

酸化水酸化鉄微粒子を内包したポリアクリルアミドクライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着特性

市側 大稀 (宮崎大学 大学院工学研究科, hg13003@student.miyazaki-u.ac.jp)

塩盛 弘一郎 (宮崎大学 工学教育研究部, shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp)

大榮 薫 (宮崎大学 工学教育研究部, okaoru@cc.miyazaki-u.ac.jp)

Packed bed column adsorption characteristics of Arsenic (V) on polyacrylamide cryogel containing iron hydroxideoxide nanoparticles

Daiki Ichikawa (Graduate School of Engineering, University of Miyazaki, Japan)

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

Kaoru Ohe (Department of Applied Chemistry, University of Miyazaki, Japan)

要約

酸化水酸化鉄 (FeOOH) を内包したポリアクリルアミド (PAA) クライオゲルを調製し、カラムに充填してヒ素 (V) の連続吸着に使用した。ヒ素 (V) のカラム入口濃度と通液速度が連続吸着におよぼす影響を明らかにした。PAAクライオゲルは数〜数10 μm の細孔が多く形成された。FeOOH微粒子は、クライオゲル壁の表面および内部に存在し、EDX分析で鉄元素とヒ素元素は同じ場所に検出されたことからヒ素 (V) を吸着していることが確かめられた。カラム連続吸着の破過曲線をYoon-NelsonおよびThomasのカラム吸着モデルにより解析した。それぞれのモデルで決定した吸着パラメータを用いた計算結果は、ヒ素 (V) 初濃度が高く流速が遅い条件での連続吸着実験結果とよく一致したが、初濃度が低く流速が早い場合はずれが大きくなった。破過曲線より求めたヒ素(V)の最大吸着量は、ヒ素 (V) 初濃度に対してラングミュア型の吸着等温線であった。調製されたFeOOH微粒子およびクライオゲルに内包されていたFeOOH微粒子は α -FeOOHであった。ヒ素 (V) 吸着後のFeOOH内包クライオゲルのXPS分析で、As-3dに由来するピークが検出され、さらに、酸素原子のO-1sに由来するピーク形状が変化した。

キーワード

クライオゲル, 酸化水酸化鉄, ヒ素, カラム連続吸着, ポリアクリルアミド

1. 緒言

ヒマラヤ山脈やチベット高原を源流とするガンジス川、インダス川、メコン川およびホー川など河川流域で地下水ヒ素汚染が知られている。ヒ素を含む岩石が風化し、雨水や河川の流れによって運ばれて堆積された地層から地下環境の変化によりヒ素が地下水中に溶出されヒ素汚染が引き起こされると考えられている (Yano et al., 2012)。日本国内では宮崎県高千穂町土呂久で行われた「亜砒焼き」が農作物や家畜、人体に被害を与えた例がある (Tsuchiya, 1977)。ヒ素に汚染された水を飲用し続けると色素沈着、角化症やポーエン病などの慢性ヒ素中毒や皮膚がんや体内の様々な臓器のがんが引き起こされることが知られている。そのため、飲用水中からの効率的なヒ素の除去方法の開発が求められている (堀田, 2006; Kondo et al., 2002)。

これまで、ヒ素の除去方法としては、金属酸化物、活性炭、活性アルミナなどを用いる吸着法、硫化物による共沈法、イオン交換法、およびナノ濾過法など多種多様な方法が用いられている (Mohan and Pittman Jr., 2007; Sawood and Gupta, 2018)。しかしながら、共沈法では多量のスラッジが発生し、その処理が必要であることに加え低濃度のヒ素や有害金属の除去が難しいという問題点がある (佐藤・高島, 1988)。また、吸着法では吸着容量が小さいことなどの問題点もある (佐藤・高島, 1988)。このような背景から、低コストかつ高効率のヒ

素除去方法および除去剤の開発が求められている。

ヒ素吸着材として、遷移金属の酸化物または水酸化物を用いたものがある。代表的な遷移金属として鉄、ジルコニウム、セリウム、マンガンおよびチタンが挙げられる。その中で鉄酸化物を用いた吸着剤は、低コストで、調製し易いことからヒ素吸着に効果的な吸着材と考えられている (Mohan and Pittman Jr., 2007; Minami et al., 2012; Ohe et al., 2005; 2007; 2010)。しかし、鉄酸化物粒子は微細な粒子であることが多く、水中で分散し、吸着後の粒子の回収が困難となるなど、何らかの担体に酸化鉄粒子を内包や固定化させなければ吸着材としての活用は難しいと考えられる。

