

粒子添加法による酸化水酸化鉄微粒子担持ポリアクリルアミドクライオゲルの調製とヒ素吸着特性

黒住 美沙 (宮崎大学 大学院工学研究科, tb14011@student.miyazaki-u.ac.jp)

矢野 靖典 (宮崎大学 国際連携センター, yanoya@cc.miyazaki-u.ac.jp)

清山 史朗 (都城工業高等専門学校 物質工学科, shiro@miyakonojo-nct.ac.jp)

クマール アショク (Department of Biological Sciences and Bioengineering, Indian Institute of Technology Kanpur, ashokkum@iitk.ac.in)

塩盛 弘一郎 (宮崎大学 大学院工学研究科, shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp)

Preparation of polyacrylamide cryogels containing iron hydroxide oxide nanoparticles by particle addition method and their arsenic adsorption properties

Misa Kurozumi (Graduate School of Engineering, University of Miyazaki, Japan)

Yasunori Yano (Center for International Relations, University of Miyazaki, Japan)

Shiro Kiyoyama (Department of Chemistry and Materials Technology, Miyakonojo National College of Technology, Japan)

Ashok Kumar (Department of Biological Sciences and Bioengineering, Indian Institute of Technology Kanpur, India)

Koichiro Shiomori (Department of Applied Chemistry, University of Miyazaki, Japan)

要約

水溶性高分子を凍結状態で重合または架橋することで得られるクライオゲルは、多孔質であり、吸着材やフィルターなどの分離材料への応用が検討されている。本研究では、塩化鉄水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を混合して酸化水酸化鉄微粒子を調製し、モノマーのアクリルアミドと架橋剤のN,N-メチレンビス(アクリルアミド)の水溶液に混合し、重合開始剤のペルオキソ二硫酸アンモニウムおよび架橋剤のN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを添加し、氷点下の温度で一晩凍結し重合することで酸化水酸化鉄微粒子担持ポリアクリルアミドクライオゲルを調製した。担持した酸化水酸化鉄微粒子は、クライオゲルの壁内全体に観察された。酸化水酸化鉄担持ポリアクリルアミドクライオゲルは、低い濃度からヒ素(V)を高い吸着量で吸着することが出来、BET型の吸着等温線となった。担持する酸化水酸化鉄微粒子が少ない場合、担持した酸化水酸化鉄あたりのヒ素(V)吸着量は高くなった。ヒ素(V)濃度が高い場合、溶液のpHはヒ素吸着量に大きく影響し、吸着量はpH6以上で大きく減少した。クライオゲルに担持した酸化水酸化鉄微粒子はアモルファス状態で存在し、アモルファス状態のほうがヒ素(V)吸着量が高いことがわかった。

キーワード

クライオゲル, ヒ素, 吸着, ポリアクリルアミド, 酸化水酸化鉄

1. 緒言

アジアでは、ヒマラヤ山脈やチベット高原等を源流とするガンジス川、インダス川、ホー川および黄河などの大河流域で地下水のヒ素汚染が知られている。これらの流域周辺の人々は、地下水を飲料水として使用しており、多くの慢性ヒ素中毒患者が報告されており、様々な調査や安全な飲料水確保のための対策事業が行われてきている。黄鉄鉱や硫砒鉄鉱などの鉱物を含むヒマラヤ山脈において風化作用により形成された砂礫が雨水や河川の流れて運ばれて滞積された地層がヒ素汚染を引き起こす原因である。これらの鉱物に含まれるヒ素が、地下環境の変化により地下水中に溶出されてヒ素汚染を引き起こしている(Yano et al., 2012)。地下水に含まれた微量のヒ素の摂取により、皮膚の角化症、色素沈着やボーエン病などの慢性ヒ素中毒や、皮膚や肝臓、肺および他の内臓の癌を引き起こすことが知られている(堀田, 2006; Kondo et al., 2002)。

