

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550047

研究課題名(和文)原子レベルの化学状態解析に基づく(ナノ)タングステンの土壌中での挙動・毒性解明

研究課題名(英文)Adsorption and speciation of tungsten in soils

研究代表者

橋本 洋平 (Hashimoto, Yohey)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80436899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉛の代替品としてタングステン(以下W)製品の利用が急増している。これまでWの環境影響・挙動に関する研究は、きわめて不足しており、特に環境中における移動性を把握するためには、土壌中における吸着現象の解明が必要である。本研究によって、水溶液中にW製の散弾およびシンカーからWが溶出することが確認された。シンカーからはW以外にNiの溶出も確認された。土壌に含まれる粘土鉱物に対するWの親和性は、Fe鉱物(ferrihydriteおよびgoethite)、Mn鉱物(birnessite)、層状ケイ酸塩鉱物(montmorillonite)の順に高いことが判明した。

研究成果の概要(英文)：The use of W products has been increasing as an alternative to Pb. The wide distribution of W products will be attributed to the release of W in the environment that could be deposited eventually in the soils. However, the environmental fate of W and interactions with soil clay minerals have little been investigated. Our study found that the release of W from fishing sinkers and shot bullets were observed in different solution pH. The release of Ni was also found in some W products. The adsorption of W on soil clay minerals generally follows the increasing order of montmorillonite < birnessite < goethite = ferrihydrite.

研究分野：環境化学

キーワード：タングステン 吸着 土壌汚染

1. 研究開始当初の背景

鉛の代替品としてタンゲステン(以下 W あるいは WO_4) 製品の利用が急増している。北海道のシカ猟には、2001 年以降鉛弾の使用が全面禁止され、本州以南の地域においても鳥獣保護法に基づく鉛弾の使用を規制する区域の制が進められつつある。また、全国に 500 か所以上ある射撃場とその近隣、ならびに河川・湖沼では、鉛弾や鉛錘(釣りに用いるおもり)による土壌・水質汚染が発生している。環境省や自治体は、鉛弾(錘)使用の抑止を目標として掲げていることを考慮すると、W 製品への移行は不可避であり、その使用量と環境中への放出が急増するものと予想される。

W 製品が推奨される理由は、鉛製品と比較して環境中で溶解しにくく、生物毒性もほとんどないためであるといわれている。しかし、米国 ATSDR の報告(2005)によると、酵素活性やラットの生育の阻害などの生理学的知見が散見される。これまで W の環境影響・挙動に関する研究は、きわめて不足しており、特に環境中における移動性を把握するためには、土壌中における吸着現象の解明が必要である。

W の土壌中における吸着挙動は pH および共存するイオンによる影響を受ける。例えば、環境中に放出された単体の W は酸化されて WO_4 として溶解するため、リン酸(PO_4)やモリブデン酸(MoO_4)などの陰イオンの存在によって吸着が阻害されることが報告されている。W の毒性の評価および地下水質汚染に関する議論において、土壌中における W の吸着挙動および移動性は重要な知見になると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 錘製品や W 板から溶出する W の経時変化を溶液の pH と関連付けて明らかにする。

(2) W と土壌に含まれる各種粘土鉱物との吸着特性を巨視的に明らかにする。

(3) W と粘土鉱物の吸着特性を分子レベルで明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 製品からの W の溶出試験：

pH3, 5 および 8 に調整した 0.01 M $NaNO_3$ 溶液中で、市販の W 製散弾およびシンカーを 120 日間溶出させた。溶液を定期的に採取し、pH を測定後、各種金属濃度を ICP-MS によって定量することにより W 製品 1 g あたりの金属溶出量を算出した。

(2) 各種粘土鉱物に対する W 吸着試験：Montmorillonite および合成した ferrihydrite, goethite, birnessite に対し種々の濃度の $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ を添加し、pH3, 6 および 9 の条件下で吸着等温線を作成した。作成した

