
助成研究報告書

プロジェクト研究

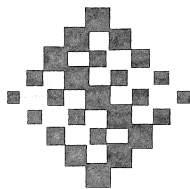
(1992-1994)

省資源・省エネルギーの海水総合利用システムの開発

Development of a Resource and Energy-Saving Integrated System for Complete Usage of Sea Water

The Salt Science Research Foundation

Project Research Report



財団法人ソルト・サイエンス研究財団

省資源・省エネルギーの海水総合利用システムの開発

研究代表

横浜国立大学 工学部 物質工学科	大矢 晴彦
------------------	-------

研究組織

所 属	氏 名
山梨大学 工学部	鈴木 喬
横浜国立大学 工学部 物質工学科	相原 雅彦
東京大学 大学院工学系	中尾 真一
東京工業大学 炭素循環素材研究センター	辻 正道
東京農業大学 総合研究所	加藤 茂

省資源・省エネルギーの海水総合利用システムの開発

目 次

海水総合システムの提案とテクノロジーブレークスルー.....	1
大矢 晴彦 (横浜国立大学)	
希薄有用1価イオン分離回収のための無機イオン交換体の開発.....	13
鈴木 喬 (山梨大学)	
海水のスケール成分除去のための有機イオン交換体の開発.....	27
相原 雅彦 (横浜国立大学)	
海水中の淡水高回収のための超高压逆浸透の提案.....	55
中尾 真一 (東京大学)	
多価イオン回収高選択性無機吸着材の開発	71
辻 正道 (東京工業大学)	
塩生植物の育種	93
加藤 茂 (東京農業大学)	

海水総合システムの提案とテクノロジーブレークスルー

大矢 晴彦 (横浜国立大学 工学部)

1. 緒言

海水は、その約96.7%が淡水であり、約3.3%が溶存塩である。その溶存塩のうち約93.5%がNa, Mg, Ca, K, Cl, S, Brの7つの元素¹⁾で占められている。海水の主成分である淡水の回収、即ち海水の淡水化は中近東の海水淡水化プラントなどで、数多く実用化されている。しかし、海水から淡水を回収すると、海水の濃縮が進み硫酸カルシウム等のスケールが析出する²⁾。このため、その回収率はスケールの溶解度限界によって定まり、35~40%程度にすぎない^{3)~5)}。一方、海水からの溶存資源の工業的規模での回収は、食塩およびその副産物である塩化カリウム、塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、臭素に限られてきた。また、核分裂原子炉の燃料としてのウラン、核融合炉の燃料である重水素、及び三重水素(トリチウム)を生産するためのリチウムなどの希少資源の陸上における存在量は多くないので、海水中からこれらの資源を経済的に回収するための技術開発が注目され、その研究が世界の研究者により進められている⁶⁾。

2. 海水総合利用システムの概念

一度取水した海水をできるだけ利用するためには、上述したトラブルを避けるために、まず硫酸カルシウム、水酸化マグネシウムなどの海水中のスケール成分を除去する必要がある。もし、ある程度の除去に成功すれば、残存するスケール成分が析出するぎりぎりの限界まで、海水中から淡水を回収することが可能となるであろう。省エネルギー海水淡水化法である逆浸透法を使用するとすれば、濃縮海水の浸透圧が20 MPa程度まで対応できる半透膜の開発に成功した場合、淡水の回収率を現在の2倍以上、75~80%まで上昇させることができるであろう。このような逆浸透プロセスを仮に超高压逆浸透法 (high pressure reverse osmosis ; HPRO) と呼ぶことにする。

また、このときの濃縮海水中の各種溶解成分の濃度は原海水のそれより、4~5倍に濃縮されている。つまり、現在、食塩製造のためのイオン交換電気透析法によって得られる濃縮かん水中のNaClの濃度21wt%に近い値となる⁷⁾。さらに、この濃縮海水を1価イオン選択性の膜を用いた電気透析により濃縮すれば、より経済的に食塩およびK, Liなどの1価イオンを回収できるであろう。また、阻止側に残存する多価イオンが同じく海中の濃度の4~5倍以上に濃縮されることになり、これを回収できれば、海水を無駄なく利用することが可能となる。

以上のような考察に基づいて海水を総合的に利用することを想定した Fig.1 のようなシ

システムを提案する。

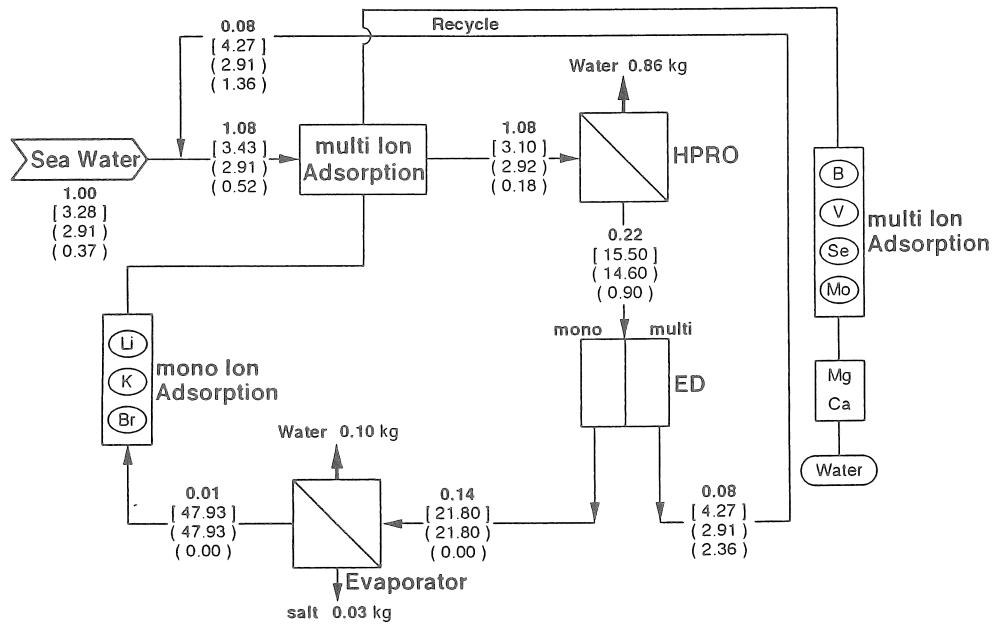


Fig.1 Total weight and concentration of each process in the case of 80% recovery of water using an HPRO system (Based on 1 kg of raw feed sea water)

total weight [kg]
[mono- and multivalent ion [wt%]]
(monovalent ion [wt%])
(multivalent ion [wt%])

即ち、取水された海水から、まずスケール成分を吸着分離する。続いて超高压逆浸透法によって75~80%の淡水を回収する。4~5倍に濃縮された海水を電気透析法により1価イオンと多価イオンとに分離する。1価イオン濃縮かん水は、蒸発品析法により、食塩を品析分離する。更に、有価1価イオンを吸着法により吸着分離し、残存している飽和NaCl水を用いてスケール吸着剤の再賦活を行う。電気透析装置より出た1価イオンが減損し、多価イオンが濃縮されたかん水はスケール成分吸着塔に送られ、多価イオンはここで吸着される。再賦活処理水中に含まれる多価イオンは選択性無機イオン吸着剤により、分離吸着される。

3. 海水総合利用システムの詳細検討

3. 1 スケール発生の抑制

海水中にはTable 1 に示すようなMg, Caの塩が存在している。

Table 1 Concentration of Mg and Ca salts in raw sea water [wt%] ¹⁾

Components	MgSO ₄	MgCl ₂	MgBr ₂	CaCO ₃	CaSO ₄
Concentration	0.193	0.327	0.010	0.011	0.132

海水を濃縮していき、その溶解度限界に達すると炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどのスケールが析出する。石橋、村上の濃縮実験(40℃恒温濃縮)⁸⁾によると、2.2倍濃縮で炭酸カルシウムが析出し、5倍濃縮で硫酸カルシウムが析出、6.6倍濃縮で硫酸マグネシウムが析出する。石橋、村上が測定した原海水を4および5倍に濃縮したときの濃縮かん水中に溶存するMg, Ca塩の濃度を Table 2 に示す。

Table 2 Concentration of Mg and Ca salts in concentrated sea water at concentration ratios of 4 and 5 [wt%]⁸⁾

Concentration ratio	MgSO ₄	MgCl ₂	MgBr ₂	CaCO ₃	CaSO ₄
4	0.783	0.920	0.039	0.001	0.496
5	0.960	1.588	0.047	0.001	0.454

それぞれの倍率まで濃縮された海水中の塩が Table 2 に示された濃度以下であるように、原海水からMg, Caイオンを予め除去すればよいことになる。超高压逆浸透プロセスでの濃度分極を2倍として換算するとその値は Table 3 のようになる。

Table 3 The allowable concentrations of Mg and Ca salts in HPRO raw sea water at concentration ratios of 4 and 5 including the concentration polarization on the surface of HPRO as 2 times [wt%]

Concentration ratio	MgSO ₄	MgCl ₂	MgBr ₂	CaCO ₃	CaSO ₄
4	0.101	0.119	0.00494	0.00013	0.064
5	0.101	0.119	0.00494	0.00011	0.048

3. 2 淡水回収率と浸透圧、および理論仕事量の関係

Fig.2 に淡水回収率と海水の浸透圧の関係⁹⁾を示す。Fig.2 より、淡水の回収率を30, 55, 70, 75, 80%と増加させていくと、それに伴い、海水の浸透圧も約3.5, 5.8, 9.6, 12.8, 16.6MPaと増加していく。ここで、それぞれの回収率において必要とする全エネルギーおよび1m³の淡水を造水する

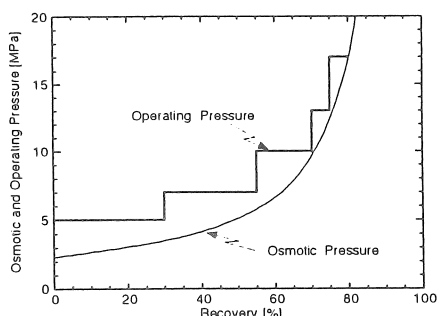


Fig.2 Osmotic and Operating Pressure vs. Recovery of Water at HPRO System

のに必要なエネルギーを算出する。

(A) 全エネルギー

まず淡水回収率を30%としたときの全エネルギー $E_{30\%}$ を算出する。30%回収での海水の浸透圧は約3.5MPaなので、操作圧力を5MPaとして $E_{30\%}$ を以下のように算出する。

$$E_{30\%} = (1 \text{ m}^3 \times 5 \times 10^6 \text{ Pa} / 3600 \text{ s}) \times 10^{-3} = 1.39 \text{ kWh} / \text{m}^3$$

次に、淡水回収率を30%から55%に増大させたときの全エネルギーを算出する。30%から55%まで回収率を増加させると海水の浸透圧は約3.5MPaから約5.8MPaになるので操作圧力を5MPaから7MPaまで2MPa増加する。海水は 1 m^3 から 0.7 m^3 に減少しているため、30%から55%まで回収率を増加させるときに必要な全エネルギー $E_{30\% \rightarrow 55\%}$ は以下の通りに算出される。

$$E_{30\% \rightarrow 55\%} = (0.7 \times 2 \times 10^6 / 3600) \times 10^{-3} = 0.39 \text{ kWh} / \text{m}^3$$

したがって、淡水回収率が55%のときの全エネルギーは $E_{30\%}$ と $E_{30\% \rightarrow 55\%}$ の和となるから

$$\begin{aligned} E_{55\%} &= E_{30\%} + E_{30\% \rightarrow 55\%} \\ &= 1.78 \text{ kWh} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

以上より、淡水回収率が55%のときには $1.78 \text{ kWh} / \text{m}^3$ のエネルギーが必要となる。70, 75, 80%のときも同様に算出する。

(B) 淡水 1 m^3 を造水するのに必要なエネルギー

淡水回収率30%のときに淡水 1 m^3 を造水するのに必要なエネルギーを算出する。高圧ラインが持つエネルギーが100%回収されるとすると、全エネルギーが $1.39 \text{ kWh} / \text{m}^3$ と算出されているので、以下のように算出される。

$$\frac{1.39 - (0.7 \times 5 \times 10^6 / 3600) \times 10^{-3}}{0.3} = 1.39 \text{ kWh} / \text{m}^3$$

他の回収率でも同様な方法で算出する。以上の(A), (B)の算出値をまとめてTable 4に示す。

Table 4 Total and required energies at each desalted water recovery stage

Water recovery [%]	30	55	70	75	80
Required energy [kWh/m ³ -desalted water]	1.39	1.64	1.88	1.96	2.17
Total energy [kWh/m ³ -sea water]	1.39	1.78	2.15	2.40	2.68

3. 3 各プロセスでの総物質質量、1価イオン濃度、多価イオン濃度の推算

システム全体においての各プロセスでの総物質質量、1価イオン濃度、多価イオン濃度を推算するために、次の3つの仮定を行う。

- ・ 仮定1 電気透析により、多価イオンは完全に分離されるものとする。
- ・ 仮定2 電気透析での多価イオン濃縮側のNaCl濃度については海水中のNaCl濃度まで低下する。
- ・ 仮定3 電気透析での1価イオン濃縮側のNaCl濃度については20wt%まで濃縮されるものとする。

淡水回収率80%のときを例にとり原海水 1kg がこのシステムに入ったときの各プロセスでの各量を推算する。

(1) 原海水中の1価イオン濃度、多価イオン濃度の計算

原海水中に1価イオンとして、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 Br^- が存在していると考え、Table 5 に原海水中の1価イオンの濃度を示す。

Table 5 Monovalent ions in the raw sea water¹⁾

Components	Concentration [wt%]
Li^+	1.66×10^{-5}
Na^+	1.02
K^+	3.71×10^{-2}
Cl^-	1.85
Br^-	6.34×10^{-3}
Total	2.91

全塩分濃度は、3.28wt%¹⁾なので、多価イオン濃度は

$$\begin{aligned} (\text{多価イオン総量}) &= 3.28 - 2.91 \\ &= 0.37 \text{ wt\%} \end{aligned}$$

(2) スケール成分吸着塔後の海水中の1価イオン濃度、多価イオン濃度の推算

主な多価イオンは、Table 3 に示す5種類の塩 (CaCO_3 、 CaSO_4 、 MgSO_4 、 MgCl_2 、 MgBr_2)

として存在し、他のB, V, Se, Mo等の微量な多価イオンは吸着塔後も無視できるものとする。したがって、スケール成分吸着塔を経た後の海水中の多価イオン濃度は0.180 wt%となる。また、この吸着塔では、1価イオンは吸着されないと仮定して、吸着塔前後での1価イオン総量は変化しないとする。

(3) 電気透析後の1価イオン濃縮側、多価イオン濃縮側のそれぞれの1価イオン濃度、多価イオン濃度の推算

仮定1, 2, 3のもとで、物質収支をとると、電気透析後の各濃度が得られる。Table 6に電気透析後の1価イオン濃度、多価イオン濃度を示す。

Table 6 Concentration of mono- and multivalent ions at electro dialysis [wt%]

	Monovalent ion	Multivalent ion
(in)	14.60	9.01
(out)		
Concentrated side of monovalent ion	21.8	0
multivalent ion	2.91	2.36

(4) 品析後の濃縮かん水中の総物質質量、1価イオン濃度、多価イオン濃度の推算

(3)より、電気透析後の1価イオン濃縮側の1価イオン濃度は、21.8wt%と計算される。システム全体の物質収支より、ここでの1価イオン中のNaClとKClの割合は原海水中の割合と同様になる。Table 7に原海水に含まれるNaClとKClの濃度を示す。

Table 7 Concentration of NaCl and KCl in the raw sea water¹⁾

Components	Concentration [wt%]
NaCl	2.67
KCl	0.07

この割合より、電気透析後のNaClとKClの濃度はTable 8のようになる。

Table 8 The concentrated compartment of compositions
in monovalent salts

Components	Concentration[wt%]
water	78.2
NaCl	20.0
KCl	0.524

このような組成となっている1価イオン濃縮海水を晶析プロセスに送り込む。イオンかん水の濃縮において真空度400mmHgにおけるKClの析出が約11.5wt%であるので¹⁰⁾、海水中のKCl濃度が11.5wt%となったら、晶析を止めると仮定する。これより、晶析後の総物質量は、6.1gと算出される。

また、この時点でのNaClの濃度は約8.5wt%であると予想される⁶⁾。以上の値をまとめて、Table 9に晶析後の液組成を得る。

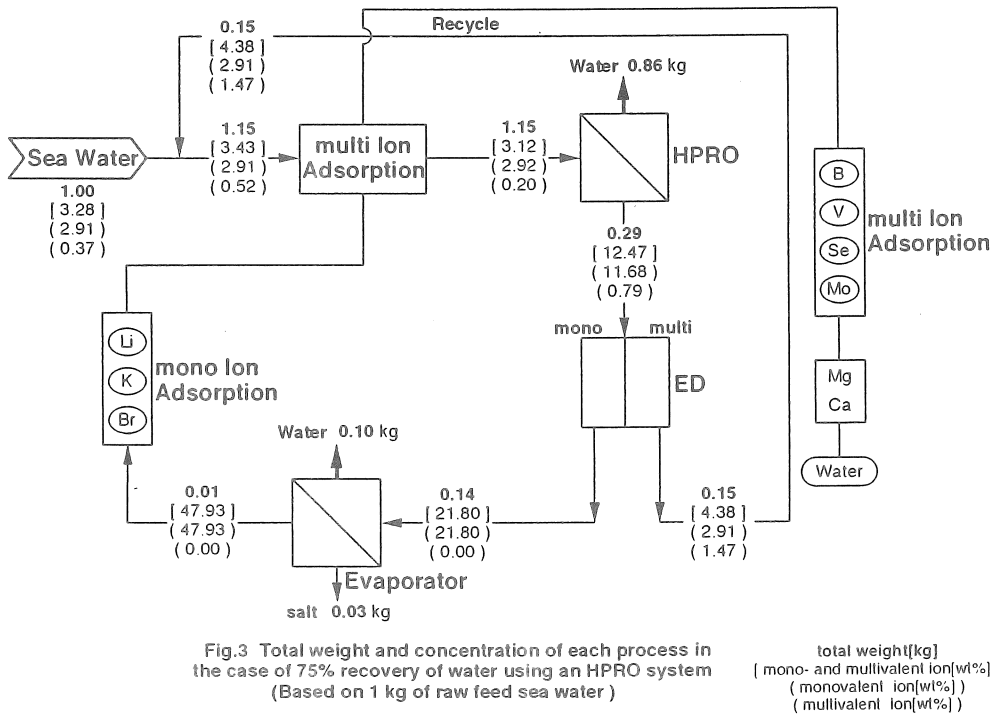
Table 9 Composition of the saturated solution from
crystallizer in the case of 80% recovery of water
using an HPRO system

Components	Concentration [wt%]
Water	52.1
NaCl	8.5
KCl	11.5

NaCl以外の1価イオンはKClと同様に濃縮されるとすると、晶析後の1価イオン濃度は、

$$\begin{aligned}
 \text{[1価イオン濃度]} &= (21.8 - 20.0) \times 11.5 / 0.524 + 8.5 \\
 &= 47.9 \text{ wt\%}
 \end{aligned}$$

淡水回収率が75%のときも同様な手順で算出する。その結果を Fig.3 に示す。



3. 4 1価、多価イオン吸着塔に入る前の海水中の1価イオン濃度、多価イオン濃度の推算

本システムでは、超高压逆浸透プロセス及び晶析プロセスにおいて、海水中のかなりの淡水を回収できる。このため、1価、多価イオン吸着塔に入る時点では各イオンが濃縮され、原海水と比べてかなり高濃度となっている。このため各イオンの回収がかなり容易となる。

ここで、淡水回収率が75, 80%のいずれの場合も1価、多価イオン吸着塔に入る時点での総物質量は、Fig.1、3よりそれぞれ0.01kg, 0.01kgとなって同一の値をとる。このプロセスに入る原海水の量は1kgなので、1価、多価イオン吸着塔に入る時点での1価、多価イオン濃度はそれぞれTable 10のように計算される。また、原海水中における1価イオン (Li, K, Br)、多価イオン (B, V, Se, Mo) の濃度もTable 10に合わせ示した。

Table 10 Compositions of mono- and multivalent ions in the solutions before entering into each adsorption column [wt%]¹⁾

Components	Raw sea water	Concentrated sea water
(Monovalent ion)		
Li	1.7×10^{-5}	2.7×10^{-2}
K	0.37	61
Br	6.3×10^{-2}	10
(Multivalent ion)		
B	4.5×10^{-3}	0.74
V	2.0×10^{-6}	3.2×10^{-4}
Se	3.9×10^{-7}	6.4×10^{-5}
Mo	9.8×10^{-6}	1.6×10^{-3}

Table 10 より明らかなように原海水中の濃度のほぼ160倍に濃縮されていることが分かる。

4. アプローチ

上述の海水総合利用システムが現実となるためには、まず以下の点のテーマについて研究を進める必要がある。

- (1) NaCl濃度がほぼ飽和濃度となった濃縮海水を用いた再賦活が可能なスケール吸着剤の開発
- (2) 淡水回収率80%時における浸透圧が16.6MPaであることを考慮すると、耐圧が19～20MPaの逆浸透膜の開発
- (3) 主として1価イオンが原海水より160倍程度濃縮されたNaCl飽和海水から、それぞれの1価イオンの選択性吸着剤の開発
- (4) 主として多価イオンが原海水より160倍程度濃縮されたNaCl飽和海水から、それぞれの多価イオンの選択性吸着剤の開発
- (5) (2)に関連して、かなり高塩分の膜透過水が得られると考えられるので、このような条件下で成育する植物種の選別、改良の研究

なお既存の海水処理工業で一般的なプロセスである電気透析法、蒸発晶析法については本研究での仮定通り作動するものとする。

以上述べた研究テーマが成功に達成されるときには、このシステムを砂漠に応用することによって、Fig.4 に示すようなイメージの緑化が可能となろう。

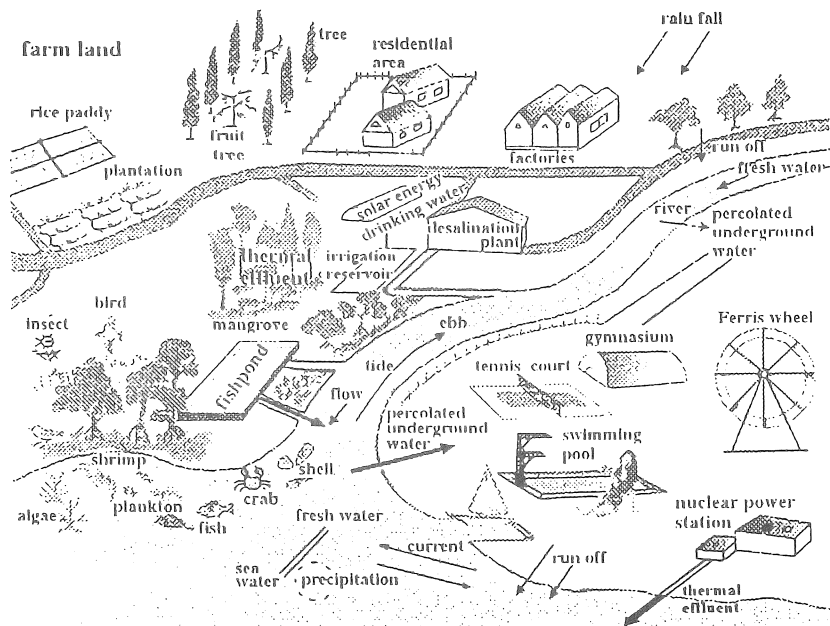


Fig.4 Desert revitalization by the proposed Integrated system sea water utilization

5. 要約

海水の濃縮で問題となるスケール成分をある程度まで除去することに成功すれば、海水中に残存するスケール成分が析出するぎりぎりの限界まで海水を濃縮し、淡水の回収率を引き上げることが可能となる。スケール吸着プロセスや淡水回収率を80%まで上げる超高压逆浸透プロセス等のこれからの研究開発が期待される技術と電気透析や蒸発晶析等の従来の海水濃縮技術を組み合わせ、海水を総合的に利用することを想定した海水综合利用システムを提案した。

本研究は平成4～6年度ソルト・サイエンス研究財団の助成を得て行った。

引用文献

- 1) 日本海水学会編, “海水利用ハンドブック”, P.25, 表 I -3, 日本海水学会 (1974)
- 2) 杉田 静雄, “海水誌”, 22, 240 (1968)
- 3) 森本 泉, “造水技術”, 15, 34 (1989)
- 4) 石原 透, “造水技術”, 15, 39 (1989)
- 5) 後藤 藤太郎, “造水技術”, 16, 43 (1990)
- 6) 菅野 昌義, “海水誌”, 39, 240 (1985)
- 7) 日本海水学会 ソルト・サイエンス研究財団共編, “海水の化学と工業”, p.462, 東海大学出版会, 東京 (1994)
- 8) 日本海水学会編, “海水利用ハンドブック”, p.33, 表 I -13, 日本海水学会 (1974)
- 9) 日本海水学会編, “海水利用ハンドブック”, p.129, 表 III -33, 日本海水学会 (1974)
- 10) 日本海水学会編, “海水利用ハンドブック”, p.50, 表 I -30.b, 日本海水学会 (1974)

希薄有用1価イオンの分離・回収のための無機イオン交換体の開発

山梨大学工学部 鈴木 喬

1. 研究目的

1価-多価イオン分離電気透析法により得られた1価イオン濃縮水から塩化ナトリウムを蒸発濃縮により採取した残液中には、若干濃縮された有用微量1価イオン K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Br^- の他に依然として Na^+ と Cl^- が多量に存在する。一般に、このように多量にイオン(Na^+ や Cl^-)が存在する系から同じ価数の微量のイオン(K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ や Br^-)を選択的に分離回収することは容易ではない。そこで K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ や Br^- を個々に分離回収するために、これらイオンのみを記憶させた K^+ 記憶イオン交換体や Br^- 記憶イオン交換体等の無機イオン交換体を開発することを目的とし研究を行った。この報告では K^+ を格子イオンとして安定に保持するこれまでに提案した「格子イオン交換体」に分類できる特殊な構造の無機系イオン交換体をまず合成し、その中の K^+ を強引にしかし構造を変えずに Na^+ とイオン交換させた無機化合物を創製できれば、この無機物中では Na^+ は居心地が悪く不安定であり、 K^+ と容易に選択的にイオン交換し元の安定構造である K^+ を含むイオン交換体に戻るであろうと考えた。つまり、図1に示すような無機物が K^+ 記憶イオン交換体としての特性を有するであろうと考えたわけである。このとき無機物は人間にも環境にもやさしいものであることが絶対的な条件となる。

また Br^- に関しては、 Br^- 記憶性を持つイオン交換体として期待されるトンネル構造のブロムクロロアパタイトについて検討を行った。

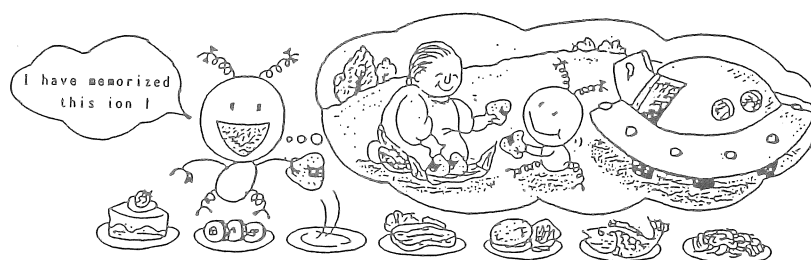


図1 イオン記憶効果の概念図

2. 研究方法

2.1 フッ素雲母試料の調製

種々の雲母系化合物の中で、層間に天然雲母と同じ K^+ を含有するTaenioliteの中の K^+ を Na^+ で強引に置換した形の Na^+ 形Taeniolite, $NaMg_2LiSi_4O_{10}F_2 \cdot 2H_2O$ (NaT), を試料として用いた。NaTはトピー工業社製のもの、あるいは NaF 、 LiF 、 MgO 、ならびに SiO_2 を出発原料として白金るつぼ中に密封し、熔融法により合成したものである。合成物を粉砕し、 SiO_2 (tetra) (α -クリストバライト) などの不純物を遠心分離により除去し乾燥後粉末X線回折法により確認し、試料とした。NaTの理論陽イオン交換容量は 2.35 meq/g である。図2にNaTの結晶構造を示す。

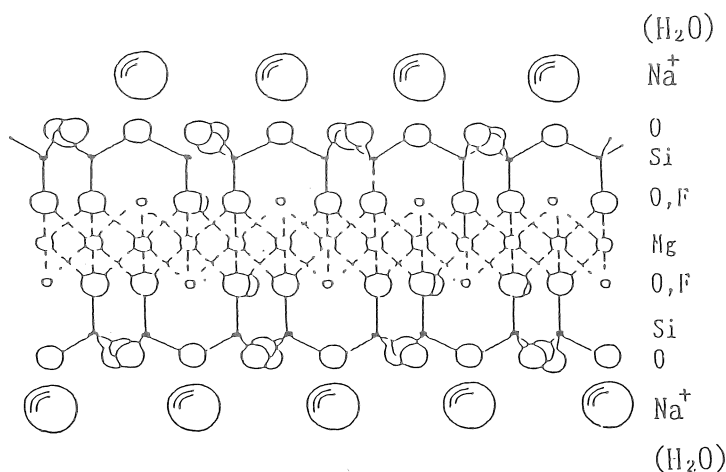


図2 NaTの結晶構造

2.2 ブロムクロロアパタイトの合成

$(NH_4)_2HPO_4$ 0.03 mol と過剰の NH_4Br 0.1 mol との混合溶液をアンモニア水でpH調整後、 $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ 0.05 mol を含む水溶液 50 ml を 2 ml/min の速度で窒素雰囲気中で滴下し、トンネル構造の鉛ブロムアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Br_2$ を合成した。熟成、固液分離、温水洗浄、乾燥後、合成鉛ブロムアパタイト 2 g と種々の Cl^- 濃度の $NaCl$ 水溶液 100 ml を $70^\circ C$ 恒温槽中で7日間陰イオン交換反応させることにより、ブロムクロロアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Br_{2-x}Cl_x$ を合成した。

2.3 NaTのイオン交換反応実験

Na^+ から K^+ へのイオン交換特性は、総濃度がそれぞれ 25 、 10 、 2.5 mmol/l である KCl と $NaCl$ (和光純薬製、特級) 混合水溶液 40 ml 中におけるNaT 0.1 g との $25^\circ C$ でのバッチ反応結果よりイオン交換等温線を作成し検討した。また K^+ に対する選択性を

さらに検討するために、 K^+ に対して Ca^{2+} や Mg^{2+} が過剰に存在する条件下、および実海水中からのNaTに対する K^+ の除去特性を検討した。 Na^+ と K^+ 、 Ca^{2+} 、ならびに Mg^{2+} とのイオン交換等温線は、NaT 0.1 g と Na^+ と、 K^+ と Ca^{2+} 、あるいは Mg^{2+} の合計の陽イオン濃度が 10 meq/l の水溶液 40 ml とのバッチ法による25℃におけるイオン交換反応の結果より作成した。さらに、 K^+ に対して Ca^{2+} や Mg^{2+} が大過剰に存在する条件下における選択性も検討した。

また、 K^+ と結晶イオン半径が近く化学的性質も似ている NH_4^+ は、交換反応特性も K^+ と似ていると予想される。 NH_4^+ は本来海水中に存在するものではないが、近年の生活廃水などによる海洋汚染のため一部地域では増加していることが知られており、1 ppm ほどになれば魚介類に重大な影響を与えられ始めると考えられ始めている。一方で NH_4^+ は K^+ とともに肥料の3要素のうちの二つであり、海水や生活廃水よりこれらを同時に除去したものは肥料として使える可能性があると思われる。そこで、NaTによる NH_4^+ の除去特性についても K^+ と同様にして調べた。

水溶液中の各金属イオンの濃度は原子吸光法により、またアンモニウムイオンの濃度はイオンクロマトグラフにより定量し、反応前後各試料の構造変化を粉末X線回折により検討した。

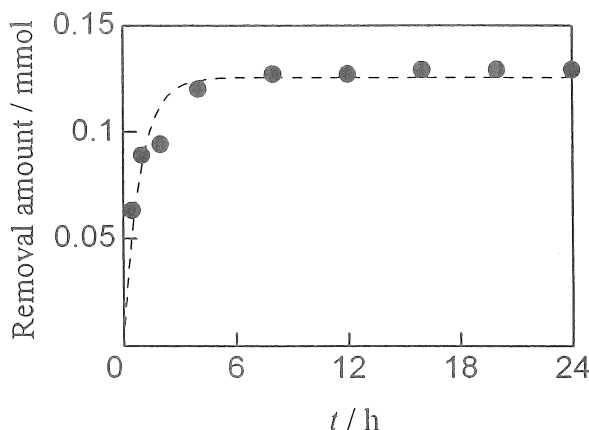


図3 NaTによる K^+ の除去量の経時変化

3. 結果ならびに考察

3.1 NaTの K^+ とのイオン交換特性

図3に Na^+ から K^+ へのイオン交換反応の経時変化を示す。NaTは反応開始後約8時間で平衡に達する。図4に Na^+ から K^+ へのイオン交換等温線を示した。反応開始後2時間

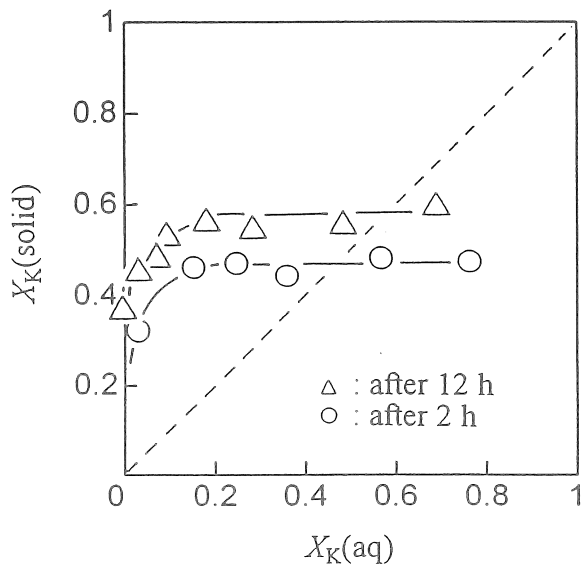


図4 NaTの Na^+ から K^+ へのイオン交換等温線

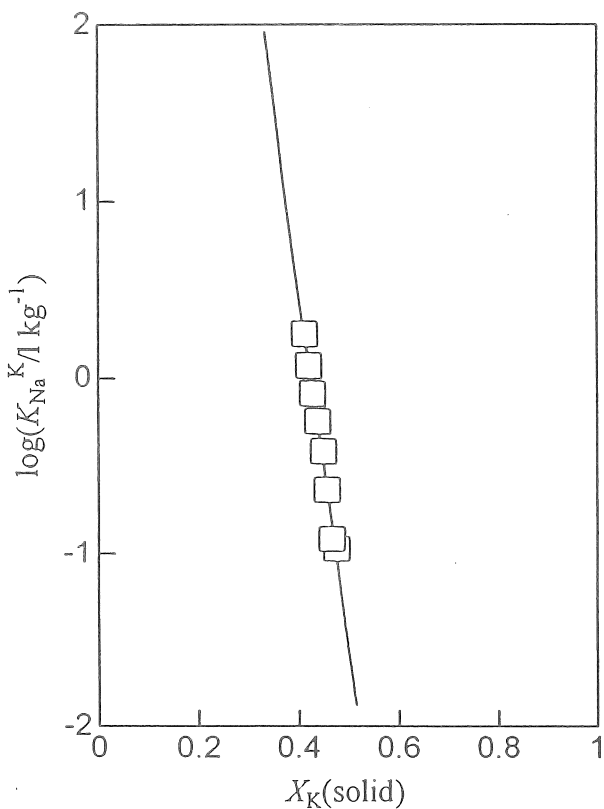


図5 NaTの Na^+ から K^+ へのイオン交換反応のキーランドプロット

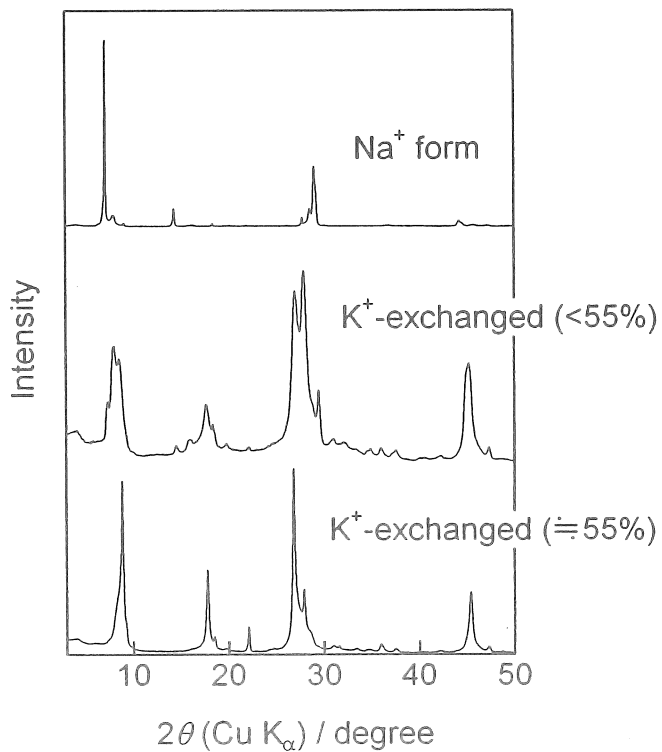


図6 K⁺交換反応前後のNaTの粉末X線回折

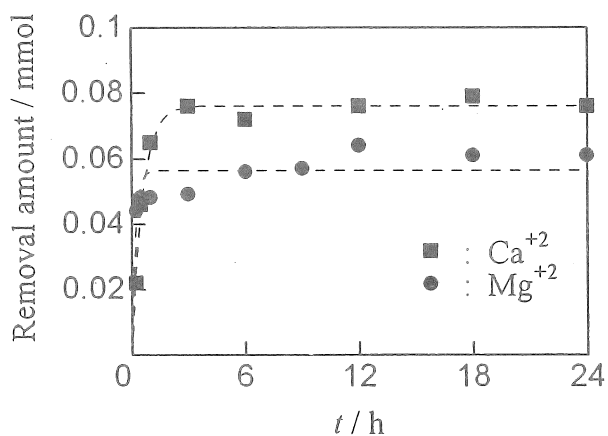


図7 NaTによるCa²⁺やMg²⁺の除去量の経時変化

です。すでに平衡到達後である12時間後と同じ挙動を示すことから、 K^+ とのイオン交換反応は短時間でも選択性は変わらないことがわかる。このイオン交換等温線はいわゆる直角平衡を示し、NaT は K^+ に対し非常に高い選択性を示すことが明らかである。またその高選択性は K^+ と Na^+ の総濃度に依存しないことも判明した。この高選択性については図5に示したキーランドプロットより求めた Na^+ に対する K^+ の選択係数が

$$\lim_{x_K(\text{solid}) \rightarrow 0} K_{Na}^K \approx 10^{12} \text{ l/kg}$$

であることからもわかる。

反応前後のNaTの粉末X線回折パターンを図6に示した。反応後の回折にはNaTの1水相形のピーク以外にカリウム形Taeniolite (KT) の10.0 Åのピークも見られる。

3.2 NaTの Mg^{2+} と Ca^{2+} とのイオン交換特性

海水中には Mg^{2+} と Ca^{2+} がそれぞれ約1300 mg/l と 400 mg/l も含まれているので、海水中から K^+ を選択的に採取するときにはそれらの影響を検討する必要がある。図7よりNaT 0.1 g による 10 meq/l の $MgCl_2$ あるいは $CaCl_2$ の水溶液 40 ml 中からの Mg^{2+} や Ca^{2+} のイオン交換反応速度は大きく、6時間後には Mg^{2+} は約1.5 meq/g、 Ca^{2+} は約1.2 meq/g がイオン交換除去されることが判明した。

図8には図4と同じ条件、すなわちNaT 0.1 g とNaClと $MgCl_2$ あるいは $CaCl_2$ の総陽イオン濃度が10 meq/l の水溶液 40 ml との反応の結果より求めたイオン交換等温線を示した。この図より、 Mg^{2+} や Ca^{2+} はともに K^+ ほどではないがNaT中に Na^+ よりは選択的にイオン交換除去されることが明らかになった。

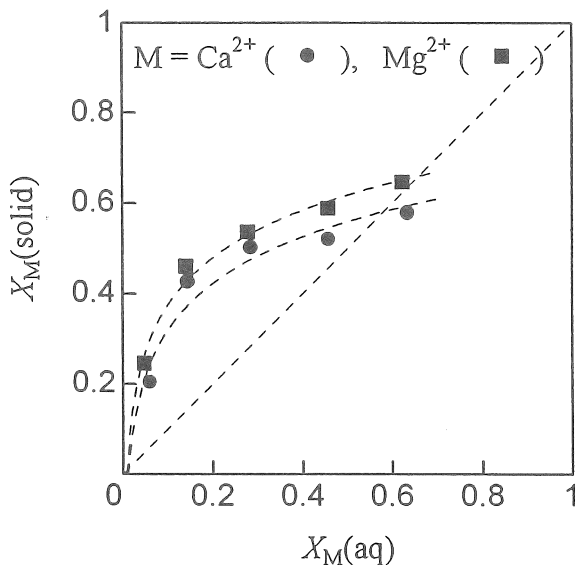


図8 NaTの Na^+ から Ca^{2+} あるいは Mg^{2+} へのイオン交換等温線

表1 KClとCaCl₂混合水溶液中でのNaTのK⁺とCa²⁺の除去特性

K ⁺ : Ca ²⁺ equiv. ratio	Initial K ⁺ conc./meq l ⁻¹	K ⁺ -uptaken		Initial Ca ²⁺ conc./meq l ⁻¹	Ca ²⁺ -uptaken /meq l ⁻¹
		amount/meq l ⁻¹	ratio/%		
1 : 0	10.02	1.33	(100)	—	—
1 : 1	10.51	1.29	97.0	9.66	0.11
1 : 2	10.07	1.29	97.0	18.86	0.12
1 : 5	10.21	1.26	94.7	50.36	0.18
1 : 10	9.68	1.16	87.2	97.60	0.04

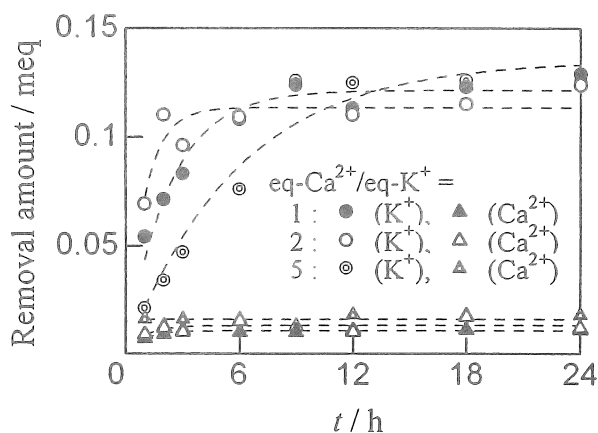


図9 KClとCaCl₂の混合水溶液中でのイオン交換による各イオンのNaTによる除去量の経時変化

そこで次に海水中からK⁺をNaTにより選択的に採取することを想定して、K⁺を10 meq/l (海水と同程度の濃度) に一定としてK⁺ : Ca²⁺あるいはK⁺ : Mg²⁺の比を当量比で1 : 1-10となるように調製した混合水溶液40 mlと0.1 gのNaTとのイオン交換反応を検討した結果を図9、10と表1、2に示した。図9と表1より、単独系ではよく除去されたCa²⁺はK⁺との共存系からはほとんど除去されないことと、K⁺は過剰に存在する共存Ca²⁺の濃度に関係なく単独系とほとんど変わりなくイオン交換反応することが判明した。

