

土壌由来天然有機成分を利用した新規水処理剤の開発

倉光英樹・工藤千春

富山大学大学院理工学研究部

【緒言】

水処理法の一つである吸着法は容易に良好な水質が得られるという利点を有するが、材料の価格や再生・後処理などの面で他の方法よりもコストが高くなりがちである。安価で入手し易い材料を用いることで、吸着法を「高処理水質・低コスト」な水処理技術にすることができる。

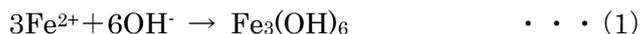
腐植物質は環境中に豊富に存在する天然の有機物質であり、未利用のバイオマス資源とも考えることができる。また、重金属イオンや有害な有機化合物などの汚染物質は、錯形成や吸着などの作用により腐植物質に保持されることが知られている¹⁾²⁾。したがって、腐植物質は安価な吸着剤になりうる適切な原材料のひとつとして考えられるが、腐植物質を利用した吸着剤の開発に関する報告は少ない。

本研究では、フェライト微粒子に腐植物質であるフミン酸 (HA) を担持させた、腐植物質-磁性マイクロ粒子ハイブリッド吸着剤 (HA-MMB) の作製を試みた。大きな表面積と高い分散性を持つ磁性マイクロ粒子を吸着剤の母体として用いることで、汚染物質の迅速な除去が期待できるとともに、使用した吸着剤を磁気により簡便に分離・回収することができると考えられる。作製した HA-MMB のキャラクタリゼーションを行い、いくつかの汚染物質の HA-MMB への吸着挙動を調査した。

【実験】

(1) HA-MMB の作製

磁性粒子の生成法にはいくつかあるが、湿式法は操作が簡単であるというメリットがある。まず、塩化鉄溶液をアルカリ溶液に添加し、水酸化鉄を生成させ(1)、酸化させることで磁性を有する黒色のマグネタイト (Fe_3O_4) を得るものである(2)³⁾。



本研究では、簡単に HA を磁性粒子に埋包させる手段として、(1)の反応時のアルカリ溶液に HA を共存させることで、HA を水酸化鉄に取り込ませ、それを酸化させる事により HA-MMB を作製した。HA (Aldrich 製) は灰分除去処理をしたものを用いた。HA を溶存させたアルカリ溶液 (0.1 M NH_3 : 0.1 M NH_4Cl = 4:1 pH 10) に、1 M FeCl_2 (和光純薬

製、特級) を含む 0.01M の塩酸溶液を滴下した。生成させた水酸化鉄の沈殿をスターラーで一晩攪拌することにより酸化させた。生成した黒色の沈殿物を磁石により回収し、蒸留水で洗浄して用いた。

磁性粒子の作製条件として、FeCl₂の最適添加量を検討した。磁性粒子に含まれる HA 量は、磁性粒子合成前後における溶液中に残存した HA の吸光度 (測定波長 410 nm) から求めた。粒子径は沈降法を用いて算出した。いくつかの異なる pH の水溶液中に HA-MMB を懸濁した際の HA 溶出量から HA-MMB の安定性を評価した。

(2) HA-MMB による溶存物質の除去

水中からの吸着除去対象物質として、メチレンブルー (MB)、ベンゾ[a]ピレン (BaP)、カドミウムイオン (Cd²⁺) (すべて和光純薬製、特級) の 3 種類を用いた。これらは、それぞれ陽イオン有機化合物、無電価有機化合物、2 価の陽イオンである重金属イオンであり、HA-MMB への吸着挙動が大きく異なると考えられる。

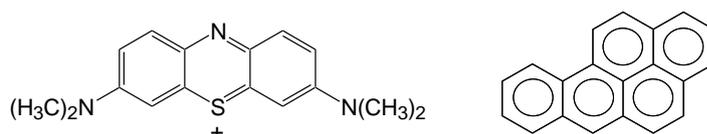


Fig. 1. メチレンブルー (左) とベンゾ[a]ピレン (右) の構造式

吸着の平衡時間は、汚染物質を含む溶液に HA-MMB もしくは MMB を添加し、一定時間ごとに溶液中の汚染物質の濃度を測定して評価した。吸着剤に対する汚染物質の吸着量は、濃度の異なる汚染物質を含む水に一定量の吸着剤を添加して吸着平衡に達するまで反応させた後、溶液中に残存する汚染物質の濃度を測定して求めた。それぞれの汚染物質の吸着試験は、Table1 に記載した条件で行った。

