

## 組成比の異なる Si-Fe-Mg 系複合含水酸化物の地下水中ヒ素の吸着特性

桑原 智之・松村 麻由・前野 真一・佐藤 利夫  
(島根大学生物資源科学部)

## Adsorption Property of Si-Fe-Mg Mixed Hydrated Oxides with Different Composition of Metallic Elements for Arsenic in Ground Water

Tomoyuki KUWABARA, Ayu MATSUMURA, Masakazu MAENO and Toshio SATO  
(Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690-8504)

Si-Fe-Mg mixed hydrated oxides (SFM) which varied in the molar ratio of Fe/Mg were synthesized for the purpose of the development of inorganic adsorbent to remove arsenic in groundwater. The influence that the Fe/Mg ratio of SFMs gives in their arsenic adsorption ability in groundwater containing the low concentration arsenate or arsenite was examined by means of the batch method, and the usefulness as the arsenic adsorbent was evaluated. Adsorption amounts of arsenate and arsenite were decreased in groundwater compared with purified water. However SFMs which have higher Fe/Mg ratio maintained large adsorption amount. Anion selectivity of SFM010 and SFM118, whose numbers mean the molar ratio of Si, Fe and Mg, for a carbonate ion and a phosphate ion were high in purified water, respectively. On the other hand, because the selectivity of other SFMs for these anions was lower, it was confirmed that SFM145, SFM163 and SFM 181 can adsorb arsenic easily compared with SFM010 and SFM118. Adsorption isotherms using groundwater showed that adsorption characteristics of SFMs had concentration dependency in the case of low arsenate and arsenite concentration. However the arsenic adsorption of SFMs is possible, because  $1/n$  values which are adsorption constant of Freundlich equation were from 0.45 to 0.82. As the Fe/Mg ratio become higher, SFM is more useful, especially SFM181 is judged as utility arsenic adsorbent in groundwater.

(Received Aug. 8, 2015)

(Accepted Sep. 9, 2015)

**Key words :** Hydrated oxide, Arsenic, Arsenate, Arsenite, Inorganic adsorbent

## 1 緒 言

ヒ素は低濃度・長期曝露により発がんリスクの増大、皮膚への色素沈着、肝臓障害などを引き起こす危険性がある有害物質である。WHOの飲料水質ガイドラインではヒ素基準値を  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  に定められており、日本では1993年に「砒素およびその化合物」の環境基準を  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  から  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下に強化した。しかし、日本の地下水に存在するヒ素のほとんどが廃鉱山排水を含む自然由来であり<sup>1)</sup>、ヒ素濃度の低減化が困難である場合が多い。環境省の平成25(2013)年度地下水質測定結果<sup>2)</sup>における概況調査によると、ヒ素の環境基準超過率は2.1%であり、例年と同程度に新規汚染井戸が発見され、硝酸性窒素

および亜硝酸性窒素に次いで2番目に高い超過率であった。また、同測定結果における継続監視調査<sup>2)</sup>では、ヒ素の環境基準超過率は51.3%と測定項目の中で最も高く、環境基準超過井戸本数は年々増加していることから改善傾向がみられていない。また、2011年において日本の都市用水の24%は地下水であり、このうち生活用水は半分を占めており<sup>3)</sup>、地下水への依存度が高い。したがって、ヒ素に汚染された地下水の飲用による人体への健康リスクを低減するためには、地下水中のヒ素濃度を環境基準値以下にする必要がある。地下水のヒ素への対策が求められる。

排水からのヒ素除去では一般的に共沈法が適用される<sup>4)</sup>が、地下水のような還元環境下で溶出する亜ヒ酸<sup>5)</sup>に対してはあらかじめ酸化処理を行う必要があ

り、処理工程が複雑化する。さらに低濃度域での処理では反応効率を高めるため薬剤使用が増加し、それともなう余剰汚泥の発生量増大が問題となる。一方、汚泥の発生を伴わずに低濃度のヒ素を除去する方法として吸着法やイオン交換法に関する研究が進められている<sup>6)~12)</sup>。これらの研究では、いずれもヒ酸・亜ヒ酸を問わず吸着できることが示されており、また平衡吸着量も高いことから有用な吸着剤として期待できる。一方で、一般的に地下水のように共存イオンの存在下では吸着対象となるヒ素の吸着量は低下し、またヒ素濃度も低いことから、実際に使用するためには地下水を想定した吸着能力を評価する必要がある。

筆者らは、多価金属元素を複合化した含水酸化物による有害イオンの除去に関する研究により、三元素系複合含水酸化物が有用な有害陰イオン吸着剤として有効に機能することを明らかにした<sup>13)~16)</sup>。三元素系複合含水酸化物は、二価、三価、四価の金属元素比を変えることにより、陰イオンと陽イオンに対するイオン選択性を制御することを念頭においている。特に二価金属元素比の高い三元素系複合含水酸化物は陰イオン吸着に優れた性能を発揮し、ハイドロタルサイト様構造が主要成分相であるにも関わらず、炭酸イオンに対する選択性が低いことを特徴とする<sup>13),16)</sup>。この三元素系複合含水酸化物のうち、ケイ素(Si)、鉄(III)(Fe)、マグネシウム(Mg)を主要構成金属元素としたSi-Fe-Mg系複合含水酸化物(以下、SFMとする。)に関して、金属元素組成のモル比がSi:Fe:Mg=0.1:0.1:0.8の試料(以下、SFM118とする。)はヒ酸・亜ヒ酸に対する高い選択性を有していることを明らかにした<sup>13)</sup>。しかし、同時にフッ化物イオンやリン酸イオンに対する選択性も高いため、地下水や土壌浸出水などを対象としたヒ素吸着においては、溶媒に含まれる共存陰イオンの影響によりヒ素吸着能力が低下することが懸念される。一方、Fe/Mg比の高いSi:Fe:Mg=0.1:0.8:0.1の試料(以下、SFM181とする。)は、ヒ酸に対する選択性は低いが、亜ヒ酸に対する高選択性は維持したまま、フッ化物イオンや炭酸イオン、硫酸イオンなどの選択性が低くなるということが明らかになっている<sup>13)</sup>。したがって、Fe/Mg比を高くすることにより、共存陰イオンの吸着阻害を受けにくいSFMヒ素吸着剤を合成できる可能性がある。

本研究では、Fe/Mg比を変えたSFMの地下水での低濃度ヒ酸・亜ヒ酸吸着能力を評価し、Fe/Mg比がヒ素吸着能力に与える影響について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 Fe/Mg比の異なるSFMの合成

