

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23510100

研究課題名(和文) 超多孔質磁性クライオゲルを用いた地下水砒素汚染への応用

研究課題名(英文) Development of hybrid adsorbents of magnetite/cryogel for removal of arsenic from groundwater

研究代表者

大榮 薫 (Ohe, Kaoru)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：00315350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アジア諸国で深刻な社会問題になっている砒素で汚染された地下水に適用することを目的として、マグネタイト/クライオゲルハイブリッド吸着材を開発し、砒素の除去システムを構築する。マグネタイト/クライオゲルハイブリッド吸着材を氷点下で調製しマクロ孔をもつ多孔体を得た。ポリアクリルアミドゲルはモノリス型にアルギン酸は球状体に形状加工し、バッチ法により砒素の吸着特性を評価した。また、モノリス型ハイブリッド吸着材を用いてカラム法により砒素の除去法を確立した。

研究成果の概要(英文)：The hybrid adsorbents of magnetite/cryogel were developed to apply the groundwater contaminated arsenic in Asia. The removal system of arsenic was investigated based on adsorption technique. Monolith and beads of the hybrid adsorbents prepared with ice as template under freezing were macroporous materials. The adsorption properties of arsenic using monolith and beads of the hybrid adsorbents were investigated by batchwise method. The column method was conducted to develop the removal process of arsenic using monolith of the hybrid adsorbents.

研究分野：分離分析化学

キーワード：クライオゲル 砒素除去 マグネタイト ハイブリッド モノリス型吸着材 水溶性高分子 多孔体

### 1. 研究開始当初の背景

バングラデシュ、ミャンマー、モンゴルなどアジア地域において、自然由来あるいは鉱山開発による河川や地下水の砒素汚染が深刻な環境問題になっている。砒素は毒性の高い元素として知られており、無機態、有機態の多くの化学形態をとるがとりわけ無機態は有機態よりもはるかに高い毒性をもつことが知られている。ここに示した汚染はおもに無機態の砒素が原因であり、環境基準値を超える砒素濃度を含んだ地下水を摂取することにより、慢性砒素中毒、角化症などの健康障害をもたらすことから、早急な砒素対策が望まれている。

筆者らは、地球環境保全の観点からこれまでに水圏中からの有害元素の除去を目的に、バイオマス由来の有機高分子誘導体や機能性無機材料を開発に携わってきた。砒素除去に関して、砒素と高い親和性をもつ鉄と、セリウムあるいはチタンを組み合わせた二成分系酸化物が砒素吸着に効果的であることが確認されたが、これらの酸化物は微粉末であるため固液分離などの操作性が難しいことが現地において応用する上での問題点であった。そこで筆者らは、マグネタイトに着目した。マグネタイトは三価鉄と二価鉄で構成される複合酸化物で、逆スピネル構造をもつ磁性材料であることから、磁石を用いることによって容易に固液分離が行える。そして構造内に二価鉄をもつために三価砒素に対する選択性が期待される。筆者らはこれまでに高表面積をもつマグネタイトナノ粒子を合成し、溶液中で凝集しやすいことがわかった。マグネタイトの砒素の吸着性能の向上には、より高い分散性が重要であると考え、筆者らはその支持体としてクライオゲルに着目した。クライオゲルは水溶性高分子を氷点下で重合あるいは架橋し、凍結乾燥した多孔質ゲルであり、タンパク質の分離材として注目されているが、無機化合物とのハイブリッド化した例はほとんどない。本研究は、これとマグネタイトをハイブリッド化したマグネタイト/クライオゲル吸着材を開発し、砒素の除去システムの構築を達成するものである。

### 2. 研究の目的

鉱山開発あるいは自然由来による地下水や河川水の砒素汚染は深刻な社会問題であり、砒素除去技術の開発が急務となっている。マグネタイトは砒素の除去材として優れた吸着特性を有しているが、溶液中でマグネタイトナノ粒子同士の凝集が起こるため、その性能を十分に発揮できていない。本研究では、マグネタイトの分散性を向上させるための方法を明らかにするとともに、マグネタイト同様に磁性をもち三価鉄の二成分系酸化物のフェライトを合成し、砒素除去特性を評価する。そして砒素吸着材を分散させる支持体としてクライオゲルを用いる。クライオゲル

