

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：16401  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2008～2011  
 課題番号：20380181  
 研究課題名（和文） シリカセラミックスによる環境汚染物質の吸着・分解能力とその応用に関する研究  
 研究課題名（英文） Development of potential silica ceramic for removing the toxic metals from aqueous phase.  
 研究代表者  
 宗景 志浩（MUNEKAGE YUKIHIRO）  
 高知大学・名誉教授  
 研究者番号：50036745

研究成果の概要（和文）：鹿沼土や赤玉土等を素材に熱処理を行ってシリカセラミックスを作成した。これを使って環境汚染物質（重金属類、富栄養化物質、抗生物質）の吸着能・分解能を調べ、その応用に関して検討した。ここではシリカセラミックスの物理・化学的特性とその改良法、活性化法、有害重金属（ $Hg^{2+}$ , Cd, As, Cs）の吸着除去能、カラムを用いた実用化への展開に限って取りまとめる。

研究成果の概要（英文）：Silica ceramics were made of Kanuma soil, Akadama soil and other soils. Removal of environmental hazardous substances (toxic metals, eutrophication substances and antibiotics) from aqueous phase by using silica ceramics were investigated. In this report, physical and chemical characteristics of silica ceramics, its improvement, activation method, removal capacity of toxic metals ( $Hg^{2+}$ , Cd, As and Cs) and application by using column were integrated.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：シリカセラミックス、吸着除去、環境浄化、金属酸化物、有害重金属汚染、水銀汚染、セシウム汚染、化学物質汚染

## 1. 研究開始当初の背景

東南アジアの発展途上国では、難分解性の化学物質や重金属による環境汚染が深刻な問題を引き起こしつつある。環境浄化法の一つとして、安価でかつ2次汚染のないシリカセラミックスによる吸着除去法を提案したが、その基礎的・応用的研究は十分ではなかった。

## 2. 研究の目的

シリカセラミックの物理的・化学的特性と

有害金属(As, Cd,  $Hg^{2+}$ , Cs)の吸着除去能の解明、その改良(MSM)、実用化に向けてカラムを用いた吸着除去法の試みとその吸着除去能を明らかにした。バクテリア、紫外線、光触媒等と組み合わせたシリカセラミックスによる抗生物質や富栄養化物質の吸着・分解等については、ここではふれない。

## 3. 研究の方法

実験には日本各地から6種の土類(S<sub>1</sub>; シラス上層、S<sub>2</sub>; 同中層、S<sub>3</sub>; 貝化石、S<sub>4</sub>; 凝灰岩 S<sub>5</sub>;

赤玉土、S<sub>6</sub>(鹿沼土)とベトナム中部のエビ養殖池で採取した粘土(S<sub>7</sub>)を用いた。これらの土や粘土を乾燥し、乳鉢と乳棒で一様にすりつぶし、0.404mm メッシュのふるいを通すものを実験に供した。

(1) XRD、SEM-EDS 分析

供試土の鉱物特性は XRD により、形態と化学的特性は SEM-EDS を用いて分析した。

(2) 有害金属(HM)吸着土・酸化物の探索

有害金属(As, Cd, Hg<sup>2+</sup>, Cs)を除去する土類および酸化物を探索した。7種土類および酸化物(MgO, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO および CuO)の吸着効果(MRE)を調べた。MRE は次式で推定した。

$$MRE = (C_i - C_f) / [M (t_f - t_i)]$$

$$\text{または、} = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100 \quad (1)$$

ここに、C<sub>i</sub>、C<sub>f</sub>は初期濃度、最終濃度、t<sub>i</sub>、t<sub>f</sub>は初期時間、最終時間、Mは吸着材質量である。

(3) 吸着除去能の推算

シリカセラミックの吸着除去能を知るために、ガラス瓶に金属汚染水 100cc と吸着材を投入し、25℃、攪拌下で定時間ごとに 0.5cc 採水し、0.45 μm メンブレンフィルター通過水の濃度を測定した。吸着される重金属量 q<sub>e</sub> (mg/g)は次式で計算される。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (2)$$

