

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01571

研究課題名(和文) 二酸化チタンの重要性に着目した重金属類の土壤中動態の解明と地下水への流出抑制

研究課題名(英文) The role of anatase in the behavior of heavy metals in the soil environment

研究代表者

鈴木 祐麻 (SUZUKI, TASUMA)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：00577489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)： 土壌・底質に含まれる金属酸化物が効果的に重金属を収着し、その結果、重金属類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は知られているものの、土壌科学分野のほとんどの報告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、重金属による土壌汚染における二酸化チタンの重要性を議論した研究例は少ない。

本研究の成果により、二酸化チタンに鉛やカドミウムが吸着する際の吸着形態が明らかになった。また、二酸化チタンはカドミウムなどの重金属類の土壌環境中挙動、そして土壌全体からの溶出性に影響を与える大きな因子の一つであることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

土壌・地下水汚染は我が国における重要な環境問題である。土壌・地下水を汚染する物質の中で、重金属類(例：鉛、カドミウム、ヒ素、フッ素)による汚染は報告件数が多いが、土壌環境中における重金属類の挙動については、挙動に影響を与える土壌因子を含めて未解明である。そこで本研究では、これまでの研究では着目されてこなかった二酸化チタンに着目し、二酸化チタンと重金属類の親和性を定量的評価するとともに、その重要性を明らかにするための実験を行った。その結果、二酸化チタンは鉛やカドミウムなどの重金属と親和性が高く、二酸化チタンの含有量が高い土壌からはこれらの重金属が溶出しにくいことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)： This study was performed to enhance the understanding of the leaching mechanism of heavy metals from contaminated kaolinite with a focus on the role of anatase impurities. Anatase showed significantly higher Cd(II) adsorption capability than those of kaolinite and goethite (-FeOOH), with inner-sphere complex formation as the dominant adsorption mechanism. Under acidic and near-neutral conditions, kaolinite absorbs Cd(II) mainly via outer-sphere complex formation, while both outer-sphere and inner-sphere complex formation are important at higher pH. Binding constants obtained from modeling analyses were then used to predict the leaching extent of Cd(II) from contaminated kaolinite with different contents of anatase impurity at pH 4.0 - 7.0. The experimental data and model predictions consistently showed that the leaching of Cd(II) decreased with increasing anatase content and this trend was more significant under acidic conditions.

研究分野：環境工学

キーワード：土壌汚染 地下水汚染 重金属類 微量金属酸化物 二酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

土壌・底質に含まれる金属酸化物が効果的に重金属を吸着し、その結果、重金属類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吸着することは知られているものの、土壌科学分野のほとんどの報告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、重金属による土壌汚染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報告のみである[1-2]。そしてこれらの研究は、アナターゼが土壌・底質中において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ものの、知見の蓄積が不十分であるのが現状である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、下記の2つである。

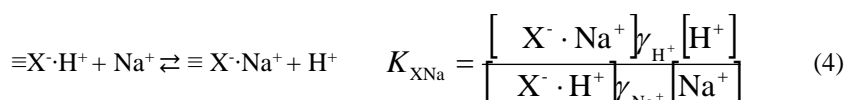
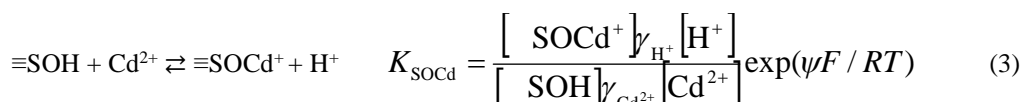
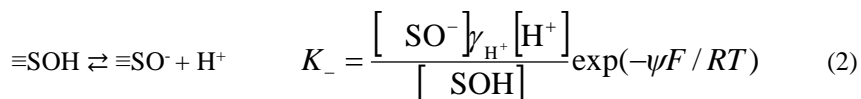
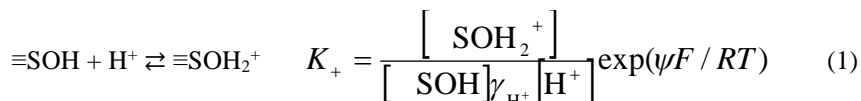
- 1) デキシーカオリナイトと試薬のアナターゼへのプロトンとカドミウムの吸着現象を内圏錯体と外圏錯体を組み合わせたモデルを用いてモデリングすること。
- 2) 土壌中に含まれるアナターゼがデキシーカオリナイトやモンモリロナイトからの重金属類の溶出に与える影響を定量的に評価するために、1)で得られた錯体定数を用いてカドミウムの溶出濃度を予測すること。