は氷点下で架橋あるいは重合し、凍結乾燥することで得られる多孔質ゲルである。マグネタイトとクライオゲルをハイブリッド化し、マグネタイトナノ粒子とクライオゲルの多孔質構造体を基盤とした磁性多孔質クライオゲルを開発し、操作が容易な環境保全型の砒素除去技術を構築する。

### 3. 研究の方法

本研究では、まずマグネタイトを含んだフェライトを合成し砒素の吸着挙動を評価した。その結果、pHや温度に対して高い安定性を示したマグネタイトとクライオゲルをハイブリッド化した吸着材を開発し、その砒素吸着特性を評価した。さらに、現地応用を目指し、砒素汚染水からの砒素除去試験を行った。

(1) フェライトの調製とそれを用いた砒素吸着特性

コバルトおよびマンガンフェライトを合成し、バッチ法により砒素の吸着に及ぼすpH、砒素濃度、反応温度の影響を調べ、砒素に対する吸着挙動を調べた。また、フェライトの溶解試験を行い、その安定性を調べた。

(2) マグネタイト/水溶性高分子クライオゲルハイブリッド吸着材の開発と砒素の吸着特性

#### ① モノリス型マグネタイト/クライオゲルハイブリッド吸着材の開発とその最適化

水溶性高分子にポリアクリルアミドゲルを用いた。マグネタイト/クライオゲルハイブリッド吸着材は(i)鉄溶液含浸法と(ii)マグネタイト分散法の二つの方法で調製された。(i)は、合成したクライオゲルを鉄溶液に含浸後、アルカリ溶液に浸漬してマグネタイトゲル内に析出させる方法であり、(ii)はクライオゲルの合成時にマグネタイトナノ粒子を加える方法である。アクリルアミドモノマーと架橋剤のモル比による壁厚影響、反応温度による細孔径への影響等を調べ、マグネタイトの支持体としてのクライオゲルの最適化を行った。次にマグネタイトのクライオゲル内への分散性を向上させるために共沈法+超音波、界面活性剤による表面被覆法およびマイクロ波加熱法をそれぞれ用いてマグネタイトを調製した。得られたマグネタイトに超音波を照射し、その分散安定性を調べた。そして、砒素の吸着挙動を調べ、ハイブリッド化に適したマグネタイトの開発を行った。(i)および(ii)で調製されたハイブリッド吸着材を創製し、砒素吸着におけるバッチ法およびカラム法により性能評価を行った。

#### ② マグネタイト/クライオゲルビーズの開発とその最適化

水溶性高分子にアルギン酸ナトリウムを用い、この水溶液にマグネタイトナノ粒子を加えて滴下法により-12℃でマグネタイト/アルギン酸クライオゲルビーズを調製した。これを用いて砒素の吸着特性を評価した。

### (3) 砒素汚染水からの砒素除去試験

バングラデシユの砒素汚染水を採取し、成分分析を行った結果を用いて模擬汚染水を調製し、砒素除去試験を行った。

## 4. 研究成果

### (1) フェライトの調製とそれを用いた砒素吸着特性

コバルトおよびマンガンフェライトを調製し、砒素の吸着特性を評価した。コバルフェライトによる pH 依存性では、pH<8 で 80%以上の高い吸着率を示し、pH>8 でゆるやかに吸着率は減少し、pH11 では 60%の吸着率を示した。マンガンフェライトの三価砒素の吸着は、pH<6.5 で 90%以上の吸着率を示し、pH>6.5 で吸着率は減少し、pH11 で 20%を示した。As(V)の吸着において、コバルトおよびマンガンフェライトは pH4-6 で 90%以上の吸着率を示し、pH>6 で吸着率は徐々に減少した。コバルトフェライトを用いた pH5, 7, 9 における三価砒素および五価砒素の飽和吸着量はマンガンフェライトよりも 1.5~2 倍量を示し、コバルトフェライトが砒素吸着に優れていた。これらの結果は、比表面積が高く、等電位点も高いことから、コバルトフェライトが三価砒素および五価砒素に対して高い吸着性能を示したと考えられる。コバルトフェライトの飽和吸着量はマグネタイトと同値あるが、比表面積はマグネタイトの 1.3 倍であったことから、コバルトフェライトよりもマグネタイトは高効率に砒素を除去可能であることが示された。砒素吸着後の溶液中の成分分析をしたところ、pH7 付近以外の pH 領域で鉄は検出されず、コバルトとマンガンが検出されたことから、溶解しやすい pH 領域があることが示された。水酸化ナトリウム水溶液を用いた吸着材の再生を考慮すると、マグネタイトが砒素除去材に適していることが明らかとなった。