Table. 吸着実験の条件

汚染物質	濃度範囲	溶液量 (ml)	吸着剤添加量 (mg)
MB	0~0.25 mM	10	76.8
BaP	0~80 nM	100	40
Cd ²⁺	0~42.6 μM	100	100

MB は分光光度計 (日立製作所) を用いて 664 nm の吸光度から測定した。BaP は HPLC ー蛍光検出器 (島津製作所) を用いた。カラムは TSKgel ODS-80Ts (東ソー) 4.6×250 mm を使い、サンプル量 20 μl、溶離液はアセトニトリル:水 = 9:1 で流速 0.7 ml/min、検出波長は Ex/Em = 290/408 で行った。Cd²⁺の測定は、ICP-AES (Perkin Elmer) を用いた。検出波長は 228.802 nm で行い、1 ppm のイットリウムを内部標準とした。

すべての吸着試験は pH 5.1±0.2 の条件で行った。

【結果・考察】

(1) 腐植物質-磁性マイクロ粒子ハイブリッド吸着剤 (HA-MMB) の作成

まず、塩化鉄の最適添加量の検討を行い、その結果を Fig. 2 に示した。添加量が 10 ml まではすべての鉄イオンが磁性粒子として回収されたが、それ以上になると収率が下がり、生成する磁性粒子の量も一定となった。これは塩化鉄の塩酸溶液添加による pH の酸性シフトによるものである。このことから、この条件における塩化鉄最適添加量を 10 ml と定めた。

200 ppm の HA を溶存させたアルカリ溶液に塩化鉄溶液を滴下して磁性粒子を作成した場合、HA に由来する溶液の着色が磁性粒子の生成に伴って減少することが 410 nm の吸光度から観測された。また、生成した沈殿に磁石を近づけたところ、ほぼ 100 %回収することができた。このことから、HA を含有する磁性粒子がワンステップで作製可能であることが証明された。磁性粒子に含まれる HA の最大含有量は約 4.8 w/w%であった。

生成した MMB の粒子径を、沈降法を用いてストークスの式から算出した。Fig. 3 は HA-MMB の粒子径の積算分布である。このグラフから読み取れる質量中位径は約 13 μm である。医療用、分析用として一般に市販されている、磁性ビーズの粒子径は 1~5 μm であることから、今回の実験で生成した HA-MMB は比較的大きい粒子であるといえる。小さい粒子ほど吸着反応場となる表面積が広く、高い反応効率を得ることが期待できるが、水の粘性抵抗に打ち勝ち、除去剤の迅速な磁気回収を考慮すると HA-MMB の粒子径は適当であるといえる。

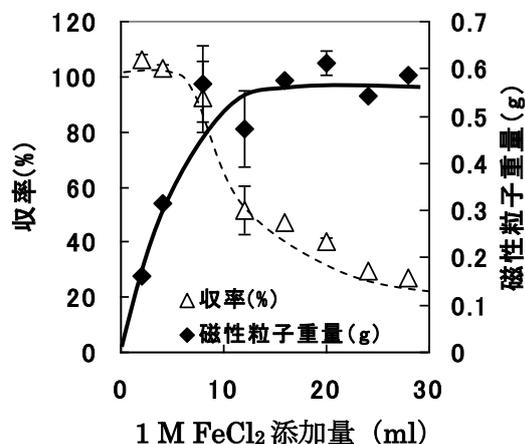


Fig. 2. アルカリ溶液 (200ml) への FeCl₂ の添加量に伴う磁性粒子の収率 (△) と生成した磁性粒子の重量 (◆)

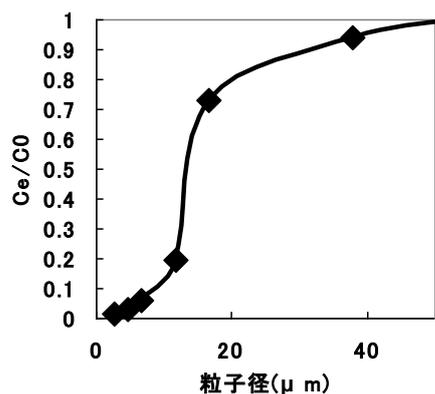


Fig. 3. 沈降法から算出した HA-MMB の粒子径の積算分布

溶液中での HA-MMB の安定性を評価した。HA-MMB を水に懸濁すると HA の顕著な溶出がみられた。そこで、HA の溶出を抑えるために HA-MMB の洗浄法を検討した。強アルカリ溶液、強酸溶液、メタノールを用いて洗浄した結果、0.1 M の塩酸洗浄が最も有効であることを見出した。pH 2~7 の水溶液中における HA の溶出量を Fig. 4 に示した。pH 7 では、酸処理を行うことで HA の溶出量が 23% から 10% 以下に抑えられたことが分かる。このことから、HA-MMB は中性から酸性溶液で高い安定性を有していることが分かる。

