海藻炭による六価クロム汚染水の浄化

寺井 章人,¹ 豊原 容子,² 佐藤 敦政,³ 豊原 治彦^{1*}

(2011 年 6 月 15 日受付, 2011 年 8 月 3 日受理)

¹京都大学農学研究科, ²華頂短期大学人間健康福祉学科, ³アース株式会社

Purification of water contaminated with hexavalent chromium by carbonized seaweeds

AKIHITO TERAJ,¹ MASAKO TOYOHARA,²ATSUMASA SATO³ AND HARUHIKO TOYOHARA^{1*}

¹Division of Applied Biosciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502, ²Department of Human Health Welfare, Kacho College, Higashiyama, Kyoto 605-0062, ³EARTH Corporation, Sendai, Miyagi 981-3108, Japan

Hexavalent chromium is a very harmful substance, and its contamination of water has been a serious issue for a long time. However, no simple and cheap methods of removing hexavalent chromium from water have been developed. To establish a simple and cheap removal method, the use of effective hexavalent chromium binders is essential. Some seaweeds are known to store heavy metals, suggesting that they contain specific substances that bind with heavy metals. In this study, we focused on the binding of carbonized seaweeds with hexavalent chromium. Among 36 surveyed seaweed species, a few brown algae showed high hexavalent chromium binding ability. We examined the hexavalent chromium binding ability of Wakame *Undaria pinnatifida*, and found that its hexavalent chromium binding ability depends on its fucoidan content. We also found that carbonized Wakame was effective for removing hexavalent chromium from wastewater of various cements, suggesting that carbonized Wakame could be used as an effective binder to remove hexavalent chromium present in wastewater from construction sites.

キーワード：海藻，炭，セメント廃液，フコイダン，六価クロム，ワカメ

六価クロムは皮膚に付着するとアレルギー性皮膚炎や潰瘍を引き起こし，吸入すると粘膜を冒し鼻中隔穿孔を引き起こす。¹⁾ また六価クロムには発ガン作用もあるとされ，クロム酸塩製造業，クロム酸顔料製造業，クロムめっき業の従事者とガンの関係についての調査も行われている。²⁻⁴⁾ 六価クロムは呼吸器官，消化器官および腎臓に影響を与え，それぞれの最小毒性レベルは $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ および $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。^{5,6)} WHO によると一般的なヒトのクロム摂取量は $50 \sim 200 \mu\text{g}/\text{日}$ であり，その $0.5 \sim 3\%$ が体内に吸収され，体重 1 kg あたり $50 \sim 70 \text{ mg}$ の水溶性六価クロムを摂取すると死に至るとされている。⁷⁾ また，六価クロムは水生動物にも毒性を示すことが知られている。⁸⁾

六価クロムの公共用水域への排出量は年間 $260 \sim 330$ トンであり，その内，工業分野からの排出が $230 \sim 295$

トン占める。⁸⁾ その中でも特にセメント製造業やセメント系固化材からの六価クロムの溶出が問題となっている。⁹⁾ セメントは多くの六価クロムを含んでおり，セメントを原料とするコンクリート製品や構造物の製造時には，高濃度の六価クロムを含む分離水（ブリージング水）が発生する。¹⁰⁾ さらに，製造時だけではなく，固化したコンクリートからも六価クロムは溶出する。^{11,12)} 現在，我々の周囲には多くのコンクリート製品や構造物が存在するため，それらから溶出する六価クロムによる環境や人体への影響が危惧されている。

しかし，六価クロムは酸性ならびにアルカリ性においても安定なイオンとして存在する性質から，他の重金属イオンのように pH をアルカリ側に調整し，金属水酸化物の沈殿物として除去することが不可能であるためその除去が困難とされている。¹³⁾ 現在，水溶性の六価クロム

を除去する方法には以下に示す還元法、イオン交換法、吸着法などの方法がある。

還元法は、亜硫酸塩や鉄(Ⅱ)塩により六価クロムを三価クロムに還元し、アルカリ剤を添加し水に難溶性の水酸化クロム(Ⅲ)を形成し、沈殿分離する方法である。しかし六価クロムの再生反応($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$)が生じるため除去効果は高いこと、還元剤投入量の調整が困難であること、さらに水酸化物塩を含む堆積物(スラッジ)が大量に発生するなどの問題がある。¹⁴⁾

