

〈研究発表〉

汚染土壌からのカドミウムの溶出にアナターゼが与える影響の定量的評価

鈴木 祐麻^{1,2)}, 中瀬 貴将¹⁾, 新苗 正和¹⁾

¹⁾ 山口大学大学院 創成科学研究科
(〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1)

²⁾ 山口大学 ブルーエナジーセンター
(〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1)

概要

本研究の目的は土壌に含まれるアナターゼが土壌からのCd(II)の溶出に与える影響を定量的に評価することである。吸着実験およびモデリングの結果、汚染土壌を作製したpH5.9ではカオリナイトはCd(II)をイオン交換態として吸着すること、アナターゼはカオリナイトより高いCd(II)吸着性を示すこと、そしてアナターゼはCd(II)を内圏錯体として吸着することが分かった。そして溶出実験の結果、アナターゼは土壌からのCd(II)の溶出性に大きな影響を与え、アナターゼを多く含む土壌からはCd(II)の溶出が少ないことが分かった。

キーワード：土壌汚染, カドミウム, アナターゼ, カオリナイト, 溶出
原稿受付 2019.5.25

EICA: 24(2・3) 104-109

1. はじめに

カドミウム(Cd)による土壌汚染は重要な環境問題である。例えば米国において、CdはATSDR(The Agency for Toxic Substances and Disease Registry)が発表したスーパーファンドサイトにおける全国優先リスト¹⁾の7位に登録されている。また、我が国においては、140か所を超えるサイトが含有基準(150 mgCd/kg)あるいは溶出基準(0.01 mgCd/L)を超過している²⁾。

土壌に含まれる金属酸化物が重金属の環境内挙動に影響を与えることは幅広く知られた知見である。しかし、二酸化チタンが重金属を効果的に収着することが報告^{3,4)}されているにも関わらず、土壌科学の研究の多くは酸化鉄あるいは酸化マンガンに着目している。その結果、土壌への重金属の収着、そして土壌からの重金属の脱着における二酸化チタンの重要性を議論した研究例は数少ない^{5,6)}。例えば、Payneら⁵⁾はジョージアカオリナイトへのU(VI)の収着を調べ、U(VI)がジョージアカオリナイトに不純物として含まれているアナターゼに選択的に収着していることを報告した。また、筆者ら⁶⁾はデキシーカオリナイトへのPb(II)の収着を調べ、Pb(II)が不純物として含まれているアナターゼに選択的に収着していることを報告した。そして、デキシーカオリナイト中においては、酸化鉄より多くのPb(II)がアナターゼに収着していることを明らかにしている。これらの研究はアナターゼが土壌中における重金属の挙動に大きな影響を与えることを示唆しているが、知見が十分に蓄積されていないの

が現状である。

これらの背景を踏まえ、本研究の目的は、土壌中に含まれるアナターゼがデキシーカオリナイトからのCd(II)の溶出に与える影響を定量的に評価することである。デキシーカオリナイトとアナターゼへのCd(II)の吸着データを内圏錯体と外圏錯体を組み合わせたモデルを用いてモデリングし、得られた錯体定数を用いてCd(II)の溶出濃度を予測した。さらに、溶出液に含まれる塩分濃度がCd(II)の溶出性に与える影響を定量的に評価した。

2. 実験方法

デキシーカオリナイト(Kaolinite No. 7, Dixie Rubber Pit, Bath, SC)は(株)ニチカから購入した。アナターゼはシグマアルドリッチから購入した。これらの固体のBET比表面積はデキシーカオリナイトが24.9 m²/gでアナターゼが9.4 m²/gである⁶⁾。特に明記しない限り、他の試薬はナカライテスクあるいは富士フィルム和光の特級グレードの試薬を用いた。

2.1 デキシーカオリナイトの滴定実験

3.0 gのデキシーカオリナイト(表面積として75 m²)を0.3 Lの超純水の中に入れて十分に混合した。なお、この超純水は0.01 mol/L, 0.05 mol/L, あるいは0.1 mol/LのNaNO₃を含む。HNO₃でpHを3.0に調整した後に、窒素ガスでバブリングすることでCO₂を水溶液から取り除いた。その後、0.5 mol/Lあるいは1.0 mol/LのNaOHを少しずつ添加すること

