

カドミウムの貝化石および多孔質セラミックスへの吸着

福山厚子¹・堀 照夫¹・葛原正明¹・米沢 晋¹・奥野正幸²・木下栄一郎²・長谷川和久³

1: 福井大学 〒910-8507 福井市文京 3-9-1 e-mail: atsukof@u-fukui.ac.jp

2: 金沢大学 〒920-1192 金沢市角間町

3: 石川県立大学 〒921-8836 野々市市末松 1-308

The adsorption of cadmium on the fossil seashell and porous ceramics —Application of the cadmium adsorption using the porous material—

Atsuko FUKUYAMA¹, Teruo HORI¹, Masaaki KUZUHARA¹, Susumu YONEZAWA¹, Masayuki OKUNO²,
Eiichiro KINOSHITA² and Kazuhisa HASEGAWA³

1: University of Fukui, Fukui 3-9-1, Bunkyo, Fukui City, 910-8507 Japan

2: Kanazawa University, Ishikawa, Kakumamachi, Kanazawa City, 920-1192 Japan

3: Ishikawa Prefectural University, Ishikawa 1-308, Suematsu, Nonouchi City, 921-8836 Japan

Abstract

Adsorption ability of cadmium was for two kinds of fossil seashell N and T, and porous ceramics G which was made from a waste produced by our dyeing sludge, for the purpose of removing harmful metal ions in the soil. Concentrations of cadmium ions of cadmium solution containing fossil seashell was monitored every five minutes. The adsorption ability was high in the order of fossil seashell T, fossil seashell N, and porous ceramics G. The adsorption rate was very rapid every sample and the equilibrium adsorption was obtained in five minutes. Furthermore, it was confirmed that the adsorption is dependent on temperature. Relatively low adsorption ability of the porous ceramics G can be due to the acidic pH of the solution.

Keyword: Cadmium, Adsorption, Fossil seashell, Dyeing

はじめに

カドミウム汚染問題としては、我が国で初めて 1972 年に公害認定されたイタイイタイ病が知られているが、近年では 2010 年に環境省の調査で鉱山開発跡地や酸性土壌地によるカドミウム濃度の高い畑作が確認されている（農林水産省, 2010）。国際基準は 2006 年 7 月に国際食品規格委員会 Codex Alimentarius Commission が制定したコメ中カドミウムの含有基準値, 0.4 ppm である（渡邊ほか, 2011）。しかし国内においては 2011 年 2 月に、食品衛生法の食物含有基準値がそれまでのコメ中カドミウムの基準値が 1.0 ppm 未満ときわめて高く大きな問題となっていたが、ようやく 0.4 ppm 未満に改定された（厚生労働省, 2011）。なお、我が国のコメ中カドミウム含有量が高いのは秋田県など東北が多く、鉱山が多いことが関係している（畑, 2004）。カドミウムの汚染低減対策としては、農林水産省がコメ中のカドミウム濃度低減のための実施指針に、施肥による pH 調整と湛水管理を併せた技術法を示している（農林水産省, 2011）。pH 調整に使用される炭酸カルシウムなどアルカリ資材を用いたカドミウムの植物への吸収抑制や吸着効果については、カキ殻等を使用した研究が多数報告されている（Escrig and Morel, 1998; Chang et al., 2010; Yong et al., 2010; Takahashi et al., 2011; 渡邊ほか, 2013; 木村, 2007）が、我々は天然に産出する炭酸カルシウムを多く含んだ貝化石に注目した。その理由として、一つ目に貝化石は安価で容易に

