

## 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土壌浄化技術への活用

代表研究者：山口大学大学院創成科学研究科循環環境工学分野 准教授 鈴木祐麻

### 1. はじめに

鉛による土壌汚染は我が国における深刻な環境問題となっている。そのため、既存技術より高効率で安価な鉛汚染土壌処理技術の開発が望まれているが、新技術の開発には土壌中における鉛の収着形態に関する理解を深めることが不可欠である。

これらの背景を踏まえ、本研究の目的は、最終的な目標（相変化を伴わない高効率・薬品無使用・省エネルギー型の先駆的汚染土壌浄化技術、図1参照）に向けて、下記の2点を明らかにすることである。

【目標1】汚染土壌において、鉛が二酸化チタンに析出している割合の明確化：汚染土壌において、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。

【目標2】汚染土壌に対して、鉛とヒ素の除去率50%を達成するために必要な処理条件の明確化：汚染土壌中の鉛及びヒ素を50%程度除去できれば、大部分の土壌汚染において土壌環境基準を十分に達成することができることを踏まえ、鉛とヒ素の目標除去率を50%に設定する。そして、二酸化チタンは磁性が弱く、しかも土壌中にはこれら以外の磁性を有する夾雑物が含まれている可能性もあることを踏まえ、50%の除去率を得るために必要な処理条件を明らかにする。

### 2. 実施内容

#### 目標1に関して

検討項目1：二酸化チタンの磁性はその形態により異なるため、XANES（X線吸収微細構造）分析およびラマン分光分析により汚染土壌中に含まれる二酸化チタンの化学形態の特定を試みた。また、バッチ実験により、二酸化チタンと鉛の収着性の高さを他の金属酸化物（酸化鉄など）を比較することで実証した。さらに、逐次抽出法により、二酸化チタンに収着した鉛の割合を求めた。

検討項目2：二酸化チタンの表面に析出した鉛沈殿物が土壌中に含まれる鉛の全量に占める重要性を評価すべく、従来の計画では岩崎ら（1986）の方法を用いて、代表的な土壌であるデキシークレー（米国デキシードで産出された土壌であり、主成分はカオリナイトである）から磁力選別により酸化鉄およびアナターゼの分離を行った後にそのデキシークレーを用いて検討項目1と同様の収着実験を行った。さらに、鉛/ヒ素（V）で汚染された有機物含有土壌を用いて、磁力選別によるこれらの重金属類の除去を試みた。

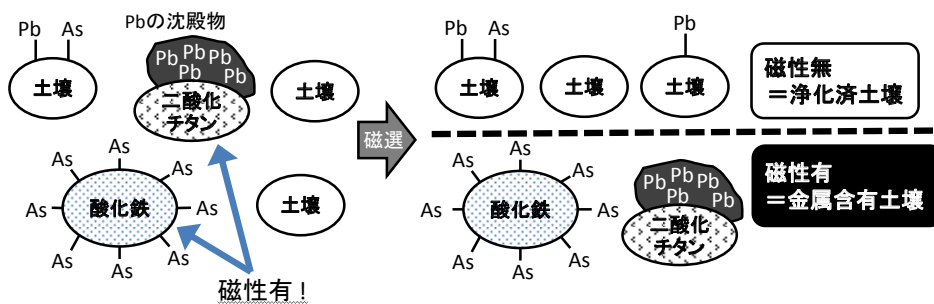


図1 本研究で開発する先駆的浄化技術の概念図

目標2に関して

検討項目3：デキシークレーおよび有機物含有デキシークレーに含まれる酸化鉄および二酸化チタン、そして鉛とヒ素(V)を対象とし、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(100g:2000L)の一定条件下で反応時間が除去率に及ぼす影響を検討した。

3. 実験結果

検討項目1：図2にXANES(X線吸収微細構造)分析およびラマン分析によりデキシークレーの中に含まれるチタンの化学構造を検討した結果を示す。これらの分析結果より、デキシークレーの中に含まれているチタンはアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>であり、ルチル型のTiO<sub>2</sub>は含まれていないことが分かった。

