報 文

水中に溶存するフミン質の吸着除去 (第3報)

フミン質の吸着特性に及ぼす塩析効果

金子行裕*¹・河原田 裕*²・安居院 渡*³・阿部正彦*^{2,4}・荻野圭三*^{2,4}*¹ ライオン (株) 研究開発本部 (〒259-11 伊勢原市高森 1450)*² 東京理科大学工学部工業化学科 (〒278 野田市山崎 2641)*³ 東京有機化学工業 (株) 東京研究所 (〒114 東京都北区豊島 5-2-1)*⁴ 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Removal of Humic Substance Dissolved in Water. III.

The Effect of Salting-out on the Adsorption Properties of Humic Substances

Yukihiro KANEKO*¹, Yutaka KAWAHARADA*², Wataru AGUI*³,Masahiko ABE*^{2,4}, and Keizo OGINO*^{2,4}*¹ Research and Development Headquarters, Lion Corp., (1450, Takamori, Isehara-shi)*² Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo (2641, Yamazaki, Noda-shi)*³ Tokyo Research Laboratory, Tokyo Organic Chemical Industries Co., Ltd., (5-2-1, Toshima, Kita-ku, Tokyo)*⁴ Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

The effects of salting-out on the adsorption properties of humic substances was investigated using activated carbon fiber made from phenol resin (ACF) and electronic conductive carbon black (EC).

By salting-out, the amounts of humic acid (higher molecular-weight components) in humic substances dissolved in water decreased, while those of fulvo acid (lower molecular-weight components) remained the same. ACF with many micropores were found to serve well as an adsorbent for removing humic substances dissolved in water after the treatment of salting-out.

1 緒 言

水道原水中に溶存するフミン質は、発がん性物質 (有機ハロゲン化物) の前駆物質であることが発表¹⁾されて以来, その吸着除去に関する研究が盛んに行われている^{2), 3)}。しかし, フミン質の溶存状態はいまだ不明な点が多く, またその吸着特性に関しても依然として未解決のままである。

我々は先に, 広い分子量分布を有するフミン質を pH 操作により分画し, 各成分の吸着特性を検討した⁴⁾。その結果, フミン質の分子量分布と吸着剤の細孔分布の関係が非常に重要であることが分かった。また, 水道原水中には種々の無機電解質が共存するので, フミン質の溶存状態及び吸着除去に及ぼす無機塩の影響 (比較的低濃

度) を検討したところ⁵⁾, フミン質は金属イオンの価数及び濃度の増加により, 低分子量成分が凝集して高分子量化することが分かった。さらに, この高分子量化したフミン質の吸着量は, メソ細孔の容積の大きい吸着剤 (導電性カーボンブラック) を用いた場合が最も増加した。

このように水溶液中におけるフミン質の溶存状態及び吸着特性は共存する無機塩にかなり影響されるので, 多量の無機塩存在下における吸着特性を検討することは重要である。そこで本研究では塩析後のフミン質の炭素系吸着剤に対する吸着特性を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 吸着質

試料に供した東京化成 (株) 製の試薬フミン酸 (山形

産、泥炭由来)は、水溶液の pH が 2.8 の時、フルボ酸成分が溶出され、pH 6.8 の時フミン酸成分が溶出される¹⁾ので、下記の操作により試料溶液を調製した。

フルボ酸とフミン酸の混在するフミン質は、前報⁵⁾と同様に pH 6.8 (0.1 N-NaOH 水溶液)において溶出される成分とした。

2 L 共栓付き三角フラスコに上記試薬フミン酸 4.2 g を採取し、2 回蒸留水 (TOC 0.2 ppm, 電気伝導度 $2 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH 6.0) を 1 L 加え、 25°C において 24 h 振とう、24 h 静置後、溶出成分を遠心分離 (14000 rpm) 30 min 行った後、メンブレンフィルター ($0.22 \mu\text{m}$) を通過させ、不溶成分を取り除いた汙液 (このときの pH は 2.8 である) をフルボ酸として試料に供した。

また、pH 2.8 の水溶液における不溶成分 (残さ) に 0.01 N-NaOH 水溶液 1 L を加え、上記と同様に振とう、静置、遠心分離を行った。上澄み液の pH が 6.8 になるまで上記操作を繰り返した後、溶出された成分をフミン酸として試料に供した。前報⁵⁾に準じて GFC 法により測定したフルボ酸 (pH 2.8 の抽出成分) 及びフミン酸 (pH 6.8 の抽出成分) の分子量分布を Fig.-1 に示す。

2.1.2 吸着剤

クラレケミカル (株) 製のフェノール樹脂系活性炭素繊維 (ACF)、ライオン・アクゾ (株) 製の導電性カーボンブラック (EC) を用いた。これらの吸着剤の脱灰処理、脱酸性官能基処理、細孔分布、諸物性値は前報^{1)・5)}に記載した。

Fig.-1 Molecular weight distribution of humic substance.