入手可能であること、二つ目はこれまで行ってきた実験結果において、貝化石の土壌酸性矯正という土壌改良の機能が確認された経緯があげられる（長谷川ほか, 1989; 福山ほか, 2016）。さらに日本海肥料(株)が 2013 年に行った重金属汚染土壌に貝化石を施肥したコマツナの栽培試験では、葉中のカドミウム含有量が、植物体中の自然含有量内 0.2~0.8 ppm（農林水産技術会議事務局, 1977）以下の数値を示し、貝化石による植物のカドミウム吸収抑制効果が確認された。貝化石がカドミウムを固定し、植物への吸収量が減少したと推察された。さらに貝化石資材を応用するためには吸着能力を詳細に調べる必要がある。本試験では、カドミウム吸着能について、竹中産業(株)製エンジェル・ハーモニーおよび日本海肥料(株)製の貝化石 T, N と、さらに廃棄物利用による吸着資材として期待される多孔質構造を持つ小松精練(株)製の染色汚泥を原料のひとつとした多孔質セラミックス G を用いて各資材のカドミウム吸着能力について調べた結果を報告する。

実験方法

供試材料

貝化石 T の竹中産業株式会社製貝化石 (Table 1- (a)) は、瀬戸内中新統浪形層（矢野ほか, 1995）より採掘され、100°C で低温乾燥し、0.5mm 以下の細粒状にして園芸用に販売されているもの（登録商標エンジェル・ハーモニー）を使用した。貝化石 N の日本海肥料株式会社製貝化石 (Table 1- (b))

Table 1 The results of quantitative elemental analysis measured by wavelength dispersion type fluorescence X-rays.

(a) Fossil seashell T (Angel-Harmony) produced by Takenaka Sangyo Co., Ltd.

(b) Fossil seashell N produced by Nihonkai Hiryo Co., Ltd.

(c) Porous ceramics G diatomaceous earth burning sluge produced by Komatsu Seiren Co., Ltd.

| | concentration (wt%) | | |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (a) Fossil seashell T | (b) Fossil seashell N | (c) Porous ceramics G |
| Al | 2.9 | 1.9 | 9.9 |
| Si | 4.2 | 4.3 | 23.1 |
| S | 0.3 | 0.2 | — |
| K | 3.6 | 1.5 | 2.9 |
| Ca | 75.8 | 86.4 | 49.5 |
| Ti | 0.6 | — | 2.4 |
| V | — | — | — |
| Cr | 1.2 | 1.1 | — |
| Mn | 0.4 | — | 5.7 |
| Fe | 9.7 | 2.6 | 6.2 |
| Co | 0.1 | — | — |
| Zn | 0.4 | 1.6 | — |
| Sr | 0.3 | 0.4 | 0.3 |
| Pb | 0.5 | — | — |
| Total | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

— : notdetected

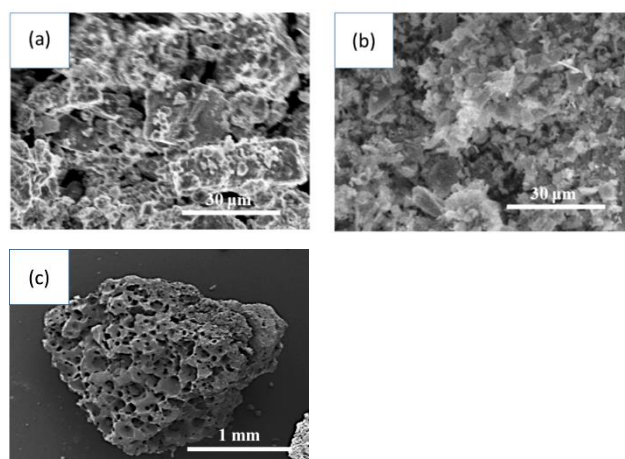
は、富山県頭川砂岩層（農林省，1967；吉村，2015；金子ほか，2016）で採掘された物で，実験条件を整えるため，今回は自然状態の物を乳鉢（90×70×23×37mm）により破碎し0.5mm以下の細粒状にして使用した．多孔質セラミックスGの小松精練株式会社製（Table1- (c)）多孔質セラミックス（登録商標グリーンビズ）は，染色工場から排出された廃液を微生物浄化した際の汚泥を，粘土，スラグ等と混練し，約1,000℃で焼成したりサイクル素材（北川ほか，2012）で，0.5mm以下の細粒状にして使用した．