類似の挙動は図10と表2より明らかのようにMg²⁺系でも見出され、このようなCa²⁺やMg²⁺の挙動は、実海水中からNaTによりK⁺をあたかも記憶しているかのように高選択的に採取できる可能性を示す結果と考えられ極めて興味深い。

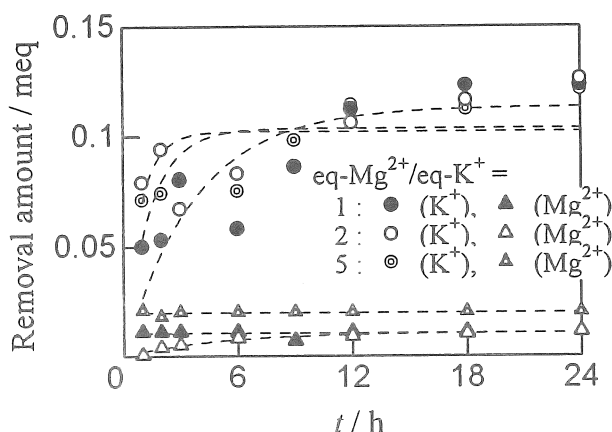


図10 KClとMgCl₂の混合水溶液中でのイオン交換による各イオンのNaTによる除去量の経時変化

表2 KClとMgCl₂混合水溶液中でのNaTのK⁺とMg²⁺の除去特性

K ⁺ : Mg ²⁺ equiv. ratio	Initial K ⁺ conc./meq l ⁻¹	K ⁺ -uptaken		Initial Mg ²⁺ conc./meq l ⁻¹	Mg ²⁺ -uptaken /meq l ⁻¹
		amount/meq l ⁻¹	ratio/%		
1 : 0	10.02	1.33	(100)	—	—
1 : 1	9.97	1.23	92.5	10.32	0.11
1 : 2	10.92	1.26	94.7	19.56	0.11
1 : 5	10.46	1.21	91.0	49.42	0.20
1 : 10	10.63	1.16	87.2	98.36	0.15

3.3 NaTのNH₄⁺とのイオン交換特性

図11にNaTによるNH₄⁺の除去量の経時変化曲線を示した。イオン交換反応は10時間で平衡に達し最終的な除去量は 1.25 mmol/g で、これは層間イオンの54%がNH₄⁺と交換したことになる。

NH₄⁺交換反応前後の粉末X線回折を図12に示す。反応後の回折図形には試料によって2種類のパターンが見られた。比較的交換率が低いもの(層間イオンの約20%交換)にはアンモニウム形Tacniolite (NH₄T) の10.2 Åの相が現われた。これはNaTをK⁺でイオン交換したときと同様である。一方交換率がもっとも高いもの(層

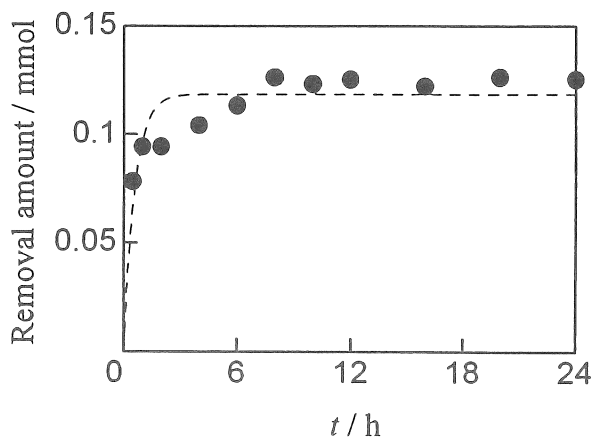


図11 NaTによる NH_4^+ の除去量の経時変化

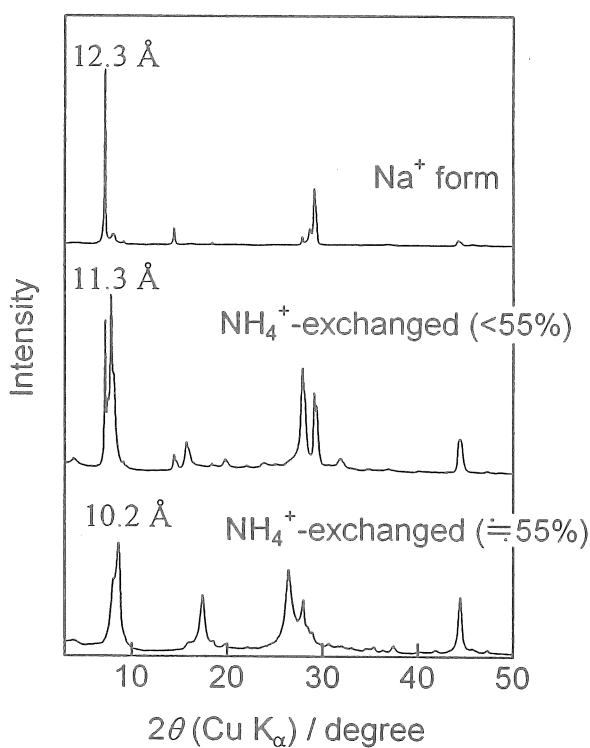


図12 NH_4^+ 交換反応前後のNaTの粉末X線回折

間イオンの約55%交換)にはNaTの12.3 Å相や22.5 Å相は見られず、NH₄Tの10.2 Å相だけが見られた。これよりこの交換率が高い試料ではNH₄T層の中に不規則にNaT層が混在している、あるいはある同一層内で層間イオンとしてNa⁺とNH₄⁺が同時に存在し、さらにNa⁺の水和水を一部排除してより安定なNH₄⁺層の面間隔となっていることが考えられる。

そこでこれらの交換後の試料と交換前の試料について熱重量分析による検討を行った。交換後の試料には図13に示したように低交換率と高交換率の試料で違いが見られた。低交換率の試料では交換前のNaTと同じ温度で重量減少が見られる。一方、高交換率の試料では交換前と同じ約70°Cにおいても若干の減少が見られるが、おもに300°Cにおいて減少が見られた。このことはゼオライト水はほとんどないものと考えられる。またこの減少温度はNaTをK⁺でイオン交換したときと同様であるので、NH₃の脱離ではないと思われる。この変化より高交換率の試料はNaTとは異なる層を持ち、層間の水がより安定に取り込まれていることがわかる。低交換率の試料の水を含む層は交換前のNaTの層とまったく同じ性質であることが明らかである。よって高交換率の試料の粉末X線回折パターンは、1層内でNa⁺とNH₄⁺の両方が存在する層を形成したためであることがわかる。

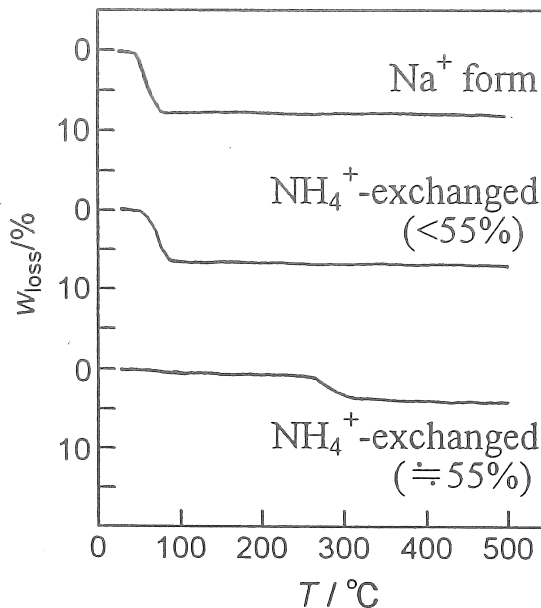


図13 NH₄⁺と反応前後のNaTの熱重量曲線 (昇温速度 10°C/min)

図6と図12では底面間隔に相当するピークにまったく同じ変化が見られる。これらの回折における変化より、NaTの層間Na⁺がK⁺やNH₄⁺と完全にはイオン交換しないことが説明できると思われる。すなわち、たとえばK⁺とのイオン交換反応の場合、NaTのある一層の層間Na⁺がK⁺と交換していきある特定の交換率に達すると層間水が放出され、その層の間隔は不連続的にKTでの大きさとなってしまう。いったんKTの層間隔となった層は一部Na⁺を含んでいてもはやイオン交換を行なうことはなく、試料の層全体がKTの層間隔になったところで試料全体のイオン交換反応が平衡に達する。さらに、KTの層間隔はテニオライト本来の熱的に平衡で安定な値であるため、取り込んだK⁺を再び放出したりすることはなく、そのためK⁺をあたかも記憶しているかのような非常に高い選択性が得られるのである。これらのことはNH₄⁺とのイオン交換反応でも同様であると考えられる。

表3 使用した海水の成分

K ⁺ /ppm	Na ⁺ /ppm	Ca ²⁺ /ppm	Mg ²⁺ /ppm	Li ⁺ /ppm	Na ⁺ /K ⁺
371	10600	472	1270	0.5	28.6

3.4 NaTの実用化の検討

表3に試料として使用した実海水のイオンの濃度の分析結果を示した。この海水を表4に示したようにカラム法でNaTの量を変化させて処理し検討した結果、40 ml の海水中のK⁺をすべて採取するのに 0.4 g 程度のNaTが必要である、すなわち 1 l の海水を処理するのに約10 g のNaTがあれば充分なこと、またその際K⁺と同時に除去されるCa²⁺とMg²⁺は図9と10の結果とほぼ同一であり無視しうる量であることが判明した。

表4 カラム法による海水中からのNaTのK⁺除去特性

Amount of NaT/g	Initial K ⁺ conc./ppm	K ⁺ -uptaken/ppm	Removal ratio/%
0.1	371.4	120.2	32.4
0.3	371.4	331.2	89.1
0.4	371.4	371.4	100

以上の結果よりNaTは海水中からK⁺を選択的に除去できる一種のK⁺記憶イオン交換体として有望であることが判明した。

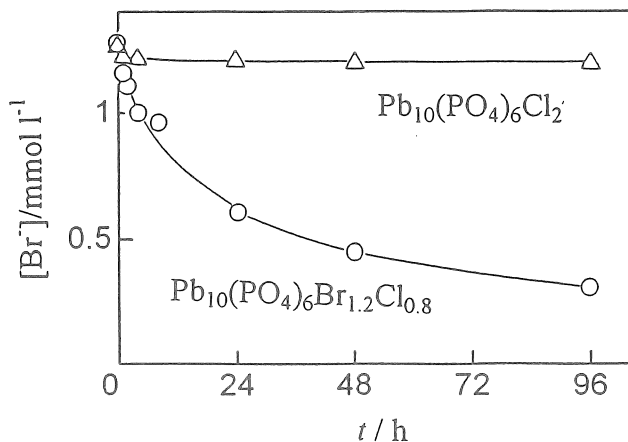


図14 ブロムクロロアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Br_{1.2}Cl_{0.8}$ と鉛クロロアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ によるNaBr水溶液中での Br^- の除去挙動の経時変化

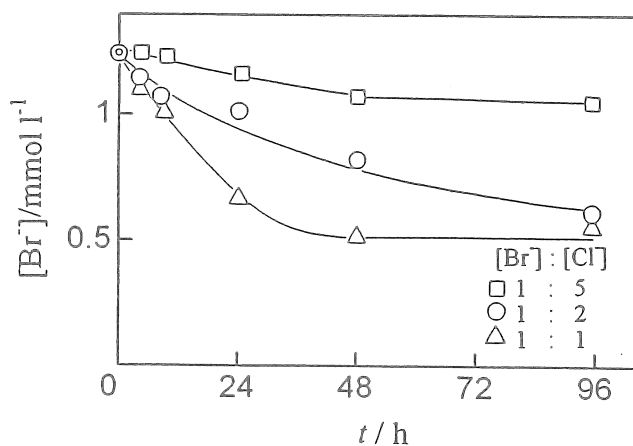


図15 NaBrとNaClの混合水溶液中におけるブロムクロロアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Br_{1.2}Cl_{0.8}$ による陰イオンの除去挙動の経時変化

3.4 ブロムクロロアパタイトの Br^- 記憶能

2.2で述べた手法により合成したブロムクロロアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Br_{1.2}Cl_{0.8}$ によるNaBr水溶液中での Br^- の除去挙動の経時変化を、鉛クロロアパタイト $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ のそれと比較して図14に示す。図14より、イオン交換により合成したブロムクロロ

アパタイトは Br^- をよく除去するが、初めから合成した鉛クロロアパタイトはほとんど Br^- を除去しないという結果が得られた。そこで次に、 NaCl と NaBr の共存水溶液中からの Br^- のブromクロロアパタイトによる除去挙動について検討した。結果は図15に示すように Br^- と共存している Cl^- の量の増加につれ Br^- の除去率は低下するが、5倍量の Cl^- の存在下でも Br^- は確実にイオン交換除去されており、このブromクロロアパタイトは Br^- 除去剤としての可能性を有することが判明した。

海水のスケール成分除去のための 有機イオン交換体の開発

○相原雅彦 大矢晴彦 根岸洋一 東島健*¹ 齊藤 英光*² 徳永仁*³ 柳瀬一生

(横浜国立大学工学部物質工学科 〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

1 概要及び研究目的

省資源・省エネルギー海水総合利用システムのサブシステムであるスケール成分除去システムの研究を行った。スケール成分としては海水に含まれるアルカリ土類のうちCa²⁺、Mg²⁺対象とし、その濃度をそれぞれ400ppmから150ppm、1350ppmから500ppmまで低下させる手段としてイオン交換樹脂吸着法を採用し、以下のような成果を得た。

(a) モノマーとしてスチレン (St)、メタクリル酸メチル (MMA)、アクリル酸メチル (MA)、アクリル酸エチル (ME)、アクリロニトリルを用い、懸濁重合法により粒径0.3mm～0.6mmのイオン交換樹脂を得た。イオン交換容量は架橋度8%のSt、ME樹脂で、それぞれ1.4、1.8[m eq/g ·Wet-Resin]であった。

(b) 濃縮 (NaCl) 模擬海水を用いてスケール成分吸着後の樹脂の再生実験を行い、上記イオン交換樹脂よりNa型スチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂、Na型アクリル系カルボン酸性弱酸性陽イオン交換樹脂を選別した。

(c) カラム法での実験の結果より、吸着性能ではEA-DVB樹脂が、脱着性能ではSt-DVB樹脂が優れていた。総合的判断では架橋度4%のスチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂が本システムにおいての最適樹脂であろう。

(d) 本システムでは再生に利用される濃縮水は、破過流量の約1/10程度であると考えられる。しかし吸着量の増加に伴い脱着速度は遅くなり、本研究で選定した4%のSt-DVB樹脂でも、この再生量では再生率は十分ではない。

※1 NKK 日本鋼管 (株) 水処理技術室プラント技術室 (〒230 横浜市鶴見区末広町2-1)

※2 東北石油 (株) 仙台精油所 工務部オフサイトGroup (〒985 仙台市宮城野区港5丁目1-1)

※3 三菱重工業 (株) MCEC エンジニアリング部 (〒220-84 横浜市西区みなとみらい3-3-1)

2. イオン交換樹脂の予備評価

2. 1. 試薬

省資源・省エネルギー海水総合利用システムの特徴は海水中の微量成分を効率よく回収し、砂漠の緑化による地球温暖化の防止のために従来より淡水の回収率を大幅に向上させることであるが、そのためにはスケールの発生が問題となる。スケールの主成分は炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、などのアルカリ土類の塩である。¹⁾ スケールの発生を防ぐ方法としては、炭酸ソーダの添加による沈澱ろ過法やpH調節法などがあるが、最近では、Ca²⁺、Mg²⁺の濃度を低くする方法として、イオン交換樹脂法が期待されている。^{2)、3)}

イオン交換樹脂は金属イオンに対する選択吸着能をもったイオン交換体であり、1) 取扱いが容易、2) 繰り返し使用が可能、3) 特殊な試薬を必要としない、などの利点から金属イオンの分離・分取用材料として注目されている。⁴⁾

ここで、Ca²⁺、Mg²⁺を選択的に吸着するイオン交換樹脂の基礎母体となる多孔質高分子粒子を、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルをモノマーとして懸濁重合法により造粒し、最良の懸濁安定剤を選定し、回転速度と粒径の関係、開孔剤の種類および添加量と粒子の形状、様々な物理的性質の関係などの形成条件について検討を行った。

本研究ではモノマーとしてスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルを用いた。スチレンは(和光純薬(株)、特級)減圧蒸留を行い重合防止剤を除去してから使用した。メタクリル酸メチル(和光純薬(株)、特級)は2wt%水酸化ナトリウム水溶液により重合防止剤を抽出除去してから使用した。アクリル酸メチル(純正化学(株)、特級)、アクリロニトリル(純正化学(株)、特級)はそのまま使用した。ジビニルベンゼン(和光純薬(株)、55%、異性体混合)は2wt%水酸化ナトリウム水溶液を用いて重合防止剤を抽出除去してから使用した。

重合開始剤としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(和光純薬(株)、特級)をそのまま使用した。

懸濁安定剤、開孔剤として用いた試薬をTable 2-1に示す。これらの試薬は市販品をそのまま使用した。

Table 2-1 本研究で用いた試薬

懸濁安定剤	開孔剤
ホ°リ°ニ°ル°アル°コ°ル	イノクタン
ラウ°リ°ル°硫°酸°ナ°リ°ウム	シクロヘキリン
セ°ラ°チ°ン	n-ヘ°タ°ン
炭°酸°カ°シ°ウム	セ°ア°ミ°ル°アル°コ°ル
硫°酸°ナ°リ°ウム	2-フ°タ°ノ°ル
亜°硫°酸°ナ°リ°ウム	トルエン
リン°酸°水°素°二°ナ°リ°ウム	四°塩°化°炭°素
塩°化°カ°シ°ウム	

2. 2. 共重合体の懸濁重合の方法

2. 2. 1. 重合装置

Fig. 2-1に懸濁重合装置の概略図を示す。攪拌槽は内径8.5mmのガラス製平底型セパラブルフラスコを使用し、槽径の1/10の幅の脱着可能なステンレス製6枚羽ファンタービン型を使用した。回転速度はスターラーのデジタル表示で目的の回転速度に±2 r.p.m.の精度で調節した。攪拌槽はウォーターバスを用いて水浴中で一定温度に保持した。

2. 2. 2. 重合方法

連続槽は蒸留水300mlに懸濁安定剤を所定量溶解したものをを使用した。懸濁安定剤は単独、または複数を組み合わせたものを使用した。

懸濁安定剤の中で、ポリビニルアルコール(PVA)(和光純薬(株))を使用する場合には0.5g、およびゼラチン(純正化学(株)、一級)を使用する場合には0.3gをそれぞれ、蒸留水300mlに溶解した。無水亜硫酸ナトリウム(和光純薬

(株)、一級)、およびゼラチンと組み合わせて用いる難溶性リン酸塩

は以下のようにして調製した。まず蒸留水約200mlに0.1Nアンモニア水10mlを加え、そこにリン酸水素二ナトリウム12水塩(純正化学(株)、特級)を1.0g加えて、溶解させた。これとは別に蒸留水100mlに無水塩化カルシウム(和光純薬(株)、特級)0.8g溶解したものを用意した。リン酸二ナトリウムが完全に溶解したら、塩化カルシウム水溶液を攪拌しながら加えることにより、難溶性リン酸塩が得られる。この難溶性リン酸塩と無水亜硫酸ナトリウム(和光純薬(株)、一級)、およびゼラチンを組み合わせる場合には、無水亜硫酸ナトリウム(和光純薬(株)、一級)、ゼラチンをそれとは別に蒸留水50mlに溶解させたものを用意し、これを難溶性リン酸塩に加えて、トータルで300mlになるように調製した。

分散相は、モノマー40ml、ジビニルベンゼン4ml、重合開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを冷時溶解した。この溶液に開孔剤を所定量加えることにより分散相を

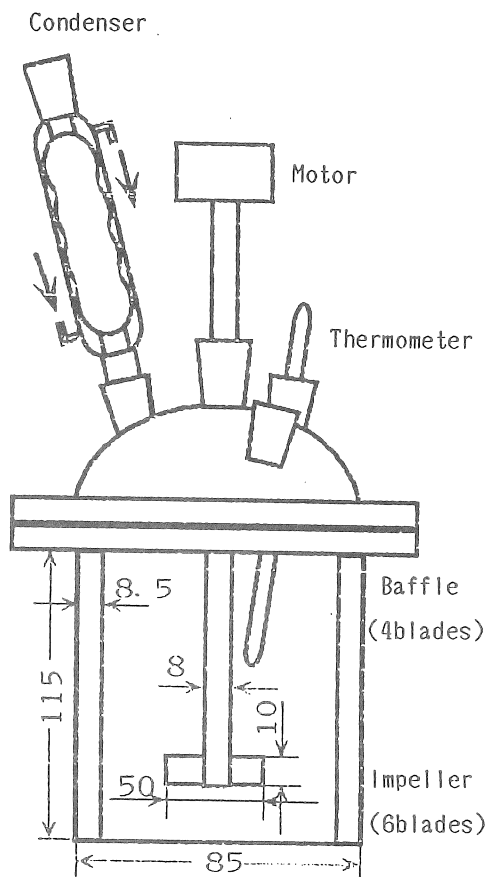


Fig. 2-1 懸濁重合装置

調製した。

以上の通りに調製した連続相と分散相をセバラブルフラスコに入れ、このフラスコを重合装置にセットした。

重合はまず還流冷却器に冷却水を循環させ、所定の回転速度で、室温で約10分間、撹拌し、十分に分散させた後、30分間かけて液温を70℃にあげた。70℃に上昇したらスチレン、アクリルニトリルは6時間、メタクリル酸メチルは4時間、アクリル酸メチルは8時間それぞれその状態に保った後、最後に90℃で1時間撹拌を続けて、重合を完結させた。撹拌翼は液面に対して下から1/3の位置で回転するようにセットした。重合後、内容物をふるいに移して、上澄液を取り除き、まず熱水で洗浄し、その後エタノールで洗浄した。さらに水中で煮沸することにより未反応のモノマー、懸濁安定剤、および開孔剤を除去した。水と分離後、風乾し、粒子をふるい分け、粒径分布を測定した。

2. 3. 物理的性質の測定

2. 3. 1. 見かけ密度 ρ [g/cm³]、真密度 ρ_0 [g/cm³]の測定⁵⁾

粒径0.5mm程度の粒子を選び、見かけ密度 ρ [g/cm³]は比重ビンを用いて液体置換法により測定した。置換用液体としては水銀を用いた。真密度 ρ_0 [g/cm³]はモノマーと架橋剤のみで合成した単純ゲル型粒子の密度とした。

2. 3. 2. 細孔容積 PV [cm³/g]

細孔容積 PV [cm³/g] は、見かけ密度 ρ [g/cm³]と真密度 ρ_0 [g/cm³]から、(2-1)式により求めた。

$$PV = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \quad \text{--- (2-1)}$$

2. 3. 3. 多孔度 P [-]

多孔度 P [-] は、見かけ密度 ρ [g/cm³]と真密度 ρ_0 [g/cm³]から、(2-2)式により求めた。

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad \text{--- (2-2)}$$

2. 3. 4. 比表面積 S_{BET} [m²/g] の測定

粒子の比表面積 S_{BET} [m²/g] を BET の装置を用いて、N₂吸着法により測定した。

2. 3. 5. 平均細孔径 D [nm]

平均細孔径 D [nm] は比表面積 S_{BET} と細孔容積 PV から、(2-3)式により求めた。

$$D = \frac{4 \times 10^3}{S_{BET}} \times PV \quad \text{--- (2-3)}$$

2. 3. 6. 機械的強度 F [Kgf] の測定

粒子の機械的強度 F [Kgf] を押しつぶし試験により測定した。試験には圧縮試験器

(アイコーエンジニアリング(株)社製、Model-1310F)を使用し5mm/minの速度で荷重をかけ、粒子が破壊したときの荷重を強度F[Kgf]とした。

2. 3. 7. 均一係数

均一係数は、粒度累積曲線において全粒子の40%を通過させないふるいの目開きと90%を通過させないふるいの目開きの比より求めた。

2. 4. 研究結果

2. 4. 1. 懸濁安定剤の種類を選定

各モノマーに対して高い分散効果が得られる懸濁安定剤の選定を行った。その結果、分散効果の高かった懸濁安定剤について均一係数と収率の値をTable 2-2に示す。

Table 2-2 懸濁安定剤の選定

モノマー	懸濁安定剤	分散効果	均一係数 [-]	収率 [wt%]
スチレン	ホリビニルアルコール(PVA)	○	1.77	84.2
	ラウリル硫酸ナトリウム	○	1.94	83.7
	CaCO ₃	×	—	—
	Na ₂ HPO ₄ +CaCl ₂	×	—	—
メタクリル酸 メチル	ホリビニルアルコール(PVA)	×	—	—
	ラウリル硫酸ナトリウム	×	—	—
	CaCO ₃	×	—	—
	Na ₂ HPO ₄ +CaCl ₂	○	1.59	84.2
アクリル酸 メチル	ホリビニルアルコール(PVA)	×	—	—
	ラウリル硫酸ナトリウム	×	—	—
	CaCO ₃	×	—	—
	Na ₂ HPO ₄ +CaCl ₂ +CaCO ₃	○	1.97	59.4
	Na ₂ HPO ₄ +CaCl ₂ +Na ₂ SO ₃	○	1.33	57.8
	CaCO ₃ +Na ₂ SO ₃	×	—	—
アクリロニトリル	ホリビニルアルコール(PVA)	×	—	—
	ラウリル硫酸ナトリウム	×	—	—
	CaCO ₃	×	—	—
	Na ₂ HPO ₄ +CaCl ₂ +CaCO ₃	○	1.62	40.6
	Na ₂ HPO ₄ +CaCl ₂ +ヒトラーチン	○	1.43	81.3

* 回転速度：スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル；200rpm
アクリル酸メチル；300rpm

2. 4. 1. 1. スチレン-ジビニルベンゼン共重合体

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体に対しては、有機系懸濁安定剤ではPVA、ラウリル硫酸ナトリウムが高い分散効果があった。無機物や無機塩を単独で使用した場合は、分散効果はなかった。

2. 4. 1. 2. メタクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体

メタクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体に対しては、アンモニア水、リン酸水素二ナトリウムと塩化カルシウムから得られるリン酸三カルシウムを用いた場合に高い分散効果が得られた。一般に難溶性リン酸塩は高い分散効果があると報告されている^{6)~9)}。

2. 4. 1. 3. アクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体

アクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体に対しては難溶性リン酸塩だけでは分散効果がなく、亜硫酸ナトリウムを加えた場合、シャープな粒径分布が得られた。これは亜硫酸ナトリウムが水中に溶解することによって水とアクリル酸メチルモノマーの界面張力が増大したためであると考えられる^{10), 11)}。

2. 4. 1. 4. アクリロニトリル・ジビニルベンゼン共重合体

アクリロニトリル・ジビニルベンゼン共重合体では難溶性リン酸塩と炭酸カルシウムの組み合わせでは収率は

40.6%であったのに対して、難溶性リン酸塩とゼラチンを組み合わせることにより81.3%と2倍程度の収率が得られた。ここでTable 2-3に各モノマーの水への溶解度および各ポリマーのガラス転移温度を示す。これよりアクリ

Table 2-3 ポリマーのガラス転移温度
およびモノマーの水への溶解度

	ガラス転移温度 [°C]	水への溶解度 [wt%]
スチレン	100	0.013 (25°C)
メタクリル酸メチル	105	1.5 (25°C)
アクリル酸メチル	9	5.0 (60°C)
アクリロニトリル	104	9.8 (70°C)

ロニトリルは他のモノマーと比較して水への溶解度が大きいため他の共重合体と比較して収率が小さくなるが、懸濁安定剤としてゼラチンを用いることによりアクリロニトリルの液滴表面をゼラチン水溶液で覆い水への溶解を防いだため、収率が向上したと考えられる。

2. 4. 2. 懸濁安定剤の添加量の選定

次に各懸濁安定剤の添加量について検討した。添加量はモノマーに対して少なすぎる場合、分散効果は充分得られず、必要以上加えても無駄となる。そこで各共重合体について水300ml、モノマー40ml、架橋剤(ジビニルベンゼン)4mlに対して懸濁安定剤の添加量を変化させて、分散効果を検討した。

2. 4. 2. 1. スチレン・ジビニルベンゼン共重合体

スチレン・ジビニルベンゼン共重合体では、PVAを0.5g添加する必要がある。

2. 4. 2. 2. メタクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体

メタクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体では0.1Nアンモニア水10ml、リン酸水素二ナトリウム1.0g、塩化カルシウム0.8g添加する必要がある。

2. 4. 2. 3. アクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体

アクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体では0.1Nアンモニア水10ml、リン酸水素二ナトリウム1.0g、塩化カルシウム0.8gと亜硫酸ナトリウム1.0gを添加する必要があった。

2. 4. 2. 4. アクリロニトリル・ジビニルベンゼン共重合体

アクリロニトリル・ジビニルベンゼン共重合体では0.1Nアンモニア水10ml、リン酸水素二ナトリウム1.0g、塩化カルシウム0.8gとゼラチン0.3g添加する必要があった。

以上より、懸濁安定剤の種類および添加量の最適条件として以下の結果が得られた。スチレン共重合体にはPVΛ0.5g、メタクリル酸メチル共重合体には0.1Nアンモニア水10mlとリン酸水素二ナトリウム1.0g、塩化カルシウム0.8gを用いた。アクリル酸メチル共重合体にはさらに亜硫酸ナトリウム1.0g、アクリロニトリル共重合体にはゼラチンを0.3g使用した。

これ以下の項からは、この最適条件を用いて重合した場合の実験結果を示す。

2. 4. 3. 粒径分布に対する回転速度の影響

各共重合体に対して回転速度と粒径分布、収率の関係を調べ、それぞれの共重合体に対してTable 2-4に回転速度、平均粒径、均一係数、収率の関係を示す。ここで平均粒径はモード径、メジアン径を用いて評価した。スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル共重合体は回転速度の増加とともに均一係数は減少し、粒径分布はシャープになるが、アクリル酸メチルは逆に均一係数は増加した。また収率はスチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルと比較してアクリル酸メチルは300r.p.mで57.8%と低く、回転速度が増加するにつれてさらに減少した。これはTable 2-3に示したようにアクリル酸メチルは他のポリマーと比較してガラス転位温度 T_g が9℃と非常に低く、重合温度が T_g より高いため重合が進行するとともにポリマーの表面の粘着力が増大すると考えられる。よって回転速度が増加するにつれて撹拌槽内の乱流エネルギー分布が極めて不均一となり¹²⁾、バップル裏側に流体塊が発生し、次々に粒子が粘着し集塊現象が促進されたと考えられる。

Table 2-4 回転速度、平均粒径、均一係数、収率の関係

モノマー	回転速度 [rpm]	d_{mod} [mm]	d_{mod} [mm]	均一係数 [-]	収率 [wt%]
スチレン	200	1.18	0.95	1.77	84.2
	250	0.67	0.74	1.73	81.7
	300	0.43	0.44	1.55	80.0
メタクリル酸 メチル	200	0.52	0.54	1.59	84.2
	300	0.23	0.24	1.27	83.7
アクリル酸 メチル	300	1.48	1.56	1.33	57.8
	400	1.33	1.38	1.49	32.0
	500	0.84	0.93	2.03	23.5
アクリロ ニトリル	200	0.40	0.43	1.43	81.3
	300	0.26	0.28	1.31	80.1

d_{mod} [mm]:メジアン径 d_{mod} [mm]:モード径

2. 4. 4. 開孔剤の種類、添加量と多孔性の関係

各共重合体に対して開孔剤の選定を行い、次に開孔剤の添加量(モノマーとDVBの総体積に対するvol%で示す)を変化して得られた粒子の色、形状、見かけ密度、細孔容積をTable 2-5に示す。ここで不透明白色は多孔性になっており半透明では充分に多孔性になっていないと判断した。

Table 2-5 開孔剤の種類、添加量と多孔性の関係

モノマー	開孔剤	(vol%)	色	見かけ密度 [g/cm ³]	細孔容積 [cm ³ /g]
スチレン	イソオクタン	40	半透明	0.91	0.18
		60	白	0.78	0.35
		80	白	0.69	0.53
		100	白	0.63	0.67
		140	白	0.59	0.78
	n-ヘプタン	100	半透明	0.93	0.16
	シクロヘキサン	100	半透明	0.96	0.12
	2-ブタノール	100	白	0.72	0.47
t-アミルアルコール	100	白	0.75	0.42	
メタクリル酸 メチル	イソオクタン	20	半透明	1.03	0.09
		40	白	0.83	0.32
		60	白	0.74	0.47
		80	白	0.58	0.84
	n-ヘプタン	60	白	0.75	0.45
	シクロヘキサン	60	白	0.77	0.41
アクリル酸 メチル	シクロヘキサン	40	半透明	1.09	0.07
		60	白	0.86	0.32
		80	白	0.74	0.50
		100	白	0.54	1.00
	n-ヘプタン	60	白	0.84	0.34
アクリロ ニトリル	トルエン	20	白	0.92	0.24
		40	白	0.85	0.33
		60	白	0.81	0.39
		80	白	0.67	0.65
		100	白	0.51	1.11
	t-アミルアルコール	60	白	0.74	0.50
	四塩化炭素	60	白	0.83	0.36

2. 4. 4. 1. スチレン-ジビニルベンゼン共重合体

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体ではイソオクタン、2-ブタノール、t-アミルアルコールを用いた場合多孔質粒子が得られ、シクロヘキサン、n-ブタノールでは多孔質粒子は得られなかった。イソオクタンを用いた場合球状の粒子が得られたが、2-ブタノール、t-アミルアルコールを用いた場合球状の粒子が得られなかったため、開孔剤としてイソオクタンが適していると考えられる。またイソオクタンの添加量40vol%では充分な多孔質粒子

は得られなかった。

2. 4. 4. 2. メタクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体

メタクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体ではイソオクタン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンを用いた場合外観上同じような多孔質粒子が得られた。またイソオクタンの添加量40vol%では多孔質粒子は得られなかった。

2. 4. 4. 3. アクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体

アクリル酸メチル・ジビニルベンゼン共重合体ではシクロヘキサン、*n*-ヘプタンを用いた場合外観上同じような多孔質粒子が得られた。シクロヘキサンの添加量が増えるにつれて球状が失われ、表面がざらざらした粒状へと変化した。また2-ブタノール、*t*-アミルアルコール、四塩化炭素を用いた場合多孔質粒子は得られなかったが透明な球状の粒子が得られた。従ってシクロヘキサンや*n*-ブタンと2-ブタノール、*t*-アミルアルコール、四塩化炭素を組み合わせ、多孔質でかつ球状の粒子が得られるかどうか検討したが、集塊現象が激しく粒子を得るにはいたらなかった。

2. 4. 4. 4. アクリロニトリル・ジビニルベンゼン共重合体

アクリロニトリル・ジビニルベンゼン共重合体ではトルエン、2-ブタノール、*t*-アミルアルコール、四塩化炭素を用いた場合外観上同じような多孔質粒子が得られた。

2. 4. 5. 開孔剤の添加量、多孔性と強度の関係

次に各共重合体において開孔剤の添加量を変化させて得られた粒子の物理的性質について、Fig. 2-2に添加量と細孔容積、粒子強度の関係を示す。Fig. 2-2より開孔剤の添加量が増えるに従って、細孔容積は増加し、粒子強度は減少した。その傾向はメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルにおいて強く、開孔剤を80~100vol%添加すると強度が500g以下と非常に小さくなった。スチレン共重合体は添加量が100vol%以上になると細孔容積の増加が頭打ちになる傾向を示した。また強度は逆に減少する傾向が1kgf前後で弱まった。

2. 4. 6. 各共重合体の比表面積の比較

次に各重合体において比表面積を測定し、(2-3)式より平均細孔径を求め、その結果をTable 2-6に示す。比表面積はメタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル共重合体が他の共重合体と比較して大きいことがわかった。

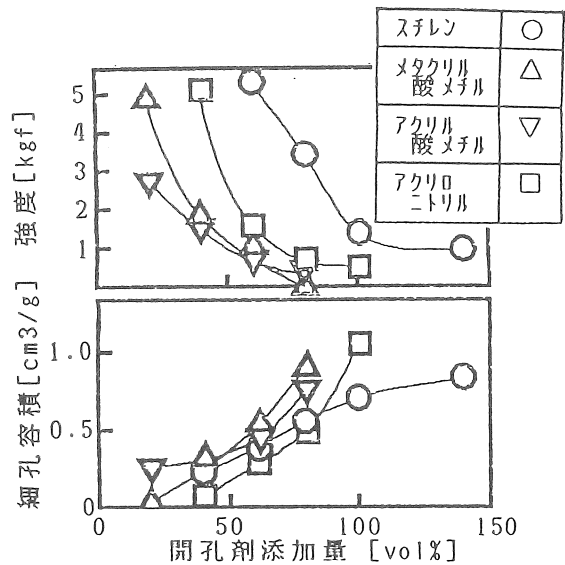


Fig. 2-2 開孔剤添加量と細孔容積、粒子強度の関係

Table 2-6 各共重合体の比表面積、平均細孔径

モノマー	開孔剤 (vol%)	見かけ密度 [g/cm ³]	細孔容積 [cm ³ /g]	比表面積 [m ² /g]	平均細孔径 [nm]	
スチレン	イソオクタン	100	0.63	0.67	7.22	371.2
メタクリル酸メチル	イソオクタン	60	0.74	0.47	11.34	165.8
アクリル酸メチル	シクロヘキサン	80	0.74	0.50	3.34	598.8
アクリロニトリル	トルエン	80	0.67	0.65	11.21	231.9

2. 5. 考察

イオン交換樹脂用基礎母体粒子の形成条件について、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルとジビニルベンゼンの共重合体ポリマーに対して以下の結論を得た。

2. 5. 1. 懸濁安定剤の選定を行い、スチレンはPVA、メタクリル酸メチルは難溶性リン酸塩、アクリル酸メチルは難溶性リン酸塩と亜硫酸塩、アクリロニトリルは難溶性リン酸塩とゼラチンを組み合わせて用いることにより高い分散効果を得た。

2. 5. 2. 各共重合体に対して多孔質粒子を得るための開孔剤の選定を行い、開孔剤の添加量と細孔容積、多孔度、強度の関係を得た。

2. 5. 3. 強度はスチレン共重合体が最も強く、比表面積はメタクリル酸メチル、アクリロニトリル共重合体が大いことがわかった。

3. イオン交換樹脂の合成および性能評価

3. 1. イオン交換樹脂の合成

3. 1. 1. 球状共重合体の製造^{9), 11), 13)}

イオン交換樹脂の基体樹脂として、原料のモノマーにスチレン (St)、メタクリル酸メチル (MMA)、アクリル酸メチル (MA)、アクリル酸エチル (EA)、架橋剤にジビニルベンゼン (DVB) を用いて、懸濁重合法によりTable 3-1に示す4つの球状共重合体を

Table 3-1 共重合体の合成条件

共重合体の種類		St-DVB	MA-DVB	EA-DVB	MMA-DVB				
連続相の組成		PVA 1 g を純水に加え、全量を 300 ml とする。	CaCl ₂ 1 g, Na ₂ HPO ₄ 1 g, 1N-NH ₃ 水 15 ml, Na ₂ SO ₃ 1 g を純水に加え、全量を 300 ml とする。		CaCl ₂ 1 g, Na ₂ HPO ₄ 1 g, 1N-NH ₃ 水 15 ml を純水に加え、全量を 300 ml とする。				
分散相の組成	架橋度 [%]	モノマーの量 [ml]							
		St	DVB	MA	DVB	EA	DVB	MMA	DVB
	2	28.9	1.1	—	—	—	—	—	—
	4	27.9	2.1	—	—	—	—	—	—
	8	26.0	4.0	25.7	4.3	25.8	4.2	25.8	4.2
	16	22.3	7.7	—	—	—	—	—	—
	開始剤	イソオクタン							
	量 [ml]	30.0		15.0					
	開孔剤	アゾビスイソブチロニトリル							
	量 [g]	0.5							
	撹拌速度 [r.p.m.]	250		200				150	
	70℃での重合時間 [hr]	6				4			
	85℃での重合時間 [hr]	1							

製造した。Table 3-1に共重合体の製造条件を示した。

懸濁重合はTable 3-1に示す連続相にSt, MMA, MA, EAの4つのモノマーにDVBを混合し、これに開孔剤及び重合開始剤の所定量を溶解し調製した分散相を加える。室温でこの混合モノマーを所定の攪拌速度で30分間攪拌し、モノマーを適当な大きさに分散させる。その後、約30分間要して70℃まで上げこの状態で所定時間重合を行う。さらにこの後、1時間、85℃に保ち重合を完了した。重合の際に架橋剤の量を調節することにより、St-DVB共重合体については架橋度2, 4, 8, 16%、MMA-DVB, MA-DVB, EA-DVBのそれぞれの共重合体については架橋度8%の基体を製造した。その後、洗浄、風乾し、28~55メッシュの球状共重合体を分取した。

3. 1. 2. 強酸性陽イオン交換樹脂の合成¹⁴⁾

St-DVB球状共重合体10.0gにトルエン20gを加え、60~65℃で1時間膨潤させた。その後濃硫酸を200gを加え、所定温度でスルホン化を行った。スルホン化の際の触媒として硫酸銀を添加したものと、しないものをそれぞれ合成した。反応後、水洗した樹脂を2N-NaOHに1日間浸漬し、スルホン酸基をH型からNa型に変換し、水洗、風乾することによりNa型スチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂を合成した。

3. 1. 3. 弱酸性陽イオン交換樹脂の合成¹⁵⁾

MMA-DVB共重合体10.0gにアセトン30gを加え、40~45℃で2時間膨潤させた。その後、さらに5N-NaOH水溶液を200g加えて、40~45℃で10時間けん化反応を行った。反応後、洗浄、風乾することにより、MMA-DVB共重合体を基体としたNa型メタクリル系カルボン酸型弱酸性陽イオン交換樹脂を合成した。MA-DVB, EA-DVB共重合体についても全く同様な反応を行い、MA-DVB, EA-DVB共重合体を基体としたNa型アクリル系カルボン酸型弱酸性陽イオン交換樹脂を合成した。

3. 2. イオン交換樹脂の性能評価方法

3. 2. 1. 模擬海中のCa²⁺, Mg²⁺吸着量の測定

Table 3-2に模擬海水の組成を示した。樹脂1.0gを模擬海水50mlに浸漬し、所定時間、ときどき振り混ぜながら放置した。その後、上澄み液中のCa²⁺, Mg²⁺をキレート滴定法により定量し、吸着前後のCa²⁺, Mg²⁺の量から樹脂単位重量当たりの吸着量[mg/g-Wet-Resin]を求めた。また吸着後、模擬海中での膨潤容積を測定して膨潤樹脂単位体積当たりの吸着量[mg/ml-Resin]を求めた。