により、pH を 10.0 程度にまで徐々に上昇させた。NaOH を添加するインターバルは、pH が安定するのに十分な 30 分とした。

2.2 Cd(II) の吸着実験

表面積として 15 m²あるいは 75 m²となるように固体（デキシーカオリナイトあるいはアナターゼ）を 50 mL のポリプロピレン容器に測り取った。その後、Cd(II) の濃度が 0.2 mmol/L あるいは 2 mol/L となるように Cd(NO₃)₂・4H₂O を添加した水溶液を 30 mL 加えた。なお、この水溶液はバックグラウンドイオンとして 0.001 mol/L, 0.01 mol/L, あるいは 0.05 mol/L の NaNO₃ を含む。そして、NaOH あるいは HNO₃ 水溶液を用いて pH を調整し、24 時間浸とうした。24 時間後、遠心分離により固液分離を行い、0.2 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過を行うことで得られたろ液の pH を測定した。さらに、原子吸光度計 AA-6200 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) を用いたフレーム法により Cd(II) の濃度を測定した。

2.3 人工汚染土壌の作製

カオリナイトとあらかじめ決められた量のアナターゼを合計 400 g となるように測り取り、1.78 mmol/L の Cd(NO₃)₂・4H₂O を添加した水溶液 2L と十分に混合した。なお、この水溶液はバックグラウンドイオンとして 10 mmol/L の NaNO₃ を含む。pH 自動滴定装置を用いて混合物の pH を 5.9±0.1 に保ちながら 24 時間攪拌して Cd(II) を土壌に収着させ、24 時間後の水相に含まれる Cd(II) 濃度を測定することで Cd(II) の含有量を算出した。本研究ではアナターゼの含有量が異なる 3 種類の人工汚染土壌を作製したが、以後これらを “K”, “K+1 wt% A”, そして “K+5 wt% A” と表記する。例えば “K+1 wt% A” はアナターゼの含有割合が 1wt.% となるようにカオリナイトとアナターゼを混合した土壌に Cd(II) を収着させた汚染土壌である。なお、収着後の水相に含まれる Cd(II) 濃度を測定することで Cd(II) の土壌含有量を算出した結果、これらの人工汚染土壌の Cd(II) 含有量は 480 mgCd/kg であった。

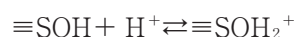
2.4 溶出試験

人工汚染土壌 4 g と HNO₃ あるいは NaOH 水溶液により pH を調節した溶出液 40 mL を混合し、6 時間浸とうした後に水相の pH と溶出した Cd(II) の濃度を測定した。なお、高濃度の Cd(II) (>100 μgCd/L) は原子吸光度計 AA-6200 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) を用いたフレーム法により Cd(II) 濃度を測定し、低濃度の Cd(II) (<100 μgCd/L) は原子吸光度計 AA-7000F (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)

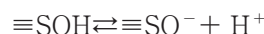
を用いたファーンネス法により測定した。

3. 吸着データのモデリング

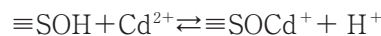
滴定曲線と Cd(II) の吸着曲線は表面錯体およびイオン交換反応を考慮したモデルにより解析を行った。カオリナイトの吸着サイトに関する既存の報告⁷⁻⁹⁾によると、カオリナイトには 2 種類の吸着サイトが存在する。一つ目は可変電荷となるエッジ ≡SOH (シラノール基あるいはアルミノール基) であり、二つ目は永久電荷 ≡X⁻ である。そして吸着形態については、一つ目の ≡SOH には内圏錯体を形成することで吸着し、二つ目の ≡X⁻ にはイオン交換態を形成することで吸着するとされている。これらの文献情報を踏まえ、本研究で考慮した反応は下記の通りである。



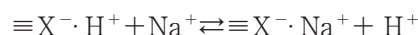
$$K_+ = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}]\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]} \exp(\psi F/RT) \quad (1)$$