資材の化学組成（XRF）

各試料は乳鉢で粉末にし，ペレットを作成し，島津製作所製XRF-1800の波長分散型蛍光X線分析装置を用いて構成元素の定性定量分析を行った（Table. 1）．全ての資材にカルシウムが多く含まれている．多孔質セラミックスGでは，カルシウム含量が他の2つの約半分程度（49%）で，代わりに原料中の粘土に由来するSi含量が高い．

資材の形状観察（SEM）

Table 1 で示した粉末試料の (a) および (b) を，走査型電子顕微鏡 SEM により観察を行った．走査型顕微鏡は日立製 S-3400N 型を使用し，カーボンテープで試料台に固定した後，カーボン蒸着し，加速電圧 15 kV で観察を行った．全ての資材において，非常に多くの細孔を持つ多孔質材料

**Fig.1** SEM image of adsorption materials.

(a): Fossil seashell T, (b): Fossil seashell N, (c): Porous ceramics G (SEM imaging by Komatsu Seiren Co., Ltd.)

であることが確認される (Fig. 1, (c)の画像は小松精練(株)より提供)．

吸着試験方法

各資材は乳鉢で粉末にしてそのまま用いた．純水にカドミウム 1,000 mg/l 標準液を 100 倍に希釈し，その調整液（1 ppm）50 ml に対して吸着資材（T, N, G）を 1 g 加えて，30℃，40℃，50℃の恒温槽で所定時間振盪した．スタートから 50 分まで 5 分毎，さらに 24 時間後の上澄み液をマイクロピペットで 20 ml 採取し，ポアサイズ 0.2 μm のメンブランフィルター（Advantec 製 A020A025A）で濾過した．それぞれの溶液について ICP-AES（Perkin Elmer 製 Optima 5300DV）を用いてカドミウムイオン濃度を分析し，吸着量を算出した．RF 出力 1300 W，観測点 15.0，プラズマ観測縦軸方向，228.02 nm の波長の光を使い，測定は 3 回繰返し平均値を使用した．

結果と考察

各種吸着材による吸着速度曲線

各種吸着材へのカドミウムの吸着速度曲線を Fig.2 に，測定値を Table 2 に示した．吸着速度曲線は 30℃，40℃，50℃の温度条件別に，カドミウム吸着量をプロットした．縦軸に吸着量，横軸に 5 分から 50 分，24 時の時間を示す．全ての資材において添加 5 分後に溶液内のカドミウム濃度が急激に減少し，資材への吸着量が上昇した．吸着は速く，10 分程度で吸着はほぼ平衡に達した．無機多孔質材料への吸着速度は非常に速いことはすでによく知られている（小林，1965；Weisz and Prater, 1954）．温度条件別では，50℃で行った貝化石 T の吸着量が最も大きい値を示した．40℃で行った吸着量は貝化石 T と 貝化石 N がほぼ同じ数値を示したが，全ての温度で貝化石 T が最大で，次に貝化石 N，多孔質セラミックス G の順序で吸着しやすいことを確認した．

このように吸着速度が非常に速い理由は，それぞれの吸

Table 2 Amount of adsorbed Cadmium at each adsorption time measured by ICP-AES method.

| 30°C | | | |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| time (minute) | concentration (T) | concentration (N) | concentration (G) |
| 0min | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5min | 0.739 | 0.672 | 0.467 |
| 10min | 0.638 | 0.635 | 0.513 |
| 15min | 0.821 | 0.677 | 0.526 |
| 20min | 0.856 | 0.639 | 0.530 |
| 25min | 0.734 | 0.687 | 0.535 |
| 30min | 0.856 | 0.643 | 0.536 |
| 35min | 0.744 | 0.750 | 0.543 |
| 40min | 0.757 | 0.702 | 0.531 |
| 45min | 0.757 | 0.702 | 0.531 |
| 50min | 0.757 | 0.702 | 0.531 |
| 24h | 0.888 | 0.928 | 0.641 |