Table 3-2 模擬海水の組成

物質名	物質量 [g]
NaCl	26.1
CaCl ₂	1.1
Na ₂ SO ₄	1.4
MgSO ₄	2.1
MgCl ₂	3.4
Water	965.9
Total	1000.0

3. 2. 2. 模擬再生水でのCa²⁺, Mg²⁺脱着量の測定

Table 3-3に模擬再生水の組成を示した。脱着量を測定するにあたり、樹脂1.0gを模擬海水50mlに1日間浸漬し、Ca²⁺, Mg²⁺を飽和まで吸着させた。この樹脂をろ過、水洗後に50mlの模擬再生水に浸漬し、所定時間、ときどき振り混ぜながら放置した。その後、上澄み液中のCa²⁺, Mg²⁺をキレート滴定法により定量し、脱着前後のCa²⁺, Mg²⁺の量から脱着量[mg/g - Wet - Resin]を求めた。そして飽和吸着量に対する脱着量の割合として樹脂の脱着率を算出した。

Table 3-3 模擬再生水の組成

物質名	物質量 [g]
NaCl	153.6
Water	846.4
Total	1000.0

3. 2. 3. 膨潤度の測定

樹脂1.0gを模擬海水50mlに所定時間浸漬し、樹脂を完全に膨潤させた。その後、この樹脂を膨潤させた状態でガラス管に流し込み膨潤体積Vs[ml]を求めた。次に、この樹脂をろ紙に取り100℃に設定した恒温乾燥器にいれ、水分を蒸発させた後、樹脂の乾燥重量W[g - Dry - Resin]を測定した。最後に、Vs/W[ml/g - Dry - Resin]を算出し、この値を膨潤度とした。

3. 2. 4. イオン交換容量測定¹⁶⁾

3. 2. 4. 1. バッチ法によるイオン交換容量測定

3. 2. 4. 1. 1. 強酸性陽イオン交換樹脂

湿潤樹脂10mlを採取し、これに2N-HCl水溶液250mlを加え、よく振り混ぜた。次に水洗し、5%NaCl水溶液250mlに浸漬し、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。この上澄み液10mlを、メチルオレンジ指示薬を用いて0.1N-NaOH水溶液で滴定し、(3-1)式により交換容量を算出した。

$$\text{イオン交換容量 (meq/ml-R)} = \frac{(0.1\text{N-NaOH滴定ml}) \times (\text{NaOH力価}) \times 0.1 \times 250/10}{10} \quad \text{--- (3-1)}$$

3. 2. 4. 1. 2. 弱酸性陽イオン交換樹脂

湿潤樹脂5mlを採取し、これに2N-HCl水溶液200mlを加え、よく振り混ぜた。次に水洗し、N/5-NaOH水溶液250mlに浸漬し、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。この上澄み液10mlを、メチルオレンジ指示薬を用いてN/10-HCl水溶液で滴定した(Amlとした)。次に、初めのN/5-NaOH水溶液10mlについてもN/10-HCl水溶液で滴定し(Bmlとした)、(3-2)式により交換容量を算出した。

$$\text{イオン交換容量 (meq/ml-R)} = \frac{(B-A) \times (N/10\text{ HCl力価}) \times 0.1 \times 250/10}{5} \quad \text{--- (3-2)}$$

3. 2. 4. 2. カラム法によるイオン交換容量測定

3. 2. 4. 2. 1. 強酸性陽イオン交換樹脂

湿潤樹脂10mlを採取して樹脂塔に移し、2N-HCl水溶液250mlをSV約70で流した。次に水洗し、5%NaCl水溶液250mlをSV約70で流し、250mlメスフラスコに受け定容とした。この上澄み液10mlを、バッチ法と同じように滴定し、(3-1)式により交換容量を算出した。

3. 2. 4. 2. 2. 弱酸性陽イオン交換樹脂

湿潤樹脂5mlを採取して樹脂塔に移し、2N-HCl水溶液200mlをSV約70で流した。次に水洗し、N/5-NaOH水溶液250mlをSV約70で流し、250mlメスフラスコに受け定容とした。この上澄み液10mlとN/5-NaOH水溶液10mlを、バッチ法と同じように滴定し、(3-2)式により交換容量を算出した。

3. 2. 5. 吸着平衡測定

湿潤樹脂5mlを採取し、総陽イオン量(Na^+ と Ca^{2+} の総量)を477meq/l(海水と同程度)とした所定濃度の溶液を加え、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。この上澄み液と所定濃度の溶液をそれぞれ10ml採取し、EDTAキレート滴定法により Ca^{2+} の濃度を定量し、溶液中の Ca^{2+} 濃度の減少分が樹脂中に取り込まれたものとして整理した。

3. 2. 6. 吸着平衡測定(Ca^{2+} 低濃度域)

湿潤樹脂5mlを採取し、模擬海水100mlを加え、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。この上澄み液をイオンクロマトグラフ法(島津製作所(株)社製、検出機:CDD-6A、カラム:IC C2)により定量し、模擬海水中の Ca^{2+} の減少量から Ca^{2+} の吸着量を計算した。その後、水洗し、模擬再生水5mlを加え、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。上澄み液をイオンクロマトグラフ法により定量し、溶液中の Na^+ 及び Ca^{2+} の濃度から Ca^{2+} の脱着量を計算した。この水洗し、模擬再生水5ml加え、時々振り混ぜながら一昼夜放置し、上澄み液を定量する操作を樹脂中に Ca^{2+} がなくなるまで繰り返した。

3. 2. 7. 吸着・脱着連続試験

湿潤樹脂5mlを採取し、模擬海水100mlを加え、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。この上澄み液をイオンクロマトグラフ法により定量し、模擬海水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の減少量から Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の吸着量を計算した。その後、水洗し、模擬再生水100mlを加え、時々振り混ぜながら一昼夜放置した。上澄み液をイオンクロマトグラフ法により定量し、模擬再生中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の増加量から Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の脱着量を計算した。以上の操作を30回繰り返した。

3. 2. 8. 強度の測定

吸着・脱着連続試験を行った際の0、10、20、30回目での樹脂を取り出し、それぞれの樹脂について小型圧縮試験器Model-1310F(アイコー・エンジニアリング(株)社製)を用いて、5mm/minの速度で荷重をかけ樹脂を破壊したときの荷重を記録した。ここで、樹脂が破壊したときの荷重は、装置の機能としてついているブレイクダウン停止機能が働く

場合はその値を強度とした。

3. 3. 研究結果

3. 3. 1. 強酸性陽イオン交換樹脂

3. 3. 1. 1. 飽和吸着時間

Fig. 3-1に架橋度8%のSt-DVB共重合体を触媒(硫酸銀)を加えずに100℃で10時間スルホン化を行った樹脂(これを樹脂Aとする)のCa²⁺, Mg²⁺の吸着量の経時変化を示した(PK216:三菱化成(株)社製)。これより、模擬海水中に樹脂を120分浸漬すれば、ほぼ飽和にCa²⁺, Mg²⁺が吸着されると考えられる。

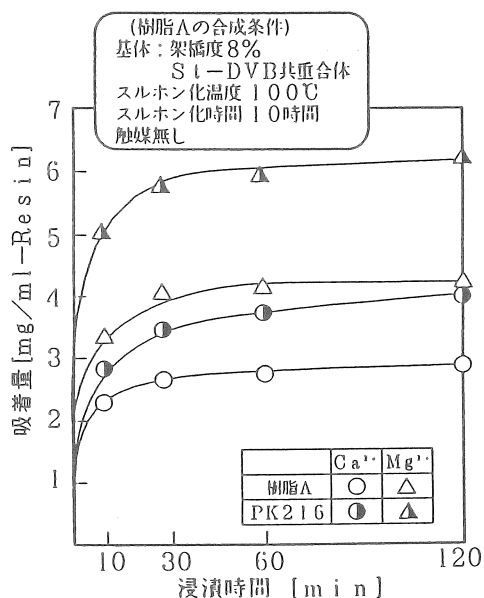


Fig. 3-1 樹脂AのCa²⁺, Mg²⁺吸着量の経時変化

3. 3. 1. 2. 反応温度、触媒添加の影響

Fig. 3-2に反応(スルホン化)温度及び触媒添加のCa²⁺, Mg²⁺吸着特性への影響を示した。触媒を添加せず、100℃で10時間反応させることにより十分にスルホン化が進むことがわかった。また触媒を添加した効果はほとんど現れなかった。触媒を添加しなくても十分にスルホン化が進行したのはスルホン化を行う前にSt-DVB共重合体をトルエンにより十分に膨潤させたため、基体へのスルホン酸基の導入が容易になったためと考えられる¹⁷⁾。

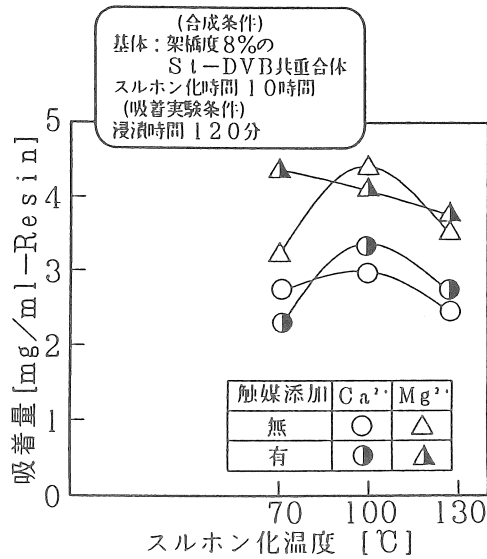


Fig. 3-2 スルホン化温度の影響

3. 3. 1. 3. 架橋度の吸着特性への影響

Fig. 3-2より触媒を添加せず、100℃で10時間反応させることにより十分にスルホン化されることが確認された。Fig. 3-3に基体の架橋度のCa²⁺、Mg²⁺吸着特性への影響を示した。これより架橋度の高い樹脂ほど高いCa²⁺選択性を示すことがわかった。一般的に架橋度の高い樹脂は、基体の編目が密でありイオン性基が近接しているため、大きいイオンに対して複数の固定イオンが立体的に相互作用を示し高い選択性を示すことが知られている¹⁸⁾。Ca²⁺はMg²⁺に比べて分子径が大きいいため架橋度の高い樹脂ほど高いCa²⁺選択性を示したと考えられる。

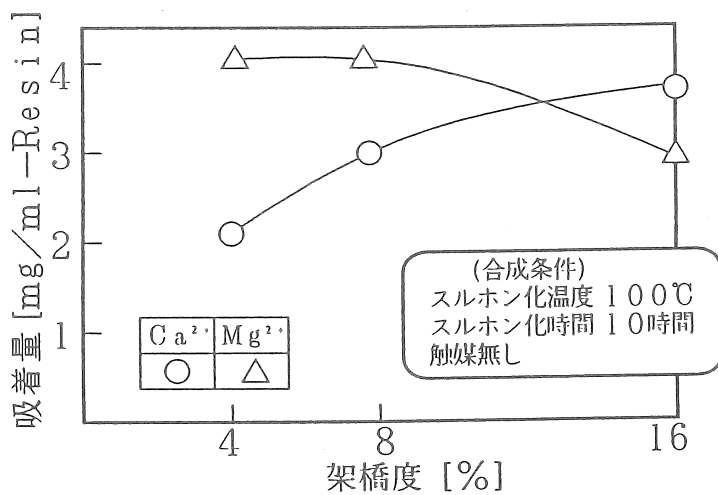


Fig. 3-3 架橋度の吸着特性への影響

3. 3. 1. 4. 架橋度の脱着特性への影響

Fig. 3-4に基体の架橋度の Ca^{2+} , Mg^{2+} 脱着特性への影響を示した。ただし、ここでの脱着率は飽和に Ca^{2+} , Mg^{2+} を吸着させた樹脂を模擬再生液に5分間浸漬させた場合の値を用いた。架橋度の低い樹脂ほど高い Ca^{2+} 脱着性能を示した。

また、 Mg^{2+} 脱着特性については架橋度4, 16%のSt-DVB共重合体を基体とした樹脂はともに100%の脱着率を示した。

架橋度4%の樹脂は8%, 16%の樹脂に比べて基体の編目が粗であるため Mg^{2+} は樹脂の編目の間より樹脂の表面に多く吸着し、脱着が容易になったと考えられる。また架橋度16%は Mg^{2+} よりも Ca^{2+} を選択的に吸着するため、他の樹脂と比較して高い Mg^{2+} 脱着性能を示したと考えられる。架橋度4%のSt-DVB共重合体を基体とした樹脂が Ca^{2+} , Mg^{2+} ともに90%以上の高い脱着率を示すことがわかった。

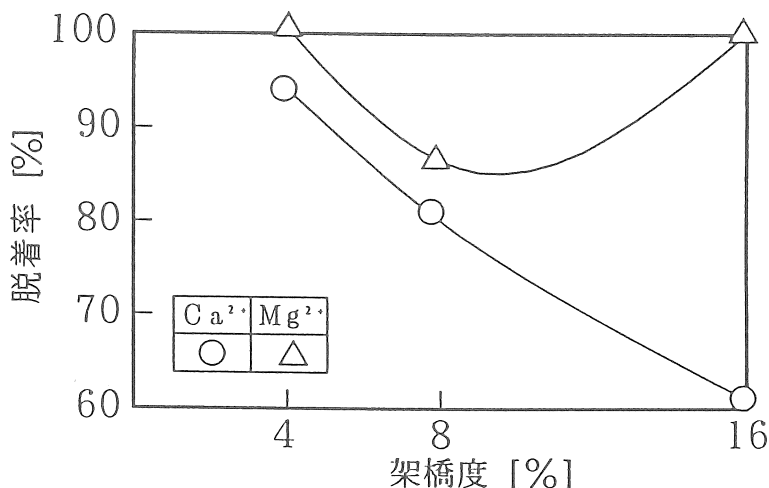


Fig. 3-4 架橋度の脱着特性への影響

3. 3. 1. 5. 膨潤度

Fig. 3-5にスチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂の基体樹脂の架橋度と膨潤度の関係を示した。架橋度が高くなるにつれ膨潤度は低くなる傾向があった。一般に、架橋度の低い樹脂ほど強く膨潤することが知られている¹⁹⁾。架橋度の低い樹脂は編み目がルーズであるために、スルホン酸基に水分子が配位し、さらに水の吸収が起こって、膨潤しやすくなると考えられる。

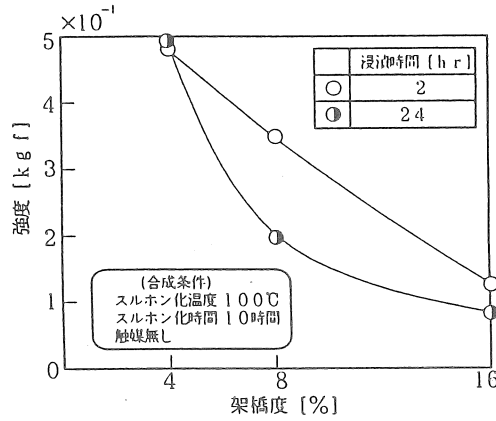


Fig. 3-5 基体樹脂の架橋度と膨潤度の関係

3. 3. 2. 弱酸性陽イオン交換樹脂

3. 3. 2. 1. 基体の吸着特性への影響

Fig. 3-6に基体が Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸着特性に及ぼす影響を示した。

3種類の共重合体について同じ反応条件でけん化した場合、EA-DVB共重合体が最もけん化されやすく、EA-DVB共重合体をけん化することにより得られたカルボン酸型弱酸性陽イオン交換樹脂が他の2つの共重合体を基体とした樹脂と比較して高い Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸着性能を示すことがわかった。また、この反応条件ではMMA-DVB共重合体は全くけん化反応が進まないことが明らかとなった。一般にMMA-DVB共重合体はけん化されにくいことが報告されている。²⁰⁾

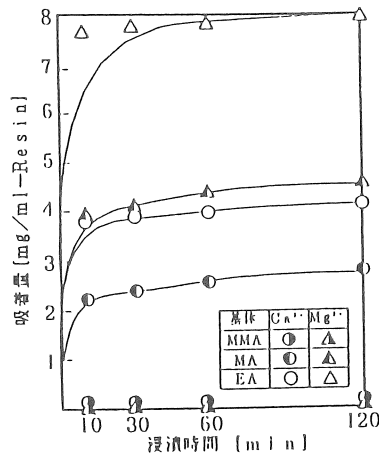


Fig. 3-6 弱酸性陽イオン交換樹脂の Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸着量の経時変化

3. 3. 2. 2. 基体の脱着特性への影響

Fig. 3-7に基体が Ca^{2+} , Mg^{2+} 脱着特性に及ぼす影響を示した。MA-DVB共重

合体を基体とした樹脂がEA-DVB共重合体をを基体とした樹脂と比較して高いCa²⁺脱着性能を示したが、Mg²⁺脱着性能に関しては、MA-DVB共重合体、EA-DVB共重合体を基体とした場合でほぼ同程度であることがわかった。

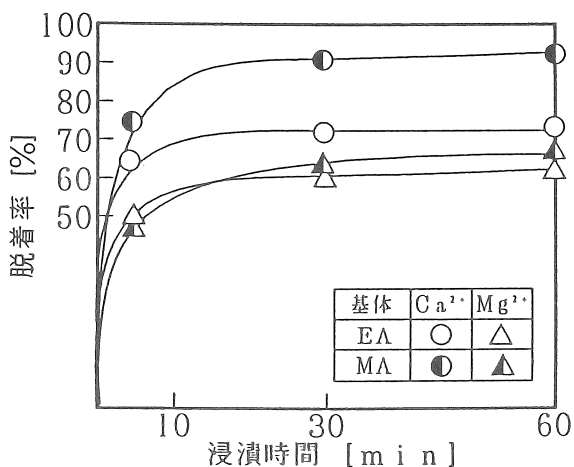


Fig. 3-7 弱酸性陽イオン交換樹脂の脱着率の経時変化

3. 3. 3. イオン交換容量

Table 3-4に各樹脂のバッチ法、カラム法それぞれでのイオン交換容量を示した。

Table 3-4 Ion-exchange capacity of each ion-exchange resins

	Ion-exchange capacity [meq/ml-Resin]	
	Batch method	Column method
St-DVB 2%	0.388	0.427
St-DVB 4%	0.908	0.995
St-DVB 8%	1.06	1.14
St-DVB16%	1.14	1.28
MA-DVB	0.940	—
EA-DVB	1.17	1.44

MA-DVB樹脂について、樹脂を樹脂塔に移し純水を通液すると樹脂を通った後の溶液が白く濁る現象が確認された。溶出した物質は樹脂表面の有機物の可能性が高いと考えら

れる。一方、分析装置として用いたイオンクロマトグラフのカラムに有機物を注入すると、カラムの分離効率が著しく低下する。よって、MA-DVB樹脂についてはイオンクロマトグラフを用いるカラム法での試験は行わなかった。

MA-DVB樹脂を除くすべての樹脂で、カラム法でのイオン交換容量はバッチ法でのものより高い値を示した。これは、カラム内で平衡がずれて効率よくイオン交換が行われたためであると考えられる。また、架橋度16%のSt-DVB樹脂とEA-DVB樹脂がほぼ同程度の値を示し、St-DVB樹脂については架橋度の高いものほど高い値を示した。

3. 3. 4. 吸着平衡

Fig. 3-8に各樹脂の Na^+ - Ca^{2+} の2成分系でのイオン交換等温線図を示した。すべての樹脂が分離係数1を示す45度の対角線を越え、 Ca^{2+} に対して選択性を持つことが確認された。

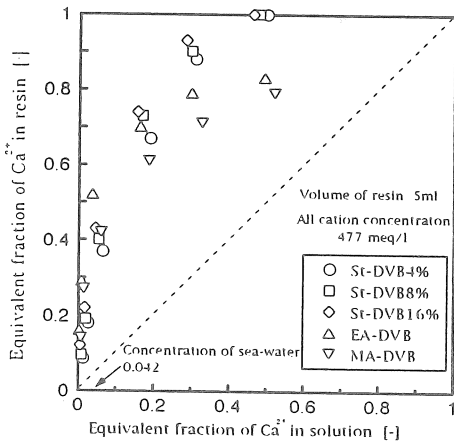


Fig. 3-8 Ion-exchange isotherm of Na^+ , Ca^{2+}

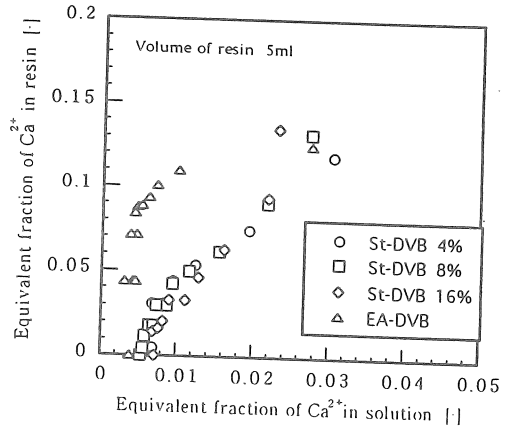


Fig. 3-9 Ion-exchange isotherm (Area of low equivalent fraction of Ca)

Fig. 3-9に Ca^{2+} 低濃度域での各樹脂の Na^+ - Ca^{2+} イオン交換等温線図を示した。溶液中の Ca^{2+} 濃度の減少に伴い樹脂中の Ca^{2+} が Na^+ と変換されて溶出し、樹脂中の Ca^{2+} 濃度の減少が見られた。St-DVB樹脂とEA-DVB樹脂の脱着性能を比較すると、St-DVB樹脂の方が Ca^{2+} を放しやすいことが確認された。また、樹脂は溶液中の Ca^{2+} 当量率が0.006程度以下の条件下では Ca^{2+} を取り込まないことから、 Ca^{2+} の吸着量から再生液中に必要とされる Na^+ の濃度が算出される。そして、ここで求まる再生液中に必要とされる Na^+ の濃度から前プロセスである晶析をどの程度行うかが決定される。

3. 3. 5. 吸着・脱着連続試験

樹脂を長期間使用することを想定し、バッチ法で吸着・脱着を繰り返した時の吸着・脱着性能を評価した結果を示す。

Fig. 3-10に各樹脂の溶液中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸着連続試験の結果を示した。また、Fig. 3-11に脱着連続試験の結果を示した。St-DVB樹脂については30回までの連続使用では吸着・脱着量の低下が見られないことにより、長期的な連続使用が可能であることが明らかになった。また、EA-DVB樹脂は1回目の吸着量に対して2回目では大幅な吸着量の低下が見られたが、3回目以降の吸着量は2回目とほぼ同程度の値を示した。このことから、最初に吸着量の低下が見られるものの長期的な連続使用が可能であることが明らかになった。

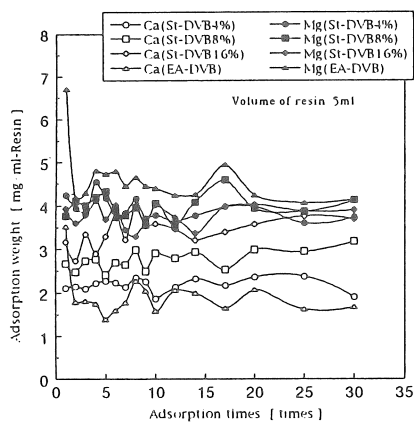


Fig.3-10 Relationship between adsorption times and adsorption weight

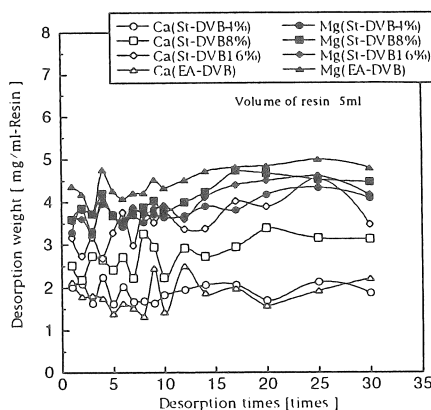


Fig. 3-11 Relationship between desorption times and desorption weight

3. 3. 6. 樹脂の強度

Fig. 3-12に繰り返し回数と強度の関係を示した。使用前の状態での強度はEA-DVB樹脂よりもSt-DVB樹脂の方が高く、St-DVB樹脂については架橋度の高いものほど高くなる傾向が見られた。これは、架橋度の高いものほど構造が密になるために強くなると考えられる。繰り返しの増加に伴いEA-DVB樹脂はほぼ一定の強度を保つが、St-DVB樹脂はすべての架橋度のものが強度の低下を伴った。特に、架橋度の高いものほど低下の程度が大きかった。これは、構造的に硬い分連続使用により脆くなり強度が低下しやすくなったものと考えられる²¹⁾。

樹脂の耐久性について劣化、汚染の面からみてみると、樹脂の汚染は有機物、コロイド等によることが多い。また、液に Fe^{2+} があるとそれが樹脂に捕集され、ついで空気中の酸素で酸化されて Fe^{3+} となり、溶出しないでコロイド状沈殿 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) となることがある。これらは前処理によって除く必要がある。また、汚染は一時的なものであるから回復することが可能である。水力学的に許せる限りの流速で逆洗を十分行うことにより、コロイド状の鉄などは除ける。このように必要に応じて処理を施すことが樹脂の耐久性を向上させることにつながる。

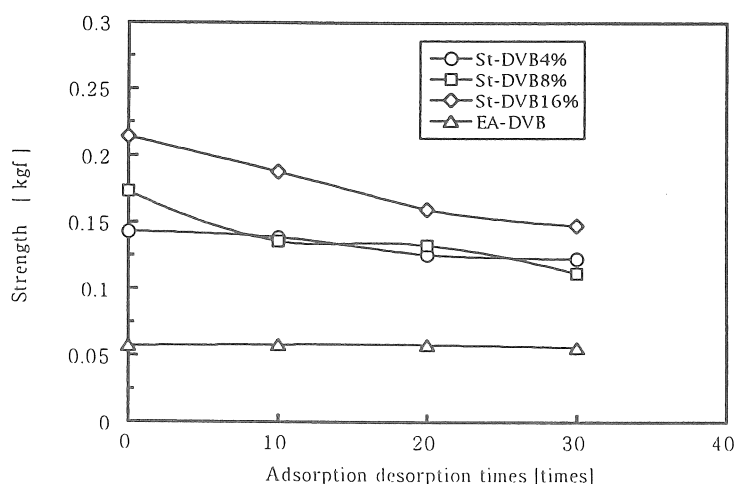


Fig. 3-12 Relationship between adsorption-desorption times and strength

3. 4. 考察

省資源・省エネルギー海水総合利用システムに適用可能な有機吸着剤として、海水から Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を吸着し、かつ高濃度の食塩水で脱着可能な樹脂を有機吸着剤を合成した。その各々の樹脂について模擬海水、模擬再生水を用いての Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸着、脱着特性等を検討し、以下の結果を得た。

(1) 強酸性陽イオン交換樹脂の中では架橋度4%のSt-DVB共重合体を基体とし、触媒を添加せず、 100°C で10時間スルホン化した樹脂が最も高い Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 脱着性能を示し、基体の架橋度が高くなるほど、 Ca^{2+} を選択的に吸着し、基体の架橋度が低くなるほど、 Mg^{2+} を選択的に吸着する傾向があった。また架橋度が高くなるにつれて、強度、膨潤度共に低下する傾向を示した。

(2) 弱酸性陽イオン交換樹脂ではEA-DVB共重合体を基体としたアクリル系カルボン酸型弱酸性陽イオン交換樹脂がMA-DVB共重合体を基体とした場合と比較して高い Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸着性能を示した。またMA-DVB共重合体を基体とした樹脂がEA-DVB共重合体を基体とした場合に比べて高い Ca^{2+} 脱着性能を示し、 Mg^{2+} 脱着性能に関しては両者ともほぼ同程度であった。

(3) 本研究で合成したイオン交換樹脂の中では架橋度4%のSt-DVB共重合体を基体として、触媒を添加せずに 100°C で10時間スルホン化して得られたスチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂が最も高い Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 脱着性能を示した。

(4) 本実験で合成した全ての樹脂が Na^{+} - Ca^{2+} 系において Ca^{2+} 選択吸着性を持ち、海水濃度付近ではEA-DVB樹脂が最も高い吸着性能を持つことが分かった。一方、St-DVB樹脂は Ca^{2+} の脱着性能に優れていることが分かった。

(5) MA-DVB樹脂を除く全ての樹脂で、吸着・脱着の長期的な繰り返し使用が可能

であることが確認された。

4. カラム法による性能評価

4. 1. カラム法での測定方法

4. 1. 1. 破過曲線の測定

カラム法試験においては、Fig. 4-1に示すような装置を用いて行った。湿潤樹脂10mlを採取し、カラムに充填した。カラムに純水を通液し、樹脂を洗浄した。模擬海水を所定の流量で供給し、樹脂を通過した後の液をフラクションコネクターでサンプリングした(スクリーコックで液面を樹脂の頂部より1~1.5cm程度上で一定に保つようにした)。サンプリングした液を希釈し(原液0.1mlに対し、超純水を10ml加えた)、イオンクロマトグラフ法により分析した。カラムを通る前の濃度(C_0)とカラムを通った後の濃度(C)からリーク率(C/C_0)を算出し、その経時変化より破過曲線を得た。破過曲線から、台形公式により面積を計算することにより Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の吸着量を計算した。

4. 1. 2. 再生曲線・脱離曲線の測定

破過曲線の測定で用いた樹脂に、純水を通液し洗浄した。模擬再生水を所定の流量で供給し、樹脂を通過した後の液をフラクションコネクターでサンプリングした。その液を希釈し、イオンクロマトグラフ法により分析した。通液量に対して、溶液に含まれるイオンの量をとることにより再生曲線を得た。再生曲線から、台形公式により面積を計算することにより Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の脱離曲線を得た。

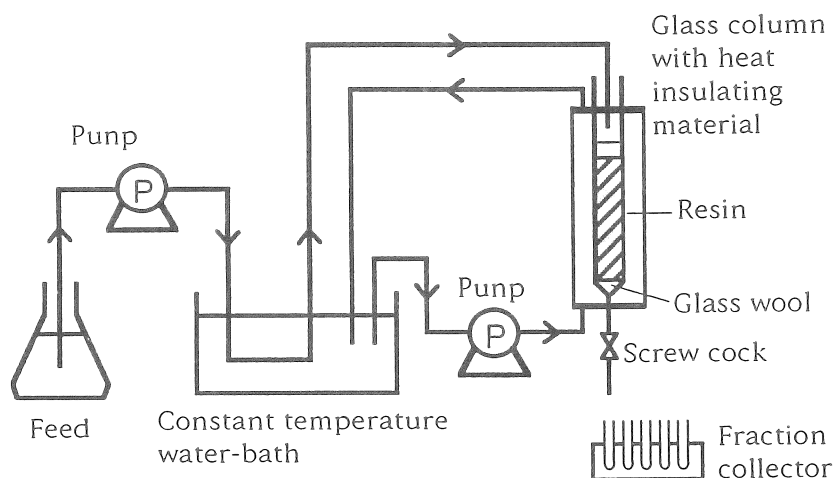


Fig. 4 - 1 Experimental equipment of column method

4. 2. 研究結果

4. 2. 1. 種類別による破過曲線及び脱離曲線

Fig. 4-2に通液条件を一定としたときの各樹脂の破過曲線の結果を示した。なお、EA-DVB樹脂については2回目の結果を示した。通液量の増加に伴い、まず Mg^{2+} が検出され、次に Ca^{2+} が検出された。ここで Mg^{2+} のリーク率が1.0を越えている点を確認された。一般に陽イオン交換樹脂の金属イオンに対する選択性は、原子価の大きいものほど高く、価数の同じものでは原子番号の大きなものほど高いとされている²⁾¹⁾。そこで、この現象は樹脂に一旦捕捉されていた Mg^{2+} がその後流出してくるより選択性の高い Ca^{2+} に置き換わっていく過程で起きた現象であると考えられる。貫流濃度をリーク率で0.05とすると、破過流量はSt-DVB樹脂で35ml程度、EA-DVB樹脂で45ml程度となり、今回用いた樹脂の中ではEA-DVB樹脂が最も優れたカラム法での吸着性能を有することが分かった。

Fig. 4-3に通液条件を一定としたときの各樹脂の脱離曲線の結果を示した。通液量の増加に伴い捕捉されていたイオンが脱着し、脱着率が增大した。用いた樹脂の中では、架橋度2%のSt-DVB樹脂が最も早く脱着した。St-DVB樹脂について考えた場合、一般に架橋度の低い樹脂ほど再生効率が高いことが知られている¹⁾⁸⁾。架橋度の低い樹脂は編み目が疎であるために、樹脂の編み目の中より樹脂表面にスルホン酸基が存在する。そのため、金属イオンは樹脂の表面付近に吸着されるために脱着が容易になったと推察される。

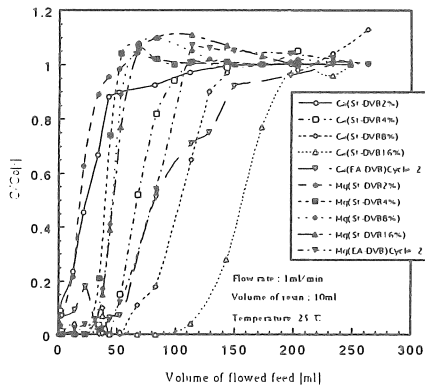


Fig. 4-2 Breakthrough curve on each ion-exchange resins

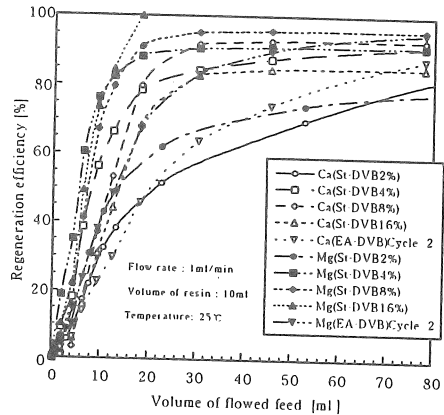


Fig. 4-3 Desorption curve on each ion-exchange resins

4. 2. 2. 供給流量別による破過曲線及び脱離曲線

模擬海水及び模擬再生水のカラムに供給する流量を変化させた場合の破過曲線及び脱離曲線を調べた。

Fig. 4-4に供給流量を1、3、5ml/minとした時の破過曲線の結果を示した。供給流量の増大に伴い、破過流量は減少した。これは、流量が増大することにより液と樹脂の接触時間が小さくなりイオン交換が行われにくくなるためと考えられる。また1ml/minでリーク率が1.0を越える領域が見られたが3、5ml/minと流量が増加すると、この現象は見られな

かった。これは、流量の増加に伴い Ca^{2+} の溶出が早くなるためと考えられる。一般に工業的に樹脂を用いる場合、樹脂の利用率を考慮するため空間速度40~80で用いられている²²⁾。この場合5ml/minで空間速度30となるため流量をさらに上げることが要求されるが、破過流量があまりに小さくなることは好ましくなく実際の系を考えた上で最適な条件を求める必要がある。

次に、Fig. 4-5に供給流量を0.5、1ml/minとした時の脱離曲線の結果を示した。流量が減少しても脱着速度に大きな変化は見られなかった。これは、この流量が十分に小さかったために共に平衡に達する時間があったためと考えられる。一般に工業的に樹脂を再生する場合は、部分再生にとどめ空間速度8程度で行われている²²⁾。この場合1ml/minで空間速度6となり0.5ml/minの場合と再生効率がほとんど変わらないことより妥当な流量と考えられるが、実際の系を考えた上で最適な条件を求める必要がある。

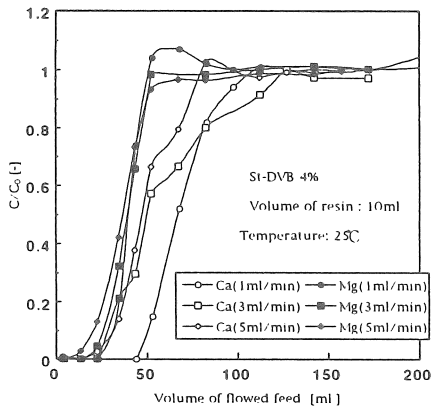


Fig. 4-4 Breakthrough curve on each flow rates

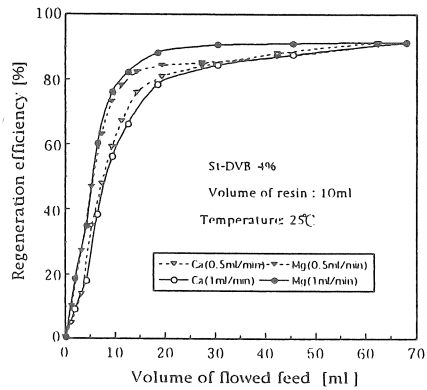


Fig. 4-5 Desorption curve on each flow rates

4. 2. 3. 温度別による破過曲線及び脱離曲線

カラムの外筒の循環水及び供給液の温度を変化させた場合の破過曲線及び脱離曲線を調べた。

Fig. 4-6に温度を25、50、75℃とした時の破過曲線の結果を示した。貫流濃度をリーク率で0.05とした時の破過流量は25、50、75℃のそれぞれで28、33、35ml程度となり、若干温度が高い方が大きくなる傾向が見られた。また、Fig. 4-7に温度を変えた場合の脱離曲線の結果を示した。脱着速度は温度が高いほど大きくなる傾向が見られた。これらは、温度が高い方が平衡に達する時間が小さくなるために、イオン交換がスムーズに行われたためと考えられる。実際の利用を考えた場合、温度を上げるためのエネルギーと吸着・脱着効率の兼ね合いを考える必要があろう。

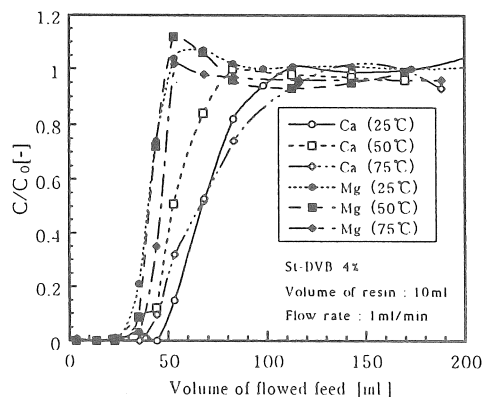


Fig. 4-6 Breakthrough curve on each temperatures

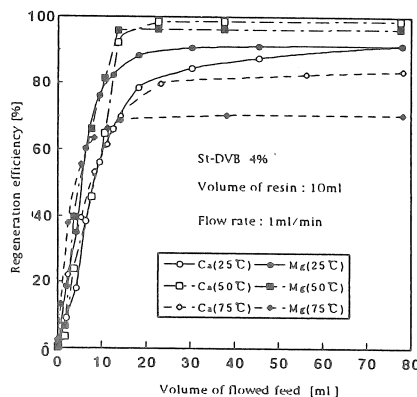


Fig. 4-7 Desorption curve on each temperatures

4. 3. 考察

省資源・省エネルギー海水総合利用システムに適用可能な有機吸着剤として、Na型スチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂、Na型アクリル系カルボン酸性弱酸性陽イオン交換樹脂を合成し、それぞれの樹脂についてカラム法でCa²⁺、Mg²⁺吸着・脱着特性等を検討し、次の結果を得た。カラム法での破過流量はEA-DVB樹脂が最も多く、カラム法での吸着特性に優れていることが分かった。また、St-DVB樹脂は脱着速度が大きく、カラム法での脱着特性に優れていることが分かった。

本システムで実際に用いる場合、カラム法が想定される。カラム法での結果より吸着性能はEA-DVB樹脂が優れているが、脱着性能はSt-DVB樹脂が優れており特に架橋度2%のものが最も優れている。最適樹脂を選定する際には、本システムの特徴から考えると吸着性能もさることながら脱着性能が重要である。しかし、吸着性能を重視するためにSt-DVB樹脂の架橋度を2%まで下げていったが、2%のものでは吸着量が少なくなりすぎてしまい4%以下に架橋度を下げることの有意性はみられなかった。そこで、総合的に判断すると架橋度4%のスチレン系スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂が本システムにおいての最適樹脂であると考察される。

5. 塩酸による再生

5. 1. 塩酸再生実験

強酸性陽イオン交換樹脂は強酸性のため、再生しにくく、多量の再生剤を必要とする。再生剤としては、普通塩酸溶液または硫酸溶液が用いられます。そこで、食塩水電解によ

り得ることができる塩酸溶液を用いて、架橋度4%のSt-DVB樹脂の再生実験を行った。ここで用いた塩酸溶液の濃度は、3 [mol / l]であり、樹脂はH型とした。

5. 2. 研究結果

Fig. 5-1に破過曲線の測定結果を示した。ここで、同じ架橋度4%のSt-DVB樹脂でありながらリーク率に差が生じた。これはNa型とH型では膨潤度が異なるために、単位体積当たりのイオン交換基の数が異なっていたためだと考えられる。

次にFig. 5-2に3mol / lの食塩水と塩酸溶液中での脱離曲線の結果を示した。Fig. 5-2より塩酸溶液の方がはやく脱着されていることがわかる。よって、本システムにおいては食塩水が得られることから塩酸溶液による再生は有効であると考えられるが、塩酸溶液を得るために必要とされるエネルギーとの兼ね合いを検討する必要がある。

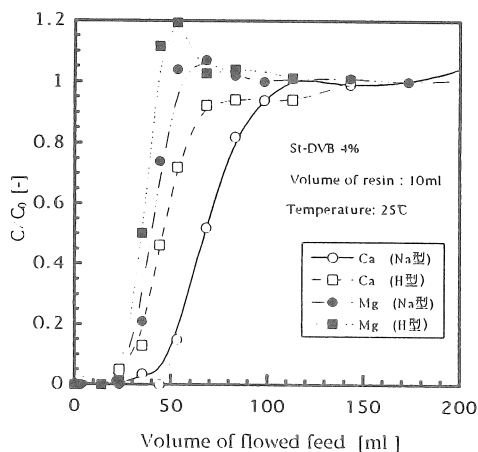


Fig. 5-1 Breakthrough curve

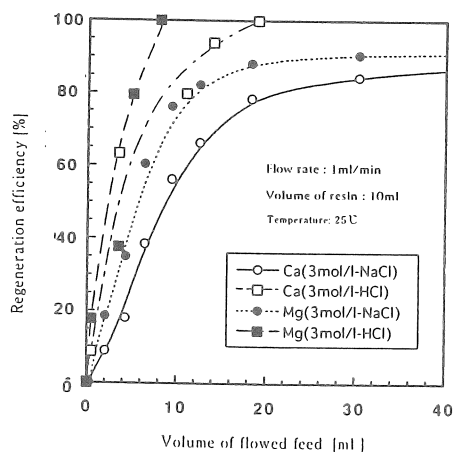


Fig.5-2 Desorption curve

6. 参考文献

- 1) 高木徳士他, 工業用水, 168, 56 (1972)
- 2) 守屋雅文他, PPM, 3, 30 (1982)
- 3) 植嶋宏元他, ソーダと塩素, 21, 351 (1976)
- 4) 鈴木敏重他, ふんせき, 10, 82 (1984)
- 5) 頼実正弘編, "化学系実験の基礎と心得", P. P. 56, 培風館 (1986)
- 6) 特公昭 54-34797 (1979)
- 7) 特公昭 59-202202 (1984)
- 8) 特公昭 63-12481 (1988)
- 9) US Patent 2715118 (1955)
- 10) F.H.Hinslow et al., Ind. Eng. Chem., 43(5), 1108 (1951)