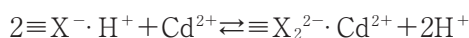
$$K_- = \frac{[\equiv\text{SO}^-]\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}]} \exp(-\psi F/RT) \quad (2)$$



$$K_{\text{socd}} = \frac{[\equiv\text{SOCd}^+]\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}]\gamma_{\text{Cd}^{2+}}[\text{Cd}^{2+}]} \exp(\psi F/RT) \quad (3)$$



$$K_{\text{XNa}} = \frac{[\equiv\text{X}^- \cdot \text{Na}^+]\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]}{[\equiv\text{X}^- \cdot \text{H}^+]\gamma_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]} \quad (4)$$



$$K_{\text{X}_2\text{Cd}} = \frac{[\equiv\text{X}_2^{2-} \cdot \text{Cd}^{2+}]\gamma_{\text{H}^+}^2[\text{H}^+]^2}{[\equiv\text{X}^- \cdot \text{H}^+]^2\gamma_{\text{Cd}^{2+}}[\text{Cd}^{2+}]} \quad (5)$$

ここで γ は水相における化学種の活量係数、 ψ は表面ポテンシャル (V)、 F はファラデー定数 (C/mol)、 R はガス定数 (J/(mol K))、そして T は絶対温度 (K) である。本研究では、2 つの可変電荷サイト (≡SiOH と ≡AlOH) の区別はせず、さらに上述した反応以外の反応、例えば (≡SOH)₂Cd や ≡X⁻·Cd(OH)⁺ も考慮しなかった。その理由は、これらの反応を考慮してもフィッティングの精度が向上しなかったからである。

カオリナイトのデータのモデリングは、表面錯体モデルの 1 種であり他のモデルに比べて比較的シンプル

でパラメーターが少ない constant capacitance モデルに基づき、化学平衡計算ソフトウェア MINEQL+ Version 4.6¹⁰⁾ およびそのデータベースを用いて行った。まず滴定曲線をフィッティングすることにより K_+ , K_- , K_{XNa} , $[≡SOH]$, $[≡X^-]$, そしてキャパシタンス κ を決定した。そして、これらの値を Cd(II) の吸着曲線の解析に用いることで K_{SOCd} および K_{X2Cd} を決定した。アナターゼのデータのモデリングはカオリナイトと同様のアプローチで行ったが、下記の2つの仮定の下でモデリングを行った。一つ目は $≡X^-$ の有無に関する仮定である。下記に示すように、Cd(II) のアナターゼへの吸着は $NaNO_3$ 濃度に依存しなかった。バックグラウンドイオンの濃度はイオン交換で $≡X^-$ に吸着する場合に大きな影響を与えるのに対して、内圏錯体を形成することで $≡SOH$ に吸着する場合には影響を与えない⁹⁾。つまり、Cd(II) の吸着性が $NaNO_3$ 濃度に依存しなかった本研究で取り扱ったアナターゼの場合は、 $≡X^-$ を無視してもよいと考えられる。そして二つ目の仮定は K_+ , K_- , そして $[≡SOH]$ の決定方法である。アナターゼの場合はカオリナイトの場合とは異なり、滴定曲線の解析から K_+ , K_- , そして $[≡SOH]$ の値を決定するのは困難であった。そのため、本研究では滴定曲線からこれらの値を決定するのではなく、文献¹¹⁾に報告されている値を用いた。そして、吸着曲線から K_{SOCd} を決定した。

4. 結果および考察

4.1 カオリナイトの滴定実験および Cd(II) の吸着実験データのモデリング

式(1), (2), (4) を用いて滴定曲線をモデリングした結果を Fig. 1 に、式(1)-(5) を用いて Cd(II) の吸着曲線をモデリングした結果を Fig. 2 および Fig. 3

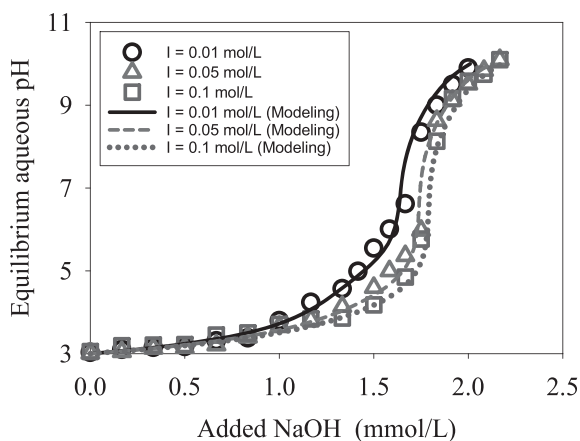


Fig. 1 Titration curves for kaolinite (10 g/L) with different $NaNO_3$ concentrations. Parameters used for the modeling analysis are listed in Table 1.

