

フミン酸-ゲータイト吸着複合体へ収着したカドミウムの安定性 Stability of Cd sorbed on humic acid-goethite adsorption composite

○和田真成 前川諒真 高松利恵子 落合博之 森淳

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

1. はじめに

土壌中のカドミウム(Cd)は、食物連鎖によりヒトへの移行リスクが高い重金属の 1 つである。Cd などの重金属の土壌中での移動性は、フミン酸(HA)などの腐植物質や鉄(水)酸化物(HFO)などの金属(水)酸化物のような土壌コロイドが強く影響しており、これらの土壌コロイドは通常、腐植物質、HFO などが結合し、複合体として存在する。Cd 汚染された土壌におけるリスク評価と汚染浄化のモデルを改善するためには、腐植物質と HFO などが結合した複合体への重金属収着特性に関する研究をより発展させる必要がある。Qu et al.(2021)は、HA-ゲータイト(Gt)複合体への Cd の分子結合メカニズムに関する研究から、HA が Fe サイトと Cd に架橋することで Cd が安定した結合を示し、HA-Gt 複合体への Cd 収着に、HA の存在が大きく関与するとした。また、Cd の HA-Gt 複合体の Cd 収着サイトに対する安定性が Cd 収着形態に強く影響すると報告した。そのため、Cd と Cd 収着サイトとの安定性を評価する必要がある。Gt に HA が被覆する形で結合する HA-Gt 吸着複合体は、pH の上昇によって複合体から HA が溶出するため、重金属収着サイトが HA サイトから Fe サイトに変化する。HA の存在が重金属収着に大きく関与しているため、pH 変化に伴う HA 溶出前と溶出後で重金属の安定性が異なると考えた。各収着媒に対する重金属の安定性は Schekel et al.(2000)が Ni とパイロフィライト等で行った脱離実験から明らかにできる。そこで本研究は、フミン酸-ゲータイト吸着複合体に異なる pH で収着させた Cd の安定性を脱離実験から評価することを目的とした。

2. 材料と方法

実験に用いた HA-Gt 複合体は Xuetao et al.(2015) を基に作製した。収着実験の条件を Table 1 に示した。Gt と HA-Gt をそれぞれ 6 g L^{-1} にした懸濁液を所定の pH にし、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を添加した。懸濁液は 24 時間往復振とう後、固液分離し、上澄みの pH 測定後、Cd, Na, Fe 濃度を測定した。分離後のペーストは脱離実験で用いた。脱離実験は、ペースト試料に脱離剤として $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の EDTA を加え、23 時間往復振とう後、固液分離した。この過程を 10 回繰り返した。上澄みの Cd と Fe 濃度を測定した。両実験ともに上澄みの金属濃度は、ICP-AES(島津製作所)で測定した。

Table 1 HA-Gt 複合体と Gt への Cd 収着条件
Cd sorption conditions on HA-Gt composite and Gt.

	溶液名	濃度, pH
収着質	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
電解質溶液	NaNO_3	0.1M
pH 調整剤	$\text{NaOH}, \text{HNO}_3$	pH3-pH10

Table 2 脱離実験試料条件
Desorption experimental sample condition.

試料名	pH	Cd 収着率 (%)	Cd 収着量 (mol/g)
HA-Gt5.0	5.0	54	4.0×10^{-5}
HA-Gt6.5	6.3	81	6.0×10^{-5}

北里大学大学院獣医学系研究科 Graduate School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University, 北里大学獣医学部 Kitasato University, ケミカルグラウト株式会社 Chemical Grouting co.,LTD
キーワード コロイド・粘土, フミン酸, ゲータイト, 複合体, 脱離実験, 安定性