イオン交換法は、イオン交換の原理を用いて六価クロムを除去する方法である。六価クロムを含むクロム酸は陰イオン交換樹脂に強く吸着されるためイオン交換法の除去効果は高く、イオン交換樹脂通水後の処理水としては $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の脱イオン水が得られる。¹⁵⁾ しかし、処理コストが高く大規模な排水の処理には適さないという問題点がある。

吸着法は、吸着剤を用いて六価クロムを除去する方法である。活性炭による吸着除去がよく知られており、操作も簡易で高い除去効果を示すが、活性炭は高価であるため大規模な排水の処理においては処理コストが高くなるという問題がある。また、活性炭以外にも陸上植物、水生植物、海藻、カビなどの微生物を利用したバイオソープションと呼ばれる生物吸着剤を用いることで安価に処理を行う研究も行われているが実用化には至っていない。¹⁶⁻²⁰⁾

海水中には 60 種に近い無機成分が含まれているが、海藻は各イオンに特異的なチャンネルを介してこれらの成分を吸収したのち、藻体内で濃縮・貯蔵している。²¹⁾ たとえばアオノリやヒジキは鉄を、マツモやテングサは亜鉛を、またヒトエグサは銅を特異的に濃縮することが知られている。²²⁾ 他にも、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、マンガン、銅、コバルトなど海藻には様々なミネラル成分を濃縮し貯蓄する機能がある。²²⁾

そこで著者らは上記のような海藻の特性に注目し、乾燥海藻を用いて六価クロム除去能を検討した。具体的には、六価クロムを含む溶液に各種海藻の乾燥粉末を添加し攪拌することで六価クロムを海藻粉末に吸着させ、その後、凝集沈殿剤を用いて六価クロムを吸着している海藻粉末を沈殿分離し、水中の残存六価クロム量を測定することで海藻粉末の六価クロム除去能を評価した。その結果、多くの海藻粉末に六価クロム除去効果が確認された。しかし、この方法では海藻に含まれる増粘成分が凝集沈殿反応を阻害するため、吸着効果を正確に評価することが困難であり、また実用化にも適してないと判断された。そこで、本研究では海藻を焼成することで増粘成分を分解した海藻炭の六価クロム除去能を検討した。

材料および方法

材料 36 種類の海藻 (Table 1) を乾燥後、オーブン (SHARP ヘルシオ AX-S1-W) を用いて 250°C で 90 分間焼成し、ワンダーブレンダー (大阪ケミカル株式会社 WB-1) を用いて粉碎したものを各種海藻炭とした。六価クロムのモデル廃液としてクロム酸カリウム (和光純薬) の水溶液を使用した。また、海藻炭廃液を凝集するために、マガキの貝殻を洗浄後、乾燥物をワンダーブレンダーにより粉碎し、その後 $250 \mu\text{m}$ の篩を通過した粉末をオーブンを用いて 250°C で 90 分間焼成し、焼成貝殻粉末を作製した。その焼成貝殻粉末 90%, PAC (Polyaluminumchloride, 大明化学工業) 7%, アクリルアミドポリマー 3% (SNF 社) を混合したものを貝殻凝集沈殿剤として用いた。²³⁾ 特に記さない限り、試薬はナカライテスクより購入した特級試薬を使用した。

各種海藻種の六価クロム除去効果の比較 容量 50 mL のコニカルチューブに、濃度 $1 \text{ mg}/\text{L}$ の六価クロムモデル廃液を 40 mL 注いだ。そこに各種海藻炭を 100 mg 添加し、強く 3 分間攪拌した。その後、貝殻凝集沈殿剤を 200 mg 添加し、攪拌することでフロックを形成させた。 $4,000 \times g$ で 2 分間遠心分離を行い、上清の六価クロム濃度をジフェニルカルバジド法²⁴⁾により多項目水質計 (共立理化学研究所 ラムダ 9000) を用いて測定した。海藻炭処理を行わず、貝殻凝集沈殿剤のみで処理したものをコントロールとした。除去率は以下の式を用いて算出した。

$$\text{除去率}(\%) = \{(\text{初期濃度} - \text{処理後濃度}) / \text{初期濃度}\} \times 100$$

六価クロム除去効果に対する pH の影響 容量 50 mL のコニカルチューブに $1 \text{ mg}/\text{L}$ の六価クロムモデル廃液を 40 mL 注ぎ、1 N の HCl および、1 N の NaOH を用いて pH を 4, 5, 6, 7, 8, 9 および 10 に調整した。これらの廃液に、ワカメ炭を各 10 mg 添加し、3 分間強く攪拌した。その後、貝殻凝集沈殿剤を 200 mg 添加し、強く攪拌することでフロックを形成させた。 $4,000 \times g$ で 2 分間遠心分離を行い、上清の六価クロム濃度を測定することで、六価クロム除去率を求めた。また、処理後の上清の pH は pH メーター (HORIBA, F-21) を用いて測定した。

六価クロム吸着物質の分離 Sakai *et al.*²⁵⁾ および北村²⁶⁾の方法を参考に、ワカメ焼成粉末から六価クロム吸着物質の抽出および分画を行った。ワカメ炭粉末 200 g に熱水 2 L を添加し、20 分間攪拌することで抽出を行った。抽出液をろ紙でろ過後、ロータリーエバポレーター (EYELA, N-1000V-WD) を用いて 100 mL に濃縮した。そこに 200 mL の 99.5% エタノールを添加し、 $4,000 \times g$ で 30 分間遠心分離を行い、上清 (約 300 mL)

Table 1 Cr(VI) removal efficiency of carbonized seaweed

	Japanese name	Scientific name	Sampling date	Sampling sites	Removal efficiency (%)
Green algae	Aomogusa	<i>Boodlea coacta</i>	2008.03.06	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	25.33 ± 2.83
	Anaosa	<i>Ulva pertusa</i>	2009.05.09	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	57.14 ± 9.11
	Nagamiru	<i>Codium cylindricum</i>	2009.05.10	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	32.84 ± 2.43
Red algae	Susabinori	<i>Porphyra yezoensis</i>	2009.06.15	Commercially obtained	23.25 ± 1.63
	Mizogonori	<i>Gracilaria incurvata</i>	2009.05.26	Awaji island (Hyogo Prefecture)	21.49 ± 2.55
	Pirihiba	<i>Collarina pilulifera</i>	2008.03.06	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	38.06 ± 21.06
	Saiaibara	<i>Hypnea saidana</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	20.80 ± 0.25
	Oobatsunomata	<i>Chondrus giganteus</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	30.49 ± 2.14
	Suginori	<i>Chondracanthus tenellus</i>	2009.06.26	Awaji island (Hyogo Prefecture)	20.67 ± 1.87
	Fukurofunori	<i>Gloiopeltis furcata</i>	2010.05.14	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	71.76 ± 2.78
	Hitotsumatsu	<i>Grateloupia chiangii</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	20.60 ± 0.99
	Fudaraku	<i>Grateloupia lanceolata</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	28.0 ± 1.05
	Makusa	<i>Gelidium elegans</i>	2010.05.14	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	35.12 ± 2.41
	Fushitsunagi	<i>Lomentaria catenata</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	37.99 ± 2.95
Brown algae	Umiuchiwa	<i>Padina arborescens</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	72.49 ± 4.94
	Komongusa	<i>Spatoglossum pacificum</i>	2009.05.09	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	63.23 ± 2.04
	Kagomenori	<i>Hydroclathrus clathratus</i>	2008.03.06	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	72.65 ± 3.62
	Kayamonori	<i>Scytosiphon lomentaria</i>	2008.03.06	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	56.38 ± 5.37
	Habanori	<i>Petalonia binghamiae</i>	2008.03.06	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	80.56 ± 1.86
	Ishige	<i>Ishige okamurae</i>	2009.05.26	Awaji island (Hyogo Prefecture)	21.66 ± 2.49
	Nebarimo	<i>Leathesia difformis</i>	2009.06.26	Awaji island (Hyogo Prefecture)	58.23 ± 3.12
	Kajime	<i>Ecklonia cava</i>	2009.06.26	Awaji island (Hyogo Prefecture)	97.88 ± 0.15
	Makonbu	<i>Laminaria japonica</i>	2009.06.26	Awaji island (Hyogo Prefecture)	64.12 ± 7.86
	Hirome	<i>Undaria undarioides</i>	2008.03.06	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	92.86 ± 4.55
	Wakame	<i>Undaria pinnatifida</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	97.95 ± 0.11
	Isomoku	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	2010.04.28	Toyokunizaki (Osaka Prefecture)	65.41 ± 2.23
	Umitoranoo	<i>Sargassum thunbergii</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	62.43 ± 1.92
	Ezononejimoku	<i>Sargassum yezoense</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	45.40 ± 0.99
	Oobanokogirimoku	<i>Sargassum giganteifolium</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	40.58 ± 4.74
	Oobamoku	<i>Sargassum ringgoldianum</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	38.49 ± 3.67
	Juromoku	<i>Myagropsis myagroides</i>	2010.05.14	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	42.96 ± 0.75
	Togemoku	<i>Sargassum micracanthum</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	52.21 ± 1.28
	Hijiki	<i>Sargassum fusiforme</i>	2009.05.09	Seto Marine Biological Laboratory (Wakayama Prefecture)	65.81 ± 4.93
	Yatsumatamoku	<i>Sargassum patens</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	60.15 ± 7.11
	Yanagimoku	<i>Sargassum ringgoldianum ssp</i>	2009.08.21	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	78.51 ± 1.89
	Yoremoku	<i>Sargassum yamamotoi</i>	2010.05.14	Maizuru Fisheries Research Station (Kyoto Prefecture)	43.96 ± 1.31

Removal efficiency was determined as described in the text.

を画分1とした。また、沈澱を水 300 mL に再溶解し、塩化カルシウムを終濃度が 2 M となるように添加した。その後 8,000×g で 20 分間遠心分離し、沈澱を水 300 mL に再溶解したものを画分2、上清（約 300 mL）を画分3として、各画分 1 mL を用いて六価クロム除去効果を測定した。

さらに画分3を北村²⁶⁾の方法を参考に陰イオン交換クロマトグラフィーにより分画した。画分3に二倍量の 99.5% エタノールを添加し 4,000×g で 30 分間遠心分離を行い、得られた沈澱を水に再溶解した後、膨潤型 DE52 (GE Healthcare) を充填したガラスカラム (3×10 cm) に吸着させ、0.01 N HCl に溶解した NaCl 溶液 (0–2.0 M) でステップワイズ溶出を行った。流速は 1.0 mL/min に調整し、各画分を 10 mL ずつ集めた。溶出で得られたそれぞれの画分に対し、320 nm の吸光度測定、ジフェニルカルバジド法による六価クロム除去効果測定、硫酸バリウム比濁法による硫酸基の定量および、フェノール硫酸法による糖の定量を行った。²⁶⁾

市販フコイダンの六価クロム除去効果の確認 容量 50 mL のコニカルチューブに、濃度 1 mg/L の六価クロムモデル廃液を 40 mL 注いだ。そこに市販のフコイダン (SIGMA) を 10–150 mg 添加し 3 分間攪拌した。その後、貝殻凝集沈澱剤を 200 mg 添加し、攪拌することでフロックを形成させた。4000×g で 2 分間遠心分離を行い、上清の六価クロム濃度を測定し、六価クロム除去率を求めた。

ワカメ炭のセメント廃液に含まれる六価クロム除去効果の検討 市販の普通ポルトランドセメント (三菱マテリアル)、低熱ポルトランドセメント (三菱マテリアル)、中庸熱ポルトランドセメント (三菱マテリアル)、高炉セメント (三菱マテリアル)、早強ポルトランドセメント (三菱マテリアル) を対象のセメントとした。太秦、上村¹⁰⁾による六価クロム溶出実験を参考とし、各種セメント 40 g と水 40 mL を混合し 60 分間静置し、その上清をブリージング水とした。また、各種セメント 500 g に水 300 mL 加え、混合し 5 日間静置して固化させた後、500 mL の水に浸し、一週間および一ヶ月間静置したものを、それぞれ、一週間溶出水、一ヶ月溶出水とした。これらの廃液の六価クロム濃度を前出の方法によって測定した。容量 50 mL のコニカルチューブに上記のセメント廃液を 40 mL 注ぎ、ワカメ炭を 100 mg 添加し 3 分間攪拌した。その後、貝殻凝集沈澱剤を 200 mg 添加し、強く攪拌することでフロックを形成させた後、4000×g で 2 分間遠心分離を行い、上清の六価クロム濃度を前出の方法により測定した。

結 果

各種海藻種の六価クロム除去効果の比較 炭製造の原

Fig. 1 Effect of pH on Cr (VI) removal efficiency by carbonized Wakame. The pH of solutions with added carbonized Wakame was shifted from that of the original solutions possibly due to the reducing effect of carbonized Wakame. Detailed experimental conditions are described in the text.

料に用いた海藻とその六価クロム除去率を Table 1 に示す。緑藻、紅藻に比べ褐藻に高い六価クロム除去効果が確認され、その中でもヒロメ、ワカメといったコンブ目チガイソ科の海藻とコンブ目コンブ科のカジメに特に高い六価クロム除去効果が確認された。なお、海藻炭処理を行わず、貝殻凝集沈澱剤のみで処理したコントロールにおける六価クロム除去率は 20.6% であったことから、貝殻沈澱剤にもある程度の六価クロム除去効果のあることが示された。

六価クロム除去効果に対する pH の影響 廃液の pH とワカメ炭による六価クロム除去効果の関係を Fig. 1 に示す。ワカメ炭は酸性およびアルカリ性域において高い六価クロム除去効果を示し、中性域付近では効果は低下する傾向がみられた。また、酸性から弱アルカリ性域の廃液はワカメ炭による六価クロム除去処理後、pH が上昇する傾向が確認されたことから、ワカメ炭による処理は廃液の pH に影響を受けるだけでなく、逆に廃液の pH にも影響を与える反応であることが示唆された。なおワカメ炭を添加せず、貝殻凝集沈澱剤のみで処理した場合に、pH は酸性域とアルカリ域でほとんど変化しなかったが、pH 7.0 の条件では pH 7.2 に上昇した。したがって、中性域における pH 上昇には、ワカメ炭だけでなく貝殻凝集沈澱剤も寄与している可能性が考えられた。

六価クロム吸着物質の分離 画分1および画分2の六価クロム除去効果は、それぞれ、0.35% および 4.62% と低い値であった。それに対し、画分3は 75.64% の高い六価クロム除去効果を示した。画分3を陰イオン交換クロマトグラフィーによって分画した結果を Fig. 2 に示す。320 nm の吸光度のピークと六価クロムの除去活性および硫酸基量のピークが一致した。またフェノール硫酸法による測定の結果、このピークには糖の

Fig. 2 Purification of Cr (VI) removing substance by DE52 column chromatography. Detailed experimental conditions are described in the text.

Table 2 Effect of carbonized Wakame on Cr(VI) removal from breeding water and extracts of solidified various cements after one week and one month

Cements	Breeding water		Extracted water from one week solidification		Extracted water from one month solidification	
	Before treatment	After treatment	Before treatment	After treatment	Before treatment	After treatment
Ordinary Portland cement	0.62 ± 0.05	0.03 ± 0.02	0.11 ± 0.02	ND	0.27 ± 0.05	ND
Low-heat Portland cement	0.22 ± 0.06	ND	0.31 ± 0.04	ND	0.31 ± 0.05	ND
Moderate-heat Portland cement	0.96 ± 0.10	0.06 ± 0.02	0.12 ± 0.02	ND	0.45 ± 0.03	ND
Blastfurnace cement	0.47 ± 0.08	ND	ND	ND	0.02 ± 0.02	ND
High-early-strength Portlandcement	0.92 ± 0.12	0.06 ± 0.02	0.16 ± 0.03	ND	0.77 ± 0.04	ND

Values are expressed as mg/mL of Cr(VI) in water. ND means “not detected”. Detailed experimental conditions are described in the text.

Fig. 3 Dose-dependent effect of commercially obtained fucoidan on Cr (VI) removal. Detailed experimental conditions are described in the text.

存在が確認された。

市販フコイダンの六価クロム除去効果の確認 市販のフコイダンによる六価クロム除去効果を Fig. 3 に示

す。市販フコイダンは添加量に依存した六価クロム除去効果を示すことが確認された。

ワカメ炭のセメント廃液に含まれる六価クロム除去効果の検討 各種セメントからのブリージング水および溶出水に含まれる六価クロム濃度、およびそれらの廃液をワカメ炭で処理した結果を Table 2 に示す。高炉セメントの溶出水以外の全ての廃液から、環境基準である 0.05 mg/L を上回る濃度の六価クロムが検出された。特に、中庸熱ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメントのブリージング水からは環境基準の約 20 倍という高濃度の六価クロムが検出された。これらの廃水をワカメの炭を用いて処理したところ、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントのブリージング水以外の全ての廃液については検出限界である 0.02 mg/L 以下の濃度まで六価クロムを除去できることが確認された。また、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、早強

ポルトランドセメントのブリージング水についても、それぞれ 0.03, 0.06, 0.06 mg/L と環境基準付近まで六価クロムを除去できることが確認された。

考 察

褐藻を原料として作製した海藻炭に高い六価クロム除去効果が確認されたことから (Table 1), 褐藻に特異的に多く含まれる成分が六価クロム除去に関与していることが示唆された。特にワカメに高い六価クロム除去効果が確認されたことから、以降の実験にはワカメを原料に作製した炭を用いた。Fig. 1 の結果より、ワカメ炭による処理は廃液の pH に影響を与えることが確認された。

またワカメ炭はアルカリ条件においても高い六価クロム除去効果を示すことから (Fig. 1), アルカリ性であるセメント廃液からの六価クロムの除去にも有効であると考えられた。実際に市販の六種類のセメントからの廃液に対して、六価クロム除去効果が確認された事からも (Table 2), ワカメ炭の今後の実用化が期待できる。

ワカメ炭に含まれる六価クロム除去に効果的な成分は Fig. 2 の結果より、硫酸基を有する糖であることが示唆された。ワカメに多く含まれる硫酸多糖としてフコイダンが知られていることから、²⁷⁾ フコイダンが六価クロム除去能を有することが推測された。そこで、市販のフコイダンを用いて六価クロム除去能の有無を調べた結果、Fig. 3 に示すように市販フコイダンに六価クロム除去能が確認された。この結果から、ワカメ炭の六価クロム除去能は、ワカメに含まれるフコイダンによるものであることが示唆された。なお Table 1 の結果ではワカメ炭 100 mg で六価クロムが 98% 除去されたにもかかわらず、Fig. 3 の結果は 100 mg のフコイダンが約 60% の六価クロム除去効果しか発揮しなかったことを示している。この結果は、ワカメ炭が示す六価クロム除去効果にはフコイダン以外の成分の寄与が大きいことを示唆するが、Fig. 3 の実験ではフコイダンと六価クロムの複合体が水溶性であるため、貝殻凝集沈殿剤で完全に沈殿させることができなかったことによる可能性も考えられる。今後、凝集沈殿法を工夫することで、ワカメ炭の六価クロム除去効果におけるフコイダンの寄与を確認するとともに、ワカメ炭に含まれるフコイダン以外の成分についても六価クロム除去能を検討する必要がある。

ワカメ炭からフコイダンと考えられる成分が回収されたことから (Fig. 2), 250°C における焼成でフコイダンは完全には分解されなかったと考えられる。また、未焼成のワカメでは顕著だった粘性はワカメ炭では消失していたことを考え合わせると、焼成はワカメの炭化による吸着面積の増加に加え、アルギン酸などの増粘多糖類の分解により六価クロムとフコイダンの反応性を向上させる効果を持つことが推測された。ワカメ炭による六価ク

ロムの除去は、珪などに含まれるポリフェノール類の六価クロム還元反応と同様、²⁸⁾ 以下のような反応にしたがった還元作用によるもの、

あるいは、焼成により生じた多孔質構造による吸着作用、ないしはこれら両方の複合作用によるものと推測された。

今後、実用化に向けての課題としては、原料となる海藻の安価な入手手段の確保、低環境負荷な海藻の焼成方法の開発などが重要と考えられる。その解決策として、現在、景観を損ねる原因として廃棄処分されている海岸への打ち上げ海藻を原料とし、炭焼き小屋などを利用して海藻炭を作製する方法を検討している。

謝 辞

本研究の一部は科学研究補助金基盤研究 (C) (22500748) の補助を受けた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 中西準子, 小野恭子. ヒト健康に関する有害性評価. 「六価クロム」丸善株式会社, 東京. 2008; 47-98.
- 2) Mancuso F. Chromium as an industrial carcinogen. *Am. J. Ind. Med.* 1997; **31**: 129-139.
- 3) Hayes RB, Sheffet A, Spirtas R. Cancer mortality among a cohort of chromium pigment workers. *Am. J. Ind. Med.* 1989; **16**: 127-133.
- 4) Sorahan T, Burges DC, Waterhouse JA. A mortality study of nickel/chromium platers. *Br. J. Ind. Med.* 1987; **44**: 250-258.
- 5) Lindberg E, Hedenstierna G. Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function. *Fuel Processing Technology* 1983; **39**: 173-198.
- 6) Lindberg E, Vesterberg O. Urinary excretion of proteins in chromeplaters, exchromeplaters and referents. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1983; **9**: 505-510.
- 7) WHO. Environmental health criteria 61; Chromium. Geneva. 1988.
- 8) 中西準子, 小野恭子. 水生生物に対するリスク評価. 「六価クロム」丸善株式会社, 東京. 2008; 185-202.
- 9) Yamaguchi O, Ida M, Uchiyama Y, Hanehara S. A method for the determination of total Cr (VI) in cement. *J. Eur. Ceramic Soc.* 2006; **26**: 785-790.
- 10) 太 泰清, 上村 洗. 軽視されているクロム汚染. 「知の構造汚染-クロム禍防止技術・特許裁判記録」藤原書店, 東京. 2002; 17-44.
- 11) Takahashi S, Sakai E, Sugiyama T. Study on leaching of hexavalent chromium from hardened concretes using tank leaching test. *J. Adv. Concrete Tech.* 2007; **5**: 201-207.
- 12) Kuroda Y, Koshiishi N. Leaching of hexavalent chromium from crushed concrete. *J. Struct. Const. Eng.* 2009; **74**: 2155-2161.
- 13) 和田洋六. クロムの除去「水のリサイクル」 地人書館, 東京. 1992; 160-168.
- 14) 加藤 勇. クロム (VI) 排水の処理「新・公害防止の技術と法規 2009 水質編Ⅱ」(公害防止の技術と法規編集委員会編) 産業環境管理協会, 東京. 2009; 212-217.

- 15) 東レリサーチセンター調査研究部門. クロム (VI) 排水のリサイクル. 「水リサイクル・廃水処理技術-技術分野別, 排水・廃水種別の最新動向」東レリサーチセンター, 東京. 2007; 130-131.
- 16) Fiol N, Villaescusa I, Martnez M, Miralles N, Poch J, Serarols J. Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents. *Environ. Chem. Lett.* 2003; **1**: 135-139.
- 17) Kaustubha M, Mousam J, Meikap BC, Biswas MN. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. *Chem. Eng. J.* 2006; **117**: 71-77.
- 18) Sudha BR, Abraham ET. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresour. Technol.* 2001; **79**: 73-81.
- 19) Murphy V, Hughes H, McLoughlin P. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere* 2008; **70**: 1128-1134.
- 20) Chand R, Narimura K, Kawakita H, Ohto K, Watari T, Inoue K. Grape waste as a biosorbent for removing Cr (VI) from aqueous solution. *J. Hazard Mater.* 2009; **163**: 245-250.
- 21) Wang WX, Dei RCH. Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae. *Mar Biol.* 1999; **135**: 11-23.
- 22) 山田信夫. 海藻の無機成分とビタミン「海藻利用の科学改訂版」成山堂書店, 東京. 2000; 152-185.
- 23) 大橋友孝, 豊原治彦. 凝集促進剤, 凝集剤および凝集促進剤の製造方法. 特開 2009-125712, 2009.
- 24) 菅 正彦. クロム. 「水の分析第5版」(日本分析化学会北海道支部編) 化学同人, 京都. 2005; 229-232.
- 25) Sakai T, Kimura H, Kato I. A marine strain of flavobacteriaceae utilizes brown seaweed fucoidan. *Mar. Biotechnol.* 2002; **14**: 399-405.
- 26) 北村恵子. フコイダンの構造とその分解酵素に関する研究. 博士論文, 筑波大学, 筑波. 1992.
- 27) 山田信夫. 海藻の炭水化物と多糖類. 「海藻利用の科学改訂版」成山堂書店. 東京. 2000; 85-136.
- 28) 荒川裕史, 岩崎正行, 渡辺紀元. 靱酢および木酢液におけるポリフェノール類の存在と6価クロム還元への関与. 水環境学会誌 2003; **26**: 203-207.