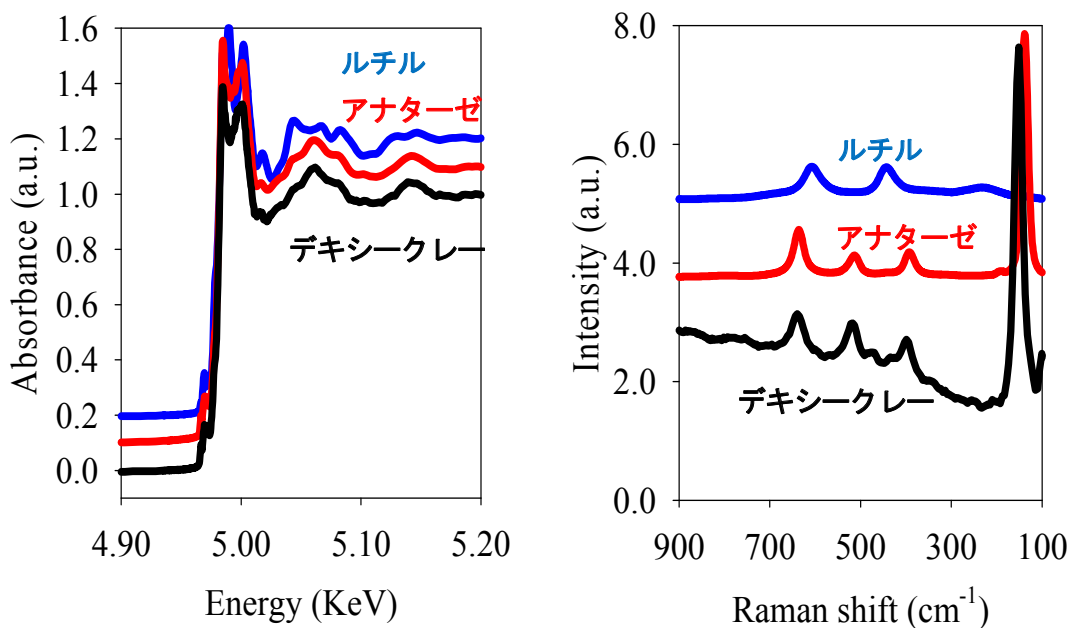


図2 (左) チタンのK端XANESスペクトル (右) ラマンスペクトル

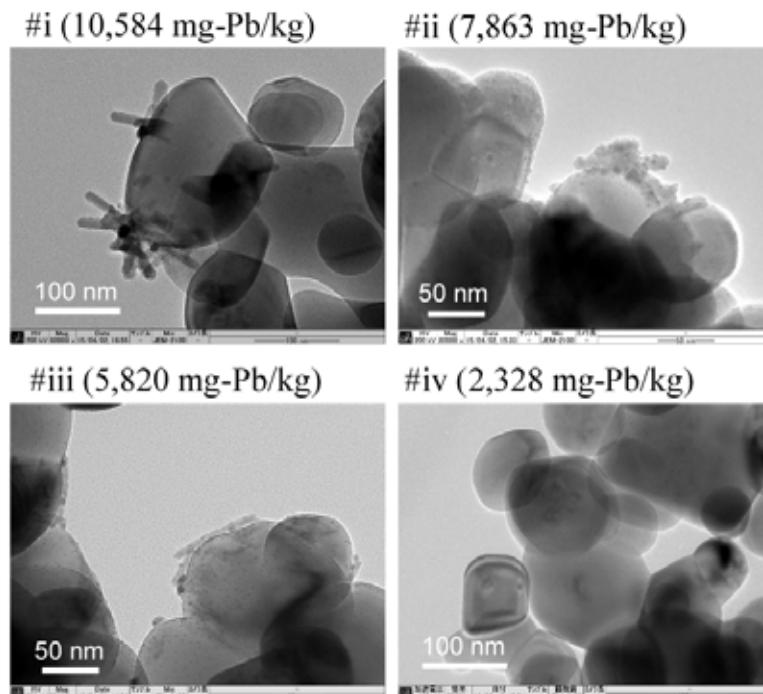