3. 結果・考察

HA-Gt 複合体と Gt への Cd 収着率を Fig. 1 に示した。Gt への Cd 収着は、pH 6 付近から生じ始め、pH 7 付近で急激に生じ、Cd 収着率 100% 付近に達した。一方、HA-Gt 複合体では pH 3 付近から Cd 収着が生じ始め、pH の増加に伴い pH 6.3 まで Gt に比べて緩やかに Cd 収着し、Cd 収着率 81% に達した。pH 6.3 より高い pH では Cd 収着率が減少した。低い pH で HA-Gt 複合体と Gt への Cd 収着が異なったのは、Cd 収着サイトの違いであると考えた。HA と Gt の PZC は、HA の方が低い pH に存在するため、HA-Gt 複合体の方が低い pH で Cd 収着が生じる。高い pH で HA-Gt 複合体の Cd 収着率が減少したのは、HA の溶出による溶液中での Cd-HA 錯体の形成が原因であると考えた。HA-Gt 複合体から HA が溶出する際に、HA が被覆していた Gt の Fe サイトが Cd 収着サイトになる。HA-Gt 複合体に収着した Cd は、低 pH の場合、HA サイトにのみ収着した Cd-HA-Fe 錯体として存在する。高 pH の場合、Fe サイトが Cd 収着サイトになるため Cd-Fe 錯体も混在していると考えた。また、Cd は HA-Gt 複合体の HA サイトと Fe サイトとの安定性の違いにより選択的に収着していると考えた。

HA-Gt 複合体に収着した Cd の安定性を評価するために、2 種類の収着量が同程度の Gt と HA-Gt 複合体の脱離回数毎の Cd 残存量を Fig. 2 に示した。低 pH で HA-Gt 複合体に収着した Cd は Gt に収着した Cd より脱離しにくく、高 pH で HA-Gt に収着した Cd は Gt に収着した Cd より脱離しやすいことが示された。低 pH 条件下で HA-Gt 複合体では、Fe サイトより低い pH で HA サイトが Cd 収着サイトになるため、Cd は HA サイトに収着する。HA サイトと Cd の結合の方が Fe サイトと Cd の結合より安定性が高いことが影響していると考えた。一方、高 pH 条件下で HA-Gt 複合体は、Gt に被覆していた HA の溶出により、Fe サイトが Cd 収着サイトとなるため、Fe サイトに Cd 収着が生じる。HA-Gt 複合体と Gt は脱離初期に Cd 収着率に差が生じており、HA-Gt 複合体の Fe サイトが Gt の Fe サイトより Cd との安定性が低いため、高 pH で HA-Gt 複合体に収着した Cd が Gt に収着した Cd よりも脱離しやすいと考えた。

4. 結論

フミン酸-ゲータイト吸着複合体に収着した Cd は、低 pH の場合、Gt に収着した Cd よりも安定性が高くなり、高 pH の場合、Gt に収着した Cd よりも安定性が低くなることが脱離曲線から示された。

引用文献：Qu et al.(2021):Journal of Hazardous Materials.405,124081 Scheckel et al.(2000):Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(16), 2727-2735. Xuetao et al.(2015):RSC Adv., 2015, 5, 100464-100471

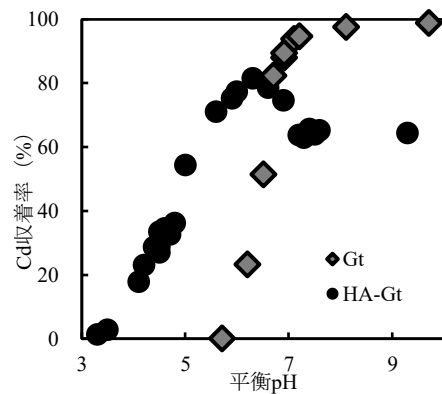


Fig. 1 Gt と HA-Gt 複合体への Cd 収着率の pH 依存性
Cd sorption rate to Gt and HA-Gt composite as a function of pH.

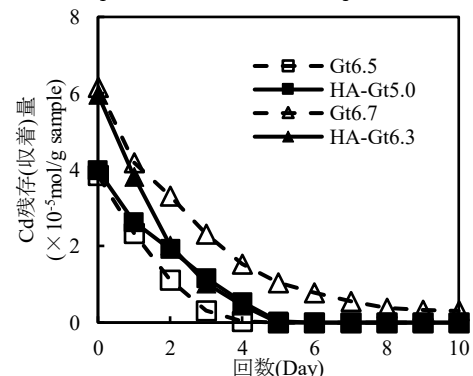


Fig. 2 Cd を反応させた Gt と HA-Gt 複合体の溶解処理に対する Cd 除去量
Amount of Cd removal from Cd-reacted Gt and HA-Gt composite as a function of dissolution treatment.