

ゲータイトへのカドミウム収着の安定性にフミン酸がおよぼす影響
-フミン酸-ゲータイト吸着複合体と共沈複合体-

Effect of humic acid for stability of cadmium sorption on goethite
-Humic acid-goethite adsorbed composite and coprecipitated composite-

○高松利恵子* 前川諒真** 和田真成*** 落合博之* 森淳*

TAKAMATSU Rieko, MAEKAWA Ryoma, WADA Masanari, OCHIAI Hiroyuki, MORI Atsushi

1. はじめに

近年、国内だけでなくアジアにおける重金属による土壌汚染が大きな問題となっていることから、環境汚染のリスク評価の信頼性向上や多様な汚染地に適した修復技術の開発が求められている。土壌中の重金属の動態に重要な鉄（水）酸化物や粘土鉱物などへの重金属の収着メカニズムの解明について、溶液化学、表面分析などの様々な手法により研究がなされてきた。例えば、鉄水酸化物のゲータイト（Gt）へのCd収着において、親和性の異なる二種類の結晶面（021サイト・110サイト）に対して異なる収着形態（内圏錯体）で存在することが分子レベルで明らかとなった。しかし、土壌中での鉄水酸化物はフミン酸（HA）やフルボ酸（FA）と呼ばれる腐植物質と吸着・共沈し、複合体として存在している。鉄水酸化物に腐植物質が共沈すると腐植が新たな収着サイトになると共に、鉄酸化物の荷電特性と結晶構造を変化させ、Gtに5%のFAが共沈すると結晶構造がヘマタイト（Hm）に近い構造に変化したことが報告されている。さらにFA-Gt共沈複合体に収着したCd試料のCd-XAFSの結果からpHによりFAサイトとGtのFeサイトに収着しているCdが定量的に示された(Du *et al.* (2018))。しかし、GtへのCd収着、特にCdの安定性に腐植がおよぼす影響については不明確である。Scheckel *et al.* (2000)は粘土鉱物に収着したNiの安定性を脱離実験により評価した。そこで、本研究では腐植としてHAを用いて、HA-Gt吸着複合体と共沈複合体を作製し、それらへのCd収着・脱離実験からフミン酸がゲータイトへのCd収着の安定性におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

GtおよびHAは富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。Liu *et al.* (2019)の方法に従い、フミン酸2%、5%を含んだHA-Gt共沈複合体(2%・5%CO)を作製した。作製した複合体にTable 1の条件でCdを収着させ、平衡pHに対するCd収着率を求めた。収着後のペーストは脱離実験の試料(Table 2)として、EDTA 0.2 mmol/Lを添加し23時間反応によりCdを脱離させた。固液分離後、再度EDTAを添加し、この過程を10回行った。収着・脱離ともに上澄みのCd、Fe濃度をICP-AESにて測定した。

Table 1 収着実験の条件

| | 試料 | 条件 |
|-------|-----------------------------------|----------------------------|
| 収着質 | Cd(NO ₃) ₂ | 0.5×10 ⁻³ mol/L |
| 収着媒 | Gt, AD複合体, 2%, 5%CO複合体 | 6 g/L |
| 電解質溶液 | NaNO ₃ | 0.1 mol/L |
| pH調整剤 | NaOH, HNO ₃ | pH 3 - pH 10 |

Table 2 脱離実験の試料条件

| サンプル名 | 平衡pH | Cd 収着量 x 10 ⁻⁵ mol/g | 収着率 % |
|-------------|------|------------------------------------|----------|
| 2%CO (Low) | 5.5 | 1.92 | 26 |
| 5%CO (Low) | 5.8 | 2.06 | 28 |
| Gt (Low) | 6.2 | 2.14 | 23 |
| 2%CO (High) | 7.5 | 7.25 | 100 |
| 5%CO (High) | 7.7 | 7.26 | 100 |
| Gt (High) | 8.1 | 7.26 | 100 |

*北里大学獣医学部, **ケミカルグラウト株式会社, ***北里大学大学院大学院獣医学系研究科, Kitasato University, Chemical Grouting CO.,LTD., Graduate School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University, キーワード:コロイド・粘土, カドミウム, フミン酸-ゲータイト複合体

3. 結果・考察

Gt, HA-Gt 吸着 (AD) 複合体および共沈 (CO) 複合体への Cd 吸着実験の結果を Fig. 1 に示した. 吸着が生じた pH は AD 複合体, CO 複合体, Gt の順で高くなった. Gt への Cd 吸着が急激に増加する (sorption edge) pH よりも低い pH (酸性) 範囲では, 両複合体への Cd 吸着に HA が大きく関与していることが示された. また, 2%CO 複合体では 5%CO 複合体よりもやや低い pH で sorption edge が見られた. pH6 より高い pH では, AD 複合体への Cd の吸着量が Gt や CO 複合体と異なり, 抑えられる結果となった. これらから鉄(水)水酸化物への Cd 吸着は HA の含有量より, Fe との相互作用も含めた HA の状態に影響を受けることがわかった.

Gt と CO 複合体へ同程度の Cd を吸着させた試料の EDTA による Cd 脱離挙動を残留量として Fig. 2 に示した. Cd の吸着サイトの安定性を評価するため, 吸着量が異なる 2 条件を選定した. AD 複合体に吸着した Cd については和田 (2022) で報告したので, CO 複合体に関して評価する. 吸着量が少ない低 pH では, Gt よりも CO 複合体からの Cd 脱離量が少なかった. Gt の Fe サイトよりも CO 複合体の HA サイトが吸着サイトとして安定していることがわかった. 吸着量が多い高 pH では Gt と 2%CO 複合体からの脱離挙動が同様となり, それらより 5%CO 複合体に吸着した Cd の安定性が低い結果が得られた. Gt の結果を踏まえると, 高い pH では複合体への Cd 吸着は HA サイトよりも主に Fe サイトで生じているとみなした. さらにゲータイト様の構造である 2% 複合体と異なり, 5%CO 複合体はヘマタイト様構造であることが報告されていることから, HA の含有量よりも共沈複合体の構造が Fe サイトに吸着した Cd の安定性に影響することが示された.

4. 結論

酸性における Gt への Cd 吸着は HA と複合体を形成することにより促進し, HA-Gt 共沈複合体への Cd 吸着 (固定) 能は HA-Gt 吸着複合体よりも低いが, ゲータイトに比べて高いことがわかった. また HA の含有量よりも, HA の状態や Fe の結晶構造など複合体全体の構造が吸着した Cd の安定性に影響することが示された.

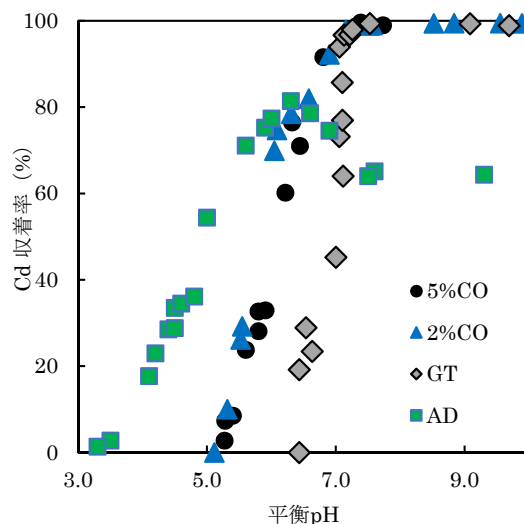


Fig. 1 Gt, HA-Gt 吸着複合体および共沈複合体への平衡 pH に対する Cd 吸着率
Cd sorption on Gt, HA-Gt adsorbed composites and coprecipitated composites as a function of pH

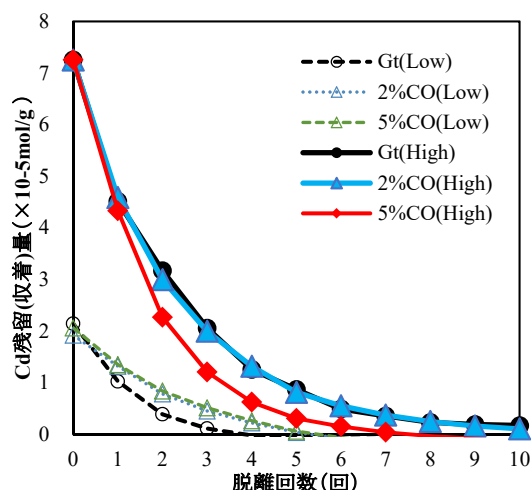


Fig. 2 Gt および HA-Gt 共沈複合体に吸着した Cd への EDTA による Cd 脱離挙動
Cd desorption behavior from Gt and HA-Gt coprecipitated composites by EDTA