クライオゲルは、水溶性高分子を凍結・重合することで得られる相互に連結した細孔を有する多孔質の親水性ゲルで、高い通水性と高い強度を併せ持つ素材である (Ertürk and Mattiasson, 2014)。様々な種類の機能を有するナノ/マイクロ粒子を内包させたクライオゲルは、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)。金属酸化物を内包したクライオゲルは、高いヒ素除去性を有することが報告されている (Önnby et al., 2012; Savina et al., 2011; Kumar et al., 2013)。これまでクライオゲルの壁内でFeOOH微粒子を生成させた場合 (Kurozumi et al., 2015) とあらかじめ調製したFeOOH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内包PAAクライオゲル) を調製した場合 (黒住他, 2016) について、水中のヒ素 (V) イオンの吸着特性が報告されている。さらに、FeOOH内包PAAクライオゲルは、ヒ素 (III) イオンも吸着することが報告されている (Kurozumi and Shiomori, 2015)。クラ

イオゲル中にFeOOH微粒子を内包させることにより、アモルファス状態で安定に高分散状態で内包され、ヒ素吸着量も高いことが報告されている(黒住他, 2016)。本報では、粒子添加法でFeOOH内包PAAクライオゲルを調製し、カラムに充填・固定化して連続的にヒ素(V)水溶液を流通させてカラム連続吸着を行った。ヒ素(V)のカラム入口濃度や溶液の通液速度などが吸着特性におよぼす影響を明らかにした。カラム連続吸着の破過曲線をYoon-NelsonおよびThomasのカラム吸着モデル(Recepođlu et al., 2018)で解析した。さらに、ヒ素吸着前後のFeOOH微粒子およびFeOOH内包クライオゲルの赤外吸収スペクトル(FT-IR)およびX線光電子分光スペクトル(XPS)の分析を行った。

2. 実験

2.1 FeOOH内包PAAクライオゲルの調製

塩化鉄(III)水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を1:2の割合で混合し、3000 rpmで10分間遠心分離した。生じた沈殿を蒸留水で洗浄し、脱気蒸留水50 mlで沈殿を分散させた。この溶液にアクリルアミド(AA) 2.00 wt%、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(BAA)を0.50 wt%となるように加え、氷で0℃に冷却しながらマグネティックスターラーを用いて90分間攪拌した。90分後、ペルオキソ二硫酸アンモニウム(APS)を0.25 wt%となるように加え、窒素を封入しさらに30分間攪拌した。30分後、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを0.06 wt%となるように加え、溶液を振り混ぜながら、-15℃に設定した冷却槽に入っている6 ml シリンジへ約5 mlを早く移し、一晚凍結下で反応させた。翌日シリンジを取り出し、クライオゲルを温水解凍した。解凍後、クライオゲルを蒸留水で洗浄し、凍結乾燥させた。

2.2 FeOOH内包クライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着

凍結乾燥させたクライオゲルを細かく切り刻み、蒸留水を一定量加え6 mlシリンジに詰めた。pHを7に調整したヒ素(V)溶液をマイクロチューブポンプを用いて送液し、フラクションコレクターで10 mlずつ試験管に分取した。吸着後の溶液の残留ヒ素(V)濃度をICP発光分光分析装置(ICPS-8100, Shimadzu)で測定し、クライオゲルへのヒ素(V)吸着量を求めた。

2.3 FeOOH内包クライオゲルのキャラクタリゼーション

凍結乾燥させたクライオゲルを走査型電子顕微鏡(SEM, SU-3500, HITACHI)で観察し、エネルギー分散型X線分析(EDX, Genesis 4000, EDAX)で元素マッピングを行い、鉄元素およびヒ素元素の分布を分析した。FeOOH微粒子、FeOOH内包クライオゲル、ヒ素(V)吸着後のFeOOH内包クライオゲルをフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR, FT/IR 6800, Jasco)およびX線光電子分光装置(XPS, KRATOS AXIS-HS, Shimadzu)により分析し、クライオゲルおよびFeOOH微粒子の化学結合状態を分析した(Singh et al., 2016; Jeong et al., 2017; Zhang et al., 2010)。FT-IR測定は、凍結乾燥後に破碎したクライオゲルの粉末をmini KBrプレート(Jasco)を用いたKBr錠剤法で測定した。XPS分析は、励起X線にMgK α 線(1253.6eV)を用いた。また、クライオゲル内部を分析するため、Arガスレーザーに

より5分間エッチングを行った後にXPS分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 FeOOH内包クライオゲルの調製

調製したクライオゲルの外観を図1(a)に示す。全体が均一な茶褐色であることから、添加したFeOOH微粒子が均一にクライオゲルに内包されていることがわかる。FeOOH内包クライオゲルの断面のSEM観察を図1(b)に示す。調製したPAAクライオゲルは、連結した多くの細孔を有し、薄いゲル壁が形成されていることがわかる。クライオゲルの壁内にはFeOOH微粒子と考えられる白い点状のものが多数観察された。この白い点の部分を拡大したSEM観察像を図1(c)に示す。前面のクライオゲル壁よりも奥側に存在しているため色が薄く観察されているが、微粒子が確認できた。この部分をEDXにより鉄元素を面分析した結果を図1(d)に示す。観察された微粒子は鉄元素が周りの部分よりも多く存在している。これより、SEM観察で白く見えた微粒子はFeOOH微粒子であることが確認された。

