

平成30年6月15日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05337

研究課題名(和文)鉛の土壌中金属酸化物への選択的濃縮現象：メカニズムの解明と先駆的浄化技術への活用

研究課題名(英文) Preferential adsorption and surface precipitation of lead(II) ions onto metal oxide in soils: Mechanism elucidation and application to novel remediation technologies

研究代表者

鈴木 祐麻 (Suzuki, Tasuma)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：00577489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円

研究成果の概要(和文)：鉛による土壌汚染は我が国における重要な環境問題である。本研究では、土壌に含まれるアナターゼなどの金属酸化物への鉛の濃縮現象の重要性を評価し、この自然現象を生かした磁力選別による土壌浄化処理技術の開発を目指した。

本研究で対象とした土壌の場合、30%以上が土壌中のアナターゼに収着していることが分かった。これは、酸化鉄に収着している鉛よりも高い割合であった。また、アナターゼが有する磁性を利用した磁力選別による土壌洗浄技術の検討を行った結果、アナターゼの表面を鉄が一部コーティングしており、この鉄により粒子全体の磁性が高まっていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)： Soil contamination by lead (Pb) is a prevalent environmental issue worldwide. During TEM-EDS analysis of Dixie clay artificially contaminated with Pb(II), we observed that Pb(II) was preferentially adsorbed and precipitated on the surface of TiO₂. The objective of this study was to deepen the understanding of the mechanism and importance of this phenomenon, with the final objective of developing a novel remediation technologies using magnetic separation.

Our experimental results indicated that the precipitate preferentially formed on the surface of anatase was Pb(II) hydroxide or Pb(II) oxide. Additionally, sequential extraction analysis using the procedures we developed in this study showed that at least 32% and 42% of Pb(II) was sorbed onto anatase in the Dixie clay contaminated with a Pb content of 736 mg Pb/kg and 1,958 mg Pb/kg, respectively. Our experimental results also indicated that anatase in the kaolinite was coated by iron oxide resulting in increased magnetism.

研究分野：環境工学

キーワード：土壌汚染 重金属 金属酸化物 アナターゼ

1. 研究開始当初の背景

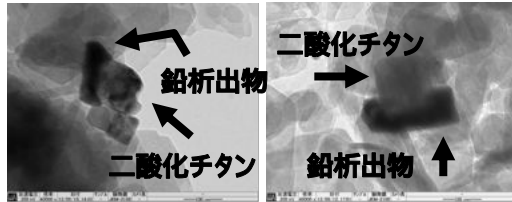


図1 二酸化チタンの表面に選択的に析出した鉛化合物の例。二酸化チタンは土壤中に通常2%程度含まれているが、その微量の二酸化チタンに鉛が選択的に析出していることが分かる。二酸化チタンと鉛析出物の固着力は超音波では剥離できないほど強力である。

鉛あるいはヒ素による土壤汚染は我が国における重要な環境問題であり、その規模は土地資産価格 100 兆円と推定されている。申請者は近年、電気修復法の省エネルギー化の研究および MgO による不溶化処理におけるメカニズムに関する研究を通して、土壤中における重金属の動態に微量金属酸化物が与える重要性について知見を拡充してきた。そして、これら一連の研究を進める過程において、鉛がデキシー産のカオリナイトに含まれる二酸化チタンの表面上に選択的に析出していることを見出した(図1)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、下記の3点を検討することである。まず1点目は、二酸化チタンの高い鉛吸着能をバッチ実験で確かめることである。2点目は、汚染土壤において、鉛が二酸化チタンに析出している割合の明確化である。汚染土壤において、鉛が二酸化チタンに析出している割合を明らかにすることで、磁力選別で得られる最大の除去率を把握することができると考えられる。そして3点目は、磁力選別を用いた新しい土壤浄化技術の開発である。