SFMは中和沈殿法により合成した。Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>

(ケイ酸ナトリウム溶液3号、キシダ化学)、FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>OおよびMgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O(いずれも特級、和光純薬工業、以下、試薬はこれと同様)を金属元素のモル比が(Si:Fe:Mg)=(0.1:0.1:0.8), (0.1:0.4:0.5), (0.1:0.6:0.3), (0.1:0.8:0.1)となるようにHCl(7.5+100)0.1 dm<sup>3</sup>に溶解させ、この混合酸性水溶液と6 mol・dm<sup>-3</sup> NaOHをpH 10~10.5に保ちつつ、かくはんしながら同時滴下した。滴下終了時に生成したスラリーのpHを10.5に調整し、40分間かくはんして均質化させた後、40°C, 24時間静置した。このスラリーを遠心分離(8.0×10<sup>3</sup> rpm, 15 min)して沈殿物を回収し、80°C, 12時間乾燥した。乾燥した試料を粉碎し、100メッシュふるいを用いて分級した後、スラリーの約5倍容量の精製水(JIS K 0557「用水・排水の試験に用いる水」A4グレード)で吸引ろ過洗浄した。これを再度80°Cで24時間乾燥して粉碎した後、100メッシュふるいを用いて分級し、SFM試料とした。また、同様な合成方法により、(Si:Fe:Mg)=(0:1.0:0)の試料を合成した。以降、(Si:Fe:Mg)=(0.1:0.1:0.8), (0.1:0.4:0.5), (0.1:0.6:0.3), (0.1:0.8:0.1), (0:1.0:0)の試料をそれぞれSFM118, SFM136, SFM154, SFM181, SFM010と称す。なお、Fe/Mgの理論モル比はSFM010を除き、それぞれ0.125, 0.8, 2.00, 8.00である。

各SFMの金属元素組成比はJIS R 5202「ポルトランドセメントの化学分析方法」に記載の過塩素酸溶解法により試料を溶解して測定した。すなわち、60% HClO<sub>4</sub>および6 mol・dm<sup>-3</sup> HClを用いて各SFMを加熱溶解し、ろ過した後、ろ紙上の残さを1050°Cで1時間強熱してSiの重量を算出した。またFeおよびMgはろ液中の濃度をICP発光分光分析法(Thermo Elemental, IRIS Advantage ICAP)により測定して求めた。合成した各SFMの実際の金属元素組成比を表1に示す。SFM118では予定組成比よりSiとFeのモル比が高く、Mgのモル比が低くなったが、他のSFMはおおよそ予定通りの組成比であった。なお、

Table 1 Actual mole ratios of metallic element and specific gravities of SFM samples.

	Metallic element molar ratio			Actual Fe/Mg ratio	Specific gravity /g・cm <sup>-3</sup>
	Si	Fe(III)	Mg		
SFM010	0.000	1.000	0.000*	—	4.10
SFM181	0.092	0.803	0.105	7.64	2.96
SFM163	0.097	0.596	0.307	1.94	2.59
SFM145	0.096	0.392	0.511	0.767	2.29
SFM118	0.137	0.150	0.741	0.202	2.09

\*Mole ratio of SFM010 is theoretically.

実際の Fe/Mg 比はいずれも理論値どおりではなかったが、本論文の主旨である Fe/Mg 比と吸着能力の関係の評価の上では十分な値であると判断し、これらの SFM を以降の実験に使用した。

### 2・2 SFM の構造特性の検討

各 SFM の真比重は JIS K 0061 (化学製品の密度および比重測定法) に記載の比重瓶法により測定した。各 SFM の真比重を表 1 に示す。SFM の真比重は Fe 比が増加するほど大きくなる傾向があった。

構成成分相の同定は、粉末 X 線回折装置 (Rigaku, SmartLab) を用いて行った。測定条件は、X 線管球の励起電圧 40 kV, 電流 30 mA, Cu-K $\alpha$  線を使用し、走査範囲  $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ , スキャン幅  $0.01^\circ$ , 走査速度  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  である。

熱的性質の評価は熱重量-示差熱分析装置 (以下, TG-DTA とする.) (Rigaku, Thermo Plus2 TG8120) を用いて行った。なお, 測定条件は窒素雰囲気下 ( $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), 測定温度は室温  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , 昇温速度  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  であり, 標準試料として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を用いた。

### 2・3 SFM のヒ素吸着特性の検討

#### 2・3・1 試料水調整に用いた地下水の水質

試料水調整には, 島根県松江市西川津町島根大学内の地下 80 m から取水した井戸水原水 (以下, 地下水とする.) を使用した。地下水水質を表 2 に示す。ヒ酸と亜ヒ酸を同時測定したヒ素濃度が検出下限である  $0.001 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$  を下回ったことから, 以降の試料水の調整では特に考慮することなく所定のヒ素濃度に調整した。なお, 地下水の水質測定対象はヒ素吸着に影響を与える可能性のあるヒ酸・亜ヒ酸と同じ陰イオンと溶存態有機物 (以下, DOC とする.), pH とした。フッ化物イオン, 塩化物イオン, 硝酸イオン, 亜硝酸イオン, 硫酸イオンはイオンクロマトグラフ法

(日本ダイオネクス, ICS-1600) により, リン酸イオンはモリブデン青吸光光度法 (SHIMADZU, UV-1800) により, 炭酸イオンと DOC は燃焼・赤外線分析法 (島津製作所, 全有機炭素計 TOC-V) により, ヒ酸イオンと亜ヒ酸イオンは水素化物発生 ICP 発光分光分析法 (Thermo Elemental, IRIS Advantage ICAP) および日本ジャーレルアッシュ, HYD-10) により測定した。pH は pH メーター (HORIBA, Twin pH meter B-212) で測定した。

#### 2・3・2 地下水と精製水における各 SFM のヒ素吸着量の検討

地下水における SFM のヒ素吸着量の低下を検討するため, 地下水または精製水を用いたヒ酸・亜ヒ酸試料水によるヒ素吸着試験をバッチ法により行った。ヒ酸濃度の調整には, ヒ酸水素二ナトリウム七水和物を用いて  $1000 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$  となるように調製したヒ酸溶液を使用し, また亜ヒ酸濃度の調整には市販のヒ素標準液 (和光純薬, ヒ素標準液 (As 1000) :  $\text{As}_2\text{O}_3$   $1000 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を使用した。これらを地下水および精製水に添加して  $0.1 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$  のヒ酸試料水 (地下水・精製水) と亜ヒ酸試料水 (地下水・精製水) を調整した。精製水を用いた試料水の pH は  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 水溶液を用いて調整し, ヒ酸・亜ヒ酸水溶液ともに初期 pH を 7.0 とした。地下水を用いた試料水は無調整であり, ヒ酸・亜ヒ酸添加後の初期 pH は添加前と変わらず 8.1 であった。