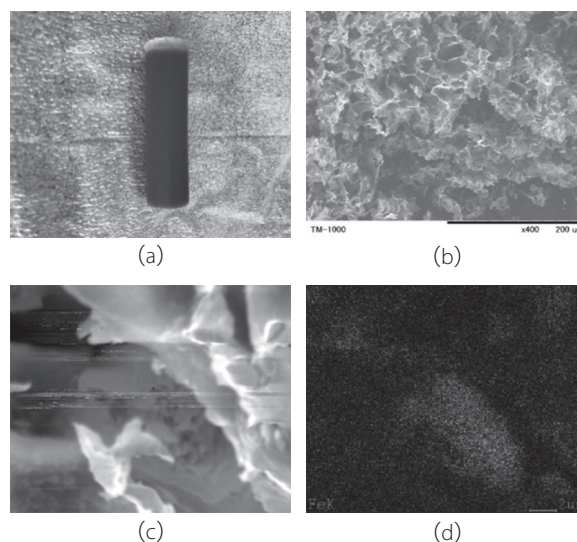


図1: FeOOH微粒子内包PAAクライオゲルの外観(a)、断面のSEM観察×400(b)、ゲル壁内の微粒子のSEM観察×6000(c)、ゲル壁内の微粒子のEDXによるFe元素の面分析(d)

3.2 FeOOH内包クライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着

ヒ素吸着実験後のFeOOH内包クライオゲルのEDX面分析結果を図2に示す。ヒ素元素は鉄元素と同じ部分に存在していることから、ヒ素(V)はクライオゲルに内包されたFeOOH

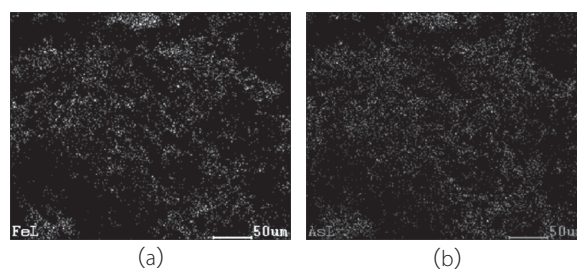


図2: ヒ素(V)吸着後のFeOOH内包クライオゲルのEDX面分析; (a)鉄元素、(b)ヒ素元素

表1：FeOOH内包クライオゲルによるカラム連続吸着の条件

Run	Inlet As(V) conc. (mg/l)	Feed flow rate (ml/h)	Cryogel weight (g-dry gel)	FeOOH content (mg/g)	Cryogel vol. (ml-wet gel)	SV (-)
1	86.2	4.54	0.1926	0.205	1.6	2.8
2	50.8	4.03	0.1701	0.297	2.1	1.9
3	20.5	3.97	0.1535	0.205	1.4	2.8
4	17.7	3.69	0.2074	0.205	3.3	1.1
5	8.21	12.1	0.1834	0.259	1.4	9.0

微粒子に吸着されていることがわかる。

FeOOH内包クライオゲルを用いたカラム連続吸着の吸着条件を表1に、破過曲線を図3に示す。ヒ素(V)水溶液を流入後、カラム出口にヒ素(V)は検出されず、全てのヒ素が除去された。カラムへの積算流量が多くなると、ヒ素(V)の入口濃度が高いほど少ない積算流量でカラム出口のヒ素(V)濃度が高くなり始め、低濃度の入口濃度ほどヒ素(V)が流出され始める積算流量は大きくなった。また、流入速度が大きいほど、カラム出口でのヒ素(V)濃度の増加が緩やかになり、カラム出口のヒ素(V)濃度が入口濃度に達するまでの吸着帯の積算流量が大きくなり、吸着帯が長くなる傾向がみられた。カラム連続吸着の破過曲線をYoon-NelsonとThomasのカラム吸着モデルで解析した。

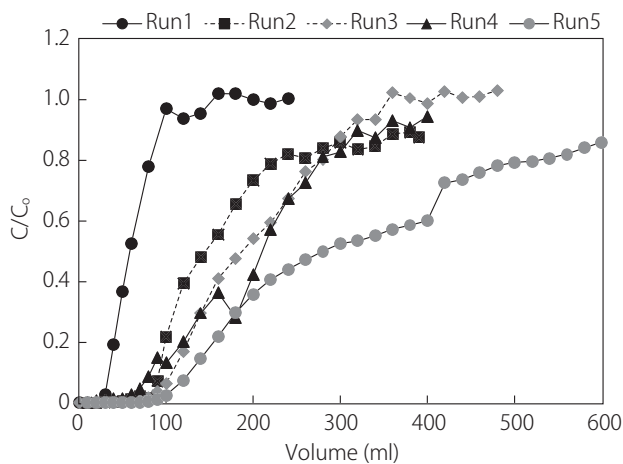


図3：FeOOH内包クライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着の破過曲線

Yoon-Nelsonのカラム吸着モデルは、活性炭による気体もしくは蒸気の吸着に対して提案され、次式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})} \quad (1)$$