地下水中に溶出されたヒ素は3価の状態であるが、地下水の溶存酸素やポンプアップの際の曝気により容易に5価に酸

化され、河川水などの表層水中では大部分が5価のヒ素として溶解していることが知られている(田邊他, 2002)。水に溶解しているヒ素の除去技術は、一般的に吸着または濾過が行われている。ヒ素の除去方法として、硫酸第二鉄との共沈、石灰軟化、活性アルミナ吸着、イオン交換吸着、逆浸透膜、電気透析膜、およびナノ濾過などの方法が用いられており、様々な使用条件で一定の成果を挙げている(United States Environmental Protection Agency; Mohan and Pittman Jr., 2007)。また、凝固と濾過との併用処理の研究も行われている。これらの研究において最適なる過材料や吸着剤を開発することが重要である。ヒ素除去のための吸着剤は、遷移金属の酸化物または水酸化物の固形物もしくはこれらを担持させた粒子が一般的である。ヒ素吸着剤に使用される遷移金属は、鉄、ジルコニウム、セリウム、マンガンおよびチタンなどがある。酸化鉄化合物は、低コストであるため、大量の水処理を行う場合に広く使用されている(Minami et al., 2012; Mohan and Pittman Jr., 2007; Ohe et al., 2005; 2007; 2010; Savina et al., 2011; Sigrist et al., 2014; United States Environmental Protection Agency; Yavuz et al., 2006)。鉄酸化物粒子の結晶構造および粒子サイズは、水中からのヒ素の吸着特性に影響することが報告されている(Ohe et al., 2010; Yavuz et al., 2006)。従って、効果的なヒ素吸着剤を開発するためには、酸化鉄粒子の

構造、含有量および粒子径を制御することが重要であると考えられる。

クライオゲルは、氷点下の温度で合成され、相互に連結した細孔を持つ超多孔質構造を有する親水ゲルであり、高い力学的強度と高い多孔性を同時に有する特徴がある (Ertürk and Mattiasson, 2014; Kumar and Srivastava, 2010)。クライオゲルは、重金属、微生物および他の有害物質除去のために効率的で低コストな水濾過フィルターとして期待されている。また、固体のマイクロ/ナノ粒子とクライオゲルの複合材料は、新しい吸着剤やフィルターとして期待されている (Ertürk and Mattiasson, 2014; Önnby et al., 2012; Savina et al., 2011)。近年、金属酸化物粒子を埋め込んだクライオゲルポリマー複合吸着剤が報告され、ヒ素汚染水の処理に対して有効な吸着剤であることが報告されている (Önnby et al., 2012; Savina et al., 2011; Kumar 2013)。また、ゲルマトリックス中での固体粒子の合成は、それらの結晶構造およびサイズを制御することができることが報告されている (Miyazaki and Nakano, 2000)。前報においてポリアクリルアミド (PAA) クライオゲルの壁内で酸化水酸化鉄微粒子を生成させたクライオゲルを用いたヒ素吸着剤を調製し、酸化水酸化鉄沈殿物をそのままヒ素の吸着に用いるより、クライオゲル内で生成させた酸化水酸化鉄のほうがヒ素の吸着量が高いことを報告した (Kurozumi et al., 2015)。しかしながら、クライオゲル壁内への酸化水酸化鉄の担持量をあまり高く出来ないことや調製方法が複雑になるという問題があった。そこで本研究では、あらかじめ調製した酸化水酸化鉄微粒子を添加してポリアクリルアミド (PAA) クライオゲル (FeOOH 担持 PAA クライオゲル) を調製してゲル内部に酸化水酸化鉄微粒子を包括・担持させることにより水中のヒ素イオンを除去する吸着剤の調製を行った。本報では、地下水を揚水後や表層水の処理を考慮し5価のヒ素を対象に吸着実験を行った。FeOOH 担持 PAA クライオゲルの調製条件が得られたクライオゲルと酸化水酸化鉄微粒子の構造におよぼす影響とヒ素 (V) の吸着特性を明らかにした。

2. 実験

2.1 試薬

アクリルアミド (AAm)、N,N-メチレンビス (アクリルアミド) (MBAAm)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED)、塩化鉄 (III) 六水和物、水酸化ナトリウム、及び炭酸ナトリウムは和光純薬工業製を用いた。五価のヒ素標準溶液 (100 mg/L) は独立行政法人産業技術総合研究所から入手し、希釈して吸着実験に用いた。

2.2 FeOOH 担持 PAA クライオゲルの調製

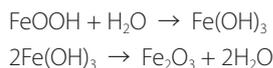
1.0 mol/L の FeCl_3 水溶液と 1.0 mol/L の Na_2CO_3 水溶液を 2:3 で混合し、生成した沈殿を 3,000 rpm、10 分間遠心分離して回収し、上清を除き蒸留水を加え洗浄と遠心分離を 2 回繰り返す、酸化水酸化鉄微粒子を得た。

