

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：10101
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2011～2012
課題番号：23656323
研究課題名（和文） 同位元素電子顕微鏡イメージングによる超微粉炭の吸着機構の解明
研究課題名（英文） Elucidating adsorption mechanism of super-fine powdered activated carbon by isotope-imaging
研究代表者 松井 佳彦（MATSUI YOSHIHIKO） 北海道大学・大学院工学研究院・教授 研究者番号：00173790

研究成果の概要（和文）：

ジェオスミンと 2-メチルイソボルネオールの活性炭吸着容量の活性炭粒径依存性を2種類の活性炭を用いて検討した。重水素で標識したジェオスミンと 2-メチルイソボルネオールを吸着した活性炭粒子を同位体顕微鏡で観察し、重水素/水素比を指標にしてジェオスミンと 2-メチルイソボルネオールの吸着分布を求めた。その結果、活性炭粒径が小さくなると吸着容量が増加する活性炭では、ジェオスミンと 2-メチルイソボルネオールが主に活性炭粒子の外表面付近に吸着していることを明らかにした。この結果は、超微粉炭の高い吸着容量は、Shell Adsorption Mechanism、すなわち、吸着質が活性炭粒子内部へ拡散せず外表面付近に吸着する機序によることを示している。さらに、ジェオスミンと 2-メチルイソボルネオールが活性炭粒子内部に吸着する場合は、通常の粉末活性炭に比べて超微粉炭が競合吸着物質である自然由来有機物質を多く吸着しても、ジェオスミンと 2-メチルイソボルネオールの吸着性が低下しないことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Geosmin and 2-methylisoborneol (MIB) adsorption capacity dependency on activated carbon particle size was investigated for two carbons. By using the isotope microscope system and carbon particles loaded with deuterium-doped MIB and geosmin, isotopic maps for deuterium/hydrogen ratio as a maker of MIB and geosmin were obtained. For a carbon in which the adsorption capacity to adsorb MIB and geosmin increased with decreasing carbon particle size, deuterium/hydrogen ratio was high on the exterior region close to the particle outer-surface compared with inner region. The result indicated the higher MIB and geosmin adsorption capacities on super-fine powdered activated carbon than on normal-size powdered activated carbon is explained by the shell adsorption mechanism. When MIB and geosmin adsorbs in internal pores of activated carbon particles, adsorption competition between natural organic matter (NOM) and these compounds does not increase when NOM uptake increased due to carbon size reduction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：用排水システム

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは超微粉碎ナノテクノロジーにより従来の常識を打ち破る微細な活性炭粒子（50%粒径はコロイド領域の600nm）を世界で初めて成功し、さらに微粒度化により活性炭の吸着速度のみならず吸着容量も増加することを明らかにし、この技術を応用した高速吸着・膜分離ハイブリッド処理の可能性を検討してきた。

この研究の過程で、フミン質やポリスチレンスルホン酸、ジェオスミンなどの平衡吸着量は活性炭の粒径が小さくなるにしたがい、平衡吸着量が増加することが見出されていた。従来まで活性炭平衡吸着量は活性炭粒径に依存しないとされてきたが、低分子量のジェオスミンなどでも見られた吸着量の吸着剤粒径依存性は新規な現象であり、その理由は確認されていなかった。

2. 研究の目的

研究の目的は、吸着剤を微粒度化することによって発現する吸着容量の増加は、ジェオスミン、2-メチルイソボルネオールが活性炭内部に拡散せず、平衡吸着時においても活性炭外表面部分に吸着していることが原因との仮説を立て、その仮説を吸着量分布の直接観察で実証することにある。ジェオスミン、2-メチルイソボルネオールは炭素、酸素、水素から構成され、さらに活性炭も炭素、酸素、水素を多く含むため、ジェオスミン、2-メチルイソボルネオールが吸着した場所を走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分析では検出が難しい。そこで、安定同位体である重水素でラベリングしたジェオスミン、2-メチルイソボルネオールを用い、重水素（D）／水素（H）比をマーカーにジェオスミン、2-メチルイソボルネオールが活性炭のどの場所に吸着しているかを安定同位元素電子顕微鏡イメージング技術を用いて解明した。

さらに、ジェオスミン・2-メチルイソボルネオールとフミン質などの自然由来有機物質の競合吸着における内部吸着の役割を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