ここで、 K_{YN} は速度定数、 τ は吸着物のカラム出口濃度がカラム入り口濃度の50%となる50%破過までの時間である。 K_{YN} と τ を決定するために式(1)を式(2)変形し、実験結果の $\ln(C/(C_0 - C))$ を t に対してプロットした。

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (2)$$

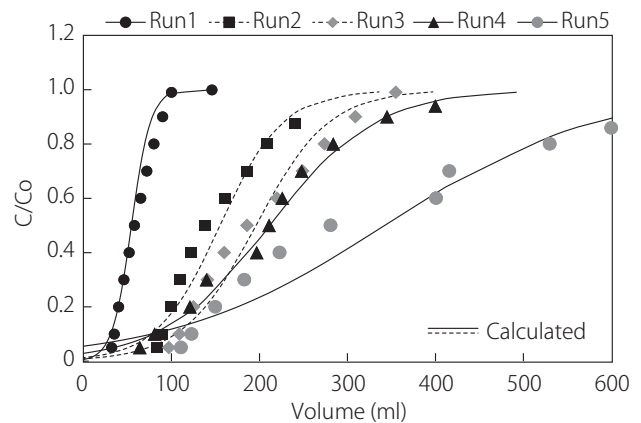


図4：Yoon-Nelsonカラム吸着モデルに基づく破過曲線の計算結果とFeOOH内包クライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着の破過曲線

得られた直線の傾きと切片から K_{YN} と τ を決定し、表2に示す。ヒ素(V)の入口濃度または流入速度が大きいほど K_{YN} は大きくなる傾向がみられた。得られた K_{YN} と τ を用いて式(1)に従い計算した破過曲線と実験結果の比較を図4に示す。ヒ素(V)の入口濃度が高い場合および流入速度が遅い場合は、計算結果と実験結果は比較的良く一致したが、流入流速が高くなると破過曲線の間部分でずれが大きくなる傾向がみられた。

Thomasのカラム吸着モデルは、吸着剤表面への吸着種がLangmuir型の吸着-脱着と軸方法の濃度分布がないと仮定し、吸着が可逆的二次反応速度に従うとしたモデルであり、次式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_T(q_0m - C_0)\theta) / Q} \quad (3)$$

ここで、 K_T はThomas速度定数、 q_0 は吸着物の最大吸着量、 Q は流入速度、 m は吸着剤質量である。 K_T と q_0 を決定するために式(3)を式(4)に変形し、実験結果の $\ln(C_0/(C_0 - C) - 1)$ を θ/Q に対してプロットした。

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_0 - C} - 1 \right) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - \frac{K_T C_0}{Q} \theta \quad (4)$$

得られた直線の傾きと切片から K_T と q_0 を決定し、表2に示す。 K_T は、ヒ素(V)の入口濃度によらずSVが大きくなるに従い大きくなる傾向がみられた。カラム連続吸着の破過曲線の積分よりカラム内のFeOOHに吸着されたヒ素(V)の総吸着量 q_{exp}

表2：カラム吸着の破過曲線より求めた最大吸着量 q_{exp} および破過曲線の解析より決定したYoon-NelsonおよびThomasのカラム吸着パラメータ

Run	Total adsorption amount, q_{exp} [mg/g-FeOOH]	$K_{YN} \times 10^3$ [1/min]	τ [min.]	$K_T \times 10^2$ [ml/(min·mg)]	Theoretical adsorption amount, q_0 [mg/g-FeOOH]
1	125	6.44	787	7.42	130
2	126	1.83	2360	3.60	156
3	124	1.59	2960	7.74	128
4	68.3	1.02	3440	5.75	88.0
5	41.3	1.68	1690	20.4	59.1

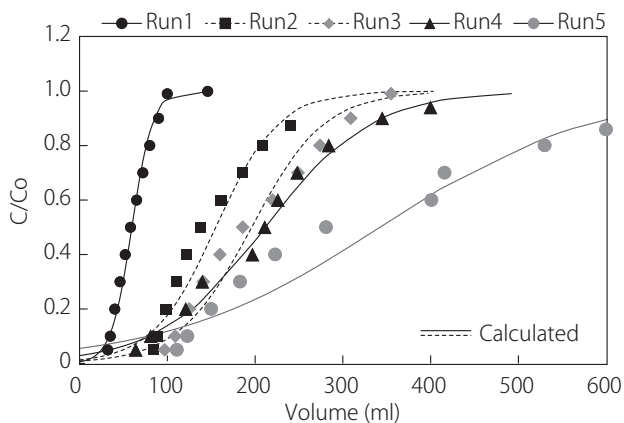


図5：Thomasカラム吸着モデルに基づく破過曲線の計算結果とFeOOH内包クライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着の破過曲線

