

令和3年度（第24回）

公益信託エスペック地球環境研究・技術基金

研究報告書

MOFs 結晶を用いた休廃止鉱山由来重金属汚染水に
対する新規浄化技術の開発

研究代表者：谷原 彩音

（東邦大学大学院理学研究科環境科学専攻 博士前期課程2年）

1. 緒言

様々な環境問題の中でも、地球温暖化や資源・エネルギー枯渇と並ぶ重要な問題として位置付けられる水環境汚染は、世界的な経済発展や産業構造の高度化によって深刻さが増している。なかでも休廃止鉱山から排出され続ける重金属汚染水は世界的にも大きな環境問題のひとつであり、日本も決して例外ではない^{1,2)}。令和元年に環境省の調査より、環境基準値を超過した休廃止鉱山由来のカドミウムや鉛、ヒ素が北海道をはじめ、複数地点で確認されている³⁾。このような重金属は、生体内や水環境中だけでなく、土壤環境中にも蓄積されてしまうため、生態系への影響が懸念されており、かつて日本では鉱山や工場からの重金属類流出に伴い、足尾銅山鉱毒事件を皮切りに水俣病やイタイイタイ病などの様々な公害問題が引き起こされた。そこで現在は水質汚濁防止法等により、厳しい排水基準値が設けられている。重金属は生体が摂取することによる深刻な悪影響がある一方で、古くは青銅器や鉄器などが開発され、現代では様々な材料や薬品などに用いられていることから豊かな生活を送る上で必要不可欠であり、産業の発展にも欠くことが出来ないことから人と重金属とのかかわりは深いといえる⁴⁾。

現在、水中重金属の処理方法として化学沈殿法や吸着法、イオン交換、生物処理などがあり、その中でも化学沈殿法が多く用いられている。この方法は効果的であるものの投入する薬剤のコストや発生するスラッジの廃棄処理といった改善点もいくつか存在している。近年、細孔構造や骨格構造を分子オーダーで設計できる結晶性多孔質材料の Metal-Organic Frameworks (MOFs) が水環境浄化の分野で注目されている。MOFs は、金属イオンと有機配位子が配位結合することで自己集合的に組み上がって構成される有機-無機ハイブリッド化合物であり、ゼオライトや活性炭といった従来の多孔質材料では発現し得なかった特性を示すため、新たな多孔質材料として高度な分子分離、貯蔵等への応用が期待されている^{5,6)}。その中でも、Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8, Fig. 1) は、ゼオライトに類似した骨格構造と高い熱的・化学的安定性を有することから、学术界だけではなく産業界からも実用化に向けた高い期待が寄せられている。そこで本研究では、そのような休廃止鉱山由来の重金属汚染水への対策技術として多孔性錯体結晶の一種である ZIF-8 を用いて新たな浄化手法を提案するため、ZIF-8 の重金属除去性能と浄化メカニズムを明らかにしながら、このような汚染水に対する処理剤としての適用可能性を確認した。

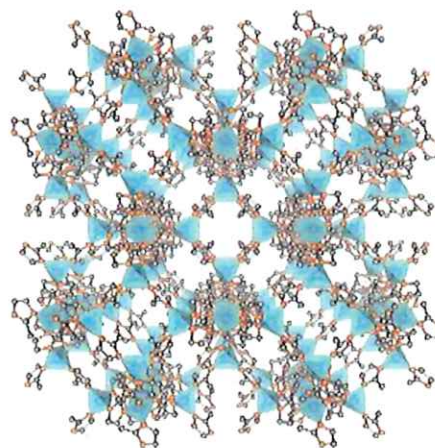


Fig. 1 ZIF-8 の骨格構造

2. 実験手順

2-1. 使用試薬

- ・2-メチルイミダゾール $C_4H_6N_2$: 和光純薬, 一級
- ・硝酸亜鉛六水和物 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 和光純薬, 特級
- ・エタノール C_2H_6O : 和光純薬, 特級
- ・ポリオキシエチレン (20) オレイルエーテル : 和光純薬
- ・活性炭 (破碎炭) : UES, 上水用 / 浄水器用
- ・ゼオライト JRC-Z-HM20 / HSZ-840NHA : 触媒学会 参照触媒
- ・硝酸鉛(II) $Pb(NO_3)_2$: SIGMA-ALDRICH, 試薬特級
- ・硝酸銅(II)三水和物 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$: SIGMA-ALDRICH, SAJ 特級
- ・硫酸鉄(II)七水和物 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: SIGMA-ALDRICH, 試薬特級
- ・硫酸カドミウム水和物 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$: SIGMA-ALDRICH, SAJ 特級