回収した酸化水酸化鉄微粒子の入った遠沈管に脱酸素蒸留水を入れて分散させ、三角フラスコ内に沈殿と共に移した。空になった遠沈管の重量を測定し酸化水酸化鉄微粒子の重量

を求めた。その中に、アクリルアミド (4 wt%) とビスアクリルアミド (1 wt%) を加え、氷冷しながらマグネティックスターラーで 1 時間半攪拌した。モノマー類が完全に溶解後、窒素封入を 3 分間行い、溶液中の酸素を除いた。その後、ペルオキシ二硫酸アンモニウム (0.5 wt%) を 1 mL の脱酸素蒸留水で溶解してモノマー溶液に加え、再び 30 分間攪拌した。その後、氷で冷却しながら N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (0.12 wt%) を加え素早く混合し、 -15°C の冷却恒温槽にセットしておいた 6 mL シリンジに 5 mL ずつ分注し、凍結・重合を一晩行った。その後、シリンジを冷却恒温槽内から出し、温水に浸漬してゲルを解凍させ、蒸留水と同じ pH になるまで洗浄し FeOOH 担持 PAA クライオゲルを得た。

2.3 重量分析によるクライオゲルの FeOOH 含有量測定

調製した FeOOH 担持 PAA クライオゲルを凍結乾燥し、恒量にした磁性するつばに細かく刻んで入れ重量を測定した。ゲルを入れたつばをブンゼンバーナーで加熱し、クライオゲルが分解し、FeOOH 微粒子が Fe_2O_3 に変化するまで強熱した。デシケーター内で放冷後、生成した Fe_2O_3 の重量を測定し、次式に基づき FeOOH 重量に換算してクライオゲルの FeOOH 含有量を算出した。



2.4 FeOOH 担持 PAA クライオゲルの観察および分析

FeOOH 担持 PAA クライオゲルは、凍結乾燥後、走査型電子顕微鏡 (SEM, SU-3500, Hitachi) により観察した。クライオゲル中の鉄元素および吸着したヒ素元素の分布は、SU-3500 のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) のマッピングモードで分析した。クライオゲル壁内の FeOOH 粒子の定性分析は、クライオゲルを凍結乾燥後粉碎した試料を X 線回折装置 (XRD, X' Pert PRO, PANalytical) を用い、CuK α 線 ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$, 40 kV, 50 mA) を照射し、 $2\theta = 10^\circ$ から 70° の連続スキャンで測定して行った。

2.5 As(V) の吸着

As (V) の吸着実験はバッチ法とカラム法で行った。

2.5.1 バッチ法による吸着

調製した FeOOH 担持 PAA クライオゲルをサンプル管に入れ、NaOH 水溶液で pH を調整した As (V) 水溶液を加え 48 時間振とうして吸着を行った。溶液とクライオゲルを分離し、水溶液中の As (V) の濃度を ICP-AES (ICPS-8100, Shimadzu) を用いて還元酸化法により測定した。As (V) の吸着量は、物質収支より Eq. (1) を用いて算出した。また、100 mg/L 以上の As (V) 初濃度での吸着では、As (V) を吸着したクライオゲルに 100 mg/L の As (V) 水溶液を加えて吸着を繰り返し行い、吸着量を求めた。

$$q = \frac{(C_{\text{As, aq, ini}} - C_{\text{As, aq}}) \times V_{\text{aq}}}{W_{\text{drygel}}} \times \frac{1}{W_{\text{FeOOH}}} [\text{mg/g-}_{\text{g-FeOOH}}] \quad (1)$$

2.5.2 カラム法による連続吸着

調製したFeOOH担持PAAクライオゲルを凍結乾燥させたものを切り刻み、6 mL シリンジに詰め、マイクロチューブポンプとフラクションコレクターを接続した。pHを調整したAs(V)水溶液をSV値が約4 h⁻¹になるようにポンプで流通させ、フラクションコレクターで10 mL ずつ試験管に分注しながら初濃度に達するまで流通させた。吸着後の溶液を適宜希釈し、As(V)の濃度をICP-AES (ICPS-8100, Shimadzu)で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 FeOOH 担持 PAA クライオゲルの形態

FeOOH担持PAAクライオゲルの外観を図1(a)に、断面を(b)に示す。外観および断面の写真から、クライオゲル全体が茶褐色で均一に着色していることがわかる。このことから、ゲル前駆体の水溶液にFeOOH微粒子を混合・分散させた状態で凍結し重合・架橋することで、クライオゲル全体に粒子が均一に担持できることがわかった。また、このクライオゲルのSEM観察を図2(a)および(b)に示す。ゲル全体に連結した大きな細孔を有する多孔質体であることがわかる。また、クライオゲル細孔の表面に微粒子やそれらの凝集物は観察されなかった。一方、クライオゲル壁内でFeOOH微粒子を調製した場合は、クライオゲルの細孔表面に多数の微粒子や凝集

