

四級アンモニウム塩基を導入した多孔質セルロースビーズ によるフミン酸の吸着除去

日大生産工(院) ○内山 佳南
日大生産工 山田 和典

1. 緒論

フミン酸は自然界に豊富に存在する腐食物質の主成分である。土壌中の植物などの微生物による最終分解生成物と考えられる難生分解性高分子をフミン質といい、弱酸で沈殿する腐食画分をフミン酸、強酸でも沈殿しない腐植画分をフルボ酸と呼ぶ。フルボ酸やフミン酸は地表水や地下水のTOCの上昇に起因する成分であり、フミン酸は分子量が100,000を超える成分が43%~70%を占める。フミン質は、構造中に発色団基や助色団基(OH, COOHなど)の共鳴により発色し、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤によって短時間で脱色できない場合がある。また、フミン酸は、地表水中で在留塩素と反応し、トリハロメタンを生成する可能性がある。現在除去法として、凝集法、特殊ろ材吸着法、次亜塩素酸ソーダ照射法、オゾン分解法などが利用されている[1]。

本研究では、生分解性を有し、植物細胞壁の主成分で、自然界で最も豊富に存在する天然高分子であるセルロースを基質としたフミン酸除去吸着材の開発を目的とした。多孔質セルロースビーズにグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド(GTMAC)を反応させることでセルロースビーズに四級アンモニウム塩基を導入し、フミン酸吸着の吸着材量、四級アンモニウム塩基量、初期pH依存性を評価した[2]。

2. 実験方法および測定方法

2.1. 四級アンモニウム塩基の導入

多孔質セルロースビーズはレンゴー(株)から購入したビスコパールPD-3002(粒径: 300 μm , 空隙率: 87%)を使用した。5 wt%のNaOH水溶液250 cm^3 に5 gのセルロースビーズを加え

て24時間攪拌した後、0.10~0.50 MのGTMACに加え、65°Cでさらに所定時間攪拌した(図1)。セルロースビーズへの四級アンモニウム塩基の導入はX線光電子分光分析法による表面分析とフーリエ変換赤外分光法によって行った。ESCA3400を用いて出力8 kV, 20 mAで軟X線を照射することでC1s, O1s, およびN1sスペクトルを測定した。また、FT/IR-4100により分解能4 cm^{-1} , 積算回数16回でIRスペクトルを測定した。

2.2. 四級アンモニウム塩基の定量

GTMAC処理したセルロースビーズ(以下、四級化セルロースビーズ)を10 mMのHCl溶液に浸漬した。浸漬前後のHCl溶液の濃度をプロモチモールブルーを指示薬として10 mMのNaOH溶液で滴定し、濃度差から四級アンモニウム塩基量(mmol/g)を求めた。

2.3. フミン酸の吸着

25°Cで四級化セルロースビーズ5~60 mgを100 mg/dm^3 のフミン酸溶液50 cm^3 に浸漬させ、波長254 nmでの吸光度を測定することでフミン酸吸着量を評価した。

3. 結果および考察

上述した逆滴定によってセルロースビーズに導入した四級アンモニウム塩基量を定量できることがわかり、導入された四級アンモニウム塩基量はGTMACの濃度が高いほど、また反応時間が長いほど高く、0.50 Mで6.0時間反応させることで四級アンモニウム基量を0.380 mmol/gまで上昇させることができた(図2)。四級化セルロースビーズをXPSスペクトルでは、図3に示すように403eVに-N⁺(CH₃)₃に帰属するN1sスペクトルのピークが検出された。また、IRスペクトルでは四級アンモニウム塩基中の

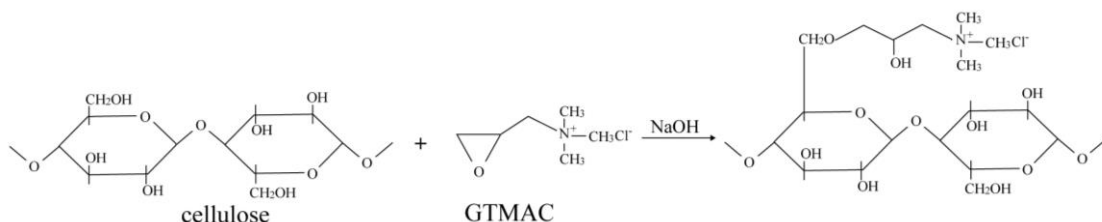


Fig. 1 The introduction of quaternized ammonium groups to cellulose beads with GTMAC

Adsorptive removal of humic acid with quaternized porous cellulose beads

Kana UCHIYAMA and Kazunori YAMADA

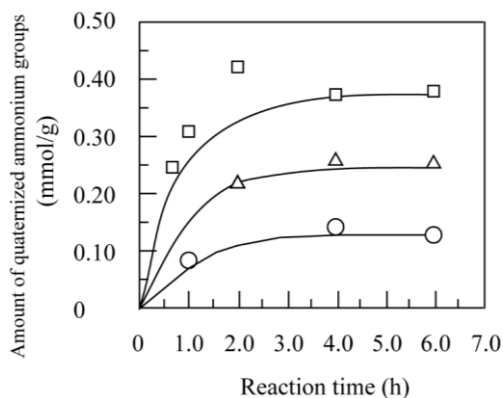


Fig. 2 Change in the amount of quaternized ammonium groups with the reaction time at the concentration of GTMAC of 0.10 (○), 0.30