ここに、V(L)は汚染水の体積、M(g)は吸着材の質量、C<sub>0</sub> (mg/L)は初期濃度、C<sub>e</sub> (mg/L)は平衡状態での濃度である。

実験結果のフィッティングには次に示す Langmuir、Freundlich の等温吸着式を適用した。

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

ここに、Q<sub>m</sub> (mg/g)、K<sub>L</sub> (l/mg)は Langmuir 平衡定数、K<sub>f</sub>、1/n は Freundlich 定数、q<sub>e</sub> (mg/g)は吸着材の単位投入量に対する吸着量である。

4. 研究成果

(1) 金属吸着用シリカセラミックスの開発

① 土類・粘土の特徴

実験土 7 種のうち S<sub>4</sub>、S<sub>5</sub>、S<sub>7</sub> の XRD パターンを図-1 に示す。S<sub>1</sub> および S<sub>3</sub> には主として曹長石と結合したクォーツが、S<sub>5</sub> (赤玉土)にはカルシウムモルデナイトが、S<sub>6</sub> (鹿沼土)に

は灰長石が、S<sub>7</sub> (粘土)には曹長石および灰長石が、S<sub>2</sub>には灰長石が優先するが曹長石もわずかに、S<sub>4</sub> (凝灰岩)にはクォーツとマグネシウムカルサイトが優先的に存在する。

SEM-EDS 分析による形態学的構造(図-2)と化学成分(表-1)を調べた。土粒子の顕微鏡による形態学的特徴は明らかで、S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> に比べ結晶性の粒子が少なく、表面に多数の微小孔が見られる。

さらに、化学成分を見ると、S<sub>4</sub>を除く6種の土類にはSiO<sub>2</sub> (21.83-78.58%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.13-38%)およびFeO(0.835-9.85%)が多く含まれる。S<sub>4</sub>にはCaOが65.36%含まれ、つづいてSiO<sub>2</sub>が21.83%と多かった。SiO<sub>2</sub>の含有割合はS<sub>1</sub>で最高で、S<sub>4</sub>で最低であった。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はS<sub>4</sub>で最低、S<sub>6</sub>で最高であった。CuOはわずかながらS<sub>5</sub>(2.53%)、S<sub>6</sub>(3.66%)およびS<sub>7</sub>(2.36%)に含まれた。MgOはS<sub>7</sub>(9.51%)で多く含まれる。ここで調べた7種の土類以外にゼオライト、蛇紋岩、ドロマイトなども有望である。

② 有害金属(HM)吸着土の特定

金属除去能(MRE)は、図-3によると、As および Cd ではそれぞれ 0.14-6.1 μg/L/g/h、4.1-6.34 μg/L/g/h、Hg<sup>2+</sup>および Cs では平衡状態でそれぞれ 0.19-0.37mg/g、0.071-0.59 mg/gであった。S<sub>7</sub>およびS<sub>4</sub>はAsとCdの除去能が最高で、S<sub>5</sub>ではHgとCsのそれが他の土類に比較し高かった。これらの結果より有害金属の吸着能は土や粘土に含まれるミネラ