2.1.3 添加塩

添加塩としての塩化マグネシウム ($\text{Mg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) は、市販特級品をそのまま用いた。

2.2 実験

2.2.1 平衡吸着実験

(1) フミン質平衡吸着量の測定

前処理として、フミン質水溶液に MgCl_2 (1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , 5×10^{-2} , 1×10^{-1} M) を加え、2 週間静置し凝析させた。凝析後、遠心分離 (14000 rpm, 30 min), 汙過した (東洋汙紙 5 C, メンブレンフィルター, $0.22 \mu\text{m}$) 後の汙液を吸着原液とした。各塩濃度のフミン質水溶液 (フミン質の TOC 値は $100 \text{ mgC}/\text{L}$) 50 mL に所定量の吸着剤 ($0.08 \text{ g}/\text{L}$) を加え、各塩濃度におけるフミン質の吸着量を求めた。平衡吸着量の測定法は前報⁵⁾に準じた。

(2) フルボ酸-フミン酸二成分系における各成分の平衡吸着量

前処理として、フルボ酸 (あるいはフミン酸) に MgCl_2 (1×10^{-2} M) を加え、(1) 項と同様に塩析処理した後の汙液を用いて、フルボ酸-フミン酸の所定比の混合試料を調製し、平衡吸着実験に供した。各成分の平衡吸着量は、UV 計を用い 210, 260 nm の二波長における吸光度を測定して各成分の平衡濃度を求め、それぞれの初濃度との差より算出した。

2.2.2 種々の塩濃度におけるフミン質水溶液中のフルボ酸及びフミン酸濃度の定量

2.2.1 の (2) 項に準じ 210, 260 nm における二波長の吸光度を測定して求めた。

2.2.3 分子量の測定

フミン質の分子量分布は、ゲル汙過クロマトグラフィー (GFC) を用いて行った。測定条件の詳細は前報⁵⁾に記載した。

3 結果及び考察

前報⁵⁾において、水溶液中におけるフミン質の吸着量は、塩析前の塩濃度の増加に伴いメソ細孔の容積の大きい導電性カーボンブラック (EC) に対して著しく増加したが、マイクロ細孔の容積の大きいフェノール樹脂系活性炭素繊維 (ACF) に対してはほとんど変化しない事を報告した。しかし、Fig.-2 から明らかなように、塩析後、 MgCl_2 濃度 5×10^{-4} M 以上では、前報の結果⁵⁾と異なり、フミン酸の EC に対する吸着量は減少し、一方、ACF に対する吸着量は増加し、 MgCl_2 の濃度が 1×10^{-2} M 以上では $\text{ACF} > \text{EC}$ と逆転した。これは、多量の無機塩添加により (塩析のため)、水溶液中のフミン質の分子量分布が変化したためと思われる。

そこで、 MgCl_2 の濃度増加に伴う水溶液中のフミン質の組成変化を測定した (Fig.-3)。

Fig.-2 Effect of MgCl_2 on adsorptive capacity of humic substances at 25 °C.

Fig.-3 Composition change of humic substances with concentration of MgCl_2 at 25 °C.

Fig.-3 から明らかなように、溶存するフルボ酸〔分子量、100～1000 (Fig.-1)〕の濃度は MgCl_2 の濃度増加に依存せずほぼ一定値を示したが、溶存するフミン酸〔分子量、1000～3000 (Fig.-1)〕の濃度はかなり変化した (MgCl_2 の濃度が 1×10^{-3} M から急激に減少し)、水溶液中のフミン質の組成が変化していることが分かる。これは、前報⁵⁾でも述べたように、2価金属イオンによるフミン質の凝析値が 1×10^{-3} M であり、つまり高濃度の MgCl_2 によりフミン質の成分であるフミン酸が塩析されたためと思われる。従って、塩析操作を行うことによりフミン質中のフルボ酸（低分子量）に対するフミン酸（高分子量）の存在割合が減少したため、比較的高分子量成分の吸着に対して有効な EC^{4)・5)} への吸着量が減少し、低分子量成分の吸着に対して優れる ACF^{4)・5)} への吸着量が増加したものと考えられる。

さらに詳細に検討するために、種々のフルボ酸とフミン酸の混合比率による吸着量変化を Fig.-4 (EC),

Fig.-4 Adsorption isotherms of fulvo acid and of fumatic acid on EC in aqueous solution of MgCl_2 (1×10^{-2} M) at 25 °C.

Fig.-5 Adsorption isotherms of fulvo acid and of humic acid on ACF in aqueous solution of MgCl_2 (1×10^{-2} M) at 25 °C.