を算出し、表2に示す。Thomasモデルで求めた q_0 は、 q_{exp} とほぼ同じ値となった。得られた K_T と q_0 を用いて式(3)に従い計算した破過曲線と実験結果の比較を図5に示す。Yoon-Nelsonモデルに基づく計算結果と同様にヒ素(V)の入口濃度が高い場合と流入速度が遅い場合は、計算結果と実験結果は比較的良く一致したが、流入流速が高くなると破過曲線の中間部分でずれが大きくなる傾向がみられた。また、破過が開始して $C/C_0 = 0.5$ 程度までの範囲で、Yoon-NelsonおよびThomasモデルによる計算結果に比べ実験結果のほうが C/C_0 が大きくなった。これは、ここで用いた吸着モデルが吸着初期から飽和吸着まで同じ吸着機構を仮定しているが、FeOOH内包クライオゲルでは静電引力による吸着(黒住他, 2016)、FeOOHの表面水酸基とヒ酸イオンとの相互作用と錯体形成(Yanagita et al., 2013)、FeOOH粒子の再溶解と共沈殿の形成(Tokoro, 2015)など複数の吸着機構が関与しているためと考えられる。

カラムのFeOOHに吸着されたヒ素(V)の総吸着量 q_{exp} とカラム入口のヒ素(V)濃度と吸着等温線を以前報告した回分吸着の結果(黒住他, 2016)とともに図6に示す。カラム吸着の吸着等温線は、ラングミュア型となった。ラングミュアの吸着等温式に従いプロットした結果、最大吸着量は125 mg/g-FeOOH, 吸着平衡定数は 7.12×10^{-2} 1/g-FeOOHであった。これらのパラメータを用いてラングミュア吸着等温式により計算

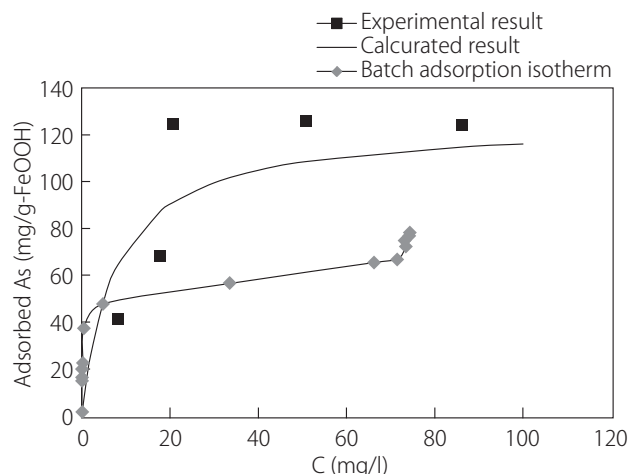


図6：FeOOH内包クライオゲルによるヒ素(V)のカラム連続吸着と回分吸着によるヒ素(V)の吸着等温線

した吸着等温線を実線で図中に示す。計算結果は、実験結果とおおよそ一致した。また、回分吸着と比較してカラム吸着の吸着量は約2倍高かった。回分吸着の場合、吸着の進行とともにFeOOH表面近傍のヒ素(V)の濃度が低下し、吸着速度は次第に遅くなると考えられる。一方、カラム吸着の場合は、一定濃度のヒ素(V)水溶液がカラム入口から供給され続けるためFeOOH表面近傍のヒ素(V)濃度が高く保たれ、吸着速度の低下が回分吸着より少なく、吸着化学種の生成が起こりやすいと考えられる。

3.3 ヒ素(V)吸着におけるFeOOH内包PAAクライオゲルのキャラクタリゼーション

FeOOH内包PAAクライオゲルによるヒ素(V)吸着機構を明らかにするために、ヒ素(V)吸着前後のFeOOH微粒子およびFeOOH内包PAAクライオゲルを赤外分光法(FT-IR)およびX線光電子分光法(XPS)により分析し、キャラクタリゼーションを行った。

FeOOH微粒子のみ、FeOOH内包クライオゲル、ヒ素(V)吸着後のFeOOH内包クライオゲルのFT-IRスペクトルを図7に示す。FeOOH微粒子において、 α -FeOOHに由来するFe-OH面内・面外変角振動ピークが 854 cm^{-1} に、Fe-OおよびFe-OHの伸縮振動・格子振動ピークが 622 cm^{-1} 、Fe-Oのピークが