- 1 1) W.P.Hohenstein et al.J.Polym.Sci.,1,127(1946)
- 1 2) 広瀬道郎他, 化学工学, 34 (2), 73 (1970)
- 1 3) 杉原:大阪市立工業研究所報告, 17, 58 (1957)
- 1 4) 杉原:大阪市立工業研究所報告, 17, 23 (1957)
- 1 5) 桜田他:高分子化学, 13 (136) 355 (1956)
- 1 6) D A I A I O N イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル1 基礎編, P. 142
- 1 7) 本田他:"イオン交換樹脂", P. 365, 廣川書店(1981)
- 1 8) 安藤:工業用水, (393) 18 (1991)
- 1 9) 清水:"イオン交換樹脂", P. 69, 共立出版(1962)
- 2 0) N.N.Aylward, J. Polym. Sci., 8, 319 (1970)
- 2 1) 小山:科学と工業, 65 (2), 70 (1991)
- 2 2) 山辺:"イオン交換樹脂 -基礎と応用-", P. 77, 金原出版(1962)

海水中の淡水高回収のための超高压逆浸透の提案

東京大学大学院工学系研究科 中尾真一

1. 研究目的

逆浸透法による海水淡水化は、すでに実用化されているが、従来法では供給海水からの淡水の回収率は高くても35%程度である。供給海水は膜のファウリングを防止する目的で高度な前処理が施されているが、未回収の65%が捨てられてしまうのはエネルギー的にも、コスト的にも大きな無駄である。高い回収率が得られない原因としては、回収率の増加にともない海水の浸透圧が上昇し、その結果、膜透過流束が著しく減少すること、および原液の濃縮によりスケール成分も濃縮され膜面にスケールが生成して膜透過流束が減少することなどがあげられる。このうち浸透圧による回収率の壁を克服するには、次の二通りの方法が考えられる。

現在、逆浸透法の平均的な操作圧力は50~60気圧であるが、これを150気圧程度まで上げることができれば、大幅な回収率の向上がはかれるものと予想される。これが回収率向上の第一の方法である。この場合には、膜モジュールの耐圧性の向上を図らねばならず、膜素材の選定、膜構造の最適化、耐超高压モジュールの開発が課題となり、本研究の第一の目的である。

この第一の方法では、塩阻止率の高い膜を使用したワンパス方式のプロセスとなる。しかし、高回収率で供給海水濃度が高い状態でも、塩阻止率の低い膜を使用すると膜透過液の塩濃度も高くなり、膜両側の浸透圧差としては低く保つことができるため、供給海水の浸透圧が操作圧よりも高い状態で膜透過流束を得ることができる。ただし、低阻止率膜の透過液を有効利用するためには、透過液を再循環使用しなくてはならず、多段リサイクルプロセスとなる。この場合には、低阻止率膜の阻止率や、高阻止率膜と低阻止率膜との膜面積比、操作圧力等の最適化が重要な課題となる。更に、ワンパス方式や蒸発法等とのコスト比較も必要である。これらの検討が本研究の第二の目的となる。

研究は、まずはじめに市販の海水淡水化用逆浸透膜を用い、超高压逆浸透法の可能性について検討した。実験的には200気圧、NaCl 20%までの超高压逆浸透を行った結果、膜の圧密化、および高回収率にともなう塩濃度上昇により膜性能は変化した。膜性能は十分実用的な範囲にあった。また超高压下における膜性能の定量的な記述方法として輸送方程式を確立した。これは次のプロセスシミュレーションに不可欠なものである。次いで第二の目的である多段リサイクルプロセスの最適化を行った。まず初めに低阻止率膜(市販のナノ濾過膜)の高圧、高塩濃度下までの膜性

能の圧力，塩濃度依存性を定量的に評価し、得られた膜性能を使用して2および3段の海水高濃度濃縮リサイクルプロセスのシミュレーションを行った。また、一段超高压逆浸透法についても同様のシミュレーションを行い、結果を比較検討した。

2.研究方法

2.1 実験装置

(1) 超高压逆浸透実験

超高压逆浸透法実験装置のフローを Fig.1 に示す。原液は原液タンクから高压ポンプにより逆浸透セルに加圧供給され、調圧弁により減圧後再び原液タンクに戻る。

逆浸透セルは耐圧 40MPa、容量約 200ml、膜面積 19.6cm² で、内部にはマグネティックスターラーリングが膜面上約 1cm のところに組み込まれている。マグネティックスターラーにより攪拌することで濃度分極の影響を抑制している。

高压ポンプには液体クロマトグラフィー用のポンプ(日本精密科学 NP-AX-15)を使用した。20MPa での流量は約 17ml/min である。

逆浸透膜は市販の日東電工(株)製のポリアミド系複合膜(NTR-70SWC)を使用した。この膜は通常は 5~6 MPa で使用され、NaCl の公称阻止率は 99.5%以上である。公称の最高使用圧力は 7 MPa である。

原液は NaCl 水溶液とし、濃度は電気伝導度計で測定した。

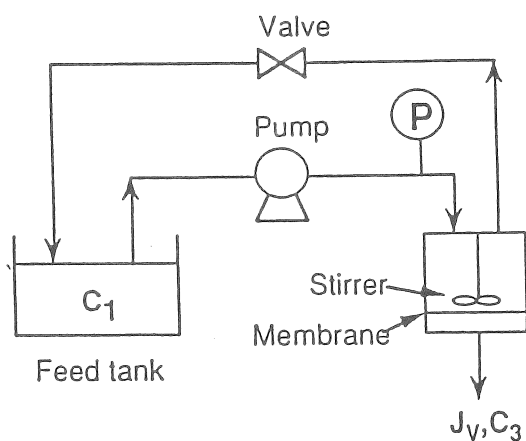


Fig.1 Experimental apparatus for ultrahigh pressure reverse osmosis

(2) 低阻止率膜による逆浸透実験

実験には流通式の逆浸透セルを2個直列につないだ、全循環流通式装置を使用した。装置のフローを Fig.2 に示す。装置の耐圧は 10 MPa である。

膜は日東電工(株)製のポリアミド系の市販ナノ濾過膜、NTR729HF と HTR759HR の2種を用いた。これらの膜の公称性能を Table 1 に示す。

通常これらの膜は塩濃度 1500ppm、圧力 1.5 MPa 程度で使用されるが、本研究ではこの膜の性能を圧力 10 MPa まで、NaCl 濃度 12wt%まで変化させて測定した。原液流量は 6 l/min、温度は 25℃とした。なお、NaCl 濃度の測定には電気伝導度計を使用した。

Table 1 Nominal performance of nanofiltration membranes

	膜材質	使用 pH 範囲	使用温度	使用圧力	NaCl 阻止率
NTR729HF	PVA 系	4 - 8	< 40℃	< 3 MPa	90% < (平均 92%)
NTR759HR	PA 系	4 - 11	< 40℃	< 3 MPa	99% < (平均 99.5%)

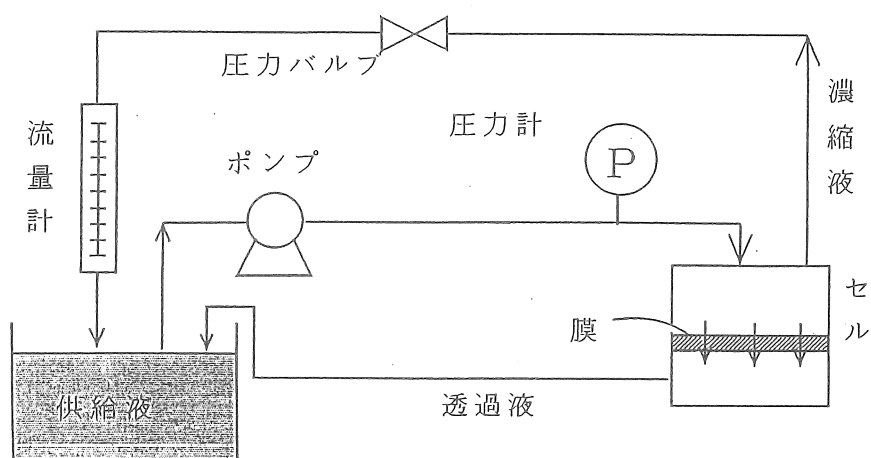


Fig.2 Experimental apparatus for nanofiltration membranes

2.2 超高压逆浸透実験条件、実験手順

超高压逆浸透実験では、膜の圧密化や高濃度下における膜性能変化など、これまでに報告のない検討項目が多く、そのため実験条件の設定や実験手順については特に気をつけた。

原液の NaCl 濃度は海水相当の 3wt%、および 6、9、12wt%の 4 点とした。12wt%

は海水の4倍濃縮、淡水回収率75%に相当する。液温は25°Cとした。

まず膜の圧密化に関する実験を行った。5、10、20MPaで純水透過流束をその値が一定になるまで、約3日間経時的に測定した。

ついで5、10、20MPa(最大加圧圧力と呼ぶ)で一定の純水透過流束となった膜を用い、NaCl 3wt%溶液の逆浸透実験を行うことで、最大加圧圧力の膜性能に及ぼす影響を検討した。逆浸透実験では、最大加圧圧力から操作圧力を順次下げていきながら透過流束と阻止率を測定した。

次に供給液濃度の膜性能に及ぼす影響を明らかにするため、最大加圧圧力10MPaと20MPaで定常に達した膜を用い、NaCl 3、6、9、12wt%の溶液で逆浸透実験を行った。ただし浸透圧以下の操作圧力では透過流束が得られなかったため、10MPaでは3と6wt%を実験範囲とした。低濃度から順次高濃度へと透過実験を行い、最大濃度の後に再び3wt%の逆浸透実験を行った。

2.3 解析方法

膜の性能評価には、非平衡熱力学に基づいて Kedem and Katchalsky¹⁾が導いた輸送方程式を用いる。

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = P(C_m - C_p) + (1 - \sigma)\bar{C}J_v \quad (2)$$

ここで、 J_s は溶質の膜透過流束、 ΔP は膜両側の操作圧力差(通常は加えた圧力)、 $\Delta \pi$ は膜両側の浸透圧差(膜面濃度に対応する浸透圧と透過液の浸透圧との差)、 \bar{C} は膜両側の平均濃度である。

膜特性を表す輸送係数は、純水透過係数 L_p 、溶質透過係数 P 、溶質反射係数 σ の三つである。 σ は無次元数で、通常0~1の間の値を取り、1の場合が完全な半透膜で溶質はまったく膜を透過せず、0の場合は阻止は生じない。

膜両側の平均濃度 \bar{C} は、逆浸透膜のように両側の濃度差が非常に大きな場合には実質的な意味を持たない。そこで、Spiegler and Kedem²⁾は(2)式を膜厚について積分した次式を提案した。膜の輸送係数の評価には、現在ではこちらが広く用いられている。

$$R = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (3)$$

ただし

$$F = \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P}J_v\right) \quad (4)$$

本研究でも輸送方程式としては(1)、(3)、(4)式を用い、膜特性は L_p 、 P 、 σ の三つの輸送係数で評価した。輸送係数 P 、 σ の値は、圧力を変化させて測定した膜透過流束 J_p と阻止率 R との関係に(3)、(4)式をカーブフィッティングすることで求めた³⁾。 L_p は純水の透過実験結果、もしくは求めた P 、 σ の値を(1)式に代入することで算出できる。

本研究では溶質として塩化ナトリウムを用いたが、浸透圧の重量濃度依存性は文献値⁴⁾によった。

3.研究結果

3.1 超高压逆浸透実験

(1) 膜の圧密化

逆浸透膜に高压を加えると膜が圧密化し、膜透過流束が減少することはよく知られている。本研究では公称の膜の最高使用圧力以上に高压を加えるので、圧密化の程度、膜性能への影響を検討することが重要となる。

Fig.3 に 5、10、20MPa で測定した純水の透過流束から求めた純水透過係数 L_p の値の経時変化を示す。時間の経過とともに L_p は低下して行き、2 から 3 日で定常に達した。定常に達するまでの時間は加圧圧力で異なるものの、加圧圧力が大きなほど L_p の値は小さくなった。

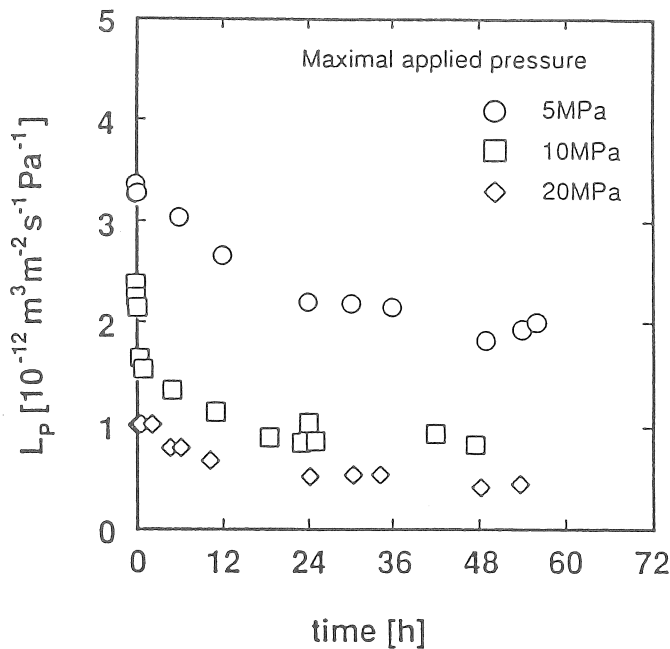


Fig.3 Time course of pure water permeabilitys under 5, 10 and 20 MPa

実験に用いた複合膜は、分離機能を有する緻密層、微細なスポンジ状の細孔(スポンジ構造)を持つ支持層、およびそれらを支える不織布の3層構造からなる。20MPaでの加圧前後の膜断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、加圧前の支持層に見られたスポンジ構造は加圧後には観察されなかった。また、Table 2 に SEM により測定した各層の厚みを示すが、支持層部分の厚みが約 10 μ m 小さくなった。一方、不織布部分には加圧による不可逆的な変化はなかった。緻密層厚みは SEM では観察できないが、これらの結果から、20MPa での膜透過流束の低下は支持層の圧密化によるものと考えられる。

Table 2 Thickness of each layer before and after 20 MPa treatment: mm

	total	support and dense layer	non-woven layer
before 20 MPa	108	35.6	72.4
after 20 MPa	98	24.3	74.0

(2) NaCl 水溶液の逆浸透実験 — 最大加圧圧力の影響

最大加圧圧力の膜性能に及ぼす影響を明らかにするため、各圧力で純水透過流束が定常に達した膜を用いて、3wt% NaCl 水溶液の透過実験を行った。結果を Figs.4、5 に示す。3wt% NaCl 水溶液の浸透圧は 2.4MPa であるが、ほぼ原液の浸透圧以上の操作圧力から膜透過流束が得られた。最大加圧圧力が大きなほど、圧力に対する透過流束の傾き(純水透過係数 L_p に相当)は小さくなった。また、阻止率は圧力の増加とともに上昇し、いずれの場合についても 98%以上の阻止率を示した。

(2) NaCl 水溶液の逆浸透実験 — 供給液濃度の影響

最大加圧圧力を 20MPa、供給液濃度を 3、6、9、12wt%とした場合の、透過流束と阻止率の圧力に対する依存性を Figs.6、7 に示す。実験に用いた膜は、NaCl の透過実験を行う前に純水を用いて 20MPa で透過実験を行い、圧密化は定常に達している。

NaCl 3、6、9、12wt%水溶液の浸透圧はそれぞれ 2.5、5.2、8.3、11.9Mpa であるが、ほぼ原液の浸透圧以上の操作圧力から膜透過流束が得られ、透過流束は圧力に対してほぼ直線的に増加した。供給液濃度が大きなほど圧力に対する透過流束の傾き(純

水透過係数 L_p)は小さくなった。また、阻止率はいずれの場合についても 98%以上を示し、海水の4倍濃度でも十分な阻止性能を有することが明らかとなった。

一方、最大加圧圧力 10MPa で圧密化が定常に達した膜では、供給水溶液の浸透圧の関係から 3、6wt% で逆浸透実験を行ったが、20MPa とほぼ同様の結果が得られた。

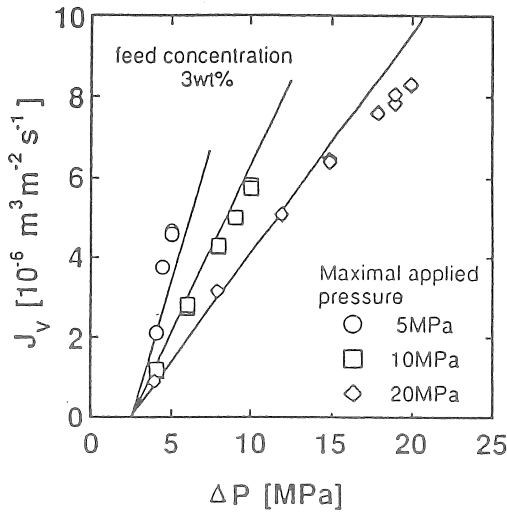


Fig. 4 Permeation flux of 3wt% NaCl solution as a function of applied pressure. Curves are calculated.

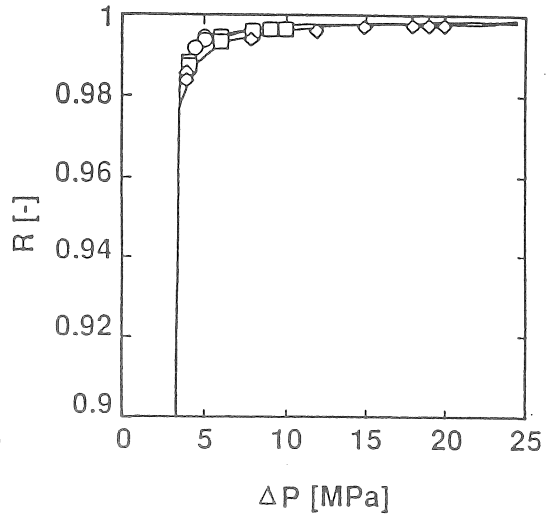


Fig. 5 Rejection of 3wt% NaCl solution as a function of applied pressure. Curves are calculated.

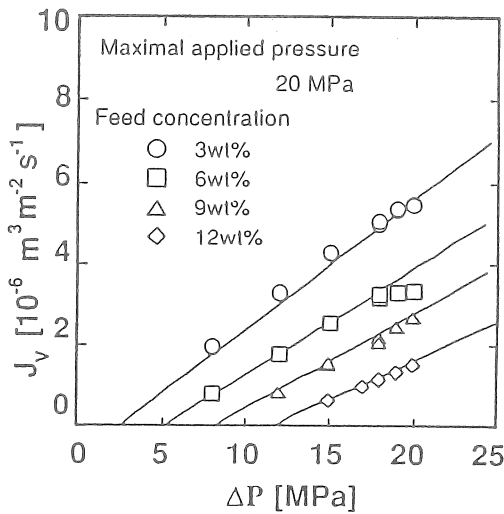


Fig. 6 Permeation flux of 3, 6, 9 and 12wt% NaCl solution as a function of applied pressure. Curves are calculated.

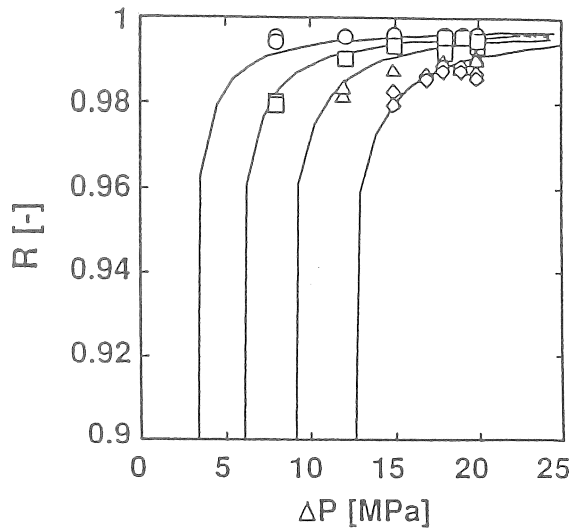


Fig. 7 Rejection of 3, 6, 9 and 12wt% NaCl solution as a function of applied pressure. Curves are calculated.

3.2 ナノフィルトレーション膜を用いた実験

(1) 透過流束の経時変化

純水透過流束の経時変化を Fig.8 に示す。NTR759HR 膜では、5.88MPa、8.82 MPa ともに透過流束はほとんど変化しなかった。しかし、NTR729HF 膜では、5.88MPa ではほとんど変化は認められなかったものの、8.82 MPa では時間の経過とともに透過流束は小さくなっていき、約 2 日でほぼ定常に達した。

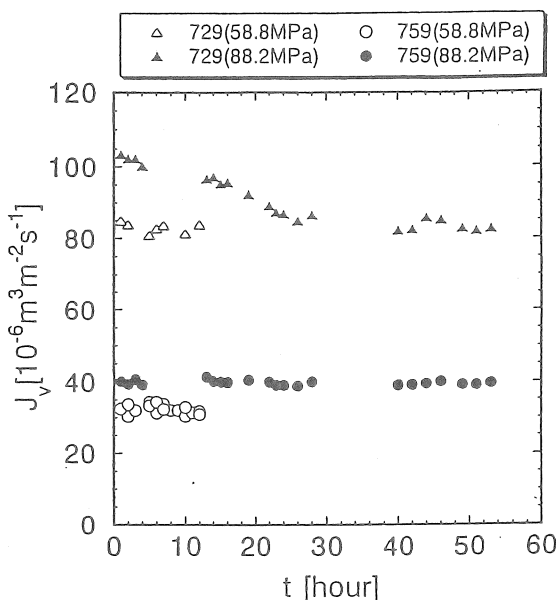


Fig. 8 Time course of pure water fluxes under 5.88 and 8.82 MPa

(2) NaCl 水溶液透過実験

Fig.9 に NTR729HF 膜の逆浸透性能を、Fig.10 に NTR759HR 膜の逆浸透性能をそれぞれ示す。圧力の上昇とともに透過流束は大きくなったが、NTR729HF 膜では 6MPa 以上の領域で頭打ちとなった。また、阻止率についても同様の傾向は見られるものの、高圧力ほど高い阻止率が得られた。NTR759HR 膜では阻止率が高いため透過液側の浸透圧が低く、膜両側の浸透圧差が大きくなるため、低圧力では浸透圧により膜透過流束が得られなかった。

二つの膜の阻止率を比較すると、NTR729HF 膜では濃度の上昇とともに阻止率はかなり低くなったが、NTR759HR 膜では低下は少なく、9wt%、10MPa では 95%以上の阻止率が、12wt%、10MPa でも 60%の阻止率が得られた。

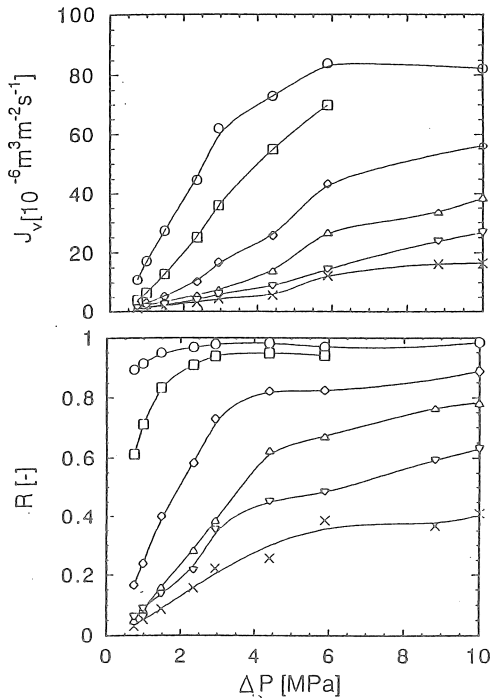


Fig. 9 Reverse osmosis performance of NTR729HF membrane

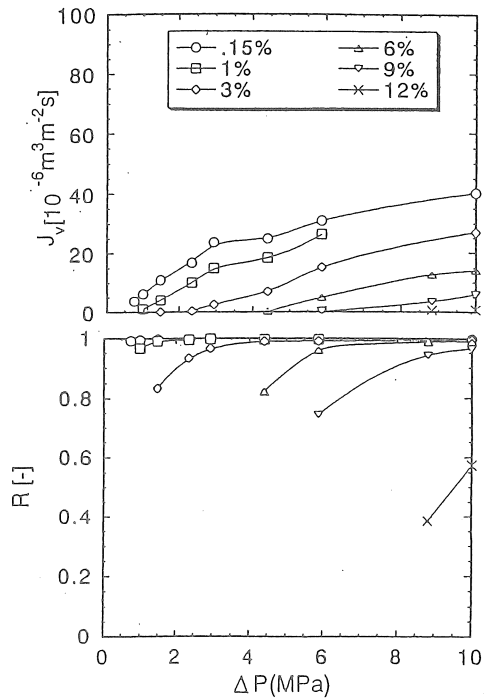


Fig.10 Reverse osmosis performance of NTR759HR membrane

4. 考察

4.1 輸送係数の決定

(1) 超高压逆浸透特性

最大加圧圧力の膜性能に及ぼす影響を明らかにするため、透過実験結果を Spiegler-Kedem 式に従い輸送特性の解析を行った。Fig.11 に示すように、縦軸に阻止率を、横軸に透過流束の逆数をプロットした。最大加圧圧力の大小に関わらず、ほぼ一本の Spiegler-Kedem 式による計算線で表すことができた。阻止率は透過流束の増加とともに上昇したが、この傾向は逆浸透法に一般的であり、式(3)(4)から理解できる。Spiegler-Kedem 式では阻止率の切片が溶質反射係数 σ を表し、傾きは溶質透過係数に相当する。

一方、純水透過係数は求めた σ と P を式(1)に代入し、各操作圧力における透過流束の実験値から求めることができるが、その平均値を純水透過係数として用いた。

得られた膜定数を Table 3 に示す。 L_p は圧力とともに低下したが、これは圧密化によるものと考えられる。 Figs.4、5 および Fig.11 に示す曲線は、得られた膜定数を用いた Spiegler-Kedem 式による計算線である。計算線は実験値を良好に表しており、Spiegler-Kedem 式が輸送方程式として妥当であることが示される。

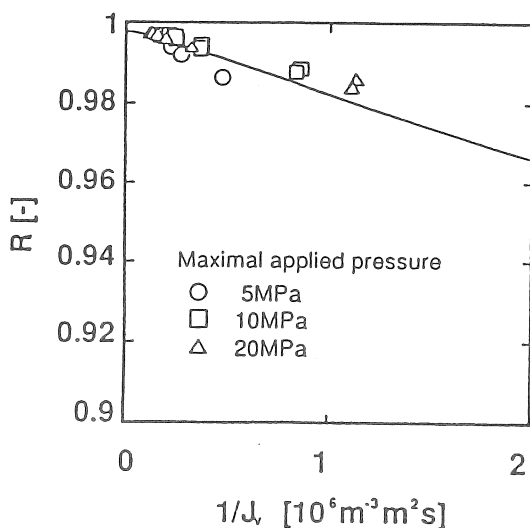


Fig.11 Rejection as a function reciprocal permeation flux for maximal applied pressure of 5, 10 and 20 MPa, a curve is calculated using Spiegler-Kedem equation.

Table 3 Pressure dependency of membrane parameters obtained by Spiegler-Kedem equation

Maximal applied pressure	reflection coefficient σ (-)	solute permeability $P \times 10^6$ (m s^{-1})	water permeability $L_p \times 10^{13}$ ($\text{m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
5 MPa	0.998	1.7	13
10 MPa	0.998	1.7	8.4
20 MPa	0.998	1.7	5.5

また、濃度依存性についても Spiegler-Kedem 式を用いて検討を行った。Fig.12 に阻止率と透過流束の逆数をプロットした。阻止率は圧力に対して各濃度ごとにそれぞれ異なる曲線で表されたが(Fig.7)、透過流束に対しては Spiegler-Kedem 式による一本の曲線で表された。すなわち同一の膜を用いた場合、供給液濃度に関わらず膜定数 σ と P は一定であることが示された。一方、式(1)より求められた純水透過係数 L_p は濃度の増加とともに小さくなることが示された。

20MPa および 10MPa で得られた膜定数を Table 4 に示す。Fig.12 および Figs.6,7 中

の曲線は得られた膜定数を用いた Spiegler-Kedem 式による計算線である。計算線は実験値を良好に表しており、Spiegler-Kedem 式が輸送方程式として妥当であることが示された。純水透過係数の濃度依存性の理由は現時点では明らかではないが、高濃度になるにつれて緻密層部分が収縮することが原因の一つであろうと推定される。

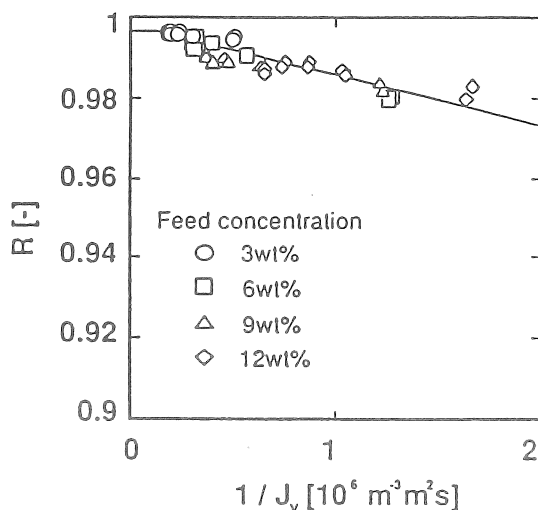


Fig.12 Rejection as a function of reciprocal permeation flux for feed concentration of 3,6,9 and 12 wt%, a curve is calculated using Spiegler-Kedem equation.

Table 4 Concentration dependency of membrane parameters obtained by Spiegler-Kedem equation

maximal applied pressure	feed conc. (wt%)	reflection coefficient σ (-)	solute permeability $P \times 10^6$ (m s ⁻¹)	water permeability $L_p \times 10^{13}$ (m s ⁻¹ Pa ⁻¹)
20 MPa	3	0.997	1.2	3.2
	6	0.997	1.2	2.6
	9	0.997	1.2	2.4
	12	0.997	1.2	2.0
10 MPa	3	0.990	1.6	8.4
	6	0.998	1.6	7.6

(2) ナノフィルトレーション膜

Figs.8, 9, 10 に示すデータに対し、前述した方法により輸送係数を決定した。更にシミュレーションではこれら輸送係数の濃度依存性が関数として必要となるので、異なる濃度で決定した値に対してカーブフィッティングを行い、関数型を決定した。

Fig.13, 14 には、それぞれ NTR729HF 膜、NTR759HR 膜の輸送係数の実験値と、カーブフィッティングで決定した関数型を使用して計算したそれぞれの濃度依存性を示す。NTR759HR 膜では濃度依存性はほとんど見られないので、後に説明するシミュレーションでは三つの輸送係数は一定値として取り扱った。

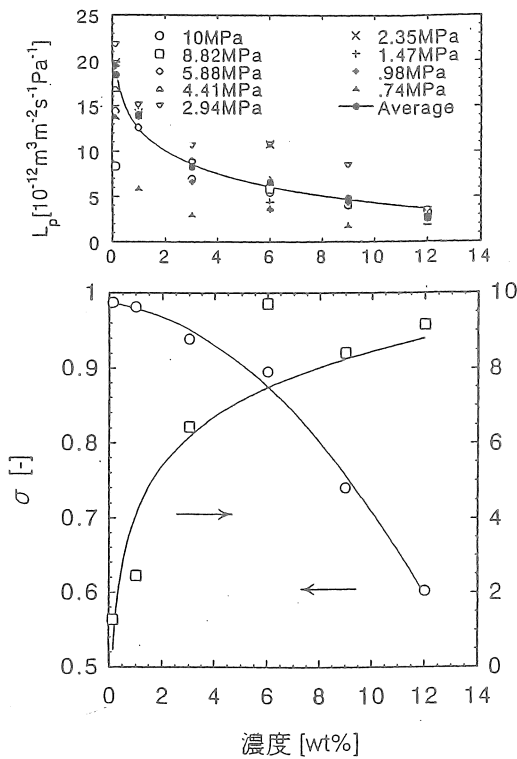


Fig.13 Transport parameters of NTR729HF membrane

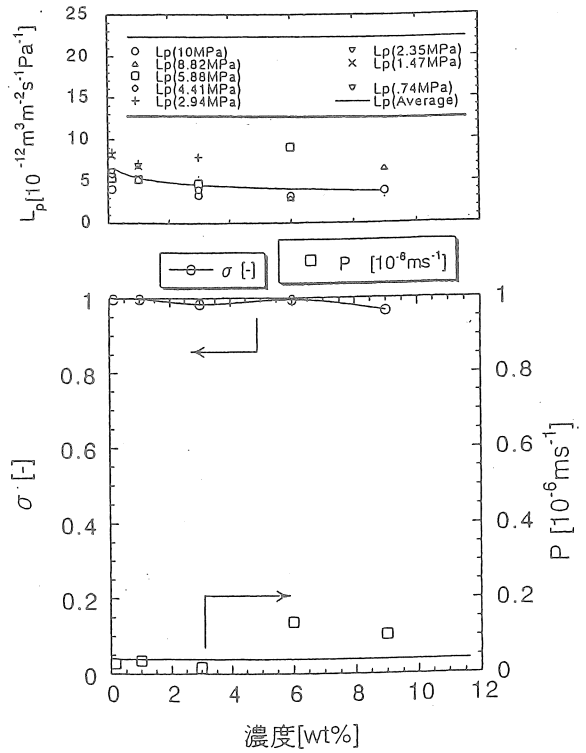


Fig.14 Transport parameters of NTR759HR membrane

4.2 単段および多段リサイクルプロセスのシミュレーション

シミュレーションの対象としたプロセスは Fig.15 に示す三つのプロセス、および超高圧逆浸透実験を行った海水淡水化用膜を用いた単段プロセスの計4種である。各段は十字流モデルで計算した。またリサイクルフローの濃度は合流するフローの濃度と等しく設定する、no mixing の条件を採用した。

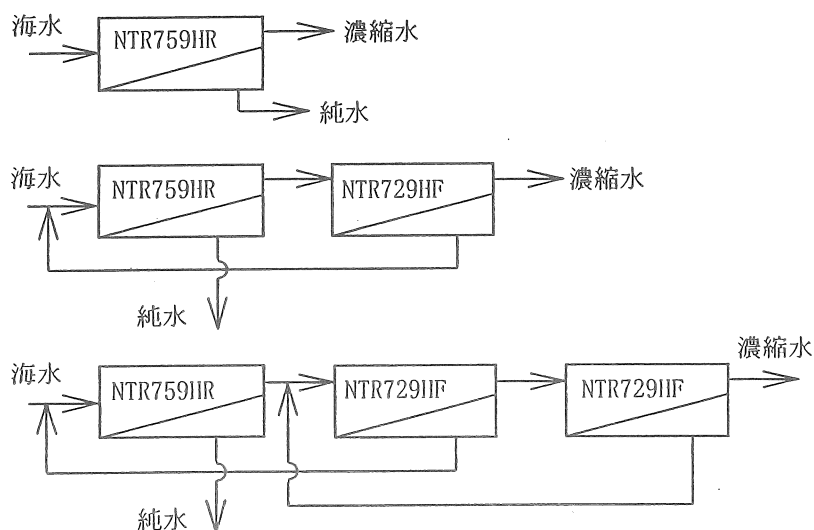


Fig. 15 Multistage recycle processes for process simulation

Fig.16には純水回収率80%における濃縮海水1kg当たりの所用エネルギーを、Fig.17にはその際の濃縮海水1kg/s当たりの膜面積を示す。多段の方がエネルギーを消費するのは、リサイクルにより各段の流量が増えるためである。1段プロセスでは、12MPa以下では浸透圧的に純水80%回収は不可能である。Fig.16で12MPa以下での計算線が示されていないのはこのためである。しかし、2、3段プロセスでは6~8MPaでも十分に80%回収率の達成が可能である。

Fig.17によれば、膜面積は16MPa以上では1~3段のプロセスによらず大差はないが、Fig.16から明らかなように、エネルギー的には1段プロセスが最も少ない。ただし高圧プロセスでは膜モジュール、装置の耐圧性を上げねばならず、そのためコストが上昇する。このような観点から現実的な装置としては6~8MPaの操作圧力の方が望ましい。最終的には膜コスト、エネルギーコスト、高圧装置になることによるコスト上昇等を考慮して最適プロセスを決定する必要があるが、本シミュレーションで使用した2種の膜で比較するならば、2段プロセスを8MPa程度で運転することが最適となる。

超高压逆浸透特性を評価した海水淡水化用逆浸透膜NTR70SWを使用し、操作圧力20MPaの1段プロセスのシミュレーションも行った。結果をFig.18に示す。純水80%回収でナノ濾過膜を使用した多段リサイクルプロセスと比較すると、エネルギー的には有利となっているが、膜の透過抵抗がナノ濾過膜に比べて10倍ほど大きいため、

膜透過流束が小さく、膜面積が極めて大きくなった。

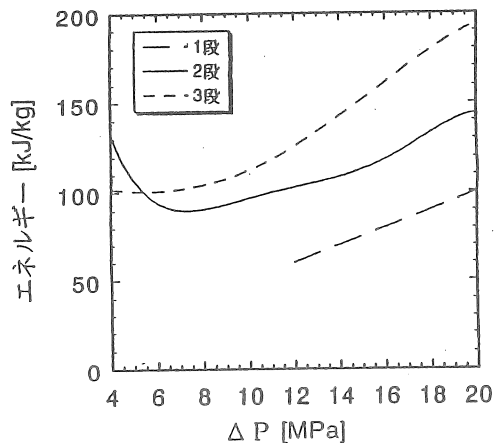


Fig. 16 Energy consumption per 1kg concentrated sea water at 80% of pure water recovery

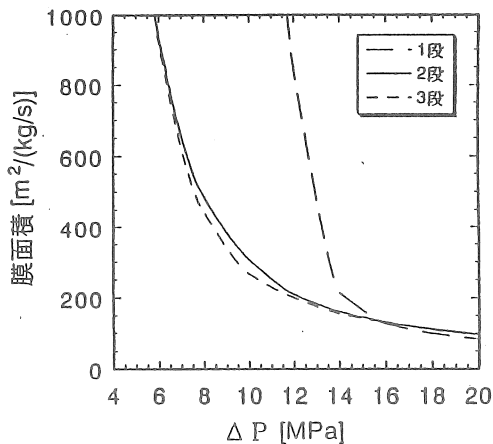


Fig. 17 Membrane area required for getting 1kg/s of concentrated sea water at 80% of pure water recovery

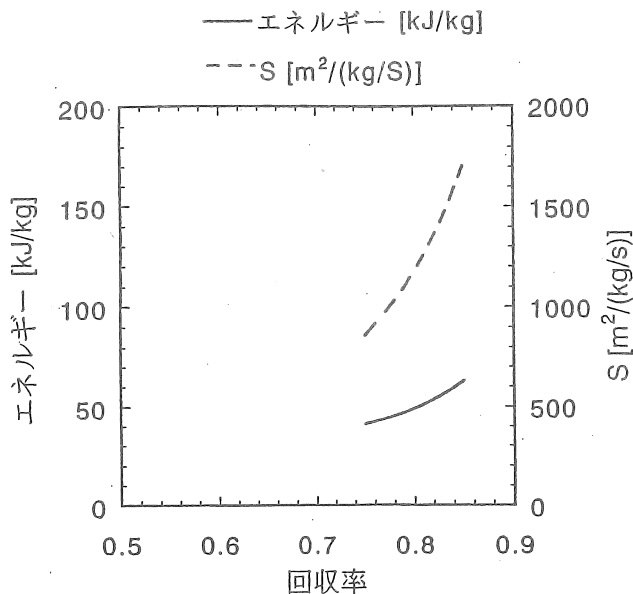


Fig. 18 Energy consumption per 1kg concentrated sea water and membrane area required for getting 1kg/s of concentrated sea water

5.今後の課題

本研究により、海水高濃度濃縮のための超高压逆浸透プロセス、多段リサイクル逆浸透プロセスの評価手法として、所用エネルギー、膜面積の評価手法を確立することができた。しかし、最終的に実用プロセスの経済性を評価するためには、コスト評価を行うことが必要で、このためには膜コスト、エネルギーコスト、装置コスト(とりわけ 20MPa で使用できるような装置のコスト)のデータが必要となる。本研究成果を真に実用化に発展させるためには、このような評価をエンジニアリング会社の協力を得て行うことが必要であろう。

文献

- 1) O. Kedem and A. Katchalsky: Biochim. Biophys. Acta, 27, 229(1958)
- 2) K.S. Spiegler and O. Kedem: Desalination, 1, 311(1966)
- 3) S. Nakao and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 14, 32(1981)
- 4) S. Sourirajan: "Reverse Osmosis", Logos Press Limited, London(1970)

省資源・省エネルギー海水総合利用システムの開発
—多価イオン回収高選択性無機吸着材の開発—

(東工大 炭素循環素材研究セ) 辻 正道

1. 序論

海水は、有用微量成分としてリチウム($170 \mu\text{g/Kg}$)、ストロンチウム($8500 \mu\text{g/Kg}$)、ルビジウム($120 \mu\text{g/Kg}$)などの陽イオンのほか、ホウ素($4440 \mu\text{g/Kg}$)、モリブデン($10 \mu\text{g/Kg}$)、バナジウム($2.5 \mu\text{g/Kg}$)、セレン($0.2 \mu\text{g/Kg}$)、テルルなどを含んでいる。海水中のこれら元素の分離抽出法の基礎を確立することはNaClの純化法として重要であるばかりでなく、わが国における資源戦略上からも肝要である。これらは、上記の通り低濃度であり、効果的な分離を達成するには多量に存在している Cl^- に対して大きな陰イオン選択性を示す分離材を見いだす必要がある。また、これら元素に加え、リン鉱石資源の枯渇問題が指摘されていることを考慮に入れるとリンの分離が重要になる。

無機イオン交換体を用いる分離法は、微量成分に対する高い選択性を用いる点にその特徴があるが、交換容量が小さい欠点を持っている。その高いイオン選択性ととも耐熱性、耐放射線性を利用して、核燃料再処理で発生する高レベル廃液中放射性核種とくにCs-137およびSr-90の選択吸着分離材として広範な研究が行なわれてきた。最近、カリウムやリチウムイオンに対して高い選択性を持つ合成無機イオン交換体が報告され、濃厚な塩溶液からこれら共存微量成分が効果的に分離された。このような高い分離特性は、合成無機イオン交換体の持つ特殊な吸着サイトの科学的環境に因ると考えられているが、その結晶構造とは必ずしも対応しないために十分理解されている訳ではない。海水からこれら有用元素の化学分離に際しては、吸着分離材の一部溶解や解膠による化学汚染を引き起こさないことが重要である。このことは、近年とくに水環境について厳しい法的規制が始まっていることもあり、注意を要する。

本研究課題では電気透析法によって1価—多価イオン分離を行なって得られる多価イオン濃縮水に含まれる上記有用元素の効果的な化学分離の方法を考察することを目的としている。ただし、こうして得られた多価イオン濃縮水中における回収目的陰イオンの濃度はなおppm程度に留まっており、主成分である Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等の陰イオン濃度と較べ、格段に低いため、効果的な分離のためには十分大きな選択性が要求される。また、分離の方法論として従来多大の労力をかけて種々の濃度、温度条件下で吸着等温線を測定する方法よりも吸着データを選択係数を用いる簡約表現へ変換して任意の温度、濃度における吸着性を求める方法が優れていることが指

