マルチチャンネル計測システムでの水分析による 竹炭の水浄化過程の測定

正 員 吉村 忠与志 (福井工業高等専門学校)

非会員 土田 耕三 (福井県工業技術センター)

非会員 青山 義弘 (福井工業高等専門学校)

Measurement of Water Purification Process of Bamboo Charcoal by using the Multichannel Measurement System with Seven Ion-selective Electrodes

Tadayosi Yoshimura, Member (Fukui National College of Technology)

Kouzou Tsuchida, Non-member (Industrial Technology Center of Fukui Prefecture)

Yoshihiro Aoyama, Non-member (Fukui National College of Technology)

High-quality charcoal Bincho is famous as charcoal to make purification of water namely enjoyable water. Recently, however, it is bamboo charcoal that attracts attention to healthy water. This paper describes that examining purification action of water of this bamboo charcoal and water analysis by using our multichannel measurement system with seven ion-selective electrodes. Furthermore, a quantity change of water by ICP (Inductively Coupled Plasma) analysis and X-ray analysis of inorganic metal matter was observed. As cross check, the analysis results have proven possibility for purification of water by bamboo charcoal.

キーワード: Multichannel measurement system, Water purification process, Bamboo charcoal, Principle component analysis

1. 緒言

金属イオンが複雑に混合した水溶液の分析には、イオンクロマトグラフィやICP、原子吸光分析などが利用されているが、我々は、イオン選択性電極を複合化し、それらの電極から得られる応答電圧信号を特性値としてパターン認識法でデータ解析する方法で、混合イオン水溶液を分析するシステムを開発した¹⁾。さらに、データ取得から解析までの自動化を可能にしたシステム、マルチチャンネル計測システムを開発した²⁾³⁾。このマルチチャンネル計測システムの利用として、一般の水分析に応用した。さらに、微小な水質変化を捕えることができるかを検討するために、竹炭⁴⁾を浸漬した水の経時変化を本システム⁵⁾を用いて検討した。竹炭が水の浄化機能をもっていることは周知の事実であり、水に竹炭を浸漬した後の経時による微小な変化を追跡することを目的とした。

2. 実験

2.1 マルチチャンネル計測システム

混合イオン水溶液の分析のために、7つのイオン選択性電極を複合化したマルチチャンネル計測システムを開発した。そのシステム装置をPhoto 1 に示す。使用した7種のイオン選択性電極は、Table 1 に示したオリオン社製の電極であり、発泡スチロール栓に各電極用の穴をあけて束ねることで複合化を行った。使用したイオン電極は、測定範囲等の検量チェックを行った。7つの電極を束ねてビーカーに漬したもので300mlのビーカーを用いる。底にはマグネットスターラをおき、測定時は水溶液を攪拌する。定温測定を必要とするときは、外套付きガラスセル(200ml)を利用する。

本システムの計測・制御のためのプログラムは、VisualBasic(Microsoft社製)で自作したものである。計測されたデータは、データ処理アプリケーション、例えば、Excelでデータ処理を行うことができる。

2.2 水質評価

物理化学的な水質指標は、水温、 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , pH, BOD, COD, SS, DOが尺度となっている。

本システムでの測定対象イオンの選択は、イオン種 (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , pH) を探るべきところ、Table 1 のようなイオン電極(オリオン社製)を7種複合した。水質の観点から Mg^{2+} は Ca^{2+} で対応できるものとして、 SO_4^{2-} だけは対応していないが、7種のイオン電極で複合的な情報がとらえられている。ゆえに、本システムにおける水測定の有用性を検討する。さらに、他に2法(ICP分析, 蛍光X線分析)によるカバーリングとクロスチェックも検討した。それらの関連性については、複合したイオン電極を直接漬けるだけのシステムであり、測定において極めて簡便であり、複合していないイオン種との関連を調べるために行った。

Photo 1 Photograph of multichannel analyzer system with seven ion-selective electrodes

写真1 7種のイオン電極を複合したマルチチャンネル計測システム

Table 1 Seven ion-selective electrodes

表1 7種のイオン電極の型番

#	Selective ion	Type
S1	Carbon dioxide	Orion 95-02
S2	Ammonia	93-18
S3	Sodium	86-11
S4	Chloride	96-17
S5	Potassium	93-19
S6	Calcium	93-20
S7	Hydrogen	81-04