吸着等温線は Freundlich 吸着等温式に回帰し、W 吸着の親和性を示す分配係数(Kd)を算出した。

(3) 鉄鉱物表面における W の吸着特性
吸着バッチ実験により、pH 2-12 における鉄鉱物に対する WO_4 吸着量を求めた。鉄鉱物には、非晶質鉄鉱物であるフェリハイドライトおよび結晶質水酸化鉄鉱物であるゲーサイトを用いた。 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ をバックグラウンド溶液(0.01 M $NaNO_3$)に溶かして、50 $mg \cdot W \cdot L^{-1}$ 溶液を調製し、 HNO_3 および $NaOH$ 水溶液を用いて pH を 2-12 に調整した。鉄鉱物 0.03 g に、pH を調整した WO_4^{2-} 溶液 30 mL を添加し、24 時間振とうした。振とう後、溶液の pH を測定した後、遠心分離を行い、上澄み液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した。ろ液中の W 濃度を ICP-MS で測定し、鉄鉱物に対する WO_4 吸着量を算出した。さらに、pH 3, 6, 9 において WO_4 を吸着させた鉄鉱物を、X 線吸収微細構造(XAFS)分光法による分析に供試し、W の化学形態を解析した。

4. 研究成果

(1) 製品からの W の溶出

製品からの W 溶出量は、シンカー(0.07~0.5 $mg \cdot g^{-1}$)よりも散弾(2~17 $mg \cdot g^{-1}$)の方が高値を示した(図1)。散弾からの W 溶出量は pH3 では 30~60 日目にかけて 3 日目の溶出量と同程度にまで減少した後、120 日目まで微増した。pH5 では 30 日から 60 日の間に溶出量が微減したが、それ以外の期間では増加した。pH8 では 120 日間増加傾向を示した。シンカーからの W 溶出量は pH3 では増加と減少を繰り返しており、3~10 日目までと 30~60 日目までは増加するが、他の期間では減少した。pH5 および 8 では、それぞれ 30 あるいは 60 日目まで溶出量が増加した後に減少に転じた。このように、いずれの製品においても、pH3 における溶出挙動は pH5 および 8 とは異なる傾向を示した。また、シンカーからは Ni の溶出が確認された。

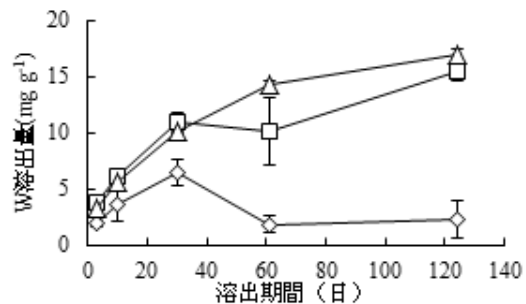


図1 散弾からの W の溶出の経時変化 (◇ pH3, □ pH5, △ pH9)

(2) 各種粘土鉱物に対する W 吸着試験

異なる pH 条件における各種粘土鉱物に対する W の吸着挙動を明らかにすることを目的として研究を進めた。各種粘土鉱物に対する W 吸着試験: Montmorillonite および合成した ferrihydrite, goethite, birnessite に対し種々の濃度の $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加し, pH3, 6 および 9 の条件下で吸着等温線を作成した (図2, 3)。作成した吸着等温線は Freundlich 吸着等温式に回帰し, W 吸着の親和性を示す分配係数(Kd)を算出した。酸性からアルカリ性域において粘土鉱物と W の吸着の親和性を示す分配係数(Kd)は, goethite(4.14~64.3), ferrihydrite(19.4~25.9), birnessite(0.397~2.17), montmorillonite(0.027~0.36)の順に大きくなった。このことから, 溶液中の W は層状ケイ酸塩鉱物よりも鉄鉱物に吸着しやすいことが判明した。Goethite, birnessite, montmorillonite は pH が 3 から 9 に上昇するのに伴い Kd は低下した。一方で ferrihydrite では, pH 条件による Kd の変化は小さいことが判明した。