以下のような順で研究を行った。

(1) 重水素でラベリングしたジェオスミンと2-メチルイソボルネオールを添加しイオン強度調整した試料水を調整した。

(2) 吸着材として活性炭試料の調整：粉末活性炭A（椰子殻系）と粉末活性炭B（木質系）と、それをビーズミルで粒径が $1\mu\text{m}$ 以下になるまで微粉化した超微粉炭を準備した（写真1）。

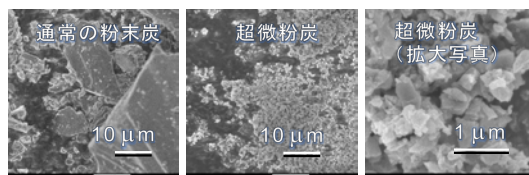


写真1 通常の粉末活性炭と超微粉炭

(3) 重水素標識したジェオスミンと2-メチルイソボルネオールと、通常のジェオスミンと2-メチルイソボルネオールを用い、回分吸着平衡実験を行い、重水素標識したジェオスミンと2-メチルイソボルネオールが通常のものと同じ吸着特性を有することを確認した（重水素標識したジェオスミンと2-メチルイソボルネオールは有機溶媒溶液としてのみ入手可能であり、有機溶媒溶液の影響がないことを確認した）。ジェオスミンと2-メチルイソボルネオールの水中濃度は Purge and trap GC-MS 法で測定した。

(4) 実験結果より吸着等温線を求めた。さらに、吸着容量の粒径依存性を、活性炭の吸着領域がその外表面付近に限られると仮定した Shell adsorption model (SAM) で表現し、モデルシミュレーションにより活性炭内部の吸着量分布を推定した。

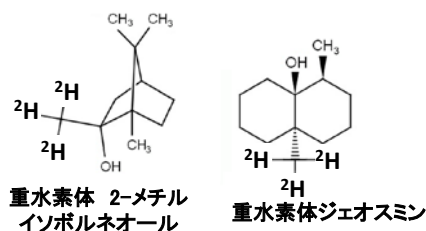


図1 ジェオスミンと2-メチルイソボルネオールの重水素標識位置

(5) 重水素標識したジェオスミンと2-メチルイソボルネオール溶液（濃度1000 ng/L）に粉末活性炭を添加し、1週間攪拌振とうし、平衡吸着した活性炭サンプルを作成した。そのサンプルを同位体顕微鏡用のサンプル台に固定する。

(6) 走査型SEMを使って活性炭位置を確認した。その後、同位体顕微鏡システムにサンプルを移動し分析を開始した。イオンビー

ム照射し、 ^1H と ^2D イオンを交互に測定する。ジェオスミン（または2-メチルイソボルネオール）の吸着量は D/H の比として求めた。

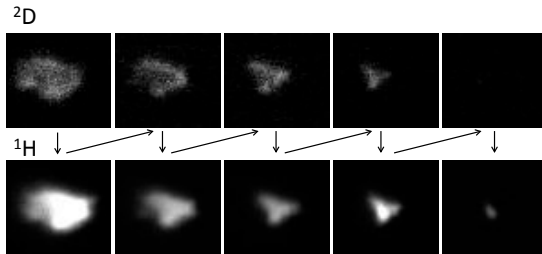


図2 ^1H と ^2D イオンの検出

上述の実験の他に、フミン質など自然由来有機物質を多く含む試料水中にジェオスミンまたは2-メチルイソボルネオールを添加し、吸着平衡実験を行った。得られた実験結果より吸着等温線を求め、Simplified Equivalent Background Method で解析した。

4. 研究成果

2種類の活性炭を用いたが、その内、活性炭A（椰子殻炭）は、微粉砕し粒径を $2.1\ \mu\text{m}$ 以下にすると2-メチルイソボルネオールの吸着容量が増加するが、粒径が $2.1\ \mu\text{m}$ 以下では吸着容量は活性炭粒径によらず変わらなかった。もう一つの活性炭B（木質炭）では活性炭粒径に関わらず2-メチルイソボルネオールの吸着量は活性炭粒径によらずあまり変わらないことが示された。同様の傾向はジェオスミンについても得られ、活性炭Aでは微粉化により吸着容量が大きく増加したが、活性炭Bではあまり増加しなかった。

重水素標識したジェオスミンと2-メチルイソボルネオールを吸着した粉末活性炭Aの D/H 同位体比は、活性炭の内部に比べて外表面の方が高いことが示され、ジェオスミンと2-メチルイソボルネオールは活性炭粒子の外表面付近に主に吸着していることが世界で初めて示された。このため、活性炭粒子を微粒度化するとジェオスミンと2-メチルイソボルネオールなど一部の物質については吸着容量が増加することが分かった。微粒度化しても2-メチルイソボルネオール吸着容量が増加しない活性炭Bについては、 D/H 同位体比が場所によらずほぼ一定で2-メチルイソボルネオールが活性炭粒子の内部まで吸着していることを示すデータも取得で