2.3 一般的な飲料水と河川水

使用した一般的な飲料水は、身近な水道水、井戸水、市販の飲料水、清涼飲料水を対象にした。水試料についてサンプリングの番号を付けると、サンプル番号は1.水道水、2.蒸留水、3.六甲の水、4.佐飛家の井戸水、5.Valvert、6.Volvic、7.南アルプス水、8.Evian、9.ポカリスエットである。水道水は実験室内の蛇口からの鯖江市水道水で、蒸留水は

実験室で作製したもので、井戸水は、著者のひとりの佐飛家(武生市)の井戸から採水したもので、飲料水は市販の5品(六甲の水、Valvert、Volvic、南アルプス水、Evian)、清涼飲料水はポカリスエット(大塚製薬)である。各飲料水300mlについて室温($20 \pm 1^\circ\text{C}$)で本システムを用いて測定した。

竹炭による浄化実験に使用した水は、実験室の鯖江市水道水と、天然水として多摩川上流(東京都奥多摩町)で採水した河川水を用いた。水試料300mlに竹炭15gを漬して、室温($15 \pm 3^\circ\text{C}$)で経時変化を本システムを用いて測定した。

2.4 竹炭の性能と成分

竹炭は小浜竹炭生産組合で製造されたもので、孟宋竹を原料として黒炭用土窯製造方法で焼き上げられたものである⁴⁾。使用した竹炭は、炭焼き上げ温度 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ と $700 \sim 750^\circ\text{C}$ の2種類を用いた。以下、前者を竹炭(500°C)といい、後者を竹炭(700°C)という。蛍光X線分析は、理学電機工業(株)製蛍光X線分析装置(3070E)を用い、50kV-50mAの条件にて定性オーダー分析を行った。使用した竹炭について水銀ポロシメーターによる気孔分布を測定した。水銀ポロシメーターは湯浅アイオニクス(株)製AUTOSCAN-33を用いた。累積細孔容積は竹炭(500°C)で $0.72(\text{ml/g})$ 、竹炭(700°C)で $0.48(\text{ml/g})$ であった。

3. 結果と考察

3.1 本システムによる飲料水の測定と解析

各種の飲料水を本システムで計測したセンサデータ(mV)をTable 2に示す。これを特性値として教師なしパターン認識法である主成分分析法でデータ解析を行い³⁾、その固有値を計算し、それぞれの主成分分散について第3軸までをTable 3に示した。Table 2の値をそのまま用いた場合と、標準偏差値から標準化を行ったデータを用いた場合と比較したところ、まったく同じ結果となったので、前者を用いた結果のみ示した。すなわち、センサデータのmV値を用いているため、イオン濃度に関して非線形の部分も利用している。3次元K-Lプロットした結果をFig. 1に示す。主成分第3軸までの累積寄与率(CP)は94.4%であった。第1主成分軸(Z1)から第3軸(Z3)における固有値と分散値によると、Z1軸はS5(K^+)とS6(Ca^{2+})の寄与率が大きく、Z2軸はS3(Na^+)とS4(Cl^-)が大きく、さらに、Z3軸はS1(CO_2)が大きかった。これらの主成分軸の意味付けを考えると、Z1軸はイオン濃度の差であり、Z2軸はポカリスエットが一つ離れていることから分かるように味付のNaCl濃度の差である。

Fig. 1から分かることは、サンプル番号1, 3, 6が

グループを、サンプル番号4, 5, 7, 8がその近くにあり、サンプル番号2と9が遠くはなれて、全体として3つの水質に分類されたことになった。まず、分類されたものをみると、水道水、市販の六甲の水、Volvicでのグループがある。次には、井戸水、そして市販の飲料水で、Valvert、南アルプス水、Evianである。特に鯖江市の水道水は、市販の六甲の水やVolvicと同じグループと判定されたように、飲料水として適していることが分かった。本システムによる各種の水試料において、3つの水質グループに分類できた。

Table 2 Characteristic values (mV) of 9 kinds of drinking water

表2 9種の飲料水の特異値(mV)

