材炭中に CCA エLEMENTを固定化するための吸着材として、また、同時に CCA エLEMENTの溶出誘引剤としての可能性を確認する目的で行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- 1) 本実験の CCA 処理材炭は、比表面積が小さいことから活性炭ほどの吸着能はなく、ポリフェノールの吸着は微量であった。また、CCA 処理材炭中の重金属とポリフェノールとの錯体形成による結合活性は、ベイツガ炭のポリフェノール吸着能と比較しても差がないことから、ほとんど認められなかった。これらのことから、ポリフェノールの吸着は、CCA 処理材炭の比表面積に依存する部分が大きいと考えられる。
- 2) タンニン酸、柿渋タンニン、カテキンによるヒ素の溶出活性は、一般に重金属溶出活性のある希硝酸とほぼ同等である。
- 3) 加水分解型タンニン酸とアルデヒド処理し不溶性にしたタンニン酸の CCA 処理材炭中の CCA エLEMENT固定能について比較した結果、いずれも六価クロム及びヒ素について効果が高かった。特に、不溶性タンニン酸では、ヒ素の溶出を 66%低減できた。

以上のことから、今後 CCA 処理材の熱分解条件を考慮し、その用途に応じた CCA 処理材炭中の CCA エLEMENTの無害化法として、鉍酸等と比べ環境への負荷の少ない天然物であるポリフェノールの吸着剤、或いは溶出誘引剤としての有効性が示唆された。

文献

- 1) 畑俊充, 今村祐嗣 (2002) 木材保存, 28 (2), 48-55
- 2) 柴田晃 (2002) 博士学位論文 (政策科学), 立命館大学
- 3) 西谷隆司, 福永勲, 伊藤尚夫 (1994) 大阪市立環科研報告, 56, 46-52
- 4) 北村寿宏, 片山裕之 (2000) 木材学会誌, 46 (6), 587-595
- 5) 榎本雄司 (2004) (社) 日本木材保存協会第 20 回記念年次大会研究発表論文集 (東京), p.95-99
- 6) 社団法人日本木材保存協会 (1986) CCA 処理廃材安全廃棄処理推進事業報告書, CCA 廃材安全処理委員会, 昭和 60 年度, 25-54
- 7) 社団法人日本木材保存協会 (1987) CCA 処理廃材安全廃棄処理推進事業報告書, CCA 廃材安全処理委員会, 昭和 61 年度, 9-26

- 8) 社団法人日本木材保存協会 (1988) CCA 処理廃材安全廃棄処理推進事業報告書, CCA 廃材安全処理委員会, 昭和 62 年度, 28-37
- 9) 貫上佳則, 木元敦子, 本多淳裕 (1994) 廃棄物学会論文誌, 5 (5), 185-192
- 10) 竹下幸俊, 佐藤芳之, 西史郎 (1999) 第 15 回日本木材保存協会年次大会研究発表論文集 (東京), p.37-42
- 11) 坂口孝司 (1988) 特開昭 63-61998
- 12) 坂口孝司 (1989) 特開平 1-155947
- 13) 三菱原子燃料株式会社 (1999) 特開平 11-77028
- 14) 三菱原子燃料株式会社 (1999) 特開平 11-264897
- 15) 三菱原子燃料株式会社 (2000) 特開平 2000-65988
- 16) 三菱原子燃料株式会社 (2000) 特開平 2000-308825
- 17) 三菱原子燃料株式会社 (1996) 第 2584081 号
- 18) 三菱原子燃料株式会社 (1996) 第 2591833 号
- 19) 三菱原子燃料株式会社 (1999) 第 2889967 号
- 20) 三菱原子燃料株式会社 (2000) 第 3033796 号
- 21) 三菱原子燃料株式会社 (2000) 第 3104919 号
- 22) 三菱原子燃料株式会社 (2001) 第 3183354 号
- 23) 藤田修三, 山田和彦 (2003) 食品学実験書第 2 版, 医歯薬出版 (東京), pp.115-116
- 24) 大原誠資, 橋田光, 牧野礼 (2004) 第 2 回木質炭化学会研究発表会講演要旨集 (東京), p.23-26
- 25) 安部郁夫 (2002) 炭素, 204, 200-208
- 26) 安部郁夫 (2004) APAST 木材利用高度化・ウッドケミカルス合同研究会 (東京)
- 27) 石原茂久 (1999) 材料 (J.Soc.Mat.Sci.,Japan), 48 (5), 473-482
- 28) 安部郁夫, 岩崎訓, 丸山純, 福原知子 (2000) 科学と工業, 74(3), 106-111
- 29) 佐々木陽, 大澤竜也, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一 (2004) 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (札幌), p.721

(原稿受付2005年7月8日、原稿受理2006年2月10日)