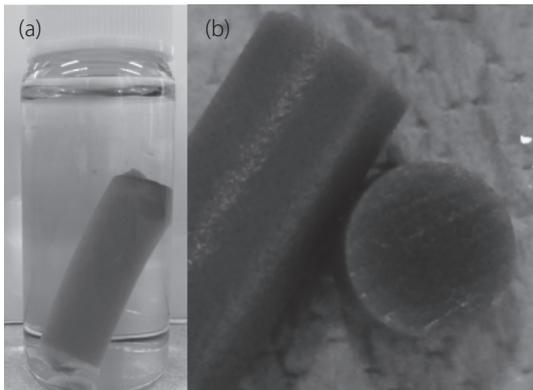


図1：FeOOH担持PAAクライオゲルの外観(a)および断面(b)

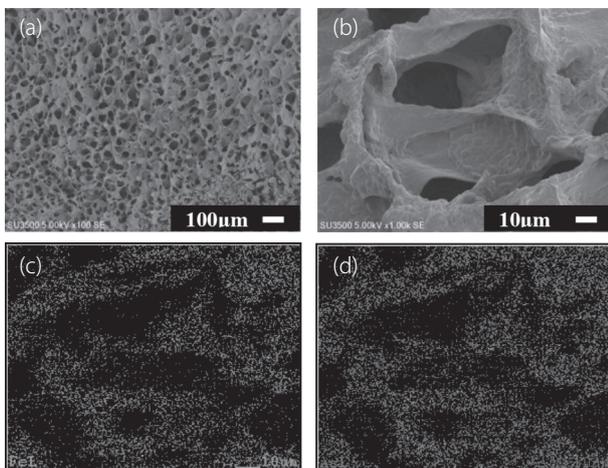


図2：FeOOH担持PAAクライオゲルのSEM観察(a,b)、EDXマッピング分析による鉄元素分布(c)およびヒ素元素分布(d)

体が観察され、クライオゲル壁内だけでなくゲル細孔の表面でも微粒子が生成した (Kurozumi et al., 2015)。この場合は、吸着操作でゲル細孔壁の表面の微粒子が脱離し水相が懸濁することが観察され、クライオゲル調製時に入念な洗浄操作が必要であった。あらかじめ調製したFeOOH微粒子をモノマー溶液に加えて分散させた状態でクライオゲルを調製する本方法では、クライオゲル壁内部にのみFeOOH微粒子が担持され、吸着操作での微粒子の漏洩は全く起こらなかった。

As(V)の吸着を行った後のFeOOH担持PAAクライオゲルについて鉄元素および吸着したヒ素元素の分布状態をEDXマッピング分析した結果を図2(c)および(d)にそれぞれ示す。鉄元素は、図2(b)の細孔壁の部分と同じ形状に分布しており、細孔壁内に担持されていることがわかる。また、ヒ素元素の分布は、鉄元素の分布と同じ位置に分布しており、As(V)はクライオゲル壁内に内包担持されたFeOOH微粒子によって吸着されていると考えられる。

3.2 FeOOH 担持 PAA クライオゲルによる As(V) 吸着平衡

3.2.1 pH の影響

As(V)水溶液の初濃度を変化させてFeOOH担持PAAクライオゲルによるAs(V)の吸着を行った。As(V)吸着量におよぼすpHの影響を図3に示す。As(V)初濃度が10 mg/Lの場合、As(V)の吸着量は、pH10.5程度まではpHによらずほぼ一定であり、pH12付近では減少した。一方、As(V)初濃度が40 mg/Lの場合、pH6以下ではAs(V)の吸着量はほぼ一定であったが、pH6以上ではpHが高くなるに従い吸着量は大きく減少した。このpHの影響は、他の鉄酸化物によるAs(V)吸着のpHの影響と類似している (Ohe et al., 2007 and 2010; Yangita et al., 2013)。鉄酸化物表面の等電点はpH6-7にあることが多い(Ohe et al., 2007 and 2010; Yangita et al., 2013)。またAs(V)はpH3-6ではH₂AsO₄⁻、pH8-11ではHAsO₄²⁻の化学種が多く存在する。pHが6-7より高くなるに従いFeOOHの表面が負に帯電し、FeOOH表面とH₂AsO₄⁻およびHAsO₄²⁻との静電反発が起こり、吸着量が減少したと考えられる。一方、As(V)初濃度が10 mg/Lの場合はpH6-10.5の間でAs(V)の吸着量は低いもののほぼ一定であった。また、pH4からpH10での吸着では、As(V)の初濃度によらず、吸着前後で溶液のpHが大きく変化した。これらのことから、As(V)の吸着は静電的な相互作用による