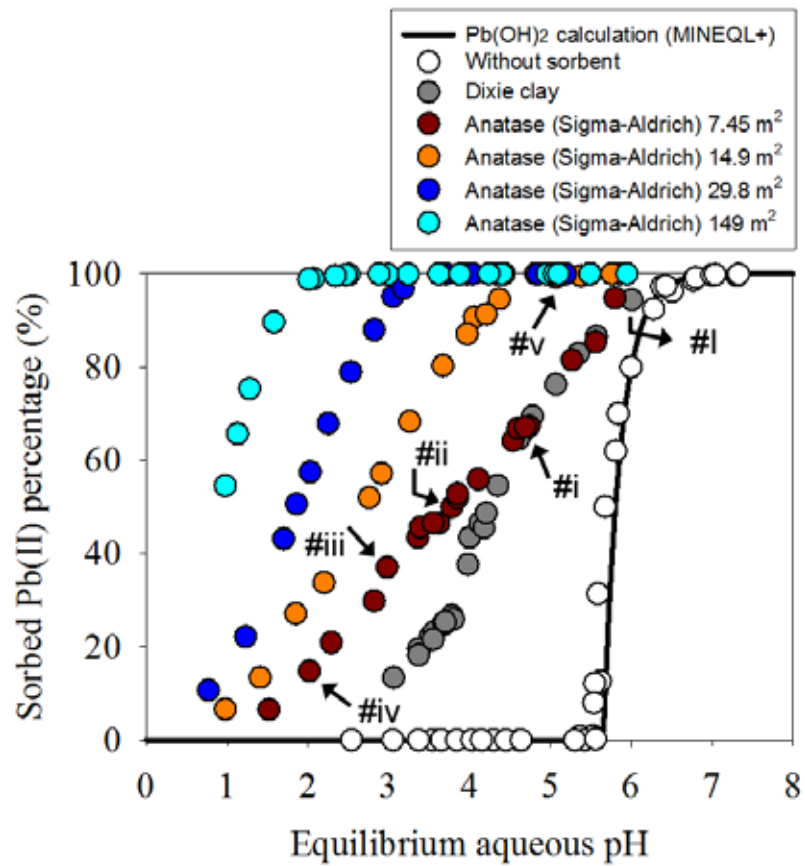


図3 アナターゼの添加表面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響およびデキシークレーとの比較

