

# 環境水中の重金属 (Cr, REEs) の動態 (と形態別分析)

## およびフミン物質による金属回収法の研究

廬

鶴\*

### Study on the behavior (and speciation) of heavy metals (Cr, REEs) in environmental waters and the recovery method of metals by humic substances

by He LU

現在、地球上では、重金属、栄養塩、有機物質等による環境汚染が多数報告されており、汚染の拡大を防ぐためにも、環境中の汚染物質のモニタリングに加え、汚染物質を効率よく除去・回収する修復技術の開発は、汚染防護の観点からも不可欠である。

これらの汚染物質の中でも、6価クロム (Cr) を含む廃棄物は、最も有毒性の大きいものの一つである。Crは、自然界においては通常3価と6価の形で存在しているが、その毒性はCr(VI)の方がCr(III)に比べて100-1000倍高く、発癌性や経口摂取による毒性、皮膚接触によるアレルギー等を引き起こすと言われている。このようにCrは価数により大きく毒性が異なるため、定量のみならず化学種分析(形態別分析)が重要である。このため、対象金属元素の一つにCrを選択した。一方、希土類元素(REEs)は幅広い産業分野で利用されており、近年需要が拡大してきている。しかしながら、REEsをはじめ希少金属の供給は特定国に偏在しており、資源の安定供給が課題となっている。そこで、これらの金属の新しい捕集法の確立は、上述の環境修復の側面とは別に、資源回収の観点からも重要である。

環境中における金属元素の状態に影響を与えている主要な配位子として、土壤中に多量に存在する腐植物質(フミン物質: humic substance)が挙げられる。フミン物質とは植物の遺骸等が分解作用を受ける過程でできる比較的安定な有機物の総称で、地球上で最も多い有機物質と言われており、湿地等の水環境においても重要な存在と考えられる。環境中で有害化学物質の挙動を支配するのに重要な役割を果たしていると考えられており、例えば「有害なCr(VI)をCr(III)へと還元する」、「Cr(III)と錯体を形成することにより、Cr(VI)への酸化を抑制する」等の報告例もある。

上記の観点から、本研究では対象金属としてCrおよびREEsを選定し、まず環境水中のこれらの金属の分布状態、存在形態を詳細に把握することを目的として研究を行った。環境水として、新潟県の代表的な湖沼(佐潟や鳥屋野潟)水を中心に、比較として河川水も対象とした。次に、環境にやさしい金属の除去・回収法を構築するため、フミン物質[(フミン酸(HA)、フルボ酸(FA)]、粘土鉱物(ベントナイト、イモゴライト)を用いて、Cr、REEsの除

---

\*新潟大学自然科学研究科

現在 三菱ガス化学株式会社新潟研究所  
[新潟大学博士(工学) 平成22年3月23日授与]

去・回収における最適条件の探索を行うため、室内モデル実験およびモデル計算を行った。なおモデル計算には、フミン物質存在下での金属の動態、形態別分布を詳細に把握するため、Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) を適応した。

本論文は、以下の6章から成り立つ。

第1章では、本論文の背景を概観し、それをふまえて本研究の意義と社会的重要性について言及した。

第2章では、環境水中の Cr, REEs の分布状態、存在形態の把握に先立ち、まず今回対象にした新潟県の2つの湖沼(佐潟, 鳥屋野潟)水の化学的特徴を詳細に把握するため、これらの試料中の水質基礎項目(pH, 電気伝導度 EC, 酸化還元電位 ORP, 溶存酸素 DO, 懸濁成分 SS, 酸素安定同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ ), 溶存有機炭素(DOC)および主要イオンを定期的に測定した。さらに、降雨現象の湖沼に及ぼす影響を調査するため、降雨の前後における $\delta^{18}\text{O}$ ならびに主要イオン濃度を測定した。なお本章をまとめた成果(Lu et al., *Radioisotopes*, **57** (7), 405-418 (2008))により2009年7月に *Radioisotopes* 誌論文奨励賞を受賞したことは注目に値する。

第3章では、まず簡便で効率の良い重金属(Cr, REEs)の形態別分析法を確立するため、金属の分離・濃縮における溶離液の種類・量、振とう時間、共存イオンの影響などを検討した。その後、新潟県の環境水中の金属の形態別分析(化学種分析)をサイズ分布による分別、ならびにイオン交換法を用いて

行った。さらに、新潟県内の環境水中のフミン物質の定期的な定量を行い、佐潟の湖沼水において、その濃度が高いことを見いだすとともに、フミン物質を実際に抽出し確認・同定した。

第4章では、環境にやさしい重金属(Cr, REEs)の除去・回収法を構築するため、フミン物質(フミン酸, フルボ酸)や粘土鉱物(ペントナイト, イモゴライト)等の天然物質と重金属との相互作用に関する各種室内モデル実験を行い、金属の除去・回収における最適条件の探索を行った。

第5章では、フミン物質存在下での金属の動態、形態別分布を詳細に把握するため、Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) による計算を行い、各 pH における Cr および Eu のフミン物質との結合割合を見積もった。なお4・5章をまとめた成果の一部は、2009年10月に国際会議(16th Asian Symposium on Ecotechnology (ASET16), October 22-24, 2009, Dalian, China.)で口頭発表し、優秀発表賞(ASET Excellent Student Award)を受賞したことは注目に値する。

第6章では、この論文で得られた知見の概略と結論について述べた。

本研究は、環境水中の重金属(Cr, REEs)の詳細な分布状態、存在形態の把握に加え、重金属を効率よく処理する修復技術の開発あるいは希少金属の新しい捕集法の開発に向けての基礎研究を、研究室でのモデル実験に加え、モデル計算の両面から検討している点に特色がある。