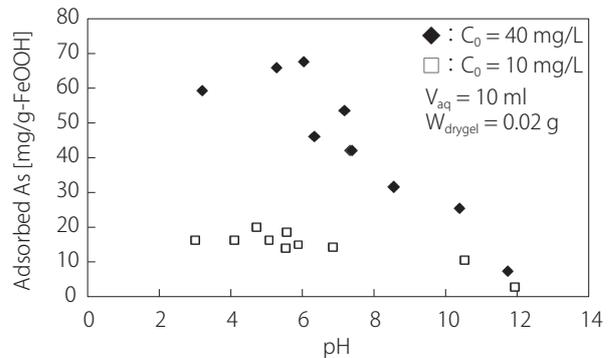


図3：FeOOH担持PAAクライオゲルによるヒ素吸着におよぼすpHの影響

吸着に加え、FeOOHの表面官能基と H_2AsO_4^- および HASO_4^{2-} との錯体形成による化学吸着 (Yangita et al., 2013) やFeOOH微粒子の再溶解と共沈殿の形成による除去 (Tokoro, 2015) の可能性が示唆される。また、FeOOH担持PAAクライオゲルに高吸着量で吸着されたAs(V)を水酸化ナトリウム水溶液による脱着を試みたが、吸着したAs(V)の10%程度しか脱着できなかった。このことも、化学吸着や共沈殿形成を示唆している。

3.2.2 FeOOH 担持量の As(V) 吸着への影響

FeOOH微粒子担持量の異なるクライオゲル (Cryogel A-C) を用いてのAs(V)の吸着を行った結果を表1に示す。FeOOH担持量によらず、クライオゲルの乾燥重量当たりの吸着量 (q_{drygel}) はほぼ同じとなり、FeOOH微粒子担持量当たりの吸着量 (q_{FeOOH}) は、FeOOH含有量の低いクライオゲルの方が大きくなった。As(V)はFeOOH微粒子に吸着されるため、クライオゲル中のFeOOH微粒子の担持量が多いほどAs(V)の吸着量は高くなると考えられるが、この結果は、クライオゲル壁内でのFeOOH微粒子の担持状態により吸着特性が異なることを示唆している。FeOOH微粒子の調製時の FeCl_3 水溶液と Na_2CO_3 水溶液の濃度と体積比は一定に保ち、全体積を変えて調製したため、ほぼ同じ粒径のFeOOH微粒子が調製されていると考えられる。一方、クライオゲル調製時のモノマー溶液に加えたFeOOH微粒子の量が異なり、FeOOH微粒子の量が少ない場合、ゲル内で均一に分散されFeOOH微粒子の凝集が少なくなったため表面積が大きく、 q_{FeOOH} が高くなったと考えられる。しかしながら、SEMによる担持状態の観察やXRDによる結晶状態の分析等ではクライオゲルに担持されたFeOOH微粒子の凝集状態の差を明らかにすることが出来なかった。

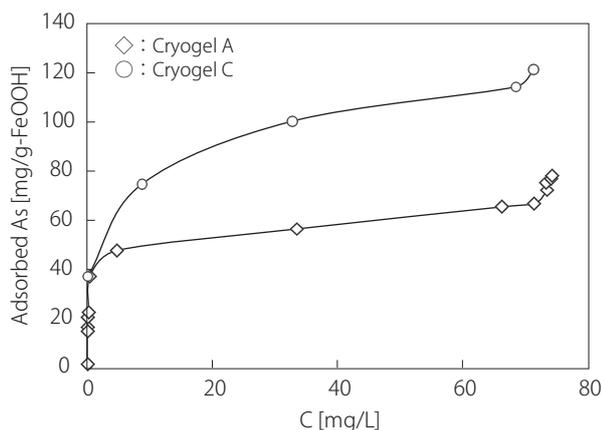


図4：FeOOH担持量の異なるPAAクライオゲルによるAs(V)の吸着等温線

表1：FeOOH微粒子担持量の異なるクライオゲルによるAs(V)の吸着結果

Cryogel	C_0 [mg/L]	C [mg/L]	W_{drygel} [g]	W_{FeOOH} [g/g]	q_{drygel} [mg/g]	q_{FeOOH} [mg/g]
A	72.37	33.55	0.0450	0.2373	12.94	54.53
B	74.26	33.51	0.0427	0.1553	14.31	92.17
C	74.26	32.80	0.0476	0.1309	13.06	99.79