各試料水  $30 \text{ cm}^3$  の入った容量  $50 \text{ cm}^3$  のポリプロピレン製瓶に各 SFM を  $0.02 (\text{mass/vol})\%$  ずつ添加し, 室温条件で振とう機を用いて  $190 \text{ rpm}$  の速さで定速円形かくはんした。採水は試料添加前とかくはん 24 時間後に行い, 採水した試料水は孔径  $0.45 \mu\text{m}$  メンブランフィルター (MILLIPORE, JHWP02500) を用いてろ過し, ろ液の pH を測定するとともに, ヒ酸・亜ヒ酸濃度を水素化物発生 ICP 発光分光分析法により測定した。

各 SFM 1 g あたりのヒ酸・亜ヒ酸吸着量は, 初期濃度とかくはん後の濃度差をもとに (1) 式により算出した。

$$W = V(C_0 - C_t) / W_a \quad (1)$$

ここで,  $W$ : 吸着量 ( $\text{mg As} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $V$ : 試料水体积 ( $\text{dm}^3$ ),  $C_0$ : 初期濃度 ( $\text{mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $C_t$ : かくはん後の濃度 ( $\text{mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $W_a$ : 各 SFM 質量 (g) である。なお, 吸着実験は以降の検討も含めてすべて室温 ( $22 \sim 27^\circ\text{C}$ ) で行い, 各条件で 3 反復を実施した平均値を用いて吸着量等を算出した。

#### 2・3・3 各 SFM の陰イオン選択性の検討

陰イオンが単独で存在する条件における各 SFM の

Table 2 Water quality of ground water.

	Concentration (as ion)	
	$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
F <sup>-</sup>	0.005	0.07
Cl <sup>-</sup>	2.03	72.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.023	1.4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0.001	<0.05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.123	11.78
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0047	0.447
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.86	231.7
As (III+V)	<0.0000133	<0.001 (as As)
DOC	0.05	0.6 (as C)
pH	8.1	

陰イオン選択性はバッチ法を用いて検討した。対象イオンは亜ヒ酸イオン、ヒ酸イオン、フッ化物イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオンの計7種とした。実験方法は2.3.2に準拠し、表3に示す試薬を精製水に添加して各イオン濃度が  $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  となるように調製して吸着試験を行った。なお、かくはん時間は72時間とし、炭酸イオンの吸着試験に際しては、容器内に  $\text{N}_2$  ガスを充填した。各イオンの測定方法は2.3.1と同様である。各SFM 1gあたりの各イオン吸着量は(1)式および(2)式により算出した。

$$W_m = W/M \quad (2)$$

ここで、 $W_m$ : 吸着量 ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )、 $M$ : 各イオンのモル質量 ( $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) である。ただし、吸着質の減少分は全てSFMに吸着されたものとした。

陰イオン選択性は各SFM単位体積当たりの吸着量を(3)式により算出し、さらに分配係数( $Kd$ )を(4)式により算出して評価した。

$$(C)_r = W_m \cdot \rho \quad (3)$$

$$Kd = (C)_r / (C)_s \quad (4)$$

ここで、 $\rho$ : 各SFMの真比重 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、 $C$ : イオン濃度 ( $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) であり、 $r$  は固相、 $s$  は溶液相を示す。

#### 2.3.4 各SFMの地下水中之ヒ素と亜ヒ酸に対する吸着等温線の検討

各SFMの地下水中之ヒ素および亜ヒ酸に対する吸着等温線の検討はバッチ法により行った。初期濃度が  $0.05, 0.1, 0.5, 1.0 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$  となるように2.3.2と同様のヒ酸溶液と亜ヒ酸溶液を地下水に添加して試料水とした。なお、pHは無調整である。容量  $50 \text{ cm}^3$  のポリプロピレン製瓶に各濃度の試料水  $30 \text{ cm}^3$  と各SFMを  $0.02, 0.05, 0.1 \text{ (mass/vol) \%}$  となるように入

Table 3 Various reagents for each solution at anion selective examination.

Anion species	Reagents
$\text{AsO}_3^{3-}$	$\text{As}_2\text{O}_3^{\ast}$
$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{F}^-$	$\text{NaF}$
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
$\text{NO}_3^-$	$\text{NaNO}_3$
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NaHCO}_3$

$\ast$ Using Arsenic Standard Solution (As 1000) by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.  
( $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{NaOH}$  in water, pH 5.0 with  $\text{HCl}$ )

れ、室温条件で振とう機を用いて190 rpmの速さで定速円形かくはんした。かくはん24時間後に試料水を孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ろ液のpHを測定するとともにろ液中のヒ酸・亜ヒ酸濃度を水素化物発生ICP発光分光分析法により測定した。

### 3 結果および考察

#### 3.1 各SFMの構造特性の検討

##### 3.1.1 各SFMの構成成分相

各SFMの粉末X線回折図を図1に示す。SFM010では $\alpha$ -FeOOHの回折パターン(ICDD 29-0713)が現れ、主要成分相はゲータイトであることが明らかになった。SFM181では特異的な回折ピークが認められなかったこと、 $\text{Fe/Mg} = 7.64$  とFe比が高いことから、主要成分相は非晶質含水酸化鉄であると推察された。SFM163, SFM145, SFM118では、 $\text{Fe/Mg}$ の低下に伴い層状複水酸化物の一種であるハイドロタルサイト様化合物を示す回折パターン(ICDD 35-965)が明瞭になった。このとき、SFM163, SFM145, SFM118の(003)面間隔( $d$ )はそれぞれ  $0.780 \text{ nm}$ ,  $0.794 \text{ nm}$ ,  $0.776 \text{ nm}$  であった。ハイドロタルサイト様化合物が生成可能な条件として、2価( $\text{M}^{2+}$ )と3価( $\text{M}^{3+}$ )の金属元素のうち後者のモル分率  $[\text{M}^{3+} \cdot (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})^{-1}]$  が  $0.20 \sim 0.33$  である<sup>17)</sup>のに対し、SFM163, SFM145, SFM118のモル分率はそれぞれ  $0.660, 0.434, 0.168$  であることから、いずれも範囲外であった。したがって、これらのSFMはハイドロタルサイト様化合物を主要構成成分相としつつも、 $\text{Fe/Mg}$ 比が低い場合は非晶質の水酸化マグネシウムを含み、 $\text{Fe/Mg}$ 比が高くなると非晶質の含水酸化鉄を多

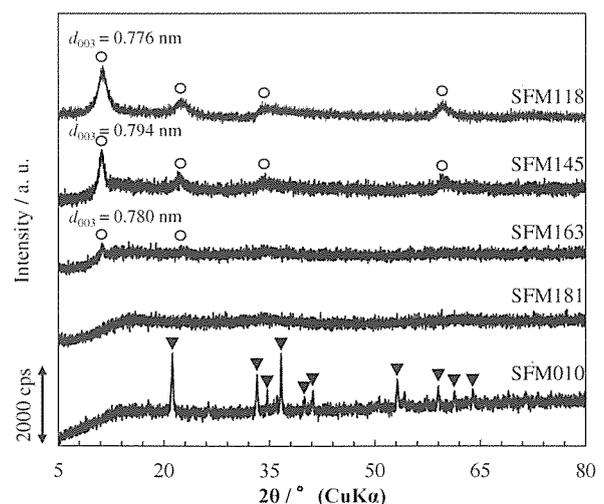


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of SFM samples.

