

紐状干瓢製品の示すメチレンブルー吸着特性

小林 稜¹, 松本 将弥¹, 高原 美規², 田中 孝国^{1*}

小山工業高等専門学校 物質工学科 (〒323-0806 小山市中久喜 771)

*tanakatakuni@oyama-ct.ac.jp

長岡技術科学大学 生物機能工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

The methylene blue adsorption properties by kanpyo product

Ryo Kobayashi¹, Masaya Matsumoto¹, Yoshinori Takahara², Takakuni TANAKA^{1*}

¹National Institute of Technology, Oyama College

(771 Nakakuki, Oyama, Tochigi 323-0806, JAPAN)

²Nagaoka University of Technology, Department of Bioengineering

(1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, JAPAN)

(Received February, 28, 2018; Accepted April 2, 2018)

The structure of kanpyo includes a lot of fiber (it contains 95% water) and has a porous structure after drying. It shows good adsorption. However, the utilization of kanpyo still remains limited. To increase consumption, we consider a new utilization of kanpyo. Accordingly, we evaluated the potential of kanpyo for the adsorption of methylene blue (MB) from aqueous solution. This study was conducted to determine the time necessary for equilibrium. Rapid equilibrium and adsorption is an indication of the capacity of a material as an adsorbent. Next, we examined the effect of contact time on the adsorption capacity of MB onto kanpyo at different initial MB concentrations. The Langmuir model was used as the adsorption isotherm in this study. The experiment's data fit well with the Langmuir model for the adsorption of MB to kanpyo. The maximum adsorption capacity at 22°C was found to be 454.4 mg/L for MB onto kanpyo by the Langmuir isotherm. The Langmuir isotherm also suggests that the adsorption of MB onto kanpyo is chemisorption. The results indicated that kanpyo could be an alternative product to the costly adsorbents used for MB removal.

Key words: dried gourd / adsorption / methylene blue

1. 緒言

干瓢は、ウリ科のユウガオの実を薄くスライスし、乾燥させたものである。栃木県は、全国の干瓢生産量の約98%以上を占めており、本県の代表的な特産物として知られている。干瓢に含まれる成分は、食物繊維1~2%、タンパク質0.5~1%、脂質0.2%、糖分2%、と報告されている。無

機成分ではミネラルを含み、特にカリウムやカルシウムを含有している。また、遊離糖としてフルクトースやグルコースを0.5~1%程度含んでいる[1]。干瓢の特徴として、含まれている食物繊維が多孔質構造を示すことが知られている。これらの有用成分などを含む一方で、生産農家の高齢化や安価な輸入品の増加などにより、干瓢の作付面積や生産量は減少傾向にある。また、ウリの実の特有の苦み

成分や、独特な風味から食品としての使用用途が狭く、廃棄量が増加していることも問題となっている。

本研究では、干瓢の多孔質構造に着目し、廃棄干瓢製品の吸着材としての活用性を検討する。代表的な吸着材である活性炭は、1000~2000 [m²/g]の大きな比表面積を持ち、多孔質構造を有することが知られている[2]。活性炭は、浄水処理工程の着色成分や有機物の除去、車の蒸散ガソリンの吸着など幅広い分野で用いられている。このように、活性炭処理は非常に有効であるが、コストが高い問題点がある。これまで、活性炭に替わる吸着材が多く研究されており、その中には果実や食物を利用した研究例も報告されている。そこで、本研究では、廃棄紐状干瓢の利用法として吸着材への適用を考え、評価検討を実施した。

2. 実験操作

2.1 紐状干瓢製品の吸着実験

本研究では、市販の干瓢製品(紐状、漂白済み)を用いた。製品中には、調理時の利便性を高める目的で、水分が7~10%程度含まれているため、乾燥機で45 [°C]、5日間再乾燥させた。続いて、100~400 [mg/L]の濃度のメチレンブルー(以下 MB と省略)水溶液を調整した。本研究では、MB 水溶液を模擬着色廃水とした。この MB 溶液を三角フラスコに100 [mL]加え、乾燥させた干瓢を500~1500 [mg/L]添加した。その後、振とう機にて200 [rpm]、22 [°C]の条件で吸着実験を行った。サンプルの吸光度を測定し、MB 水溶液の濃度を求めた。また、得られた濃度から以下の式を用いて、干瓢の MB 吸着量および除去率を求めた。

$$\text{MB 除去率}[\%] = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

$$\text{MB 吸着量 } q_t = (C_0 - C_t)V/W$$

q_t : 時間 t における MB 吸着量 [mg/g]