#	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
1	-72.5	-132.3	64.2	190.9	-161.7	13.0	-182.6
2	-143.6	-111.5	-17.1	272.7	-95.4	126.6	-89.0
3	-84.1	-136.6	63.6	186.7	-149.6	30.8	-175.8
4	-29.2	-163.6	61.3	189.0	-158.8	36.8	-101.0
5	-64.6	-112.4	-45.7	234.4	-91.9	102.4	-186.9
6	-72.1	-134.0	55.3	191.9	-158.6	25.9	-157.2
7	-76.1	-111.8	9.8	230.3	-115.8	112.9	-158.0
8	-43.5	-113.6	-19.4	224.0	-89.5	103.0	-200.5
9	-75.6	-70.7	142.8	102.8	-83.0	86.7	46.1

Table 3 Eigen Values and dispersion of principle component analysis. The principle component axis: Z1, the first; Z2, the second; Z3, the third. CP: Cumulative proportion of total variance

表3 主成分分析による固有値と分散

主成分軸: Z1, 第一軸; Z2, 第二軸; Z3, 第三軸. CP: 全分散の累積寄与率

PC-axis	Z1	Z2	Z3
Eigen Value	3.056	2.648	0.9056
CP	0.437	0.815	0.944
S1	0.305	0.0255	-0.879
S2	-0.391	-0.393	-0.0950
S3	0.323	-0.494	0.160
S4	-0.274	0.518	0.200
S5	-0.515	-0.177	-0.0049
S6	-0.550	-0.0049	-0.161
S7	-0.0837	-0.549	0.175

サンプル番号2は蒸留水で単独、番号9はポカリスエットで単独となったことは当然であり、他の飲料水とはまったく水質が異なったものである。飲料水としては、これらをひとつのグループとみることもできる。蒸留水はイオンを含まないこと、ポカリスエット

は栄養成分と Na^+ や K^+ 等のイオンが多く含まれること、後は一般的な飲料水ということが本システムの計測データから分かった。この実験は最初から水質の分かっているサンプルを使用した。本システムでも微小に異なる水質分析が可能であることが立証できた。

Figure 1 K-L plot of principle component analysis of some drinking waters. The principle component axis: Z1, the first; Z2, the second; Z3, the third. Sample # in figure are corresponding to water sample number.

図1 飲料水の主成分分析によるK-Lプロット

主成分軸: Z1, 第一軸; Z2, 第二軸; Z3, 第三軸. 図中の番号はサンプル番号と同じ

3.2 竹炭による水の浄化過程

3.2.1 実験室の水道水の場合

竹炭による浄化実験に使用した水は、実験室の鯖江市水道水と、天然水として多摩川上流(東京都奥多摩町)で採水した河川水を用いた。

まず実験室の水道水300mlに竹炭(500℃)15gを漬して、室温(15±3℃)で約1ヶ月間の経時変化を本システムを用いて測定した。各イオン選択性電極からの出力信号(mV)を経時ごとにプロットしたのがFig. 2である。図から顕著な変化は1週間以内で、竹炭投入後から顕著な水質の変化が観察された。浄化としては数日間の変化が重要と思われる。使用/未使用の竹炭は個体差を無くすために、1つの竹炭を分轄してサンプルとした。

これらの測定値を用いて主成分分析を行ってみると、竹炭を投入する前後で大きな水質の変化が見られ、竹炭の浄化効果が明らかとなった。その時の竹炭を使用前後で100倍の電子顕微鏡で断面を観察すると、Photo 2と3のようであった。これらの写真を比

べると、使用前のものは穴が鮮明であるのに対して、使用後のものは穴の円形が崩れて、さらに老廃物なる有機物質が付着していた。

使用前後の竹炭の蛍光X線分析を行ったところ、Table 4 のような無機酸化物成分が測定された。表では、酸化物の増減をプラス/マイナスで示したが、チェックされた酸化物のうち、減少したものはSi成分とFe、Zn成分の3つだけで、他の6つの物質成分については増加していた。これは水道水からの吸脱着による増減と考えられる。

Figure 2 Water-quality change of waterworks water by bamboo charcoal (500 °C). Symbols in figure are corresponding to electrodes in Table 1

図2 竹炭(500°C)浸漬による水道水の水質変化
図中の記号は表1のイオン電極と同じ

Photo 2 Photograph of observing unused bamboo charcoal(500°C) by an electron-microscope
写真2 未使用の竹炭(500°C)の電子顕微鏡写真

Photo 3 Photograph of observing used bamboo charcoal(500°C) by an electron-microscope

写真3 使用した竹炭(500°C)の電子顕微鏡写真

Table 4 X-ray analysis result of oxide quality(wt%) of inorganic substance of bamboo charcoal with/without using waterworks water