| 40°C | | | |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| time (minute) | concentration (T) | concentration (N) | concentration (G) |
| 0min | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5min | 0.952 | 0.936 | 0.461 |
| 10min | 0.948 | 0.838 | 0.516 |
| 15min | 0.945 | 0.962 | 0.530 |
| 20min | 0.942 | 0.940 | 0.538 |
| 25min | 0.873 | 0.869 | 0.536 |
| 30min | 0.882 | 0.903 | 0.533 |
| 35min | 0.872 | 0.850 | 0.546 |
| 40min | 0.911 | 0.881 | 0.545 |
| 45min | 0.911 | 0.881 | 0.545 |
| 50min | 0.911 | 0.881 | 0.545 |
| 24h | 0.969 | 0.984 | 0.677 |

| 50°C | | | |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| time (minute) | concentration (T) | concentration (N) | concentration (G) |
| 0min | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5min | 0.995 | 0.643 | 0.420 |
| 10min | 0.976 | 0.651 | 0.551 |
| 15min | 0.945 | 0.661 | 0.517 |
| 20min | 0.995 | 0.738 | 0.551 |
| 25min | 0.946 | 0.703 | 0.541 |
| 30min | 0.970 | 0.689 | 0.549 |
| 35min | 0.945 | 0.676 | 0.558 |
| 40min | 0.942 | 0.695 | 0.571 |
| 45min | 0.942 | 0.695 | 0.571 |
| 50min | 0.942 | 0.695 | 0.571 |
| 24h | 0.963 | 0.987 | 0.698 |

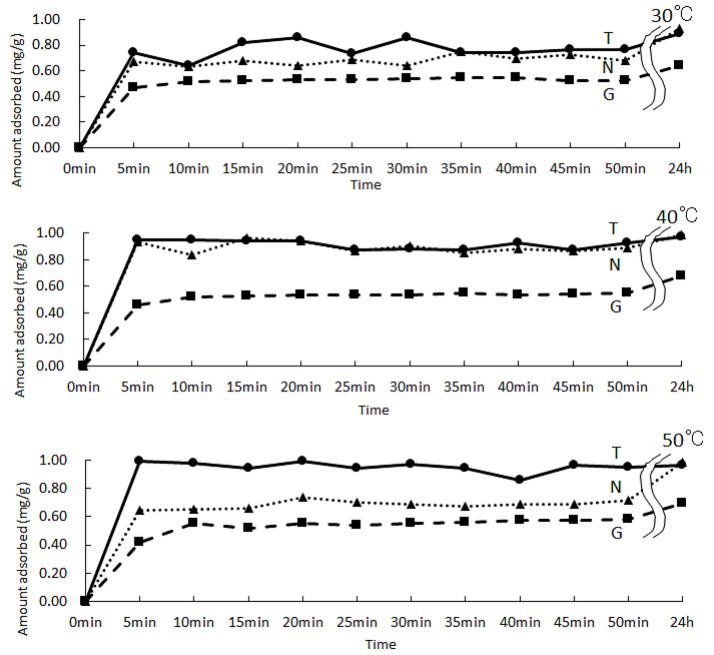


Fig. 2 Adsorption curve of Cadmium on adsorption materials. T: Fossil seashell T, N: Fossil seashell N, G: Porous ceramics G

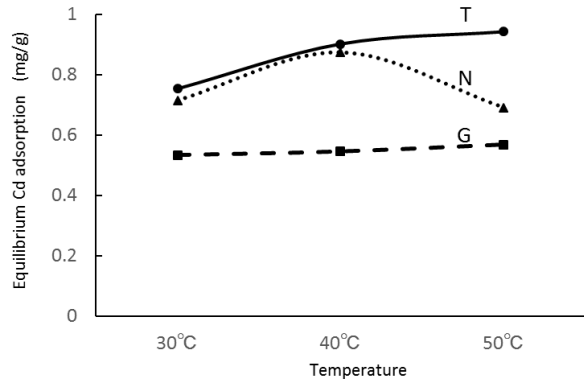


Fig. 3 Temperature dependence of equilibrium Cadmium adsorption on materials. T: Fossil seashell T, N: Fossil seashell N, G: Porous ceramics G

