

環境中の金属イオンの分離濃縮および高感度モニタリング法の開発

日大生産工 ○南澤 宏明

① 当初の課題の意義、目的およびその概要

当該研究プロジェクト「グリーン・サステイナブルな先端有機材料の高機能化と高選択的分離分析システムへの展開」における研究役割分担「高選択的吸着材料による重金属イオンの分離分析」に携わり、「環境中の金属イオンの分離濃縮および高感度モニタリング法の開発」の研究課題で平成17-19年の3カ年、研究に取り組んできた。

20世紀のめざましい科学の発展は我々人類の生活を快適にしてきたが、無計画であったために、地球環境の汚染や破壊、資源の枯渇が深刻な問題になっている。我々の地球環境を修復するためにはこれらの環境汚染の元凶となる有害物質の分離除去およびそれらの正確な存在量の把握、まだまだ利用されていない未利用資源の有効利用や資源の再利用が重要なカギとなる。本研究課題はこれらの問題解決を目指すものであり、社会的に見ても非常に意義のあるものである。環境中の重金属類の分離濃縮には吸着、イオン交換、凝集、膜分離、起泡分離、微生物処理などの多くの物理的、化学的、生物的手法が用いられており、化学的処理における代表的な分離濃縮材として、イオン交換樹脂、キレート樹脂、シリカゲル、活性炭、凝集剤、種々の膜、マイクロバブルなどが挙げられる。天然に存在する無機系未利用資源としては天然ゼオライトや粘土などが、生物系未利用資源としては

キチンやキトサン、植物残渣などが挙げられ、これらはこれからの有効利用が期待される重要な未利用資源である。本研究ではこれらをそのままにし、これらに種々の化学処理を施して新たな分離濃縮材を調製して重金属イオンの分離濃縮について検討を行った。

一方、高感度モニタリング法の開発については、機器による測定の前の子備濃縮操作を中心に検討を行った。重金属類を分析する方法として、原子吸光分析や誘導プラズマ発光分析などがある。いずれも高感度な分析方法であるが、装置の検出限界以下の極低濃度で人体や植物に影響をあたえるような有害物質も少なくない。このような有害物質を定量する際は装置による測定の前に種々の予備濃縮操作を併用することで高感度な分析が可能になる。また、IT工業などでは高純度の製品が求められ、極微量な不純物の混入も製品に重大な影響を与えるため、高感度で高精度な成分分析が不可欠であり、機器による測定の前に行う予備濃縮操作が重要な意味を持つ。

本研究では、このような背景のもと、「環境中の金属イオンの分離濃縮および高感度モニタリング法の開発」について検討を行った。前述のように、本研究は環境修復および環境理解のために、また、精度の高い製品が望まれるIT工業などの発展にも寄与するものを考えられる。

Study on separation and determination of heavy metal ion
in environmental sample

○ Hiroaki MINAMISAWA

② 研究成果

a. 平成19年度における研究成果

a-1. マイクロカプセルを用いる金属イオンの分離濃縮に関する研究

検討を行い、得られた方法でいくつかの実試料の目的金属イオンの定量を行った。人の毛髪が人体に入り込んだ有害金属を排泄する役割を担っていることはあまり知られていない。毛髪の構成成分は主にケラチンというタンパク質であり、ケラチンにはシスチン、メチオニン、システインという含硫アミノ酸が多く含まれている。これはこれらのアミノ酸が有害金属の濃縮能を有していることを示唆しているが、アミノ酸の多くは両性イオンとして水に溶解するためにそのままの状態では有害金属の固相吸着体として使用できない。一方、アルギン酸ナトリウム溶液は塩化カルシウム溶液に滴下すると膜を形成して球状ゲルを生成する。そこで、アミノ酸とアルギン酸からなる新たな機能を持った有害金属の吸着体の調製およびそれらを用いた重金属の吸着能について基礎的検討を行った。そこで、シスチン、メチオニン、システインを1%含むアミノ酸含有アルギン酸ビーズをそれぞれ作成し、いくつかの金属 (Co, Mn, Ca, Fe, Mg, Ni) を用いて吸着能を比較したところ、いずれの元素においてもシステインビーズの吸着が良好であり、特に最も良好にFe(III)を吸着することがわかったので、より優れたシステインビーズを調製するために、アルギン酸濃度、システイン濃度、塩化カルシウム濃度、塩化カルシウム溶液への浸漬時間、ビーズの粒子径、乾燥の効果等の様々な調製条件について検討を行った。システインは水溶性であるため吸着操作中にビーズから溶出する可能性がある。そこで、アルギン酸溶液と塩化カルシウム水溶液の両方にシステインを添加してシステインができるだけビーズ内に保持されるよう調製を行い、16%システイン含有アルギン酸ビ