表4 水道水に浸漬した場合としない場合の竹炭の無機成分の酸化物量(wt%)のX線分析結果

Inorganic substance	Unused charcoal	Used charcoal	Increase/decrease
MgO	2.12	2.99	±
Al ₂ O ₃	4.91	4.27	±
SiO ₂	76.81	45.30	-
P ₂ O ₅	0.78	2.35	+
SO ₃	7.02	12.18	+
Cl	0.45	1.71	+
K ₂ O	6.24	20.51	+
CaO	0.89	9.40	+
MnO	0.11	0.64	+
Fe ₂ O ₃	0.56	0.43	-
ZnO	0.89	0.21	-

Table 5 Characteristic values (mV) of Tamagawa river water with bamboo charcoal. Number in table: 1, only water; 2, 1 hr; 3, 2 hr; 4, 3 hr; 5, 5 hr; 6, 10 hr; 7, 24 hr with the charcoal(500°C)

表5 竹炭浸漬による河川水(多摩川)の特性値(mV)

表中の番号は竹炭(500°C)の浸漬時間(hr)

#	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
1	-66.6	-60.4	-31.9	265.4	-37.9	118.6	-273.4
2	-81.7	-73.2	-6.30	259.8	-16.1	126.0	-228.4
3	-84.5	-82.4	-0.20	256.5	-15.2	125.4	-223.0
4	-85.9	-88.7	3.75	256.7	-15.9	122.1	-218.7
5	-88.0	-97.2	7.20	249.9	-18.8	121.6	-215.9
6	-86.4	-97.2	15.3	239.9	-19.7	117.9	-205.3
7	-38.6	-89.1	30.2	235.1	-19.0	116.8	-177.0

3.2.2 多摩川上流で採水した河川水の場合

天然水として多摩川上流で採水した河川水には、複数の天然因子の汚染物質(例えば、フミン酸等)が混入しているものと考えられる。河川水は採水後約2週間放置してその上澄み液を試料とした。この河川水300mlに2種類の竹炭(500℃, 700℃)15gをそれぞれ漬して、室温(15±3℃)で1日(24時間)の経時変化を本システムを用いて測定した。この測定値はTable 5のようになり、それらを特性値として主成分分析を行った結果、K-LプロットをFig. 3に示す。

Figure 3 K-L plot of principle component analysis of river water (Tamagawa) with using the charcoal. Number in figure is corresponding to Table 5. The principle component axis: Z1, the first; Z2, the second; Z3, the third

図3 河川水(多摩川)の主成分分析によるK-Lプロット。図中の番号は表5と同じ。主成分軸: Z1, 第一軸; Z2, 第二軸; Z3, 第三軸。

主成分分析の結果、それぞれの主成分の分散について第3軸までをTable 6に示した。第3主成分までの累積寄与率(CP)は99.0%であった。第1主成分軸(Z1)から第3軸(Z3)における固有値と分散値によると、Z1軸はS3(Na⁺), S4(Cl⁻), S7(H⁺)の寄与率が大きく、Z2軸はS1(CO₂), S5(K⁺), S6(Ca²⁺)が大きく、さらに、Z3軸はS1(CO₂), S2(NH₃)が大きかった。Fig. 3中で、竹炭を入れる前(1)と投入後数時間(2~6)と24時間後(7)で、3つに分類された。すなわち、竹炭の投入後から数時間で水質がどんどん変化していることが分かった。Z2軸方向に経時変化があることから、K⁺成分(S5)の寄与があったと考えられる。

Table 6 Eigen Values and dispersion of principle component analysis. The principle component axis: Z1, the first; Z2, the second; Z3, the third. CP: Cumulative proportion of total variance

表6 主成分分析による固有値と分散

主成分軸: Z1, 第一軸; Z2, 第二軸; Z3, 第三軸. CP: 全分散の累積寄与率

PC-axis	Z1	Z2	Z3
Eigen Value	4.179	2.082	0.668
CP	0.597	0.894	0.990
S1	-0.125	-0.562	-0.635
S2	0.422	-0.201	-0.479
S3	-0.488	0.011	-0.094
S4	0.460	0.194	-0.112
S5	-0.312	0.500	-0.316
S6	0.169	0.595	-0.446
S7	-0.481	0.029	-0.218