C_0 : 初期 MB 濃度 [mg/L]

C_t : 時間 t における MB 濃度 [mg/L]

V : MB 水溶液量 [L]

W : 吸着材の乾燥重量 [g]

2.2 干瓢の比表面積測定

再乾燥させた紐状の干瓢製品が、表面積分析器に入らなかったため、吸着実験に使用したものと同体積の紐状干瓢製品をミル粉砕し干瓢粉末とした。続いて、干瓢表面の香気成分を飛ばす目的で、減圧乾燥を行った。尚、粒径のふるい分けは実施していない。表面積分析器 (FlowSorb II 2300, SHIMADZU)を用い、干瓢粉末の比表面積を測定し、紐状干瓢製品の参考データとした。

3. 結果および考察

MB 水溶液の初期濃度および吸着材との接触時間が吸着に及ぼす影響について検討した。初期濃度が100~400 [mg/L]の範囲における MB 溶液濃度の変化を図1に示した。干瓢を MB 水溶液に接触させると MB 濃度の低下が見られたことから、干瓢は色素吸着能を有することが確認でき、干瓢の吸着材としての有用性を改めて確認した。実験開始から90分までの間に強い吸着が観察された。吸着開始から150~180分以降において濃度の低下が見られなかったことから、この時点で吸着材は平衡に達したと考えられた。廃棄バイオマス資源を吸着材として用いた例が報告されている。これらの既報告では、ニンニクの皮[3]、カナリーヤシの葉[4]の MB 吸着例があり、平衡吸着時間は150分と報告されている。このデータと図1から、吸着開始後180分の時点における MB 濃度を平衡濃度 C_e とした。MB 除去率は、各 MB 濃度において、75~85%を示したことから、今回実施した濃度範囲において、干瓢は十分な色素除去が可能であることが判明した。また前述の通り、吸着材は MB を迅速に除去するため、吸着材として適していることが考えられた。

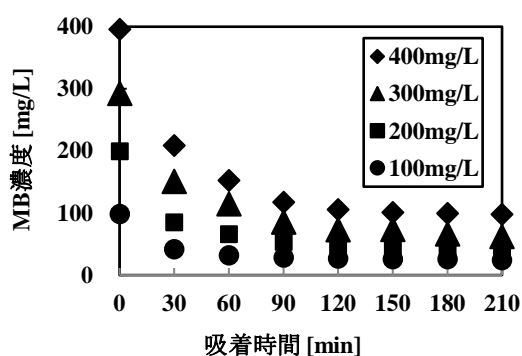


図1 干瓢の示すMB吸着特性

図2は、MB初期濃度が吸着量 [MB-mg/干瓢-g] に及ぼす影響を示したグラフである。MB初期濃度を100~400 [mg/L] に増加させると、吸着材の吸着量は、14.97~63.6 [mg/g] に増加した。したがって、吸着材の吸着量は初期濃度に依存することが判明した。初期濃度は、液相と固相との間の物質移動のための推進力として働くことが知られており[5]、本研究と同様に吸着量が初期濃度に依存する結果がヒマ種子の殻[6]、バナナの皮[7]によるMBの吸着においても報告されている。

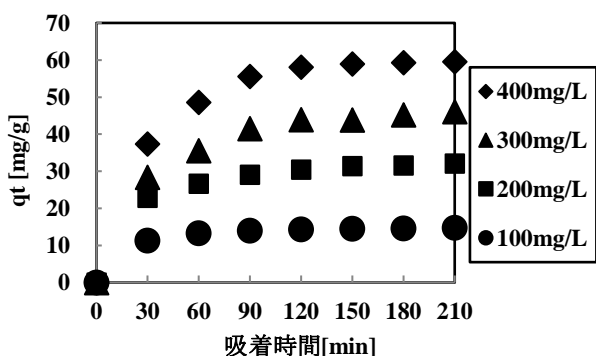


図2 MB初期濃度が吸着量に及ぼす影響

続いて、干瓢の添加量がMB吸着に与える影響を検討した(図3)。吸着材添加量による影響を明確にするために、初期濃度は高濃度である500 [mg/L]を使用した。また、この濃度は、後述する吸着剤の最大吸着量を参考に設定した。