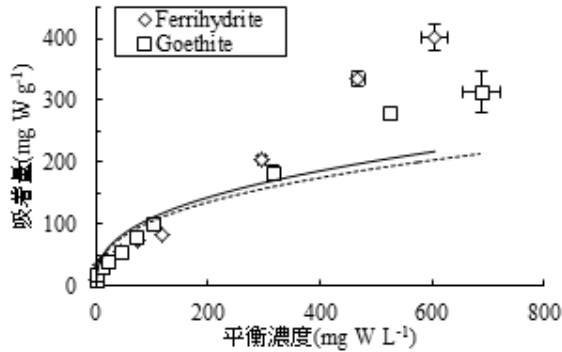


図2 ferrihydrite と goethite についての W の吸着等温線

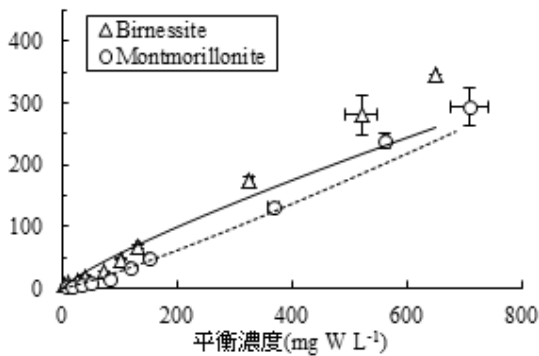


図3 birnessite と montmorillonite についての W の吸着等温線

PO_4 や MoO_4 の陰イオンが, WO_4 の吸着に及ぼす競合の影響についても検証した(図4)。Gibbsite, ferrihydrite, goethite では WO_4 に対する PO_4 の濃度比が高いほど WO_4 の吸着率は低下した。これらの鉱物では, WO_4 と PO_4 の濃度比が 1:0 から 1:1 に増加すると, WO_4 の吸着率は概ね 4 割減少した。一方, birnessite および montmorillonite では, 他の鉱物と比較して WO_4 に対する PO_4 の濃度比が増加しても WO_4 の吸着率を低下させる効果はほとんど見られなかった。

Ferrihydrite では WO_4 に対する MoO_4 の濃度比が高いほど WO_4 の吸着率は低下し, WO_4 と MoO_4 の濃度比が 1:0 から 1:1 に増加すると, WO_4 の吸着率は概ね 2 割減少した。一方, montmorillonite では WO_4 に対する MoO_4 の濃度比が高いほど WO_4 の吸着率は増加し, WO_4 と MoO_4 の濃度比が 1:0 から 1:1 に増加すると, WO_4 の吸着率は概ね 5 割増加した。Gibbsite, goethite, birnessite では, 他の鉱物と比較して WO_4 に対する MoO_4 の濃度比の増加が WO_4 の吸着率に与える影響はほとんど見られなかった。

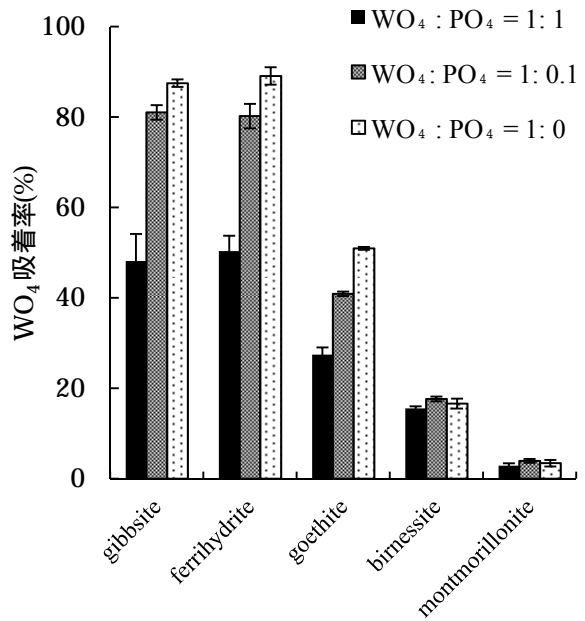


図4 各種土壌粘土鉱物に対する W と PO_4 の共存条件における吸着率

(3) 鉄鉱物表面における W の吸着特性

フェリハイドライトとゲーサイトにおいて、平衡 pH が高いほど、 WO_4 吸着率は減少した (図 5)。粘土鉱物の表面荷電は、pH が高いほど負に帯電しやすい。W は、溶液中で WO_4^{2-} や $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ などの陰イオンとして存在するため、pH が高いほど鉱物の表面荷電と反発した結果、吸着率が減少したと考えられる。フェリハイドライトとゲーサイトの吸着率の変化を比較すると、フェリハイドライトでは、pH 2.11 において吸着率は 94% であったが、pH 2.58 では 86% に減少した。その後も、pH の上昇に伴い吸着率は徐々に減少し、pH 11.6 においては 16% まで減少した。一方、ゲーサイトでは pH 2.08 から 4.58 において WO_4 吸着率は 100% であったが、pH 5.38 以上において吸着率は急激に減少し、pH 9.74 において 10% 未満となった。

