第4章 水銀化合物と飛灰の pH 依存性溶出特性と土壌への収着挙動

分担研究者:水谷 聡(大阪市立大学)研究協力者:角谷和志(大阪市立大学)

4.1 本章の目的と構成

水銀を保管する際にまず考慮しなければならないのは保管時の水銀形態の安定性であり、揮散や溶出によって保管場所からの移動が起こらないような安定した水銀形態を選定することが必要である。また水銀が回収・利用されない場合、飛灰や汚泥などの廃棄物またはその安定化処理物の形で管理型処分場に最終処分されることになるが、そこでは浸出水中に水銀が溶出する可能性があり、処分場内部での水銀汚染につながることも懸念される。いずれにせよ、回収・再利用がなされなくなれば、水銀が環境中に置かれる機会が多くなるため、水銀の溶出による環境汚染の可能性を精査しておくことが必要である。一方で、万一、保管庫から水銀が漏れ出した場合に備えて、適切な土壌を周囲に配置しておくことにより、土壌の有する水銀収着能力によって汚染拡大の防止を期待できると考えられる。

本章では保管形態として有力な硫化水銀などの水銀化合物や、水銀含有飛灰およびその安定化処理物からの水銀の溶出特性をpH 依存性に着目して調べ、溶出の面から安定な水銀形態を把握し、水銀の溶出特性についてまとめた。また実環境において水銀と接触する可能性の高い土壌に着目し、土壌によって水銀汚染のリスクを制御するために土壌への水銀の収着特性を調べた。

本章の構成を以下に述べる。

4.2 では、水銀化合物の溶出特性をその pH 依存性に着目して検討した。4.2.1 では、水銀試薬を用いて 基礎的な水銀化合物の pH 依存性溶出挙動を評価した。4.2.2 では、比較的簡易な処理操作によって安定化 された HgS の溶出挙動を調べ、試薬 HgS の溶出挙動と比較し、その安定性についての評価を行なった。 4.2.3 では、水銀を含む廃棄物の一つである飛灰やそのキレート処理物について環境庁告示 13 号法溶出試 験や pH 依存性溶出試験を行ない溶出性の評価を行なった。4.2.4 では化学平衡計算ソフト MINEQL+を 用いて水銀の溶出性を増加させる因子について検討した。

4.3 では、土壌によって水銀汚染のリスクを抑えるため、土壌への水銀の収着特性を検討した。4.3.1 および4.3.2 ではバッチ実験により土壌の収着能力と収着量を調べた。4.3.3 ではカラム試験によりバッチ試験で得られた収着能力を確認した。4.3.4 では、土壌への水銀の収着メカニズムを考察するため、陽イオン交換容量(CEC)と収着性の関係や、土壌中のフミン酸への水銀の収着特性を調べた。

4.2 水銀化合物や飛灰からの水銀の pH 依存性溶出特性

実環境中では、酸性雨や、最終処分場等のセメントや廃棄物からのアルカリ成分の溶出により接触する溶液のpH は変動し、それにより物質の溶出挙動も変化する。また、水系を通じた物質移動には溶解度が大きく関係することから、溶媒のpH を変えて試薬である水銀化合物や安定化処理された HgS の溶解度を測定し、水銀化合物の溶解特性を調べた。

4.2.1 水銀化合物の試薬

(1) 実験対象物質

実験対象物質は実際に製品に使われる物質や、環境中に存在し難溶・不溶とされている無機水銀の中から4種類を選定し、それらの試薬を用いた(図 4.2.1)。また、表 4.2.1 に実験対象物質と MSDS に掲載されている溶解性を示した。

27 2000 (3312				
化合物名	化学式	水への溶解性		
セレン化水銀(Ⅱ)	HgSe	難溶		
硫化水銀(Ⅱ)	HgS	不溶		
塩化水銀(Ι)	HgCl	難溶 (1.4mg/L,0°C)		
酸化水銀(Ⅱ)	Hg0	難溶 (52mg/L, 25°C)		
HgSe	HgS			
HgCl	HgC			

表 4.2.1 実験対象とした水銀化合物

図 4.2.1 実験に用いた無機水銀試薬

(2) 実験方法

水銀化合物を、pH を調整した溶媒に溶解させてその濃度を測定し、 $pH2\sim12$ でほぼ 1 刻みごとの溶解度を求めた。

溶媒は蒸留水とし、pH 調整には硝酸または水酸化ナトリウムを用いた。表 4.2.2 に示した量の水銀化合物試薬と pH 調整を施した溶媒 30mL を遠沈管 (50mL、PP 製)に入れ、温度による溶解度変動の影響をなくすために恒温振とう培養機 $(Bio\ shaker\ TAITEC\ theoremset$ せ製)で温度を 20° Cに固定した状態で毎分 200 回で 24 時間、水平振とうした。振とう後、遠心分離し、pH メーター(ガラス電極式水素イオン濃度指示計、東亜ディーケーケー社製)で溶液の pH を測定した。その後、上澄み液を孔径 $0.45\mu m$ のメンブランフィルターを用いて濾過した後、濾液中の水銀濃度を還元気化原子吸光装置 (RA-3、日本インスツルメンツ社製)で測定した。

表 4.2.2 実験時の水銀試薬の添加量

化合物の種類	水銀試薬添加量(mg)	溶解度 (mg/L)	全添加量が溶解した 時の濃度(mg/L)
HgSe	0.1	=	3. 3
HgS	0. 1	-	3. 3
HgCl	1.0	1.4	33
Hg0	8. 4	52	280

(3) 結果と考察

図4.2.2にpH 依存性溶解度試験の結果を示す。横軸に溶液の最終pH、縦軸に溶解濃度を示している。

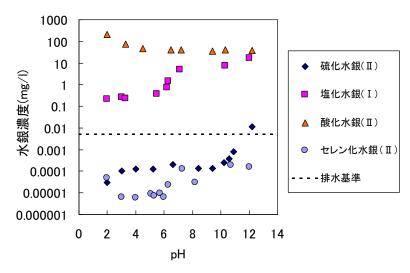


図 4.2.2 無機水銀化合物の溶解度の pH 依存性曲線

各水銀化合物の pH 依存性溶解度の特徴を以下に示す。

· HgSe

平均的な溶解度は低く濃度は約 $0.01\sim0.2\mu g/L$ であった。全pHにわたって排水基準値以下の値を示した。アルカリ性になるに連れて徐々に溶解度は大きくなっていき、酸性側とアルカリ性側では溶解度は最大で20倍程度の差が生じたが、pHの変動に対しても他の物質と比べると比較的安定であった。

· HgS

アルカリ性側で溶けやすく濃度は約 $0.1\sim10\mu g/L$ となった。pH12での溶解度は中性付近の溶解度に比べ約100倍の値を示した。また、pH11以下では排水基準を下回り、 $pH3\sim10$ 付近で濃度があまり変わらないため安定であるといえる。天然にHgSという形態で存在するのはそのためであると考えられる。