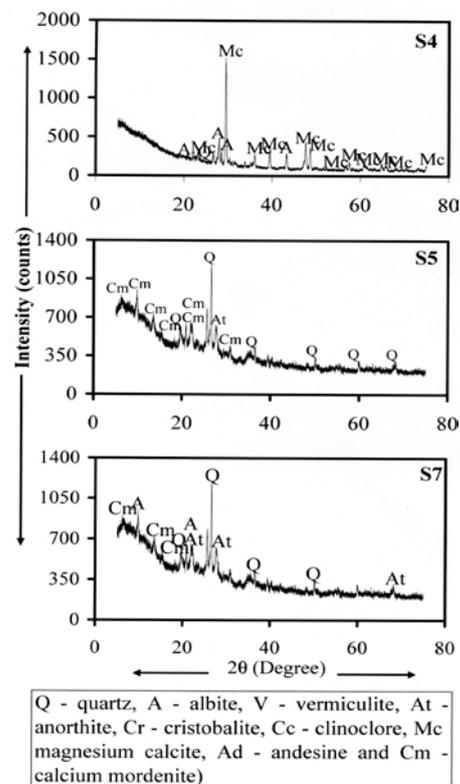


図-1 実験土の XRD パターンと含有鉱物

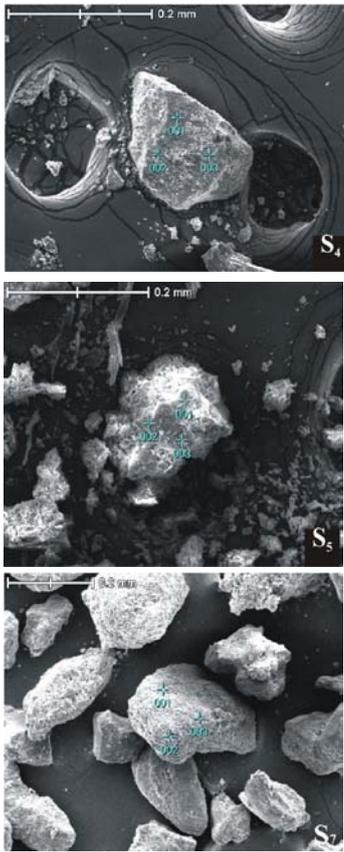


図-2 SEM 電子顕微鏡写真 (S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>7</sub>)

表-1 実験土の含有化学成分の割合

Chemical composition (wt.%)	Types of soils		
	Tuff S <sub>4</sub>	Akadama S <sub>5</sub>	Clay S <sub>7</sub>
SiO <sub>2</sub>	21.9	58.1	41.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	25.8	32.66
FeO	7.75	6.67	9.85
K <sub>2</sub> O	0.48	1.90	0.84
CaO	65.4	1.91	0
CuO	0	2.6	2.36
Na <sub>2</sub> O	0.09	1.12	0.42
MgO	1.3	0.69	9.51

ル成分と酸化金属の量によって決まる。

③ 酸化物 (ミネラル) の吸着特性

図-4 によると酸化物 (ミネラル) の金属除去能 (MRE) は、As では 28.84-99%、Cd では 16.01-47.8%であった。また、Hg<sup>2+</sup> (以下 Hg とする) は 0.067-1.25mg/g、Cs は 0.081-2.71 mg/g であった。MgO は Cd、Hg、Cs の吸着に対して最も高く、ZnO は As に対し最大の金属除去能を示した。