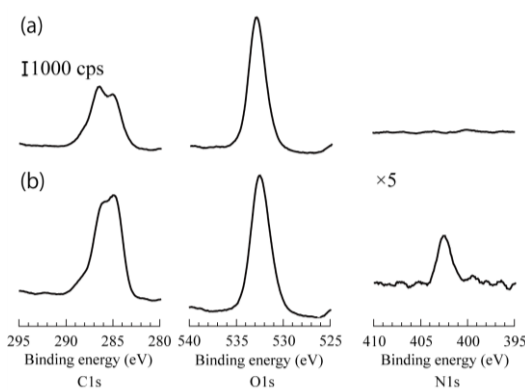


Fig. 3 The C1s, O1s, and N1s core level spectra for (a) untreated cellulose beads and (b) quaternized cellulose beads.

メチル基に帰属する 1476 cm^{-1} と C-N に帰属する 1416 cm^{-1} のピークが現れたことからセルロースビーズに四級アンモニウム塩基が導入されたことを確認した[3, 4].

四級化セルロースビーズへのフミン酸吸着容量は pH に係わらず添加量とともに増加し、溶液の pH が低いほど上昇した。また、フミン酸は pH 3.0 で未処理セルロースビーズに対してわずかに吸着したので (0.008 g/g)、フミン酸吸着に水素結合が関与すると考えられる。さらにフミン酸が無定形の高分子量化合物であることから、フミン酸の吸着には静電的相互作用だけでなくファンデルワールス力、双極子間相互作用、水素結合などの分子間相互作用が複合的に関与すると考えられる。また、pH 6.5、 25°C で四級アンモニウム基量 0.380 mmol/g の四級化セルロースビーズを用いて添加量を変えて吸着挙動を調べると、図4に示すようにフミン酸の吸着容量は添加量とともに低下したが、除去率は添加量とともに上昇し、30 mg 以上で除去率は96%に達した。

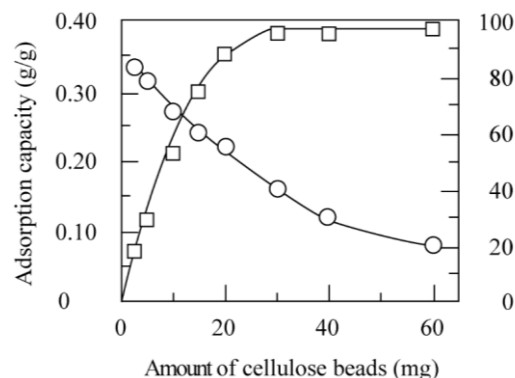


Fig. 4 Removal of humic acid by quarter-nized cellulose beads with the amount of quaternized ammonium groups= 0.380 mmol/g at pH 6.5 and 25°C .

これまでの研究で、四級化セルロースビーズによってフミン酸を吸着除去でき、四級アンモニウム塩基量、添加量、pH などの要因が吸着挙動に与える効果に関する基本的な知見を得ることができたので、今後はさらにこれらの条件を変化させてフミン酸吸着の経時変化を測定し、動力的解析を行う予定である。

4. 結論

セルロースビーズに導入された四級アンモニウム塩基量は GTMAC の濃度を高く、また反応時間を長くすることで上昇したことを示した。そして、XPS と IR による表面分析からセルロースビーズに四級アンモニウム塩基を導入できたことがわかった。四級化セルロースビーズへのフミン酸吸着は導入した四級アンモニウム塩基量が多く、溶液の pH が低いほど増加した。pH 3.0 でフミン酸は未処理セルロースビーズにわずかに吸着したので、フミン酸の吸着には静電的相互作用だけでなく分子間相互作用が複合的に関与すると考えられる。以上の結果から本研究で作成した四級化セルロースビーズが水環境中からのフミン酸除去に利用できるための基本的知見を得た。

参考文献

- 1) T. X. Tung, D. Xu, Y. Zhang, Q. Zhou, Z. Wu, *Pol. J. Environ. Stud.*, **28**, 529-542 (2019)
- 2) A. Pei, N. Butchosa, L. A. Berglund, Q. Zhou, *Soft Matter*, **9**, 2047-2055 (2013)
- 3) A. Wang, Z. Yuan, C. Wang, L. Luo, W. Zhang, S. Geng, J. Qu, B. Wei, Y. Wen, *Biomacromolecules*, **21**, 1471-1479 (2020)
- 4) J. Guo, I. Filpponen, P. Su, J. Laine, O. J. Rojas, *Cellulose*, **23**, 3065-3075 (2016)