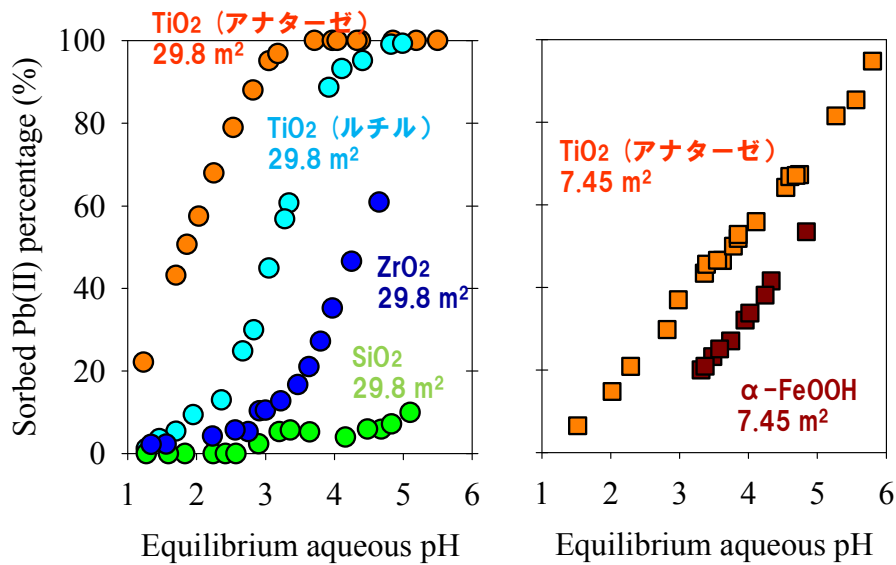


図4 種々の金属酸化物の添加表面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響

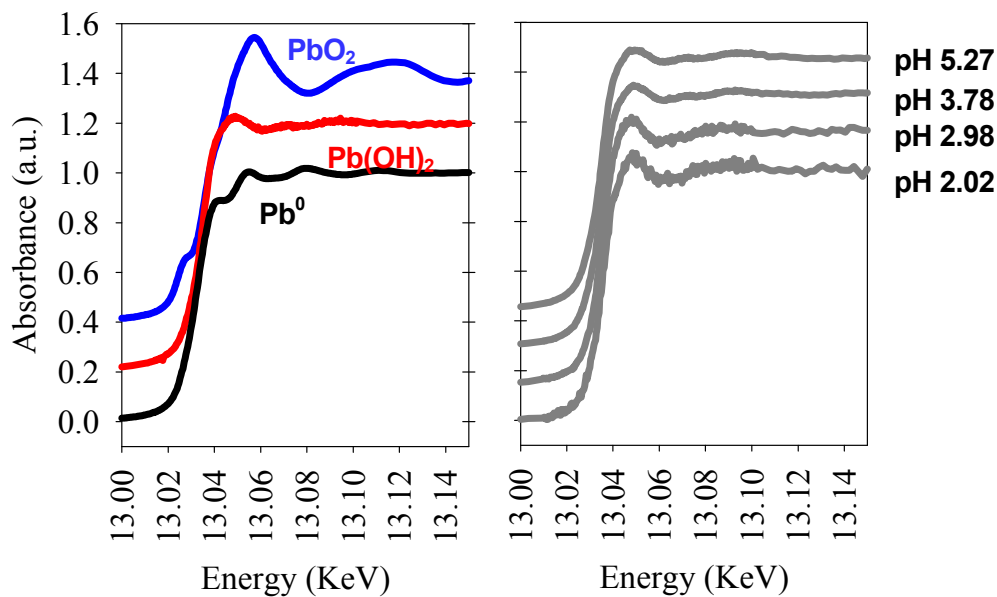


図5 (左)標準物質のPb L3吸収端XANESスペクトル

(右)鉛収着後のアナターゼサンプルのPb L3吸収端XANESスペクトル

図3は、アナターゼの添加表面積(添加したアナターゼの総表面積)と水相 pH が鉛(II)イオンの収着に与える影響、添加表面積が  $149 \text{ m}^2$  となるようにデキシークレートを添加した際の鉛(II)イオンの収着率と水相 pH の関係、そして収着実験後のアナターゼを透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。添加表面積  $149 \text{ m}^2$  の場合でアナターゼとデキシークレートを比較すると、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、アナターゼの添加表面積を  $1/20$  の  $7.45 \text{ m}^2$  に減らしても、やはりアナターゼの方がデキシークレートより高い鉛(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。さらに、図4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( $\alpha$ -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る。なお、二酸化炭素および酸素の濃度は収着曲線に影響を与えないこと、そして遮光した条件下でも同様の結果が得られたことから、二酸化チタンが有する光触媒機能は関与していないこと、そして炭酸鉛が生成していないことが確認できた。また、実験を行う際に白色の沈殿の形成が確認できたことから、固液比が低い実験条件下で生成する鉛化合物は水酸化鉛と考えられた。