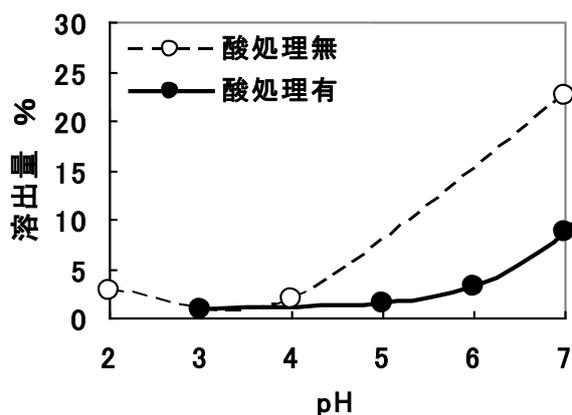


Fig. 4. 酸による洗浄が無い場合 (○) と有る場合 (●) の各 pH の溶液中における HA-MMB のからの HA 溶出量

(2) HA-MMB による溶存物質の除去

メチレンブルー (MB)、ベンゾ[a]ピレン (BaP)、カドミウムイオン (Cd^{2+}) の HA-MMB への吸着等温線を Fig. 5 に示す。MB と Cd^{2+} は BaP とは異なる吸着挙動を示した。前者は Langmuir の理論式に近似しており、これは吸着剤表面に存在する吸着サイトに対し単分子層吸着を行っていることが予想される。これは、陽イオンである MB と Cd^{2+} が、HA の有するカルボキシル基やフェノール性水酸基など官能基と静電的な相互作用により吸着していることを示す。一方、BaP の HA-MMB への吸着は低濃度においては少ないが、高濃度になるにつれ吸着量が指数関数的に増加した。これは、高い疎水性を有する BaP が比較的親水性の HA-MMB 表面に吸着することにより、吸着剤表面の疎水性が高まり吸着が促進されたためであると考えられる。

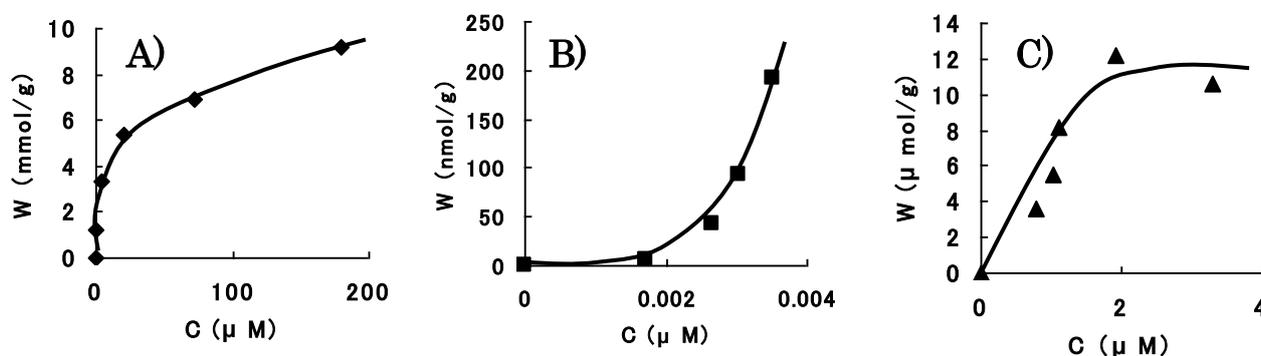


Fig. 5. HA-MMB に対する、MB (A)、BaP (B)、 Cd^{2+} (C) の吸着等温線

HA-MMB と MMB に対する各汚染物質の吸着量を Fig. 6 に示した。溶液中に残存する濃度の測定は、それぞれ平衡に達した 12 時間後 (MB)、4 時間後 (BaP)、2 時間後 (Cd^{2+})、に行った。MMB の汚染物質保持量はそれぞれ 2.4 mmol/g、0.37 $\mu\text{mol/g}$ 、2.4 $\mu\text{mol/g}$ であったのに対し、HA-MMB では 9.2 mmol/g、0.96 $\mu\text{mol/g}$ 、12.2 $\mu\text{mol/g}$ と 2~5 倍高い吸着量を示した。このことから、HA と磁性粒子をハイブリッド化することにより、様々な汚染物質に対する吸着能が向上することが明らかとなった。