Fig.-5 (ACF)に示す。

Fig.-4, Fig.-5 から明らかなように、平衡濃度と吸着量との関係が両対数で直線関係になったので、吸着等温線はすべて Freundlich 型の吸着等温式に適用することが分かった。これらの等温線より算出した Freundlich 定数を Table-1 に示す。

メソ細孔の発達した EC に対する吸着量はフミン酸に対するフルボ酸の割合の多い方が減少し、Freundlich 定数 K も減少した。一方、マイクロ細孔の発達した ACF に対する吸着量はフミン酸に対するフルボ酸の割合の多い方が増加し、Freundlich 定数 K も増加した。従って、塩析に伴うフミンの ACF への吸着量の増加や EC への吸着量の減少は、塩析後に溶存するフミン質の低分子量化によるものと考えられる。

Table-1 Freundlich constants of fulvo acid and of humic acid on carbon adsorbents in aqueous solution of $\text{MgCl}_2(1 \times 10^{-2} \text{ M})$ at 25°C .

Carbon adsorbents	Composition		Freundlich constants	
	Fulvo acid	Humic acid	$1/n$	k
EC	0.00	1.00	2.0×10^{-1}	1.29×10^2
	0.20	0.80	4.26×10^{-1}	5.34×10^1
	0.40	0.60	9.58×10^{-1}	9.08×10^0
	0.60	0.40	2.26×10^0	9.51×10^{-1}
	1.00	0.00	1.68×10^0	2.80×10^{-1}
ACF	0.00	1.00	3.34×10^0	6.15×10^{-5}
	0.25	0.75	1.97×10^0	1.91×10^{-2}
	0.80	0.20	9.61×10^{-1}	1.48×10^0
	0.90	0.10	1.09×10^0	1.03×10^1
	1.00	0.00	3.45×10^{-1}	1.15×10^1

5 結 論

フミン質の吸着除去に及ぼす塩析効果を検討したところ、以下の事が明らかとなった。

- 1) 塩析した後の水溶液中に溶存するフミン質の分子量分布は低分子量化しており、それはフルボ酸（低分子量成分）に対するフミン酸（高分子量成分）の存在割合の減少に起因するためであることが分かった。
- 2) ミクロ細孔の発達したフェノール樹脂系活性炭素繊維（ACF）は、塩析操作した後の水溶液中のフミン質の吸着除去に適していると思われる。

以上の事から、水溶液中におけるフミン質の効率よい吸着除去には、無機塩の存在量の確認と、それによるフミン質の分子量分布の変化を考慮した吸着剤の選択が重

要である。

本研究の一部は文部省科学研究費（重点領域研究人間環境系）の補助金による。付記して謝意を表す。

（昭和 63 年 3 月 3 日受理）

文 献

- 1) T.A. Bellar, *J. Am. Water Works Assoc.*, **66**, 703 (1974)
- 2) M.C. Anderson, C.B. Randhal, F.J. Holdren, B. H. Kornegay, *J. Am. Water Works Assoc.*, **73**, 432 (1981)
- 3) J.J. McCreary, V.L. Snoeyink, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 193 (1981)
- 4) K. Ogino, Y. Kaneko, T. Minoura, W. Agui, M. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **121**, 161 (1988)
- 5) 金子裕行, 安居院渡, 阿部正彦, 荻野圭三, 油化学, **37**, 108 (1988)

国際油脂情報

[INFO 6 号 (1988) 吉富 和彦]

★世界の大豆、油糧種子生産量、増加

アメリカ農務省が発表した 1988 年 5 月の予測では、世界の大豆及び油糧種子生産量は、記録的な水準に達する模様である。1987/88 年度の大豆生産量は 1 億 110 万トンで、初めて 1 億トンを超えることになろう。油糧種子（大豆を除く）の総生産量は 2 億 369 万トンと予測され、初めて 2 億トンを超えるであろう。ひまわり油の生産量は 703 万トン、なたね油は 748 万トンと予測され、いずれも初めて 700 万トンを超すことになる。

★インドの夏物油糧種子生産、記録的か

インドの夏物油糧種子の 1987~88 年(10~9 月)の生産量は 600 万トンをやや上回る予定で記録的なものとなる。この予測が実現すると、夏物が落花生を主体とする冬物の生産量を初めて上回ることになる。この予測は 1988 年 3 月にインドの Agra で開催された、第 9 回全インド夏物油糧種子に関するセミナーにおいて打ち出された。予測収穫量はからし・なたね 338 万トン、落花生（カラ付き）110 万トン、ひまわり種子 60 万トン、あまに 40 万トン、サフラワー種子 40 万トン及びコブラ 30 万トンである。