ーズが最適であった。粒子径の影響についてはマイクロピペット用チップおよび毛細管を用いて粒径の異なるビーズを作成して検討を行った。その結果、粒子径を小さくすることで吸着表面積が増加し良好な吸着が得られると考えていたが、実際は逆に吸着量が減少したので、実験では粒子径1.3 mmのビーズを用いることにした。今回使用したシステインは容易に酸化されて金属と錯生成能を有さないシスチンに変化することが知られている。そこで、Fe(III)の吸着率が向上しない理由がシステインの酸化によるものではないかと考え、システインの酸化防止剤(還元剤)であるメルカプト酢酸を含んだシステインビーズを作成して吸着実験を行ったが良好な結果は得られなかった。以上のような検討結果より、本研究では粒子径1.3mmの2%アルギン酸-16%システインビーズをFe(III)の吸着体とした。50 ppbのFe(III)溶液について吸着実験を行ったところ、吸着率は吸着時間30分で57.4%、6時間で77.8%となり、吸着率は向上したが100%の吸着には至らなかった。本研究で調製した吸着体はアミノ酸およびワカメの成分であるアルギン酸を用いて作成しており、有機溶媒などを用いない環境にやさしい吸着体ということで、その利用が期待されるが、実用にはシステイン溶出の改善が課題である。

b. 継続3年間を総括した研究成果

環境調和型未利用資源を用いた重金属類の除去に関する研究では、代表的なバイオマスであるキチンを用いたMnの吸着および無機系化合物であるハイドロタルサイトをを用いたPbなどの重金属類の吸着について検討を行い、一定の評価を得ることが出来た。また、高感度モニタリング法の開発では、キトサン溶液を用いた界面濃縮による微量Cuの黒鉛炉原子吸光分析および新規な吸着剤として注目を集めているキレート繊維を用いた微量Sb, CeのICP-AESについて

検討を行い、得られた方法でいくつかの実試料中の目的金属イオンの定量を行った。

b-1 重金属類の分離濃縮

ハイドロタルサイト(HT)は陽イオンと陰イオンの両イオン交換能を有する層状構造の無機系吸着剤である。陽イオンはホスト層の陽イオンと交換され、陰イオンは層間に取り込まれて陰イオン交換される。また、他の無機イオン交換体に比べて交換容量が大きいのが特徴である。そこで、有害イオンである CrO_4^{2-} 、 Cr(III) および Pb(II) の吸着について種々の検討を行った。各イオンはpHの上昇と共にHTへの吸着量が上昇し、pH2以上で Cr(III) および Pb(II) はほぼ100%、 CrO_4^{2-} は60%ほど吸着された。pH1以下ではHTが酸に可溶であるためにHTの一部溶け出して吸着体として作用しなかった。 CrO_4^{2-} の低い吸着率の原因としては Cr(III) のような陽イオンはホスト層での交換に対して、陰イオン交換能はホスト層とホスト層との間の層内で行われるため、サイズの大きい CrO_4^{2-} は層内に入りにくく、このような傾向を示したものと考えられる。HTの有害物質の除去剤としての可能性について吸着等温線を作成して最大吸着量を求めたところ、いずれのイオンも最大吸着量はHT50mgに対し、30~50 μg 程度であった。また、これらのイオンを吸着したHTは少量の酸に溶解できるので、HTはこれらのイオンの予備濃縮剤としても有効であると考えられる。

キチンを用いる方法ではキチンが酸性領域で陰イオン吸着体として作用する性質を利用して水中の全Mnを MnO_4^- としてキチンに分離濃縮後、直接メタル炉に注入する環境水中の微量Mnの原子吸光分析法について基礎的諸条件の検討を行った。試料水に酸化処理を施し、水中の全Mnを安定化した MnO_4^- とすることでpH3.0~5.0の範囲でほぼ100%キチンに吸着濃縮することができた。 MnO_4^- の吸着したキチンを少量の水(5.0 cm^3)に分散させ、その一部(10 μl)をメタ

ル炉に注入する方法で検量線を作成したところ、 $\text{Mn}1.0\mu\text{g}/100\text{cm}^3$ 以下で原点を通る直線関係が得られた。 $\text{Mn}0.2\mu\text{g}$ および $0.5\mu\text{g}$ を含む試料溶液についての本法での繰り返し精度(n=5)はそれぞれ4.7%、3.9%であった。 Mn の定量時において Cu(II) 、 Co(II) などの多くの金属イオンは Mn の10倍程度の共存で、 K(I) 、 Ca(II) などは200倍程度の共存でも影響を与えなかった。一般的な水道水などの水試料にはこれらの金属イオンはそれほど多く存在していないため、本法は金属イオンなどの共存イオンの影響を受けることなく、環境水中の全Mnの定量に応用できるものと考えられる。