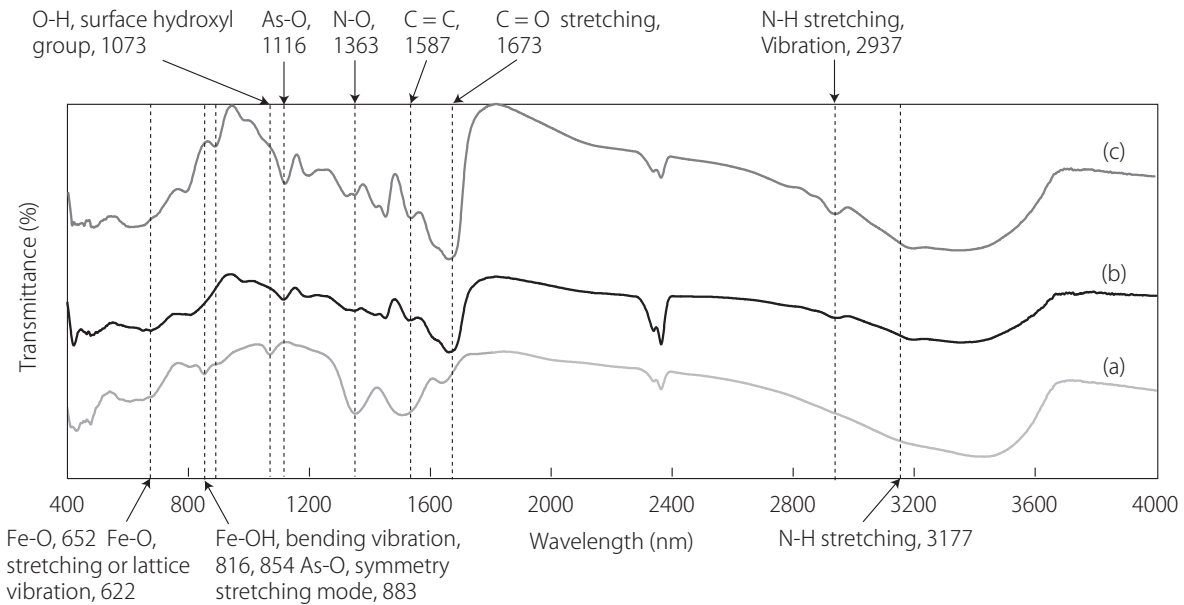


図7：FeOOH 微粒子 (a)、FeOOH内包PAAクライオゲル (b)、およびヒ素 (V) 吸着後のFeOOH内包PAAクライオゲル(c)のFT-IR スペクトル

652 cm^{-1} 、さらに、表面水酸基のピークが1073 cm^{-1} に存在した。従って、あらかじめ調製し、PAAクライオゲルに内包させたFeOOH微粒子は α -FeOOHと考えられる。

FeOOH内包PAAクライオゲルおよびヒ素 (V) 吸着後のFeOOH内包PAAクライオゲルにおいて、C=C結合のピークが1587 cm^{-1} 、C=O伸縮振動のピークが1673 cm^{-1} 、N-H伸

縮振動のピークが2937 cm^{-1} 、N-H伸縮のピークが3177 cm^{-1} に確認された。これらはクライオゲルを構成するアクリルアミド由来のピークである。FeOOH微粒子の1073 cm^{-1} の表面水酸基のピークは、FeOOH微粒子をPAAクライオゲルに内包させると消失した。また、ヒ素吸着後のFeOOH内包クライオゲルのスペクトルにおいて、As-O (V) のピークが1116