MB除去率は、干瓢の添加量を増加させるにつれて高くなった。これは、吸着材の添加量を高めると、MB水溶液に接する吸着材の表面積が広がるためであると考えられた。また、干瓢濃度を10000 [mg/L]以上にしてもMB除去率に有意差は見られなかったため、500 [mg/L]においては、約85%が吸着材の最大MB除去率であることが示唆された。また、他の濃度における吸着剤添加量がMB除去率に及ぼす影響は、現在検討中である。

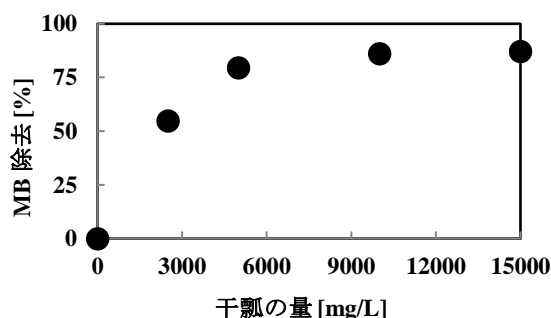


図3 干瓢添加量がMB吸着に与える影響 (MB濃度: 500 [mg/L])

次に、吸着材の吸着等温線について検討した。吸着等温線は、吸着プロセスが平衡に達した時、吸着分子がどのように液相や固層に分布するかを明らかにするために重要である。本研究では、Langmuir, Freundlichの吸着等温線を検討した。それぞれの式を(1),(2)に示す[2]。

$$\text{Langmuir } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K} \quad \cdot \cdot (1)$$

$$\text{Freundlich } \ln q_e = \ln a + (1/u) \ln C_e \quad \cdot \cdot (2)$$

C_e : 平衡濃度 [mg/L]

q_e : 吸着量 [mg/g]

q_m : 最大吸着量 [mg/g]

K : 吸着平衡定数 [g/L]

a, u : 無次元定数 [-]

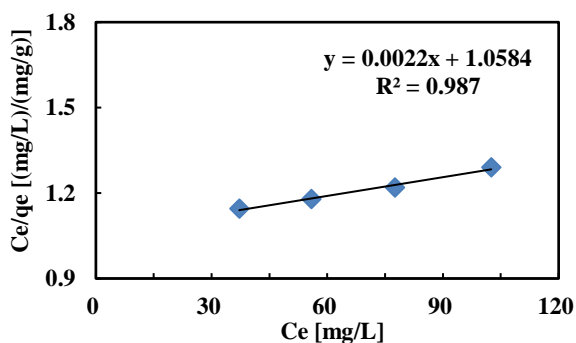


図4 Langmuir plot

本研究で得られたデータの Langmuir プロットでは、縦軸に C_e/q_e 、横軸に C_e をプロットした(図4)。また、Freundlich プロットは、両対数をとって、縦軸に q_e 、横軸に C_e をプロットした(図5)。Langmuir 吸着等温式では、1) 吸着質は吸着媒表面の場所に吸着する 2) 1つの吸着サイトは1つの吸着質しか吸着できない 3) 吸着した吸着分子のエネルギーは、隣の吸着サイトに吸着質が存在するか否かによらない、と仮定している[2]。また、本研究を単分子層吸着と仮定すると、化学吸着に適合する。図4から、干瓢吸着材は、Langmuir 吸着等温式に沿ったことから、MB 分子を化学吸着している可能性が示唆された。また、MB の最大吸着量 q_m を算出した結果、454.5 [mg/g] となった。これまでに報告されているバイオマス由来の吸着材と本研究で得られた値を比較すると、本試験で使用した干瓢は非常に高い吸着量を有することが判明した(表1)。

表1 最大吸着量の比較

MB の濃度 範囲[mg/L]	q_m [mg/g]	参考 文献
100-400	454.5	本研究
50-500	243.9	[7]
25-300	158.7	[6]
25-200	82.6	[3]
30-180	80.9	[4]

