

## 腐植-鉄酸化物共沈複合体へ収着したカドミウムの安定性

-腐植酸とフルボ酸の比較-

## Stability of cadmium sorption on humus-iron hydroxide coprecipitated composite

- Comparison of humic acid and fulvic acid -

○和田真成\* 高松利恵子\*\* 落合博之\*\* 森淳\*\* 眞家永光\*\*

WADA Masanari, TAKAMATSU Rieko, OCHIAI Hiroyuki, MORI Atsushi, MAIE Nagamitsu

## 1. はじめに

日本における土壌、地下水汚染問題は古く、さらに近年の食品中の Cd や As の国際基準値が制定され、様々な修復法の確立や作物に吸収させないための栽培管理が進められている。その一方、北海道での蒸気噴出による As の流出が記憶に新しいが、未だに国内外で新たな汚染地の拡大が報告され、汚染の程度の把握が困難とされている。これらを受け、これまで以上に土壌中の重金属動態の正確な把握と予測法の確立が求められている。土壌中の重金属の動態には様々な因子が影響する。中でも Fe や Al (水)酸化物および粘土鉱物、腐植への収着・固定反応により重金属の動態が規定され、さらに pH や酸化還元などの環境条件が重金属の安定性に大きく影響する。土壌中では Fe 酸化物は腐植とともに様々な複合体(吸着や共沈複合体など)で存在し、酸化物単体への重金属収着よりも、それらへの収着・固定反応はより複雑である。

Fe 酸化物(HFO)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、表面の荷電特性と結晶構造を変化させる。ゲータイト(Gt)に腐植が共沈すると結晶構造がヘマタイト(Hm)に近い構造に相転移したことが報告されている。この相転移の度合いは腐植画分および濃度によって異なり、腐植酸(HA)濃度 10%で Hm に相転移が生じ始めるのに対し(Yu et al., 2021)、フルボ酸(FA)では 3%から相転移が生じた(Liu et al., 2019)。さらに FA-HFO 共沈複合体に収着した Cd 試料の XAFS の結果から pH により FA サイトと 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、複合体に収着した 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。そこで、本研究では腐植画分である HA と FA のそれぞれと HFO 共沈複合体を作製し、それらへの Cd 収着・脱離実験から腐植画分の違いが腐植-鉄酸化物共沈複合体への 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. 材料および方法

青森県十和田市黒ボク土から NAGOYA 法により HA および FA を抽出し、凍結乾燥後に 100 μm 篩にかけた。Liu et al. (2019) の方法を基に腐植濃度 2%で作製した HA および FA-HFO 共沈複合体に 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 1)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。上澄みの Cd, Fe, C 濃度を ICP-AES と TOC にて測定した。

Table 1 脱離実験の試料条件  
Samples for Cd desorption experiments by EDTA

試料名	収着率 範囲	pH	Cd収着率 (%)
GtL	Low	6.5	35.7
HmL		6.4	39.2
2%HACOL		5.9	31.7
2%FACOL		5.5	34.3
GtH	High	6.9	98.0
HmH		7.4	93.5
2%HACOH		6.7	76.0
2%FACOH		7.0	96.5

\*\*北里大学獣医学部, \*株)ハウズドゥ・ジャパン, Kitasato University, House Do CO.,LTD.,  
キーワード:カドミウム, 腐植-鉄酸化物複合体, 安定性

### 3. 結果・考察

2%HA-FAO 共沈複合体(HA 複合体)の XRD は Gt 様構造を示し, 2%FA-HFO 共沈複合体(FA 複合体)では Gt と Hm の両構造のピークが得られた. FA との共沈は Gt から Hm への相転移を HA よりも促進させた. HA/FA 複合体への Cd 収着実験の結果を Fig. 1 に示す. 収着が生じた pH は FA 複合体, HA 複合体, Gt = Hm の順で低かった. また共沈させた HA の濃度が高いほど, HA 複合体への Cd 収着が得られた pH (sorption edge)が低い側にシフトした. これらは腐植画分や複合体の結晶構造の違いにより複合体表面に現れる官能基が影響を受けたことによるものと考えた. Cd は低 pH において腐植画分の COOH 基と, pH が高くなると HFO の FeOH 基と結合するとみなした.

HA/FA 複合体に Cd を収着させた試料の EDTA による Cd 脱離挙動を Fe と C の溶出挙動と共に Fig. 2 に示す. 収着量が少ない低 pH では脱離初期から Fe の溶出が見られ, FA 複合体の方が HA 複合体よりも Fe 溶出が多かった一方, C は HA 複合体で多い結果となった. これより HA と FA では複合体構造内の分布が異なるのではないかと考えた. 高い pH でも同様の大小関係であったが, Cd の収着が増加したことにより HA 複合体での Fe と FA 複合体での C の溶出が促進した. 収着した Cd の安定性に関しては, 既報(高松ら(2022))と同様に Cd 脱離量と複合体への Cd 残存量との関係から評価した. 低 pH で収着させた Cd は COOH 基との結合に腐植画分による違いはなかったが, 高 pH における FeOH 基との Cd 結合は FA 複合体よりも HA 複合体の方が安定している結果となった. また HA/FA 複合体の形成により土壤中の炭素隔離の可能性が示された.

### 4. 結論

腐植画分 (HA/FA) の違いが腐植-鉄酸化物複合体への Cd 収着挙動とその安定性に影響を与えることがわかった.

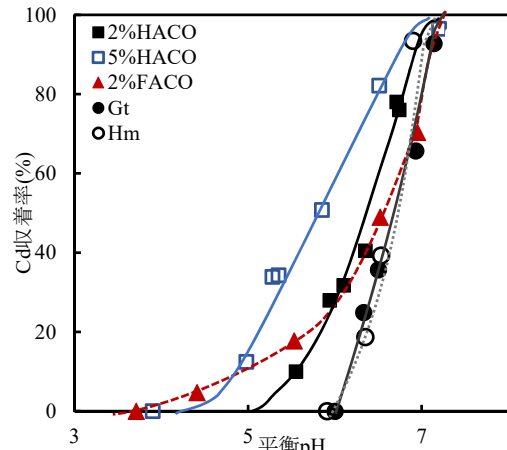


Fig. 1 平衡 pH に対する腐植-HFO 共沈複合体への Cd 収着率  
Cd sorption on HA/FA-HFO coprecipitated composites as a function of pH

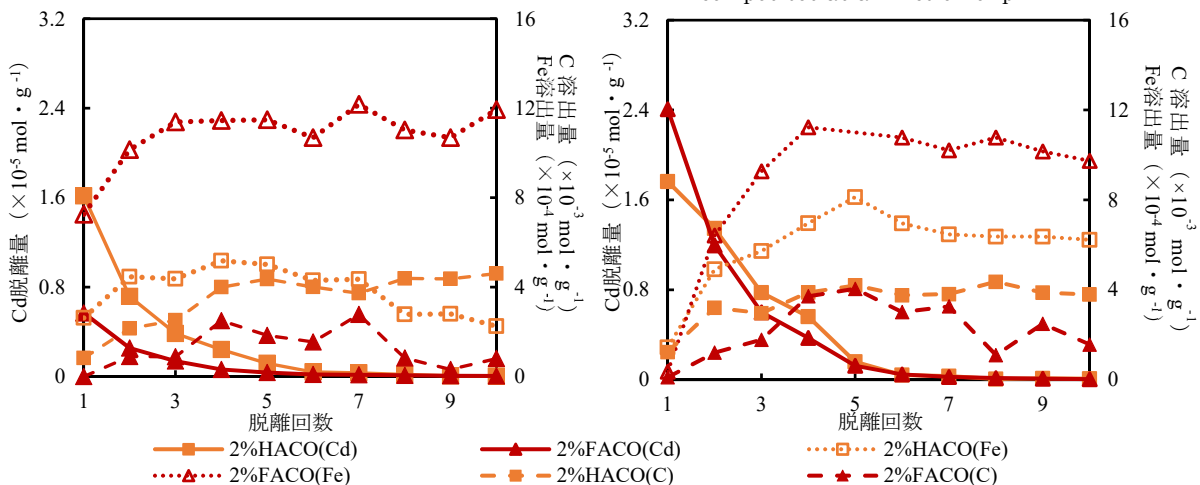


Fig. 2 EDTA による腐植-HFO 共沈複合体に収着させた Cd の脱離挙動と Fe と C の溶出挙動 (左図;低 pH 試料, 右図;高 pH 試料) Cd desorption and Fe·C dissolution behavior from OM-HFO coprecipitated composites by EDTA