○: Hydrotalcite like compound, ▼:  $\alpha$ -FeOOH

く含有する物質になると考えられる。特に SFM163 ではハイドロタルサイト様化合物の回折ピークが少なく、結晶化度が明らかに低いことから、大部分は非晶質含水酸化鉄であり、わずかにハイドロタルサイト様化合物を含む物質であると推察される。

### 3・1・2 各 SFM の熱的性質

合成した各試料の TG-DTA 曲線を図 2 に示す。SFM010 では、289°C に吸熱ピークと重量減少が認められた。これはゲータイトの構造水が脱水する際の吸熱減量<sup>18)</sup>と一致しており、X 線回折の結果で示された SFM010 がゲータイトであることを支持する。SFM181 では、65°C 付近の吸熱ピークと室温~300°C 付近までの緩やかな重量減少が認められた。吸着水の脱水を示す 300°C 付近までの重量減少<sup>19),20)</sup>の他に特異的な重量減少が確認できなかったことは、SFM181 が非晶質であることが要因であると考えられる。SFM118 では、98°C と 360°C に 2 つの吸熱ピークが観察され、それに対応した 2 段階の重量減少が確認された。この TG-DTA 曲線はハイドロタルサイト様化合物で得られる曲線<sup>17),21)</sup>と類似しており、98°C の重量減少は吸着水および層間水の脱水を示し、360°C の重量減少は構造中の金属元素との結合水の脱水および層間に存在する陰イオンの脱離を示していると考えられる。よって SFM118 は比較的結晶性の高い

ハイドロタルサイト様化合物を構造にもつことが X 線回折の結果と合わせて確認できた。なお、層間中の陰イオンは試料合成時に空気中から溶解した炭酸イオンおよび使用した試薬の化学組成から塩化物イオンであると考えられる。SFM163 では 143°C と 327°C に、SFM145 では 131°C と 327°C に吸熱ピークがあり、いずれもこれらに対応する重量減少が認められた。これらの重量減少も SFM118 と同様に、低温側では吸着水および層間水の脱水、高温側では結合水の脱水および層間陰イオンの脱離を示すと考えられる。しかし、SFM163 と SFM145 ではハイドロタルサイト様化合物以外の非晶質相が多く占めることから、SFM118 に比べて層間水が少なくなり、さらに Fe に配位した水酸基が多くなると予想され、吸熱ピークがシフトしたと考えられた。さらに、SFM163 では 327°C 付近の重量減少が少ないことから、層間陰イオンが少なく、層構造が発達していない物質であることを示しており、SFM163 の主要成分相が非晶質含水酸化鉄であることを支持する。

### 3・2 各 SFM のヒ素吸着特性の検討

#### 3・2・1 地下水と精製水における各 SFM のヒ素吸着量の検討

地下水または精製水を用いて調製した 0.1 mg As · dm<sup>-3</sup> ヒ酸・亜ヒ酸試料水における各 SFM のヒ酸除

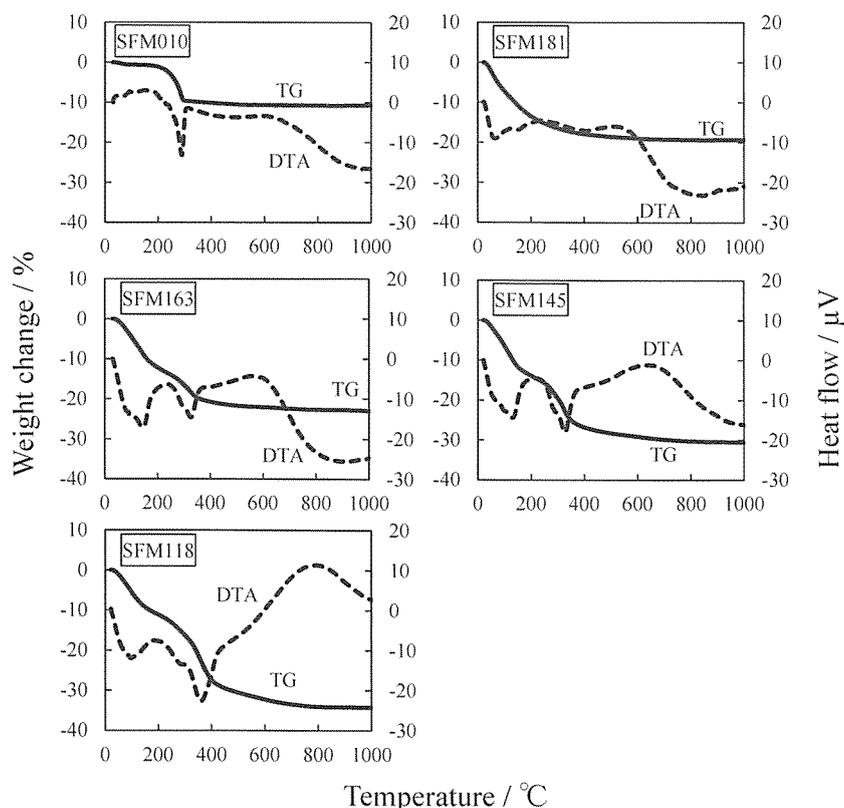


Fig. 2 TG-DTA curves of SFM samples.

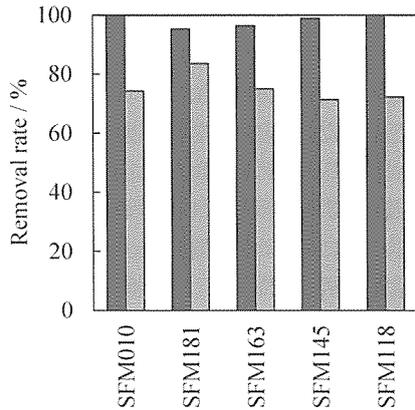


Fig. 3 Removal rate of As(V) with SFM samples from purified water (■) and ground water (▨), and initial concentrations of  $0.1 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$  under the room temperature.

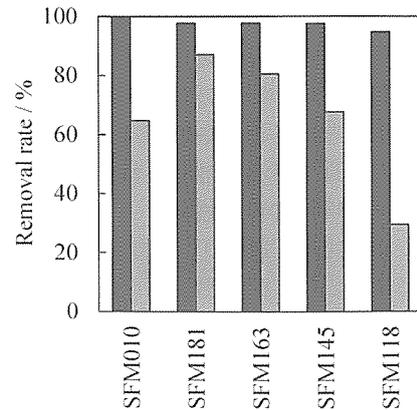


Fig. 4 Removal rate of As(III) with SFM samples from purified water (■) and ground water (▨), and initial concentrations of  $0.1 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$  under the room temperature.

Table 4 Adsorption amount ( $W_m$ ;  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and distribution coefficient ( $K_d$ ) of SFM samples for independent anions in purified water including the reagent of  $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Ion	SFM010		SFM181		SFM163		SFM145		SFM118	
	$W_m$	$K_d$	$W_m$	$K_d$	$W_m$	$K_d$	$W_m$	$K_d$	$W_m$	$K_d$
As(III)	0.090	13252	0.203	115096	0.189	61986	0.166	30139	0.139	16197
As(V)	0.076	10724	0.145	28648	0.144	23593	0.151	23956	0.183	47114
$\text{PO}_4$	0.071	9422	0.154	31503	0.161	32175	0.170	34953	0.207	111623
$\text{SO}_4$	0.019	1814	0.004	266	0.010	572	0.029	1556	0.068	4086
$\text{NO}_3$	0.001	107	0.008	499	0.009	535	0.009	454	0.014	638
F	0.042	4329	0.012	792	0.025	1478	0.040	2222	0.063	3572
$\text{CO}_3^*$	0.05	2882	-0.70	<1	-0.74	<1	-0.50	<1	-0.50	<1

※The negative values of  $W_m$  in  $\text{CO}_3$  show that the concentration increased after the adsorption test.

In this case,  $K_d$  values are shown with less than 1.

去率を図3に、亜ヒ酸除去率を図4に示す。なお、吸着試験後のヒ素濃度が検出限界 ( $0.001 \text{ mg As} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 以下であった場合、ヒ素除去率は100%とした。精製水を試料水に用いた場合、各SFMのヒ酸・亜ヒ酸除去率はすべて95%以上であり、高い値を示した。一方、地下水では精製水と比較して、すべてのSFMで除去率が低下し、共存イオンにより各SFMのヒ素吸着能力が低下することが示された。除去率の低下は特に亜ヒ酸で大きく、さらにFe/Mg比が小さいほど亜ヒ酸の除去率が低下した。

ここで、各SFMの精製水中における種々陰イオンに対する選択性の結果を表4に示す。共存イオンが存在しない場合、各SFMのヒ酸、亜ヒ酸の吸着量は非常に高く、それぞれの $K_d$ 値も高いことから、いずれのSFMもヒ酸、亜ヒ酸に対して高い選択性を有することがわかる。詳細には、SFM010を除くとFe/Mg比が大きいSFMほど亜ヒ酸に対する選択性が高い傾

向がある。一方、ヒ酸に対してはSFM118で選択性が高いが、概ねすべてのSFMで同程度の選択性を示した。ヒ素以外のイオンに着目すると、SFM010を除くSFMにおいてリン酸イオンに対する $K_d$ 値が高く、最もFe/Mg比の小さいSFM118ではヒ酸・亜ヒ酸を大幅に上回る選択性を示した。また、リン酸イオンほど $K_d$ 値は高くないが、Fe/Mg比が小さくなるほど硫酸イオンとフッ化物イオンの選択性が高くなる傾向が認められた。炭酸イオンに関しては、SFM010のみで吸着を示し、他のSFMでは吸着試験後に濃度が上昇する結果となった。これは試料中の炭酸イオンを放出したことによるものと考えられ、SFM010を除くSFMは炭酸イオンを吸着しない材料であることが示された。

陰イオン単一系と混在系の選択性が一致するかについては現時点では不明であるが、本選択性を基に地下水でのヒ素吸着能力低下を考察すると、使用した地下

水は炭酸イオンや硫酸イオンを多く含有し、リン酸イオンもヒ酸・亜ヒ酸のモル濃度の3.5倍程度であったことから、これらの陰イオンが吸着障害を与えた可能性が高い。SFM010を除くと、Fe/Mg比が小さくなるほど亜ヒ酸の選択性が下がることから、それに応じて地下水中でも亜ヒ酸吸着能力が低下したことは妥当な結果といえる。他の地下水を処理することを考えた場合、成分にリン酸イオンが含まれる際にはSFMのヒ素吸着量が減少する可能性がある。しかし、リン酸イオンが高濃度に含まれる地下水は少ないと想定され、現実的には炭酸イオンや硫酸イオンの影響を受けにくいSFMにおいて吸着剤としての優位性が高いと考える。

また、地下水にてヒ素吸着能力が低下したのは、SFMのFe/Mg比により吸着機構が異なり、その影響として陰イオン選択性が変化することが原因と考えられる。Fe/Mg比の小さいSFMほど主要成分相であるハイドロタルサイト様化合物の結晶性は高くなる。ハイドロタルサイト様化合物のヒ酸・亜ヒ酸の除去はイオン交換を主体としており、亜ヒ酸はイオン交換されにくい<sup>8)</sup>。各SFMの地下水での吸着試験後の溶液のpHは8.4~8.8の範囲であり、特に除去率の低下が大きかったSFM118における試験終了時のpHは8.8であった。ヒ酸の解離定数は $pK_{a1}=2.20$ ,  $pK_{a2}=6.97$ ,  $pK_{a3}=11.53$ である<sup>22)</sup>ことから、pH 8.8においてヒ酸は98%以上が2価の陰イオン( $HAsO_4^{2-}$ )として存在し、大部分のヒ酸はイオン交換により層間に取り込まれる。一方、亜ヒ酸の解離定数は $pK_{a1}=9.23$ ,  $pK_{a2}=12.13$ ,  $pK_{a3}=13.40$ である<sup>22)</sup>ことから、pH 8.8において亜ヒ酸は約72.9%が分子状( $H_3AsO_3$ )、約27.1%が1価の陰イオン( $H_2AsO_3^-$ )で存在し、イオン交換できない分子状の亜ヒ酸が多くを占める。したがって、地下水のように共存陰イオンが存在する場合、亜ヒ酸のイオン交換の選択序列が低下し、他の陰イオンを優先的にイオン交換することによって亜ヒ酸の除去率が低下したと考えられる。これに対して、Fe/Mg比が大きいSFMほど亜ヒ酸の除去率低下は小さかった。含水酸化鉄であるゲータイトのヒ素吸着に関して、Sunら<sup>23)</sup>はヒ酸・亜ヒ酸が水素結合または二核錯体の形成により吸着すること、Manningら<sup>24)</sup>は亜ヒ酸が二座配位二核錯体の形成により吸着することを報告している。Fe/Mg比が大きくなると、SFMの主要成分相は非晶質含水酸化鉄に近づくことから、ヒ酸・亜ヒ酸の吸着も二核錯体の形成による吸着割合も増加すると考える。すなわち、Fe/Mg比が大きなSFMほど分子状の亜ヒ酸でも吸着が容易になるとともに、イオン交換による吸着寄与率が低下することになり、亜ヒ酸の吸着が障害

され難くなると思われる。なお、ゲータイトであるSFM010はSFM181やSFM163に比べて地下水でのヒ酸・亜ヒ酸の除去率低下が大きく、これらの精製水での選択性も低かった。これは、ゲータイトのヒ酸・亜ヒ酸吸着機構が二核錯体の形成であることに對し、SFM181やSFM163の吸着機構がイオン交換や二核錯体形成など複合的であること、非晶質であることによる表面水酸基の違いによる錯体形成量に違いが生じ、ヒ酸・亜ヒ酸吸着量が大きくなることで結果的に共存陰イオンの影響が軽減されたと推察するが、詳細については今後の検討が必要である。

以上より、各SFMのヒ素吸着能力はFe/Mg比が小さいほど地下水中で低下することが明らかとなり、地下水処理への適用を想定したヒ素吸着能力を正確に評価するためには、実際に地下水を用いた評価が必要であることが示された。

### 3・2・2 地下水における各SFMのヒ酸に対する吸着等温線の検討

ヒ酸に対する各SFMの吸着等温線を図5に示す。SFM181, SFM163, SFM145, SFM118の平衡吸着量は、平衡濃度の上昇に伴い増加することから、本実験の平衡濃度の範囲においてヒ酸吸着能力は濃度依存性を有することが明らかになった。これは、稀薄な溶液からの吸着や、吸着量が少なく吸着剤表面への被覆率が小さいときに見られる吸着等温線の型<sup>25)</sup>であり、平衡濃度の上昇に伴い吸着量は一定に収束すると推察される。また、ヒ酸濃度が低いほど地下水に共存する陰イオンの吸着障害が大きく、吸着量が小さくなると考えられる。基本的にはSFMのFe/Mg比が大きくなるほどヒ酸吸着量は高くなる傾向が認められたが、SFM118は主要成分相であるハイドロタルサイト様

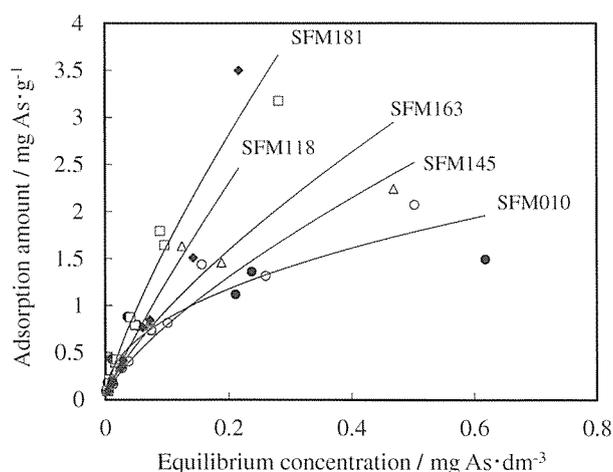


Fig. 5 Adsorption isotherm for As(V) on SFM010 (●), SFM181 (□), SFM163 (△), SFM145 (○) and SFM118 (◆) in the groundwater.

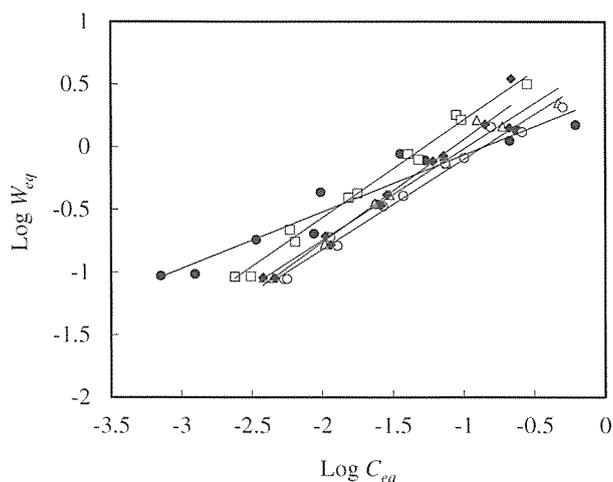


Fig. 6 Logarithmic plots of adsorption isotherm for As(V) on SFM010 (●), SFM181 (□), SFM163 (△), SFM145 (○) and SFM118 (◆) in the groundwater.  $W_{eq}$  and  $C_{eq}$  show adsorption amount ( $\text{mg As}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and equilibrium concentration ( $\text{mg As}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), respectively.

構造の結晶性が高いことから、イオン態であるヒ素を特異的に吸着でき、平衡吸着量が高くなったと考えられる。一方、SFM010は平衡濃度が増加すると平衡吸着量が一定に近づくことから濃度依存性が小さく、低濃度域において一定のヒ素の吸着量を有することが示された。このことは、平衡濃度が上昇しても吸着量の増加は見込まれず、ヒ素の飽和吸着量は小さいことを意味する。

低濃度域で使用する際の目安となる平衡濃度、すなわち環境基準および地下水質基準である  $0.01 \text{ mg As}\cdot\text{dm}^{-3}$  における平衡吸着量は、SFM010, SFM181, SFM163, SFM145, SFM118 においてそれぞれ  $0.302, 0.272, 0.179, 0.151, 0.172 \text{ mg As}\cdot\text{g}^{-1}$  であり、SFM010が最も高くなった。しかし、SFM010は3.2.1で示したように、共存物質の存在により吸着量が低下すること、飽和吸着量が小さいと推察されることから、地下水の水質によっては吸着量がさらに低下することが予想される。