2-2. 使用器具

- ・減圧ろ過ホルダー KP-47S : アドバンテック
- ・マグネチックスターラー, CT-MINI / CT-1AT : アズワン
- ・メンブレンフィルター, PTFE, pore size 0.2 μm : メルクミリポア
- ・シリンジフィルター, MCE フィルター, pore size 0.2 μm : メルクミリポア
- ・マイクロピペット 20-200 μL , 100-1000 μL : DLAB
- ・ビーカー 50 mL, 100 mL, 300 mL, 500 mL : 柴田科学
- ・メスフラスコ 10 mL, 50 mL, 1 L : 柴田科学
- ・スクリーバイアル 1.5 mL, 20 mL : ビオラモ
- ・遠沈管 10 mL, 50 mL : ビオラモ

2-3. 使用機器

- ・X線回折装置, D8 アドバンス : ブルーカー
- ・走査型電子顕微鏡, S-5200 : 日立ハイテクノロジーズ
- ・フーリエ変換赤外分光光度計, FT/IR-6200 : ジャスコ
- ・比表面積測定装置, BELSORP-maxII : マイクロトラック・ベル
- ・原子吸光光度計, AA-7000 : 島津製作所
- ・デジタルバックテスト, DPM-MTSP : 共立理化学研究所

- ・超純水製造装置, MILLIPORE Direct-Q : 日本ミリポア
- ・恒温振とう機, MyBL-100CS : アズワン
- ・精密電子天秤, AP324X : 島津製作所
- ・定温乾燥機, DY400 : ヤマト科学
- ・真空乾燥機, AVO-310V : アズワン

2-4. 野外調査

休廃止鉱山周辺の河川において、重金属による水質汚染水がなされているかを調査するため、デジタルパックテストを用いて水質調査を行った。調査地は、北海道（七飯町）、宮城県（栗原市）、岡山県（高梁市）の三か所で行った。



Fig. 2 デジタルパックテスト (DPM-MTSP, 共立理化学研究所)

2-5. ZIF-8 結晶合成

本研究では、ZIFs の中でも亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールで構成される ZIF-8 について、結晶サイズの異なるものを合成した。結晶サイズの小さなものについては、非イオン性界面活性剤を用いた界面活性剤添加法によって合成した⁷⁾。合成原料には金属イオンとして硝酸亜鉛、配位子として 2-メチルイミダゾール、界面活性剤としてポリオキシエチレン (20) オレイルエーテル、そして合成溶液として超純水を用いた。手順は、室温のイミダゾール水溶液中に金属硝酸塩水溶液をゆっくり滴下することで ZIF-8 結晶を得た。合成溶液のモル比はそれぞれ 1 : 40 : 0.01 : 2200 である。得られた結晶はエタノールを用いて 3 度繰り返し洗浄した後、100°C の真空下で前処理を行い、重金属浄化実験に使用した。



Fig. 3 原子吸光度計 (AA-7000, 島津製作所)

2-6. 重金属浄化実験

本研究における浄化実験は、恒温振とう機を用いて溶液温度 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で振とうされた状態の遠沈管中の重金属水溶液に、ZIF-8 を投入し、所定

時間吸着させることで、その濃度減少量を確認した。水溶液中の重金属イオン濃度は、原子吸光光度計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3-1. 野外調査

北海道（七飯町）、宮城県（栗原市）、岡山県（高梁市）の三か所で行った水質調査の結果を Table 1 に示す。今回、調査した地点のほとんどで pH2.88–3.55 と排水基準値（pH5.8 以上 pH8.6 以下）より大きく下回っていることが確認された。さらに、 Pb^{2+} 、 As^{5+} イオンが排水基準値（0.1 mg/L）を上回る結果となった。以上より、休廃止鉱山由来の重金属汚染水による水質汚染が確認されたことから、処理対策が不十分な鉱山跡地に対して適切な処理対策を行う必要があると結論付け、ZIF-8 結晶を用いた浄化技術の開発に着手した。

Table 1 水質調査結果

(ppm)	北海道某所の 河川A	北海道某所の 河川B	宮城県某所の 鉱山	宮城県某所の 河川C	岡山県某所の 鉱山	岡山県某所の 河川D
Pb^{2+}	0.11	<0.03	0.51	0.09	0.06	<0.03
Cu^{2+}	0.12	0.15	9	<0.1	18.7	<0.1
Fe^{2+}	2.48	4.29	180	0.15	2.11	<0.11
SO_4^{2-}	76	96	3800	480	350	<5
TH	<10	<10	11	1080	<10	73
SiO	43.5	39	43.5	43.4	556	14.9
pH	3.01	3.55	2.88	3.35	3.54	8.27
As^{5+}	<0.2	<0.2	0.25	<0.2	0.83	<0.2

3-2. ZIF-8 結晶の特性評価

得られた結晶の XRD パターンと SEM 画像を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。XRD の結果からいずれの試料も ZIF-8 に起因する回折パターンを示していることが確認でき、SEM の結果からそれぞれ異なる粒子径の結晶が得られていることが確認できた。本研究では界面活性剤を添加することでナノ粒子化しているが、これは合成溶液中でミセルが形成されることで、2-メチルイミダゾールが高濃度の状態で反応が進行し、結晶成長よりも核発生が優先されたためである。FT-IR による定性分析の結果を Fig. 6 に示す。例えば 422cm^{-1} (Zn–N の伸縮振動)、 995cm^{-1} と 1146cm^{-1} (2-メチルイミダゾール内の C–N の伸縮振動)、 1584cm^{-1} (2-メチルイミダゾール内の C=N の伸縮振動)、そして 2929cm^{-1} と 3136cm^{-1} (2-メチル

イミダゾール内の芳香環と直鎖炭化水素の C-H の伸縮振動) のような、ZIF-8 の結晶構造に起因するピークが確認できた。

窒素吸着等温線と細孔特性評価の結果を Fig. 7 と Table 2 に示す。BET 比表面積は 1,650–1,660 m²/g、マイクロ孔容積は 0.5224–0.6211 cm³/g となり、粒子径に依らずほぼ一定となった。また、外表面積から界面活性剤なしで 24 m²/g、界面活性剤ありで 139 m²/g と界面活性剤を添加による粒子の微小化を確認できたことから、粒子径が小さくとも高い結晶性は維持することできた。以上の解析結果から、粒子径の異なる高結晶性の ZIF-8 結晶が得られたことが判断できる。本研究では、合成過程で界面活性剤を添加した ZIF-8 を水中重金属イオン浄化実験に適用し、ZIF-8 結晶の浄化性能を確認した。

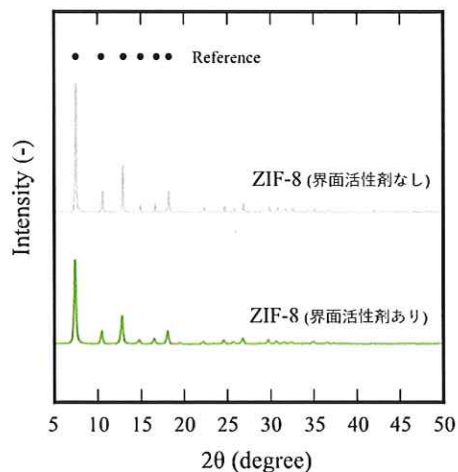


Fig. 4 得られた試料の XRD パターン

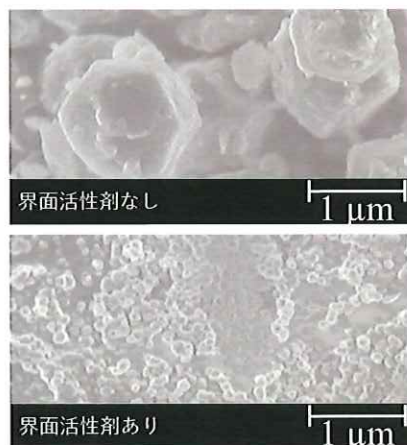


Fig. 5 得られた試料の SEM 画像

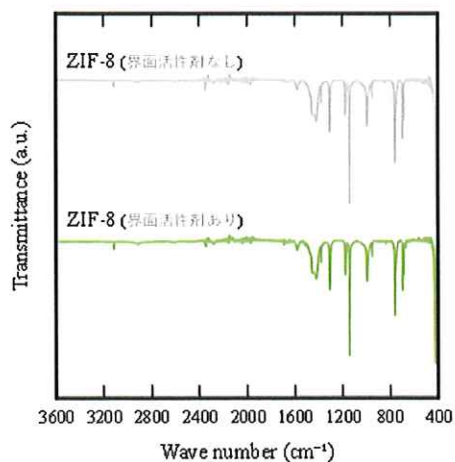


Fig. 6 得られた試料の FT-IR スペクトル

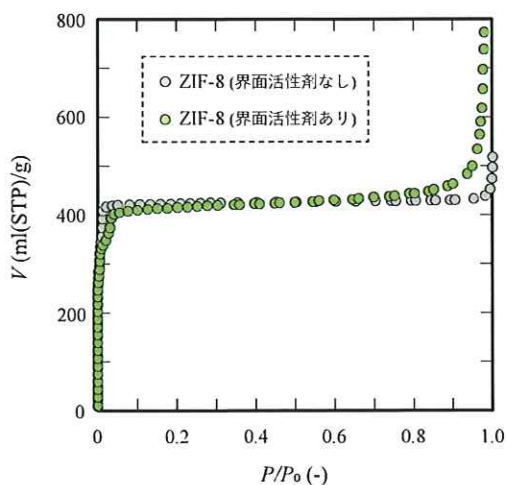


Fig. 7 得られた試料の窒素吸着等温線

Table 2 得られた試料の細孔特性

	BET 比表面積 S_{BET} (m ² /g)	細孔容積 V_m (cm ³ /g)	外表面積 S_{ext} (m ² /g)
ZIF-8 (界面活性剤なし)	1660	0.6211	24
ZIF-8 (界面活性剤あり)	1650	0.5244	139

3-3. 重金属イオンの吸着容量

得られた ZIF-8 結晶の各種重金属イオン (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}) の吸着容量を Fig. 8 に示す。従来吸着剤である活性炭やゼオライト、イオン交換樹脂はあまり吸着効果を示さないことが確認できる。一方これらの吸着剤に比べて、本研究で合成した ZIF-8 結晶は高い吸着容量を示した。これは ZIF-8 結晶が他の吸着剤に比べて疎水度が大きく、かつ高い比表面積値を有するため各種重金属イオンの吸着に対して有効であったと考えられる。そこで、吸着速度や吸着メカニズムについて検討を行った。

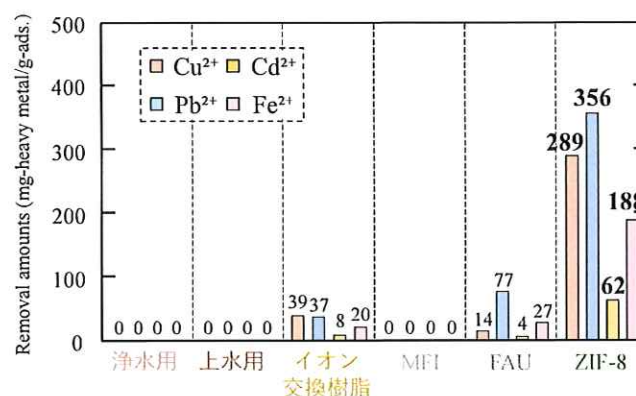


Fig. 8 各吸着剤の重金属イオン吸着容量. $V = 40.0$ mL, $T = 25.0$ °C, $t = 60$ min, $C_0 = 200$ mg/L, $M_{ads.} = 200$ mg/L.

ここで、吸着速度や吸着メカニズムについて検討を行った。

3-4. 浄化後の ZIF-8 結晶評価

浄化メカニズム解明のため、浄化実験に使用した ZIF-8 結晶の材料評価を行った。その結果を Fig. 9, 10 に示す。Fig. 9 の Pb^{2+} , Cd^{2+} イオン除去後の IR スペクトル、X 線回折パターンが未使用 ZIF-8 と遜色ないピークを確認できた。さらに、窒素吸着等温線を BET 法を用いて解析したところ、未使用 ZIF-8 (比表面積 $S_{BET} = 1630$ m²/g) と比較して、 Pb^{2+} , Cd^{2+} の場合は、処理後も十分な比表面積を維持していたことから (1296 m²/g @120 mg- Pb^{2+} /L, 1001 m²/g @120 mg- Cd^{2+} /L)、主に吸着現象が進行していることが示唆された。一方で、 Cu^{2+} , Fe^{2+} イオン除去後の IR スペクトル、X 線回折パターンは、未使用 ZIF-8 と異なるピークを示すことが確認できた。また、低相対圧 ($P/P_0 = 0$ 付近) での挙動に大きな違いが見られたため、BET 法で解析を行ったところ、 Cu^{2+} , Fe^{2+} イオン処理後では比表面積が著しく低下していることが確認された (215 m²/g @120 mg- Cu^{2+} /L, 253 m²/g @120 mg- Fe^{2+} /L)。このことから Cu^{2+} , Fe^{2+} イオンを対象とする場合には、主に ZIF-8 骨格中の Zn^{2+} とのイオン交換が進行することが示唆された。このように重金属イオンの種類によって生じる現象

は異なるものの、ZIF-8は重金属汚染水に対する浄化剤として高いポテンシャルを有していることが明らかとなった。

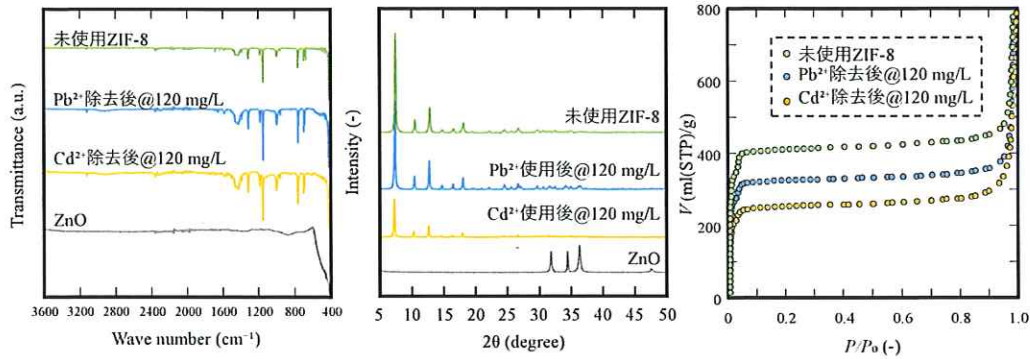


Fig. 9 IR スペクトル (左), X 線回折パターン (中央), 窒素吸着等温線 (右)

$V = 500.0 \text{ mL}$, $t = 60 \text{ min}$, $C_0 = 120 \text{ mg/L}$, $M_{\text{ads.}} = 300 \text{ mg/L}$.

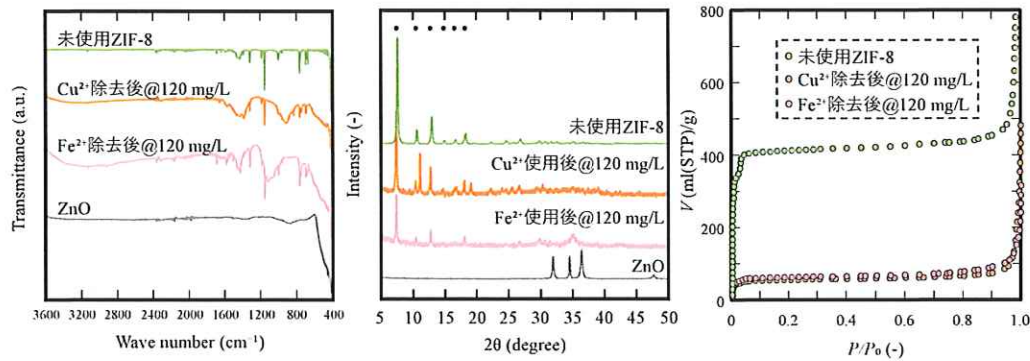


Fig. 10 IR スペクトル (左), X 線回折パターン (中央), 窒素吸着等温線 (右)

$V = 500.0 \text{ mL}$, $t = 60 \text{ min}$, $C_0 = 120 \text{ mg/L}$, $M_{\text{ads.}} = 300 \text{ mg/L}$.

3-5. 酸性溶液下での浄化性能

重金属汚染水は酸性水であることから、酸性溶液下での ZIF-8 結晶の耐性評価を行ったところ、少なくとも pH3 以上で ZIF-8 構造を維持できることが確認できた。そこで、pH 濃度別での浄化実験を行った結果を Fig. 11 に示す。いずれの重金属イオンも pH が低くなるにつれて除去量が低下することが確認された。これは pH2 付近で ZIF-8 の骨格構造が壊れていることに加え、pH が低いほど水溶液中の重金属イオンと H⁺ が競合して吸着するため、結果として重金属イオンの吸着容量が低下するものと考えられることから、重金属イオンは、ZIF-8 の細孔内や外表面に吸着されていることが示唆された。pH が低いほど吸着容量は低下するものの、いずれの金属イオンに対しても ZIF-8 の吸着容量は十分に高く、酸性重金属汚染水に対する浄化剤として高いポテンシャルを有することが示唆された。

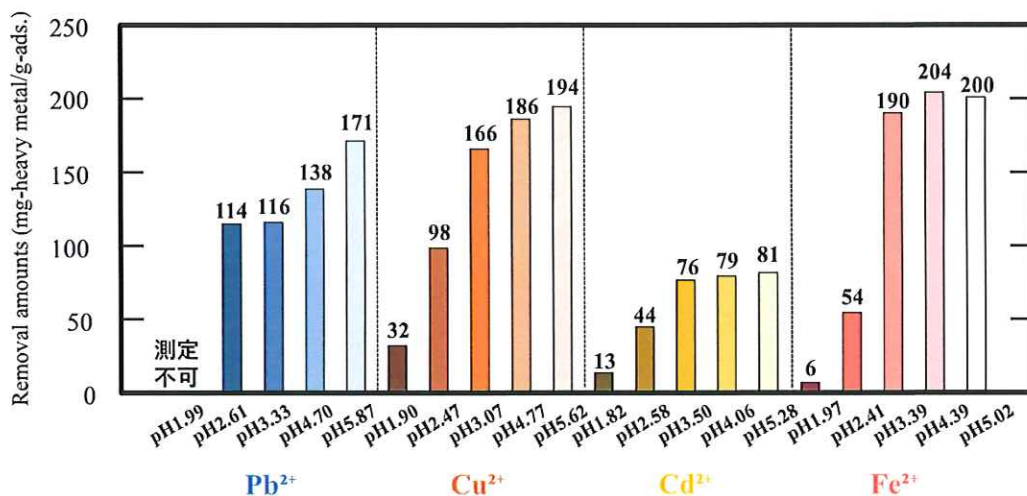


Fig. 11 pH 濃度別重金属イオン吸着容量

$V = 10 \text{ mL}$, $t = 60 \text{ min}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $M_{\text{ads.}} = 500 \text{ mg/L}$.

4. まとめ

室温水溶液中で ZIF-8 結晶を合成し、XRD, FE-SEM, FT-IR, 比表面積測定装置等を用いた解析によって、高結晶性の ZIF-8 結晶が得られたことが判断できた。ゼオライトや活性炭、イオン交換樹脂では十分に除去できなかった各種重金属イオンについて、ZIF-8 結晶は高い吸着効果を示した。さらに浄化メカニズム解明のため、除去後の材料評価を行ったところ Pb²⁺, Cd²⁺ イオンでは主に吸着現象、Cu²⁺, Fe²⁺ イオンでは主にイオン交換現象の進行が示唆されたことから、重金属イオンの種類によって浄化メカニズムが異なることが明らかになった。このように水中重金属イオン除去に対して ZIF-8 結晶は有効であることが確認できたため、今後は流通式での浄化検討等を行い、本技術を社会実装に向けて研究開発を推進していく。

5. 参考文献

- 1) Y. Iwasaki et al., *Science of Total Environment*, **2021**, 786, 147500
- 2) T. Hagino et al., *The Mining and Materials Processing Institute of Japan*, **2021**, 137, 24-35
- 3) 令和 2 年健康項目環境基準値超過地点一覧 環境省
<https://www.env.go.jp/water/suiiki/r2/r2-2.pdf> (2022 年 10 月)
- 4) S. Masanao et al., *Journal of Urban Living and Health Association*, **2006**, 50, 261-267
- 5) S. Watanabe et al., *Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT 2015*, 23, 173-179

- 6) H. Yoneda *et al.*, *Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry*, **2012**, 59, 66-81
- 7) H. Konno *et al.*, *Catalysis Today*, **2020**, 352, 220-226
- 8) Y. Zhao *et al.*, *Chemistry Letters*, **2015**, 44, 758-760
- 9) K. Li *et al.*, *Sustainability*, **2021**, 13, 984
- 10) Y. Huang *et al.*, *Separation and Purification Technology*, **2018**, 194, 462-469
- 11) A. Tanihara *et al.*, *Inorganic Chemistry Communications* **2021**, 131, 108782

6. 研究成果の外部発信

国際学術誌に掲載された査読付論文

1) Ayane Tanihara, Kouhei Kikuchi, Hiroki Konno

“Insight into the mechanism of heavy metal removal from water by monodisperse ZIF-8 fine particles” *Inorganic Chemistry Communications* **2021**, 132, 108782

国内学会における研究発表

2) ○谷原彩音, 菊地紘平, 今野大輝

“ZIF-8 ナノ結晶を用いた重金属汚染水処理と浄化メカニズム”
化学工学会第 86 年会, オンライン開催, 2021 年 3 月

3) ○谷原彩音, 菊地紘平, 今野大輝

“休廃止鉱山由来汚染水の浄化に向けた ZIF-8 の適用可能性”
化学工学会第 52 回秋季大会, オンライン開催, 2021 年 9 月

4) ○谷原彩音, 菊地紘平, 今野大輝

“ZIF-8 を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメカニズムの考察”
第 51 回石油・石油化学討論会, 北海道, 2021 年 11 月

5) ○谷原彩音, 今野大輝

“多孔性錯体結晶を用いた酸性重金属汚染水に対する新規浄化技術の開発”
資源・素材 2022, 福岡県, 2022 年 9 月

6) ○谷原彩音, 今野大輝

“水中重金属イオン処理に向けた ZIF-8 の吸着特性と繊維担持効果の検証”
化学工学会第 53 回秋季大会, 長野県 (オンライン参加), 2022 年 9 月

7) ○谷原彩音, 今野大輝

“ZIF-8 を用いた重金属汚染水に対する新規浄化技術の提案”
第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022, 東京都, 2022 年 10 月

謝辞

本課題を進めるにあたっては、貴研究助成に採択していただきましたことで、大学院生でありながら、研究活動を円滑に行うことができました。ここに謝意を表し、厚く御礼申し上げます。

令和4年10月23日 谷原 彩音