

HyA-モンモリロナイト複合体に収着したカドミウムの脱離挙動に関する研究 Desorption behavior of Cd sorbed on hydroxyaluminum-montmorillonite complex

○ 衞津聡彦* 高松利恵子** 佐藤幸一**

○ Toshihiko Netsu, Rieko Takamatsu and Koichi Sato

1. はじめに

日本ではカドミウム(Cd)による土壤汚染が顕著であり、その修復のためには土壤中でのCdの固定及び移動を把握することは重要である。そのため、従来から土壤中の諸因子の一つである粘土鉱物(モンモリロナイト等)へのCdの収着についての研究は多く報告されているが、脱離についての研究は少ない。また、酸性土壤中のモンモリロナイトは単体ではなく、土壤中に偏在するヒドロキシアルミニウム(HyA)イオン及びヒドロキシアルミノシリケート(HAS)イオンと粘土複合体(HyA-モンモリロナイト, HAS-モンモリロナイト)を形成することが報告されている。モンモリロナイト層間にHyAイオンあるいはHASイオンが入ると非交換性になるため、粘土複合体では永久荷電が減少することが知られている。

本研究の目的は、HyA-モンモリロナイト及びHAS-モンモリロナイトへ収着させたCdを脱離機構の異なるEDTAとHNO₃を用いて脱離させ、その脱離挙動を明らかにすることである。本報では、まず宿主であるモンモリロナイトとその複合体であるHyA-モンモリロナイトに収着したCdの脱離挙動について報告する。

2. 方法

(1)HyA-モンモリロナイト作製 AlCl₃にOH/Al \approx 2.5になるようにNaOHを加え、20°Cで7日間平衡させ、HyAイオン溶液を作製した。モンモリロナイトに作製したHyAイオン溶液を添加、反応させ(30min)、固液分離した。このHyAイオン溶液の添加、反応、固液分離の過程を8回繰り返し、HyA-モンモリロナイトを作製した。

(2)収着・脱離実験 Table1に収着・脱離実験の条件を示した。粘土にNaNO₃を加え、pH7付近に調整した後、N₂ガスを封入しながらCd(NO₃)₂を添加、反応させ(24h)、粘土にCdを収着させた。Cdを収着させた粘土ペーストに脱離剤をそれぞれ加え、N₂ガスを封入し、反応させた(24h)。その後固液分離し、上澄み液を採取した。この脱離剤の添加、反応、固液分離の過程をEDTAは10回(日)、HNO₃は20回(日)繰り返した。上澄み液はpH測定後、ICP(ICPS-7000:島津製作所)を用いてCd,Na,Alの定量を行なった。

Table1 Experimental condition of sorption and desorption experiments

	収着pH	Cd収着量 ($\times 10^{-4}$ mol/g clay)	粘土濃度
モンモリロナイト	7.4	7.7	2.4g/L
HyA-モンモリロナイト	7.6	8.1	
収着条件	NaNO ₃ (4mM), Cd(NO ₃) ₂ (2mM) N ₂ ガス封入, 20°C恒温, 24時間反応		
脱離条件	EDTA(1mM,pH6.4), HNO ₃ (0.1mM,pH4.0) N ₂ ガス封入, 20°C恒温, 24時間反応		

*北里大学大学院獣医畜産学研究科:Graduate School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University

**北里大学獣医畜産学部: School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University

キーワード:モンモリロナイト、HyA-モンモリロナイト複合体、カドミウム(Cd)、収着、脱離

3. 結果と考察

(1) HNO₃による脱離 Fig.1に両粘土試料の脱離回数に伴う Cd 残留率を示した。残留率の推移からモンモリロナイトと HyA-モンモリロナイトでは HNO₃ による脱離挙動が異なった。Fig.2 に両粘土試料の脱離回数ごとの Cd 脱離量を Cd 脱離強度(mol/g clay)として示した。モンモリロナイトでは脱離 5 回目まで脱離は見られず、その後一定の脱離強度(Av.2.1×10⁻⁵mol/g clay)を示し、19,20 回目になると脱離が少なくなった。HNO₃ では結晶端面のプロトン化により Cd を脱離させることが報告されているので、モンモリロナイトにおいて脱離回数初期に脱離が生じないのは層間の影響によるものと考えられる。一方、HyA-モンモリロナイトでは脱離回数初期に測定中最も高い脱離強度が得られ、その後一定の脱離強度(Av.2.7×10⁻⁵ mol/g clay)を示した。脱離 7 回目以降では両粘土試料においてに一定の脱離強度(2.1~2.7×10⁻⁵ mol/g clay)を示すことからホストのモンモリロナイト結晶端面に収着した Cd が脱離していると考えられる。これにより、HyA-モンモリロナイトでは最初にゲストである HyA イオンにより形成された結晶端面に収着した Cd が脱離し、その後ホストの結晶端面に収着した Cd が脱離することが推察される。また、HyA-モンモリロナイトとモンモリロナイトの脱離強度には多少の差が見られたことから、両粘土試料ではホストの結晶端面に収着している Cd の形態が異なると推察される。

(2) EDTA による脱離 EDTA による脱離挙動は Fig.1 の残留量の推移から HNO₃ による脱離挙動と大きく異なり、両粘土試料に収着した Cd は脱離回数初期で全て脱離した。EDTA では HNO₃ の脱離機構とは異なり、キレート化により Cd を脱離させるため収着した Cd を全て脱離させたと考えられる。また、EDTA による脱離挙動では両粘土試料に明確な違いは見られなかった。

4. おわりに

HyA-モンモリロナイトとモンモリロナイトの脱離挙動の比較から、以下のことが分かった。(1)EDTA では収着した Cd の全量が脱離したが、HNO₃ では層間の影響により全量は脱離しなかった。(2)HNO₃ による脱離挙動がモンモリロナイトの層間と HyA-モンモリロナイトのゲスト結晶端面の影響により脱離量に大きな差が見られた。

今後の課題として、(1)HyA イオンとモンモリロナイトとの複合体形成の反応時間を長くし、より安定した複合体を作製する。(2)HAS 複合体についても今回と同様の実験を行う。(3)脱離剤である EDTA の濃度を薄めて脱離実験に用いる。

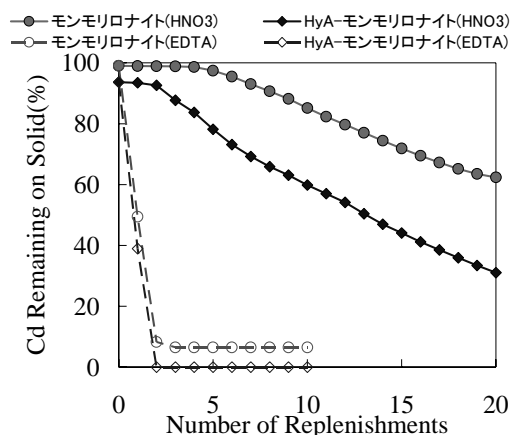


Fig.1 Rate of Cd remaining on solid

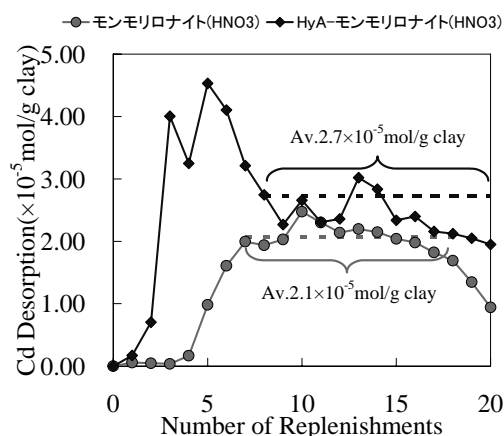


Fig.2 Amount of Cd desorption