摘されている。このことは、イオン交換分離システムの海水環境への応用の観点から重要であるばかりでなく、低濃度におけるイオンの吸着挙動の熱力学的解析のためにも有用である。

2. イオン交換吸着の簡約表現

H⁺形イオン交換体における多価イオンとの交換反応を式(1)で表わすと、対応する熱力学的平衡定数は式(2)で定義される。



$$K_H^M = \frac{\overline{X}_M [H^+]^n f_M \gamma_H^n}{\overline{X}_H^n [M^{n+}] f_H \gamma_M} \quad (2)$$

ここで \overline{X}_M 、 \overline{X}_H はイオン交換体中のイオンの当量分率、 f_i はその活量係数で純粋なイオン形にあるとき1と定義する。Mⁿ⁺ またはH⁺イオンの無限希釈溶液と平衡にあるMⁿ⁺ またはH⁺イオン形の交換体を各々の固相に対する標準状態に選ぶ。同じイオン形でも交換体が異なれば交換容量が違うため、交換体とイオンの組み合わせに対して定義される状態である。溶液中のイオンに対しては通常用いられる定義を用いる。すなわち、[]内の量はモラル濃度(mmol/g溶媒)、 γ_i は活量係数で、標準状態は無限希釈にとる。イオン交換閉鎖系に対する制約条件「Mⁿ⁺ またはH⁺イオンの電荷の総和は固相、液相各々で一定に保たれる」ことから、全イオン濃度、イオン交換容量をTN (meq/ml), TC (meq/g) とすると次式が成り立つ。

$$TN = n[M^{n+}] + [H^+], \quad TC = n[\overline{M^{n+}}] + [\overline{H^+}] \quad (3)$$

これらの式を用いると式(2)は

$$K = K_H^M \frac{f_M}{f_H^n} \quad (4)$$

ここで K_H^M は選択係数を表す。この選択係数を当量分率を用いて書き直すと次式が得られる。

$$K_H^M = \frac{\overline{X}_M \overline{X}_H^n \gamma_H^n}{\overline{X}_H^n \overline{X}_M \gamma_M} \cdot n (TN)^{n-1} \quad (5)$$

この式から分かるように、選択係数は交換イオンの価数が同じである場合、全イオン濃度の寄与の項(TN)ⁿ⁻¹は1となり、活量係数比の影響を受けるのみとなること

分かる。一価イオンの交換では活量係数比は1に近く濃度に依らないので、 $n=1$ の特別の場合選択係数はTNにほとんど無関係に決まる。活量係数比は、混合電解質中のある電解質の活量係数を用いて理論的に得られる。活量係数比は混合電解質に対する活量係数の式を用いて求めることができる。

イオン交換系にGibbs-Duhem式を適用して積分すると平衡定数Kが得られる。

$$\ln K = (1-n) + \int_0^1 \ln K_{II}^M d\bar{X}_M + \Delta \quad (6)$$

第三項は平衡を測定するときの正確さと比較すると無視できる程度の寄与である。平衡定数は不変量であるから、選択係数も不変量であり、したがって上の議論を逆にたどれば、一つの全イオン濃度TNにおける選択係数プロット(Kiellandプロット)を用いて任意の規定度TNにおけるイオン交換等温線を描くことが出来ることになる。同じTNで、異なる温度における選択係数プロットを求めておけば、vant' Hoffプロットに基づき異なる温度における選択係数を推定し、さらに以下の方法を併用することにより、任意の温度および電解質濃度の連続関数として精密に分布係数を計算することが出来る。この点は、従来の分布係数の測定に膨大な数の化学分析を要したのに比べればはるかに簡便かつ正確な方法となっている。vant' Hoffプロットが測定されていれば、常法によりGibbs標準自由エネルギー変化等の熱力学的関数をもとめ、吸着状態等の推定が可能である。

2. 1. イオン交換等温線

選択性を表現するために交換等温線がしばしば用いられる (Fig. 1)。イオン交換等温線を用いて貫流曲線(破過曲線)を理論的に見積もることが出来るため、広く用いられている。これは、溶液中および固体中の目的イオン濃度を各相における当量分率で表したもので、交換イオンMがより選択的に交換吸着される条件は、対角線より上に来る場合である。ただし、このことは同価数イオンの交換についてのみ成立することに注意しなければならない。価数の異なるイオン間の交換では液相中全イオン濃度に依存して大きく変化するため、選択性を直ちに読みとれない嫌いがある。その例として強酸性陽イオン交換体における Na^+/H^+ および $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ 交換等温線図 (Fig. 2) を示した。価数の同じ1:1交換では濃度による等温線の変化は小さいが、2:1交換では非常に大きくとくに低濃度領域では選択性の程度を正確に見積もることは難しい。

他方、無機イオン交換体では、価数の異なるイオン間の $n:1$ 交換の場合、イオン交換等温線の形状そのものが濃度によって変化するため、さらに複雑となる (Fig. 3)。対角線上の点は、補正選択係数が図に示した値に対応する条件である。さらに異なる濃度および温度における等温線を他の濃度で測定した等温線から作成する事は出来ない。また、高選択性イオン交換体の等温線 (Fig. 4) では、微量吸着領

域から比較的高いフラクションにわたって分離係数や分布係数を見積もることが出来ない。

2.2. キーランド (Kielland) プロット

イオン交換等温線に対し、キーランドプロットは熱力学的平衡定数に対応したイオン交換反応の簡約表現であり、これを用いて上述の困難は取り除くことが出来る。Mn⁺/Na⁺交換のイオン交換等温線をキーランドプロットをFig.5に示す。高選択的吸着のため液相中濃度がある一定濃度に達するまで、液相中イオン濃度はほとんどゼロに近く、正確に選択係数を決定する事は容易ではない。点pは、キーランドプロット上では破線上にある。仮に、選択係数が直線的に増大するなら各固相中イオン濃度は正確に理論的に求めることが出来るのである。等温線上の対角線との交点Rは、Fig.3に示した選択係数を与える事が分かる。それより大きければもう一方のイオンに対して選択的であり、小さければ選択的ではない。固相および液相中の交換イオンの濃度の関数として、Fig.6に示すような条件で計算することにより、分布係数K_dを求めることが出来る(Figs.6、7)。異なるイオン濃度についても計算でき、実験値とも良く一致する。また、逆をたどれば異なる濃度におけるイオン交換等温線を作成することもできる。このように、イオン交換反応をその簡約表現であるキーランドプロットとして表現しておけば、種々のパラメータを求めたり出来るだけでなく、熱力学的考察に基づきイオン交換の様子を探ることが出来る。

イオン交換等温線に対し、上に述べた様にキーランドプロットはイオン交換反応の簡約表現であり、熱力学的平衡定数に対応した表現である。高選択的吸着の場合、液相中イオン濃度は、ある一定濃度に達するまでほとんどゼロに近く、正確に選択係数を決定する事は容易ではないが、選択係数が固相中のイオン濃度とともに直線的に増大する場合なら外挿により各相におけるイオン濃度は正確に求めることが出来る。等温線上の対角線は

$$K_H^M = \frac{\gamma_H^n}{\gamma_M} \cdot n (TN)^{n-1} \quad (7)$$

に対応する。この時のみ、各相におけるイオン濃度の当量分率は等しい。換言すれば、濃度が小さければ選択性が低くても対角線より上を通る吸着等温線となるのである。その曲線より上にあれば他方のイオンに対して選択的であり、小さければ選択的ではない。

pHが大きく変化するイオン交換系では、活量aで表したイオン交換平衡定数の式から直接次の式を導くことができ、しばしば用いられる。

$$\log K_H^M = \log \frac{\overline{X}_M}{1 - \overline{X}_M} - \text{pH} - \log a_M \quad (8)$$

上述の議論は、陰イオン吸着に対しても有効である。イオン交換反応式



に対して平衡定数を次式で定義する。

$$K = \frac{\overline{X}_A f_A a_{\text{OH}}^n}{X_{\text{OH}}^n f_{\text{OH}}^n a_A} \quad (10)$$

したがって、水のイオン積の式を用いることにより、(8)式に対応する次式が得られる。

$$\log K_{\text{OH}}^A = \log \frac{\overline{X}_A}{(1 - \overline{X}_A)^n} + n(\text{pH} - 14) - \log a_A \quad (11)$$

本報告ではチタン酸による多価陰イオンの吸着をpH依存性データとともに上記選択性プロットにより検討した。無定形チタン酸は、低pH側でハロゲン化物イオンを、高pH側でアルカリ金属イオンを吸着する両性イオン交換体である。その最大吸着量は4.5meq/gであったので、この値を用いて規格化した。

3. 実験方法

3.1. 吸着材の合成

文献に従って合成した以下の無機イオン交換体のほか、市販のハイドロタルサイト系イオン交換体をテストした。

無定形化合物

- a. チタン酸 (Na⁺形)
- b. 含水酸化セリウム(IV) (Na⁺形)

層状化合物

- c. チタン酸 (Na⁺形)
- d. rancieite型含水酸化マンガン (Na⁺形)
- e. ハイドロタルサイト様イオン交換体 (CO₃²⁻形)

トンネル化合物

- f. クリプトメラン型トンネル構造マンガン酸 (Na⁺形)

3.2. バッチ法による吸着実験

吸着材0.10gに、目的元素の初濃度およびpHを変化させたイオン強度0.1Nの (KNO₃ + HNO₃) または (KNO₃ + KOH) 混合溶液 10cm³ を添加し、時々振り混ぜながら30℃に保持した。平衡後、液相中の目的イオンおよびpHを測定した。吸着量は、初濃度との差より求めた。ここで、ナトリウム塩の代わりにカリウム塩を用いたのは、放射化分析で(n, γ)による²⁴Na (半減期15.02h, γ 1.369MeV, 2.754 MeV)

の生成のため γ 線スペクトロメトリーに支障を来すためである。

3. 3. 分析方法

K^+ は原子吸光法、その他は誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP-AES)または放射化学分析(熱中性子フラックス $7 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)により定量した。

4. 結果と考察

4. 1. 海水中目的アニオンの濃度と存在形態

本プロジェクトで研究対象としている元素(V、Se、Mo、B)は海水中で主としてアニオンで存在しており、化学分離に当たっては共存する塩化物イオンその他のアニオンとの選択性の差が問題となる。これら元素の濃度と存在形態(化学種)をTable 1に示した。逆浸透法によって処理された塩溶液中ではその濃度は、理論シミュレーションによって約200倍に濃縮されると推定されている。それでもなお主成分アニオンCl⁻とはホウ素を除いてモル比でppm程度の低いレベルにあり、顕著な選択性の差を吸着材に発現させる必要がある。

4. 2. アニオンと含水酸化物との相互作用

金属の含水酸化物は地殻表面を広く覆っており、一部は海水と接触している。海底では鉄・マンガンノジュールによる吸・脱着が進行し、物質移動に関与していることはよく知られている。一般に含水酸化物表面における吸着反応は、中心金属イオンに結合しているOH基を介したFig.8に示すメカニズムで進行するものと考えられている。すなわち、上記アニオンの吸着を酸・塩基反応と考えれば、プロトンの授受に基づく表面錯体形成(1または3)により吸着性が左右される。吸着材の酸性が強いと陽イオン交換反応が支配的であり、弱いとアニオン吸着性となる。したがって、吸着材と吸着イオンの酸・塩基性に関する相対強度が双方にとって最適の時、高い選択性が発現する。

4. 3. アニオンの酸・塩基性

アニオンを共役塩基とする酸・塩基反応を用いて対応する酸の解離定数を調べると中心金属イオンと配位している酸素との距離とジオメトリーによって酸の強弱が決まる(Figs.9, 10)。酸素をより強く引きつける元素は、酸素に結合しているプロトンとの距離が短く、反発力も大きくなるため強い酸を形成する。本研究で目的としている元素は $m = 0, 1$ であり弱酸を形成する。

4. 4. 吸着材の酸・塩基性

一方、吸着材は酸としての強度は、2価<3価<4価<5価の順に大きくなり、同じ価数の中心金属であれば第一加水分解定数の大きいものほど強い酸を形成する(Fig.11)。その順に応じて陽イオン吸着性の程度が大きくなる。5価金属の含水酸化物はほとんど陽イオン交換性のみを示すことが知られている。目的イオンは弱酸

であることから、吸着材も弱塩基性ないし弱酸性を示す化合物を選んで検討することとした。

4. 5. 吸着材の選定

本研究でテストした無機吸着材のうち、b、c、dは粉末状であり、他は粒状で得られた。前者については選択性も低く、その物理的形狀から判断して特殊な成形方法をとらない限りカラム操作による吸着分離は困難と考えられたので、以下の考察は後者について行なった。

ハイドロタルサイト様化合物 $[Mg_{0.57}Al_{0.43}(OH)_2]((CO_3)_{0.215} \cdot 0.53H_2O)$ は、層間に存在する陰イオンがイオン交換に関与することが知られている。したがって、層電荷が大きいほど大きな吸着容量をもつ。しかしながら、本研究で検討した上記化合物は、他のオキソ陰イオンに対する高い選択性を示さなかった。これは、層間に存在する CO_3^{2-} に対する高い親和性のためであると考えられ、以下の実験では無定形含水酸化チタンとトンネル型構造マンガ酸についてさらに検討を加えた。

無定形含水酸化チタン(チタン酸)が、トンネル型構造マンガ酸に比べ、バナジン酸イオン、亜セレン酸イオンに対して比較的大きな吸着量を持ち、優れた選択性を示すことを見出した。その選択性は、四国工試グループによって報告されたアナターゼ型含水酸化チタンや水酸化酸化マンガンにおけるオキソ酸イオンの吸着選択性より格段に高いことが見いだされた。以上の結果を踏まえて、以後無定形チタン酸における海水中微量アニオンに対する選択性を詳しく調べた。

4. 6. 含水酸化チタンにおけるアニオン吸着挙動

Cl⁻、Br⁻、I⁻はほぼ同様の吸着性を示したが、F⁻は陽イオン交換吸着の支配的な中性pH領域においても高い吸着性を示し、他のハロゲンとは全く異なる吸着性を示した(Fig.12)。ホウ素吸着量は、陽イオン交換吸着が支配的なpH7-9で0.5mmol/gの値を示した(Fig.13)。モリブデンの吸着を初濃度 10^{-3} および 10^{-2} でアンモニウム塩緩衝液中で調べた結果、pHならびに大きな濃度依存性のあることが判明した(Fig.14)。初濃度 $10^{-3}M$ の場合、pH8で吸着率は55%であるが、吸着等温線はラングミュア型と考えられるので、より低濃度では同pHでほぼ定量的に吸着されるものと期待される。同様にして、個別に測定したW(VI)、As(V)、Sb(V)について測定した吸着率を平衡pHに対してプロットした(Fig.15)。いずれのアニオンもCl⁻よりはるかに高選択的に吸着されている。

以上得られた高い選択性を実証するためカラム実験でCl⁻とセレンの分離を行なった(Fig.16)。塩化物イオンはチタン酸カラムに吸着されることなく流出し、セレンとの分離が達成された。ヒ素(III)は強く吸着され、大部分がカラムに残存した。これは、弱酸であるため、吸着材との間に強い結合を形成したためであると考えられる。

4. 7. 多価アニオン吸着性のpH依存性

ハロゲン化物イオンのうち Cl^- 、 Br^- 、 I^- に対する吸着性は低く、 F^- は陽イオン交換吸着が支配的な中性pH領域においても高い吸着性を示し、他のハロゲンとは全く異なる吸着性を示した。このことは海水中陰イオンを分離する場合の妨害元素になることを示唆するが、一方で F^- の優れた吸着材であることを示している。その吸着容量も従来知られている吸着材と遜色の無い選択的吸着性を有していると考えられる。ホウ素吸着量は、陽イオン交換吸着が支配的なpH7-9で0.5mmol/gの値を示した。モリブデンの吸着を初濃度 10^{-3} および 10^{-2} でアンモニウム塩緩衝液中で調べた結果、pHならびに大きな濃度依存性のあることが判明した。初濃度 10^{-3}M の場合、pH8で吸着率は55%であるが、吸着等温線はラングミュア型と考えられるので、より低濃度では同pHでほぼ定量的に吸着されるものと期待される。同様にして、個別に測定したW(VI)、As(V)、Sb(V)について測定した吸着率のpH依存性データはいずれもハロゲン化物イオンよりはるかに高選択的に吸着されている。

同様の吸着実験をカリウム塩溶液で行ない、平衡pHに対して吸着率をプロットした(Figs.17,18)。相互の選択性は、 $\text{Cl}^- \ll \text{Mo} < \text{As} < \text{W} < \text{Sb}$ の順に増大し、pH6以下では全て定量的に吸着され、主成分 Cl^- からこれらオキソアニオンは選択的に分離できるものと期待される。Se、Te、Vに対する選択性は、 $\text{Se} < \text{Te} < \text{V}$ の順に増大した。また、分布係数(Kd)の $[\text{OH}^-]$ 濃度依存性を示す直線の傾斜はイオンの価数とほぼ同じであり、この吸着はアニオン交換機構で進行するものと考えられる(Fig.19)。

無定形チタン酸は、低pH側でハロゲン化物イオンを高pH側でアルカリ金属イオンを吸着する典型的な両性イオン交換体である。その最大吸着量は4.5meq/gであったので、以下の議論ではこの値を用いて規格化した。

ヨウ素酸イオン、亜テルル酸イオン、亜セレン酸イオン、塩化物イオンおよびカリウムイオン吸着に対するキーランドプロットを(Fig.20)に示す。ヨウ素酸イオンに対する選択性は低く、共存するカリウムイオンの方が優先的に吸着した。しかし、2価イオンの亜テルル酸イオンは、非常に親和性が高く、共存イオンのカリウムより大きな選択係数を示した。しかし、亜セレン酸イオンはカリウムより小さい選択係数を示すが、海水の主陰イオンである塩化物イオンよりはるかに大きな選択係数を持っており、事実上その影響をうけないと考えられた。バナジウムについても同様の高い選択性が得られたので、かなりの濃度範囲にわたってこれらを選択的の化学分離出来るものと推定された。

5. 結語

酸・塩基反応を介した吸着機構に基づいて吸着材を選定、合成し、分離目的多価アニオンに対する選択性発現を達成した。その選択性の程度は、 Cl^- に対するものと

は比較にならないほど高く、海水試料からの選択的化学分離材として有望である。

本チタン酸吸着材は海水中微量成分であるセレンやバナジウム等の有用元素を効果的に回収するに十分な高い選択性を有する。多価陰イオンの海水からの分離条件を設定するため、pH依存性データ並びにイオン吸着の簡約表現である選択係数プロットで選択性を示すことにより、非常に大きな選択性サイトがあることが分かった。チタン酸による陰イオンの選択性表現は、陽イオン交換と同様キーランドプロットにより一般性を与えることができ、陰イオンの分離条件や分離パラメータは、このキーランドプロットに基づいて計算出来る。本チタン酸におけるカリウムイオンの選択性は、吸着陰イオンの種類に強く依存する。このことは、本両性吸着材における同一吸着サイトへのこれらイオンの競合吸着であることを強く示唆している。

謝辞

本研究を遂行するにあたってご援助並びに激励を賜りました(財)ソルト・サイエンス研究財団に謝意を申し上げます。

参考文献・報告書

1. 辻 正道：平成4年度助成研究報告集，I 理工学・生物編，p.35-47，(財)ソルト・サイエンス研究財団。
2. 辻 正道：平成5年度助成研究報告集，I 理工学・生物編，p.35-47，(財)ソルト・サイエンス研究財団。
3. M.Tsuji and M.Abe: Possible radiochemical separations of anionic radionuclides by amorphous hydrous titanium dioxide, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 102[2], 283-294 (1986).
4. Y. Tanaka, M. Tsuji and M. Abe: Selective adsorption of dimethylarsinic acid by synthetic inorganic ion exchangers, *Chem. Lett.*, 661-664 (1990).
5. Y.Tanaka, M.Tsuji and M.Abe: Adsorption and desorption method of cacodylic acid on inorganic ion exchangers, *Appl. Organometal. Chem.*, 4[3], 205-212(1990).
6. M.Tsuji and M.Abe: Selective uptake of toxic elements by an amorphous hydrous titanium dioxide, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 149[1], 109-118(1991).
7. M. Sugita, M. Tsuji and M. Abe: The amphoteric behavior of hydrous titanium dioxide ion exchangers in different preparations, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63[2], 559-564 (1990).
8. M. Sugita, M. Tsuji and M. Abe: Hydrothermal synthesis of a new layered lithium titanate and its ion exchange selectivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63[7], 1978-1984 (1990).
9. M. Tsuji, S. Komarneni and P. B. Malla: Substituted tobermorite: ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR, cation exchange and water adsorption studies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [2], 274-279 (1991).

10. M. Tsuji, G. Mao and Y. Tamaura: On the thermodynamic treatment for anion exchange in hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Mineral.*, **40** [6], 742-743 (1992).
11. M. Tsuji, S. Komarneni, Y. Tamaura and M. Abe: Cation exchange properties of a layered manganic acid, *Mater. Res. Bull.*, **27** [6], 741-751 (1992).
12. M. Tsuji, G. Mao and Y. Tamaura: Hydrotalcites with an extended Al³⁺-substitution: Synthesis, simultaneous TG-DTA-MS study, and their CO₂ adsorption behaviors, *J. Mater. Res.*, **8** [5], 1137-1142 (1993).
13. M. Tsuji and S. Komarneni: An extended method for analytical evaluation of distribution coefficient on selective inorganic ion exchangers, *Sep. Sci. Technol.*, **27** [6], 813-821 (1992).
14. M. Tsuji and S. Komarneni: An evaluation method of chromatographic parameters from the ion-exchange isotherm of Al³⁺-substituted tobermorite cation exchanger, *Sep. Sci. Technol.*, **26** [5], 647-659 (1991).
15. M. Tsuji and S. Komarneni: Selective exchange of divalent transition metal ions in cryptomelane-type manganic acid with tunnel structure, *J. Mater. Res.*, **8** [3], 611-616 (1993).
16. M. Tsuji and S. Komarneni: Powder X-ray diffraction study of a cryptomelane-type manganic acid and its alkali exchanged forms, *J. Mater. Res.*, **8** [12], 3145-3150 (1993).
17. H. Kaneko, M. Abe, M. Tsuji and Y. Tamaura: Ion-exchange selectivity of trivalent metals on titanium antimonate and chromatographic separation, *Chromatogr.*, **35** [3/4], 183-188 (1993).
18. M. Tsuji, H. Kaneko and Y. Tamaura: Predictive evaluation of ion-exchange selectivity on titanium antimonate cation exchanger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** [5], 851-856 (1993).
19. M. Tsuji and S. Komarneni: Selectivity study of alkaline earth and divalent transition metal ions on Al³⁺-substituted tobermorites, *Sep. Sci. Technol.*, **28** [11/12], 2023-2034 (1992).
20. H. Kaneko, M. Tsuji and Y. Tamaura: Thermodynamic study of M³⁺/H⁺ exchange systems on titanium antimonate cation exchanger, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11** [4], 693-712 (1993).
21. H. Kaneko, M. Tsuji, M. Abe, Y. Morita and M. Kubota: Selective exchange of Pu⁴⁺ and Am³⁺ by titanium antimonate cation exchangers, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29** [10], 988-995 (1992).

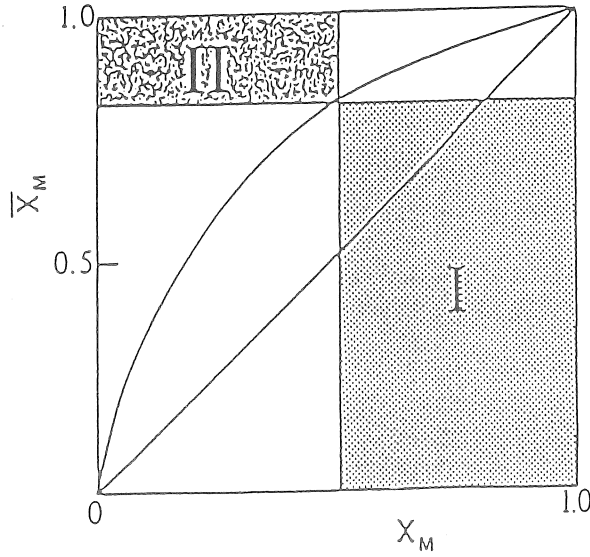


Fig.1 Ion-exchange Isotherm for Mn^{2+}/H^+ exchange

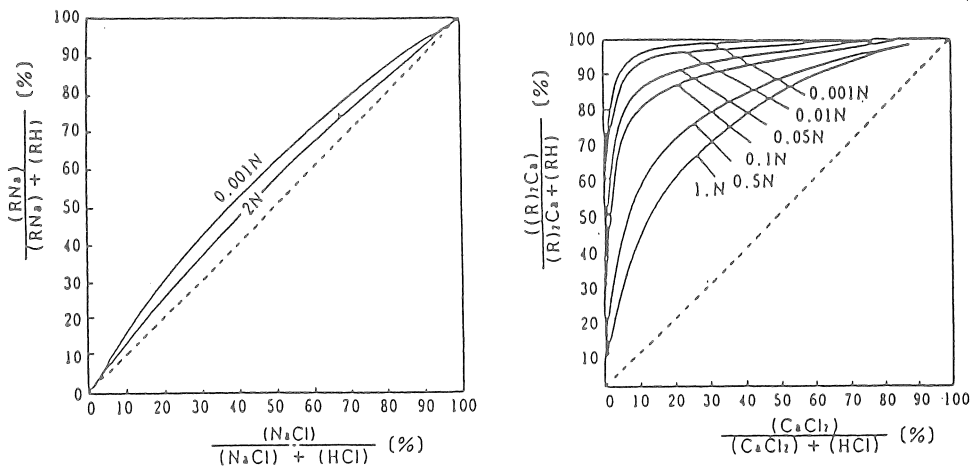


Fig.2 Effect of concentration on forms of ion-exchange isotherm for Na^+/H^+ and Ca^{2+}/H^+ exchange

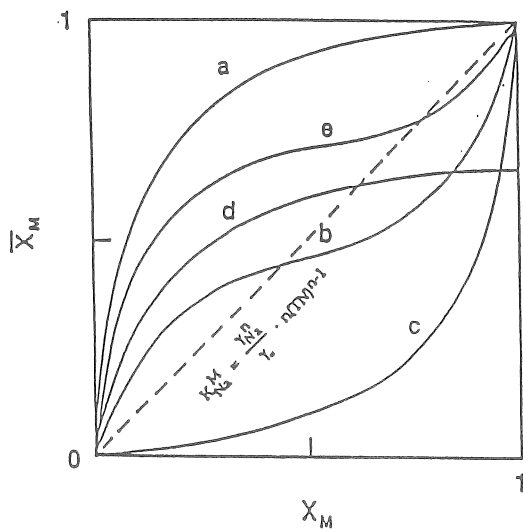


Fig.3 Different forms of ion-exchange isotherms

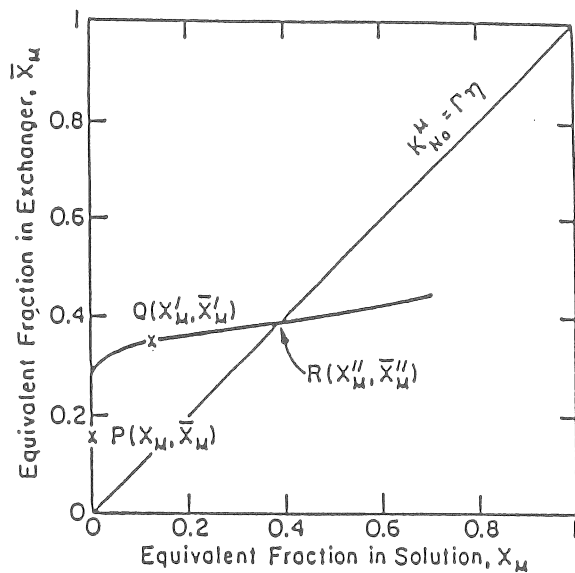


Fig.4 Typical ion-exchange isotherm of selective inorganic ion exchanger

Fig.5 Plot of corrected selectivity vs. fractional exchange

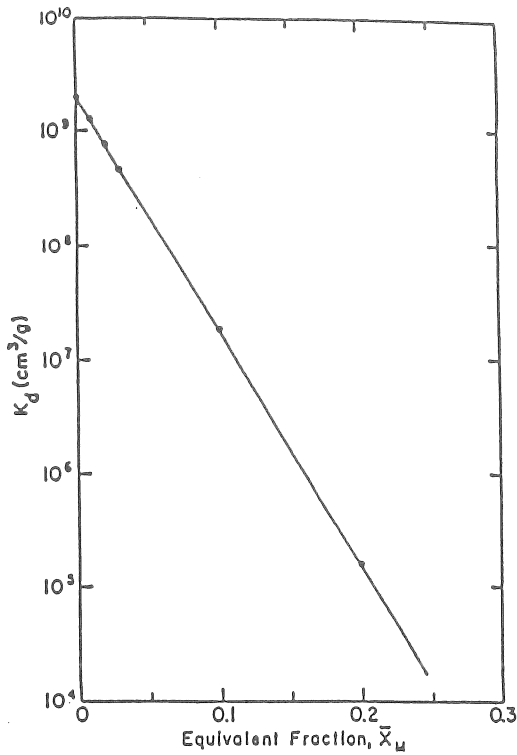
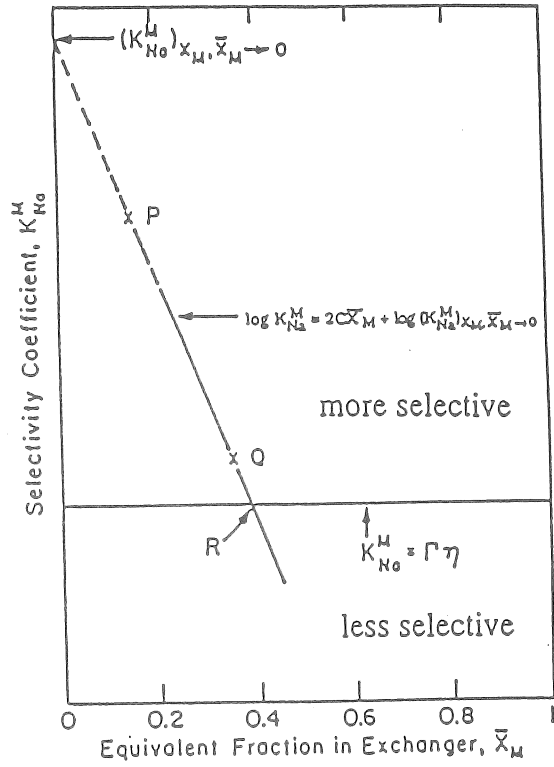


Fig.6 Calculated distribution coefficient K_d as function of fractional exchange

$\log(K_{N_2}^M)_{x_M, \bar{x}_M \rightarrow 0} = 8, C = -10, n = 1,$
 $W = 0.10 \text{ g}, v = 10 \text{ cm}^3,$
 $TC = 2 \text{ meq/g}, TN = 0.1N.$

Table 1. Abundances of the chemical elements in sea water

Element	Chemical species	Total concn. (mole dm ⁻³)	(μg dm ⁻³)
B	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻	4.1x10 ⁻⁴	4.44x10 ³
C	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂	2.3x10 ⁻³	2.8x10 ⁴
N	N ₂ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺	1.07x10 ⁻²	1.5x10 ⁵
F	F ⁻ , MgF ⁺	6.8x10 ⁻⁵	1.3x10 ³
P	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	2x10 ⁻⁶	60
S	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻	2.82x10 ⁻²	9.05x10 ⁵
Cl	Cl ⁻	5.46x10 ⁻¹	18.8x10 ⁶
V	H ₂ VO ₄ ⁻ , HVO ₄ ²⁻	5x10 ⁻⁸	2.5
Cr	Cr(OH) ₃ , CrO ₄ ²⁻	5.7x10 ⁻⁹	0.3
As	HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻	5x10 ⁻⁸	3.7
Se	SeO ₃ ²⁻	2.5x10 ⁻⁹	0.2
Br	Br ⁻	8.4x10 ⁻⁴	6.7x10 ⁴
Mo	MoO ₄ ²⁻	1x10 ⁻⁷	10
Tc	-	-	-
Sn	SnO(OH) ₃ ⁻	8.4x10 ⁻¹¹	1x10 ⁻²
Sb	Sb(OH) ₆ ⁻	2x10 ⁻⁹	0.24
Tc	HTeO ₃ ⁻	-	-
I	IO ₃ ⁻ , I ⁻	5x10 ⁻⁷	60
W	WO ₄ ²⁻	5x10 ⁻¹⁰	0.1
Re	ReO ₄ ⁻	2x10 ⁻¹¹	4x10 ⁻³
Os	-	-	-
Au	AuCl ₂ ⁻	2x10 ⁻¹¹	4x10 ⁻³
Hg	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ₂ ⁰	1.5x10 ⁻¹⁰	3x10 ⁻²
U	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	1.4x10 ⁻⁸	3.2

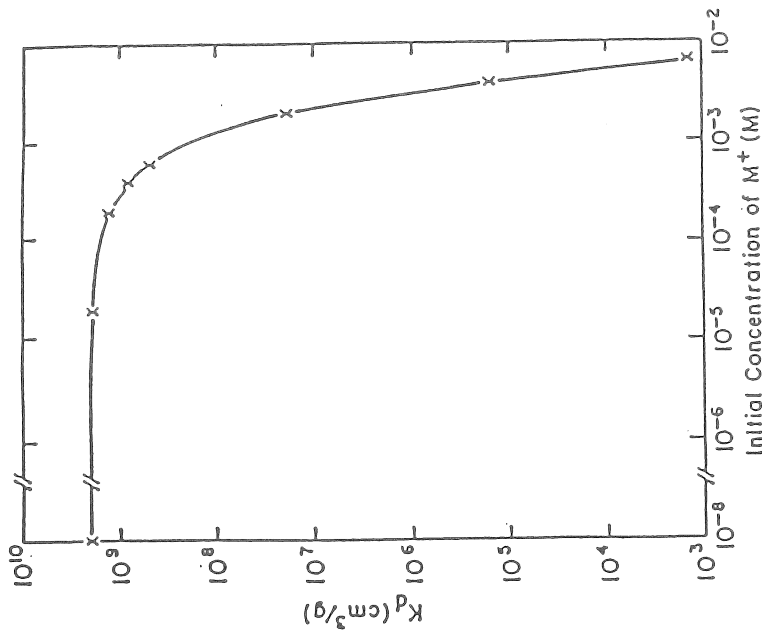
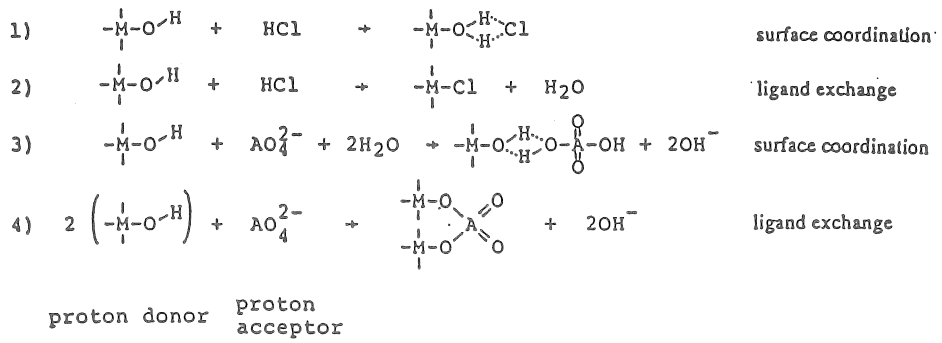
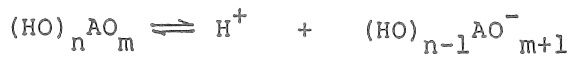
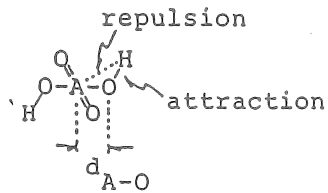


Fig.7 Calculated distribution coefficient as function of equilibrium concentration

Fig.8 Possible Mechanism for the Uptake of Inorganic Anions


 Fig.9 Acid Strength of Oxoanions $(\text{HO})_n\text{AO}_m$


$$\log K_1 = \log \frac{[\text{H}^+][(\text{HO})_{n-1}\text{AO}_{m+1}^-]}{[(\text{HO})_n\text{AO}_m]}$$



A.Kossiakoff and D.Harker, J.Amer.Chem.Soc.
60, 2047 (1938).

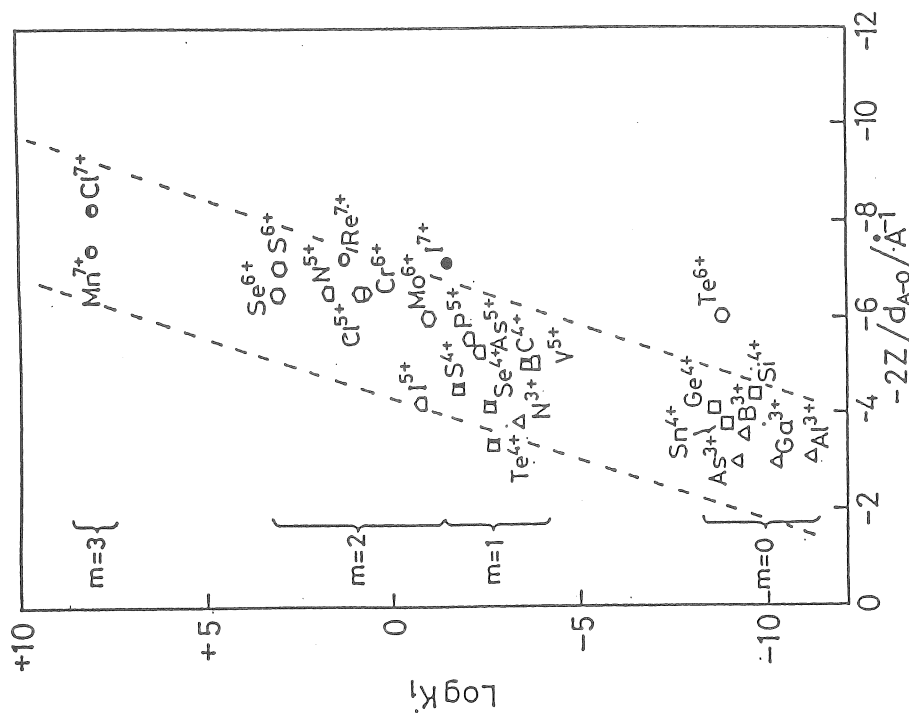


Fig.10 Linear Dependence of LogK on $-ZZ/d_{A-0}/A_1$ for Various Oxoanions
 K_1 : first dissociation constants, Z: formal charge; of central element(A), d_{A-0} : distance between central element and co-ordinated oxygen($r_A \cdot r_O$)
 r : effective ionic radius, R. D.Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751(1976).

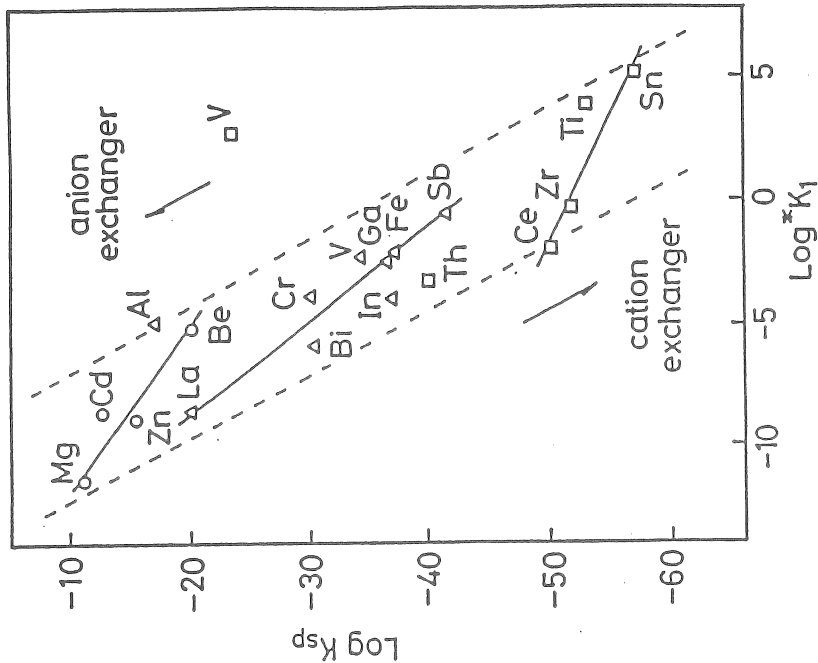


Fig.11 Correlation between Log K_{sp} of Hydrous Oxides and Log $*K_1$ of Central Metal Ions
 \circ :divalent, Δ : trivalent, \square :tetravalent
 K_{sp} :solubility product for hydrous oxide, L.G. Sillén and A.E.Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, special publ.No.17, 25 (1964).

* K_1 : first hydrolysis constant of metal ions, C.F. Baes, Jr. and R.E.Mesmer, The Hydrolysis of Cations, Wiley, N.Y.(1976)

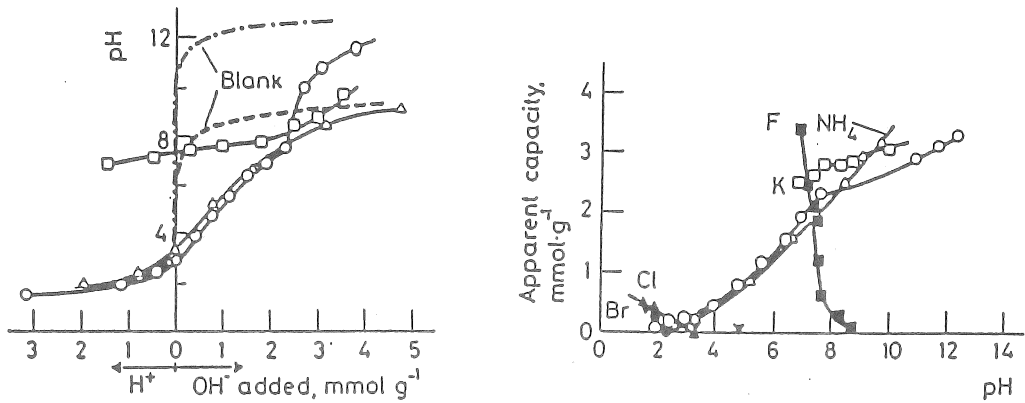


Fig.12 pH titration curve (left) and the apparent capacity as a function of equilibrium pH (right) on Am-HTDO in the H^+ form. Alkali or acid used: $\circ, \bullet, \text{---}$ KCl + KOH or HCl; \square, \blacksquare KF + KOH or HF; ∇ KBr + KOH or HBr; $\triangle, \blacktriangle, \text{---}$ $NH_4Cl + NH_3$ or HCl

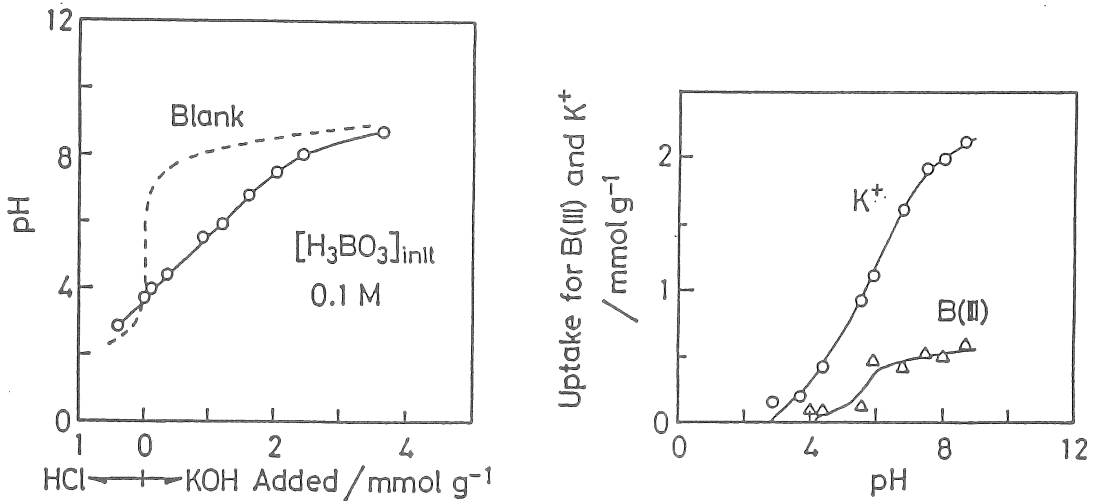


Fig.13 pH Titration Curve under the Coexistence of B(III) and pH Dependence of the Uptake for B(III) and K^+ Ions on Am-HTDO

Exchanger: 0.125g, Soln.: 0.1M (KCl+HCl or KOH),
Total Vol. of Soln.: 12.5cm³, Temp.: 30±0.5 °C.