Figure 4 Metal ion concentration (ppm) in river water with/without using the charcoal(500℃), charcoal(700℃)
図4 竹炭(500℃, 700℃)浸漬の有無による河川水中の金属イオン濃度(ppm)

一般には、水溶液中に混在した金属イオンを分析する方法として、いろいろと利用されている。ここでは本システム以外にも、誘導結合高周波プラズマ発光(ICP)分析を行った。Perkin Elmer社製の誘導結合高周波プラズマ発光分析装置(ICP, OPTIMA3000)を使用して、竹炭浸漬前後の水溶液についてICP分析を行った。多摩川上流水に2種類の竹炭(500, 700℃)の投入前後の水質における7つの金属成分(Zn, Fe, Mg, Al, Ca, Na, K)について調べたところ、Fig. 4のような濃度(ppm)が観察された。竹炭を入れない場合と投入した場合を比べると、K成分が河川水にほとんどないところに、竹炭から溶出していることが分かった。逆に、Fe成分とAl成分が減少し、竹炭

に吸着しているようであった。竹炭に含まれるK成分が水溶液中に溶出する傾向は、竹炭の炭焼き温度を比べると、竹炭(500℃)のものに対して竹炭(700℃)のものは、多く含まれていた分、竹炭からの溶出量も多かった。

河川水の浄化に用いた竹炭中の無機酸化物について蛍光X線分析を行ったところ、使用前後でFig. 5のようなスペクトル強度の相違が観察された。Si成分とK成分は溶出したようである。このことは、ICP分析の結果と一致した。

Figure 5 X-ray analysis result of oxide quality (wt%) of inorganic substance of bamboo charcoal (700 °C) with/without using river water

図5 河川水浸漬の有無による竹炭(700℃)中の無機酸化物量(wt%)のX線分析結果

4. 結言

水の浄化、すなわち、美味しい水を作るための炭として備長炭が有名であるが、最近それよりも注目されているのが竹炭である。本論文は、複合イオン選択性電極によるマルチチャンネル計測システムを利用して、竹炭浸漬による水質変化(水浄化過程)を検討したことと、さらにいろいろな測定方法を導入して、無機金属物質の定量による水質の変化を観察した。いずれの方法のデータも、竹炭の水の浄化作用の可能性を裏付けるものであった。

最後に本研究の一部は、福井県産業振興財団による技術開発助成事業(1997)および農産業からの研究助成により実施されたことを記し、関係各位に深謝申し上げる。特に、長岡技術科学大学の山田明文教授のご指導に感謝する。

(平成12年8月8日受付、平成13年3月19日再受付)

参考文献

- 1) Tadayosi Yoshimura, Akira Yoshida, Yoshihiro Aoyama, "Development of Plural Ion-selective Electrodes System for a Taste Recognition of Tasty Condiments", *Denki Kagaku*, vol.64, pp.1244-1253 (1996).
- 2) 青山義弘、南友和、吉村忠与志、山田明文、"複合イオン電極のマルチチャンネル計測システムの開発とリンゴワインの酒造工程における味覚評価への適応", *J. Technology & Education*, vol.7, pp.139-144 (1998).
- 3) 青山義弘、吉村忠与志、山田明文、"化学研究におけるパターン認識と実践", *化学とソフトウェア*, vol.20, pp.59-78 (1998).
- 4) 野村隆哉、"竹炭・竹酢液", 京都大学木質研究所報告 (1998年5月30日).
- 5) 吉村忠与志、土田耕三、佐飛隆幸、鳥羽曙、小泉貞之、青山義弘、山田明文、"竹炭による水の浄化処理とマルチチャンネル計測システムでの水分析", *福井高専研究紀要*, No.33, pp.27-33(1999).

吉村 忠与志

(正員) 1949年生。1973年福井大学大学院工学研究科修了。現在、福井工業高等専門学校物質工学科教授。理学博士。嗅覚と味覚の評価のためのメカニカルセンシング技術の開発研究に従事。

土田 耕三

(非会員) 1951年生。1973年福井大学工学部工業化学科卒業。現在、福井県工業技術センターでセラミック機能性材料の開発に従事。

青山 義弘

(非会員) 1962年生。1985年福井大学工学部情報工学科卒業。現在、福井工業高等専門学校講師。博士(工学)。メカニカルセンシングシステム開発の研究に従事。