鉄鉱物であるフェリハイドライトとゲーサイトでは、pH が WO_4 吸着に与える影響が異なることが明らかになった。フェリハイドライトでは、pH 2-12 において、pH の上昇に伴い WO_4 吸着がゆるやかに減少した。一方、ゲーサイトでは pH 4.58 以上において吸着率が著しく減少した。

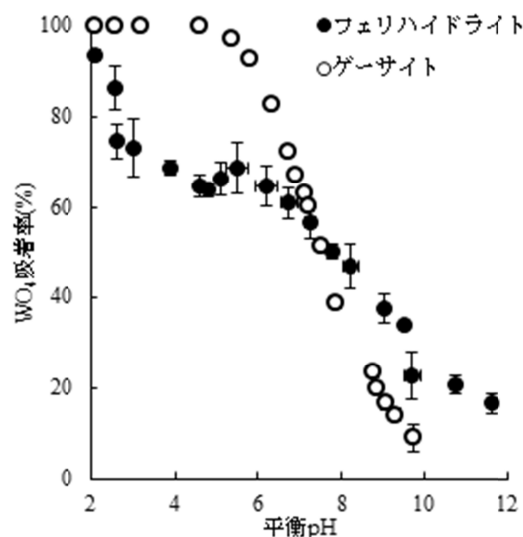


図 5 フェリハイドライトとゲーサイトについての W 吸着と pH の関係

フェリハイドライトおよびゲーサイトにおいて、pH が吸着率に及ぼす影響が異なっていたことから、フェリハイドライトとゲーサイトは異なる吸着機構を有していると推察された (図 2)。これを検証するため、pH 3, 6, 9 においてフェリハイドライトおよびゲーサイトに吸着した W の XAFS 分析を行った。

図 6 に XAFS 分析によって得られた、各種鉄鉱物に吸着した W の動径構造関数 (RFS) を示した。RFS は W 原子の近くに存在している原子の数や種類、距離を反映しているため、W の鉄鉱物に対する吸着様式を知ることができる。横軸は近傍の原子との原子間距離を表している。

フェリハイドライトおよびゲーサイトでは、1.3-1.5 Å に最も大きいピークを有していた。このピークは、W-O 結合を表していると考えられる。フェリハイドライトの pH 3, 6, 9 における RFS は、ほとんど同じ形状を有していた。ゲーサイトにおいても、pH 3, 6, 9 における違いは見られなかった。このことから、フェリハイドライトとゲーサイトは、pH に依存しない W の吸着形態を有していることが明らかになった。

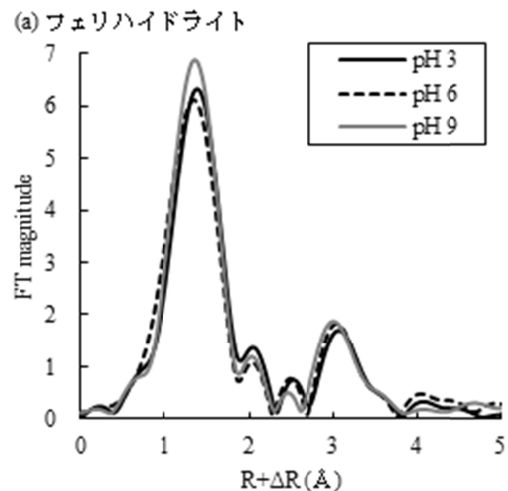


図 6 フェリハイドライトに吸着した W の動径構造関数

RFS のカーブフィッティングの結果から得られた、W に結合する原子の種類、原子の配位数 (CN) および原子間距離 (R (Å)) を計算した。pH による RFS の形状に差は見られなかったため、pH 6 におけるフィッティング結果のみを示す。カーブフィッティングの結果から、フェリハイドライトおよびゲーサイトに吸着している W には、1.8 および 2.1 Å 付近に O 原子が存在することが示された。鉄鉱物に吸着した W の W-O 間距離は、四面体構造を有する WO_4 の W-O 間距離 (1.75 Å) よりも大きかったことから、吸着した W は八面体構造を有していると推察される。このことから、 WO_4 は鉄鉱物に吸着することによって正四面体から八面体構造に変化し、6 個の O 原子と結合していると考えられる。また、W-W 結合はフィッティングの結果から得られなかったことから、高分子体の W は鉱物表

