

土壌および有機質土壌改良資材のカドミウム吸着特性に関する研究 Adsorption characteristics of cadmium to soils and organic amendments

○櫻井伸治* 田中滉介** 堀野治彦* 中桐貴生*

○SAKURAI Shinji*, TANAKA Kosuke**, HORINO Haruhiko*, NAKAGIRI Takao*

1. はじめに 土壌の重金属汚染が深刻な地域でも安全な食料生産を担保するために、有機質土壌改良資材（以下、資材）を投与することによる重金属の植物への取り込みの抑制（不動化）が検討されている。土壌や資材の理化学的性質が及ぼす不動化のメカニズムへの影響は不明点が多いものの、既往の研究から不動化には土壌や資材に含まれる有機物が関与すること、カドミウム（以下、Cd）は他の重金属（銅、鉛）と比べて不動化されにくいことが判った。本研究では、Cdに注目して、当該重金属の土壌及び資材への吸着特性を実験的に明らかにし、資材の効果的な利用方法の提示と吸着特性に寄与する要因の特定を目的とした。

2. 研究方法 (1) 吸着バッチ試験 Table 1 に示す実験条件で吸着バッチ試験を行った。土壌には砂丘砂 (DSa)、水田土 (PSo) を、資材には牛ふん堆肥 (CM)、鶏ふん堆肥 (PM)、魚粉 (FM)、稲わら (RS) を用いた。いずれも 2 mm のふるいにかけて風乾した。ただし、RS についてはふるいがけを行わず、ミキサーで粉碎したものを試験に供した。50mL 遠沈管に試料と溶液を固液比 1 : 10 (RS のみ 1 : 20) の割合で混合した。

Table 1 Conditions of sorption batch test

土壌	砂丘砂 (DSa)
	水田土 (PSo)
試料 改良材	牛ふん (CM)
	鶏ふん (PM)
	魚粉 (FM)
	稲わら (RS)
Cd濃度	10, 20, 50, 100, 200 mg/L
pH	3, 5, 9
室温	約 25°C
振とう	200 rpm, 1 h
遠心分離	3000 rpm, 15 min

Cd 濃度は $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ を、pH は HNO_3 と NaOH を用いて調整、設定した。実験系を 1 時間振とうすることで吸着平衡にした後、系を遠心分離しその上澄みの平衡 Cd 濃度、平衡 pH を測定した。初期 Cd 濃度と平衡 Cd 濃度の差から吸着量ならびに濃度減少率（以下、吸着率）を求めた。

(2) 吸着等温式の同定 吸着特性の比較のために、平衡 Cd 濃度および Cd 吸着量を Langmuir モデル ((1)式, 以下, L モデル), Freundlich モデル ((2)式, 以下, F モデル) に当てはめた。

$$q = \frac{q_m K C}{1 + K C} \quad \dots(1) \quad q = K_F C^n \quad \dots(2)$$

ここで q は吸着量 (mg/kg), C は平衡 Cd 濃度 (mg/L) であり, q_m は最大吸着量 (mg/kg), K , K_F , n は吸着材と溶質との親和力に関するパラメータを示す。各種パラメータは最小二乗法により求めた。

(3) 重回帰分析 吸着率および各等温式のパラメータを目的変数とした重回帰分析を行い、資材の Cd 吸着特性への影響要因を検討した。説明変数は初期 Cd 濃度, 初期 pH, 陽イオン交換容量 (CEC), 腐熟度の指標である C/N 比の 4 つとし、多重共線性を考慮した上でステップワイズ法により寄与度の高いものを選択した。

3. 結果および考察 (1) 土壌および資材の Cd 吸着特性 各試料の吸着等温線として L モデルの結果を Fig. 1 に例示し、L モデルと F モデルの各パラメータを Table 2 に示す。Fig. 1 より、CM と FM はどの pH においても平衡濃度に対する吸着量が最も大きい、すなわち吸着力が高いことが示される。また、PM と RS は酸性では吸着量が PSo と同程度であり、アルカリ性では PSo の吸着量を下回ることが示される。Table 2 から、両モデルを比較すると、MAPE から F モデルの方が当てはまりが良いことが示される。F モデルの n に注目すると、試料は $n > 1$ のものと、 $n < 1$ のものに大別される。PM と CM は $n > 1$ であることから、1 つの吸着サイトに複数の Cd が吸着する協同吸着が生じている可能性が示唆され、濃度の増加に対する吸着量の増加が顕著であることが

* 大阪公立大学大学院農学研究科 Grad. School of Agriculture, Osaka Metropolitan University

** 晃和調査設計株式会社 Kowa Engineering Consultant Co., Ltd

キーワード: カドミウム 不動化 有機物 土壌改良資材 吸着等温式

示される。これら2種の資材では、 K_F からCMの吸着力が大きいことが示される。Lモデルの K は最大吸着量への達しやすさ、すなわち低濃度域でのグラフの傾きを示しており、 q_m の小さい試料間で比較すると、どのpHにおいてもFM

