

## 〈研究発表〉

## デキシークレー中における鉛 (II) イオンのアナターゼへの選択的収着現象

鈴木 祐麻<sup>1,2)</sup>, 沖田 美優<sup>3)</sup>, 加古山 怜<sup>1)</sup>, 新苗 正和<sup>1)</sup>  
 中田 英喜<sup>4)</sup>, 藤井 啓史<sup>4)</sup>, 田坂 行雄<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 山口大学大学院創成科学研究科  
 (〒 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

<sup>2)</sup> 山口大学ブルーエネルギーセンター  
 (〒 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

<sup>3)</sup> 山口大学工学部循環環境工学科  
 (〒 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

<sup>4)</sup> 宇部興産(株) 建設資材カンパニー技術開発研究所  
 (〒 755-8633 山口県宇部市大字小串字沖の山 1-6)

## 概 要

鉛を含む重金属類による土壤汚染は我が国の深刻な環境問題である。本研究では土壤における重金属類の動態解明の一環として、土壤に含まれる二酸化チタンが鉛の収着に及ぼす影響を定量的に評価することを目的とした。実験の結果、本研究で対象とした 736 mg Pb/kg および 1,958 mg Pb/kg のデキシークレーの場合では、少なくとも 32% および 42% の鉛が二酸化チタンに収着していることが分かった。また、デキシークレーに含まれている二酸化チタンはアナターゼであることが分かった。つまり、アナターゼは鉛の土壤中挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

キーワード：土壤汚染, 鉛, デキシークレー, アナターゼ, 逐次抽出  
 原稿受付 2018.7.23

EICA: 23(2・3) 172-176

## 1. はじめに

鉛による土壤汚染は我が国を含む世界各国で深刻な環境問題となっている。例えば米国の場合、スーパーファンド法に基づく全国優先リスト (National Priorities List) の 15% は鉛による汚染と報告されている<sup>1)</sup>。また、我が国においては、25 種の特定有害物質の中で鉛による汚染事例が最も多く、その件数は 1,300 以上と報告されている<sup>2)</sup>。

著者らは近年、種々の汚染土壌処理技術に関する研究を通して、土壤中における重金属の存在形態に微量金属酸化物が与える影響および重要性について知見を拡大してきた<sup>3-9)</sup>。そして、カオリナイトを主成分とする米国デキシー産の粘土土壌 (デキシークレー) を用いてこれらの研究を進める過程において、鉛が土壤に含まれるチタン鉱物の表面に選択的に析出していることを発見した (Fig. 1)。また、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クレーを分析した結果、デキシークレーに含まれているチタン鉱物は二酸化チタン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。これらの結果は、土壤中にて鉛 (II) イオンがアナターゼの表面に選択的に吸着し、吸着量の増加に伴い鉛 (II) イオンがアナターゼの表面で沈殿していることを意味してい

る。土壤中における重金属類の挙動に金属酸化物が及ぼす影響については多くの研究報告例があり、酸化鉄および酸化マンガンが重要な役割を担っていることは既知の事実<sup>10-12)</sup>であるが、二酸化チタンが重金属類の挙動に与える役割に着眼した研究例は報告されていない。そこで本研究では、デキシークレーに含まれる二酸化チタンが鉛 (II) イオンの収着に及ぼす影響を定量的に評価することを最終目的として、バッチ収着実験や逐次抽出法による分析を行ったのでその結果<sup>13)</sup>を報告する。

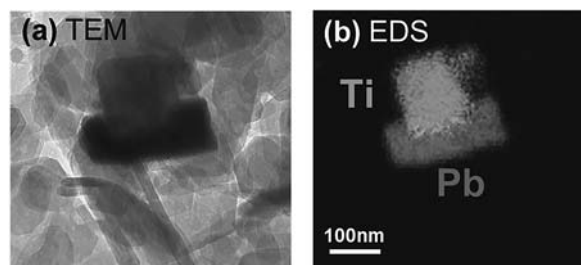


Fig. 1<sup>13)</sup> The results of the TEM-EDS (transmission electron microscopy coupled with an X-ray energy dispersive spectrometer) analysis for the artificially contaminated Dixie clay with the Pb content of 736 mg Pb/kg.