• HgCl

アルカリ性側で溶けやすく、濃度は約 $0.02\sim16$ mg/L 程度と比較的高かった。また中性前後で急激に溶解度が大きくなるため、安定した物質とはいえないと考えられる。アルカリ性側の溶液 HgCl と水酸化ナトリウムの反応により Hg2O が生成し、その溶解度は0.7g/L と非常に高いため、中性前後での水銀濃度の急激な変化が起きたのではないかと考えられる。

·HgO

酸性側で溶けやすく、濃度は約 $40\sim200$ mg/L であった。 $pH2\sim3$ 程度の強い酸性になると溶解度が大

きくなった。pH4 以上では溶解度の大きな変動は見られなかった。また、HgO 自体は塩基性であるため 振とう後の溶液の最終 pH はアルカリ性側に変動した。

今回調べた4物質を比較すると、HgSe が平均的な溶解度が最も低く、一般に溶解しにくいと言われている HgS と比べても1 オーダー程度低いことが示された。pH の変動に対する安定性も、酸性側とアルカリ性側で1 オーダー程度の差であり、2 オーダーから3 オーダーの差が生じる他の物質と比べても安定であることが示された。

4.2.2 安定化処理された水銀

メカノケミカル合成により HgS を合成し、その pH 依存性溶出挙動を調べた。

(1) 実験対象物質

遊星ボールミルを用いたメカノケミカル合成により精製した HgS を用いた $^{1)}$ 。本研究では3種の処理条件のものを用いたが、それぞれの処理条件を表4.1.1に、写真を図4.2.3に示す。表4.2.3の処理時間とは遊星ボールミルによる反応時間のことである。

五 1. 2. 6 亚两八致~~ 11g5 [LACY王八]				
名称	モル比(S/Hg)	処理時間(分)		
CS1	1.0	20		
C+AS1	1.0	40		
C+AS1-5	1.5	40		

表 4.2.3 金属水銀のHgS 化処理条件

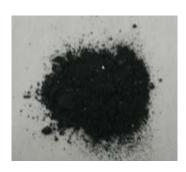






図 4.2.3 安定化処理水銀の写真(左からCS1、C+AS1、C+AS1-5)

(2) 実験方法

溶媒は蒸留水とし、振とう後の最終 pH が $2\sim12$ で約 $1\sim2$ 刻みになることを目標に硝酸または水酸化ナトリウムでpH を調整した。1g の安定化処理 HgS と pH 調整を施した溶媒 30mL をテフロン瓶に入れ、温度による溶解度変動の影響をなくすために恒温振とう培養機 (Bio shaker、TAITEC 社製) で温度を 20° C に固定した状態で毎分 200 回で 24 時間水平振とうした。振とう後、上澄み液を孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターを用いて濾過した後、pH メーター(ガラス電極式水素イオン濃度指示計、東亜ディーケーケー社製)で溶液の pH を測定した。濾液中の水銀濃度を水銀分析装置 RA-3(日本インスツルメンツ社製)を用いて還元気化原子吸光法で測定した。

(3) 実験結果

実験により得られた結果と試薬 HgS の pH 依存性溶出曲線について比較を行なった。各物質の pH 依存性曲線をまとめたグラフを図 4.2.4 に示した。 横軸は最終 pH、縦軸は溶出水銀濃度(mg/L)である。 比較として試薬の HgS の pH 依存性曲線も示した。

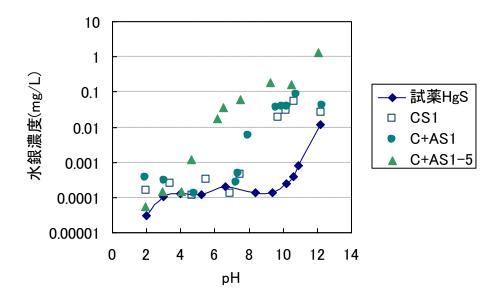


図 4.2.4 各種 HgS の pH 依存性溶解度

いずれもアルカリ性になるにつれて溶解度が上昇することがわかる。ただし、どの pH から上昇するかは物質によって異なった。

CS1 はアルカリ性になるほど溶けやすく pH8 から 10 にかけて急激に溶出濃度が増加した。酸性側とアルカリ性側では 2 オーダー程度の差が生じており、溶出濃度は約 $0.11\sim53$ μg/L であった。 pH8 以上の条件下では環境基準や排水基準を超える値で水銀が溶出することがわかる。

C+AS1 も CS1 と同様にアルカリ性になるほど溶けやすく、pH7~10 にかけて溶出濃度が増加し、酸性 側とアルカリ性側で 2 オーダー程度の差が生じており、溶出濃度は約 $0.26~84\mu g/L$ であり、pH8 では排水基準を超えている。処理時間が短い CS1 に比べ酸性側の溶出濃度が安定しており、十分な時間をかけた 処理によって生成物質である HgS が均一化していることが示唆された。

硫黄が余剰に存在する C+AS1-5 では他の 2 物質と異なり酸性からアルカリ性にかけて徐々に溶出濃度が増加した。酸性側とアルカリ性側で 4 オーダー程度と大きな差が生じており、溶出濃度は約 $0.06\sim1.3$ $\times 10^3 \mu g/L$ であった。他の 2 物質と比べてアルカリ性での溶出濃度は 1 オーダー高い値となった。これは、余剰の硫黄が式 4.2.1 で示すように水銀と錯体を形成して溶解しているためだと考えられる。

$$HgS + S^{2-} \leftrightarrow HgS_2^{2-}$$
 $\ddagger 4.2.1$

この反応により溶出濃度が S/Hg=1 の試料と比べて高く、また pH の変化による溶出濃度の変化が著しく大きくなるため、金属水銀を硫黄を用いて HgS として安定化処理する際には硫黄が余剰に存在しないように十分注意する必要がある。

試薬 HgS は pH10 以上になると溶出濃度が増加するのに対し、安定化 HgS は低い pH からでも溶出濃度が増加することがわかる。特に C+AS1-5 は酸性条件下でも pH が上がると溶出濃度も増加している。

しかし CS1、C+AS1 は試薬と比べて溶出濃度が増加する pH の違いはあるものの、溶出濃度の範囲は同様であるため試薬 HgS と近い挙動を示すことが確認できた。

4.2.3 都市ごみ焼却飛灰

将来的に水銀回収の必要性が低下するため水銀を含む廃棄物は通常の廃棄物として排出される可能性 もある。その場合、水銀は低沸点であるため焼却処理の際に主として飛灰に移行する。そこで焼却飛灰か らの水銀の pH 依存性溶出特性を調べた。