### (2) マグネタイト/水溶性高分子クライオゲルハイブリッド吸着材の開発と砒素の吸着特性

#### ① モノリス型マグネタイト/クライオゲルハイブリッド吸着材の開発とその最適化

モノリス型ポリアクリルアミドクライオゲル(AA ゲル)の合成を行った。モノマーのアクリルアミド水溶液に架橋剤として N, N'-メチレンビス(アクリルアミド)を加えた反応溶液を円筒状容器に加え氷浴下で合成した。細孔構造に及ぼすモノマー:架橋剤のモル比と反応温度の影響を調べた。水洗後、凍結乾燥してポリアクリルアミドクライオゲルを得た。得られた AA ゲルを SEM 観察および水銀圧入法により物性を評価した。得られた AA ゲルは反応温度の上昇に伴い、細孔径が大きくなることが確認された。細孔径は合成温度に依存することが示され、温度の低下に伴って細孔径が減少することがわかった。モノマー/架橋剤のモル比が増加すると膨潤率および膜厚は増加したが、細孔径は減少

することが示された。迅速なカラム吸着を行うためには低い膨潤率で、細孔分布がマクロ孔で占められているものが適していると考えられるため、合成条件をモノマー濃度 10%、合成温度を-12℃とした。

調製法(i)鉄溶液含浸法によって調製したマグネタイト/クライオゲルハイブリッド(MAGAA1)は、SEM/EDX により、得られたクライオゲルの細孔壁はマグネタイトで覆われていることが確認された。また AA ゲルの細孔径が一部崩壊し、またマグネタイトによって細孔が塞がっている箇所が多数確認された。調製法(ii)マグネタイト分散法に用いられたマグネタイトは、クライオゲルへの分散性を高めるために 3 種類の方法を行った。界面活性剤で被覆されたマグネタイトは、粒子径が 6-10 nm の結晶性のナノ粒子であり、分散性の低下を抑制できたが、これを用いて砒素吸着特性を調べたところ、砒素の吸着率は界面活性剤で被覆していないマグネタイトに比べて大きく低下した。マイクロ波加熱法によって調製されたマグネタイトは結晶性が高く、粒子サイズが AA ゲルの細孔壁の厚さよりも大きく、MAGAA1 のようにマグネタイトが孔を塞ぐ結果となった。AA ゲルの反応溶液中にマグネタイト(MAG)を超音波により分散させて、マグネタイト/クライオゲルハイブリッド(MCG)を合成した。Fig.1 に MCG と MCG の細孔構造の SEM 写真を示す。MCG はマ

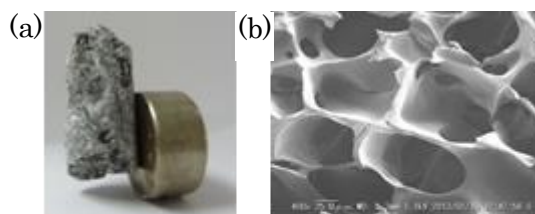


Fig.1 (a)Monolith cryogel with magnetite (MCG) and (b)SEM image of its pore structure.

グネタイトが AA 全体に分散した磁性クライオゲルであることが示された。また、MCG はマグネタイトが細孔を塞ぐことなく AA の細孔構造保つことが確認された。

MCG を用いて砒素の吸着特性をバッチ法により評価した。砒素吸着の経時変化の結果を Fig.2 に示す。マグネタイト/MCG=0.9(g/g)の時、MCG による平衡到達時間はマグネタイトよりも速く、8 時間で平衡に達した。一方 As(V)の平衡到達時間はマグネタイトを用いたときよりも遅かったことから、支持体である AA ゲルの影響を受けることが明らかとなった。カラム法による砒素の吸着および脱着実験の結果を Fig.3 および Fig.4 に示す。MCG1 の空間速度 SV=2.2 h<sup>-1</sup>ではすぐに破過したが、MCG3 の SV=0.52 h<sup>-1</sup>ではバッチ法で求めた飽和吸着量とほぼ同等の As(III)を吸着することができた。次に脱着剤に水酸化ナトリウム水溶液を用いて脱着実験を行ったと