次に、図3に示した添加面積  $7.45 \text{ m}^2$  の場合のアナターゼサンプル(pH: 2.02, 2.98, 3.78, 5.27) を XANES で分析した結果を図5に示す。図5から分かるように、pHに依存せずにアナターゼの収着した鉛は同じようなスペクトルを示し、鉛水酸化物のスペクトルとよく一致した。また、鉛( $\text{Pb}^0$ )および二酸化鉛( $\text{PbO}_2$ )のピークとは大きく異なったピークが得られており、このことは、酸化還元反応は伴っていないという先述の結論を支持する結果であった。

上述の結果を踏まえ、デキシークレイを用いて作製した鉛汚染土壌を対象として、アナターゼに収着している鉛の割合を定量的に評価することを試みた。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、図6にその結果を示した予備実験により、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 mg-Pb/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  $\text{MgCl}_2$  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  $\text{HNO}_3$  水溶液(0.01 mol/Lの  $\text{NaNO}_3$ 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  $40^\circ\text{C}$ 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  $\text{NaNO}_3$ 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  $\text{HNO}_3$  水溶液(0.01 mol/Lの  $\text{NaNO}_3$ 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

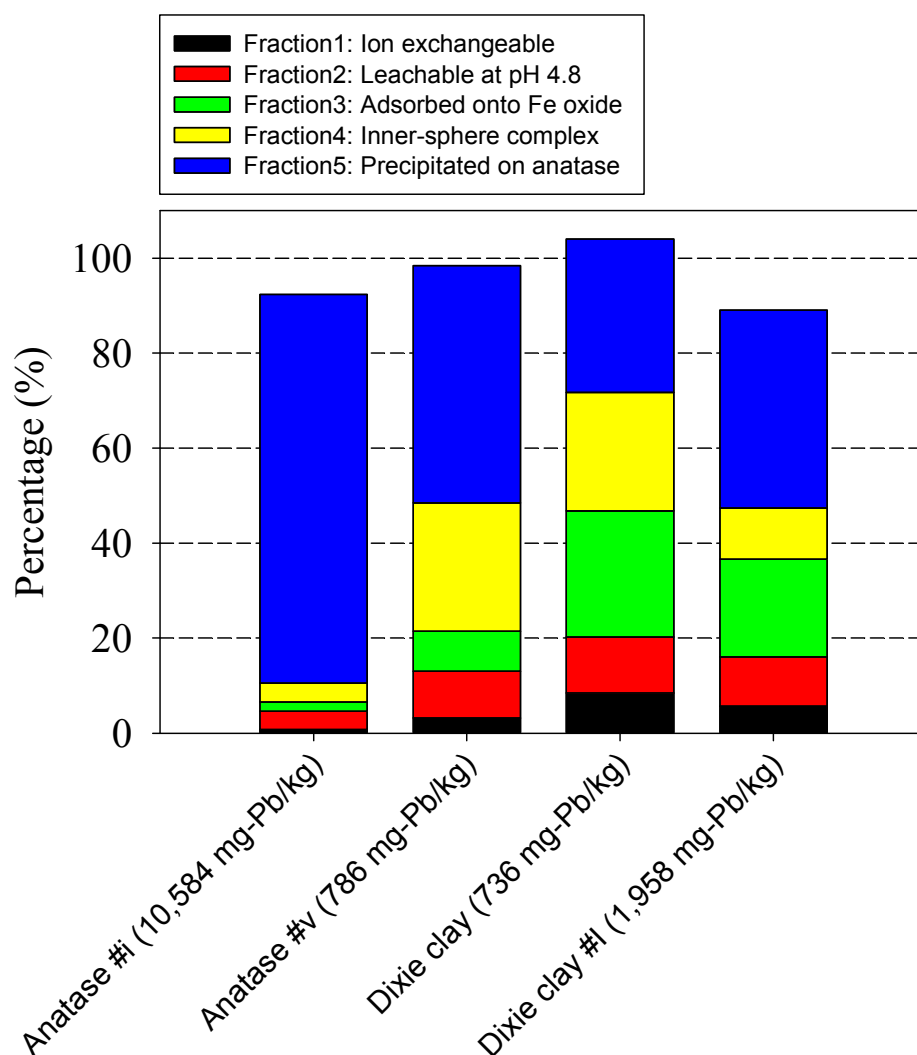


図6 逐次抽出法の結果

(Anatase #i および#v のサンプル作製条件は図3を参照)