(1) 対象試料の水銀含有量および13号法溶出試験による溶出量

対象とした飛灰は都市ごみ焼却飛灰 2 種類である(それぞれ A、 B とし、以下、飛灰 A、飛灰 B と記す)。 それらに対し環境庁告示 13 号溶出試験と底質調査方法 2 による含有量試験を行なった。図 4.2.5 に底質調査方法による含有量の測定結果を他の金属と併せて示し、表 4.2.4 に 13 号法溶出試験の試験結果を示した。

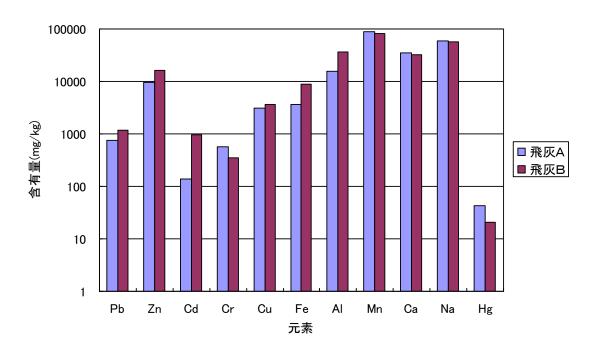


図 4.2.5 対象飛灰中の金属含有量

表 4.2.4 環境庁告示 13 号溶出試験の結果

	溶出濃度 (mg/L)	溶出量 (mg/kg)	含有量 (mg/kg)	最終 pH	溶出率(溶出量/含有量)
焼却飛灰A	0. 81	8. 1	42	7. 9	19. 4%
焼却飛灰B	0. 0037	0. 037	21	10. 0	0. 18%

表 4.2.4 よりそれぞれの溶出挙動を見てみると、飛灰Aでは溶出濃度は 0.81mg/L であり含有量も溶出量も高く、溶出率は約 20%である。13 号法試験による総水銀の埋立基準は 0.005mg/L であることから飛灰Aは中間処理が施され溶出を抑制した後最終処分されることになる。飛灰Bでは埋立基準を満たしているのでそのまま最終処分されることになるが、含有量は同じレベルであり、何らかの要因で溶出しやすい条件になれば飛灰中の水銀が溶出し水銀汚染を招く可能性があるとも考えられる。

最終 pH は、含有量が高い焼却飛灰Aは pH は 8 であり中性に近いが、含有量が低い焼却飛灰 B は pH10 でありアルカリ性であった。

次に、水銀の含有量を比較すると飛灰Aで42 mg/kg、飛灰Bで21 mg/kgであり2倍程度の差があるが、一般的な飛灰の水銀含有量が $0.23\sim29$ mg/kg³ や $0.9\sim63$ mg/kg⁴ と報告されていることを考えると、いずれも高含有量であるといえる。ただし、13 号溶出試験による溶出率は100 倍程度と大きく異なっている。貴田ら ⁵ が、高い含有量で高い溶出量、すなわち溶出率が高く環境へのリスクが顕在化している飛灰と、高い含有量で低い溶出量、すなわち潜在的リスクが高く、条件によりリスクが顕在化する飛灰があると指摘しているとおり、この $2\sim00$ 飛灰についても、飛灰Aは高含有・高溶出型、飛灰Bは高含有・低溶出型と分類できる。したがって条件変動によるこれらの溶出性の変動を把握し、特に飛灰Bの潜在的リスクを評価しておくことは重要である。

(2) pH 依存性試験での溶出量

以上の観点から、pH が変動した場合の水銀の溶出挙動を調べた。

各焼却飛灰 $2g \ge pH$ 調整溶媒(NaOH もしくは HNO3) 20mL を遠沈管(PP 製)に入れ、室温で毎分 200 回で 6 時間水平振とうした。振とう後、遠心分離し上澄み液を孔径 $0.45\mu m$ のメンブランフィルター を用いてろ過した後、pH メーター(ガラス電極式水素イオン濃度指示計、東亜ディーケーケー社製)で溶液の pH を測定した。濾液中の水銀濃度を水銀分析装置 RA-3(日本インスツルメンツ社製)を用いて還元気化原子吸光法で測定した。また、飛灰Aは埋立基準を満たしていないことから、飛灰Aのキレート処理物についても同様に試験を行なった。使用したキレート薬剤は K 社提供の重金属用キレート剤で、処理の条件は薬剤添加率 5%、水添加率 20% とし 7 日間室内で養生した。

実験により得られた都市ごみ焼却飛灰からの水銀の pH 依存性溶出曲線を図 4.2.6 に示す。

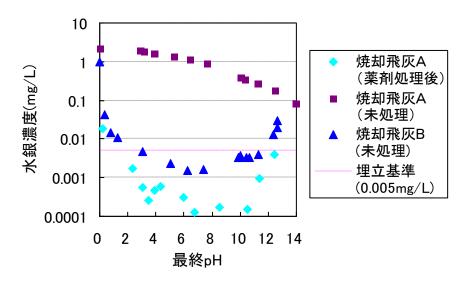


図 4.2.6 各焼却飛灰からの pH 依存性溶出挙動

・飛灰A(高含有・高溶出型)と飛灰B(高含有・低溶出型)の比較

図 4.2.2 より、水銀溶出率の高い飛灰Aは酸性で溶出しやすくアルカリ性で溶出しにくい結果となった。 溶出濃度は $8.3 \times 10 \cdot 2 \sim 2.2$ mg/L であり、いずれの pH でも溶出率が高く埋立基準 0.005mg/L を超えていた。

水銀溶出率の低い飛灰Bは中性付近で溶出しにくく酸性・アルカリ性条件下では高濃度の溶出を示した。溶出濃度は全pH域では $1.5 \times 10^3 \sim 1.0 mg/L$ であり酸性・アルカリ性では埋立基準を超えていたが、実環境中でも観測される $pH4 \sim 12$ の範囲に限れば $1.5 \times 10^3 \sim 4.7 \times 10^3$ mg/L であった。埋立基準をかろうじて満たしているため未処理のまま埋め立てられることになるが、pH2 未満または 12 以上など極度の酸性・アルカリ性であると溶出率の高い飛灰Aと同程度の溶出濃度になり得ることから処分場内部での水銀汚染の危険性がある。

また含有量に大きな差はないにもかかわらず、飛灰によって溶出量や pH 依存性が違う理由としては、飛灰中の水銀の存在形態(化学種)が異なっている可能性が考えられる。特に pH 依存性曲線での挙動が異なることが、化学種の違いを示唆している。飛灰中の水銀の形態は、廃棄物燃焼ガス中の水銀形態が参考になると考えられる。燃焼ガス中では水銀は Hg もしくは HgCl₂が大半を占め、焼却条件などによってその分配が異なり、その他の水銀化合物は非常に少ないとされている 6 。 また燃焼ガス中水銀のバグフィルタによる吸着除去においては、一般的には HgCl₂が吸着除去されるが飛灰種によっては Hg の方が除去されやすいこともある 7 ということから、飛灰の水銀の存在形態は Hg または HgCl₂が主であると考えられる。そして、それらの水溶解度は水銀濃度換算値で Hg が 0.02mg/L、HgCl₂が 48g/L であり HgCl₂の溶解度のほうが非常に高い。したがって、高溶出率の飛灰Aには HgCl₂が、低溶出率の飛灰Bには Hg が 94 を存在するのではないかと考えられる。