3. 研究の方法

3 - 1 吸着実験

2 mmol/L の鉛(II)イオン(硝酸鉛として供給)および 0.05 mol/L の NaNO_3 を含む水溶液 30 ml に予め定めた表面積になるようにデキシークレイ(BET比表面積 24.9 m^2/g)あるいはアナターゼ(シグマアルドリッチ、BET比表面積 9.43 m^2/g)を加え、 HNO_3 あるいは NaOH により pH を調節した後に 24 時間の振とうを行った。その後、0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過を行い、ろ液に含まれる鉛濃度を原子吸光法で測定することで鉛(II)イオンの吸着率(%)を計算した。

3 - 2 アナターゼに吸着している鉛の割合の定量評価

3 - 2 - 1 デキシークレイを用いた人工汚染土壤の作製

0.8 mmol/L の鉛(II)イオン($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ として供給)および 0.01 mol/L の NaNO_3 を含む

水溶液 400 ml に 90g のデキシークレイ(BET比表面積 24.9 m^2/g)を加え、 NaOH 水溶液を添加することで pH を 6.8 に調節した。その後、遠心分離により得た飽和土壤を 104 で乾燥して人工汚染土壤を作製した。

3 - 2 - 2 逐次抽出法による鉛の存在形態の把握

デキシークレイには、鉛(II)イオンと高い親和性を示すことが知られている酸化鉄が 1.7wt.%含まれている。このことを踏まえ、本研究では下記の5ステップで鉛の分画を行った。なお、予備実験により、抽出ステップ III ではアナターゼを溶解することなく酸化鉄のみが溶解すること、そしてアナターゼ(10.6 mgPb/g)に収着した鉛の 82%が抽出ステップ V にて抽出されることを確認している。

〔抽出ステップ I〕抽出剤：pH7 に調節した 1 mol/L の MgCl_2 水溶液、抽出される鉛の存在形態：イオン交換態として固体表面に吸着している鉛(II)イオン

〔抽出ステップ II〕抽出剤：pH5 に調節した HNO_3 水溶液(0.01 mol/L の NaNO_3 を含む)、抽出される鉛の存在形態：アナターゼ表面に析出している鉛化合物の一部および固体表面に吸着している鉛(II)イオンの一部

〔抽出ステップ III〕抽出剤：pH5 に調節した 40 の 0.2 mol/L クエン酸水溶液(0.5 g の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を含む)、抽出される鉛の存在形態：酸化鉄に吸着している鉛

〔抽出ステップ IV〕抽出剤：pH5 に調節した 10 mmol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.01 mol/L の NaNO_3 を含む)、抽出される鉛の存在形態：アナターゼおよびカオリナイト表面に吸着している鉛(II)イオン

〔抽出ステップ V〕抽出剤：pH1 に調節した HNO_3 水溶液(0.01 mol/L の NaNO_3 を含む)、抽出される鉛の存在形態：アナターゼに析出している鉛

3 - 3 磁力選別による相変化を伴わない鉛・砒素汚染土壤の浄化技術の開発の試み

日本エリーズマグネチックス株式会社のフェラストラップ(表面磁力 1.5T)を用いて、固液比 1:20 (100 g : 2L) の一定条件下で反応時間が重金属の除去率に及ぼす影響を検討した。なお、土壤の汚染濃度は 736mg-Pb/kg-soil および 490mg-As/kg-soil である。

4. 研究成果

4 - 1 デキシー産カオリナイトに含まれる Ti 鉱物の化学形態

まず、デキシー産カオリナイトに含まれる Ti 鉱物の化学形態を特定するために、X線吸収微細構造分析(XANES)およびラマン分光法でデキシー産カオリナイトを分析した。その結果、図2に示すように、デキシー産カオリナイトに含まれている Ti 鉱物は二酸化チタン(TiO_2)の結晶形態の一種であるアナターゼであることが明らかになった。