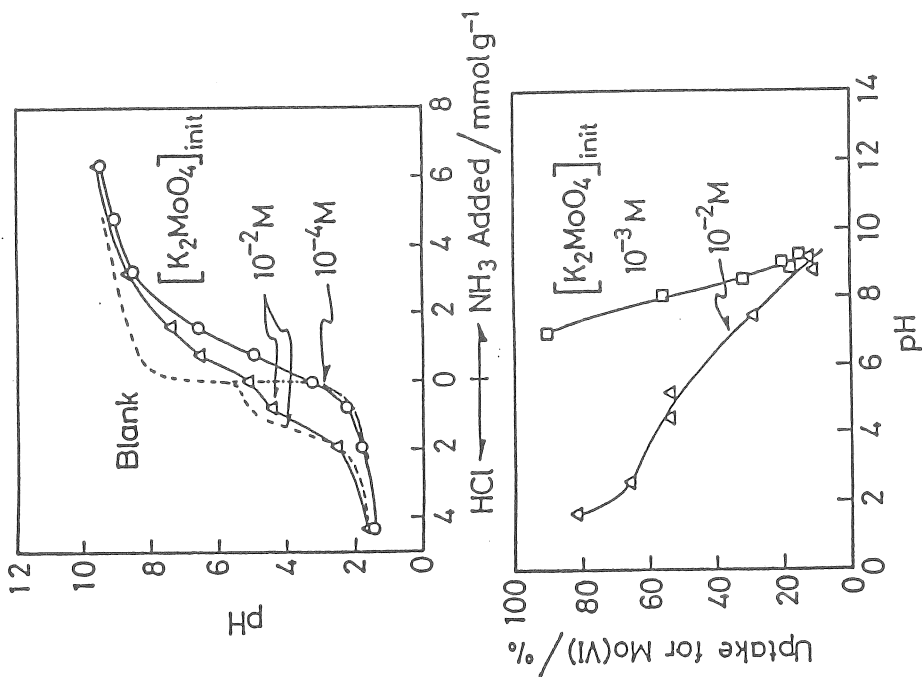


Fig.14 pH Titration Curve under the Coexistence of Mo(VI)(top) and pH Dependence of the Uptake for Mo(VI) (bottom) on Am-HTDO
 Exchanger: 0.125g, Soln.: 0.1M(NH₄Cl+HCl or NH₃), Total Vol. of Soln.: 12.5 cm³, Temp.: 30±0.5 °C.

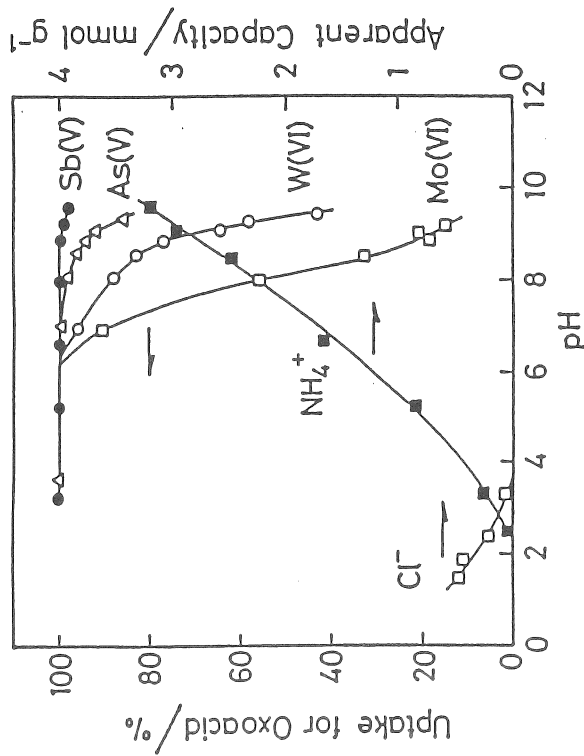


Fig.15 Sorption Selectivity towards Oxoacids on Am-HTDO at Initial Concentration of 10⁻³ M
 Exchanger: 0.125g, Soln.: 0.1M(NH₄Cl+HCl or NH₃), Total Vol. of Soln.: 12.5 cm³, Temp.: 30±0.5 °C.

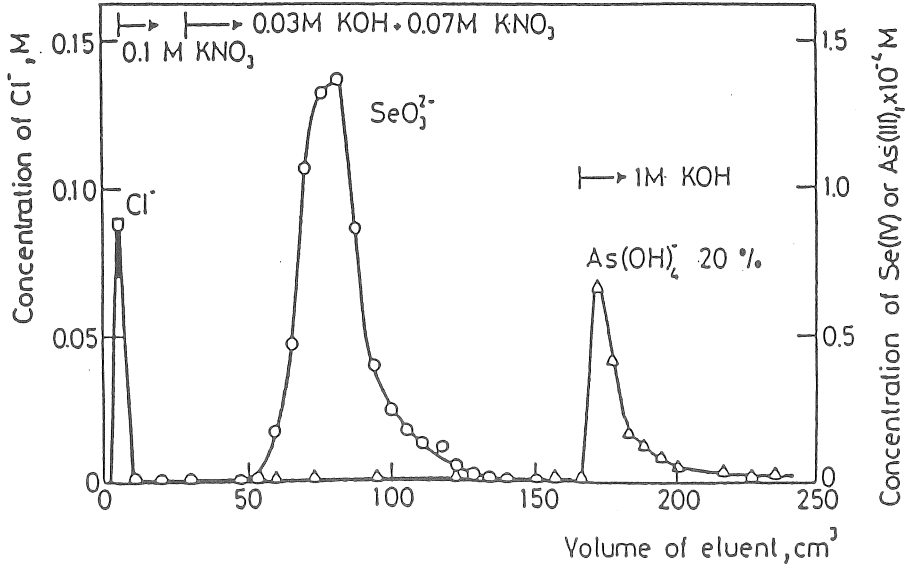


Fig.16. Separation of a small amount of Se(IV) and As(III) from seawater with Am-HTDO column.
 loadings: $5\mu\text{mol}$ each for Se(IV) and As(III), 1 cm^3 for seawater

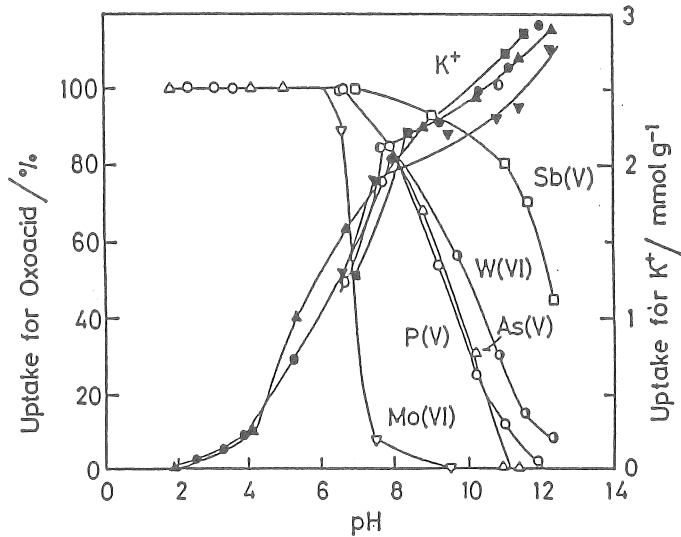


Fig.17 Sorption Selectivity towards Oxoacids on Am-HTDO
 at Initial Concentration of $2 \times 10^{-3}\text{ M}$
 Exchanger 0.125 g, Soln.: 0.1M(KCl+HCl or KOH), Total Vol.
 of Soln.: 12.5 cm^3 , Temp.: $30 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$.
 Initial Concn. of W(VI) : 10^{-3} M .

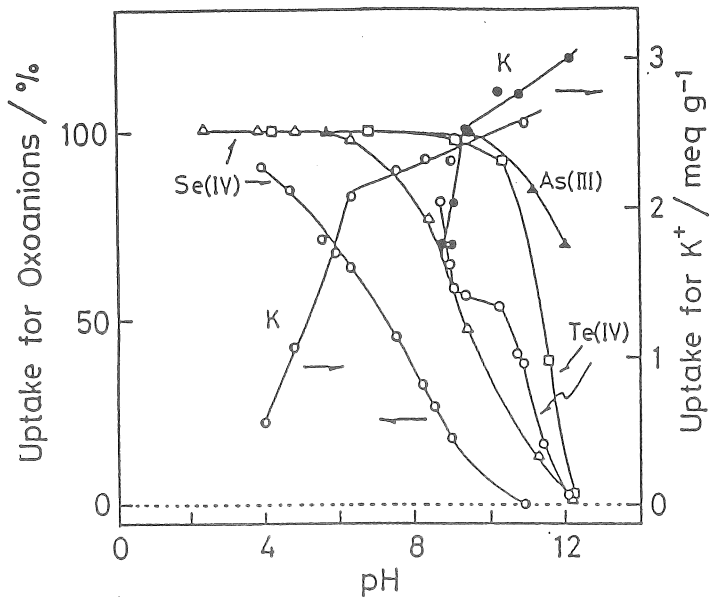


Fig.18 Uptake for Se(IV), Te(IV) and As(III) Ions on Am-HTDO as a Function of pH
 Initial concn.: $\Delta, \square, \blacktriangle$; 0.002 M for Se(IV), Te(IV), As(III),
 \circ, \circ ; 0.02M for Se(IV), Te(IV), Ionic strength: 0.1
 with $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ or HNO_3 , Total vol.: 10 cm^3 ,
 Exchanger: 0.100g, Temp.: 30°C.

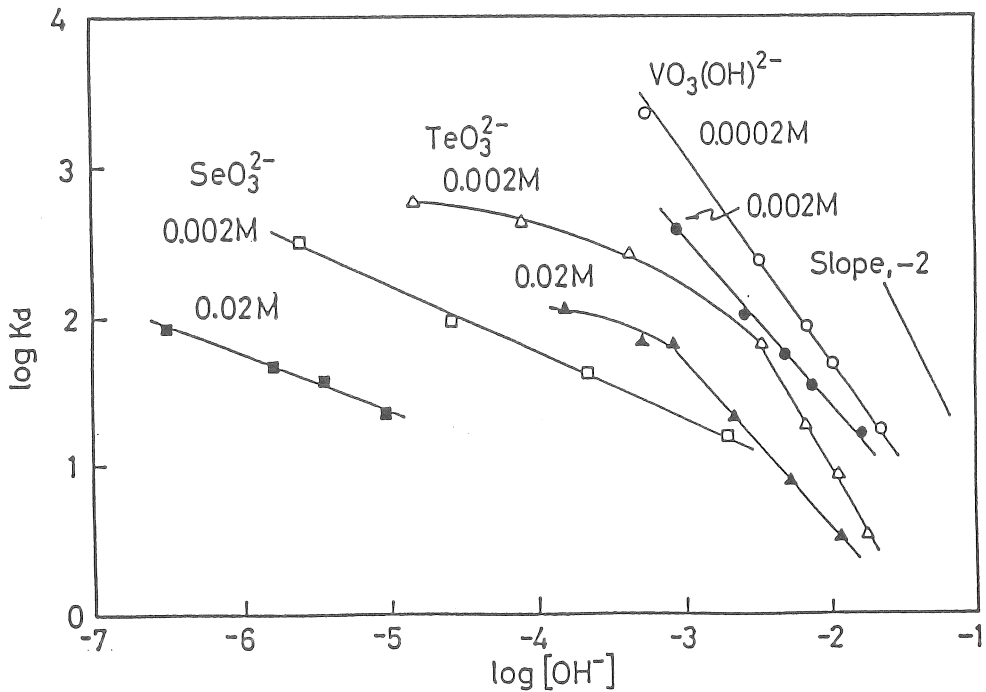


Fig.19 Change in selectivity for oxoanion exchange with concentration
 Soln.: 0.1M($\text{KNO}_3 + \text{KOH}$), Total vol.: 10 cm^3 , Am-HTDO: 0.10g, Temp.: 30°C.

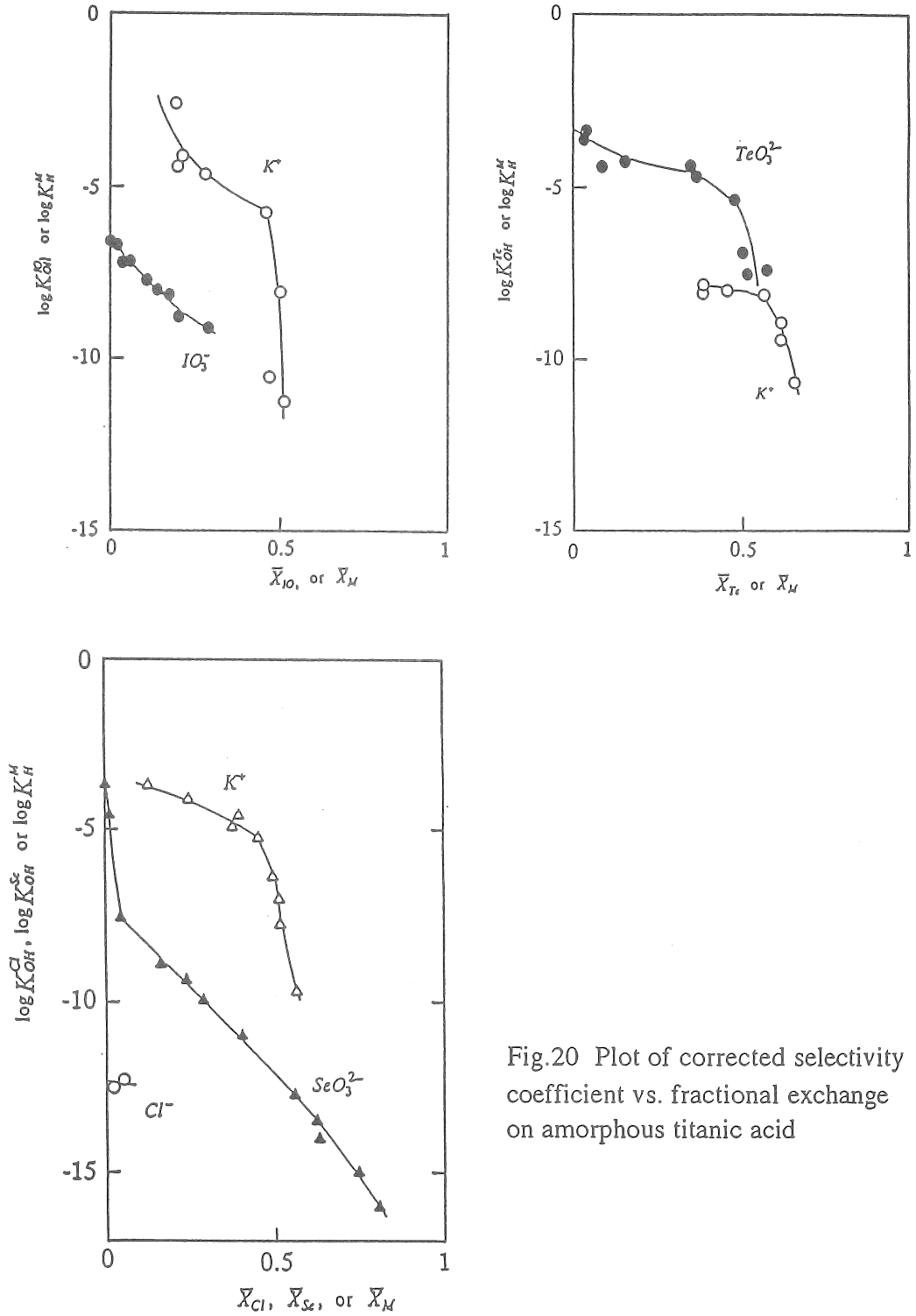


Fig.20 Plot of corrected selectivity coefficient vs. fractional exchange on amorphous titanic acid

省資源・省エネルギーの海水総合利用システムの開発

塩生植物の育種

東京農業大学総合研究所

加藤 茂

はじめに

現在、地球上には通常の生物が棲息出来ないとされてきた極限環境（高温、低温、高圧、強アルカリ、強酸、低酸素などの）がある。近年、これらの環境下においても新たに今まででは考えられない特異な機能を有する様々な生物の棲息が確認され、それら生物の特性について最新の科学的手法を用いて研究が始られている。地球上には、約140万種の生物が命名されている。その中で植物の数は数十万種におよび、それぞれの種が生育分布する環境条件に対して種独特の適応性を発揮し特有の生態分布域を形成している。それらの中で内陸部においても地表面に塩（特にNaCl）の分布するあるいは地中から塩分が上昇し農耕に不適な塩類土壌地域に、また海岸線や沼湖（ラグーン：海水、汽水、淡水域を有す）に分布し生育する植物群の塩生植物がある。これらの地域は、海水の定期的な侵入や汽水の停滞などにより農作物生産の場としての利用は極めて少なく放置されており、その開発と利用には多くの問題が潜在している。このような不毛地域にも拘らず生育している植物の高塩濃度環境に適応するメカニズムの特性を明らかにすることは、新たにこれらの未利用地域を食糧およびエネルギー生産の場として利用出来る重要な示唆とすることが出来る。塩生植物の多くは重要な遺伝資源と考えられるが、一部の植物を除いて殆ど利用されていないのが現状である。実際に農林業の分野における活用は現在のところマングローブ樹木を除いては殆ど成されていない。

作物に耐塩性を付与するためには、塩生植物の耐塩性遺伝子を取り出し作物に導入するなどのニューバイオテクノロジーによる新品種の創出が考えられるがこの技術はまだ多くの問題が残されており、この技術は21世紀において開花が期待されている。そこで、塩類化した地域での農作物生産を早急に可能にするには、現在ある各種農作物（穀類や野菜類など）の塩に対する耐性のある品種をまず選び出すことが最も短期間における現地対応への方法である。

研究初年度と2年度には、その選抜と耐塩性について検討した。研究最終年度して、塩性地域の生態環境を重視した研究を目的に塩生植物の栽培と実際の塩性域における物質循環について窒素の自然環境内における動態を窒素同位体自然存在比を指標とし、近年先進

国を中心にして大きな問題となりつつある窒素の動態(特に硝酸態窒素)について検討した。

I 耐塩性野菜の選抜

研究初年度して、次のような概要の研究を実施した。

1. 実験及び方法

耕作地としての未利用土地である湾岸地域(例えば、野菜不足地域である中東湾岸諸国や塩類化した内陸部のタイ東北部)や大規模灌漑農業による塩類化した土壌地域での農作物栽培を可能にする作物の選出を目的に行った。次のように実際の海水(海水総合研究所の提供による、神奈川県小田原市)を用い各所定濃度(0ppm, 100ppm, 300ppm, 1000ppm, 3000ppm, 10,000ppm)の海水濃度を設定した)に調節し、ペトリ皿に試験種子を播種後、人工気象条件下(暗黒下、28℃、湿度60~70%)での種子発芽と初期生育について検討した。発根および茎伸長した部分について、それぞれ計測しその比率も併せて求めた。また、発根の状況についても調査した。播種から発芽伸張までの観察期間は、試験種子によりその期間は異なることからその品種に応じて決定した。伸長した根部及び茎部については、それぞれ計測しその比率を求めた。又、発根の状況についても併せて観察した。供試した作物は、野菜類を中心として約150種を用いた。

2. 結果および考察

2.1 野菜種子の発芽と海水濃度との関係

海水濃度100~300ppmでは、供試した殆どの種子が良好な初期生育を示した。供試した種子の海水濃度(1000ppm, 3000ppm, 10,000ppm)における90%, 95%および100%の発芽率を示した供試した種子の割合を図-1に示す。例えば、90%以上発芽した供試種子は、1000ppm区で約70%、3000ppm区で約62%、10,000ppm区で約35%であった。10,000ppm区においても約16%の供試種子が発芽した。しかし、発芽して根の伸長は見られるが、地上部にあたる茎部の生長は多くの場合ほとんど抑制されていた。この結果からは、供試した野菜種子は海水塩分濃度の約1/3の高濃度のNaCl存在下においても供試した野菜種子の35%以上が90%の発芽をすることが明らかになった。

地上部(茎部)および地下部(根部)が各栽培区で良好な生育を示した供試野菜種の代表的な24種について、表-1にその発芽率の結果を示す。高発芽率を示した供試野菜種は、約70%がアブラナ科に属する種類であった。現在、実際に市販されている野菜種子類のほとんどがアブラナ科に属していることからこのような結果に至ったものと思われる。海水濃度3000ppm区で100%の発芽を示したものが17種、10,000ppm区では15種類であった。ソルゴーとリョクトウショウサイについては、栽培液中の海水濃度上昇と共にその発芽率も上昇していた。この2種もアブラナ科に属するものであるが、遺伝形質的に高塩濃

度環境下での生育が適している好塩性の野菜として分類が可能かもしれない。

コウサイタイ、カナマチカブ、ヒノサイカブ、モロヘイヤ、ヒユナおよびジャクシナの6種は、0 ppm から10,000ppm の海水濃度区全域で100%の発芽率を示した。これらの種類の野菜は、塩分濃度の広い範囲で発芽することができることから実際の塩害が出ている地域において播種、栽培が可能であることが知れる。しかし、多くの塩害化地域ではいろいろな水可溶性塩類が分布していることからこの研究からは栽培可能という推定にとどめるべきであろう。同じ作物種であっても、海水濃度により発芽と生育に大きな品種間の差が認められた。アブラナ科の種類は、品種にもよるが塩分濃度の広い範囲で発芽するが、レタス類やマメ科では多くの種類で塩障害が認められ発芽率およびその生育も劣っていた。また、ウリ科のカボチャでは海水の低濃度区では発芽率は高く生育も良好であったが、10,000ppm の高濃度区では発芽率の低下は免れないが発芽したものについては、根の生長が極めてよく茎の生長はまったく認められなかった。

供試した多くの野菜種子の発芽・発根状況は、植物ホルモンを供与した栽培にも劣らないような生育を示した。供試した多くの野菜種子が1000ppm 海水濃度までは、高い発芽率を示し、また生育も比較的良好であった。海水濃度が3000ppm になると高塩濃度(NaCl)の障害により、発芽抑制が見られ発芽率も低下し、発芽した植物体もその生育が抑制される傾向を示した。海水濃度10,000ppm でも十分に発芽したが、植物体の根あるいは茎部の生育状況には、同種でありながら高塩濃度障害が明らかに見られる種類と軽度の塩濃度障害を呈する種類があることが明らかになった。アブラナ科の種の中で、特に31種(品種:雪白体菜、作物種と海ビタミン系、つまみ菜、ヒットグリーン、チンゲン菜、タアサイなど)は、発芽、発根ともに最も良い結果であった。海水濃度にもよるが、根の生長が促進されたものあるいは栄養吸収根を多数形成した種類や地上部の生長が促進された種類が見られたことから供試した野菜類の塩(NaCl)に対する応答が地下部と地上部で種により異なることが認められた。この結果から、地下部を利用する野菜類と地上部の葉あるいは茎部を利用する野菜類とに分類し海水濃度を変えることによりこれらの目的にかなう栽培ができる可能性が推察される。

2.2 塩濃度と生育

各供試した野菜の種類によりその発芽から地上部(茎部)の伸長に至る生長(ただし、農産物としての出荷するような栽培期間ではなく、発芽から茎部の伸長が見られるまでの初期生育の段階での観察である。種類により生育の度合いが異なることから、計測のための期間は一定ではなかった。

各野菜の全長と根の全長は、各10個体の合計であり、それぞれ各個体の全長と根の長さの平均値はその1/10である。代表的な野菜類についてその生育結果を図2から9に示す。

カイワレダイコンは、海水濃度3000ppm 区においても全長9 cm以上の個体も見られ、また300ppmあるいは1000ppm 区では対照区よりも生育が良いことから海水中の可溶性塩類の栄養分が利用されているものと推察される。(図-2)

タカネカブは、海水濃度300ppm区での生育が顕著であったが、3000ppm 区でも対照区における生育よりも良好であった。これらの区における根の発達は、良好で過剰塩下で生育したような障害は見られなかった。(図-3)

ミスギ(アブラナの種類)は、海水濃度300ppm区で最も生育良好であったが1000ppあるいは3000ppm 区においても対照区と変わらない生育を示したことは低海水濃度はこの植物にとって初期生育には良い効果を与えるものと推察される。(図-4)

カブラナ(アブラナの種類)は、海水濃度3000ppm までは初期生育においてはほとんどNaClの影響を受けないで対照区よりも生育旺盛であった。ただし、根の発達は、300ppm区で最も良好であった。10,000ppm の海水濃度でも、根の形成は良好であることから根部の利用を目的とするならば海水濃度の約1/3 における栽培が可能であるものと思われる。(図-5)

コウサイタイ(中国野菜)は、海水濃度3000ppm 区までは対照区とほぼ同様な生育を示した。また、10,000ppm 区においてもその生長量は対照区に対して約60% 以上と良いことから実際の塩害地域においても栽培できる可能性が高いことが推察される。(図-6)

カナマチカブは、海水濃度3000ppm 区に至るまで対照区に比較し良い生育を示し、10,000ppm 区においてはその初期生育は抑制されるが対照区の約70% の生長を示した根部の生長についてもその生長割合が高いことから塩害地での栽培の可能性が高い品種と思われる。(図-7)

ミイケアカチリメン(レタスの種類)は、海水濃度3000ppm 区での生育結果が最も良く、また地上部に相当する莖部割合も高いことから実際の海水を利用した栽培も可能性が高いことが推察される。(図-8)

ヒユナ(アマランサスの種類)は、熱帯や亜熱帯地域において栽培利用されている葉菜の一種である。ミイケアカチリメンと同じように海水濃度3000ppm の高度に至るまでその初期生育は旺盛であった。この種類も葉菜の一種であることから莖部にしめる割合が高く、この種類は葉のみを生育段階に応じて使用することから今回の初期生育の検討ではなく実際の栽培での検討を行い葉の生産量を高塩濃度下で検討する必要がある。(図-9)

本研究で11科約150種の種類を用いて検討したが、塩(海水)濃度により同じ科のなかで同じ種類でも品種によりその塩に対する感受性が異なっていた。これらの塩に対す

る品種間の応答の機構について明らかにすることは、実際の海水を用いるあるいは海水から工業的に必要な成分を抽出した後の海水の総合的な利用を進める上で重要な課題であることが推察される。そして、現在地球上の土地の約1/3が塩害化して農作物栽培が不可能とされ、しかも21世紀中葉における人口は100億人を突破することが予測され食糧の増産は避けられないことから塩害地の活用が不可欠であり、このような地域での農作物生産を可能にするためには耐塩性作物以外に不可能であることが推察される。

II 選抜耐塩性野菜の塩応答について

1. 試料および方法

1.1 供試植物の選定と栽培

研究初年度には、約150種の野菜類を用いて初期生育と塩濃度との関係について検討した。その結果、31種類が3000ppmから10,000ppmの塩濃度(NaCl)下でも良い生育を示した。それらの品種の中から7種類を選択し、各所定塩濃度(S-0:0ppm, S-300:300ppm, S-1000:1000ppm, S-3000:3000ppm, S-10000:10,000ppmの塩濃度を設定した)に調節した。対照栽培区としては、大塚液肥(No.1 + No.2)を指定濃度に調節したものをを用いた。各塩濃度区は、この液肥を用いて塩濃度を調整した。播種は、調整水耕液を給水させたロックウール(7cm x 7cm x 7cm)に直接行った。播種後、ガラス温室内にて栽培した。播種から収穫までの観察期間は、試験種子によりその期間は異なることからその品種に応じて決定した。収穫後、それぞれ生鮮重を計測した。

供試野菜種子は、アブラナ科野菜のタカフジ(かぶの一種)、スパークラー(かぶの一種)、コウサイタイ(中国野菜)、コマツナ(小松菜)、ヒットグリーン(小松菜)、ミブナ(みぶ菜)6種類とモロヘイヤ(シナノキ科野菜)である。

1.2 分析試料の調整

収穫植物はデシケーター中に保存乾燥し、粉碎した。粉碎試料の一定量を精秤後、蒸留水とともにホモジナイズした。このホモジナイズ調整液について各種無機イオン、有機酸及び糖類の分析を行なった。

1.2.1 各種無機イオンの分析

各種無機イオンの分析には、ShimadzuイオンクロマトグラフHIC-10A型(島津製作所製)を用いた。陽イオン(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})分析には、移動相として5mM-tartaric acidと1mM-dipicolinic acid溶液を用いた。分析用カラムとして、Shim-pack IC-C2を用いた。陰イオン(F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-})の分析には、移動相として1mM p-Hydroxybenzoic acidと1.1mM Diethylethanolamine溶液(電気伝導度約130 $\mu\text{S cm}^{-1}$)を用いた。分析用カラムとして、Shim-pack IC-A1を用いた。これらの移動相の調整および

試料調整には、Milli-Q Water Reagent System(日本ミリポア・リミテッド社製)で精製した水を更に脱気処理を行ない使用した。

1.2.2 有機酸の分析

高速液体クロマトグラフ、Shimadzu HPLC-6A型(島津製作所製)に分析用カラムとして、IONPAK KC-811(Shodex)を用いた。5mM-p-toluenesulfonic acid溶液を分離液とし、5mM-p-toluenesulfonic acid, 100 μ M-EDTA, 20mM-Bis(2-hydroxyethyl)imino-tris(hydroxymethyl)methane混合溶液を検出試薬として用いた。検出器は、電気伝導度計検出器を用いた。分析は、40°Cで行った。

1.2.3 糖類の分析

高速液体クロマトグラフ、Shimadzu HPLC-6A型(島津製作所製)に分析用カラムとして、CLC-NH₂(Shim-pack)装着し、Acetonitrile : H₂O (7 : 3)混合溶液を分離液とし1ml/min.で分析した。検出器としてRI(示差屈折)検出器を用いた。分析温度は、30°Cで行った。

2. 結果および考察

2.1 供試野菜の発芽・生育と塩濃度

一定期間栽培後の植物体10固体の平均生鮮重を図-10に示す。コマツナとモロヘイヤは、塩濃度300ppmでの初期生育は他の5種に比べ劣っていた。モロヘイヤは、エジプトを中心にアラブ諸国で栽培されている栄養価の高い緑黄野菜であることから耐塩性が備わっていることが推察されるが供試7種類の中で最も塩に敏感で生育が劣っていた。供試したモロヘイヤが日本で育種された品種であるのかそうでない品種であるのか明かに出来なかった。一方、スパークラー、ヒットグリーン及びタカフジは対照区に比べ約1.1~1.2倍の生育を示した。特にタカフジとスパークラーは、塩濃度1000ppmでの生育が更によくスパで対照区の約1.2倍、タカフジでは約1.3倍であった。スパークラーは塩濃度3000ppmにおいても対照区の約0.98倍であり、タカフジも僅かに劣るが対照区に比較し0.83であった。しかし、タカフジは塩濃度10,000ppmでは発芽は見られたが、その後の生長は見られず収穫には至らなかった。3000ppmの塩濃度においてもコウサイタイ、スパークラー、タカフジ、ヒットグリーン、ミブナは、対照区に対して約0.66~0.98倍であることから約10倍くらいの海水灌漑での栽培が可能であるものと思われる。また、地下水利用の灌漑農業を盛んに進めている中東地域の地下水には、地域によるが多くの地下水塩分濃度は1000~3000ppm位であることから栽培法を組み合わせることにより本研究で選定した種類の野菜は十分に栽培が可能であり、新鮮野菜の供給ができるものと推察される。

2.2 野菜中の各種イオンと塩濃度について

収穫後の野菜中の各種イオンの分析結果は、図-11から17に示す。7種の野菜のなかでモロヘイヤを除く6種は、対照区であるS-0区での K^+ の吸収が最大値を示した。栽培液中の塩分濃度上昇と共に K^+ 濃度は徐々に減少した。一方、 Na^+ 濃度は上昇しS-10000区($NaCl$ 10,000ppm)で最高値を示した。 Na^+ が最も高濃度で分布した種は、スパークラーの約600meqであった。次いで高濃度を示した種は、ミブナの約400meqであった。2価イオンである Ca^{2+} と Mg^{2+} も栽培液中の塩分濃度上昇と共に植物体内へ吸収されるのが抑制されていることが知れる。特に図-4に示すタカフジでは、S-0区の Ca^{2+} 濃度とS-300区の Ca^{2+} 濃度では約1/3の濃度に減少している。 NH_4^+ は、モロヘイヤの中に他の6種に比べ顕著に高濃度で認められた。また、 NO_3^- も栽培液中の塩分濃度上昇と共にその分布濃度も上昇しS-3000区で約420meqを記録した。モロヘイヤは栽培環境中の塩分濃度の上昇することにより、特に植物体内における窒素代謝が乱され植物生理学的な必要量以上に吸収された NH_4^+ や NO_3^- が負の影響を与えているものと推察される。コマツナ、ミブナは、本研究の中では特に生育も順調であり植物体内に存在した NH_4^+ 、 NO_3^- 共にモロヘイヤに見られたような顕著な高濃度ではなかった。アニオンである Cl^- は、7種の野菜は共に栽培液中の塩分濃度上昇と共にその植物体内での分布濃度が上昇した。最も高濃度での分布が認められたのは、スパークラーであり約450meqであった。次いで、ミブナ、コウサイタイ、コマツナであった。

2.3 野菜中の有機酸類と塩濃度

有機酸は、野菜や果実の食味に関係する化合物であると共に植物が生育する環境に塩($NaCl$)が過剰に存在すると植物の生理学的応答の一方法として有機酸類の合成を促進し過剰吸収したカチオン類を中和し浸透圧調節に関与している。多くの塩生植物は、塩濃度を変え栽培すると特にシュウ酸とリンゴ酸の分布濃度が塩濃度に比例してその濃度変化が認められる。

栽培野菜中の有機酸類の分析結果について、図-18から24に示す。主な有機酸としてリンゴ酸とクエン酸が7種の供試野菜に認められた。モロヘイヤに見られた有機酸類の濃度変化は、塩生植物(例えば、マングローブ)と同じような傾向を示した。即ち、栽培液中の塩濃度上昇と共にシュウ酸、リンゴ酸、クエン酸の存在濃度が上昇していた。リンゴ酸に着目すると、対照区であるS-0がほぼ自然環境での生育する際の分布濃度であると考えられるがS-300の条件になるとその分布濃度をコウサイタイとヒットグリーンでは約2倍に上昇していた。また、コマツナ、スパークラー、ミブナのようにある濃度までは急上昇させるが、更に高塩濃度の条件下での生育においても極端な濃度変化を示さない種類もある。特に柑橘類に含まれているクエン酸が高い濃度で認められた種は、モロヘイヤ、タカフジ、スパークラーであった。ヒットグリーン中のシュウ酸の分布濃度は、余り高くない

がS-300 区でS-0 区に比べ急激に濃度上昇が認められたことは栽培液の塩(NaCl)に応答したものと推察される。実際に、栽培した野菜の食味評価は、今後の課題として残されている。

2.4 野菜中の糖類と塩濃度

野菜や果実の食味に関係する糖類は、果実や野菜の成熟と共にその存在濃度を上昇させる。また、植物が生育する環境に塩類(NaCl など)が過剰に存在すると植物の生理学的応答の一方法として糖類の合成を促進し液胞中への蓄積を増加させ浸透圧調節に関与している。

供試野菜中の糖類とグリセロールの分析結果について、図-25から31に示す。グリセロールは浸透圧調節に関与する物質であるが、7種の供試野菜中に僅かに検出されたのみであった。コウサイタイの糖類組成でフラクトースは殆ど検出されないが、他の6種には濃度の差は認められるがフラクトースが検出された。モロヘイヤの中のフラクトースは、栽培液中の塩濃度の上昇と共にその存在濃度も合わせて上昇していた。逆に、モロヘイヤの中のグルコースは、栽培液中の塩濃度の上昇と共にその存在濃度は漸減していた。このように栽培液中の塩濃度の上昇と共にグルコースの存在濃度が徐々に減少したのは、コウサイタイ、コマツナ、スパークラー、ミブナの4種であった。シュクロースは、甘味剤として日常使用されている。ヒットグリーンにはシュクロースが僅かに検出されたが、ミブナの中には最高値6mMの濃度で認められた。次いで、スパークラーの約2mMであった。グルコースが2分子結合した2糖類の一つがマルトースであるが、コウサイタイとミブナの中に他の5種に比較的高い分布濃度であった。供試7種の野菜中の糖類の合成はフラクトースを除いて、いずれも塩分の影響を受けており栽培液中の塩濃度の上昇と共にその存在濃度は減少していた。単糖類が結合し多糖類が植物体内では合成され、最終的にはデンプンとして蓄積することが植物の有する基本的なメカニズムである。今回の水溶性区分に分布している糖類のみでは、塩濃度と野菜中の糖類組成と濃度の関係については詳細に結果を議論することは困難である。今後更に、収穫野菜の中のデンプンの分析を進めることが重要であるものと考えられる。

Ⅲ塩生植物の分布する生態系における窒素の動態

1. 試料および方法

1.1 供試植物の選定と栽培

マングローブ植物の一種、*Rhizophora stylosa* (ヤエヤマヒルギ) の胎生種子を沖縄県西表島にて採集し用いた(胎生種子の大きさは、約30cm~35cmのもの)。ヤエヤマヒルギ種子は、1/2000a ワグネルポットを用い砂耕法によりたえず通気をおこないながら栽培した。栽培培条件は、人工光グロースキャビネット(小糸製作所製)を使用30℃、夜間25℃、12時間照明、相対湿度50-70%とした。基礎栽培液として大塚液肥(大塚化学社製) No.1と No.2 を指定濃度に調整した溶液を0%区と設定し、イオン組成について表-1に示す。その他の栽培区として、水道水区、25%区(0.75%NaCl)、50%区(1.5% NaCl)、75%区(2.25%NaCl)、100%区(3.0%NaCl)それぞれ設定した。栽培期間中2週間ごとにそれぞれの胎生種子(各栽培個体)の節間数と節間伸長を計測した。また、最終週に取り換えた栽培液についてイオン組成分析を行なった。

1.2 分析試料の調整

収穫植物はデシケーター中に保存乾燥し、粉碎した。粉碎試料の一定量を精秤後、蒸留水とともにホモジナイズした。このホモジナイズ調整液について各種無機イオン、有機酸および $\delta^{15}\text{N}$ の分析を行なった。

1.2.1 各種無機イオンの分析

Ⅱの各種無機イオンの分析に準じて行った。

1.2.2 有機酸の分析

Ⅱの有機酸の分析に準じて行った。

1.2.3 $\delta^{15}\text{N}$ 値の測定

窒素安定同位体自然存在比($\delta^{15}\text{N}$)の測定は、精密同位体比測定用質量分析計(Finnigan MAT 252)により行った。

$\delta^{15}\text{N}$ の測定に先立ち $\text{NO}_3\text{-N}$ の $\text{NH}_4\text{-N}$ への還元と濃縮が必要であるが、これについては常法に基づいて行った¹⁾。今回分析した試料の場合、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ はイオン組成分析の結果検出されなかったことより、常法に従い蒸留フラスコ中に約250mlの試料水を採り、700℃で2時間焼成した酸化マグネシウム3g及びデバルタ合金粉末3gを入れ、約50分間蒸留した。蒸留受器の300ml 三角フラスコには、1N- H_2SO_4 溶液10mlを入れた。その後約300mlまで流出した蒸留液をホットプレート上で2~3mlになるまで徐々に濃縮した。濃縮された硫酸アンモニウム液を、Nとして1mgに相当する程度を採取し、 N_2 ガス発生精製装

置(昭光通商株式会社製)を用い、リッテンベルグ法により亜臭素酸カリウム(KOBr)と反応させた。 N_2 ガス化反応によって発生した N_2 ガスは精製操作を行った後、試料分析管に採取し $\delta^{15}N$ の分析を行った。

2 結果

2.1 ヤエヤマヒルギの生育とNaCl濃度

ヤエヤマヒルギ栽培後の水道水区における平均節間数は、1.4であり、また平均節間伸長も栽培4カ月の期間にも僅か14mmと殆んど生長が見られなかった。25%区と50%区の生育が良く、特に節間数と節間伸長50%区が良好で平均節間数4.4、平均節間伸長100mmと最も良い結果であった。25%区の個体の中にも50%区の平均節間伸長よりも良い生長を示した個体も出現した。また、この2栽培区の葉は、緑も濃く自然マングローブ林での健全葉と比べほとんど差が見られなかった。75%区、100%区と高NaCl濃度になるに従い、節間数および節間伸長も徐々に抑制された。同様に、葉面積も併せて減少した。一方、葉の厚さは、僅かではあるがその厚さを増加した。水道水区の根は、殆どが主根のみで養分吸収根である根毛は見られなかった。25%区と50%区の根の発達は、極めて旺盛で特に養分吸収根である根毛の形成が顕著であり、次いで0%区、75%区であった。

2.2 マングローブ葉の無機イオン

栽培後の葉内の無機イオンの組成とその濃度についての分析結果は、図-32に示す。(図中のmMeq/100g DWは、乾燥葉中100gから求めた濃度である)葉内のカチオン類の濃度は、 Na^+ が最大であり次いで K^+ であった。アニオンでは、 Cl^- 濃度が最大であり、次いで SO_4^{2-} であった。

葉内の Na^+ 濃度は、栽培液中のNaCl濃度上昇とともに上昇した。0%区で27.0 mMeq, 100%区では120.8 mMeqであった。 K^+ 濃度は、0%区で40.6 mMeqと最も高い値を示した。良好な生育を示した25%区及び50%では、それぞれ38.0mMeqと37.0 mMeqであった。葉内のNa/K比は、0%区で0.34、50%区で6.48、100%区では17.48へと栽培液のNaCl濃度上昇とともに上昇した。 Mg^{2+} および Ca^{2+} は、0%区でそれぞれ16.7 mMeq, 11.8mMeqの濃度であった。葉内の主アニオンは、 Cl^- であり栽培液中のNaCl濃度上昇と共にその値も100%区では94.1mMeqを示した。