## 2. 実験方法

### 2.1 使用した試薬および粘土土壌

実験は室温 (24±1℃) で行い、水溶液の調整には比抵抗 18 MΩ・cm 以上の蒸留イオン交換水 (WA200, ヤマト科学(株)) を用いた。カオリナイトを主成分とする米国デキシークレーの粘土土壌 (デキシークレー) は (株)ニチカから購入した。デキシークレーに含まれる金属酸化物等の不純物や BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面積などの物理化学的特長を **Table 1** に示す。デキシークレーに含まれる主な金属酸化物は酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 1.67 wt.%) および二酸化チタン (1.48 wt.%) であり、酸化マンガンは含まれていない。本研究で使用したアナターゼはシグマアルドリッチ社から購入した純度 99% 以上の試薬であり、BET 比表面積は 9.4 m<sup>2</sup>/g である。その他の試薬はナカライテスク(株)あるいは和光純薬工業(株)の特級試薬を使用した。

**Table 1** Physicochemical properties of Dixie clay<sup>13)</sup>

	(wt.%)
Silicon dioxide (SiO <sub>2</sub> ) <sup>§</sup>	44.88
Aluminum oxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>§</sup>	36.55
Iron oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>§</sup>	1.67
Titanium dioxide (TiO <sub>2</sub> ) <sup>§</sup>	1.48
Manganese dioxide (MnO <sub>2</sub> ) <sup>§</sup>	Not detected
Total carbon <sup>‡</sup>	0.14
Total organic carbon <sup>‡</sup>	0.02
pH measured in 1 : 2 soil : water suspension	4.0-4.1
BET surface area <sup>¶</sup> (m <sup>2</sup> /g)	24.9
<sup>‡</sup> Cation exchange capacity (meq/100 g)	21.4

<sup>§</sup> In accordance with Japanese Industrial Standards method (JIS R 2013).

<sup>‡</sup> Total organic carbon (TOC) was measured as total carbon (TC) using a Shimadzu SSM-5000A solid sample combustion unit with a TOC-Vcpn carbon analyzer. Before TC measurement, inorganic carbon (IC) was removed by mixing 10 g of Dixie clay with 100 mL of 0.1 mol/L HCl aqueous solution for 24 hours.

<sup>¶</sup> BET surface area was measured using a MicrotracBEL BELSORP-mini II analyzer combined with a BELPREP-vac II pretreatment instrument.

<sup>‡</sup> Cation exchange capacity at pH 7.0 with buffered ammonium acetate

### 2.2 バッチ収着実験

50 ml のポリプロピレン製容器に 2 mmol/L の鉛 (II) イオン (Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> として供給) および 0.05 mol/L の NaNO<sub>3</sub> を含む水溶液 30 ml を入れた。そして、予め定めた表面積になるようにデキシークレーあるいはアナターゼを添加し、HNO<sub>3</sub> あるいは NaOH により pH を調節した後に 24 時間振とうした。24 時間後、pH を測定した後に孔径 0.1 μm のメンブレンフィルターでろ過を行い、ろ液に含まれる鉛の濃度を原子吸光分光光度計 (AA-6200, 島津製作所(株)) を用いたフレーム分析により測定した。

### 2.3 逐次抽出法による鉛の存在形態分析

土壌中における鉛の存在形態に関する知見を得る手法としては、一般的に逐次抽出法が用いられる。しかし、これまでアナターゼに着目した研究は存在しなかったこともあり、文献<sup>例: 14,15)</sup>にて構築されている抽出法ではアナターゼに収着した鉛 (II) イオンの割合を求めることはできない。そのため、本研究では、アナターゼに着目した逐次抽出法を新たに構築し、デキシークレーの中でアナターゼに収着している鉛 (II) イオンの割合を定量的に求めた。

デキシークレーには鉛 (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 1.67 wt.% 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 (II) イオンの分画を行った。