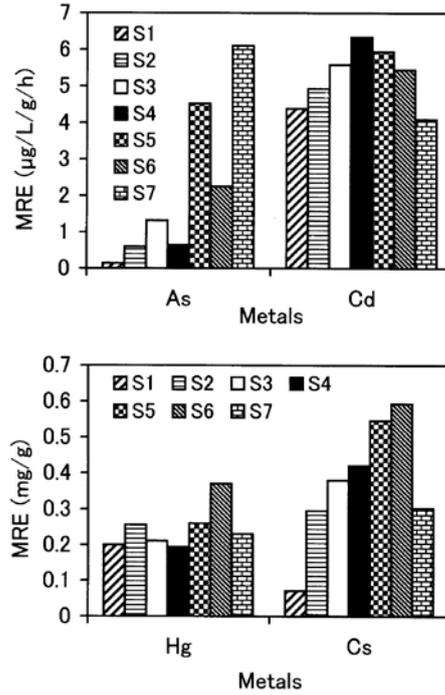


図-3 土類 7 種 (S<sub>1</sub>-S<sub>7</sub>) の MRE

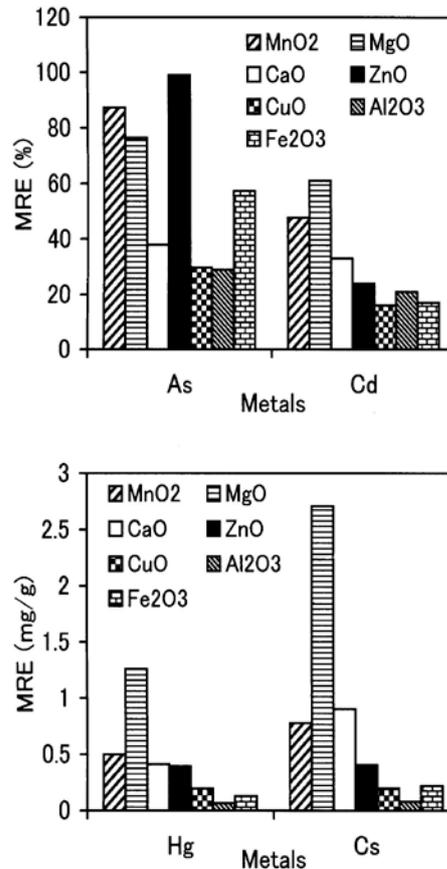


図-4 酸化物 (ミネラル) の MRE

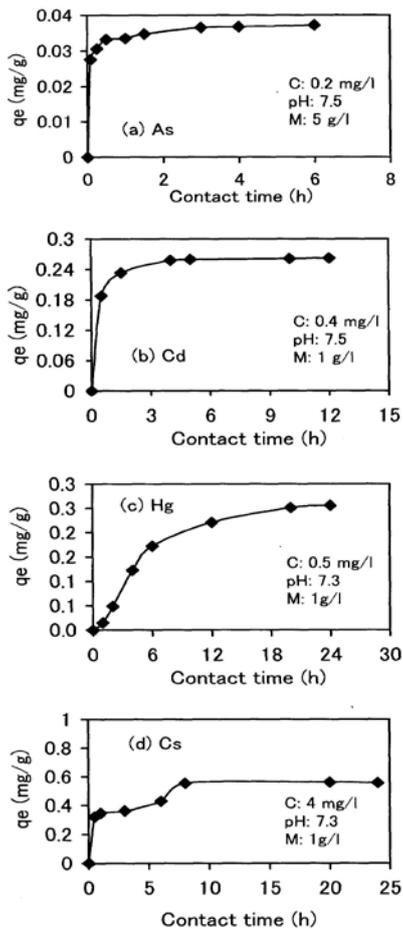


図-5 接触時間の影響

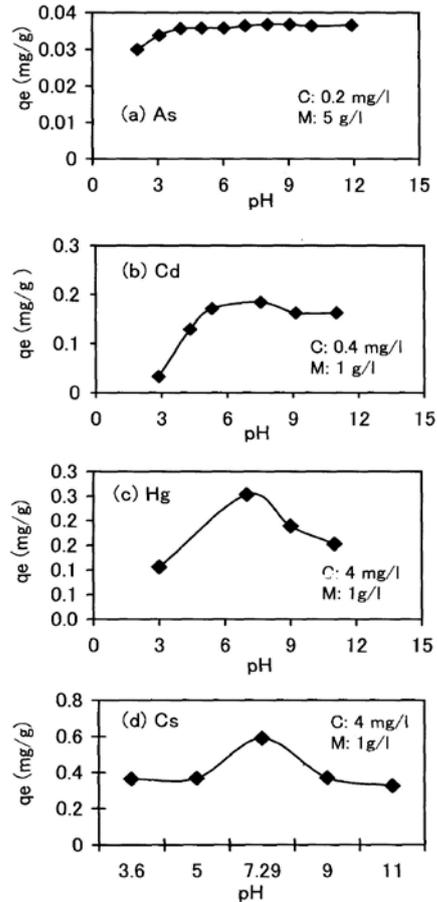


図-6 pHの影響

#### ④ 改良シリカセラミックス(CSM)の作成

粘土  $S_7$  と金属酸化物  $ZnO$  を用いて As の吸着能の高い媒体(As-CSM)を、 $S_4$ (凝灰岩)と  $MgO$  を用いて Cd の吸着媒体(Cd-CSM)を、 $S_5$ (赤玉土)と  $MgO$  を用いて Hg および Cs の吸着媒体(Hg/Cs-CSM)を作成した。これらの混合物を  $900^\circ\text{C}$  までゆっくり加熱処理した。酸化物の混合比は 1-5%で有害金属を効率的に吸着するものが得られた。

#### (2) 改良シリカセラミックス(CSM)の吸着

##### ① 接触時間の影響

有害金属の吸着に対する接触時間の影響を図-5に示す。いずれのCSMも吸着は最初急激に進み、漸次低下する。平衡状態に達する時間はAs、Cd、HgおよびCsでそれぞれ2、1.5、8、10時間であった。