・飛灰Aのキレート処理前後での比較

焼却飛灰Aのキレート処理前後の溶出濃度を比べると、溶出濃度は $1.3\times10^4\sim1.8\times10^2$ mg/L であり溶出濃度が $8.3\times10^2\sim2.2$ mg/L である未処理の飛灰と比べて大きく低減された。また未処理飛灰はアルカリ性から酸性にかけて徐々に溶出濃度が増加していくという挙動を示したのに対し、処理後の飛灰ではpH4

以下やpH11以上の範囲で酸やアルカリが強くなっていくと溶出濃度が増加するという挙動を示し、pH4から 11 の範囲では溶出濃度は低く保たれていた。このことからキレート処理前後の飛灰では pH 依存性溶出挙動が大きく異なるといえる。

またキレート処理飛灰における最大溶出濃度と最小溶出濃度を比べると、最大で2オーダー程度の差があり、溶出しやすい強酸、強アルカリ条件では埋立基準(0.005 mg/L)を超える濃度で溶出した。また、 13 号法試験による溶出濃度はキレート処理によって4オーダー程度低減できていたが、pHが1よりも低い範囲での溶出濃度は2オーダー程度しかないことから、溶出しやすいpH条件下ではキレート処理による低減効果は低下すると考えられる。しかし、 $pH2\sim12$ の範囲のみに限れば、溶出濃度は $1.3\times10^4\sim9.3\times10^4 mg/L$ と埋立基準を下回っているため、極端に高い、もしくは低いpH条件にならない限り、安全性は高いといえる。

4.2.4 化学平衡計算ソフトを用いた溶出促進因子の検討

4.1 で述べた実験結果から、S²イオンが存在するときに水銀が錯体を形成し、溶出が著しく促進することが示唆された。そこで熱力学平衡計算ソフト MINEQL+を用いて水銀溶出を促進する因子とその程度を検討した。

(1) 対象イオン

MINEQL+を用いてアニオン・カチオンが溶液中に共存する時の水銀溶解度の pH 依存性を予測した。 対象イオンは HS、 SO_4 ²、 NO_3 、Cl·、 NH_4 ⁴とした。また、水銀のイオン種としては MINEQL+のデータベースには Hg^2 ⁴がなかったため $Hg(OH)_2$ を代用いた。

(2) 計算結果と考察

図 4.2.7 に、それぞれのケースで予測された水銀の pH 依存性溶解挙動を示す。

酸性側で溶解度が上がるものは、共存イオンが存在しない場合(以下、共存イオンなし、とする)、 NH_4 +、 SO_4 ²、 NO_3 、Cl-が共存する場合であり、アルカリ性で溶解度が上がるものは HS-が共存する場合である。また、共存イオンなし及び SO_4 ²、 NO_3 の共存下ではほとんど同じ挙動を示し強酸性になると溶解度が上がっている。また、 NH_4 +と Cl-の共存下では広範囲の pH にわたって溶解度が高い。HS-の共存下では酸性側の濃度は非常に低いが、pH が 6 以上になると急激に溶解度が上昇し pH12 では 9 オーダー高い値となる。これらのことから、共存イオンがない場合でも平衡状態では排水基準 0.005mg/L などと比較するとかなり高い濃度で水銀が溶解し、溶解を促進する NH_4 +や Cl-共存下ではどの pH においても高濃度の溶出が起こり得るということがわかった。また、HS-によって HgS が形成されれば pH を酸性側に保つ限り、水銀の溶出を非常に起こりにくくすることができるということも確認できた。

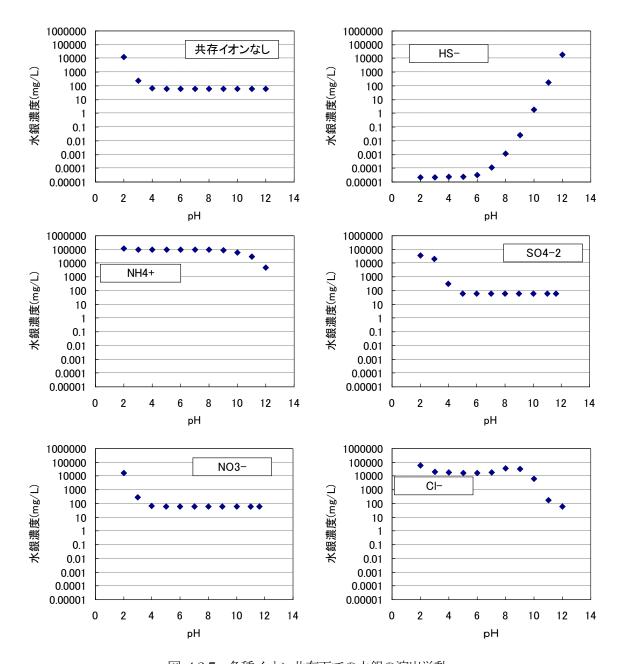


図 4.2.7 各種イオン共存下での水銀の溶出挙動

4.3 水銀汚染制御のバックアップとしての土壌への収着に関する検討

水銀の保管は長期的な保管、たとえば 100 年から 1000 年単位での保管を想定していることから、長期間における水銀保管の途中で事故が起こり、そこから水銀が流出するという可能性も考えられる。また積極的に回収・再利用されなくなった水銀が廃棄物として廃棄物処分場に投入されることも考えられるが、廃棄物処分場では中間覆土が行なわれており、廃棄物から溶出した汚染物質は土壌と接触することになる。これらのいずれの場合にも、水銀汚染制御のためのバックアップとして土壌への収着を利用することで、より安全な水銀の管理ができると考えられる。

そこで、本節では水銀と土壌の相互作用、特に水銀の土壌への収着特性を調べ、収着能力の高い土壌や、 収着に関するメカニズムを調べた。

4.3.1 バッチ試験による収着効果の検討

(1) Freudlich の収着等温線による評価

本項では 6 種類の土壌の Freundlich 型収着等温線を作成し、土壌と水銀が共存するときの水銀の土壌への収着挙動を調べた。

(2) 実験対象土壌

実験に用いた土壌は市販の園芸用土で、特徴を表 4.3.1 に写真を図 4.3.1 に示す。表中の pH は土懸濁 液の pH 試験方法(JGS0211-200*)®を用いて測定したものである。

