

有機酸による土壌中のカドミウム脱離に関する研究

Cadmium desorption from soil by organic acids

加納宜敏* 溝口勝* 山口紀子** 井本博美* 宮崎毅*

Noritoshi Kano*, Masaru Mizoguchi*, Noriko Yamaguchi**, Hiromi Imoto* and Tsuyoshi Miyazaki*

1. はじめに

近年、重金属による土壌汚染が重要な環境問題として認識されるようになってきた。汚染土壌を修復するために客土などの技術が適用されてきたが、これらは土壌から汚染物質を除去しておらず、根本的な解決にはなっていない。除去する技術として最近、酸による浄化や植物による吸収などが注目されている。阿部ら¹⁾は、植物の根圏から分泌され天然に存在する有機酸には Cd 脱離効果があり、ほかの酸に比べて、地下水汚染などの二次被害を発生させる恐れが少ないと考え、クエン酸を土壌に流し、高い Cd 脱離効果が得られることを示した。

本研究では汚染土壌中の Cd の抽出性や移動性への有機酸の効果に着目し、クエン酸、シュウ酸、酢酸の 3 種を 2~3 種類の濃度で土壌に浸透させたときの Cd の脱離、Fe の溶脱や土壌の透水係数の変化について調べた。

2. 実験

(1)試料 土壌試料として群馬県嬬恋村の黒ボク土、汚染物質として $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、有機酸としてクエン酸・シュウ酸・酢酸を用いた。

(2)方法 土壌に乾燥重量あたりの Cd 濃度が 5 ppm になるよう $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、これをカラム(内径 5 cm, 高さ 2 cm, 5 段)に乾燥密度 0.75 Mg/m^3 で充填した。Fig. 1 のカラム装置において、下方から蒸留水を浸透させ未吸着の Cd を洗い流し、続いて上方から有機酸を浸透させた。排水をすべて経時的に採取した。実験

終了後にカラムを解体し、各深さの土壌内 Cd を 0.1 M HCl にて抽出した。排水と抽出液の Cd や Fe の濃度を、原子吸光光度計にて測定した。浸透させた有機酸の条件を Table 1 に示す。

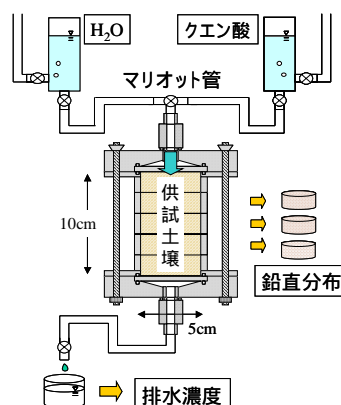


Fig.1 Schematic diagram of the laboratory column

3. 結果と考察

(1)Cd 脱離 排水中の Cd 濃度変化を Fig. 2 に示す。また、13 ポア・ボリウム(P.V.)までと最終的な Cd の脱離率を Table 2 に示す。

クエン酸 0.1 M(C-1)は浸透開始直後に鋭いピークが現れ、高い脱離率(76%)を示した。0.01 M(C-2)は緩やかなピークが現れ、0.1 M と同様に高脱離率(72%)を示した。0.001 M(C-3)の脱離率は高くなかった(17%)が、ピークが現れなかったため、浸透を続けていけば高い脱離率を示すことも期待される。シュウ酸(O-1,2)と酢酸 0.1 M(A-2)はいずれもピークは現れず、脱離率も低かった。酢酸 1.0 M(A-2)は浸透後すぐにピークが現れ、半分以上脱離された(56%)。3 種の有機酸を 0.1 M・同浸透量(13 P.V.)で比較すると、クエン酸の脱離率が最も高く、シュウ酸・酢酸の 5~7 倍であった。

(2)Fe 脱離 排水中の Fe 濃度変化を Fig. 3 に示す。0.1 M クエン酸、0.1 M シュウ酸において多くの Fe が脱離された。特に後者は、実験期

Table 1 Run No. and concentrations of solutions

	有機酸	濃度(M)		有機酸	濃度(M)
C-1	クエン酸	0.1	O-1	シュウ酸	0.1
C-2	クエン酸	0.01	O-2	シュウ酸	0.01
C-3	クエン酸	0.001	A-1	酢酸	1.0
			A-2	酢酸	0.1

*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, 有機酸, 土壌浄化

間にピークが現れなかったため、浸透を続けた場合さらに脱離されると考えられる。Fe は土壌に元来含まれる物質であり、脱離されることは望ましくない。よって、これら2つは良い条件とは言えない。

(3)排水中の pH 変化(Fig. 4)

0.1 M クエン酸、0.1 M、0.01 M シュウ酸、1.0M、0.1 M 酢酸では浸透を続けるにつれ pH は低下していき、土壌の酸性化を招いた。一方、0.01 M、0.001 M クエン酸では浸透後も中性付近を保った。これは、脱離に伴って溶液中の H⁺が土壌中の Cd²⁺や Fe³⁺などの陽イオンと交換されてなくなったためであると考えられる。

(4)実験終了後の土壌中 Cd 分布(Fig. 5)

クエン酸・酢酸ではどの深さも初期濃度より低く、また下方へ行くに従い濃度が高くなり Cd が移動したことがわかる。一方、シュウ酸はどちらも、一部の深さで初期濃度を大きく上回る部分があった。0.1 M は 0~4 cm で Cd がほとんどなくなった。0.01 M は 0~3 cm において移動したが、それより下方での移動はなかったことがわかる。

(5)飽和透水係数の変化(Fig. 6)

どの条件においても溶液を流すにつれ小さくなった。脱離に伴いイオン強度が減少し、土壌が分散して目詰まりが生じたためと思われる。特に 0.1 M シュウ酸は、実験後に実験前の約 20 分の 1 まで減少した。鉄が大量に脱離したため大きく分散したことが原因であると考えられる。土壌中の Cd 濃度が一部の深さで高くなった(Fig. 5)のも、この激しい目詰まりにより、それ以上の深さに Cd などの物質が移動できなかつたためと思われる。

4. おわりに

本研究より、有機酸が土壌中の Cd や Fe の脱離や、土壌の透水係数に与える影響に関して以下のことがわかった。

(1)クエン酸 0.1 M は Cd の脱離量は多いものの、Fe の脱離量も多く、さらに pH が低下して土壌を酸性化させた。0.01 M、0.001 M は Fe の脱離量が少なく、pH も中性付近を保った。

(2)シュウ酸 0.1 M は Fe の脱離が多く、また、飽和透水係数も大きく低下した。0.01 M

は Cd を脱離させなかった。

(3)酢酸 1.0 M、0.1 M とともに、Cd を脱離させ、Fe は脱離させなかった。しかし、これらの濃度では pH を低下させたため、さらに低い濃度で実験する必要がある。

以上をまとめると、土壌から、pH 低下や Fe 脱離などの負荷をかけずに Cd を脱離させる場合、今回の条件では 0.01 M、0.001 M クエン酸が最も適していると思われる。

参考文献 1) 阿部勇児ら 2004. 平成 16 年度農業土木学会大会講演会講演要旨集, p.280-281

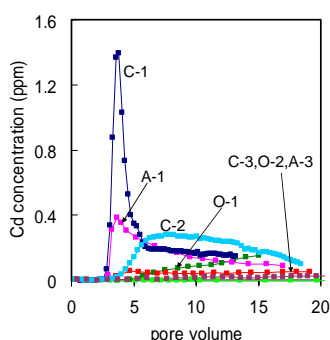


Fig.2 Breakthrough curves of Cd

Table 2
Extraction percent of Cd for 13 P.V. and total

	13P.V.	Total
C-1	75	76
C-2	51	72
C-3	3.3	17
O-1	14	21
O-2	0	0
A-1	46	56
A-2	10	17

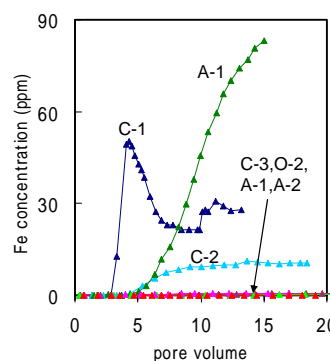


Fig.3 Breakthrough curves of Fe

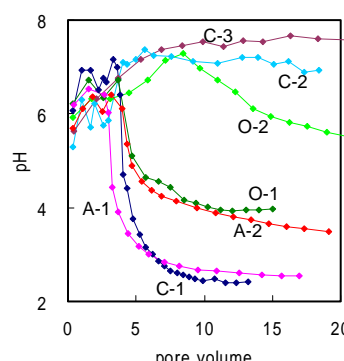


Fig.4 Changes in pH

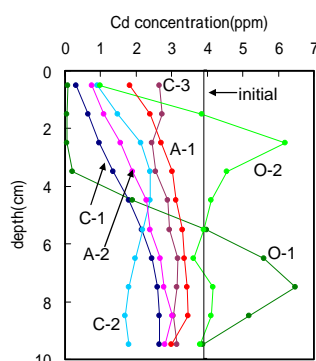


Fig.5 Changes in Cd distribution in soil

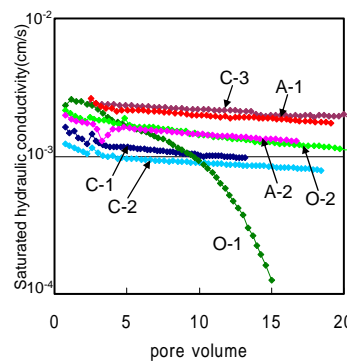


Fig.6 Changes in saturated hydraulic conductivity