この報告では、1つ目を詳細に報告する。

3. 研究の方法

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。デキシーカオリナイトは不純物として酸化鉄および二酸化チタン (アナターゼ) の金属酸化物を含み、それぞれの含有量は 1.67 wt.% (Fe₂O₃ として) および 1.48 wt.% (TiO₂ として) である。アナターゼは純度が 99% 以上の試薬を Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) 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。あらかじめ決められた量の固体 (デキシークレー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。この際、固体の量はそれぞれの比表面積を考慮して、表面積として 15 あるいは 75 m² となるように測り取った。その後、カドミウムの濃度が 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、この水溶液には、バックグラウンドイオンとして NaNO₃ が 0.001、0.01、あるいは 0.05 mol/L となるように加えた。そして、NaOH あるいは HNO₃ 水溶液を用いて pH を調節し、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る液の pH を直ちに測定した。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カドミウム濃度を測定した。

測定滴定曲線とカドミウム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文献によると、カオリナイトには 2 種類の吸着サイトが存在するとされている。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。



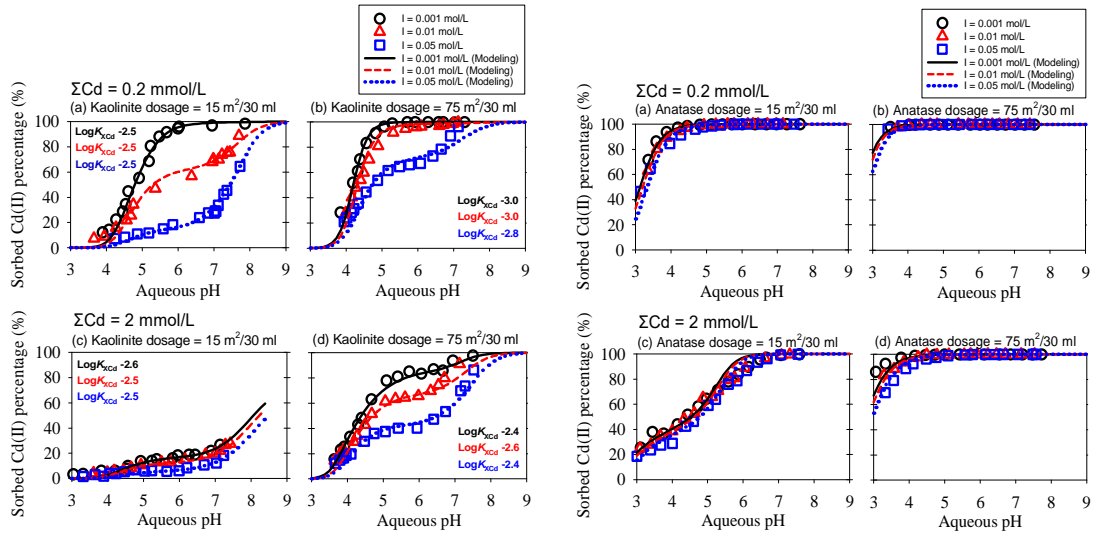


Fig. 1 Cd(II) adsorption edges on kaolinite/anatase with different NaNO_3 concentrations, solid dosages, and initial Cd(II) concentrations.

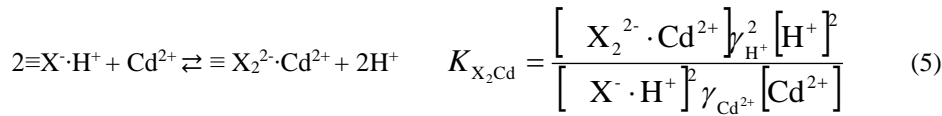


Table 1. Surface complexation model parameters used to model the experimental data and comparison with literature values.