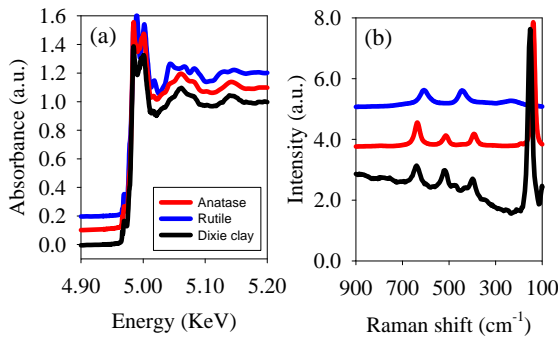


図 2 (a) X 線吸収微細構造分析および(b)ラマン分光法でデキシー産カオリナイトを分析した結果

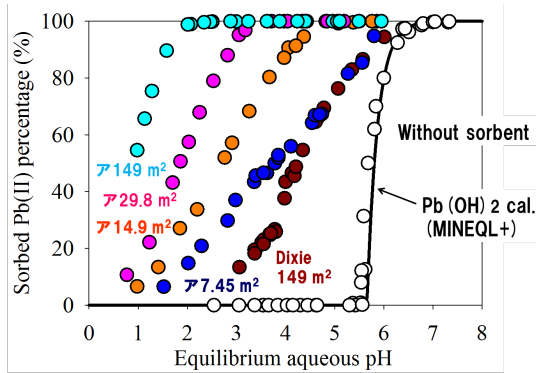


図 3 アナターゼの添加面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響、およびデキシー産カオリナイトとの比較

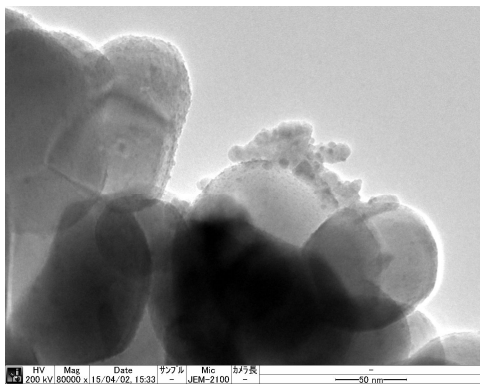


図 4 鉛収着実験後のアナターゼサンプルの TEM 画像 (アナターゼ添加面積 = 7.45 m² pH = 3.4)

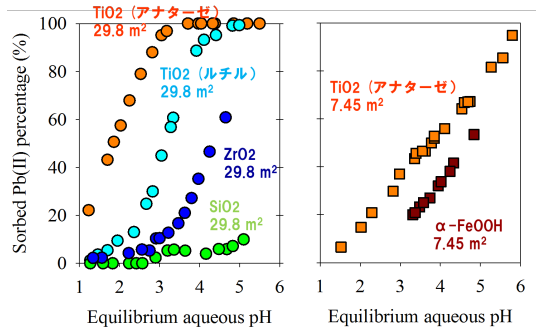


図 5. 種々の金属酸化物の添加面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響

4 - 2 デキシー産カオリナイトおよびアナターゼへの鉛吸着実験

図 3 は、アナターゼの添加面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響、そして添加面積が 149 m² となるようにデキシー産カオリナイトを添加した際の鉛 (II) イオンの収着率と水相 pH の関係を示している。添加面積 149m² の場合でアナターゼとデキシー産カオリナイトを比較すると、アナターゼの方がより低い pH 領域で鉛 (II) イオンの収着が起こっている。また、アナターゼの添加面積を 1/20 の 7.45 m² に減らしても、やはりアナターゼの方がデキシー産カオリナイトより高い鉛 (II) イオン収着能を示していることが分かる。これらの結果から、アナターゼはカオリナイトより高い鉛 (II) イオン収着能力を有していると結論づけることができた。また、アナターゼの添加面積が 7.45 m² のサンプルを収着実験後に TEM で観察した結果、3 より高い pH 領域では鉛化合物の析出を確認することができた(例: 図 4)。そして、XANES により析出物の分析を行った結果、析出物は水酸化物であることを示唆する結果が得られた。さらに、図 5 から分かるように、同添加面積で比べた場合、アナターゼの鉛収着能は同じ化学組成を有するルチルより高いことが分かる。また、土壤中で重金属が濃縮されていることが知られている酸化鉄 (-FeOOH) と比較してもアナターゼの鉛収着能は非常に高いことが分かった。