[抽出ステップ I] 抽出剤: pH7.0 に調節した 1 mol/L の MgCl<sub>2</sub> 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: pH4.8 に調節した HNO<sub>3</sub> 水溶液 (0.01 mol/L の NaNO<sub>3</sub> 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: pH5.0 に調節した 40℃ の 0.2 mol/L クエン酸水溶液 (0.5 g の Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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: pH4.0 に調節した 10 mmol/L の Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液 (0.01 mol/L の NaNO<sub>3</sub> を含む), 抽出される鉛の存在形態: アナターゼに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: pH1.0 に調節した HNO<sub>3</sub> 水溶液 (0.01 mol/L の NaNO<sub>3</sub> 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. 実験結果

### 3.1 バッチ収着実験

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, そして添加表面積が 149 m<sup>2</sup> となるようにデキシークレーを添加した際の鉛 (II) イオンの収着率と水相 pH の関係を **Fig. 2** に示す。添加表面積 149 m<sup>2</sup> の場合でアナターゼとデキシークレーを比較すると、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 m<sup>2</sup> に減らしても、やはりアナターゼの方がデキシークレーより高い鉛 (II) イオン収着能を示していることが分かる。こ

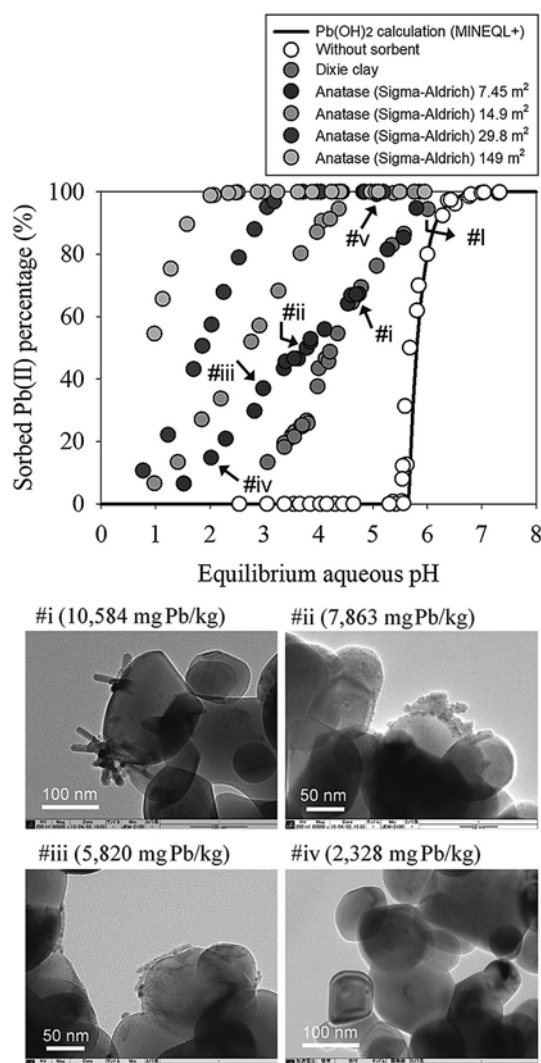


Fig. 2<sup>13)</sup> The relationship between sorbed Pb (II) percentage and the aqueous pH for Dixie clay and anatase (Sigma-Aldrich) for different dosages. Experimental conditions: initial aqueous Pb (II) concentration=414 mg Pb/L, liquid volume=30 mL, and reaction time=24 hours. Pb (OH)<sub>2</sub> precipitation curves calculated using MINEQL+ version 4.6 are also shown. Four Pb (II)-loaded anatase samples indicated by arrows with ID numbers (#i-iv) were further analyzed by TEM and XANES after rinsing with acetone. The TEM images are shown in the lower part of Fig. 2 and XANES spectra are shown in Fig. 3. Additionally, one Dixie clay and two anatase samples with ID numbers (#I for Dixie clay and #i and v for anatase samples) after sorption experiment were analyzed by sequential Pb (II) extraction experiments. The results are shown in Fig. 4.