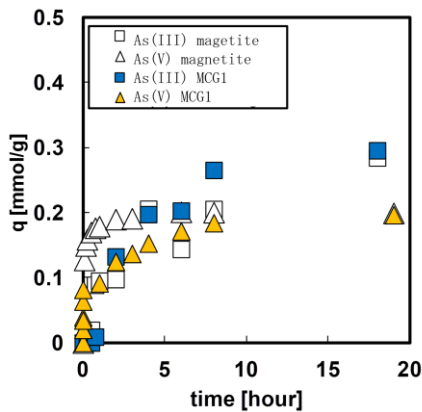


Fig. 2 Time course of As adsorption on PAAC-mag and the magnetite at  $pH_{init}$  7.0.

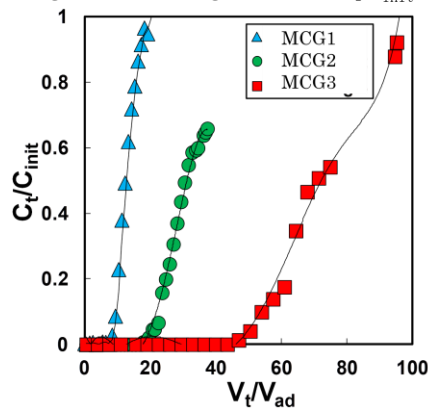


Fig. 3 Breakthrough curves for adsorption of As (III) on MCG1-3 at pH 7.

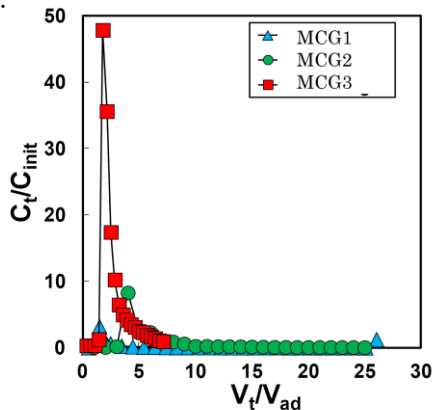


Fig. 4 Desorption curves of As(III) from As(III)-loading MCG1-3.

ころ、1M 水酸化ナトリウム水溶液を用いると As(III)は約 50 倍に濃縮され、脱着率は 75% であった。次に As(V)の吸着特性をバッチ法およびカラム法により明らかにした。カラム法による As(V)の吸着特性を評価した。空間速度  $2.8 \text{ SV}^{-1}$  のとき、約 60%の As(V)を除去できることが示された。As(III)同様に 1M 水酸化ナトリウム水溶液を用いることによって MCG の再生が可能であることを明らかにした。したがって、本研究で得られた MCG は As(III)および As(V)の吸着除去に有効であることが示された。

## ②マグネタイト/クライオゲルビーズの開発とその最適化

生体高分子としてアルギン酸とセルロースを支持体としてマグネタイトナノ粒子を分散担持させた球状クライオゲル (MCGB) を調製した。アルギン酸のゲル化は一般にカルシウムイオンが用いられるが、本研究では鉄イオンを用いることにより高い砒素特性が示され、鉄イオンも砒素の吸着に関与することが示唆された。ジメチルアセトアミド/塩化リチウムを溶媒としてセルロースを溶解し MCGB を調製した。10 wt%が強度の最も高いビーズが得られたが、その形状は球状を保てず一部崩壊がみられた。これらの結果は、溶解時にセルロースが一部分解されたことが示唆された。

### (3) 砒素汚染水からの砒素除去試験

バングラデシュの砒素汚染水を採取し、成分分析を行った結果を用いて模擬汚染水を調製し、MCM-3 を用いた砒素除去試験を行った。塩化物イオン、重炭酸イオンなど共存するアニオンが多く含まれる汚染水からでも As(III)および As(V)に対して大量処理できることがわかった。このことからマグネタイト/クライオゲルハイブリッドは砒素除去材として効果的であることが明らかとなった。