Table 1 Surface complexation model parameters used to model the experimental data

| | Anatase | Kaolinite |
|--|-------------------|-------------------|
| <i>Surface acidity constants^a</i> | | |
| $\text{Log}K_+$ | 2.8 ^b | 3.2 |
| $\text{Log}K_-$ | -9.2 ^b | -9.2 |
| <i>Surface cation adsorption constants^a</i> | | |
| $\text{Log}K_{SOCd}$ | 0.1 | -4.4 |
| $\text{Log}K_{XNa}$ | — | -2.9 |
| $\text{Log}K_{X2Cd}$ | — | -2.6 ^c |
| <i>Site density</i> | | |
| $[≡SOH]_{\text{Total}}$ (mmol/g) | 0.2 ^d | 0.13 |
| $[≡X^-]_{\text{Total}}$ (mmol/g) | — | 0.035 |
| <i>Others</i> | | |
| Specific surface area (m^2/g) | 9.4 ^e | 24.9 ^e |
| Capacitance κ (F/m^2) | 1.2 | 1.2 |

^a Intrinsic constants at zero ionic strength

^b Sahai and Sverjensky, 1997¹¹⁾

^c Average value of 12 experimental conditions

^d This value is calculated assuming a site density of 12.5 sites/ nm^2 ¹¹⁾

^e Suzuki et al., 2017⁹⁾

に示す。また、これらのモデリングで得られたパラメーターを Table 1 にまとめる。Fig. 2 と Fig. 3 の比較から、Cd(II) の吸着特性に関してデキシーカオリナイトとアナターゼには大きな違いが2つあることが分かる。まず、アナターゼはデキシーカオリナイトに比べて高い Cd(II) 吸着性を示し、その差は低 pH 領域で特に大きかった。この結果は、土壌が酸性雨に曝された際には、アナターゼの含有量が土壌全体の Cd(II) の吸着性/脱着性に大きな影響を及ぼすことを示唆している。次に、Cd(II) のアナターゼへの吸着が $NaNO_3$ 濃度にほぼ依存しないのに対して、デキシーカオリナイトへの吸着は $NaNO_3$ 濃度に強く依存し、 $NaNO_3$ 濃度が高くなるにつれて吸着性が低くなった。バックグラウンドイオンの濃度はイオン交換で吸着する場合に大きな影響を与えるのに対して、内圏錯体を形成することで $≡SOH$ に吸着する場合には大きな影響を与えない⁹⁾。つまり、Cd(II) の吸着性が $NaNO_3$ 濃度にほぼ依存しなかったアナターゼの場合は、 $≡SOH$ との内圏錯体の形成が主な Cd(II) の吸着メカニズムと結論づけることができる。その一方、Cd(II) の吸着性が $NaNO_3$ 濃度に強く依存したデキシーカオリナイトの場合は、 $≡X^-$ へのイオン交換反応が無視できない吸着メカニズムである。しかし、Fig. 2 (d) に顕著に表れているように、Cd(II) の吸着率は pH5.0-6.0 の領域で一旦一定になり、pH が 6.0 以上で再度上昇する傾向が得られた。このことは、デキシーカオリナイトの場合は pH 領域により異なる吸着メカニズムが発現していることを示唆している。実際、モデリングの結果から、pH6.0 以下では $≡X^-$ へのイオン交換反応が Cd(II) の主な吸着メカニズムであるが、pH6.0 以上では徐々に $≡SOH$ との内圏錯体の形成が