着材を 0.5mm 以下に細かく砕いたためで、粒径が大きくなればより遅くなることが推察される。Takahashi ら (2011) およびその他の研究者ら(木村, 2007; 渡邊ほか, 2011, 2013) がカキ殻でカドミウム吸着できた実験事実が示すように本研究で用いた吸着材についても主成分のカルシウムが吸着座席となっていると考えられる。

吸着の温度依存性

吸着速度曲線によりカドミウムの平衡吸着量には温度依存性があり T, G については高温程、吸着し易いことを確認した。そこで Fig.3 に平衡吸着量の平均値を温度に対してプロットした。貝化石 T では 50°C でほぼ全てのカドミウムを吸着したが貝化石 N は 50°C で吸着能力が低下し、多孔質セラミックス G は 50°C で最も高かったものの全ての温度で吸着量が低いことが確認された。一般に、吸着は発熱

反応である (Johu, 1961) ことが多く、平衡吸着量は低温ほど高くなる。しかし、無機材料への吸着では吸熱反応も多く報告されている (De Boer, 1957; Johu, 1961) ことから、本研究での T, G 系は吸熱反応と考えられる。これについては今後より詳細な温度依存性を調べ、熱力学的手法で解析する必要がある。

pH 変化

吸着は pH に依存することが多く (小林ほか, 2004)、今回の研究においても温度別に吸着実験中の pH 変化を測定した結果を Fig.4 に示す。pH は一部、時間とともに変動しているが、これは緩衝液を用いていないためと思われる。吸着性が低かった多孔質セラミックス G の pH のみが著しく低くおおむね 4 前後を確認した。30°C の 40 分後では pH 2 を示し、その後再び pH 4 まで上昇した。これは誤差の可能

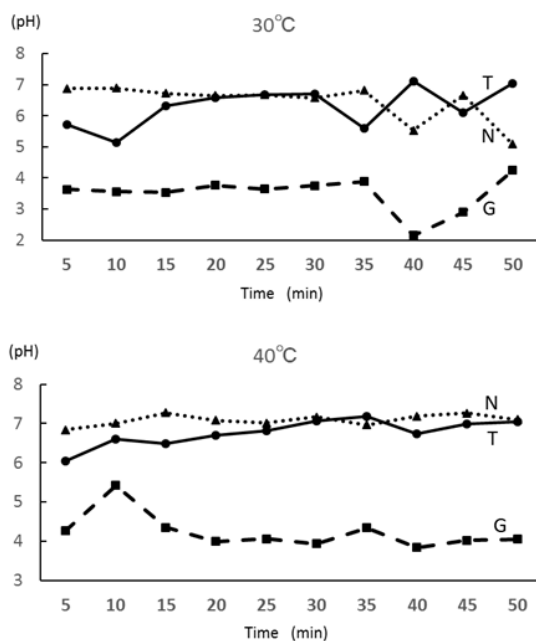


Fig. 4 pH change of adsorption solution at 30°C(top) and 40°C (below).

T: Fossil seashell T, N: Fossil seashell N, G: Porous ceramics G.

性もあるが、この低い pH は吸着を阻害する条件となっていることが明らかである。したがって pH を上げることでより多孔質セラミックス G の場合もカドミウムを吸着する可能性があると考えられる。

吸着機構について

本研究では、貝化石については、T も N もカドミウムイオンをよく吸着し、中でも T については 50°C で浴中のほぼ全て (90%) のカドミウムイオンが吸着されることを見出した。カキ貝殻やサンゴがカドミウムをよく吸着するという報告 (池辺ほか, 1987) のように、これらの吸着材の主成分であるカルシウム (主に CaCO_3 の形と考えられる) が吸着座席となっていることが予想できる。