続いて、Freundlich 吸着等温式による解析を行った(図

5)。Freundlich 吸着等温式は、多くの吸着等温線を再現する実験式であり、液相吸着に適合する系が多い。また、前述の(2)式を用いて無次元定数 u を算出することで、その吸着材がどの吸着等温線の形をとるかを表す。

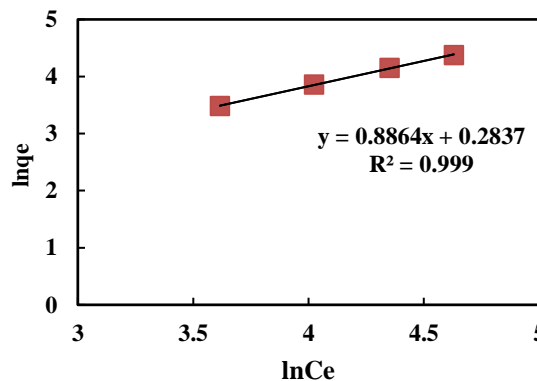


図5 Freundlich plot

図6に3種類の吸着等温線の型を示す。 $u=1$ の時、II型のような直線になり、 $u>1$ の時、Iの曲線をとって、 $u<1$ の時IIIのような曲線をとる[8]。実験値から u を求めた結果、1.27 となった。したがって、吸着材は、I型の吸着等温線をとる事が判明した。

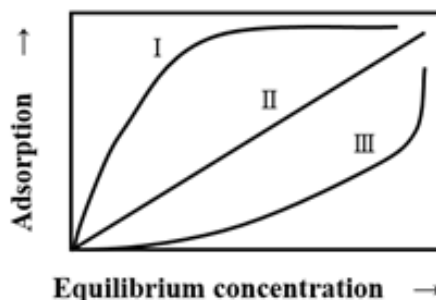


図6 吸着等温線の型

最後に紐状干瓢製品を粉末化したサンプルの比表面積を測定した結果、比表面積は $0.71 [m^2/g]$ となった。活性炭の比表面積は $1000\sim 2000 [m^2/g]$ であり、比較すると干瓢は粉末状であるにも関わらず、非常に小さい比表面積を有することが判明した。また、活性炭のMBの吸着能はJIS規格によれば、 $0.24mg/L$ 濃度のMB溶液に対し、 q_m が $180 [mg/g]$ 以上であることとされている[9]。用いたMB溶液

の濃度が異なるため、比較することは困難であるが、干瓢は比表面積が小さいにもかかわらず、MBの吸着能を有することから、干瓢はMB分子を化学吸着している可能性が示唆された。

4. まとめ

本研究では、廃棄される干瓢の有効的な利用法として、水溶性色素MBを用い、吸着実験を行った結果、80%以上の除去率を示した。また、約180分で干瓢は吸着平衡に達し、最大吸着量は454.4 [mg/g]であった。したがって、干瓢は短時間で水溶性色素を除去できる吸着材として応用できることが示唆された。干瓢の色素吸着は、Langmuirプロットに沿ったことや比表面積が0.71 [m²/g]と小さいことから、紐状干瓢表面にある成分に化学吸着していることが示唆された。

謝辞

本研究は、平成29年度 高専一長岡技科大共同研究助成金により実施された。

参考文献

[1] 津志田藤二郎, 地域特産物の品質・機能性成分総覧,

サイエンスフォーラム, pp.477-480 (2000)

[2] 小野嘉夫, 吸着の科学と応用, 講談社サイエンティフィック, pp. 20-27 (2003)

[3] B.H. Hameed, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater.* , 164, pp. 870-875(2009)

[4] Runping Han, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *J. Hazard. Mater.* , 141, pp. 156-162 (2007)

[5] Shanooba Palamthodi, Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on bottle gourd peel, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp. 4299-4309 (2016)

[6] N.A. Oladoja, Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater, remediation, *Desalination*, 227, pp. 190-203 (2008)

[7] B.H. Hameed, Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *J. Hazard. Mater.*, 158, pp.499-506 (2008)

[8] 安部郁夫, 吸着の化学, オレオサイエンス, p. 275-280 (2002)

[9] JIS K1474 活性炭試験方法