きた。ただし、活性炭Bについては、計測された D/H 同位体比と2-メチルイソボルネオール吸着量からSAMで予測される D/H 同位体比は定量的に一致したが、活性炭Aでは一致しなかったことから、この部分についてはさらなる検討が必要と思われた。

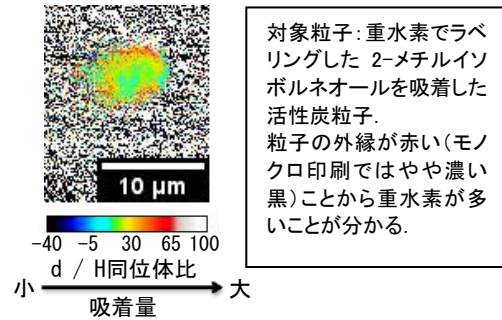


図3 同位体頭顕鏡による観察

フミン質などの自然由来有機物質の一部は活性炭粒子のより外側に吸着するため、微粉化により活性炭粒径が小さくなると吸着容量は増加することが知られている。しかし、ジェオスミンと2-メチルイソボルネオールが活性炭内部に吸着する場合は、微粉化により自然由来有機物質に吸着容量が増加しても、競合吸着よりジェオスミンと2-メチルイソボルネオール吸着量は大きく低下しないことが分かった（図4にジェオスミンの実験結果を示す）。

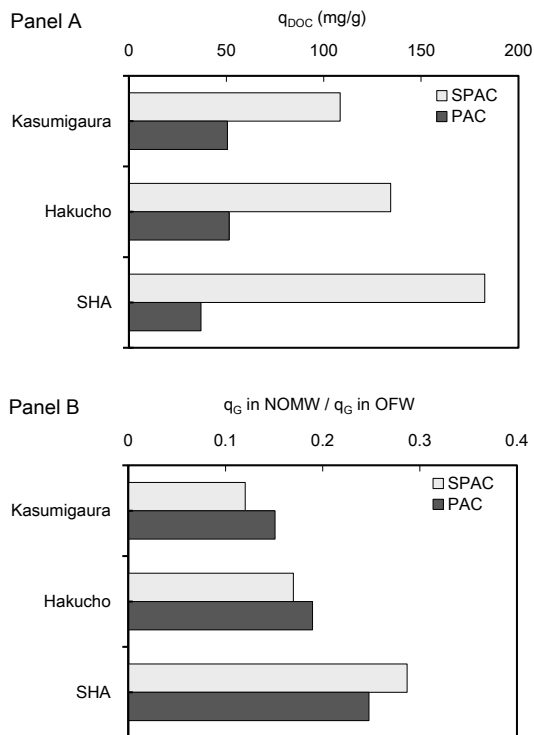


図4 Panel A：自然由来有機物質（有機炭DOCを指標）の吸着量（ q_{DOC} ）。Panel B：純水中と自然由来有機物質共存下におけるジェオスミンの平衡吸着容量（平衡濃度 100 ng/L）の比（ q_G in NOMW / q_G in OFW）。SPAC：超微粉炭，PA：通常の粉末活性炭

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計1件）

Matsui, Y., Nakao, S., Yoshida, T., Taniguchi, T. and Matsushita, T., Natural organic matter that penetrates or does not penetrate activated carbon and competes or does not compete with geosmin, Separation and Purification Technology, 査読有, 113, 2013, 75–82.

〔学会発表〕（計2件）

Matsui, Y., Taniguchi, T., Nakao, S., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Comparison of 2-methylisoborneol adsorption capacities on super-powdered and powdered activated carbon. International Water Association, 9th IWA Symposium on Off-Flavours in the Aquatic Environment, 12 August 2011, Robert Gordon University, Aberdeen, UK.

Matsui, Y., Nakao, S., Taniguchi, T., Shirasaki, N., and Matsushita, T., Enhanced Removal of 2-MIB and Geosmin by Super-fine PAC: Evidence of Shell Adsorption, 10th IWA Symposium on Off-Flavours in the Aquatic Environment, 27 Oct–1 Nov 2013, National Cheng Kung University, Tainan, Chinese Taiwan.

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00173790

(2)研究分担者

松下 拓 (MATSUSHITA TAKU)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30283401

(3)連携研究者

なし