土壌	特徴	рН	分類
真砂土	花崗岩が風化して一部が粘土化し砂質土壌に変質したもの。関西圏にも 広く存在している。	5.7	沖積粘土
黒土	関東ローム層の表土で有機質を多く含む。地表付近に蓄積した腐植が作った土壌で腐植に富む。	5.6	火山灰土
赤土	関東ローム層の黒土の下層にある土で粘土層を多く含んだ土。	5.9	火山灰土
鹿沼土	噴火によって運ばれてきた浮石質火山砂礫が粒状に風化堆積したもの。 有機物をほとんど含まない。	6.6	火山灰土
富士砂	富士山麓の火山灰土。鉄分を多く含んでいるが、粘性は小さい。排水性が良い。	7.0	火山灰土
荒木田土	灰褐色の沖積粘土。水田土である。有機質を含む。赤土より粘土質であり 腐植質が少ない。	6.9	沖積粘土 (水田土)

表 4.3.1 実験に用いた土壌の特徴 9



図 4.3.1 各種土壌の写真 (上段左から真砂土、黒土、赤土、下段左から鹿沼土、富士砂、荒木田土)

(3) 実験方法

水銀標準溶液($HgCl_2$ in 0.1 mol/L HNO_3 、1000 mg/L)を希釈し0.01、0.1、1、5、10 mg/L に調整した。その際に NaOH で pH を約 6 に調整した。テフロン製の瓶に水銀溶液 30 mL と、土壌を水銀溶液の1%である0.3 g 添加した。実験に用いた土壌は団粒を乳鉢で軽くすりつぶし恒量になるまで(96 時間)

 $\log X = \log k + n \log C \qquad (\vec{\lesssim} 4.3.1)$

(4) 実験結果と考察

また、得られた各土壌の Freundlich の収着平衡定数 1/n、k、相関係数 R を表 4.3.2 に示した。

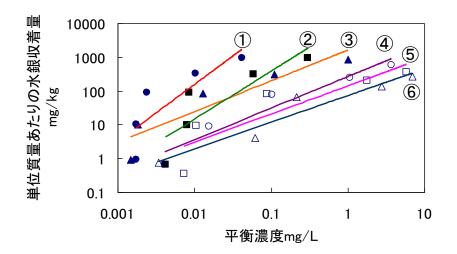


図 4.3.2 土壌ごとの収着等温線

① 土: ●、②荒木田土: ■、③赤土: ▲、④鹿沼土: ○、⑤富士砂: □、⑥真砂土: △

土壌	1/n	k	相関係数 R
①黒土	1. 69	359000	0. 843
②荒木田土	1. 42	9990	0. 866
③赤土	0. 91	1600	0. 924
④鹿沼土	0. 93	262	0. 966
⑤富士砂	0.83	139	0. 882
⑥真砂土	0. 79	72	0. 963

表 4.3.2 Freundlich の収着平衡定数

収着等温線においては、一般に傾き(1/n)が小さいほど低濃度でも収着することができ、切片が大きいほど収着量は大きいと言われている。すなわち図 4.3.2 において左上にあるものが収着能が高いといえ、各土壌の収着等温線を比較すると、関東ロームの黒土や赤土、荒木田土が収着能が高いと示唆された。しかし、黒土、荒木田土は傾き(1/n)が大きいため低濃度での収着量は落ちている。

黒土、荒木田土、赤土において初期濃度 10、5、1 mg/L の 3 点の結果(それぞれ高濃度側の 3 点)のみに着目すると、他の土壌と比べて平衡濃度が低くなっており、水銀収着量が高いことが分かる。ただし、黒土、荒木田土の低濃度側の 3 点は傾きが急になっており、低濃度域では高濃度域と比べて収着力が低下することが示唆された。一方、鹿沼土、富士砂、真砂土は全濃度範囲で傾きが緩やかであるが水銀収着量が低いことから、どの濃度範囲でも水銀をあまり収着しないといえる。このことから、保管中の事故などによる高濃度汚染が起きた場合でも、黒土、荒木田土、赤土では水銀をよく収着し水銀汚染拡大の防止に貢献することができると考えられる。

また、以降の実験では Freundlich の収着等温線で収着性能の高かった黒土、赤土、荒木田土と、関西圏において広く存在している真砂土を使用した。

4.3.2 濃度一定、pH の異なる条件下での収着挙動

本項では濃度を一定にし、pH のみを変えた実験条件で収着力の変動を調べた。

(1) 実験方法

水銀標準溶液($HgCl_2$ in 0.1 mol/L HNO_3 、1000 mg/L)を用い水銀濃度を 9 mg/L に希釈した。希釈の際に水銀溶液の pH が約 1、3、4、7、11、12、13 になるように NaOH もしくは HNO_3 で pH を調整した。テフロン瓶に pH を調整した水銀溶液 30 mL と室温で 24 時間乾燥させた土壌 0.3 g を添加し液固比 100 とし、 $20 ^{\circ}$ 、毎分 200 回で 12 時間水平振とうさせた。振とう後、遠心分離を行い、pH を測定した後、上澄み液を孔径 $0.45 \mu m$ メンブランフィルターで濾過し、濾液の水銀濃度を還元気化原子吸光装置で測定した。

(2) 実験結果と考察

溶液の最終 pH に対する溶解濃度を図 4.3.3 に示した。図の横軸は最終 pH、縦軸は水銀濃度であり、青線は初期濃度(9 mg/L)である。また、各土壌の pH 緩衝能を表すグラフを図 4.3.4 に示した。横軸は初期 pH、縦軸は最終 pH であり、グラフ上の赤い直線は初期 pH と最終 pH が同じ場合であるときの実線である。すなわち酸性側では赤線の上に、アルカリ性側では赤線の下にプロットがあるほど pH の緩衝能が働いているということを示している。

まず収着挙動について考察を行なう。図 4.3.3 より、それぞれの土壌における収着量の pH 依存性を見てみると、黒土では pH6 のときに最も収着していた。酸性側とアルカリ性側の収着量は大きな差はなく、左右対称に近い形で、酸性やアルカリ性が強くなるにつれて収着量が減少していったが pH1 のときでも 11.9%の水銀を収着していた。

赤土では pH8 のときに最も収着していた。 pH が 4 以下になるとほとんど収着は起きていないが、アルカリ性においては pH が上がっても多少は収着し、 pH13 のときでも水銀の約 75%を収着していた。