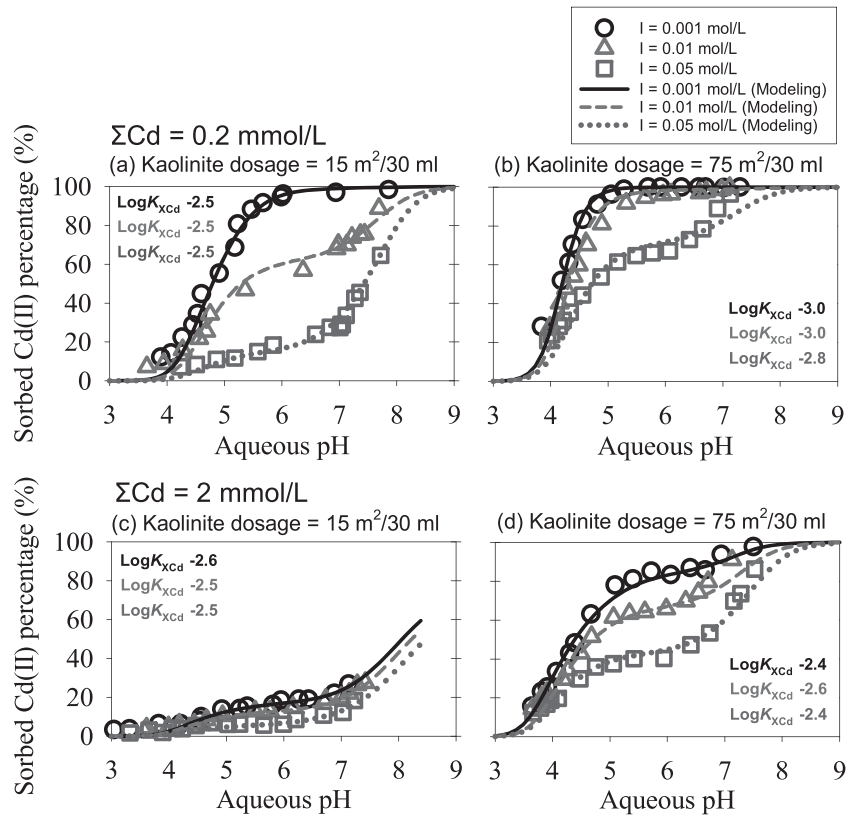


Fig. 2 Cd (II) adsorption edges on kaolinite with different NaNO_3 concentrations, kaolinite dosages, and initial Cd (II) concentrations. The K_{XCd} values used for modeling are also shown. For other parameters, the same values were used for all experimental conditions and are listed in Table 1.

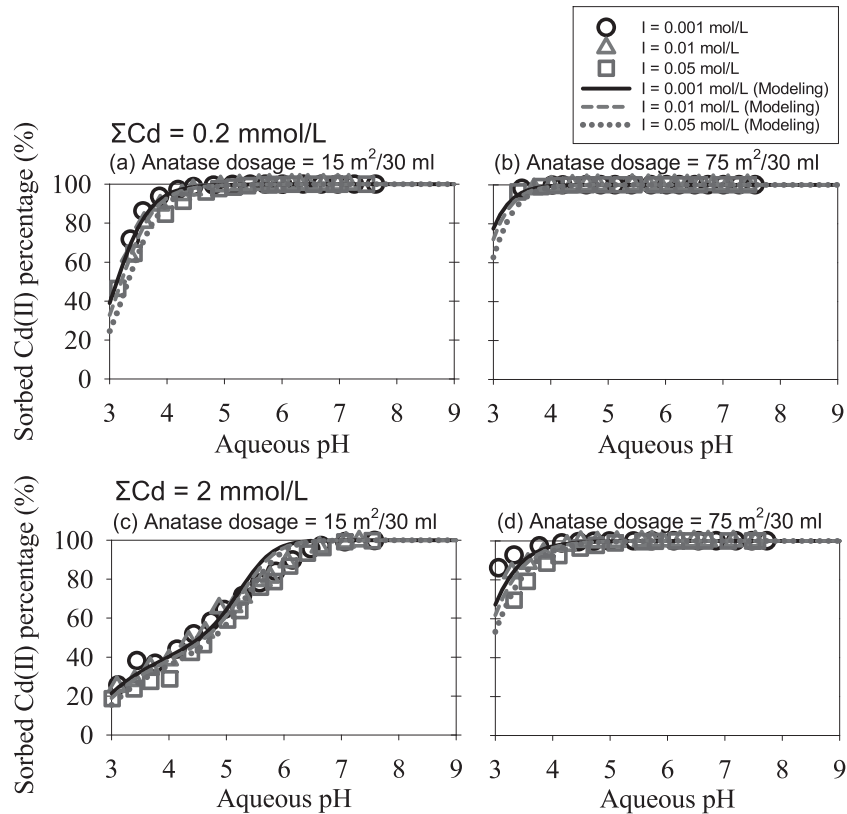


Fig. 3 Cd (II) adsorption edges on anatase with different NaNO_3 concentrations, anatase dosages, and initial Cd (II) concentrations. The parameters used for modeling are listed in Table 1.