FeOOH微粒子担持量の異なるCryogel AとCを用いてAs(V)の吸着を行った場合の吸着等温線を図4に示す。As(V)が低濃度から q_{FeOOH} は高く、As(V)濃度の増加とともに緩やかに増加し、さらにAs(V)濃度が高くなるとさらに q_{FeOOH} が高くなり、BET型の吸着等温線を示した。また、As(V)濃度が高濃度領域までFeOOH微粒子の担持量が低いクライオゲルの方が q_{FeOOH} が高くなった。

3.2.3 As(V) 吸着におよぼす調製法の影響

粒子添加法により調製したFeOOH微粒子担持クライオゲル (Cryogel A) と含浸担持法で調製したFeOOH微粒子担持クライオゲル (Kurozumi et al., 2015) を用いた場合のAs(V)の吸着等温線を図5に示す。また、調製後にそのまま乾燥させたFeOOH沈殿物のAs(V)の吸着等温線も図5に示した。FeOOH沈殿物を用いた場合よりも、FeOOH微粒子をクライオゲルに担持させた方が q_{FeOOH} は高く、クライオゲル中のFeOOH微粒子はAs(V)の吸着量が大きいことがわかった。また、粒子添加法で調製したクライオゲルの方が含浸担持法で調製したものより吸着量が大きいことがわかった。

調製方法によるAs(V)の吸着特性の違いを明らかにするため、粒子添加法および含浸担持法で調製したクライオゲル及びFeOOH沈殿物のXRD測定を行った (図6)。含浸担持法で調製したクライオゲルには比較的鋭い回折ピークが観察された。これらのピークはFeOOHと同定され、クライオゲル壁内にFeOOHの結晶が形成されていることが確認できた (Kurozumi et al., 2015)。FeOOH沈殿物も回折強度は弱く、幅広いピークではあるものの同じ位置にピークが観察され、結晶性の低いFeOOHであると考えられる。一方、粒子添加法で調製したクライオゲルの場合、ピークが不明瞭で幅が広いことから、担持されているFeOOH微粒子はアモルファス状態であると考えられる。FeOOH沈殿物と調製法は同じであることから、沈殿形成直後はアモルファス状態であり、FeOOH沈殿物の場合乾燥過程で結晶化が進んだと考えられる。一方、調製後直ちにクライオゲル内に担持させた場合はアモルファス状態が保たれており、表面積が大きく、高い活性の表面官能基が存在しているためAs(V)の吸着量が大きくなったと考えられる。また、アモルファス状態のFeOOH微粒子は再溶解も起こりやすいことが予想され、鉄イオンとAs(V)との共沈殿の形成 (Tokoro, 2015) も示唆される。

粒子添加法で調製したクライオゲルのAs(V)吸着前後でXRD測定を行った。吸着後、鋭いピークが観察されたが、これらは吸着実験の緩衝溶液に含まれる NaNO_3 に由来するピークであった。他には明瞭なピークは観察されず、ピーク形状にも吸着前後で大きな変化はなかった。このことから、As(V)の吸着によりFeOOH微粒子の結晶状態の変化や新たな化合