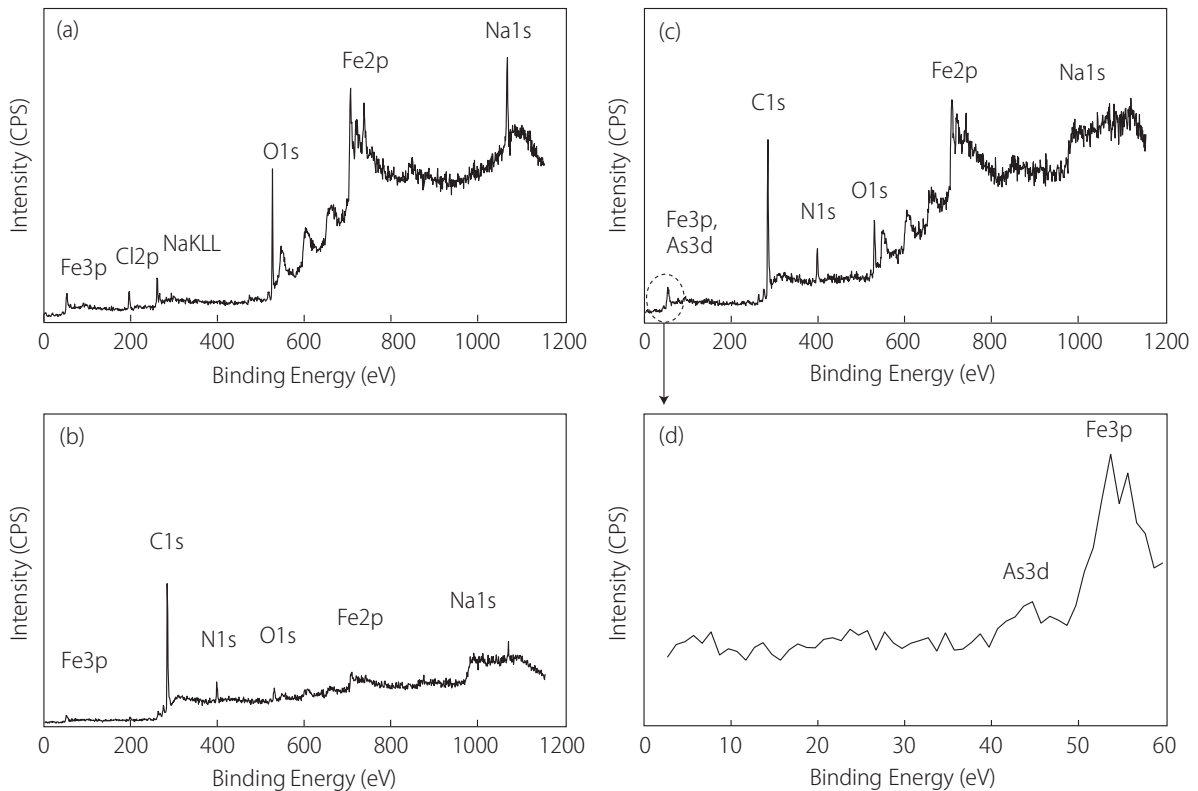


図8：FeOOH微粒子 (a)、FeOOH内包PAAクライオゲル (b)、ヒ素(V)吸着後のFeOOH内包PAAクライオゲル (c) および(c)を0～60 eVで拡大したXPSワイドレンジスキャンスペクトル

cm⁻¹、As-O (V) 対称伸縮モードのピークが883 cm⁻¹に検出された。これにより、ヒ素 (V) はヒ酸イオンもしくは酸化物として吸着されていることが示唆された。

FeOOH 微粒子、FeOOH 内包クライオゲル、ヒ素 (V) 吸着後の FeOOH 内包クライオゲルの XPS ワイドスキャンスペクトルを図8に示す。FeOOH 内包クライオゲルおよびヒ素 (V) 吸着後の FeOOH 内包クライオゲルは、284.8eV、398.0eV および 532.0eV にピークが存在した。これらのピークは、それぞれ C1s、N1s、O1s の光電子 (Yu et al., 2018) と帰属されることから、クライオゲルを構成するポリアクリルアミドに由来すると考えられる。ヒ素 (V) 吸着後クライオゲルに 46.0 eV 付近にピークがみられ、図8 (d) のように拡大すると 46.0 eV 付近のピークが As3d、53.0 eV 付近のピークが Fe3p と確認できた。XPS スペクトルでも FeOOH 表面にヒ素 (V) が吸着していることがわかった。

FeOOH 微粒子とヒ素 (V) 吸着後の FeOOH 内包クライオゲルの O1s スペクトルを図9に示す。Fe-O (O²⁻由来) のピークが 528.1 ~ 531.1 eV、Fe-O (FeO (OH) 由来) のピークが 529.7 ~ 531.7 eV、H-O (OH 由来) のピークが 531 eV に存在することが知られている (Yu et al., 2018; Zhang et al., 2010)。FeOOH 微粒子は、529 eV 付近に大きなピークがあることから、Fe-O (O²⁻由来) および Fe-O (FeO (OH) 由来) が多く存在していると考えられる。一方、ヒ素 (V) 吸着後の FeOOH 内包クライオゲルはピーク形状が変化し、531 ~ 533 eV のピーク成分が増えていることが分かった。この領域には As₂O₃ に由来するピークも存在しており、ヒ素の吸着およびヒ酸イオンとの錯体形

成や反応により FeOOH の表面水酸基の存在状態が変化したと考えられる。

4. 結言

ヒ素 (V) 吸着材として FeOOH 微粒子を内包したポリアクリルアミドからなるクライオゲルを調製し、カラムに充填して水溶液からのヒ素 (V) のカラム連続吸着を行った。ヒ素 (V) のカラム入口濃度と通液速度が連続吸着におよぼす影響を明らかにした。FeOOH 内包クライオゲルは数~数十 μm の細孔が多く形成された。FeOOH 微粒子は、クライオゲル壁の表面および内部に存在し、EDX 分析で鉄元素とヒ素元素は同じ場所に検出されたことから FeOOH 微粒子がヒ素 (V) を吸着していることが確かめられた。カラム連続吸着の破過曲線を Yoon-Nelson および Thomas のカラム吸着モデルにより解析した。それぞれのモデルで決定した吸着パラメータを用いて計算した破過曲線は、ヒ素 (V) 初濃度が高く流速が遅い条件での実験結果とよく一致したが、初濃度が低く流速が早い条件では、ずれが大きくなった。破過曲線より求めた FeOOH 内包クライオゲルへのヒ素 (V) の最大吸着量は、ヒ素 (V) のカラム入口濃度に対してラングミュア型の吸着等温線となった。FeOOH 微粒子およびクライオゲルに内包された FeOOH 微粒子は α-FeOOH であった。ヒ素 (V) 吸着後の FeOOH 内包クライオゲルの XPS 分析で、As-3d に由来するピークが検出され、酸素原子の O-1s に由来するピークの形状が変化した。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 17K06896 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, P. S., Önnby, L., and Kirsebom, H. (2013). Arsenite adsorption on cryogels embedded with iron-aluminium double hydrous oxides: Possible polishing step for smelting wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 250-251, 469-476.
- 黒住美沙・矢野靖典・清山史朗・クマールアシヨク・塩盛 弘一郎 (2016). 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. *科学・技術研究*, Vol. 5, 23-28.
- Kurozumi, M., Yano, Y., Koyoyama, 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. *Resource Processing*, Vol. 62, 17-