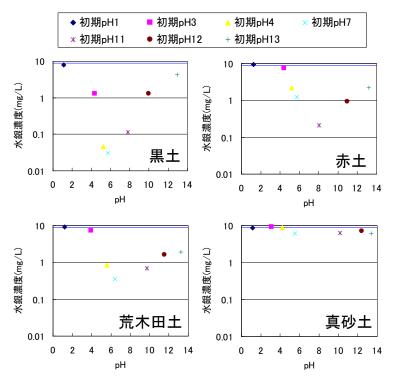


図 4.3.3 pHの異なる条件化での土壌への収着挙動

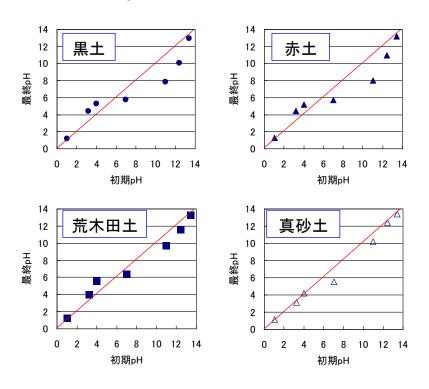


図 4.3.4 各土壌の pH 緩衝能

荒木田土ではpH6の時に最も水銀を収着していた。収着挙動のpH依存性は赤土と似た挙動を示すが、 赤土と比べて全体的に収着量は低い。しかし、pH13のときの収着量は4種類の土壌の中で最も高い値と なった。 真砂土は、もともとの土壌の収着力が低いため全 pH にわたってあまり水銀を収着していなかった。特に、酸性側での収着率は 0%に近く収着効果を期待できないといえる。

黒土、赤土、荒木田土の収着挙動について比較すると、全ての土壌で中性付近において最も収着量が高く、その pH より上がるもしくは下がると収着量が減少していくという傾向は同じであったが、最も収着する pH は黒土、荒木田土で pH6、赤土で pH8 と異なった。また中性付近における収着量が高いのは黒土であり、他の土壌より 1 オーダー低い濃度まで収着できていた。酸性側では pH4 において赤土、荒木田土の収着率が低く 20%程度であったが、黒土では 85.6%収着しており、黒土は酸性側の収着において非常に優位であることがわかった。しかし、アルカリ性において、特に pH13 のときには黒土の収着量は最も低く他の土壌が 75%程度であるのに対し 52.4%であった。

次に土壌の pH 緩衝能に着目した。図 4.3.4 より pH 緩衝能について見ると、黒土と赤土では緩衝能は高く最終 pH を中性に近づけることができている。特に黒土は初期 pH が 12 の溶液の pH を 10 まで下げることができており、最も緩衝能が高いといえる。また荒木田土は図の赤い直線と比較的近い位置にプロットがあり、黒土や赤土と比べると緩衝能は低いといえる。真砂土はほぼ赤線上にプロットがあるため、緩衝能がほとんどないことがわかる。

以上のことから、土壌による収着の pH 依存性は、どの土壌でも中性における収着量が最も高く、pH が上がるもしくは下がるにつれて収着量が減少するということがわかった。したがって、pH 緩衝能が高いほうが収着においても優位であるということが言え、収着量や pH 緩衝能から判断して黒土はかなり水銀の収着に優れているとわかった。

また保管するための化学形態として有力な HgS や HgSe の溶解度がアルカリ側で増加することを考えると、アルカリ側での収着能力は特に重要であり、赤土や荒木田土の収着特性も評価できると考えられた。

4.3.3 カラム通水試験による収着効果の検討

収着特性の把握をより実環境に近い条件で行なうためには、通水による収着挙動を評価する必要がある。 また、同時にバッチ実験によって短時間に得られた収着特性が適切なものかどうかを確認するためカラム 試験を行なった。

(1) カラム試験の実験方法

図 4.3.5 にカラム試験の概略図を示す。カラム内の充填層は通水性を確保するために土壌 10g ケイ砂 40g の混合物とし、1mg/L の $HgCl_2$ 溶液を流量 20mL/h で通水した。図に示すように、カラム通過後のチューブを上部まで引き上げ、浸出水がある程度溜まるようにした。採水時は採水口の T 字コックを回し、採水口以降に溜まっている浸出水を約 30mL 採取し分析に供した。

(2) 実験結果と考察

図 4.3.6 に 4 種類の土壌と実験ブランクであるケイ砂のみの実験結果を示す。それぞれ、浸出水の水銀 濃度と pH の経時変化を示している。また表 4.3.3 には土壌の単位質量あたりの収着した水銀量を示した。

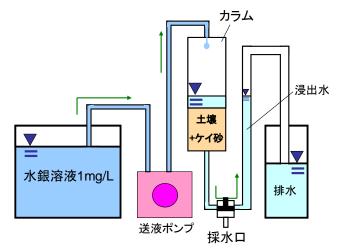


図 4.3.5 カラム試験の概略図

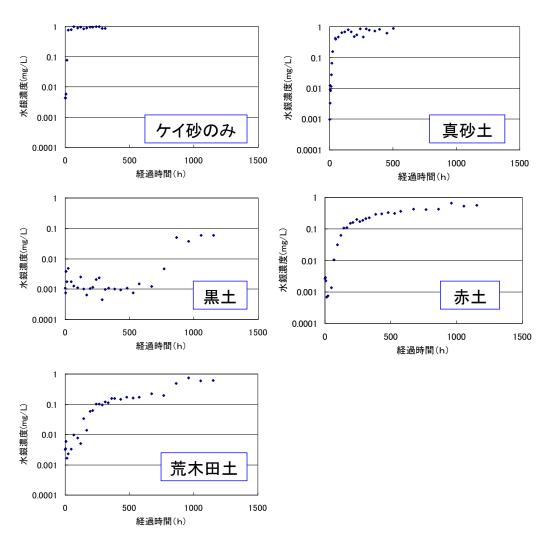


図 4.3.6 各土壌の水銀濃度の経時変化

表 4.3.3 カラム試験による土壌ごとの水銀総収着量と Freundlich の収着等温式から求めた濃度 1mg/L のときの水銀収着量

土壌の種類	総収着量(mg/kg)	破過時間	Freundlich の収着等温式により 求めた水銀収着量(mg/kg)	
ケイ砂のみ	55	68h	_	
真砂土	365	500h	72	
黒土	1530	1200h まで破過せず	359000	
赤土	1160	1200h まで破過せず	1600	
荒木田土	1350	1200h まで破過せず	9990	

図 4.3.6 より、ケイ砂のみの実験では実験開始後すぐに水銀濃度は増加し、68 時間後には破過していたことから土壌以外への収着による水銀濃度の減少の影響は小さいことが確認できる。また、真砂土は約 500 時間で破過しており、通水開始後から 48 時間後には 0.4mg/L、144 時間後には 0.8mg/L と、水銀濃度が1mg/L へ近づいていることや、表 4.3.3 から黒土、荒木田土、赤土と比較して非常に収着量が少ないことから、土壌としての水銀収着効果はかなり低いということがいえる。

黒土はバッチ実験の結果で最も収着力が高かったが、カラム実験でも約700 時間、液固比で1400 に達するまでは排水基準(0.005mg/L)を下回る濃度にまで低減できており、1200 時間を越えても90%以上の水銀を収着できていたことから、収着力が高いということが確認された。そのため、水銀汚染リスクのコントロールには非常に有効であるといえる。