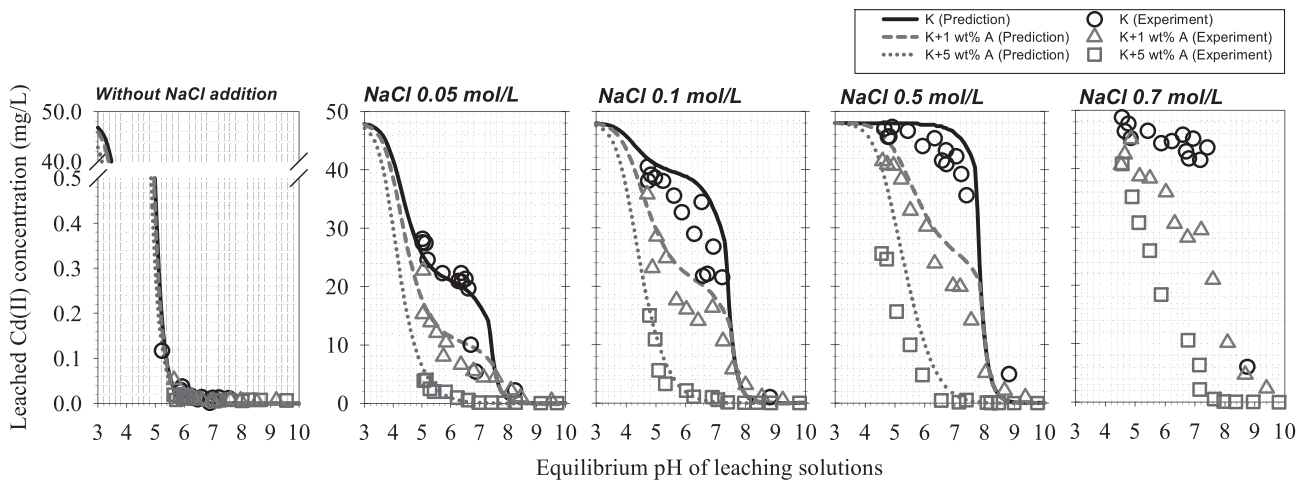


Fig. 4 Experimental and predicted concentrations of Cd (II) in the leaching solutions for kaolinite with different anatase content. The predicted values were calculated using the Cd(II) content in kaolinite (480 mgCd/kg) and surface complexation model parameters (Table 1). Predicted concentrations of Cd (II) for the leaching solutions containing 0.7 mol/L of NaCl are not shown because the Davies equation, used to calculate activity coefficients of ions in MINEQL+ Version 4.6, can be applied to solutions with ionic strength up to 0.5 mol/L.

重要な吸着メカニズムとなることが分かった。

4.2 アナターゼ含有量が土壌からの Cd(II) の溶出に与える影響

溶出液中の NaCl 濃度を 0 mol/L から海水に含まれるおおよその NaCl 濃度である 0.7 mol/L まで変化させた場合の Cd(II) の溶出濃度にアナターゼ含有量が与える影響を評価した結果を **Fig. 4** に示す。また、**Fig. 4** には **Table 1** にまとめたパラメータを用いて溶出濃度を計算した結果も合わせて示した。しかし、MINEQL+ では活量係数の計算に Davies の式を用いており、この Davies の式が適用できるイオン強度の範囲は 0.5 mol/L 以下であるため、NaCl 濃度を 0.7 mol/L とした場合 (**Fig. 4(e)**) には計算値は示していない。まず、塩分濃度が Cd(II) の溶出濃度に与える影響に着目すると、Cd(II) の溶出濃度は NaCl 濃度が増加するにつれて増加した。汚染土壌 K を例として具体的に説明すると、NaCl を溶出液に加えなかった場合では pH5 における溶出濃度は 120 $\mu\text{g/L}$ 程度であったのに対して、NaCl 濃度を 0.5 mol/L あるいは 0.7 mol/L とした場合では 90% 以上の高い割合に相当する 40,000 $\mu\text{g/L}$ 以上の Cd(II) が溶出した。これは、6.0 以下の pH 領域ではイオン交換が Cd(II) のカオリナイトへの吸着メカニズムであることを踏まえると妥当な結果である。次に、土壌に含まれるアナターゼの含有量が Cd(II) の溶出濃度に与える影響に着目すると、アナターゼの含有量が増加するにつれて NaCl 濃度の影響は小さくなり、アナターゼを添加した汚染土壌 K+1 wt% A および K+5 wt% A ではアナターゼを添加していない汚染土壌 K より Cd(II) の溶出濃度が大幅に低減されていることが分かる。これは、カオリナイトの場合は Cd(II) がイオン交換態と