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) イオン吸着能力を有していると結論づけることができる。また、アナターゼの添加表面積が 7.45 m<sup>2</sup> のサンプルを吸着実験後に TEM (transmission electron microscope) で観察した結果、3 より高い pH 領域では鉛化合物の沈殿を確認することができた。

### 3.2 アナターゼの表面に沈殿した鉛 (II) の化学形態の同定

3.1 節に示した結果から、アナターゼはカオリナイトより高い鉛 (II) イオン吸着能力を示すこと、そして

3 より高い pH 領域では一部が沈殿を形成することが分かった。そこで次のステップとして、アナターゼの表面に沈殿した鉛 (II) の化学形態の同定を試みた。難溶性の鉛 (II) 化合物としては、水酸化物、酸化物、そして炭酸塩などが挙げられる。また、アナターゼが光触媒として幅広く用いられていることを踏まえると、鉛 (II) イオンが酸化還元反応により鉛 (0) あるいは鉛 (IV) になっている可能性も考えられる。これらの可能性を念頭において TEM-EELS (TEM-electron energy loss spectroscopy) など種々の分析方法で鉛 (II) の化学形態の同定を試みたが、サンプル中の鉛濃度が低いこと、更には分析の際にビームにより沈殿物がダメージを受けることなどの理由で沈殿物の同定は出来なかった。そこで、下記に示す種々の吸着実験を行うことにより、可能性として考えられる化学形態を削除していくアプローチで鉛 (II) 沈殿物の同定を行った。まず、アナターゼが光触媒として機能して鉛 (II) イオンの酸化数が変化しているか否かを判断するために、暗所で同様の吸着実験を行った。また、窒素バブリングにより脱酸素した水を用いて同様の吸着実験を行った。しかし、これらの実験条件の変更は鉛 (II) イオンの吸着率に影響を与えなかった。このことは、鉛 (II) イオンの酸化還元反応は起こっておらず、鉛の酸化数は変化していないことを意味している。また、窒素バブリングにより脱酸素した際に酸素と同時に二酸化炭素も除去されていることを踏まえると、沈殿物は炭酸塩でもない結論づけることができる。次に、バックグラウンド電解質として添加する NaNO<sub>3</sub> の濃度を 0.05 mol/L から 0.01 mol/L に変更することで、沈殿に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が関与しているか否かを検討した。もし NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が沈殿に関与していれば、NaNO<sub>3</sub> の濃度を減少することにより鉛 (II) イオンの吸着率は減少するはずである。しかし、鉛 (II) イオンの吸着率は NaNO<sub>3</sub> の濃度に依存しなかった。さらに、NaNO<sub>3</sub> の代わりに NaClO<sub>4</sub> を用いて同様の吸着実験を行ったが鉛 (II) イオンの吸着率には影響を与えなかった。これらの結果から、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は沈殿に関与していないおらず、鉛沈殿物は水酸化物か酸化物であると結論づけた。そして最後に、鉛を吸着したアナターゼおよびデキシークレーを XANES により分析を行った。その結果 (Fig. 3)、これらのサンプルに含まれている鉛は水酸化物あるいは酸化物と類似のスペクトルを示すことが確認でき、これは上述の結論を支持する結果であった。

### 3.3 逐次抽出法による鉛の吸着形態分析

アナターゼおよびデキシークレー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 Fig. 4 に示す。まず、Fig. 2 に

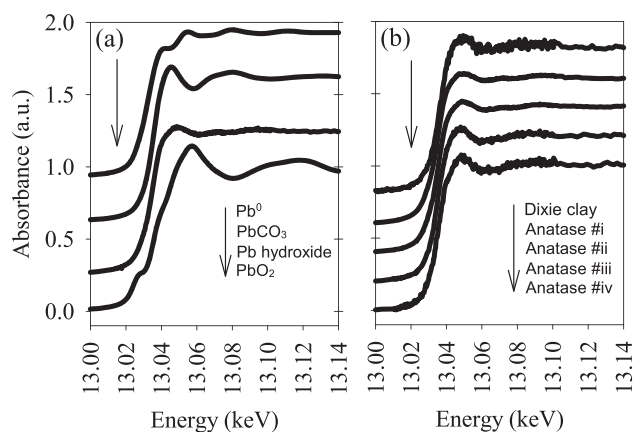


Fig. 3<sup>13)</sup> Normalized lead K-edge XANES spectra for (a) several relevant standards and (b) Pb (II)-loaded Dixie clay (736 mg Pb/kg) and anatase samples (shown by arrows in Fig. 2).