の K が大きく、低濃度での吸着量が多いことが示される。 K が小さいCM、PMなどは q_m が非常に大きく、最大吸着量が多いことが示される。pH依存性はDSa、PSo、FM、RSでみられ、これらの試料はいずれも酸性条件において q_m から吸着量が収束する傾向が示された。また、 q_m はいずれもpH3よりもpH5の方が大きくなることが示されが、これは吸着サイト自体の数が増加したのではなく、一部の吸着サイトが H^+ の吸着に使用されるためと推察される。DSa、PSo、RSではアルカリ性条件でさらに吸着量が大きくなっているが、水溶性の Cd^{2+} はpHが8よりも高いとき $Cd(OH)_2$ に変化し、沈殿すること

が知られており、特に平衡pHが高かったDSaで吸着量が過大評価されている可能性がある。

土壌のCd吸着特性はpHの影響を受けやすく、低Cd濃度ではPSoの吸着量がPM、RSの吸着量を上回ることが示された。資材の中では低濃度での吸着量と最大吸着量の両方が大きいCMがCd吸着に最も有効であると考えられる。また、植物の生育に最適なpHが酸性から弱アルカリ性であることを考慮すると、CM以外では、Cd濃度を小さくすることを目的とする場合には、Lモデルの K 、すなわち低濃度での吸着量の大きいもの、汚染が深刻な場合には、Fモデルの n 、すなわち高濃度での吸着量の大きいものとして、それぞれFMおよびPMを用いることも有効であると考えられる。

(2) Cd吸着特性を左右する要因 資材のCd吸着特性への説明変数の寄与度について評価した結果をTable 3に示す。Lモデルの q_m で説明力が高く、CECと正の相関、C/N比と負の相関が見られる。すなわちCECが大きいほど、腐熟が進行している資材ほど吸着サイト数は増加することが示された。また、資材の吸着特性への初期pHおよび初期Cd濃度の影響は小さいことも示唆される。なお、表には示していないが、土壌試料では吸着率に初期pHが寄与することが示された。

4. おわりに 不動化されにくいCdでも、吸着特性の検討からCMが最も効果的であり、また、他の資材についても適用する現場の状況に応じて効果的に利用できる可能性が示された。

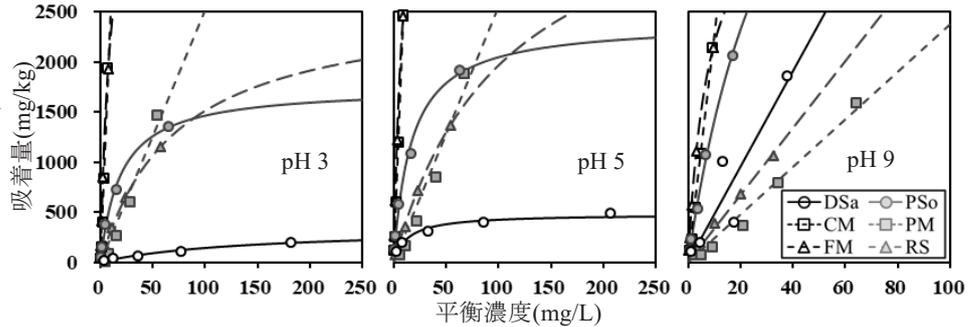


Fig. 1 Langmuir adsorption isotherm in each pH value

Table 2 Determined parameters in L model and F model

sample	L model			F model			
	$K (\times 10^{-6})$	$q_m (\times 10^3)$	MAPE	K_F	n	MAPE	
pH3	DSa	7060	0.34	17.5	8	0.61	5.4
	PSo	51600	1.75	18.7	177	0.49	19.7
	CM	2.82	90800	53.1	145	1.33	8.7
	PM	3.93	6420	744.1	6	1.38	295.7
	FM	98900	4.61	11.3	423	0.77	27.7
	RS	13900	2.61	2.1	59	0.74	9.7
pH5	DSa	74000	0.48	10.8	102	0.30	5.9
	PSo	58800	2.40	18.7	272	0.47	12.0
	CM	3.85	69500	24.2	152	1.30	6.4
	PM	6.53	3910	42.9	5	1.43	7.2
	FM	89700	5.45	13.8	506	0.72	1.6
	RS	9400	4.06	3.9	56	0.80	6.6
pH9	DSa	5.69	8390	34.5	43	1.03	33.8
	PSo	27400	6.57	11.1	210	0.81	4.9
	CM	2.49	90800	15.4	154	1.19	5.0
	PM	3.70	6430	26.2	10	1.22	3.9
	FM	125000	3.93	6.9	478	0.67	9.3
	RS	4.00	8390	9.0	48	0.89	2.5

Table 3 Contribution of each factor affecting the Cd adsorption characteristics

目的変数	説明変数	係数	R^2
吸着率	CEC	0.44	0.125
	C/N比	-0.38	
K	CEC	-0.58	0.324
	初期pH	0.04	
q_m	CEC	1.17	0.977
	C/N比	-0.81	
	初期pH	0.04	
K_F	C/N比	-0.41	0.153
	CEC	0.55	
n	CEC	0.55	0.340
	C/N比	-0.69	