デキシークレ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を図6に示す。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。

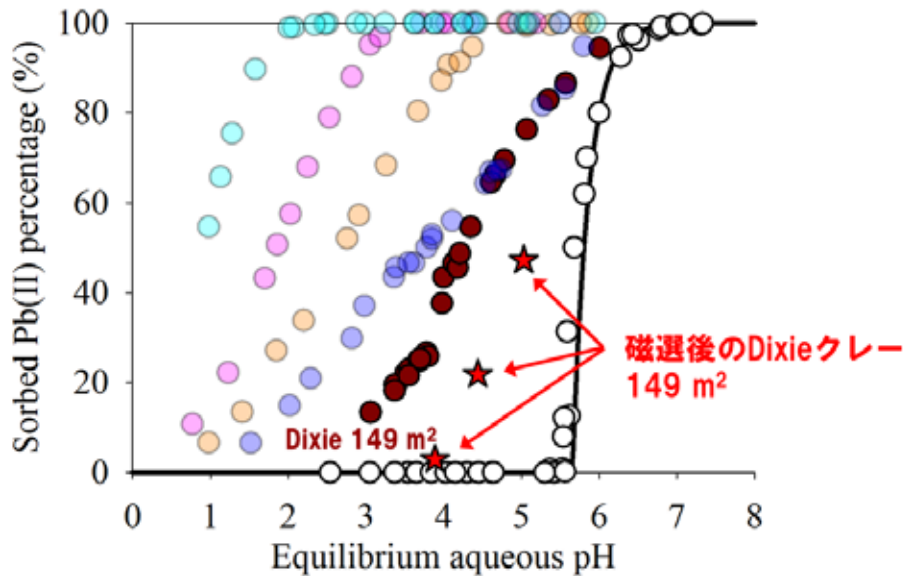


図 7 磁力選別によりアナターゼを 69%除去したデキシークレーを用いた収着実験の結果

検討項目 2：日本エリーズマグネティクス社の湿式高磁力磁選機により 1g/L のデキシークレーのスラリーを繰り返し処理し、アナターゼを 69%除去した後に、検討項目 1 で行った収着実験と同様の収着実験を行った。その結果を図 7 に示す。図 7 から分かるように、アナターゼを 69%除去することでデキシークレーに収着する鉛の割合が大きく低下することが分かる。アナターゼと共に酸化鉄も 97%除去されているのでアナターゼのみがこの低下に寄与している訳ではないが、アナターゼの方が酸化鉄より鉛収着能が高いこと（図 4）を踏まえると、アナターゼに収着した鉛は無視できないと結論づけることができる。

日本エリーズマグネチ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 : 20L) 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、土壌の汚染濃度は 736mg-Pb/kg-soil および 490mg-As/kg-soil である。その結果、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、最大 27%（鉛）および 42%（ヒ素（V））の除去率にとどまった。また、有機物含有汚染土壌では 20%以下の低い低下率であった。この理由としては、今回用いたフェラストラップではアナターゼおよび酸化鉄の金属酸化物が効果的に除去できなかったことが挙げられる。また、デキシークレーに含まれるアナターゼおよび酸化鉄は数十 nm と非常に小さいこともアナターゼおよび酸化鉄の金属酸化物が効果的に除去できなかったことの一要因と考えられる。

今後の予定としては、通常 of 土壌に含まれる金属酸化物の大きさを把握した上で、同様の磁力選別を用いた浄化技術の開発を継続して行っていく予定である。我が国の汚染土壌は環境基準を大幅に超過する場合は少なく、50%の除去率が得られれば十分実用化の見通

しがあると考えられる。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より研究助成をいただいた。深甚なる謝意を表す。

## 研究成果

- ・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」 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
- ・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, 2016 年 3 月 28 日