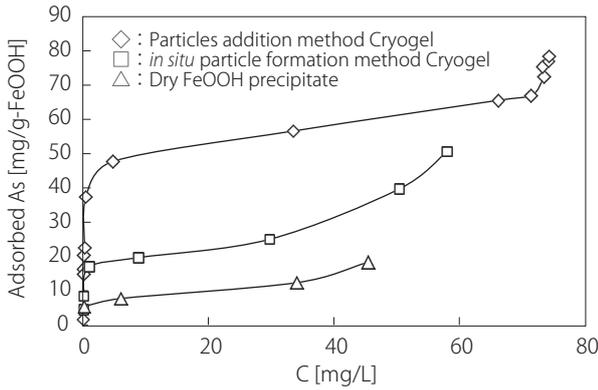


図5：粒子添加法と含浸担持法によるFeOOH担持PAAクライオゲルおよびFeOOH沈澱物によるAs(V)の吸着等温線

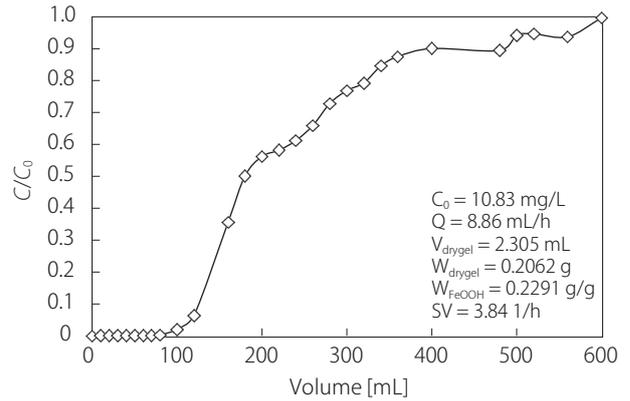


図7：粒子添加法FeOOH担持PAAクライオゲルによるAs(V)のカラム連続吸着の破過曲線

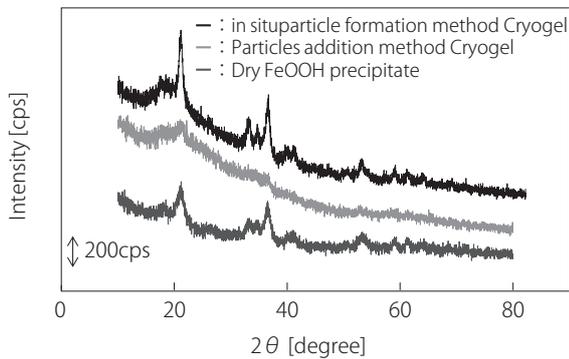


図6：粒子添加法と含浸担持法によるFeOOH担持PAAクライオゲルおよびFeOOH沈澱物のX線回折結果

物の生成は見られず、アモルファス状態が保たれることがわかった。

3.2 FeOOH 担持クライオゲルのカラム連続 As(V) 吸着

カラムに充填したCryogel AにpH 7、10 mg/LのAs(V)水溶液を流通させてカラム連続吸着を行った。出口濃度と入り口濃度の比(C/C_0)と流通量の関係を図7に示す。As(V)水溶液を供給開始直後はカラム出口に全くAs(V)が検出されず、完全にAs(V)を除去できた。クライオゲル吸着層の体積の約40倍程度である100 mLを流通させたところでカラム出口にAs(V)が検出された。その後、カラム出口のAs(V)濃度は、はじめ急激に増加し次第に緩やかになり、供給濃度と同じとなった。図7の破過曲線より求めたAs(V)の吸着量は53.5 mg/g_{FeOOH}であった。この吸着量は図5のAs(V)平衡濃度10 mg/Lにおける平衡吸着量とほぼ同じであり、連続吸着でもクライオゲル壁内のFeOOH微粒子は吸着平衡量までAs(V)を吸着することがわかった。これらの結果からクライオゲルに担持されたFeOOH微粒子によるAs(V)の吸着速度は当初早く、吸着等温線の低濃度での高い吸着量に対応していると考えられる。また、破過曲線が一樣に増加せず段階的に高くなったことから、As(V)のFeOOH微粒子への吸着が多段階で進行していることが示唆される。今後、より詳細な吸着機構の検討が必要である。

5. まとめ

FeOOH微粒子を添加して凍結・重合することによりFeOOH微粒子担持PAAクライオゲルを調製した。FeOOH微粒子担持PAAクライオゲルは、低濃度からヒ素を、高い吸着量で吸着することが出来た。PAAクライオゲルに担持した酸化水酸化鉄微粒子はアモルファス状態で存在していることがわかった。FeOOH微粒子担持PAAクライオゲルをカラムに充填し連続吸着も行えることが示された。PAAクライオゲル内のFeOOH微粒子へのAs(V)の吸着は、化学吸着および共沈殿形成が示唆された。PAAクライオゲルは乾燥させると大幅な減容化が可能であることから、本吸着剤の使用後の保管、管理型埋立処分場での処理やセメントによる固化処分において利点を有すると考えられる。また、クライオゲルの多孔質構造は細胞や微生物の培養担体 (Vishnoi and Kumar, 2013; Plieva et al., 2008) としても優れていることから、吸着したヒ素の微生物による無害化処理(宮武・林, 2009)も考えられる。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費26550063の助成を受けたものです。

引用文献

- Ertürk, G. and Mattiasson, B. (2014). Cryogels-versatile tools in bioseparation. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1357, 24-35.
- 堀田宣之 (2006). 砒素の人体への影響—地下水砒素汚染との関連—. *環境技術*, Vol. 35, 277-282.
- Kadono, T., Inaoka, T., Maruyama, N., Ushijima, K., Nagano, M., Nakamura, S., Watanabe, C., Tamaki, K., and Ohtsuka, R. (2002). Skin manifestations of arsenicosis in two villages in Bangladesh. *International Journal of Dermatology*, Vol. 41, 841-846.
- Kumar A. and Srivastava, A. (2010). Cell separation using cryogel-based affinity chromatography. *Nature Protocols*, Vol. 5, 1737-1747.
- Kumar, P. S., Önnby, L., and Kirsebom, H. (2013). Arsenite adsorption on cryogels embedded with iron-aluminium