b-2 高感度モニタリング法の開発

キトサンを含む水溶液と少量の有機相を振り混ぜると二相間界面に疎水性膜状物質が生成し、そこに水中の微量 Cu(II) が分離濃縮される。この現象を黒鉛炉原子吸光分析における予備濃縮操作とする環境試料中の微量 Cu(II) の高感度モニタリング法について検討を行った。微量 Cu(II) を含む水試料に0.2%キトサン溶液5.0 cm^3 を加えpHを8.5に調整後、ニトロベンゼン3.0 cm^3 を加えて振り混ぜて水相と有機相の二相間界面に生成する疎水性の膜状物質に Cu(II) を水相から分離濃縮させる。この Cu(II) を含む膜状物質を10M- CH_3COOH 2.0 cm^3 で溶解後、その一定量(20 μl)を黒鉛炉に注入し、原子吸光分析により定量を行ったところ、検量線は0.006~0.3 $\mu\text{gCu(II)}/100\text{cm}^3$ の範囲で原点を通る直線関係($r=0.992$)を示し、検出限界(3 σ)は $\text{Cu(II)}0.002\mu\text{g}/100\text{cm}^3$ (0.02ppb)であった。この方法をいくつかの水試料中の微量 Cu(II) の定量に応用し、良好な結果を得ることができた。

一方、キレート繊維はセルロースにキレート基などを化学修飾させて金属を捕捉できるようにした素材であり、安価で吸着性に優れた新規な吸着剤として注目されている。今回、工業的にも利用されているSbお

よびCeを分析対象金属として検討した。SbおよびCeのキレート繊維への吸着に及ぼす水相のpHの影響を検討した結果、SbはpH 3.0~7.0、CeはpH 3.6~7.0の範囲でほぼ100%の吸着を示した。キレート繊維に分離濃縮されたCeは硝酸、Sbは硝酸と酒石酸の混合溶液に良好な溶離性を示した。ICP-AESを用いる実際の測定における定量範囲を調べるため試料溶液を1000 cm³、溶離液を10 cm³として実験を行い、溶離後の検量線を作成し定量性の確認を行った(濃縮率100倍)。その結果、溶離操作後に得られた検量線は濃縮前の濃度でSb: 0.50~1.50 ppb, Ce: 0.25~1.00 ppbの範囲で直線関係を示し、直線の相関係数はいずれも $r=0.9999$ と良好な結果を示した。本法を水道水中の定量に応用した。その結果、濃縮前の水道水1000 cm³中にSbが1.98 μg, Ceが0.293 μg含まれていることがわかった。本法での検出下限はそれぞれSb: 11.9 ppb, Ce: 5.0 ppbだった。これらの検討結果よりキレート繊維を予備濃縮操作に用いることでICP-AESの検出下限以下に存在するような極微量な金属を定量可能な範囲まで濃縮し、定量することが可能になった。本法は環境水試料中の極微量SbおよびCeの固相抽出-ICP-AESとして有効である。

③ 問題点および今後の展望

天然ゼオライトや粘土などの無機系未利用資源およびキチンや植物廃棄物などの生物系未利用資源の有する重金属類の吸着能に注目し、化学修飾などを加えて新規な重金属吸着体を製造することは資源の乏しい我が国などにとって非常に有効である。このような未利用資源は我が国をはじめ世界中に多く保有されているため、この未利用資源の有効利用法の開発は発展途上国などにとって非常に重要であり、これらの国へのさらなる展開が期待できる。また、有害物質の除去の点からも本研究は環境浄化お

よび環境修復に寄与するものであり、さらには、選択的な重金属類の分離濃縮が可能になれば、再利用への展開が期待される。

しかしながら、良いことばかりではなく、重金属類を分離濃縮した固相の処理が大きな問題となっている。現在はセメントやガラスなどに固化して処理するのが一般的であるが、環境の変化により、それらから有害物質が溶出しないとも限らない。今後は「捕らえたものは逃さずに留める。」の姿勢で取り組む必要がある。

一方、未利用資源には多種多様な共存物があり、機器分析における予備濃縮操作に未利用資源を使用するには精度の点で問題があるため、未利用資源を高感度モニタリング法へ適応するのは困難であった。しかしながら、現在の高感度モニタリング法では高価な装置や試薬を使う場合が多く、今後はハイドロタルサイトなどの比較的安価な化合物を使った方法の開発を行う。

④ 社会および学協会等への貢献度

前述したように未利用資源の有効利用という点で、また、環境浄化(環境修復)という点で、本研究課題は環境中の有害物質である重金属類の分離濃縮(除去)を目的としているため、社会への貢献度が高いものと考えられる。最近の学協会誌にも環境修復、未利用資源や廃棄物の有効利用に関する論文が数多く掲載されている。また、それらに関した新しい学会の設立や論文誌が発刊されていることから、社会の関心の高さが伺われる。

また、分析化学の立場から言えば、精度と感度の優れた高選択的モニタリング法の開発は環境理解、精密工業の分野で必要不可欠であり、この点からも本研究課題の遂行は社会および学協会へ十分寄与するものである。