吸着は主に吸着物質が、1) 吸着材に溶け込むように入り込む分配型 (Henry 型)、2) 一定の決まった座席に吸着される Langmuir 型、3) 多層吸着される Freundlich 型や BET 吸着型があるが、本研究のような吸着材の場合は主成分である炭酸カルシウムの結晶間隙などへのカドミウムイオンの物理吸着と考えるのが妥当であろう。その他に、カルシウム化合物が水中で帯電し、ここにカドミウムイオンが静電的に吸着する機構も考えられる。これらを明らかにするには、温度ごとに浴中のカドミウム濃度を変えて、平衡吸着量を求め、吸着等温線を作成し、熱力学的パラメータを算出し考察する必要がある。

まとめ

本研究において、貝化石へのカドミウム吸着能力が認め

られた。貝化石 T、貝化石 N、多孔質セラミックス G の順序で資材の吸着能力を確認した。全ての資材において吸着速度は非常に速く、資材投入後 10 分で吸着はほぼ平衡に達した。さらに、吸着には温度依存性があることが確認された。また多孔質セラミックス G については、吸着能力は多少低かったが、pH を上げることで、吸着性が向上する可能性があることも明らかにした。吸着のメカニズムについては今後吸着等温線を作成するなどして、これを明らかにしていきたい。

今後の課題として、環境循環のためにも産業廃棄物である汚泥の活用は重要であるため浄化用資材として使用できるようさらに検討を行う。また、貝化石については、低コストと環境への有効的視点から社会へ活用していくことが目標である。さらに、簡易な方法で浄化できる技術は汚染の拡大する発展途上国にも導入できると考える。

謝辞: 本試験での資材について日本海肥料株式会社様、竹中産業株式会社様、小松精練株式会社様に提供いただいた。小松精練株式会社先端資材企画室グリーンビズ G の高橋真菜氏からはグリーンビズについて多くのご助言をいただいた。ICP 分析においては福井大学岡田敬志博士に、XRF 分析においては同大学西村文宏博士に、SEM 観察においては同大学阿良田吉昭氏にご指導いただいた。王 玉博士には、英文校正を行っていただいた。貝化石採掘試料については飯村 宏氏・山田晴紀子氏にご協力いただいた。また、査読いただいた、田結庄良昭博士と匿名査読者からは、有益なご助言をいただいた。以上の皆様に心から感謝申し上げます。

引用文献

- Chang Oh Hong, Sang Yoon Kim, Jessie Gutierrez, Vance N. Owens and Pil Joo Kim, 2010, Comparison of oyster shell and calcium hydroxide as liming materials for immobilizing cadmium in upland soil. *Biology and Fertility of Soils*, Vol.46, 491-498.
- De Boer, J. H., 1957, 50 Endothermic Chemisorption and Catalysis. *Advances in Catalysis*, Vol.9, 472-480.
- Escrig, I. and Morell, I., 1998, Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some Spanish sandy soils. 福山厚子・長谷川和久・奥野正幸・木下栄一郎・伊東志穂, 2016, 兼六園におけるクロマツへの地域産資材の施用効果による環境保全対策, 長谷川和久編著, 環境の保全と緑化-金沢から発信 20 年環境の保全と緑化に関わる資材・技術研究会記念誌, 堆肥化・新肥料研究所, NPO 法人日中資源開発協会, 32-39.
- 長谷川和久・朝日俊子, 1989, 北陸産貝化石の水稻に対する肥効. *日本土壌肥料学会雑誌*, 60 巻, 283-289.
- 池辺 豊・戸高章元・佐藤 壺・杉原久夫・菅原 清, 1986, 炭酸カルシウムの結晶型による重金属との反応, 昭和 61 年度研究報告大分工業試験場, 78-86.

Water, Air and Soil Pollution, Vol.105, 507–520.