ヒ素に対する各SFMの吸着等温線の対数プロットを図6に示す。対数プロットは明瞭な直線で表すことができ、(5)式に示す Freundlich 式に該当した。各直線式を表5に示す。

$$\text{Log } W_{eq} = \text{Log } K_F + (1/n)\text{Log } C_{eq} \quad (5)$$

ここで、 $W_{eq}$ : 平衡吸着量 ( $\text{mg As}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $C_{eq}$ : 平衡濃度 ( $\text{mg As}\cdot\text{dm}^{-3}$ )、 $K_F$  および  $1/n$ : 吸着定数である。

Freundlich 式中の傾きを表す  $1/n$  は吸着剤と吸着質との親和力の指標となり、傾きが水平になるほど低

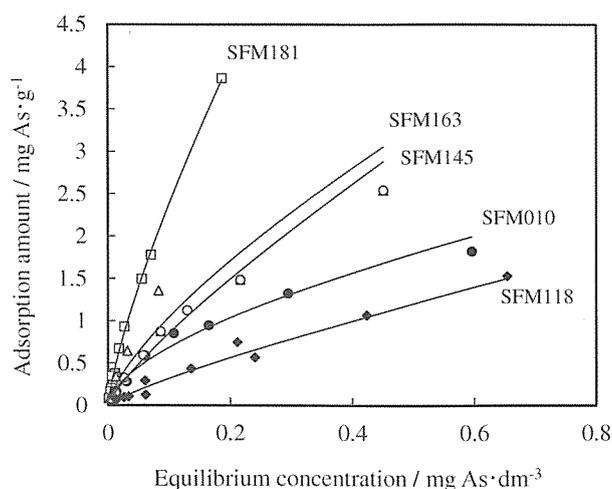


Fig. 7 Adsorption isotherm for As(III) on SFM010 (●), SFM181 (□), SFM163 (△), SFM145 (○) and SFM118 (◆) in the groundwater.

Table 5 Equations of logarithmic plots for adsorption isotherm of As(V) on SFM samples.  $R^2$  shows coefficient of determination.

	Equation	$R^2$
SFM010	$y = 0.4536x + 0.3869$	0.932
SFM181	$y = 0.7791x + 0.9923$	0.989
SFM163	$y = 0.7275x + 0.7085$	0.981
SFM145	$y = 0.7179x + 0.6161$	0.982
SFM118	$y = 0.8189x + 0.8754$	0.969

濃度域から高濃度域にわたって、一定の吸着量を有していることを意味する<sup>25)</sup>。具体的には、 $1/n$ が  $0.1 \sim 0.5$  の範囲内なら吸着は容易であり、 $1/n$ が  $2$  以上になると吸着は困難であるとされる<sup>26)</sup>。SFM010, SFM181, SFM163, SFM145, SFM118 の  $1/n$  はそれぞれ  $0.4536, 0.7791, 0.7275, 0.7179, 0.8189$  であった。 $1/n$  は SFM010 で最も小さく、 $0.1 < 1/n < 0.5$  であったことから、SFM010 はヒ素を容易に吸着できることが示された。一方、SFM181, SFM163, SFM145, SFM118 では  $0.5 < 1/n < 2$  であることから、ヒ素の吸着は容易ではないが可能であることを示す。前述したように、SFM010 の濃度依存性が小さいのは本実験の濃度範囲において飽和吸着に達している可能性があるためであり、実際に使用する上では、さらに飽和吸着量の大きい吸着剤が望まれる。

### 3.2.3 地下水における各SFMの亜ヒ素に対する吸着等温線の検討

亜ヒ素に対する各SFMの吸着等温線を図7に示す。吸着等温線より各SFMの平衡吸着量は平衡濃度の上昇に伴い増加することから、本実験の平衡濃度の

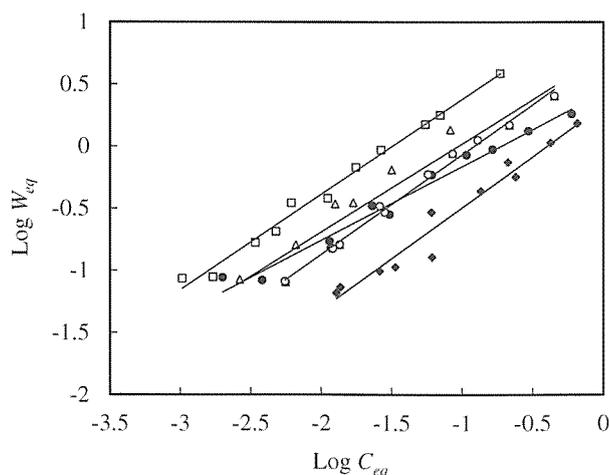


Fig. 8 Logarithmic plots of adsorption isotherm for As(III) on SFM010 (●), SFM181 (□), SFM163 (△), SFM145 (○) and SFM118 (◆) in the groundwater.  $W_{eq}$  and  $C_{eq}$  show adsorption amount ( $\text{mg As}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and equilibrium concentration ( $\text{mg As}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), respectively.

範囲において各 SFM の亜ヒ酸吸着能力は濃度依存性を有すること、低濃度ほど共存陰イオンの影響により吸着量が小さくなることが明らかになった。また、SFM118 は分子状の亜ヒ酸は吸着しにくいいため、ヒ酸吸着量に比べて著しく低下した。したがって、ヒ酸と同様に基本的には Fe/Mg 比が大きくなるほど SFM の亜ヒ酸吸着量は高くなる傾向が認められた。

平衡濃度  $0.01 \text{ mg As}\cdot\text{dm}^{-3}$  における平衡吸着量は、SFM010, SFM181, SFM163, SFM145, SFM118 でそれぞれ  $0.174, 0.407, 0.203, 0.134, 0.048 \text{ mg As}\cdot\text{g}^{-1}$  であり、SFM181 が最も高かった。

亜ヒ酸に対する各 SFM の吸着等温線の対数プロットを図 8 に示す。対数プロットは明瞭な直線で表すことができ、(5)式に示す Freundlich 式に該当した。各直線式を表 6 に示す。SFM010, SFM181, SFM163, SFM145, SFM118 の  $1/n$  はそれぞれ、 $0.5964, 0.7677, 0.7126, 0.8059, 0.8225$  であった。いずれの試料も  $0.5 < 1/n < 2$  であることから、各 SFM による亜ヒ酸の吸着は容易ではないが可能であることが示された。

### 3・2・4 Fe/Mg 比とヒ素吸着能力の関係

Freundlich 式からは SFM010 のヒ酸・亜ヒ酸に対する傾きが小さく、ヒ素に対する親和性が最も高いと判断できるが、これは吸着等温線から飽和吸着量が小さいことに起因する結果と推察されるため、実用においては不利である。また、SFM118 はヒ酸に対する吸着量は高いが、亜ヒ酸に対する吸着能力が低いことから、還元的環境の地下水処理には不向きである。

Table 6 Equations of logarithmic plots for adsorption isotherm of As(III) on SFM samples.  $R^2$  shows coefficient of determination.