4 - 3 逐次抽出法による鉛の存在形態の把握

デキシークレイを用いて作製した人工汚染土壌を逐次抽出法により分析して鉛の存在形態の把握を行った結果、5 ステップ全体の鉛回収率は約 100%であった。また、各画分で抽出された鉛の割合は、画分 I が 8%、画分 II が 11%、画分 III が 27%、画分 IV が 25%、そして画分 V が 32%であった。アナターゼに収着している鉛は抽出ステップ V のみならず I~IV においてもその一部が抽出されていることを踏まえると、この結果は、本研究で検討した土壌の場合、アナターゼに収着している鉛が全体の 32%以上を占めていることを意味しており、酸化鉄のみならずアナターゼも鉛の土壌中挙動に大きな影響を及ぼすことを示している。今後は、他の土壌でも同様の分析を行い、アナターゼが鉛の収着に及ぼす影響をさらに解明していく予定である。

4 - 4 磁力選別による相変化を伴わない鉛・砒素汚染土壌の浄化技術の開発の試み

重金属の除去率は時間と共に増加するが、24 時間以降の更なる除去は得られず、鉛は 15%-76% (平均 22%)、そしてヒ素 (V) は 22%-85% (平均 30%) の除去率が得られた。これらの値は同じ実験を 10 回繰り返して得られた除去率の範囲であるが、ばらつきが大きい理由は現時点では不明である。しかし、有機物含有汚染土壌では 20%以下の低い除去率であっ

た。この理由としては、本研究で対象としたデキシー産カオリナイトに含まれるアナターゼ粒子が小さいために磁力が作用しにくいこと、そして土壌粒子との凝集性が高いことが要因と考えられた。そこで、未汚染のデキシー産カオリナイトに収着実験後のアナターゼ（大きさは約 50 nm 程度でデキシー産カオリナイトに含まれるアナターゼより大きい）を添加して同様の実験を行った。しかし、鉛・ヒ素（V）共に除去率の向上は得られなかった。このことから、デキシー産カオリナイトではアナターゼの表面を鉄が一部コーティングしており、この鉄により粒子全体の磁性が高まっていることが示唆された。

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 1 件)

(1) Suzuki, T.; Okita, M.; Kakoyama, S.; Niinae, M.; Nakata, H.; Fujii, H.; Tasaka, Y. Preferential adsorption and surface precipitation of lead(II) ions onto anatase in artificially contaminated Dixie clay. Journal of Hazardous Materials. 2017, 338, 482-490 査読有り

〔学会発表〕(計 4 件)

(1)加古山怜, 沖田美優, 鈴木祐麻, 新苗正和:「デキシークレーへの鉛(Ⅱ)イオンの収着におけるアナターゼの重要性評価」日本海水学会若手会第 8 回学生研究発表会, 2017 年 3 月 9 日, 海峡メッセ(山口県・下関市)

(2)加古山怜, 沖田美優, 鈴木祐麻, 新苗正和:「デキシークレーへの鉛(Ⅱ)イオンの収着におけるアナターゼの重要性評価」, 資源・素材学会 H28 年度秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 岩手大学(岩手県・盛岡市)

(3)鈴木祐麻, 沖田美優, 新苗正和:「デキシークレイ中における鉛(Ⅱ)イオンのアナターゼへの選択的収着現象」, 資源・素材学会 H28 年度春季大会講演要旨集, 2016 年 3 月 28 日, 東京大学本郷キャンパス(東京都・文京区)

(4)鈴木祐麻, 沖田美優, 新苗正和:「デキシークレイ中における鉛(Ⅱ)イオンのアナターゼへの選択的析出現象」 資源・素材学会関西支部第 12 回 若手研究者・学生のための研究発表会, 2015 年 12 月 11 日, 京都キャンパスプラザ(京都府・京都市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 祐麻 (Suzuki Tasuma)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授
研究者番号: 00577489