##### ② pHの影響

図-6は吸着能に対する有害金属のpHの影響を示したものである。As、Cd、HgおよびCsでは、それぞれpH=8.0、7.5、7、7.3付近で有害金属の除去量は最大となる。この結果、有害金属の最大吸着能はpH平衡で得られることがわかる。

##### ③ 吸着材投入量の影響

有害金属に対する吸着材投入量の影響を図-7に示した。投入量が増すと有害金属の吸着量は減少し、一定値に近づく。

##### ④ CSMの等温吸着曲線

図-8には改良シリカセラミック(CSM)に対する有害金属の吸着量および等温吸着曲線を示した。縦軸にはCSMの単位投入量に対する有害金属の吸着量を、横軸には平衡時の濃度を取った。単位セラミック投入量に対する吸着量は、投入量が多い場合に比べ、少ない場合がより多くなる。投入量の増加に伴う吸着量の減少は静電的相互作用の影響と考えられる。今回の実験条件下ではAs、CdはLangmuir、Freundlich式のいずれも、Hg、CsはLangmuir曲線がよく適合した。表-3に計算結果を示す。

##### ⑤ 化学薬品によるCSMの活性化

Hg/Cs用CSMの活性化法について調べた。1%の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ による活性化をおこなうと、Hgの吸着は25%、5%の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ では127%の増加が見られ、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ による活性化では70%の効果が認められた。他のCSMやゼオライト等においても