自然マングローブ林から採集した10種類のマングローブ葉中の各種無機イオンと濃度について、図-33に示す。主要カチオンとして含まれていたイオンは、 Na^+ と K^+ であった。その中でも、*R. apiculata*葉(フタバナヒルギ)には、約100 mMeqと高濃度で含まれていた。次いで、*R. mucronata*, *Bruguiera cylindrica*であり、それぞれ94mMeq, 86mMeqであった。 K^+ を高濃度で含んでいた種類は、*Xylocarpus granatum*(ホウガンヒルギ)の61.1mMeqであった。また、この*X. granatum*は2価イオンである Ca^{2+} を29.4mMeqと他の種

類に比較し格段に高い濃度であった。一方、アニオンについては Cl^- がもっとも高濃度で含まれており、*Lumintzera racmosa*の142.3 mMeqであった。

2.3 マングローブ葉の有機酸

栽培ヤエヤマヒルギ葉内の有機酸分析の結果を図-34に示す。(mMeq/100g DWは、乾燥葉100gから求めた濃度である) 低NaCl濃度栽培区におけるシュウ酸およびリンゴ酸は、高NaCl濃度区に比較し分布濃度は低い値を示したが、栽培液中のNaCl濃度上昇と共にそれらの濃度は徐々に上昇した。リンゴ酸は、100%区において13.6 mMeq、シュウ酸は2.06mMeqと高い値を示した。

自然マングローブ林から採集した10種類のマングローブ葉中の有機酸とその濃度について図-35に示す。植物種にもよるが、シュウ酸とリンゴ酸が比較的高い濃度で含まれていた。リンゴ酸は、*Sonneratia alba* (マヤブシキ) には約13 mMeq、*X. granatum*には約11mMeq含まれていた。シュウ酸は、*Aegiceras corniculatum*と*Sonneratia alba*には約5 mMeqの濃度で含まれていた。

2.4 マングローブ葉の $\delta^{15}\text{N}$ 値について

植物の構成成分である窒素の由来を明らかにすることは、その植物分布域の環境評価の一方法として利用できる。各種マングローブ葉のトータル窒素と $\delta^{15}\text{N}$ 分析値について、表-2に示す。栽培したヤエヤマヒルギ葉中の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、75%区の-1.57のほかはすべてプラスの値を示した。

一方、自然マングローブ林から採集したマングローブ葉内の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、*Kandelia candel* (メヒルギ) で-6.49、*B. cylindrica*で-2.73、*S. alba*で-2.52であった。一方、*B. gymnorhiza*は7.20と比較的大きな値を示した。

3. 考察

3.1 塩濃度とヤエヤマヒルギの生育

ヤエヤマヒルギの4か月間の栽培の結果、その初期生育は25%区と50%区の条件での生育が良く緑も濃く葉面積も大きかった。マングローブ林域においては上流からの淡水が常に流入しマングローブ植物が分布している地域のNaCl濃度は、淡水から汽水NaCl濃度(海水NaCl濃度である約3%NaCl濃度範囲)まで希釈された範囲である。本研究では各区のNaCl濃度を一定とし、潮の干満差による濃度変化の条件を設定はしなかったが、25%区と50%区の生育が良好であったことは、自然条件下でヤエヤマヒルギが生育している河川の下流から中流域のNaCl濃度に近似していることが推察される。栽培培液のイオン組成から推察すると植物の生育に必要なN, P, Kの各イオンに相当 K^+ 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- の濃度は、良

好な生育を示した25%区と50%区が減少し栽培液中のNaCl濃度上昇とともにそれらのイオン濃度も減少しており、吸収利用されたことが推察される。Na⁺ が葉内に高濃度で存在していたことは、生育のために必須要素であるK⁺等を根から吸収する際にNa⁺ も容易に根の細胞膜を通過し内へ移行しているものと思われる。潮の干満の直接影響する自然マングローブ林の先端域から河川中流域までヤヒルギが分布している状況は沖縄県西表島仲間川、浦内川で認められる。本研究で設定した25%区(0.75%NaCl)と50%(1.5% NaCl)区で良い生育をしたものと思われる。

3.2 栽培ヤエヤマヒルギ葉と自然マングローブ葉のイオン組成

ヤエヤマヒルギは、海岸先端域から河川中流域に分布していることが東南アジア南太平洋地域の自然マングローブ林で見られる。ヤエヤマヒルギの植物体内に吸収され葉内に移送された主なカチオンは、Na⁺であった。ヤエヤマヒルギでは、その生育環境から根から植物体内に入った各種イオンは容易に茎内を内へ輸送され蓄積されるものと思われる。

一方、自然林から採集した各種マングローブ葉中にも同様に主なカチオンとしては、Na⁺であった。また、葉内に分布していた主アニオンとしては、Cl⁻であった。マングローブ植物は、種類によりその分布生育域が異なるがいずれにしても海水の定期的な流入により陸上植物には耐えることのできない強い塩分の影響下に置かれている。このように多量にNa⁺の存在する条件下においてもK⁺の吸収が行なわれていることが分析から明らかである。このように吸収されたKは植物体内において、デンプンの生合成、気孔の開閉、酸化的リン酸化、タンパク代謝、細胞内pHおよび浸透に関係していることが明らかにされている。^{2, 3, 4, 5, 6)} 一方、多量に取り込まれたNaの植物体内での必要性について検討されているがその必要性についてはまだ明らかにはされていない。C₃植物であるマングローブ植物は、C₄植物に比較して生育のために2倍以上の水を必要とする。例えば農作物のラッカセイやタバコの要水量(植物が生長している間に植物体内を通過しれる水の量の目安値)は、500~800とされている。一方、C₄植物のサトウキビやトウモロコシでは、220~350の要水量である。^{6, 7)}したがって、生育環境中の各イオンが低濃度でも蒸散と吸水が活発であり、吸水とともに葉内に送られた各種イオンそのまま植物体に留まり蓄積されるものと思われる。

植物体内に吸収されたカチオンに対する対イオンとしては無機アニオンCl⁻が最も有力である。この吸収されたCl⁻の植物体における生理作用として光合成過程、微量元素であるMnとともに光化学系の反応に関係していることが報告されている。^{8, 9)}植物体内へ吸収された無機アニオン(NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻)類は、植物体の構成成分として変換利用される。細胞内のpHおよび浸透圧、細胞の膨圧を調節するには、吸収された無機アニオンだけでは吸収した全カチオンに対して等しいモル数にならない。多くの塩生植物は濃度環境下で生育すると有機酸類の合成を促進して過剰カチオンと塩を形成し(生理支障の少な

い)の低い形に変化(化学的不活性化)させることにより障きうるかぎり取り除き生育を可能にしている。^{10, 11)}ヤエヤマヒルギ栽培と自然林マングローブ葉分析から、葉内の有機酸とくにシュウ酸とリンゴ酸の濃度は栽培液中の塩濃度が増加とともにこれら2種の有機酸の濃度は上昇し過剰カチオンと塩を形成していることが示唆される。塩生植物は高塩濃度環境下で生育すると有機酸類のほかに植物種により浸透圧調節物質としてアミノ酸の一種や糖類等が関与していることから、さらに浸透圧調節に関わる物質について検討を進めている。

3.3 $\delta^{15}\text{N}$ 値とマングローブ環境

マングローブ分布域には、多くの農耕地の作物に必要とされる以上に施用されている化学肥料や堆肥など由来する硝酸態窒素、さらには家畜糞尿の廃棄や生活排水、特に糞尿の土壌処理に由来する窒素も流入している。

マングローブ生態系の物質循環研究の一方法として窒素の窒素の環境内動態の調査研究には、最も有効な手段とされている窒素の安定同位体自然存在比の測定を実施した。既に米国を中心に地下水については広範に進められ^{11, 12, 13)}、日本においても並木ら¹⁴⁾の研究や総説¹⁵⁾が報告されている。

地下水の硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)濃度については、水道水水質基準値の 10mgL^{-1} ($\text{NO}_3\text{-N}$)に準じて公共用水域および地下水の水質の要監視項目の指針値として 10mgL^{-1} ($\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$)が設定されている。窒素による各種の環境汚染を防止する上からも、地下水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度はこの基準値以下に抑えることが望ましい。土壌中での窒素は作物の吸収、アンモニアとしての揮散、窒素ガスまたは亜酸化窒素としての揮散、土壌有機物としての残留、また硝酸イオン(NO_3^-)としての溶脱の道をたどる。この硝酸イオンは徐々に浅層地下水に移り、浸出して河川、湖沼中に流入する場合もあり、深層地下水に移行して貯留され、更に周辺環境に浸出することにもなる。

$\delta^{15}\text{N}$ 値についての既往の研究は、化学肥料由来の $\delta^{15}\text{N}$ 値が一般的に低く $-6\sim+2.6\%$ 程度の値が得られている¹⁶⁾。またアメリカでは家畜排泄物由来の $\text{NO}_3\text{-N}$ については平均値で $+14.4\%$ 、土壌窒素由来の $\text{NO}_3\text{-N}$ については平均値で $+8.8\%$ が推定され、生活排水の土壌処理の結果生成する $\text{NO}_3\text{-N}$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値としては $+11.1\%$ が知られている。米山らによると、日本のAndosolsの $\delta^{15}\text{N}$ 値として $+6.5\%$ を与え¹⁷⁾、一方小山によると牛糞、牛尿中の全窒素に対してそれぞれ $+5.8\%$ 、 $+2.1\%$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値を報告している¹⁸⁾。生物的窒素固定に由来する窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値はほぼ 0% となることについては多くの研究がなされている¹⁹⁾。化成肥料の $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した結果、 $-3.9\sim-1.4\%$ であった。

このように既往の研究値と比較すると、25%区の栽培ヤエヤマヒルギ葉の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $+6.98$ 、またマングローブ自然林から採集した*B. gymnorrhiza*葉の $+7.20$ は、土壌からの窒素と推定できる。しかし、25%区の栽培ヤエヤマヒルギは栽培に土壌を使用していない

ことから、なぜこのような値を示したかについては今後の検討が必要である。タイのマングローブ自然林から採集した*B. gymnorrhiza*以外の8種類については、おそらくマングローブ周辺に広がる農耕地からの化学肥料の流入によるものと推定される。また、*S. alba*, *Ceriops tagal* の分布している地域は、タイ南部におけるエビ養殖の最も盛んな地域であることからこれらの養殖場で使用され排出される窒素も何らかの影響を与えているものと推定される。静岡県伊豆半島には、マングローブの生育北限とされるとされる*K. candel*の小群落がある。この*K. candel*葉の $\delta^{15}\text{N}$ 値は-6.49 と、化学肥料由来の値と近似値を示していることから、果樹栽培の盛んな地出の化学肥料が農耕地から流亡し河川水に溶け込み運ばれ、河口域に分布している*K. candel*が吸収し葉内に蓄積したことが推定される。これらの結果から、マングローブ生態系への化学物質の影響についての追跡に $\delta^{15}\text{N}$ 値測定は重要な方法であることが明らかになった。

文 献

1. 土壤養分測定法委員会：土壤養分分析法（第12版）、171-200, 養賢堂、東京(1991)
2. R. E. Nitsos and H. J. Evans, *Plant Physiology* Vol. 44, p1260 (1960)
3. G. Miller and H. J. Harold, *ibid.*, Vol. 32, p346 (1957)
4. Von R. Pfluger und K. Mengel, *Plant and Soil* Vol. 36, p417 (1972)
5. R. A. Fischer and T. C. Hsiao, *Plant Physiology* Vol. 43, 1953 (1968)
6. W. Larcher, *Physiological Plant Ecology* p95, Springer-Verlage (1980)
7. 新免輝男編、環境応答 p128, 朝倉書店、東京 (1991)
8. S. Izawa, R. L. Heath and G. Hind, *Biochem. Biophys. Acta* Vol. 180, p388,
9. C. Critchely, *ibid.*, Vol. 811, p33, (1985)
10. U. Luttge and A. C. Smith "Salinity Tolerance in Plants" ed. R. C. Stap and G. H. Toenniessen, p125, John Wiley and Sons, New York (1984)
11. T. Matoh, J. Watanabe and E. Takahashi, *Plant Physiology* Vol. 84, p173
12. Amberger, A. and Schmidt, H. L.: Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, 2699-2705. (1987)
13. Wells, E. R. and Krothe, N. C.: Seasonal fluctuation in $\delta^{15}\text{N}$ of ground-water nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer derived nitrate. *J. Hydrol.*, vol. 112, 191-201 (1989)
14. 並木則和、田瀬則雄、米山忠克、榎根勇、古藤田一雄： ^{15}N による地下水中の硝酸塩の起源の同定について－沼田段丘の事例－、筑波大学水利実験センター報告、No. 13, 77-80 (1989)
15. 鶴巻道二：浅層地下水の硝酸態窒素、地下水学会誌、vol., 34, 153-162 (1992)
16. 熊澤喜久雄：窒素による環境汚染源推定のための各種窒素化合物の ^{15}N 天然濃度の変動に関する研究（文献トピックス）、*Radioisotope*, vol. 24, 92(1975)
17. Yoneyama, T., Kouno, K. and Yazaki, J.: Variation of natural ^{15}N abundance of crops and soils in Japan with special reference to the effect of soil conditions and fertilizer application. *Soil Science Plant Nutr.*, vol. 36, 667-675 (1990)
18. 小山雄生、須藤まどか、米山忠克：家畜における窒素同位体(^{15}N)の分別、日本畜産学会報、vol. 56, 361-363 (1985)
19. 米山忠克：土壌－植物系における炭素、窒素、酸素、水素、イオウの安定同位体自然存在比：変移、意味、利用、日本土肥誌 vol. 58, 252-268 (1987)

Table 1. Results of Germinating Rate of Vegetable Seeds Under Several Saline Conditions
(unit : ppm)

品 種 名	0 ppm	100 ppm	300 ppm	1,000 ppm	3,000 ppm	10,000 ppm
カイワレダイコン	100	100	95	100	100	100
タカネカブ	100	100	95	100	100	100
タカフジカブ	100	100	100	100	100	95
ミスギ(コマツナ)	100	100	100	100	100	95
カブラナ	95	95	100	95	95	100
コウサイタイ	100	100	100	100	100	100
スパークラー	100	100	100	100	100	95
ヒットグリーン	100	100	100	100	100	95
マルバミブナ	100	100	100	100	100	95
ゴウフウハクサイ	95	100	100	95	95	95
カナマチカブ	100	100	100	100	100	100
コウサイカ(コウサイ)	95	90	95	100	90	95
ミイケアカチリメン	90	100	90	100	90	95
アマカワダイコン	100	100	100	100	95	100
ヒノサイカブ	100	100	100	100	100	100
アキミドリ(紅割)	100	100	100	100	100	95
モロヘイヤ	100	100	100	100	100	100
ブラックマッペ	100	100	100	100	100	100
チンゲンサイ	95	95	-	95	95	100
ヒユナ	100	100	100	100	100	100
シャクシナ	100	100	100	100	100	100
ソルゴー	85	90	95	100	100	100
リョクトウショウサイ	95	90	95	100	100	100
ダイトウキョウベカナ	95	95	100	95	95	100

Table 2 $\delta^{15}\text{N}$ value and T-N in various mangrove leave

Sample name	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	T-N (mgL^{-1})
Cultivated <i>R. stylosa</i>		
Water	4.11	64
0% (Fertilizer only)	1.40	29
25% (0.75% NaCl + Fertilizer)	6.98	34
50% (1.5% NaCl + Fertilizer)	2.88	97
75% (2.25% NaCl + Fertilizer)	-1.57	147
100% (3.0% NaCl + Fertilizer)	1.43	43
Collected mangrove leave		
<i>Kandelia candel</i> (Izu peninsula)	-6.49	97
<i>Lumnitzera racemosa</i> (Thailand)	2.03	43
<i>R. mucronata</i> (Thailand)	0.61	25
<i>R. apiculata</i> (Thailand)	-0.41	95
<i>Bruguiera cylindrica</i> (Thailand)	-2.73	64
<i>B. gymnorhiza</i> (Thailand)	7.20	109
<i>Sonneratia alba</i> (Thailand)	-2.52	69
<i>Ceriops tagal</i> (Thailand)	-1.16	81
<i>Aegiceras corniculatum</i> (Thailand)	2.69	55
<i>Xylocarpus granatum</i> (Thailand)	2.15	36

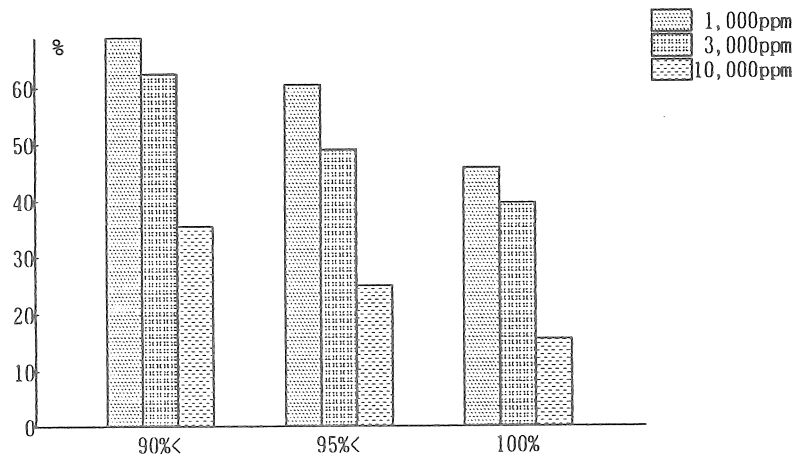


Fig. 1 Germinating rate of Tested Vegetable Seeds under saline conditions.

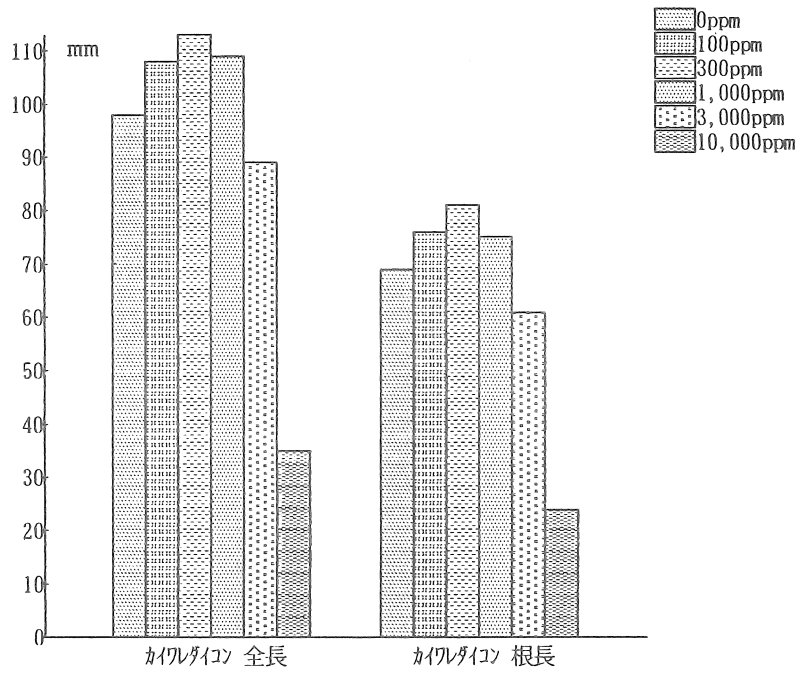


Fig. 2 Total length and roots length of Kaiwaredaikon (Radish) under saline conditions.

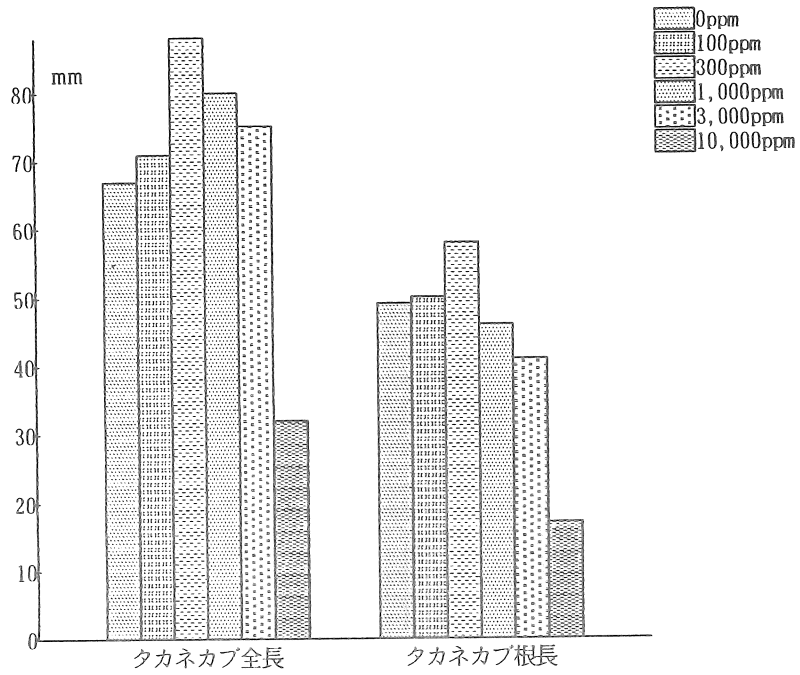


Fig. 3 Total length and roots length of Takanekabu (Turnip) under saline conditions.

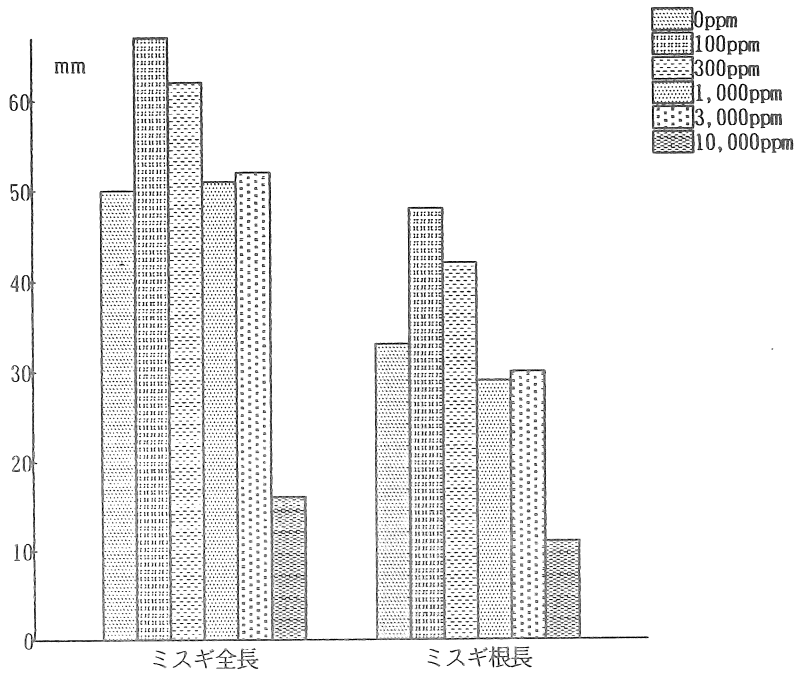


Fig. 4 Total length and roots length of Misugi (Brassica sp.)'under saline conditions.

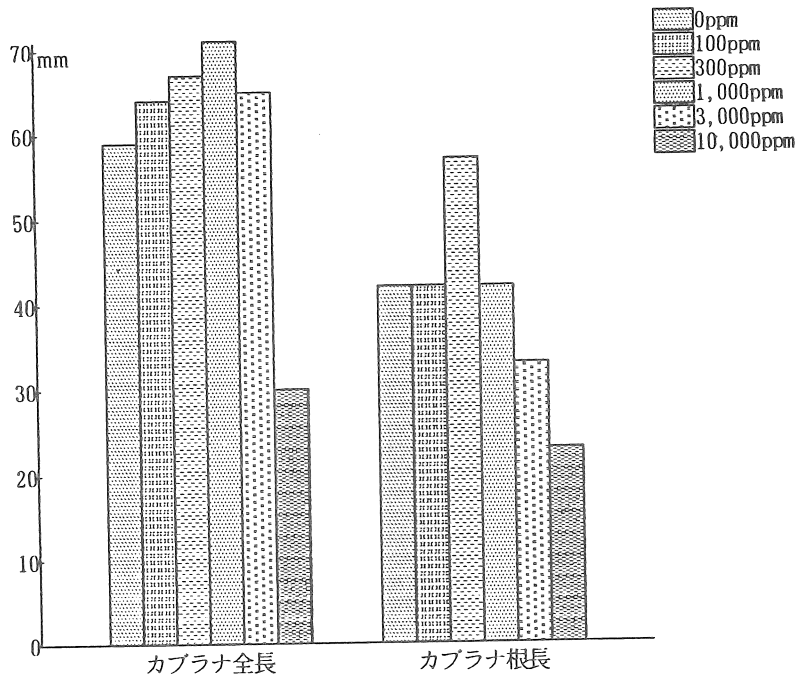


Fig. 5 Total length and roots length of Kaburana (Brassica sp.)' under saline conditions.

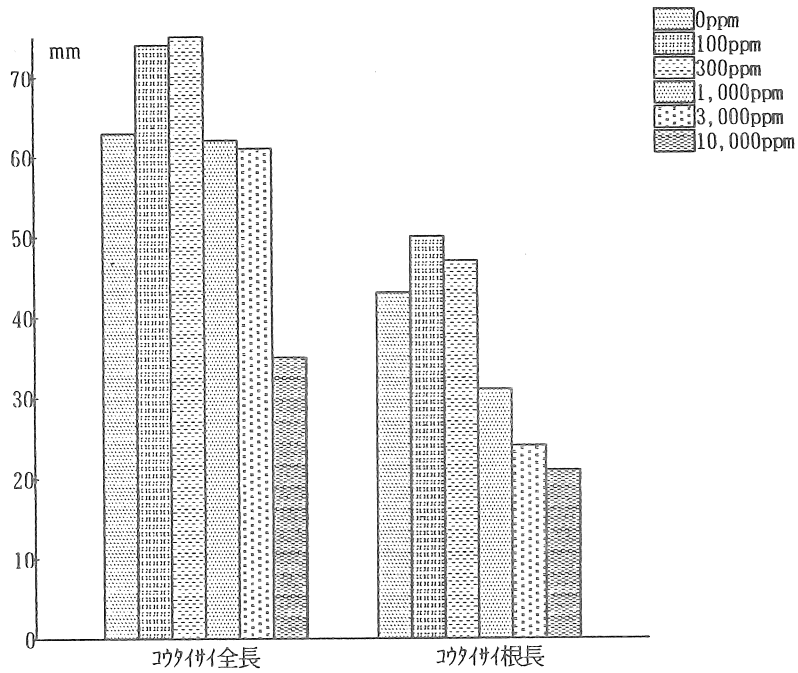


Fig. 6 Total length and roots length of Koutaisai (*Brassica sp.*) under saline conditions.

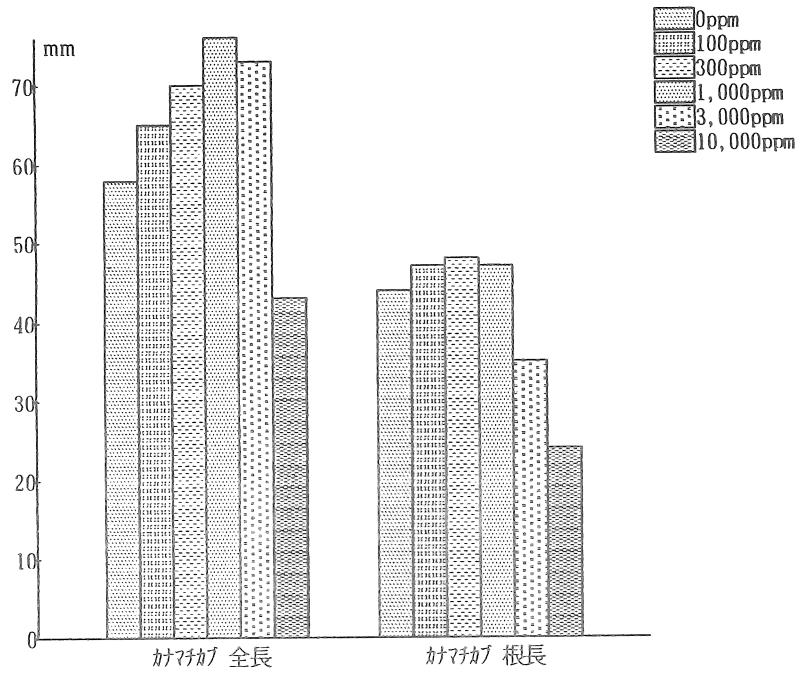


Fig. 7 Total length and roots length of Kanamati-kabu (Turnip) under saline conditions.

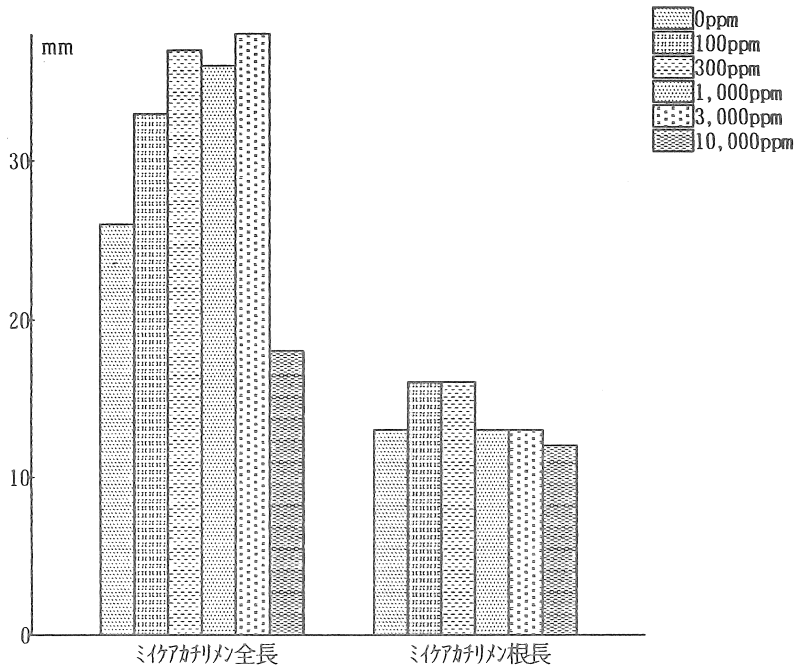


Fig. 8 Total length and roots length of Miike-akatirimen (*Brassica sp.*) under saline conditions.

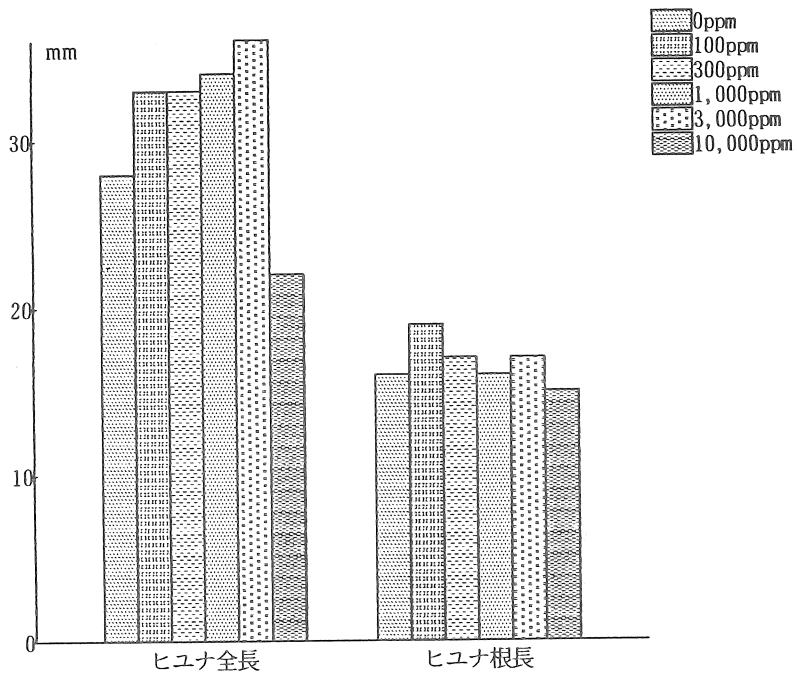


Fig. 9 Total length and roots length of Hiyuna (Edible amaranthus) under saline growth conditions.

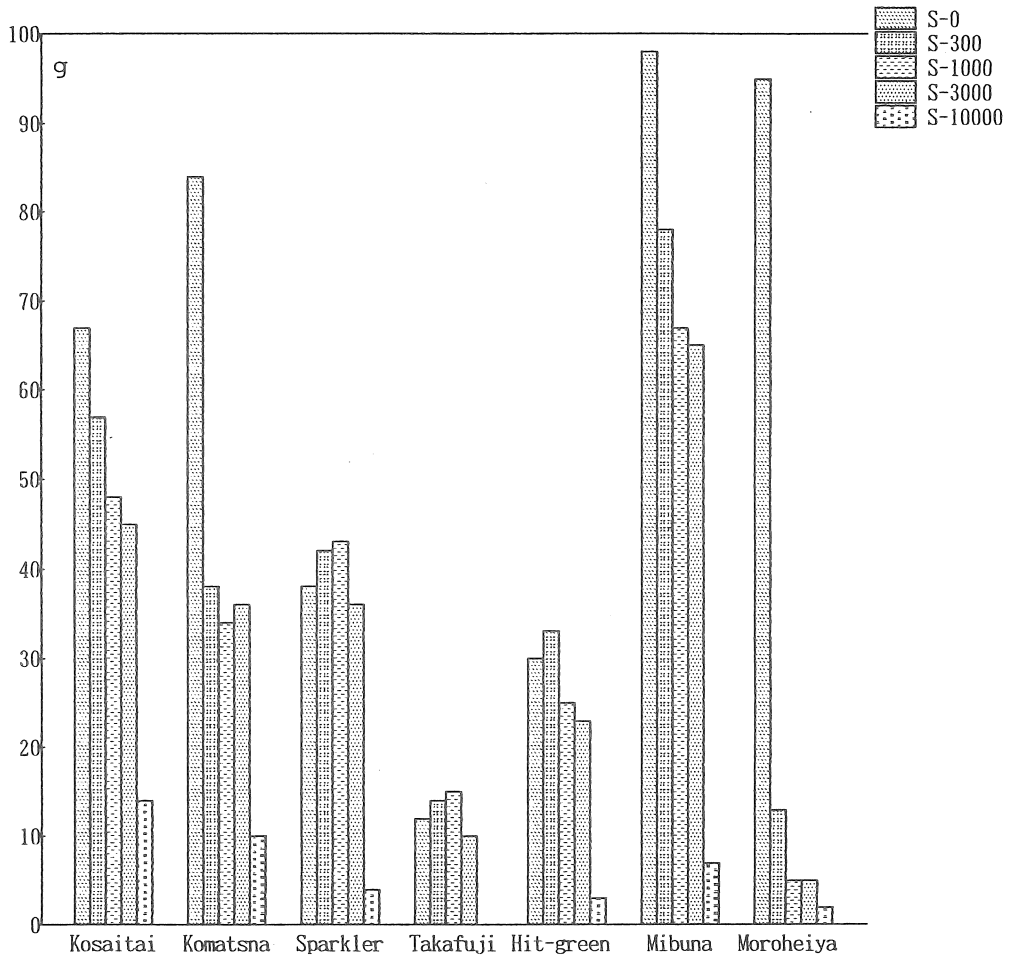


Fig. 10 Harvest weight of after culture under several growing conditions.

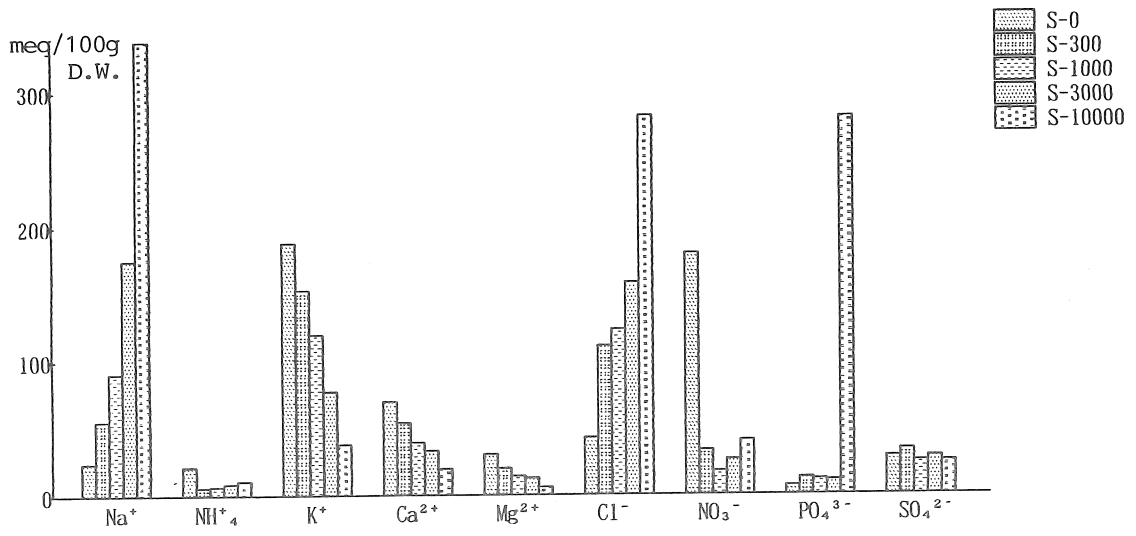


Fig. 11 Ion concentrations in Kosaitai.

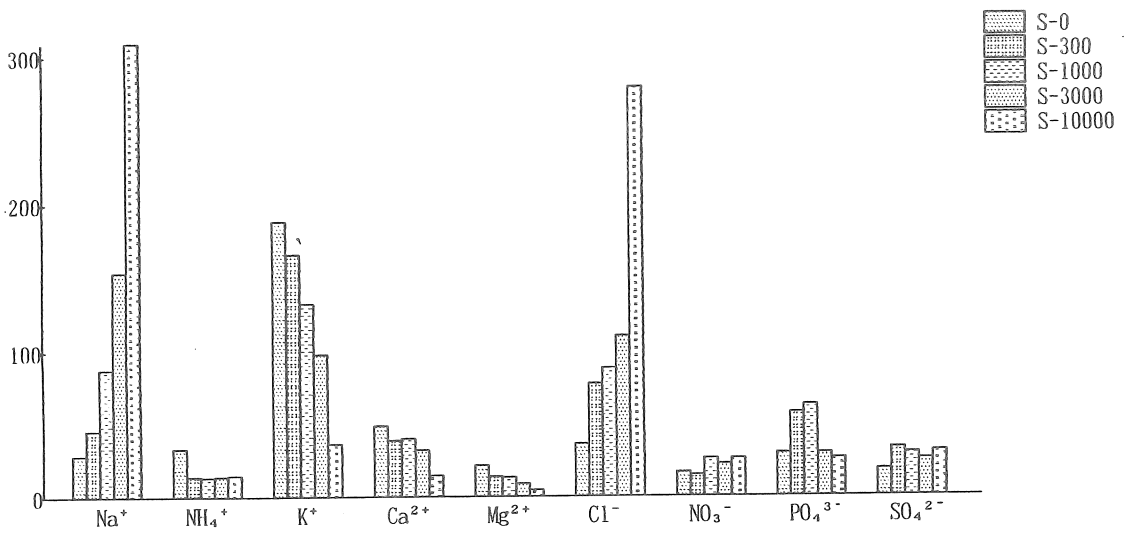


Fig. 12 Ion concentrations in Komatsuna.

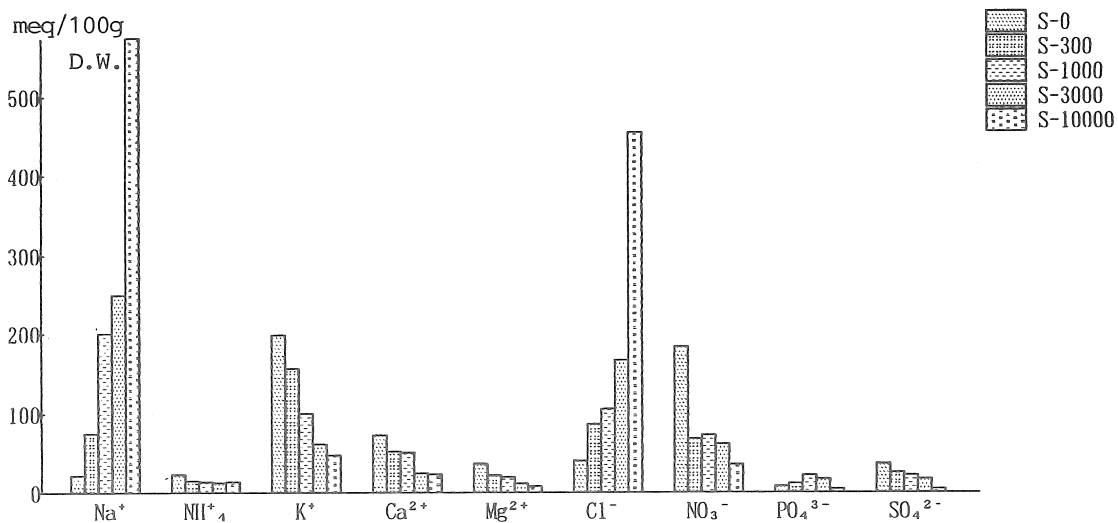


Fig. 13 Ion concentrations in Sparkler.

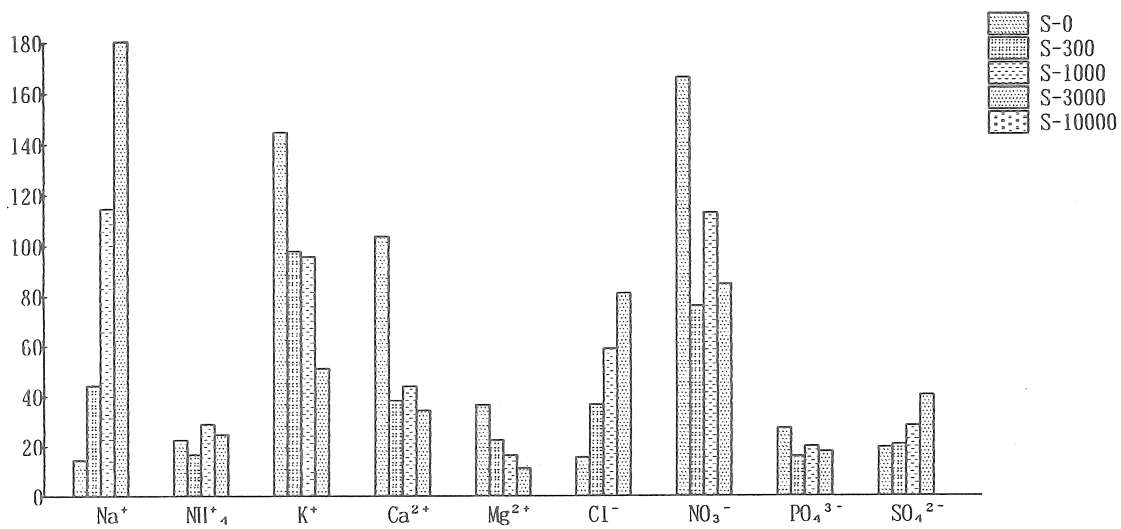


Fig. 14 Ion concentrations in Takafuji.