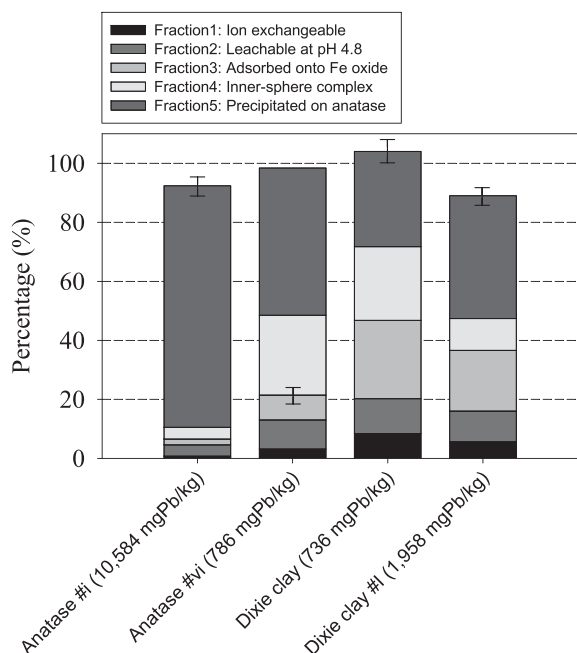


Fig. 4<sup>13)</sup> Distribution of Pb in Pb (II)-loaded Dixie clays and anatase samples. Refer to Fig.2 for the preparation conditions for other samples with ID numbers. For each sample, a sequential extraction experiment was performed twice, and the average is shown in the figure. The bars represent the error between duplicates for each fraction. However, for graphical simplicity, only error bars larger than 5% are shown.

示した #i (10,584 mg Pb/kg) および #v (786 mg Pb/kg) のアナターゼを分析した結果に着目すると、アナターゼの表面に吸着している鉛(II)イオンを抽出することを目的とする抽出ステップIV、あるいはアナターゼの表面に析出している鉛(II)イオンを抽出することを目的とする抽出ステップVで80%以上の鉛が回収されていることが分かる。この結果は、本研究で用いた逐次抽出プロセスの妥当性を示している。この結果を踏まえ、736 mg Pb/kg および Fig. 2 に示した #i (1,958 mg Pb/kg) のデキシークレーの分析を行った。まず、736 mg Pb/kg のデキシークレーを分析した結果、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いる。次に #i (1,958 mg Pb/kg) のデキシークレーを分析した結果、画分Vが42%であり半分近い鉛(II)イオンがアナターゼの表面に沈殿した形態で存在していることが分かった。さらに、土壤中での重金属類のシンクとなっていることが文献に報告されている酸化鉄に吸着している鉛(II)イオンの割合(画分III)は736 mg Pb/kg のデキシークレーでは27%、そして #i (1,958 mg Pb/kg) のデキシークレーでは19%であり、いずれもアナターゼに吸着している鉛(II)イオンの割合(画分V)の方が高い。つまり、本研究で対象としたデキシークレーはアナターゼより酸化鉄を多く含むにも関わらず、アナターゼは酸化鉄より多くの鉛(II)イオンを収着していることが分かる。これらの結果から、酸化鉄のみならずアナターゼも鉛の土壤中挙動に大きな影響を及ぼすことが分かった。

#### 4. まとめ

本研究では土壌への鉛(II)イオンの収着における二酸化チタンの重要性を評価することを目的として、バッチ収着実験および逐次抽出法による鉛(II)イオンの存在形態の分析を行った。本実験から得られた主な結論を下記に示す。