	This study		Literature [1]
	Anatase	Kaolinite	Kaolinite
<i>Surface acidity constants</i> ^a			
Log K_+	2.8 ^b	3.2	4.63
Log K_-	-9.2 ^b	-9.2	-7.54
<i>Surface cation adsorption constants</i> ^a			
Log K_{SOCd}	0.1	-4.4	-3.23
Log K_{XNa}	–	-2.9	-2.02
Log $K_{\text{X}_2\text{Cd}}$	–	-2.6 ^c	1.22
<i>Site density</i>			
$[\equiv\text{SOH}]_{\text{Total}}$ (mmol/g)	0.2 ^d	0.13	0.0502
$[\equiv\text{X}^-]_{\text{Total}}$ (mmol/g)	–	0.035	0.012
<i>Others</i>			
Specific surface area (m^2/g)	9.4	24.9	22.42
Capacitance κ (F/m^2)	1.2	1.2	1.2

^a Intrinsic constants at zero ionic strength

^b Sahai and Sverjensky, 1997 [2]

^c Average value of 12 experimental conditions shown in Fig. 1. See Fig. 1 for the value for each condition.

^d This value is calculated assuming a site density of 12.5 sites/ nm^2 [2] and specific surface area

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 $\equiv\text{SiOH}$ and $\equiv\text{AlOH}$ の区別はせず、さらに上述した反応以外の反応、例えば $(\equiv\text{SOH})_2\text{Cd}$ や $\equiv\text{X}^-\text{Cd}(\text{OH})^+$ も考慮しなかった。

4. 研究成果

異なる固体添加量、カドミウムの初期濃度、そして NaNO_3 の濃度条件下で得られた吸着曲線をモデリングした結果を Fig.1 に示す。また、得られたパラメーターを Table1 にまとめる。Fig.1 から、カドミウム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で2つの大きな違いがあることが分かる。まず、アナターゼはデキシーカオリナイトに比べて高いカドミウムの吸着性を示し、その差は酸性領域で特に大きかった。この結果は、酸性雨に晒された際に、アナターゼの土壤含有量が土壤全体のカドミウムの吸着性/脱着性に大きな影響を及ぼすことを示唆する結果である。次に、カドミウムのアナターゼへの吸着が NaNO_3 濃度には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。文献で議論されているように、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 $\equiv\text{SOH}$ に吸着する場合には影響を与えない。つまり、カドミウムの吸着性が NaNO_3 濃度にはほぼ依存しなかったアナターゼの場合は主な吸着メカニズムは $\equiv\text{SOH}$ における内圏錯体の形成と結論づけることができる。その一方、カドミウムの吸着性が 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、 $\equiv\text{X}^-$ 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. 1(d) に顕著に表れているように、カドミウムの吸着率は 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、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、デキシーカオリナイトの場合、pH が 6.0 以下では $\equiv\text{X}_2^{2-}\cdot\text{Cd}^{2+}$ が主な吸着メカニズムであるが、pH が 6.0 以上では主な吸着メカニズムは $\equiv\text{SOCd}^+$ であった。また、アナターゼの場合は pH によらず主な吸着メカニズムは $\equiv\text{SOCd}^+$ であった。

参考文献

[1] X. Gu, L. J. Evans, Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 267-276.

[2] N. Sahai, 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.* 61 (1997) 2801-2826.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki, T.; Nakase, K.; Kakoyama, S.; Takamuro, J.; Okita, M.; Niinae, M.	4. 巻 7
2. 論文標題 The role of anatase impurity in the leaching of Cd(II) from contaminated kaolinite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 102851
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jece.2018.102851	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 鈴木祐麻, 中瀬貴将, 新苗正和	4. 巻 66(3)
2. 論文標題 人工汚染底質からのカドミウムの溶出にアナターゼの含有量と溶出液の塩分濃度が与える影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 105-111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木祐麻, 中瀬貴将, 新苗正和
2. 発表標題 汚染底質からのカドミウムの溶出にアナターゼの含有量と溶出液の塩分濃度が与える影響
3. 学会等名 日本海水学会若手会第6回海水・生活・化学連携シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木祐麻, 中瀬貴将, 新苗正和
2. 発表標題 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
3. 学会等名 環境システム計測制御学会第31回研究発表
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 為西友宏, 中瀬貴将, 鈴木祐麻, 新苗正和
2. 発表標題 カドミウムのモンモリロナイトへの吸着および溶出特性
3. 学会等名 日本海水学会若手会第6回海水・生活・化学連携シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	隅本 倫徳 (SUMIMOTO MICHINORI) (40414007)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授 (15501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------