面には存在していないことが示唆された。

W-Fe 結合に着目すると、フェリハイドライトでは、3.1 および 3.6 Å 付近に 2 種類の W-Fe 結合を有していた。一方、ゲーサイトでは 3.6 Å 付近に 1 種類の W-Fe 結合を有していた。3.1 Å は、八面体構造の WO₆ と鉄鉱物が稜を共有することによって生じた W-Fe 間距離に、3.6 Å は八面体構造の WO₆ と鉄鉱物が 2 個の頂点を共有することによって生じた W-Fe 間距離であることが知られている。したがって、フェリハイドライトは稜と頂点を共有することによって生じる 2 種類の W-Fe 結合様式を有していることが明らかになった。一方、ゲーサイトは頂点の共有による W-Fe 結合のみ有していることが明らかになった。以上より、フェリハイドライトおよびゲーサイトにおいて、W-Fe 結合様式に違いがあることが解明された。

(4) まとめ

W 製の散弾およびシンカーから W の溶出が確認された pH3 の溶液における W 溶出量は、経時的に増加と減少を繰り返しており、pH5 および pH8 とは異なった。シンカーからは W 以外に Ni の溶出も確認された。

W 吸着の親和性は、酸性からアルカリ性条件下において Fe 鉱物(ferrihydrite および goethite)、Mn 鉱物(birnessite)、層状ケイ酸塩鉱物(montmorillonite)の順に高いことが判明した。Goethite、birnessite、montmorillonite は、pH の上昇に伴い K_d は低下したが、ferrihydrite では K_d の変化は小さかった。

粘土鉱物への WO₄ の吸着は、溶液中の PO₄ あるいは MoO₄ によって阻害あるいは促進される場合もあれば、粘土鉱物によっては影響を受けない場合もあることが確認された。他の粘土鉱物と比較して、ferrihydrite への WO₄ の吸着は、PO₄ および MoO₄ の存在によって吸着が顕著に阻害された。Gibbsite と goethite では、PO₄ の存在によって WO₄ の吸着が阻害されたが、MoO₄ による阻害はほとんど起こらなかった。Birnessite では PO₄ および MoO₄ の存在による WO₄ の吸着阻害はほとんど起こらなかった。Montmorillonite では MoO₄ の存在によって WO₄ の吸着が促進されることが判明した。

フェリハイドライトおよびゲーサイトに対する WO₄ の吸着挙動を、pH および吸着形態に着目して解明した。WO₄ 吸着挙動に pH が及ぼす影響は、フェリハイドライトとゲーサイトでは異なっており、フェリハイドライトは pH の上昇に伴ってゆるやかに WO₄ に対する親和性が減少した。一方、ゲーサイトでは pH の上昇に伴って WO₄ に対する親和性は急激に減少した。WO₄ の吸着機構も、フェリハイドライトとゲーサイトでは異なっており、フェリハイドライトでは稜と頂点の共有による 2 種類の W-Fe 吸着様式が観察されたが、ゲーサイトでは頂点の共有による吸着のみが観察された。このような WO₄ 吸着様式の

違いが、pH が WO₄ 吸着挙動に与える影響の差の原因となっていると考えられる。

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)

Iwai, T., and Y. Hashimoto. 2017. Adsorption of tungstate (WO₄) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO₄) and molybdate (MoO₄) oxyanions. Applied Clay Science 143:372-377. (査読有)
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.009>

[学会発表](計 3 件)

岩井友恵・橋本洋平．2016．粘土鉱物へのタングステンの吸着とリンおよびモリブデンとの競合．日本土壤肥料学会佐賀大会(佐賀大学,佐賀県佐賀市、9/19-21, 口頭)

岩井友恵・橋本洋平．2015．タングステンの粘土鉱物に対する吸着特性．日本土壤肥料学会京都大会(京都大,京都府京都市 9/9-11, 口頭)

岩井友恵, 橋本洋平．2015．タングステンの土壤中における吸着特性および製品からの溶出挙動．環境化学討論会(札幌コンベンションセンター, 北海道札幌市 6/24-26, 口頭)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

橋本 洋平(Hashimoto, Yohey)
東京農工大学・大学院農学研究院・准教授
研究者番号: 80436899

(2)研究分担者

光延 聖 (Mitsunobu, Satoshi)
愛媛大学・農学部・准教授
研究者番号: 70537951

豊田 剛己 (Toyota, Koki)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授
研究者番号: 30262893

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし