

有機酸が土壌中のカドミウムの移動に与える影響について

Effect of organic acid on transport of cadmium in soil

阿部勇児* 山口紀子** 溝口勝* 井本博美* 宮崎毅*

Yuji Abe*, Noriko Yamaguchi**, Masaru Mizoguchi*, Hiromi Imoto* and Tsuyoshi Miyazaki*

1.はじめに

重金属汚染土壌は、重金属が土壌粒子に強く吸着し、浄化が困難であるため、客土や土壌中への封じ込め等の対処療法的な浄化手法が依然として主流となっている。しかし、土壌汚染の判明件数が急激に増加し続けている現在、将来的な安全性への懸念を考えれば、土壌から重金属を除去する浄化技術の開発が必要である。

本研究では汚染物質として Cd をとりあげ、有機酸による洗浄(リーチング)手法に着目をした。この手法は、有機酸が Cd 等の金属イオンと可溶性のキレート錯体を形成することを利用して、土壌中の Cd を有機酸によって洗い流して回収するものである。しかし、この方法における脱離可能な Cd 量や、脱離した Cd の土壌中の移動については明らかにされていない。

そこで本研究では、新しい浄化技術開発のための基礎研究として、有機酸が土壌中の Cd の脱離と移動に与える影響について調べた。

2.実験方法

(1)試料 供試土壌として黒ボク土、汚染物質として Cd(NO₃)₂、有機酸として土壌根圏に根からの渗出物として存在するクエン酸を用いた。

(2)Cd の吸脱着特性実験 平衡状態における供試土壌への Cd 吸着量と有機酸による脱離量について調べた。

NaNO₃・HNO₃・NaOH でイオン強度(15 mmol/L) と pH(4, 5, 5.5, 6)を調整した Cd(NO₃)₂ 溶液 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0mmol/L) を供試土壌 0.5g に加えた。温度一定(20)の条件下で 24 時間振とうし、遠心分離(5000rpm, 10min)、濾過(0.20 μm)後、濾液中の Cd 濃度を原子吸光光度計により測定し、Cd 平衡濃度とした。初期添加溶液と平衡溶液の濃度差から Cd 吸着量を算出した。

Cd 吸着土壌を蒸留水で洗った後、クエン酸溶液(0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4mol/L)を加えて 1 時間振とうし、Cd 脱離量を測定した。

(3)Cd の移動実験 流れのある条件下での有機酸による Cd 脱離量と土壌中の移動について調べた。カラム(内径 5cm, 高さ 2cm, 5 段)に供試土壌を乾燥密度 0.80g/cm³ で充填し、下方から Cd(NO₃)₂ 溶液を流して Cd を吸着させた。24 時間静置後、蒸留水により洗浄し、マリオット管を用いて水頭差一定でクエン酸溶液を流して排水の Cd 濃度を経時的に測定した(Fig.1)。

実験後にカラムを解体し、各深さの土壌内 Cd 濃度を 0.1mol/L HCl 抽出法により測定した。移動実験の実験条件を Table1 に示した。Table1 で、「時間」はクエン酸溶液を流した時間を示す。クエン酸溶液濃度は吸脱着特性実験の結果より、濃度 0.1mol/L を基準とした。また、土壌中の Cd 吸着場所をカラム内の「下層」(Run1~4)と「上層」(Run5~8)の 2 種類に設定した。

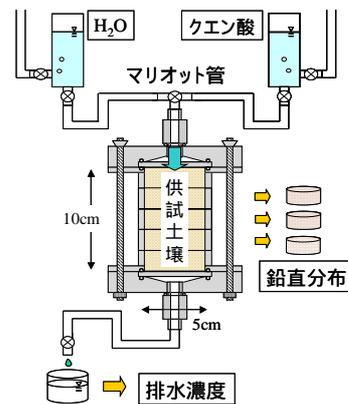


Fig.1 Schematic diagram of column test

Table1 Experimental conditions of column test

Run	Cd溶液			クエン酸溶液			Run	Cd溶液			クエン酸溶液			
	場所	濃度	時間	濃度	時間	濃度		濃度	時間	濃度	濃度	時間		
1	下層	0.6mM	18h	0.4M	18h	0.6mM	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M	
2				0.1M				6h						
3				0.025M				18h						
4				0.2mM				40h						
													蒸留水	38h

*東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

**農業環境技術研究所 National Institute for Agro-Environmental Sciences

キーワード ; カドミウム, クエン酸, キレート, 土壌浄化

3.結果と考察

(1)Cd の吸脱着特性 吸着等温線の結果(Fig.2)より、供試土壌への Cd 吸着形態が Langmuir 型の単分子層吸着に近いことが推定できた。また、pH が増加すると Cd 吸着量も増加した。

Fig.3 より、Cd 脱離率はクエン酸の濃度上昇に伴って増加し、一定値に漸近した。同じ濃度・溶液量の酢酸・塩酸との比較により、クエン酸による Cd 脱離率が同濃度における塩酸に近いこと、Cd 吸着量によらず安定して高いことが分かった。この結果、ある濃度(本研究では 0.1mol/L)以上であれば、クエン酸は Cd 吸着量によらず約 80% 以上の高い脱離率を示すことが分かった。

(2)破過曲線と脱離率 カラム下部からの排水中 Cd 濃度を測定した結果(Run1~4)を Fig.4 に示す。また、供試土壌中の Cd 総量に対する Cd 脱離率を Fig.5 に示す。

初期 Cd 濃度を変えた場合(Run2, 4)、Cd 吸着量が増加すると破過曲線のピーク濃度も上昇したが、Cd の脱離除去(約 100%)に必要なクエン酸溶液量はほぼ一致した。

クエン酸濃度を変えた場合(Run1, 2, 3)、クエン酸濃度が増加するとピーク濃度も上昇し、Cd の脱離除去に必要なクエン酸溶液量は減少した。このことから、クエン酸濃度を上げると、Cd を脱離除去するのに必要なクエン酸溶液量を減らせることが分かった。

(3)Cd 吸着部位による違い Cd 吸着土壌を上層に配置した Run7 では、下層に配置した Run2 より、Cd を約 90%脱離除去するのに多量のクエン酸を要した(Fig.6)。このことから、クエン酸により上層で脱離した Cd は、クエン酸錯体を形成して土壌中を分散移動すること、下層で土壌に再吸着することによって、脱離が遅れが生じると考えられる。なお、土壌中 Cd は蒸留水では脱離しなかった(Run8)。

(4)土壌中の Cd 分布 上層に Cd を吸着させた Run5~7 について、測定後の土壌中 Cd 分布を Fig.7 に示す。初期状態でカラム上部にあった Cd 濃度ピークはクエン酸を流すと消失した。また、分布はほぼ直線形状となり、全層で濃度勾配を無くす変化が生じた。このことから、クエン酸によって脱離した Cd の移動は移流・分散移動を示すことが分かった。

4.おわりに

本研究より、クエン酸が土壌中 Cd の脱離と移動に与える影響について、以下のことが分かった。(1)平衡状態におけるクエン酸による Cd 脱離率は Cd 吸着量によらず約 80%以上を示す。(2)クエン酸濃度を上げると Cd 脱離除去に必要なクエン酸溶液量を減らすことが出来る。(3)Cd 吸着土壌が上層にある場合には、下層にある場合と比べてクエン酸による Cd の脱離除去が遅れが生じる。(4)クエン酸によって脱離した Cd の移動は移流・分散移動の傾向を示す。(5)流れのある条件下でもクエン酸を流し続けることによって 90%以上の Cd を脱離することが可能である。

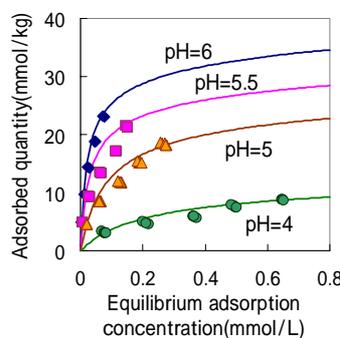


Fig.2 Adsorption isotherms

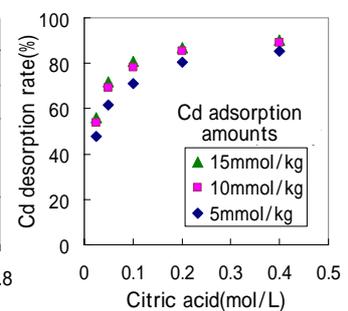


Fig.3 Cd desorption rate as a function of citric acid concentration

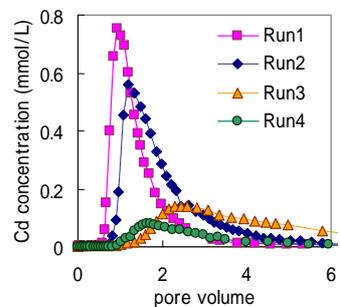


Fig.4 Breakthrough curves

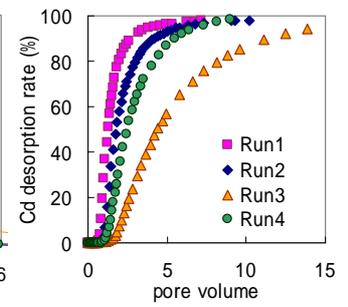


Fig.5 Cd desorption rate

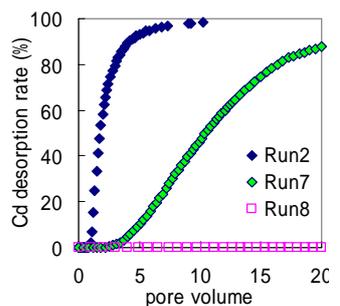


Fig.6 Cd desorption rate

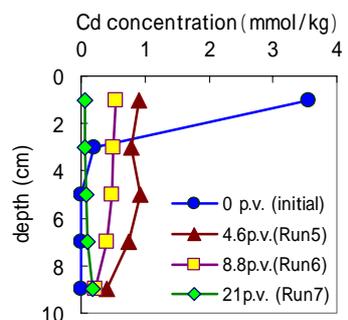


Fig.7 Changes in Cd distribution in soil