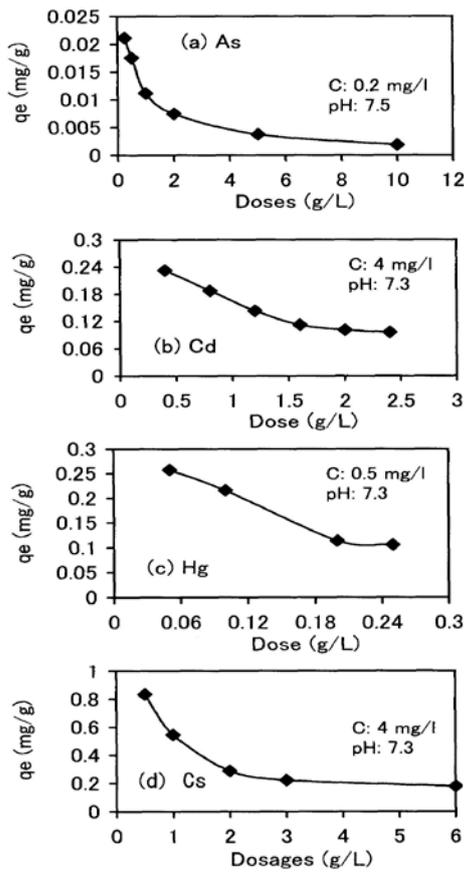


図-7 吸着材投入量の影響

この活性化法が応用できると考えられる。

⑥ CSM 封入カラムによる重金属の吸着

直径 0.5cm 長さ 15cm のオープンカラムに CSM を封入し両端を有孔シリコンゴムで閉じた。一端から有害金属を含む汚染水を流し、他端から流出する汚染水中の有害金属の濃度を測定した。流入(出)速度が 10ml/min の場合の結果を表-2 に示した。その結果、流出水の有害金属濃度は低下し、吸着効果は明らかである。水中に流出した有害金属の場合、カラム吸着法は吸着材の交換、再生化等もし易いと考えられるが、さらにカラムの内径、長さ、流量、内部圧力を変えた詳細な実験を要する。

表-2 CSM カラムの吸着効果

Challenged metal	Influent Conc. (mg/l)	Effluent Conc. (mg/l)	Total removal mg/l(%)
As	1.0	0.67	0.33(33)
Cd	1.0	0.46	0.54(54)
Hg	2.0	0.75	1.25(62)
Cs	2.5	0.35	2.14(85)

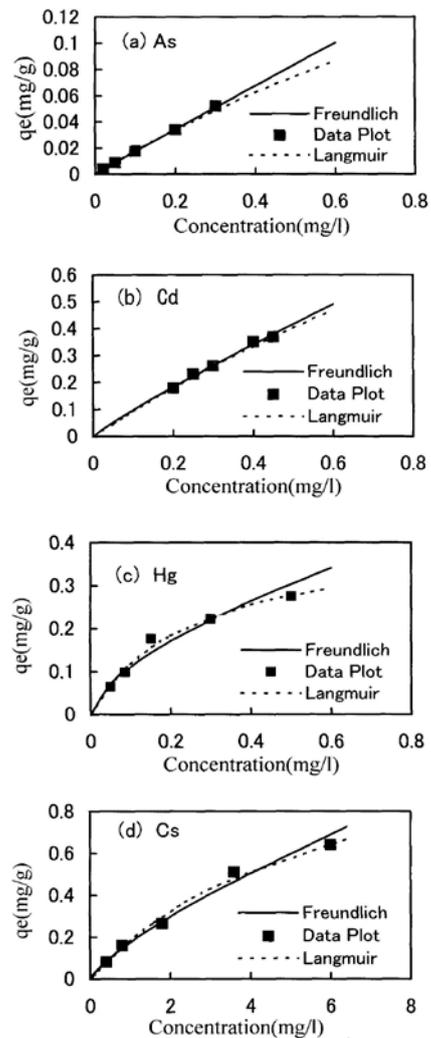


図-8 CSM の等温吸着曲線

表-3 Langmuir, Freundlich 定数

CSM	Langmuir		Freundlich	
	$K_L$ (l/mg)	$Q_m$ (mg/g)	$1/n$	$K_F$
(a) As	0.4839	0.3852	0.9692	0.1648
(b) Cd	0.4009	2.4190	0.8988	0.7777
(c) Hg	3.8284	0.4213	0.6308	0.4705
(d) Cs	0.1616	1.3123	0.7695	0.1742

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① Bhakta, J.N., Ohnishi, K., Munekage, Y., Characterization of lactic acid bacteria-based probiotic of heavy metal (Cd and Pb) sorbent, *Journal of Applied Microbiology*, refereed, Accepted, 2012.
- ② Bhakta, J.N., Munekage, Y., Identification of potential soil adsorbent for the removal of toxic metals (As, Cd and Pb) from aqueous phase,

*International Journal of Environmental Science and Technology*, refereed, Accepted, 2012.