	Equation	$R^2$
SFM010	$y=0.5964x+0.4331$	0.976
SFM181	$y=0.7677x+1.1453$	0.990
SFM163	$y=0.7126x+0.7318$	0.931
SFM145	$y=0.8059x+0.7385$	0.995
SFM118	$y=0.8225x+0.3276$	0.958

SFM145, SFM163, SFM181 では Fe/Mg 比が大きくなるほどヒ酸・亜ヒ酸吸着量が増大した。SFM181 は非晶質含水酸化鉄が主要成分相であり、ハイドロタルサイトまたはゲータイトのような結晶質を含有しないことによりヒ酸・亜ヒ酸の吸着に限定されず、また飽和吸着量の増大につながったと考えられる。三元素で構成される SFM の吸着機構は、前述したようにイオン交換や二核錯体形成など多岐にわたると推察され、これにより共存物質の影響も回避できると考えられる。

以上のことから、三元素で構成される Fe/Mg 比の大きな SFM ほどヒ素除去に適した吸着剤となり得る可能性があり、特に SFM181 においてはヒ酸、亜ヒ酸に高い選択性を有し、かつ他の陰イオンの吸着阻害を受けにくいことから、実用性が高いと判断できる。

## 4 ま と め

地下水中に存在するヒ素の除去に対応する無機吸着剤を開発するため、Si, Fe, Mg を構成金属元素とする複合含水酸化鉄“SFM”を合成した。Fe/Mg 比の異なる SFM の地下水中での低濃度ヒ酸・亜ヒ酸吸着能力を評価し、Fe/Mg 比が SFM のヒ素吸着能力に与える影響および共存陰イオンのヒ素吸着阻害の観点から吸着剤としての有用性を検討した結果、以下の結論を得た。

1) SFM のヒ酸、亜ヒ酸吸着量は地下水において低下したが、Fe/Mg 比が大きい SFM ほど吸着量の低下は小さかった。

2) 精製水において SFM118 はヒ酸に対して、SFM181 と SFM163 は亜ヒ酸に対して選択性が高く、SFM145 は両者の選択性は同程度と判断できた。

3) SFM118 はリン酸イオンに対する選択性が著しく高く、他の SFM のリン酸イオン選択性もヒ酸イオンを上回ったが、Fe/Mg 比が大きくなるほどヒ素吸着が他の陰イオンの阻害を受けにくくなる傾向が認められた。

4) 地下水を使用した低濃度ヒ酸、亜ヒ酸の吸着

等温線より, SFM のヒ素吸着能力には濃度依存性が認められた.

5) 吸着等温線の対数プロットはすべて Freundlich 式に該当し, SFM によって地下水からヒ素を吸着できることが示された.

6) Fe/Mg 比が高いほど地下水においてヒ素吸着能力の低下が小さく, ヒ素吸着剤として有用であり, 特に SFM181 が実用性の高いヒ素吸着剤であると判断できた.

## 謝 辞

本研究の一部は JSPS 科研費 15K00583 (基盤研究 (C)) の助成を受けて行われました. また, 粉末 X 線回折装置の使用にあたっては島根大学総合科学研究支援センターに, 地下水原水の採水にあたっては同大学施設整備課にご便宜を頂きました. ここに記して謝意を表します.

## 文 献

- 1) 島田允堯, 応用地質技術年報, No. 29, 31-59 (2009).
- 2) 環境省 水・大気環境局, “平成 25 年度地下水質測定結果”, 環境省(2015) p. 1-10.
- 3) 国土交通省 水管理・国土保全局, “平成 26 年版「日本の水資源」”, 国土交通省(2014) p. 94-95.
- 4) 公害防止の技術と法規編集委員会 “新・公害防止の技術と法規 2007(水質編)分冊 II”, 社団法人産業環境管理協会(2007) p. 221-223.
- 5) 島田允堯, 資源地質, **53**, 161-172 (2003).
- 6) 白土雅孝, 若林和幸, 鈴木菜穂子, 環境技術, **29**, 122-126 (2000).
- 7) 平原英俊, 會澤純雄, 佐藤寛恵, 高橋 論, 梅津芳生, 成田榮一, 粘土科学, **45**, 6-13 (2005).
- 8) 村上崇幸, 大島久満, 桑原智之, 佐藤利夫, 川本有洋, 水環境学会誌, **28**, 269-274 (2005).
- 9) K. Fukushi, T. Sato, N. Yanase, J. Minato, H. Yamada, *Am. mineral.*, **89**, 1728-1734 (2004).
- 10) 柳田友隆, 江 耀宗, 中村未来, 水環境学会誌, **36**, 149-155 (2013).
- 11) S. V. Dang, J. Kawasaki, L. C. Abella, J. Auresenia, H. Habaki, P. D. Gaspillo, Q. N. Vu, *J. Environ. Sci. Sustainable Soc.*, **3**, 19-28 (2009).
- 12) K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, *J. ion exch.*, **18**, 298-301 (2007).
- 13) T. Kuwabara, K. Arakawa, T. Sato, Y. Onodera, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 104-113 (2007).
- 14) 桑原智之, 荒川浩輔, 佐藤利夫, 小野寺嘉郎, 水環境学会誌, **30**, 133-138 (2007).
- 15) 桑原智之, 菊谷賢司, 佐藤利夫, 小野寺嘉郎, 水環境学会誌, **32**, 655-660 (2009).
- 16) T. Kuwabara, K. Kikutani, T. Sato, Y. Onodera, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **17**, 81-88 (2010).
- 17) T. Hibino, A. Tsunashima, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **7**, 227-234 (2000).
- 18) 古市隆三郎, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 322-330 (1993).
- 19) 白水晴雄, “粘土鉱物学-粘土科学の基礎”, 朝倉書店(1988) p. 93-98.
- 20) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック 第二版”, 技報堂出版(1987) p. 476-477.
- 21) 島田昌彦, 佐藤次雄, 秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, **56**, 211-225 (1991).
- 22) National research council (久永 明, 石西伸 訳), “環境汚染物質の生体への影響 16 ヒ素”, 東京科学同人(1985) p. 6-7.
- 23) X. Sun, H. E. Doner, *Soil Sci.*, **161**, 865-872 (1996).
- 24) B. A. Manning, S. E. Fendorf, S. Goldberg, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2383-2388 (1998).
- 25) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, “吸着の科学 第 2 版”, 丸善(2001) p. 98, 101-103.
- 26) 井出哲夫, “水処理工学 第二版 理論と応用”, 技報堂出版(1990) p. 413-416.