- double hydroxides: Possible polishing step for smelting wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 250-251, 469-476.
- Kurozumi, M., Yano, Y., Kiyoyama, S., Kumar, A., and Shiomori, K. (2015). Adsorption properties of arsenic(V) by polyacrylamide cryogel containing iron hydroxide oxide particles prepared by *in situ* method. *Resources Processing*, Vol. 62, 17-23.
- Minami, S., Miyoshi, T., Murayama, N., and Shibata, J. (2012). Adsorption of As by gamma-Fe₂O₃ and the Effect of Temperature. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol. 38, 318-323.
- 宮武宗利・林幸男 (2011). ヒ素メチル化細菌の増殖特性とヒ素代謝. *環境資源工学*, Vol. 56, No. 4, 153-158.
- Miyazaki, A. and Nakano, Y. (2000). Morphology of platinum nanoparticles protected by poly(N-isopropylacrylamide). *Langmuir*, Vol. 16, 7109-7111.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142, 1-53.
- Ohe, K., Tagai, Y., Nakamura, S., Oshima, T., and Baba, Y. (2005). Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite. *Journal of Chemical Engineering, Japan*, Vol. 38, 671-676.
- Ohe, K., Tomimatsu, R., Oshima, T., and Baba, Y. (2007). Removal of As (III) and As (V) in groundwater using ferrite adsorbents. *Journal of Ion Exchange*, Vol. 18, 550-553.
- Ohe, K., Oshima, T., and Baba, Y. (2010). Adsorption of arsenic using high surface area magnetites. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 32, 283-286.
- Önnby, L., Pakade, V., Mattiasson, B., and Kirsebom, H. (2012). Polymer composite adsorbents using particles of molecularly imprinted polymers or aluminium oxide nanoparticles for treatment of arsenic contaminated waters. *Water Research*, Vol. 46, 4111-4120.
- Plieva, F. M., Galaev, I. Y., Noppe, W., and Mattiasson, B. (2008). Cryogel applications in microbiology. *Trends in Microbiology*, Vol. 16, No. 11, 543-551.
- Savina, I. N., English, C. J., Whitby, R. L. D., Zheng, Y., Leistner, A., Mikhalovsky, S. V., and Cundy, A. B. (2011). High efficiency removal of dissolved As(III) using iron nanoparticle-embedded macroporous polymer composites. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192, 1002-1008.
- Sigrist, M. E., Brusa, L., Beldomenico, H. R., Dosso L., Tsendra, O. M., González, M. B., Pieck, C. L., and Vera, C. R. (2014). Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, 927-934.
- 田辺公子・矢野靖典・廣木峰也・濱部和宏・藪内一宏・横田 漢・廣中博見・徳永裕司・ラーマンハミドール・アーメツドフェローゼ (2001). バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染について —サムタ村におけるヒ素濃度特性と溶出メカニズムに関する一考察—. *水環境学会誌*, Vol. 24, No. 6, 367-375.
- Tokoro, C. (2015). Removal mechanism in anionic co-precipitation with hydroxides in acid mine drainage treatment. *Resources Processing*, Vol. 62, 3-9.
- United States Environmental Protection Agency, Drinking water treatability database, arsenic, <http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/contaminant/contaminantOverview.do?contaminantId=1175876466>.
- Vishnoi, T. and Kumar, A. (2013). Conducting cryogel scaffold as a potential biomaterial for cell stimulation and proliferation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 24, No. 2, 447-459.
- Yanagita, T., Jiang, Y., and Nakamura, M. (2013). Arsenic adsorption properties of new iron hydroxide. *Journal of Japan Society on Water Environment*, Vol. 36, No. 5, 149-155.
- Yano, Y., Ito, K., Kodama, A., Shiomori, K., Tomomatsu, S., Sezaki, M., and Yokota, H. (2012). Arsenic polluted groundwater and its countermeasures in the middle basin of the ganges uttar pradesh state, India. *Journal of Environmental Protection*, Vol. 3, 856-862.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H. J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., and Colvin, V. L. (2006). Low-field magnetic separation of mono-disperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science*, Vol. 314, 964-967.

(受稿：2016年1月29日 受理：2016年2月10日)