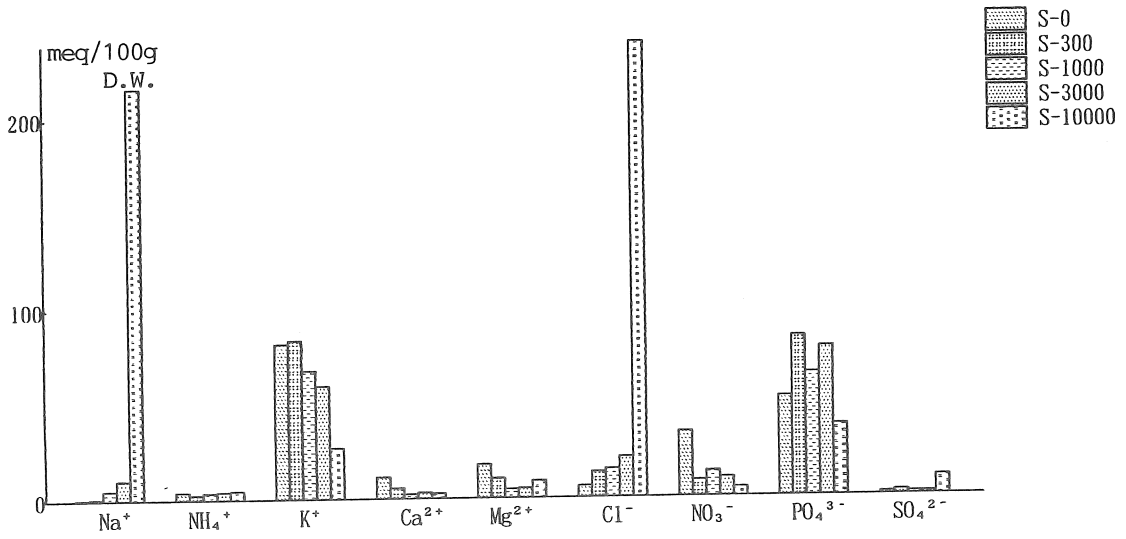


Fig. 15 Ion concentrations in Hit-green.

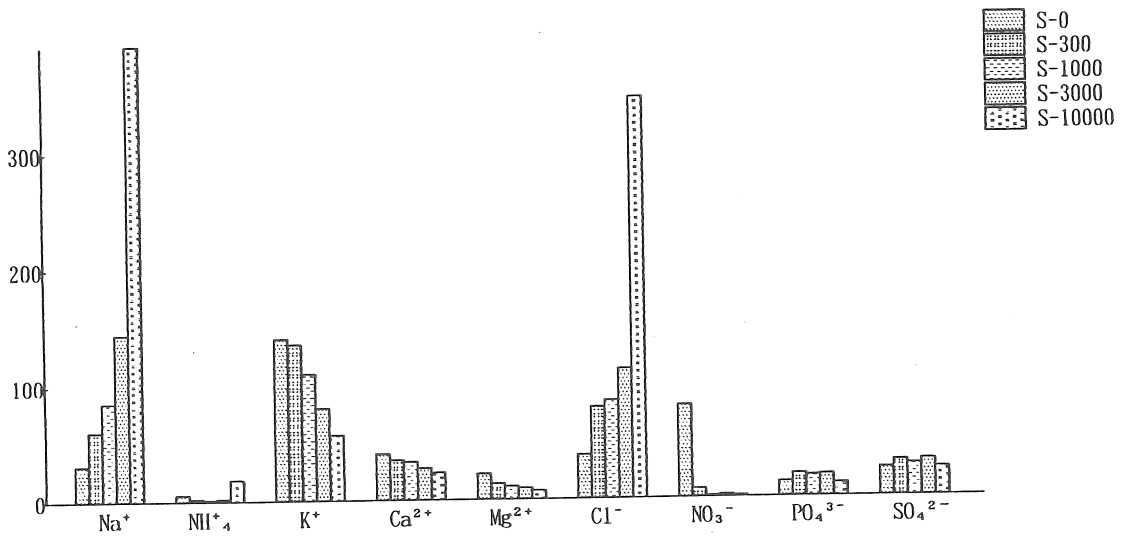


Fig. 16 Ion concentrations in Mibuna.

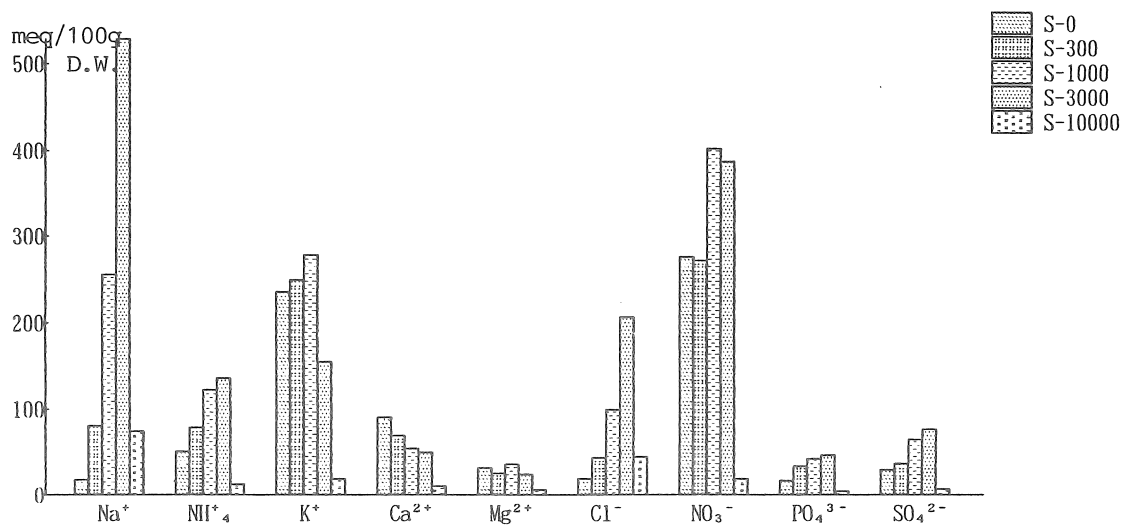


Fig. 17 Ion concentrations in Moroheiya.

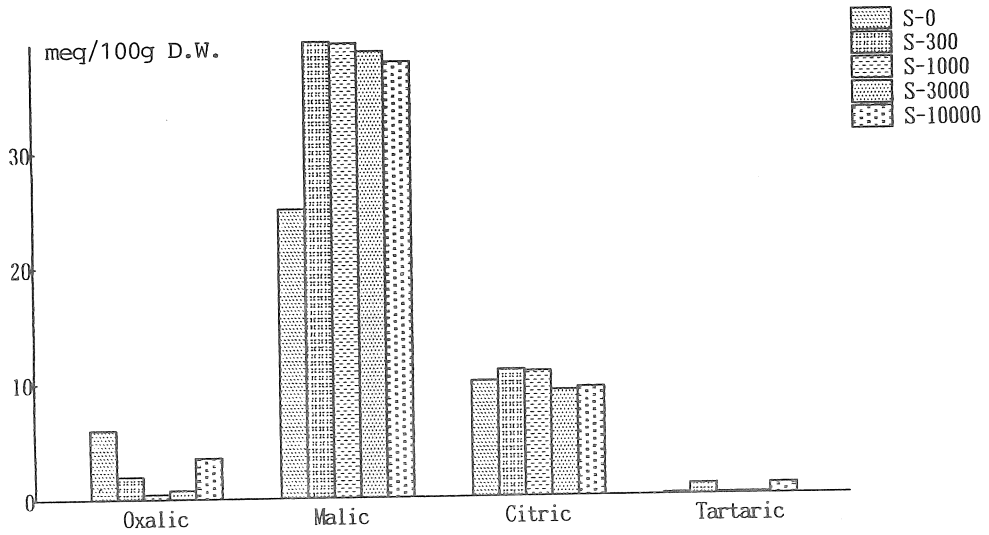


Fig. 18 Organic acid concentrations in Komatsuna.

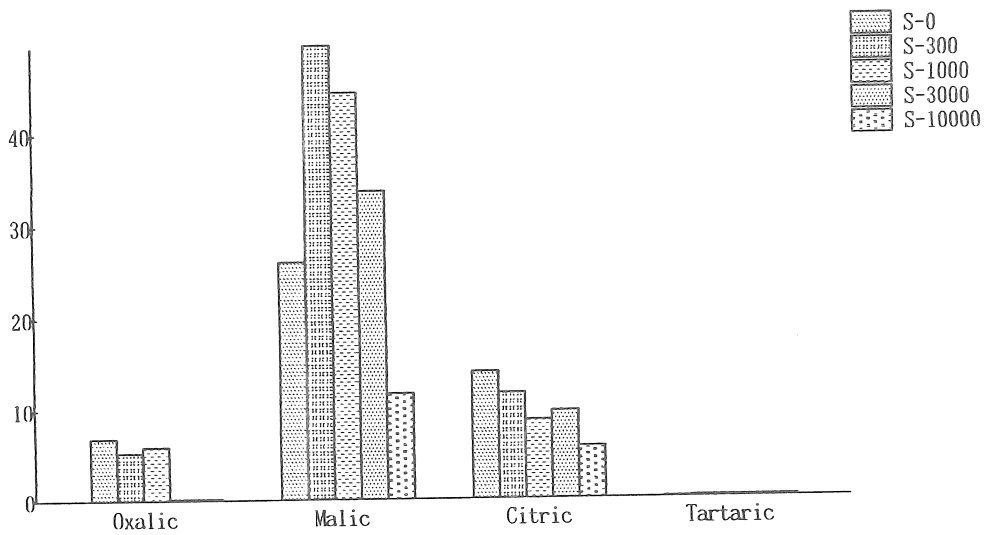


Fig. 19 Organic acid concentrations in Kosaitai.

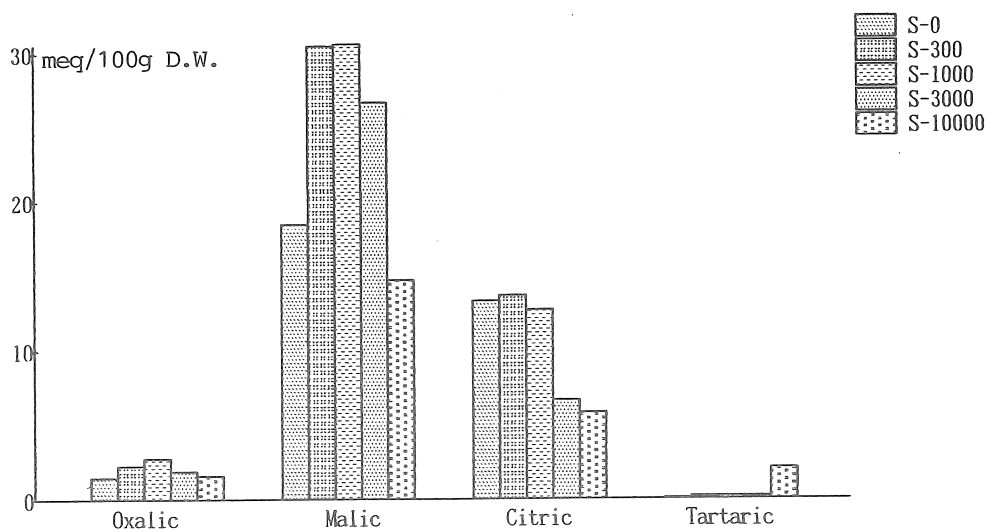


Fig. 20 Organic acid concentrations in Sparkler.

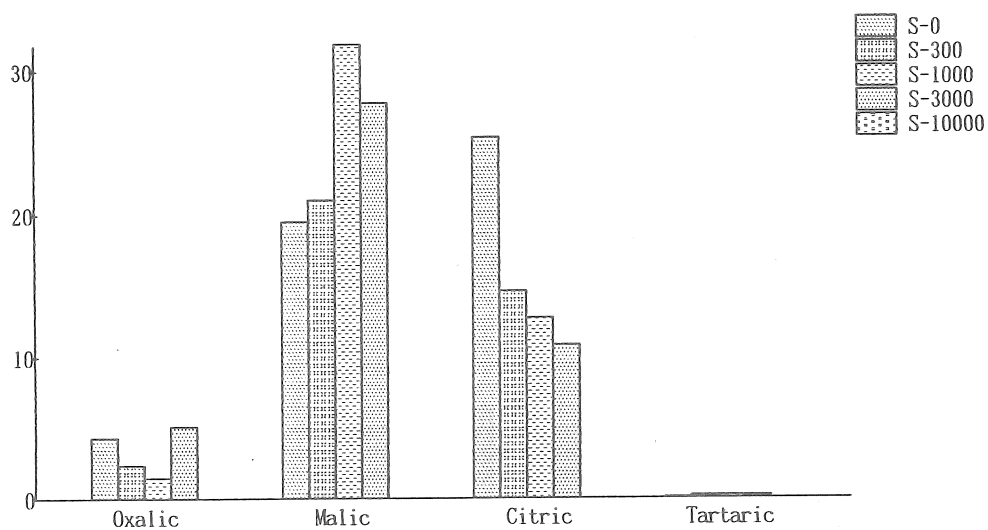


Fig. 21 Organic acid concentrations in Takafuji.

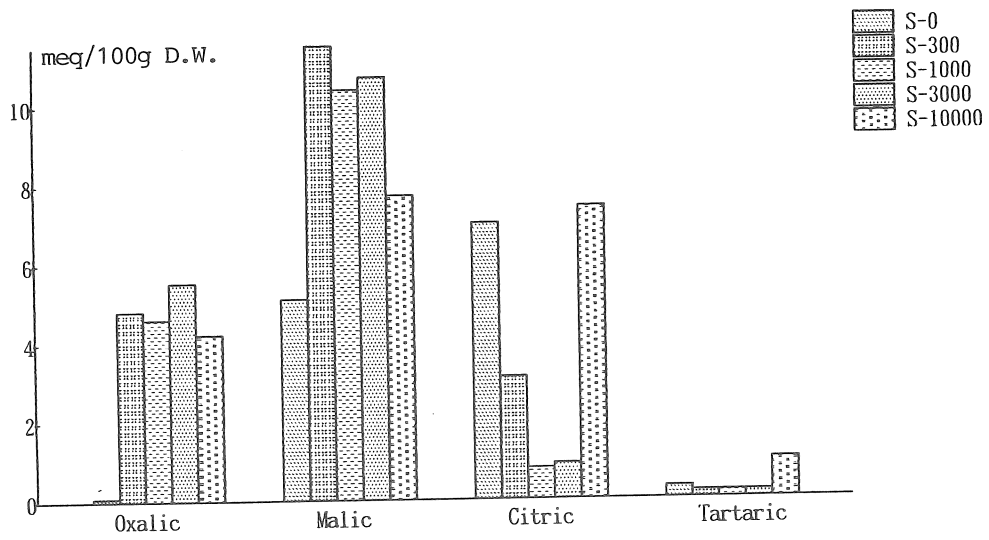


Fig. 22 Organic acid concentrations in Hit-green.

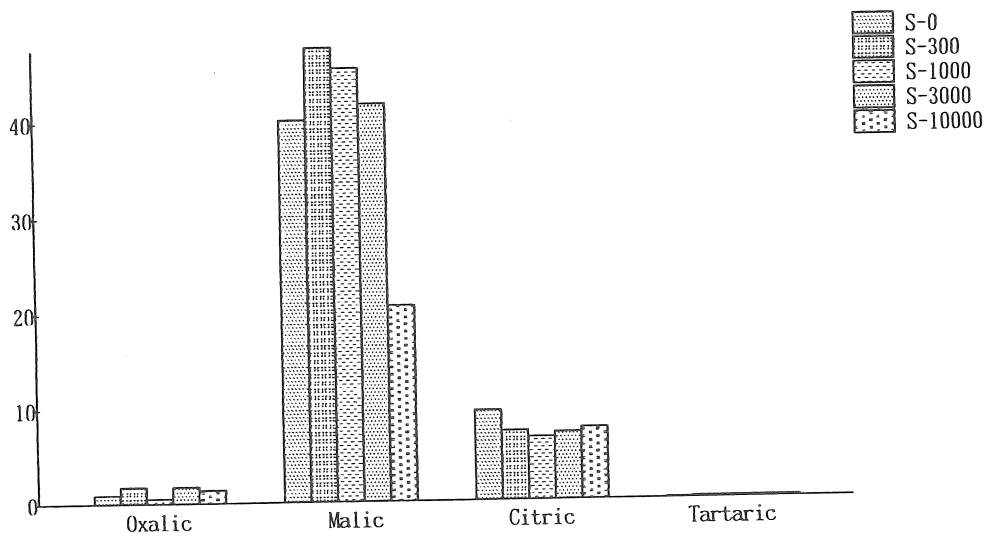


Fig. 23 Organic acid concentrations in Mibuna.

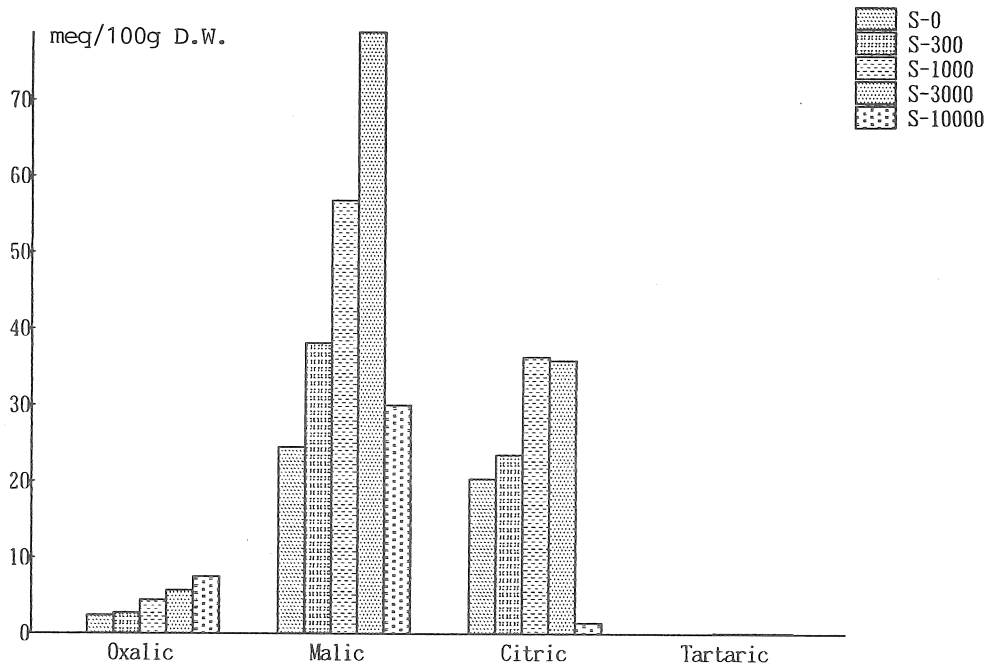


Fig. 24 Organic acid concentrations in Moroheiya.

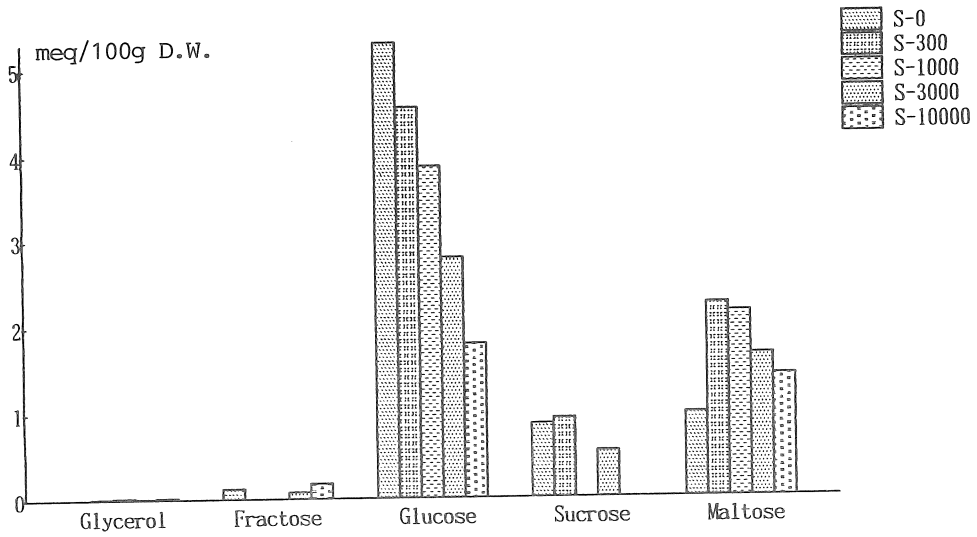


Fig. 25 Saccharide concentrations in Kosaitai.

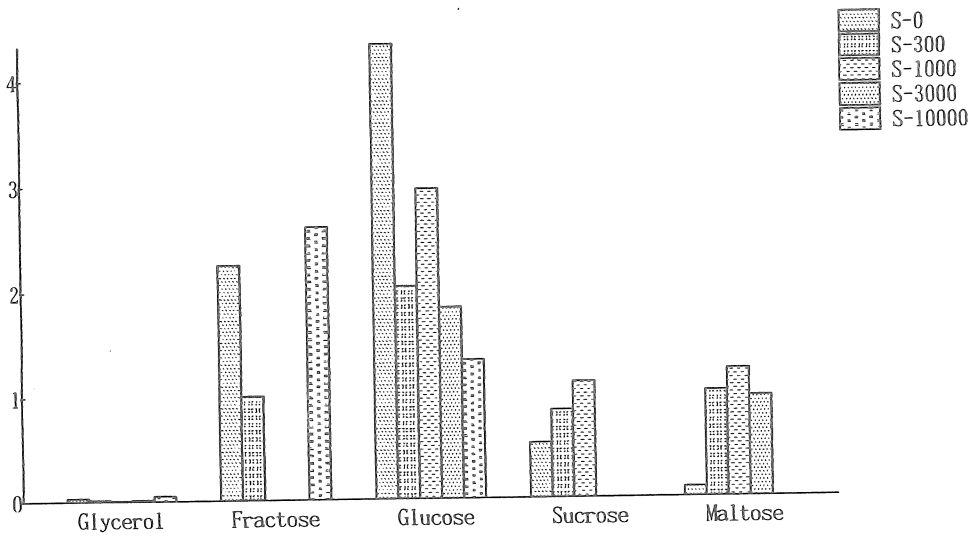


Fig. 26 Saccharide concentrations in Komatsuna.

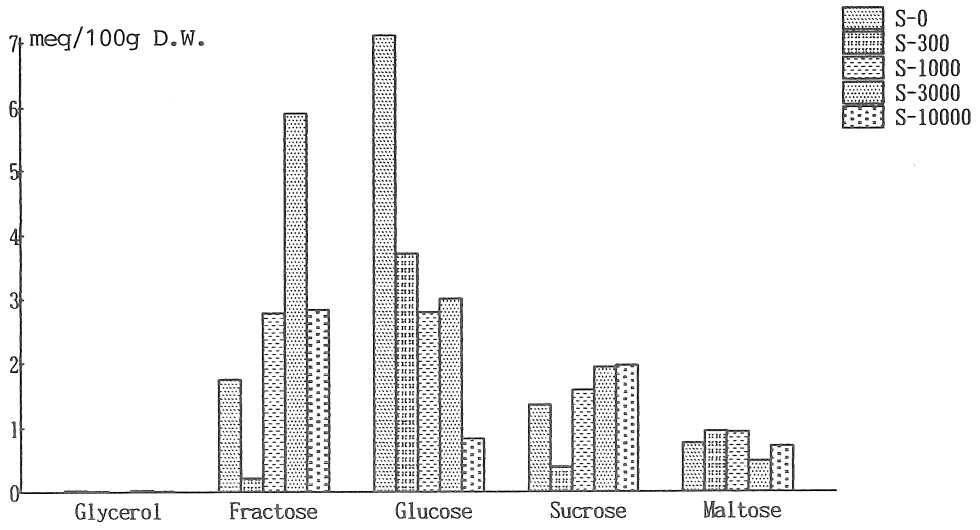


Fig. 27 Saccharide concentrations in Sparkler.

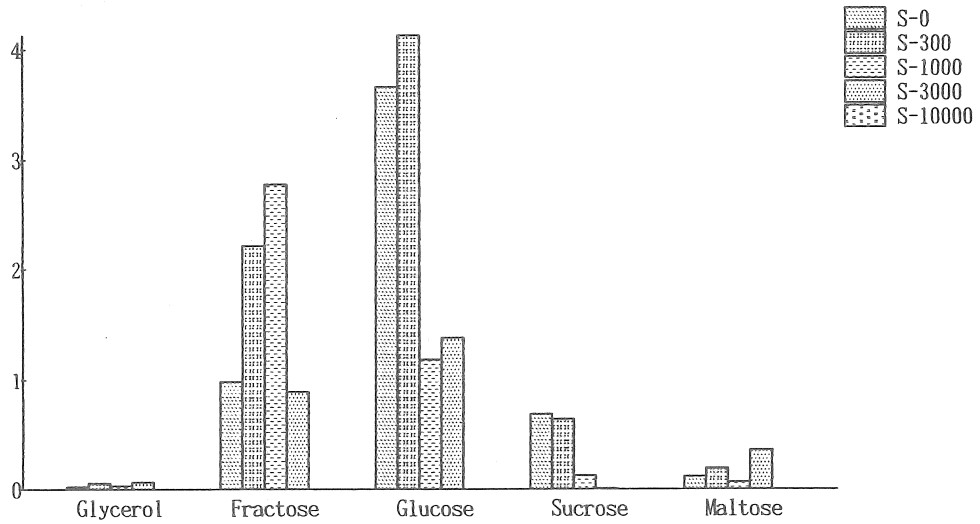


Fig. 28 Saccharide concentrations in Takafuji.

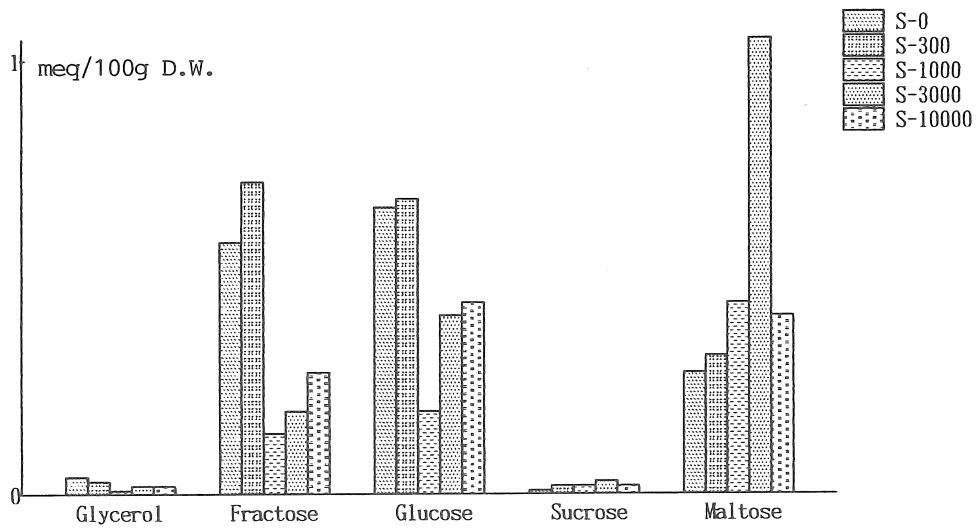


Fig. 29 Saccharide concentrations in Hit-green.

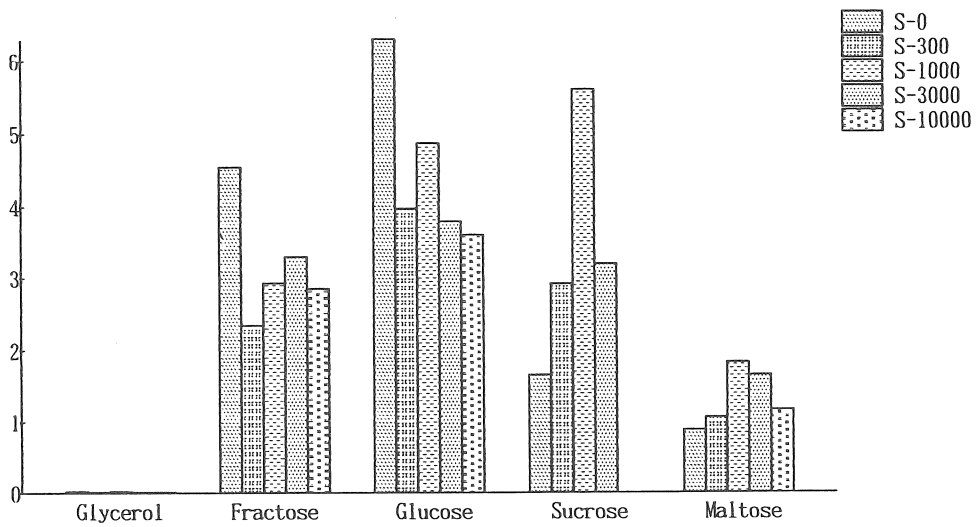


Fig. 30 Saccharide concentrations in Mibuna.

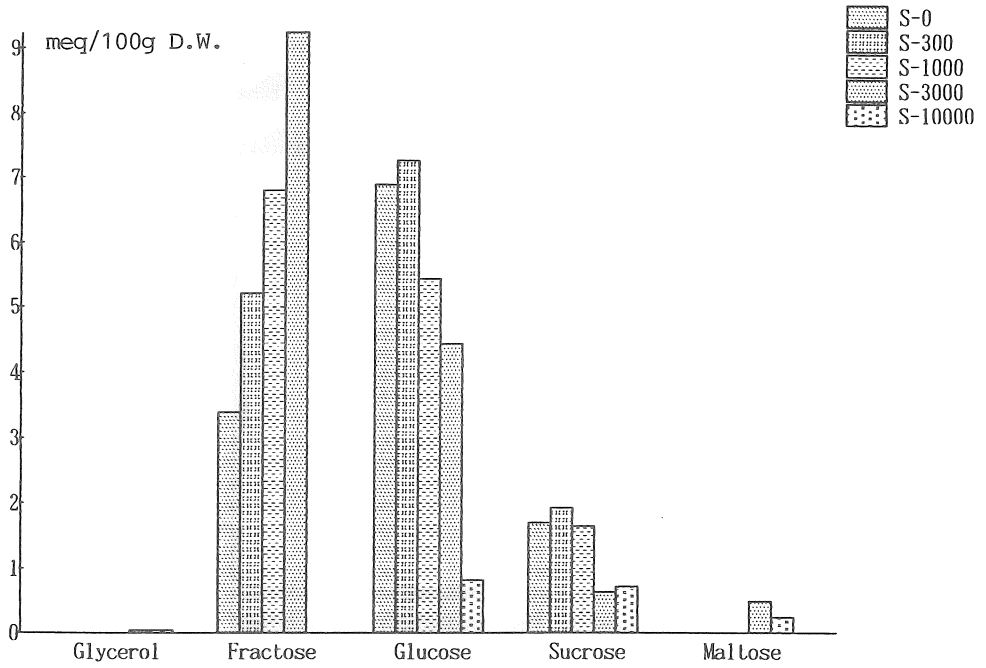


Fig. 31 Saccharide concentrations in Moroheiya.



Fig. 32 Ion concentration in *Rhizophora stylosa* leaves.

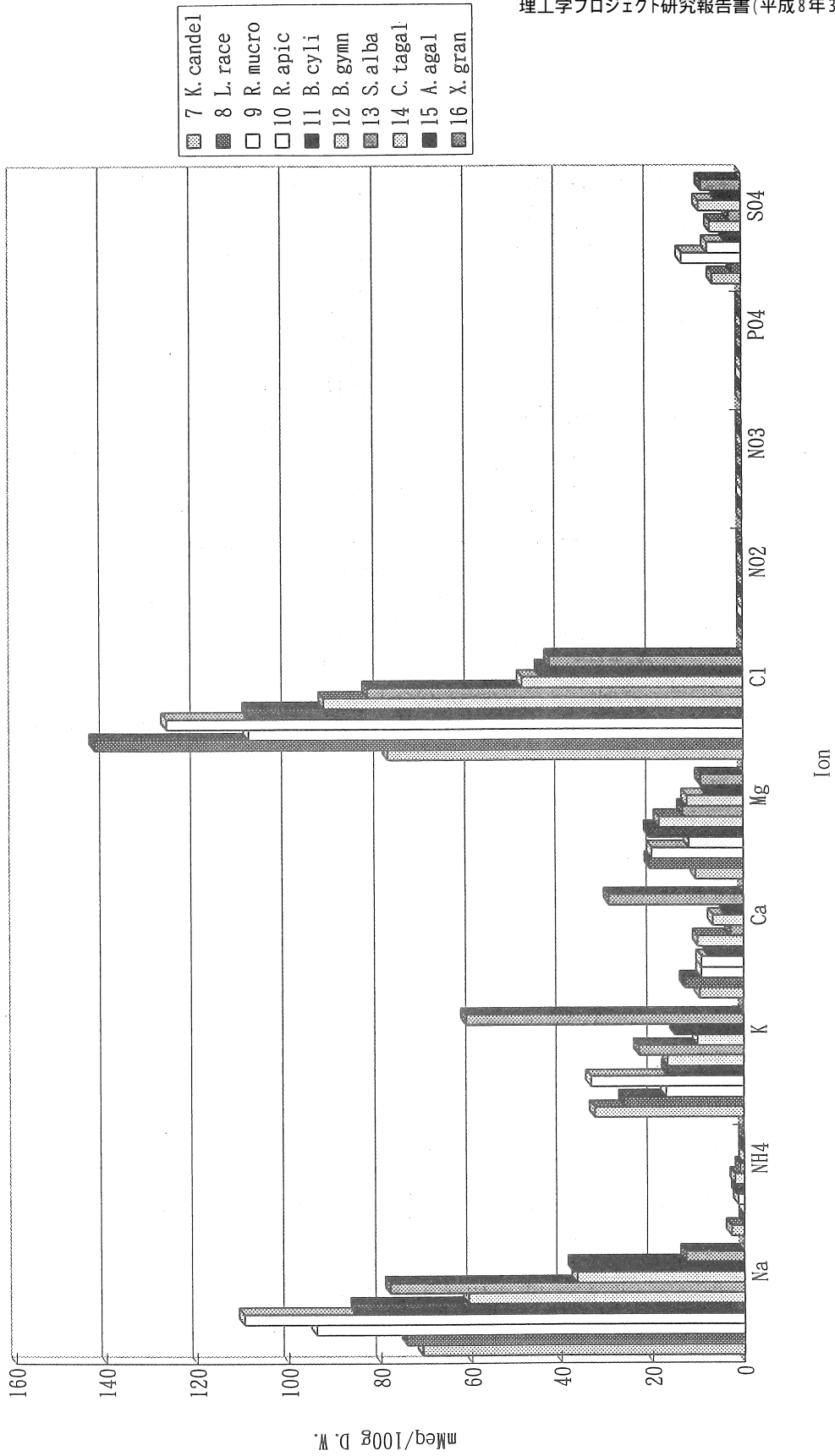
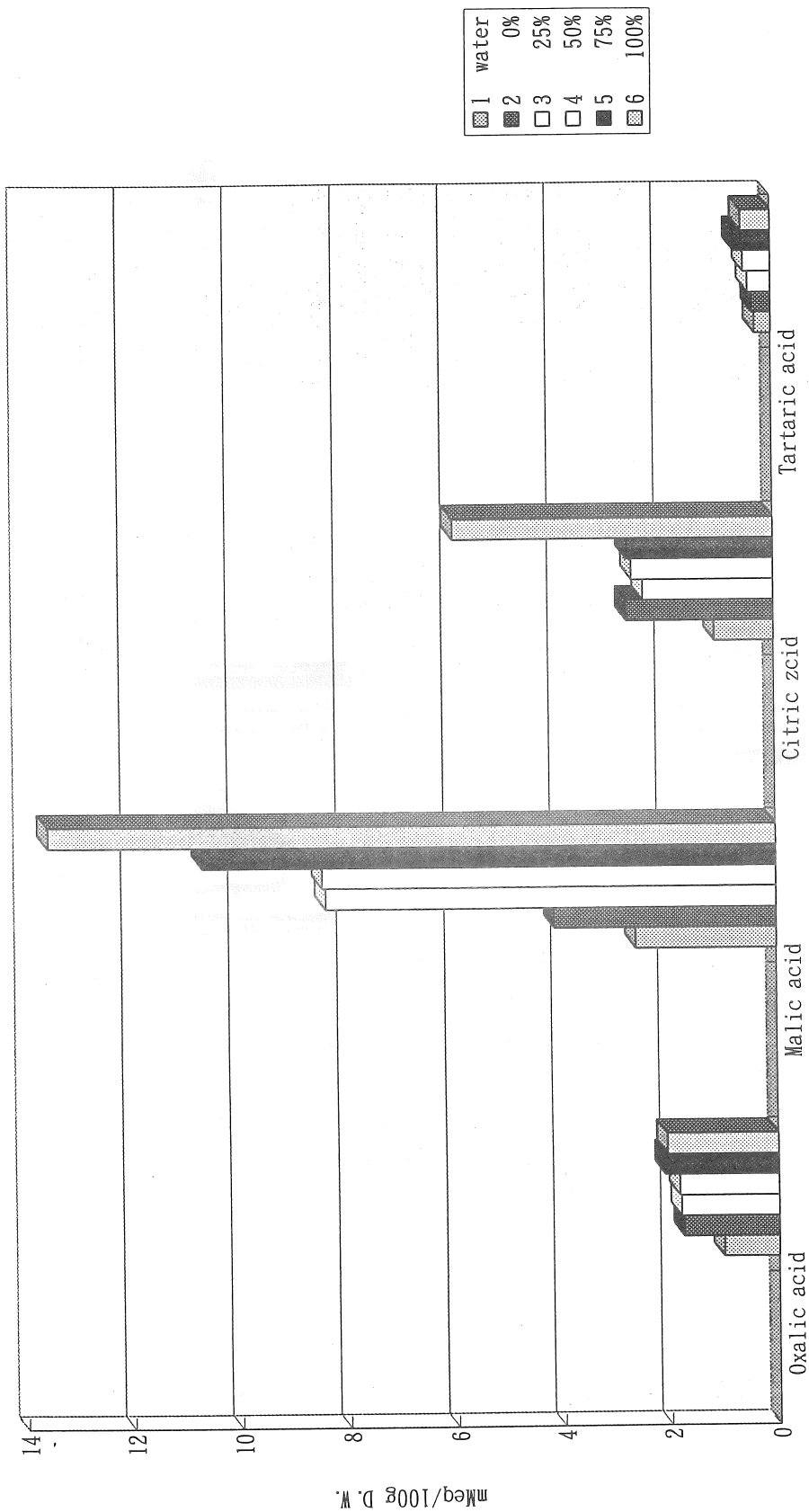


Fig. 33 Ion concentration in various Mangrove leaves.



Organic acids

Fig. 34 Organic acids in *Rhizophora stylosa* leaves.

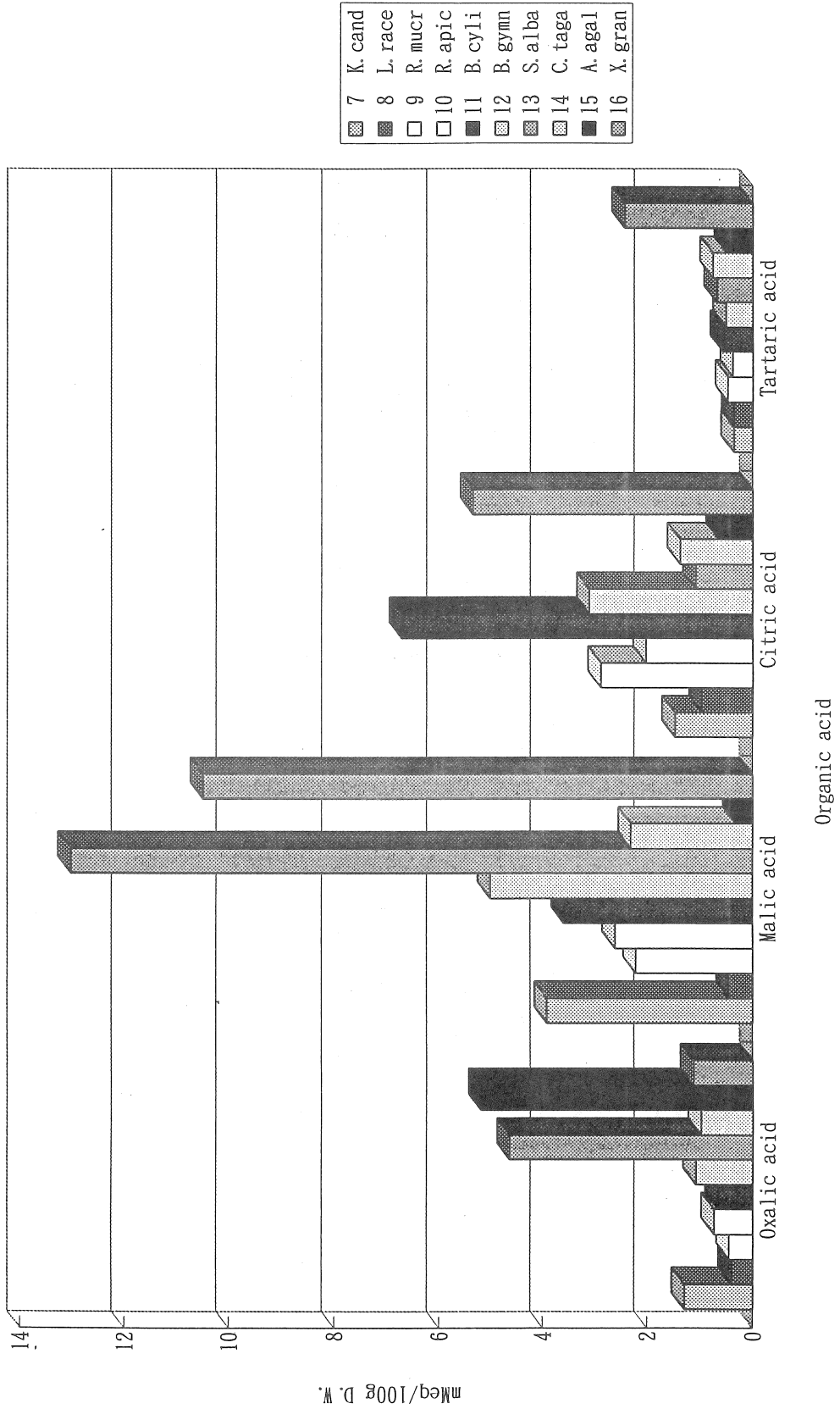


Fig. 35 Organic acids in various Mangrove leaves.

プロジェクト 助成研究報告書 (理工学)
Project Research Report 1992-1994
technology

平成8年3月
March, 1996

財団法人 ソルト・サイエンス研究財団
The Salt Science Research Foundation

〒106 東京都港区六本木 7-15-14 塩業ビル
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106 Japan

Tel. 03-3497-5711 / Fax. 03-3497-5712