して吸着しているために溶出液に含まれる Na^+ により容易に脱着するのに対して、アナターゼの Cd(II) 吸着メカニズムは Na^+ とイオン交換しない内圏錯体の形成であるために NaCl 濃度が増加してもアナターゼの Cd(II) に対する吸着性が低下しないことが理由である。また、一部のデータを除けば、実験で得られた溶出濃度は計算で予測した溶出濃度より低かった。本研究で示した予測溶出濃度は、式(1)–(5)が完全な可逆反応と仮定して算出した値であるが、その仮定の妥当性は証明できていない。例えば内圏錯体はイオン交換態に比べて脱着性が低く、時に不可逆的に吸着する¹²⁾ことが知られている。つまり、実験で得られた溶出濃度が予測溶出濃度より低かった一要因として、Cd(II) の一部が不可逆的に土壌に吸着していることが挙げられる。

5. ま と め

アナターゼはデキシーカオリナイトより Cd(II) を効果的に吸着し、その差は酸性領域にてより大きかった。デキシーカオリナイトの場合、pH6.0 以下では $\equiv \text{X}_2^{2-} \cdot \text{Cd}^{2+}$ が主な Cd(II) の吸着存在形態であるが、pH6.0 以上では $\equiv \text{SOCd}^+$ が主な吸着存在形態であった。また、アナターゼの場合は pH によらず主な吸着存在形態は $\equiv \text{SOCd}^+$ であった。そして溶出実験の結果、これらの吸着特性の違いにより、土壌に含まれるアナターゼは土壌からの Cd(II) の溶出を低減させることが分かった。

謝 辞

本研究の一部は公益財団法人鉄鋼環境基金、大阪湾広域臨海環境整備センター、公益財団法人ソルト・サ

イエンス研究財団研究助成（助成番号 1905）および科学研究費補助金（18H01571）の補助を受けて実施した。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) The Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2017, Retrieved May 24, 2019, from <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>
- 2) The Ministry of the Environment Government of Japan, 2018, Retrieved May 24, 2019, <https://www.env.go.jp/en/water/soil/sp.html>
- 3) P. Liang, T. Q. Shi and J. Li: Nanometer-size Titanium Dioxide Separation/preconcentration and FAAS Determination of Trace Zn and Cd in Water Sample, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 84, No. 4, pp. 315–321 (2004)
- 4) K. E. Engates and H. J. Shipley: Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to Titanium Dioxide Nanoparticles: Effect of Particle Size, Solid Concentration, and Exhaustion, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 18, No. 3, pp. 386–395 (2011)
- 5) T. E. Payne, J. A. Davis, G. R. Lumpkin, R. Chisari and T. D. Waite: Surface Complexation Model of Uranyl Sorption on Georgia Kaolinite, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 26, No. 1–4, pp. 151–162 (2004)
- 6) T. Suzuki, M. Okita, S. Kakoyama, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii and Y. Tasaka: Preferential Adsorption and Surface Precipitation of Lead (II) Ions onto Anatase in Artificially Contaminated Dixie Clay, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 338, pp. 482–490 (2017)
- 7) P. W. Schindler, P. Liechti and J. C. Westall: Adsorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solution to the Kaolinite/water Interface, *Neth. J. Agr. Sci.*, Vol. 35, No. 3, pp. 219–230 (1987)
- 8) P. Srivastava, B. Singh and M. Angove: Competitive Adsorption Behavior of Heavy Metals on Kaolinite, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 290, No. 1, pp. 28–38 (2005)
- 9) X. Gu and L. J. Evans: Surface Complexation Modelling of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) Adsorption onto Kaolinite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 72, No. 2, pp. 267–276 (2008)
- 10) MINEQL+ Version 4.6: Equilibrium Modeling System. Environmental Research Software, 2007.
- 11) N. Sahai and D. A. Sverjensky: Evaluation of Internally Consistent Parameters for the Triple-layer Model by the Systematic Analysis of Oxide Surface Titration Data, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, No. 14, pp. 2801–2826 (1997)
- 12) D. L. Sparks. *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed.; Academic Press: California, U. S. A., 2003.