金子敦志・天野和孝・佐藤時幸・葉室麻吹・葉室俊和, 2016, 日本海中部沿岸域における前期更新世の環境変動による底生動物群への影響：富山県小矢部市田川周辺の大桑層産軟体動物群の検討を通じて. *地質学雑誌*, 122 巻, 193-206.

木村和彦, 2007, カキ殻施用による作物のカドミウム吸収抑制—現地試験の結果と土壤中の形態別カドミウム—. *日本土壤肥料学会講演要旨集*, 第 53 集, 161.

北川賀津一・中村静夫・田畑裕之・奥谷晃宏・金田明久・玉井禎人・大西和弥・長谷川和久, 2012, 染色余剰汚泥の配合割合を高めた屋上緑化材用セラミックス多孔体の開発. *日本緑化工学会誌*, 37 巻, 3 号, 433-436.

小林晴夫, 1965, 個体触媒の工学的問題, *工業化学雑誌*, 第 68 巻, 第 1 号, 21-26.

小林仁美・佐藤敬一・澤田 清, 2004, 炭酸カルシウムへの 2 価重金属イオンの吸着挙動. *分析化学*, 53 巻, 101-107.

厚生労働省, 2011, 食品中のカドミウムの規格基準. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/cadmium/kikakukijun.html> (2015 年 5 月 15 日閲覧)

農林省, 1967, 北陸地方産の貝化石粉末について. *名古屋肥飼料検査所*, 42-5.

農林水産技術会議事務局, 1977, 植物の金属元素含量に関するデータ集録. 3. カドミウム (Cd). 復刻版, 独立行政法人農業環境技術研究所, 26-61. <http://www.niaes.affrc.go.jp/techdoc/hvymetal/3cadmium.pdf> (2015 年 5 月 15 日閲覧)

農林水産省, 2010, コメのカドミウムに関する規制対策, 農用地の土壤の汚染防止等に関する法律に基づく対策の実施状況 (平成 22 年度 環境省調べ). 2010. http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kaisetu/gaiyo3/ (2015 年 5 月 15 日閲覧)

農林水産省, 2011, コメ中のカドミウム濃度低減のための実施指針. http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/pdf/cd_shishin_rice1127.pdf (2015 年 5 月 15 日閲覧)

Ok, Y. S., Oh, S. E., Ahmad, M., Hyun, S., Kim, K. R., Moon, D. H., Lee, S. S., Lim, K. J., Jeon, W. T. and Yang, J. E., 2010, Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, Vol.61, 1301–1308.

Takahashi H., Aoyama Y., Kikuchi N., and Kawai S., 2011, Evaluation for Suppressive Effects of Additives on Cadmium Uptake of Komatsuna Grown in Cadmium-contaminated Soil. *Environmental Science*, Vol. 24, 23-34.

渡邊浩一郎・花岡 治・木村和彦, 2011, アブラナ科葉菜類 (ハクサイ, チンゲンサイ, キャベツ) の生育, カドミウムおよび必須微量元素吸収に及ぼすカキ殻施用の効果—Cd 添加土壤を用いた土耕ポット試験—. *帝京科学大学紀要*, 7 巻, 17-24.

渡邊浩一郎・花岡 治・内田 淳・木村和彦, 2013, 数種葉菜類および根菜類の生育とカドミウム吸収に及ぼすカキ殻施用の効果—園芸用培養土を用いた土耕ポット試験—. *帝京科学大学紀要*, 9 巻, 63-69.

Weisz, P. B. and Prater, C.D., 1954, Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Advances in Catalysis*, Vol.6, 143-196.

矢野孝雄・瀬戸浩二・吉富健一, 1995, 瀬戸内中新統浪形層と笠岡市立カブトガニ博物館. *日本地質学会第 102 年学術大会見学旅行案内書*, 113-131.

吉村太郎, 2015, 富山県高岡市五十辺の頭川層産 *Swiftopecten swiftii* (Bernardi, 1858) の表現型に関する二分化の検討. *日本古生物学会第 164 回例会予稿集*, 55. http://www.palaeo-soc-japan.jp/events/164_2015.pdf