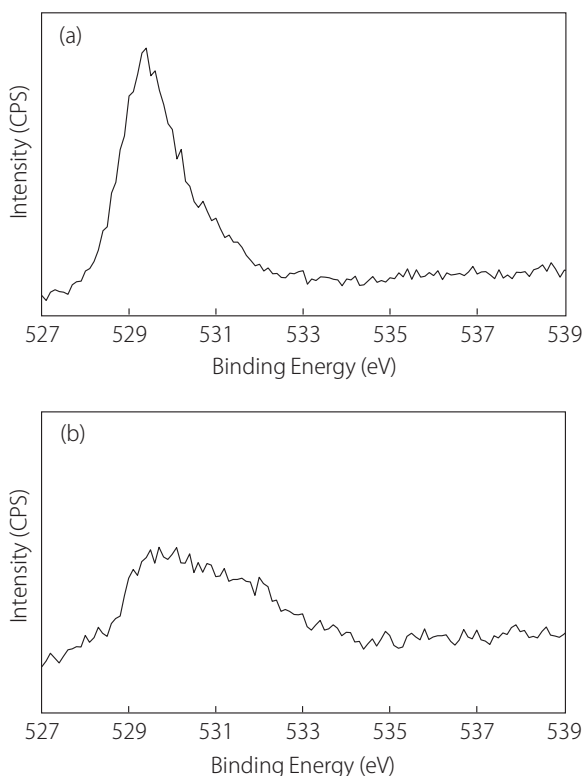


図9：FeOOH 微粒子 (a) およびヒ素 (V) 吸着後の FeOOH 内包 PAA クライオゲル (b) の XPS O1s スペクトル

- 23.
- Kurozumi, M. and Shiomori, K. (2015), Adsorption properties of arsenic by polyacrylamide cryogel containing iron hydroxide oxide particles prepared by particle addition method. *Proceedings of the 4th International Arsenic Symposium*, 106-109.
- 南翔子・三好貴之・村山憲弘・芝田隼次 (2012). γ -Fe₂O₃によるヒ素の吸着挙動と温度特性. *化学工学論文集*, Vol. 38, 318-323.
- 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.
- Recepoğlu, Y. K., Kabay, N., Ipek, İ., Arda, M., Yüksel, M., Yoshizuka, K., and Nishihama, S. (2018). Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. *Desalination*, Vol. 437, 1-6.
- Savina, I. N., English, C. J., R. Whitby, L. D., Zheng, Y., Leistner, A., Mikhailovsky, 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.
- Sawood, G. M. and Gupta, S. K. (2018). Arsenic remediation of the waste water using adsorbent: a review. *International Journal of Engineering, Technology, Science and Research*, Vol. 5, 1054-1070.
- 佐藤重明・高島昭三 (1988). 排水処理プロセス. 水処理剤と水処理技術. シーエムシー出版, 176-187.
- Singh, P., Chauhan, K., Priya, V., and Singhal, R. K. (2016). A greener approach for impressive removal of As(III)/As(V) from an ultra-low concentration using a highly efficient chitosan thiomers as a new adsorbent. *RSC Advances*, Vol. 6, 64946-64961.
- Tokoro, C. (2015). Removal mechanism in anionic co-precipitation with hydroxides in acid mine drainage treatment. *Resources Processing*, Vol. 62, 3-9.
- Tsuchiya, K. (1977), Various effects of arsenic in Japan depending on type of exposure. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 19, 35-42.
- Jeong, S., Yang, K., Jho, E. H., and Nam, K. (2017). Importance of chemical binding type between As and iron-oxide on bioaccessibility in soil: test with synthesized two line ferrihydrate. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 330, 157-164.
- 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.
- Yu, Y., Yu, L., Shih, K., and Chen, P. (2018), Yttrium-doped iron oxide magnetic adsorbent for enhancement in arsenic removal and ease in separation after applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 521, 252-260.
- Zhang, S., Li, X.-y., and Chen P. (2010), An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 343, 232-238.

(受稿：2019年2月13日 受理：2019年2月26日)