- ・アナターゼはカオリナイトより鉛(II)イオンの収着能が著しく高かった。また、本研究で検討した実験条件下では、pH3程度の低pH条件からアナターゼの表面に鉛(II)の沈殿物が形成されていた。
- ・アナターゼの表面に沈殿した鉛(II)化合物は水酸化物あるいは酸化物であることが示唆された。
- ・逐次抽出法により鉛(II)イオンの存在形態分析を行った結果、デキシークレー中にてアナターゼは酸化鉄より多くの鉛(II)イオンを収着していることが分かった。つまり、酸化鉄のみならずアナターゼも鉛の土壤中挙動に大きな影響を及ぼすことが分かった。

今後は、酸化鉄と同様に土壌中にて重金属類のシンクとなっている二酸化マンガンを含む土壌についても適用できるような逐次抽出プロセスの構築を行い、デキシークレー以外の土壌についても同様の分析を行うことで、アナターゼが鉛(II)イオンの土壌への収着に及ぼす影響をさらに解明していく予定である。

## 謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (15H05337)、公益財団法人 JFE21 世紀財団助成、公益財団法人旭硝子財団、および公益財団法人鉄鋼環境基金の補助を受けて実施した。また、X 線吸収微細構造分析には九州シンクロトロン光研究センターの承認を受けて SAGA-LS のビームライン BL11 を用いた。ここに付記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) Hazardous Waste Consultant, Remediating soil and sediment contaminated with heavy metals, November/December (1996) Elsevier Science, Netherlands
- 2) The Ministry of the Environment Government of Japan, 2015, Retrieved May 21, 2018, from <http://www.env.go.jp/water/report/h27-01/index.html>
- 3) T. Suzuki, A. Nakamura, A. M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii and Y. Tasaka, Immobilization of fluoride in artificially contaminated kaolinite by the addition of commercial grade magnesium oxide. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 233, pp. 176–184 (2013)
- 4) T. Suzuki, A. Nakamura, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii and Y. Tasaka, Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: Immobilization mechanisms and long-term evaluation. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 232, pp. 380–387 (2013)
- 5) T. Suzuki, M. Moribe, Y. Okabe and M. Niinae, A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Material*, Vol. 254–255, pp. 310–317 (2013)
- 6) T. Suzuki, M. Niinae, T. Koga, T. Akita, M. Ohta and T. Choso, EDDS-enhanced electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated clay soils under neutral pH conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 440, pp. 145–150 (2014)
- 7) T. Suzuki, K. Kawai, M. Moribe and M. Niinae, Recovery of Cr as Cr (III) from Cr (VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 278, pp. 297–303 (2014)
- 8) T. Suzuki, F. Nakahara, T. Kawamoto and M. Niinae, Immobilization of arsenate in kaolinite by the addition of magnesium oxide: An experimental and modeling investigation. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 300, pp. 680–687 (2015)
- 9) T. Suzuki, S. Kakoyama, T. Nomura, C. Fukuoka and M. Niinae, Lead (II) immobilization in kaolinite at near-neutral pH conditions using titanium-based compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, No. 4, pp. 3129–3135 (2017)
- 10) D. Zhao, X. Yang, H. Zhang, C. Chen and X. Wang, Effect of environmental conditions on Pb (II) adsorption on  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 164, No. 1, pp. 49–55 (2010)
- 11) T. J. Reich, S. Das, C. M. Koretsky, T. J. Lund and C. J. Landry, Surface complexation modeling of Pb (II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chemical Geology*. Vol. 275, No. 3–4, pp. 262–271 (2010)
- 12) M. Xu, H. Wang, D. Lei, D. Qu, Y. Zhai and Y. Wang, Removal of Pb (II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 25, No. 3, pp. 479–486 (2013)
- 13) T. Suzuki, M. Okita, S. Kakoyama, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii and Y. Tasaka, Preferential adsorption and surface precipitation of lead (II) ions onto anatase in artificially contaminated Dixie clay. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 338, pp. 482–490 (2017)
- 14) C. Gleyzes, S. Tellier, and M. Astruc: Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 21, No. 6–7, pp. 451–467 (2002).
- 15) C. R. M. Rao, A. Sahuquillo, and J. F. Lopez Sanchez: A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, Soil Pollution*. Vol. 189, No. 1–4, pp. 291–333 (2008)