- ③ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Isolation and identification of cadmium and lead resistant lactic acid bacteria for applying as metal removing probiotic, *International Journal of Environmental Science and Technology*, refereed, Accepted, 2012.
- ④ Bhakta, J.N., Munekage, Y., A comparative SEM-EDS elemental distribution of mud in coastal aquaculture ponds, *Journal of Applied Science and Environmental Management*, refereed, 15(1), 2011, 37-40.
- ⑤ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Mercury(II) Adsorption onto the magnesium oxide impregnated volcanic ash soil derived ceramic from aqueous phase. *International Journal of Environmental Research*, refereed, 5(3), 2011, 585-594.
- ⑥ Bhakta, J.N., Ohnishi, K. Munekage, Y., Isolation and probiotic characterization of arsenic-resistant lactic acid bacteria for uptaking arsenic. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, refereed, 3(4), 2010, 167-174.
- ⑦ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Mercury removal by some soils of Japan from aquatic environment. *Environmental Engineering and Management Journal*, refereed, 9(4), 2010, 503-510.
- ⑧ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Spatial distribution and contamination status of arsenic, cadmium and lead in some coastal shrimp (*Macrobrachium rosenbergii*) farming ponds of Viet Nam. *Pacific Journal of Science and Technology*, refereed, 11(1), 2010, 606-615.
- ⑨ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Antibiotic resistant bacteria in mud of shrimp farming ponds and bacterial degradation of antibiotic. *Electronic Journal of Biology*, refereed, 6(1), 2010, 1-5.
- ⑩ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Hg adsorption stoichiometry of ceramic and activated carbon under different pH and temperature. *ARPV Journal of Engineering and Applied Science*, refereed, 4, 2009, 52-59.
- ⑪ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Distribution and potential impact of metal pollutants in the coastal environment: A case study with special reference to coastal aquaculture in red river delta of Viet Nam. *Electronic Journal of Biology*, refereed, 5(2), 2009, 22-27.
- ⑫ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Degradation of antibiotics (Trimethoprim and Sulphamethoxazole) pollutants using UV and

TiO<sub>2</sub> in aqueous medium. *Modern Applied Science*, refereed, 3(2), 2009, 3-13.

[学会発表] (計 9 件)

- ① Bhakta, J.N., Munekage, Y., Characterization of cesium removal potentiality of some specific soils to reclaim aquatic environment, Book of abstracts to the WISER final conference (Current question in water management), Jan, 25, 2012, Tallinn, Estonia.
- ② Bhakta, J.N., Munekage, Y., Impregnation of copper into kanuma volcanic ash soil to improve mercury sorption capacity, Proceedings of World Academy of Science Engineering and Technology, vol 61, Jan, 15, 2012, Swiss, Zurich, 252-256.
- ③ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Improvement of mercury(II) removal from water by activated ceramic: Sorption isotherm. 8<sup>th</sup> WSEAS International Conference on Mathematical Biology and Ecology (MABE'11), Jan, 29, 2011, Puerto Morelos, Mexico.
- ④ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Removal of mercury(II) from aqueous phase using ceramic, International conference on Development, Energy, Environment, Economics (DEEE'10), Dec, 1, 2010, Tenerife, Spain.
- ⑤ Bhakta, J.N., Munekage, Y., Effects of some metal oxides in Arsenic removal capacity of soil from aquatic environment, Conference on Emerging Technologies in Environmental Science and Engineering (R. Khan, R.H. Harooqi, F. Basheer, Eds.), Oct, 27, 2009, Aligarh Muslim University, India, pp 575-582.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宗景 志浩 (MUNEKAGE YUKIHIRO)  
高知大学・名誉教授  
研究者番号：50036745

### (2) 研究分担者

吉田 徹志 (YOSHIDA TETUSI)  
愛媛大学・連合農学研究科・教授  
研究者番号：10145112  
益本 俊郎 (MASUMOTO TOSHIRO)  
高知大学・教育研究部自然科学系・教授  
研究者番号：10238917

### (3) 連携研究者

BHAKTA J.N (バクタ ジャティンドラ ナース)  
UNIVERSITY Of KALAYANI, INDIA,  
International Centre of Ecological  
Engineering (ICEE) Associate Professor  
研究者番号：80535237