赤土と荒木田土の収着挙動は似ており、黒土のように低濃度で水銀濃度が推移することはなく、通水開始後 150~250 時間の間で 0.1mg/L 程度まで水銀濃度が増加し、それ以降水銀濃度の上昇率が落ち、ゆっくりと水銀濃度が増加していった。これら 2 つの土壌を比較すると、荒木田土のほうが収着力が少し高く、上昇率が抑えられるときの水銀濃度が低く、赤土よりも低い濃度で水銀濃度が推移した。また、実験終了時、すなわち通水開始約 1200 時間のときの水銀収着率は 2 つの土壌とも約 50%程度であった。総水銀収着量も赤土は 1160mg/kg、荒木田土は 1350mg/kg と荒木田土のほうが若干高かった。

表 4.3.3 に示すように、総水銀収着量は黒土が最も高く、図 4.3.6 から破過するまでの時間を推測すると、黒土では水銀濃度は 1200 時間の時点で 0.1mg/L 程度であり、赤土や荒木田土が 0.1mg/L を超えてから 1000 時間経過しても破過していないことを考慮すると、黒土が破過するためにはさらに 1000 時間以上の時間が必要であると考えられる。そのため、最大水銀収着容量は表 4.3.3 の値と比べて 2 倍ほど大きいと考えられる。一方、赤土や荒木田土は 1mg/L に近い濃度まで上昇しており、破過が近いことを示唆していると考えられるため、表 4.3.3 に示した水銀収着量は最大水銀収着容量に近い値であると推測できる。

以上のことから、黒土は他の土壌と比較して水銀を収着する能力の高い土壌であることがカラム試験によっても確認できた。液固比 1400 まで水銀濃度を排水基準値以下に保つことができるという本実験の結果と、数百年間の挙動を把握するための液固比は 100~200 とされている ¹¹⁾ことを考慮すれば、今回の実験結果から、黒土は 1mg/L というかなり高濃度の水銀汚染が起こった場合でも、1000 年以上にわたって水銀濃度を安全な濃度にまで低減できるのではないかと考えられる。

また、カラム試験の結果をバッチ実験結果と比較すると黒土が最も収着力の高い土壌であることは両試験を通じて同じであった。赤土と荒木田土の関係も本カラム試験結果では少し荒木田土のほうが収着力が高いということが言え、Freundlich型収着等温線(図 4.3.2)からも 0.05mg/L 以上の水銀濃度である場合は荒木田土のほうが収着力が高いということが言えるため、バッチ試験による評価は、カラム試験によ

る評価と整合性があることが確認できた。しかし、表 4.3.3 に示したようにバッチ実験によって得られた 結果から Freundlich の収着等温式を外挿して水銀濃度 1mg/L のときの収着量を求めたところ、赤土、真 砂土では比較的近い値となっていたが、黒土、荒木田土では計算による評価が過大評価であり精度の高い 評価はできていないことがわかった。これは、黒土、荒木田土は低濃度側で収着力が落ちるため Freundlich 型収着等温線の傾きが増加していることに起因していると考えられる。よって精確な評価をバッチ実験によって行なおうとすれば、Freundlich 型収着等温線の相関係数が高い値を保つことができる濃度域に分けて評価するべきであると考えられた。

4.3.4 土壌への収着メカニズムに関する検討

重金属の土壌への収着現象に関係する指標のひとつとして、土壌中の陽イオン交換容量(以下、CEC とする)が知られている。そこで、水銀においても収着が陽イオン交換によって行われているのかを調べるために、土壌中の CEC を測定し水銀の収着量との相関を見た。また、土壌中の腐植物質が重金属の移動度や溶解度に大きく影響することが知られているため、フミン酸に水銀が収着しているのか、また収着しているのであればそのフミン酸の分子量がどの程度なのかについて検討した。

(1) CEC と Freundlich の収着平衡定数との相間

CEC は地盤工学会基準 (JGS0000)「土の陽イオン交換容量 (CEC) の試験方法」 $^{12)}$ に基づいて測定した。そして、CEC と収着量の相関を見るため、CEC と 1 n の相関を図 4 3.7 に示した。

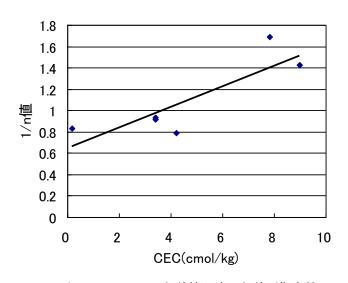


図 4.3.7 CEC と Freundlich の収着等温式の収着平衡定数 1/n の相間

CEC と 1/n 値との相関係数は 0.85 であり、CEC と収着平衡定数 1/n の正の相関が見られた。すなわち CEC が大きいほど Freundlich 型収着等温線の傾きは大きいということが示唆された。しかし、CEC が 4 前後であった赤土、鹿沼土、真砂土の 3 つを比較してみると赤土と鹿沼土は 1/n も同程度であったが、真砂土の 1/n の値とは差が生じていた。黒土と荒木田土は、CEC は大きく、1/n も大きかった。富士砂は CEC は極端に小さかったが、1/n は他の土壌との差はあまりなかった。このように、特定の土壌では両者の間の相関はあると思われるが、今回の実験からは全ての土壌と水銀の収着現象が CEC で説明づけられるわけではなく、今後の課題であると考えられた。

(2) フミン酸への水銀の収着特性

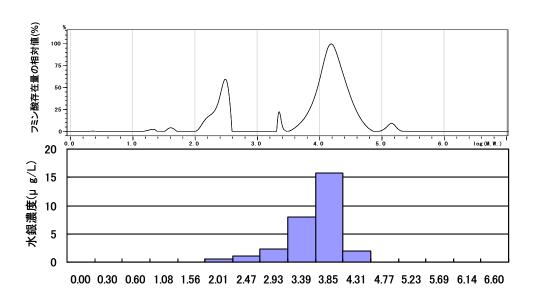
土壌中には腐食物質が広く存在しており重金属の移動度や溶解度に大きく影響することが知られている 13,14。そこでフミン酸に水銀が収着しているのか、また収着しているのであれば、そのフミン酸の分子量 がどの程度なのかについて、ゲル濾過クロマトグラフ (GFC) を用いて分子量分画を行い検討した。