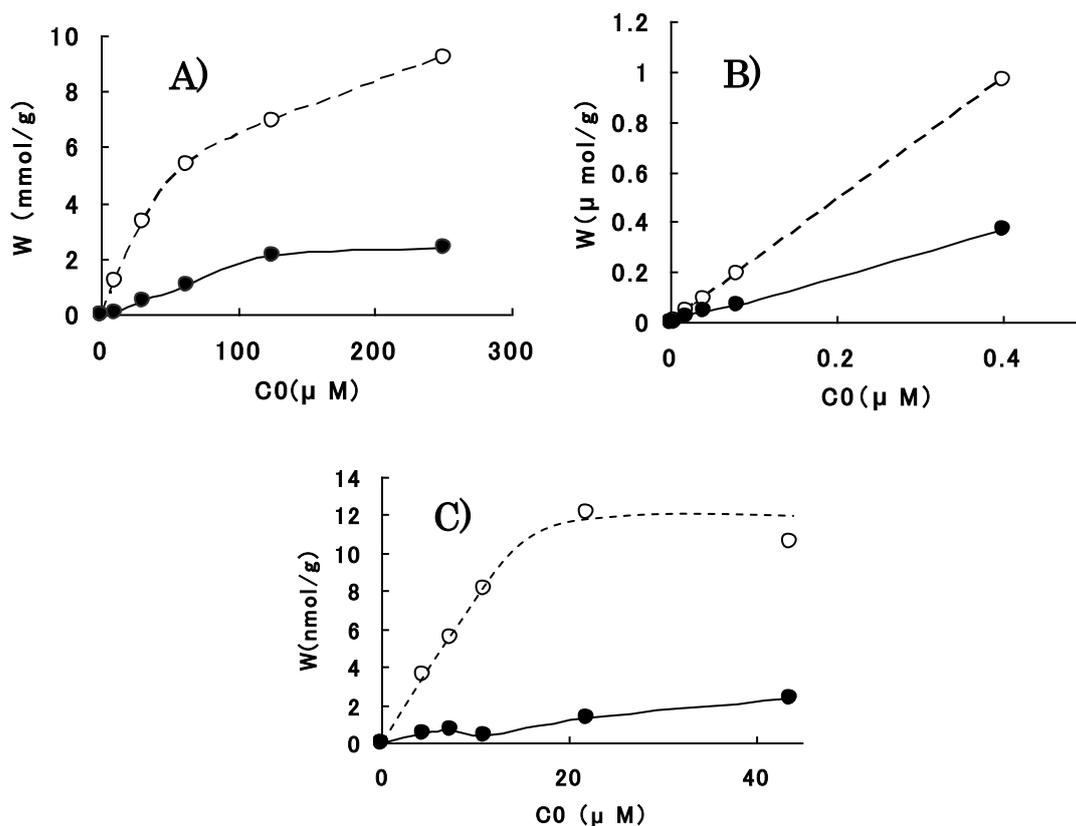


Fig. 6. HA-MMB (○) と MMB (●) による汚染物質の除去量
汚染物質の初期濃度における単位吸着剤あたりの吸着量

【結論】

フミン酸を溶存させたアルカリ溶液中で磁性粒子を合成することで、腐植物質-磁性マイクロ粒子ハイブリッド吸着剤のワンステップ作製に成功した。作製した HA-MMB の粒子径、HA 含有量を算出した。結果、最適化した条件で作製した HA-MMB の質量中位径は約 13 μm 、HA の最大含有量は約 4.8 w/w%であった。HA-MMB の水中での安定性は塩酸による洗浄処理を施すことにより向上し、pH 7 の水溶液中での HA の溶出は 10 %程度に

留まった。

3 種類のモデル汚染物質（メチレンブルー、ベンゾ[a]ピレン、カドミウムイオン）の、HA-MMB、あるいは MMB への吸着を比較した結果、いずれの物質に対しても HA-MMB が MMB よりも高い吸着能を示した。

今後の、異なる HA を用いた HA-MMB を作製し、様々な汚染物質に対する吸着挙動を評価することにより、吸着剤としての HA-MMB のポテンシャルを計りたいと考えている。

【参考文献】

- 1) C. W. Carter, et al., *Environmental Science and Technology*, 16, 735-740, (1982)
- 2) U. Skyllberg, et al., *Environmental Science and Technology*, 40, 4174-4180, (2006)
- 3) S. H. Hu, et al., *Environmental Progress*, 26, 1, 104-112, (2007)