### 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 2 件)

① 大榮薫、大島達也、馬場由成、マグネタイトによる砒素吸着平衡におよぼすイオン強度、温度の影響および吸着速度、化学工學論文集、査読有、Vol. 40、2014、pp. 91-97  
<http://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.40.90>

② T. Oshina、T. Sakamoto、K. Ohe、Y. Baba、Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity adsorption、Carbohydr. Polym.、査読有、Vol. 103、2014、pp. 62-69  
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01448617/103>

〔学会発表〕(計 12 件)

① K. Ohe、Y. Tagai、T. Oshima、Y. Baba、Effects of pH, Ionic Strength, Coexisting Ions on Arsenic Adsorption Using Magnetite、The 9th International Conference on Separation Science and Technology、2011 年 11 月 4-5 日、済州グランドホテル (韓国、済州市)

② 大榮薫、大島達也、馬場由成、マグネタイト

トを用いた砒素の吸着機構、2011年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会、2011年11月25日、フェニックスシーガイアリゾート（宮崎、宮崎市）

③大榮薫、徳丸恵、大島達也、馬場由成、モノリス型磁性クライオゲルによる砒素の吸着特性、化学工学会第78年会、2013年3月17日-2013年3月19日、大阪大学（大阪、豊中市）

④大榮薫、大島達也、馬場由成、マグネタイト界面における砒素吸着機構、化学工学会第78年会、2013年3月17日-2013年3月19日、大阪大学（大阪、豊中市）

⑤K. Ohe, T. Oshina, Y. Baba, Adsorption of arsenic using synthetic magnetite from aqueous solution, PBC & SEGH 2012, 2012年4月10-13日、光州科学技術院（光州市・韓国）

⑥K. Ohe, T. Oshina, Y. Baba, Effect of pH and ionic strength on adsorption of As(III) and As(V) using magnetite, The 3rd International Symposium on Health Hazards of Arsenic Contamination of Groundwater and its Countermeasures, 2012年11月23-24日、宮日会館（宮崎・宮崎市）

⑦大榮薫、大島達也、馬場由成、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>界面における砒素吸着におよぼすイオン強度の影響、第18回砒素シンポジウム、2012年11月24-25日、宮日会館（宮崎・宮崎市）

⑧徳丸恵、大榮薫、大島達也、馬場由成、モノリス型磁性クライオゲルを用いた砒素除去技術の開発、第50回化学関連支部合同九州大会、2013年7月6日、北九州国際会議場（福岡・北九州市）

⑨徳丸恵、大榮薫、大島達也、馬場由成、マグネタイト分散モノリス型クライオゲルの調製とそれを用いた砒素除去、日本イオン交換学会研究発表会、2013年10月17-18日、東北大学（宮城・仙台市）

⑩T. Tokumaru, K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, Adsorption of arsenic using supermacroporous cryogel monolith containing magnetite, International Conference of Ion Exchange, 2014年11月9-12日、沖縄コンベンションセンター（沖縄・宜野湾市）

⑪ K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, Adsorption properties for Se(IV), Se(VI) and Sb(III) using magnetite, International Conference of Ion Exchange, 2014年11月9-12日、沖縄コンベンションセンター（沖縄・宜野湾市）

⑫杉本匡哉、大榮薫、大島達也、馬場由成、CoおよびMnフェライトを用いた半金属の吸着特性、第52回化学関連支部合同九州大会、2015年6月27日、北九州国際会議場（福岡・北九州市）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.miyazaki-u.ac.jp/~babalab/ohe/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大榮 薫 (OHE, Kaoru)

宮崎大学・工学教育研究部・助教

研究者番号：00315350

### (2) 研究分担者

馬場 由成 (BABA, Yoshinari)

宮崎大学・工学部・特任教授

研究者番号：20039291

### (3) 連携研究者

大島達也 (OSHIMA, Tatsuya)

宮崎大学・工学教育研究部・准教授

研究者番号：0034335

### (3) 研究協力者

徳丸恵 (TOKUMARU, Megumi)

杉本匡哉 (SUGIMOTO, Masaya)