実験方法は以下の通りである。水銀標準溶液を用いて 10 mg/L の水銀溶液を作製し pH 7 に調整した。次に各フミン酸 40 mg をそれぞれ少量の 0.1 mol/L NaOH で溶かした後、pH 7 に調整し、100 mL までメスアップした。このフミン酸溶液 25 mL に 10 mg/L の水銀溶液を 17.3 mL 加えて混合し、20 °C、200 回/分で水平振とうした。 24 時間後の溶液を採取し、孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターで濾過し、濾液を検液とした。こうして得た検液をゲル濾過クロマトグラフィーにより分画した。時間ごとに排水される 40~120 分の画分を 5 分間ごとに分取し、各画分中の水銀濃度を還元気化原子吸光装置で測定した。

実験結果として、溶液中のフミン酸の分子量分布と各フラクションでの水銀濃度を図 4.3.8、図 4.3.9 に示す。それぞれ上図はフミン酸の分子量の分布を示すものであり、下図は水銀の濃度分布を示している。また、上図の横軸は分子量の対数 (logM) であり、縦軸はフミン酸濃度の最も高いフラクションにおけるフミン酸濃度を 100%とした時の相対値である。下図の横軸は分子量の対数 (logM) であり、縦軸は各フラクション中の水銀濃度 (μg/L) である。また両者の横軸はスケールを合わせており、フミン酸の分子量とそのフラクションで検出された水銀が対応するように表示している。

図 4.3.8、図 4.3.9 から水銀の検出されたフラクションにはフミン酸が存在しており、フミン酸の量が多くなるほど水銀濃度も高くなっていることから水銀がフミン酸に収着している可能性が示唆された。

水銀が検出された分子量の範囲は黒土では約10から約170000の分子量、荒木田土では約100から約60000であった。しかしながら、本実験において検出された水銀は全体の5%に留まっており、残りの95%の水銀についての挙動は把握しきれず、支配的な因子については不明であった。しかし水銀が検出された画分とフミン酸が検出された画分がほぼ一致していることから、溶解している水銀がフミン酸に収着して移動している可能性が示唆された。今後は、水銀の回収率を高めるとともに、全水銀の挙動を把握することが必要である。



| logM | 図 4.3.8 | 黒土フミン酸の分子量分布 (上)、水銀濃度の分布 (下)

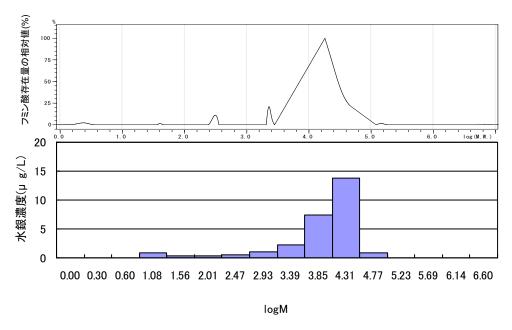


図 4.3.9 荒木田土フミン酸の分子量分布(上)、水銀の濃度分布(下)

4.4 本章のまとめ

本章で得られた結論を以下にまとめて示す。

・ 水銀化合物の pH 依存性溶出試験により、安定な化学種は HgSe と HgS であることがわかった。しかし、アルカリ性側で溶出しやすく HgS は強アルカリになると排水基準値を超えるため保管時の pH 条件には注意する必要があると考えられる。また、メカノケミカル処理によって得られた安定化処理物である HgS の pH 依存性溶出特性は、試薬 HgS と似ているが、溶出濃度が上昇する pH が異なり、また硫黄による溶解促進が起こるため、処理時の硫黄存在量には十分注意する必要がある。

- ・ 熱力学平衡計算ソフト MINEQL+を用いて、さまざまなイオンが共存するときの水銀の溶解挙動を検 討したところ、NH4+、Clが共存するとき、酸性から弱アルカリ性の広範囲の pH にわたって溶解濃 度が高くなり、水銀の溶出を大幅に促進する因子であることがわかった。また HS:共存下では酸性か ら中性にかけては HgS を形成し溶解濃度は環境基準を下回るが、アルカリ性になるほど溶解濃度は増 加し、pH12 では 9 オーダー程度増加した。
- ・ 焼却飛灰からの水銀の pH 依存性溶出挙動は飛灰の種類によって異なるが、それは飛灰中の水銀形態 の違いに起因していると考えられた。またキレート処理した飛灰は、実環境で考えられる pH 範囲で は埋立基準値を超えることはないと考えられた。ただし pH<2 や pH>12 などといった極端な pH 条 件によっては水銀が溶出する可能性も考えられ、一定の注意は必要である。
- ・ バッチ実験とカラム試験によって土壌の水銀の収着性を評価したところ、黒土がもっとも水銀を収着し、水銀漏出時の汚染の拡散を防止できる土壌であると考えられた。また両実験結果の相関は良く、バッチ試験によって水銀吸着能を把握できることが確認できた。またこれらの土壌の CEC と Freundlich の収着平衡定数との間には正の相間があり、CEC が収着現象に関与していることが示唆された。また黒土と荒木田土から抽出したフミン酸の分子量分布と水銀の吸着量を調べた結果、フミン酸に水銀が吸着されていることが示唆された。

本章の参考文献

- 1) 高岡昌輝、福田尚倫:循環型社会における回収水銀の長期安全管理に関する研究(K2147)第2章 長期保管に適切な水銀に関する実験的検討
- 2) 環境省 HP: http://www.env.go.jp/index.html
- 3) 東京都 23 区清掃一部事務組合 HP: http://www.union.tokyo23-seisou.lg.jp/
- 4) 金子栄廣、鈴木義男、板谷真積、島岡隆行、福永勲、吉田義晴、塚本一夫、中原啓介、泉川千秋、村川忠夫:飛灰対策、エヌ・ティー・エス、pp.142,1998
- 5) 貴田晶子、野馬幸生:廃棄物の溶出特性、廃棄物学会誌、Vo1.7,No.5pp.410-421,1996
- 6) 占部武生、横川晴美: ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察、廃棄物学会論文誌, vol.1, No.1, pp.10-18,1990
- 7) 高岡昌輝: 廃棄物燃焼家庭における水銀の挙動と制御、廃棄物学会誌 vol.16, No.4, pp.213-222, 2005
- 8) 地盤工学会基準 JGS0211-200 土懸濁液のpH 試験方法
- 10) 宗宮功、津野洋:水環境基礎科学、pp.76、コロナ社
- 11) 酒井伸一、水谷聡、高月紘 : 溶出試験の基本的考え方、廃棄物学会誌, Vo1.7, No.5, pp.383-393, 1996
- 12) 地盤工学会基準 JGS0000 土の陽イオン交換容量 (CEC) の試験方法
- 13) 廃棄物処分場の有害物質の安全・安心保障、文部科学省 科学技術振興調整費 最終成果報告書、pp.232-234、2006
- 14) 今井章雄: 水環境におけるフミン物質の特徴と役割、水環境学会誌 vol.27 No.2 pp.76-81、2004
- 15) 渡辺彰、藤獄暢英、長尾誠也:腐植物質ハンドブック-標準試料を例にして、三恵社、pp.8-9、2007