

腐植質有機物を利用した水銀等重金属の吸着除去に関する研究

I 自然界における腐植質有機物中の水銀の濃度調査

琵琶湖・淀川水質保全機構 正会員 三井 光彦

京都大学原子炉実験所 正会員 藤川 陽子

1. はじめに

焼却処理の進行につれ、わが国で発生する各種の産業廃棄物は、最終的に無機化される傾向にある。焼却灰の埋め立て処分に伴い、そこから浸出する重金属が、今後問題となる可能性が考えられる。このような重金属を吸着・安定化する材料として、本研究では、土壌や堆肥中に豊富な腐植質の有機物に着目し、各種の検討を行った。本報では、自然界の腐植性物質と金属の結合状態を調査した結果を報告し、続報（藤川他、2001）においては、各種の天然の有機質材料の重金属吸着能をバッチ式試験により検討した結果を報告する。重金属による環境汚染は最も古い環境汚染の形である。過去の汚染の事例を調査する中で、多様な現象が明らかになる。著者らは、水俣湾由来の水銀等の海洋環境中の動態を検討する過程において（例：三井他、2000）、水銀が海洋腐植物質中に多量に含まれることを見出した。そこで、腐植物質と結合している重金属の濃度を広範囲に明らかにするため、各種の自然状態の土壌中の腐植物質についても、水銀濃度を調査した。

2. 実験方法

土壌および堆積物から、腐植酸等をアルカリ抽出法により抽出・精製し、酸分解して、誘導結合プラズマ・質量分析法により重金属元素分析に供した。なお、重金属による移染を防止するため、試料保存ビン・抽出用具等については、ポリエチレン・ポリプロピレンもしくはテフロン製品を予め酸で洗浄したものをを用い、試薬は金属濃度の低い高純度品を用いた。

腐植酸抽出に供した土壌は、水俣湾に隣接した八代海の堆積物4種、茨城県の黒ボク土および褐色森林土、大阪府の赤黄色土、長崎県の褐色森林土であった。陸成土壌については、水銀により汚染された履歴はないと考えられた。

1) 腐植物質抽出

60メッシュ以下に粉碎した土壌等を、窒素雰囲気下で、0.4%の水酸化ナトリウムを用いて90度で30分加熱し、腐植物質を抽出した。ここでは、腐植酸等の抽出効率を高くするため、有機炭素量800mgを含む土壌に対し、240mlの割合で抽出剤を適用することとした（Kuwatsuka et al., 1992）。得られた上澄み液は、粘土等の無機鉱物を除くため、0.45μmのテフロンろ紙でろ過した後、塩酸を用いてpHを1とし、沈殿部を腐植酸、上澄み部分をフルボ酸とした。共沈により腐植酸画分に混入するフルボ酸を除くため、腐植酸を、アルカリ性試薬に再溶解して、pH1条件下で沈殿させる操作を2回、繰り返した。なお、アルカリ抽出過程においては、腐植のみならず、鉄・アルミニウム等が土壌から抽出される。これらの無機物質も沈殿操作において腐植酸と共沈することが知られている（Dolfing et al., 1999）ので、これらの不純物を除くため、0.3Mのフッ化水素酸・0.1M塩酸により、腐植酸画分を3日間にわたり酸洗浄後、真空凍結乾燥して腐植酸粉末を得た。フルボ酸に関しては、透析により脱塩後、真空凍結乾燥して粉末とした。

2) 腐植物質試料の酸分解・測定

腐植物質の粉末はめのう乳鉢で粉碎した上で、硝酸・フッ化水素酸・過塩素酸を添加して、水銀の逸散水銀、重金属、腐植物質、吸着、除去

〒541-0041 大阪市中央区北浜 1-1-30 (財)琵琶湖・淀川水質保全機構 TEL06-6202-1267 FAX06-6202-1317

〒590-0451 大阪府泉南郡熊取町野田 京都大学原子炉実験所 TEL0724-51-2447 FAX0724-51-2620

を避けるためテフロン製密閉容器内に封入して、高圧下で分解した。容器を冷却後、ホウ酸でフッ素イオンをマスキングし、誘導結合プラズマ質量分析装置(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 以後 ICP-MS)により腐植物質中の水銀等の重金属元素濃度を測定した。

3. 実験結果および議論

表-1 堆積物及び土壌中の形態別水銀濃度の測定結果

堆積物及び土壌	水銀濃度 (ppm)	
	腐植酸	フルボ酸
八代海堆積物 (地点 A)	144.5	0.04
八代海堆積物 (地点 B)	49.03	0.02
八代海堆積物 (地点 C)	17.24	0.011
八代海堆積物 (地点 D)	13.53	0.009
長崎県褐色森林土 (4-10cm 深さの土壌から抽出)	0.27	-
茨城県黒ボク土 (0-20cm 深さの土壌から抽出)	1.39	-
茨城県褐色森林土 (0-10cm 深さの土壌から抽出)	2.08	-
大阪府赤黄色土 (0-10cm 深さの土壌から抽出)	6.80	-

但し、茨城県及び大阪府の濃度は加重平均

堆積物及び土壌中の形態別水銀濃度の測定結果を表-1に示す。

八代海堆積物中の腐植酸中の水銀濃度は、土壌中の腐植酸の水銀濃度に比べて、著しく高かった。フルボ酸中の水銀濃度は、八代海の堆積物等についてしか測定していないが、腐植酸中のそれよりはるかに低い濃度であった。なお、腐植酸の性状においては、八代海のそれは灰白色であるのに対し、土壌起源のそれは濃茶色であり、顕著な違いが認められた。これは、一般陸成土壌中腐植物質は、大部分が植物等の腐朽物に由来し、八代海堆積物中のそれはプランクトン等の水棲微生物に由

来するためと考えられる。八代海の腐植物質中の高い水銀濃度は、特に地点 A および B においては、堆積物中水銀濃度自体もこの地域のバックグランド値 (0.1ppm) を上回る約 4ppm 及び 0.8ppm であることから、過去の水俣湾の水銀汚染の影響と考えられる。

腐植物質は、長期間にわたり安定な有機物の存在形態のひとつである。過去に水俣湾に放出され、プランクトン等に濃縮された水銀の一部が腐植として安定化されて底泥中に存在している可能性が考えられる。なお、水俣湾の底泥には、水銀に耐性がありかつ色々な化学形の水銀を揮発化できる微生物の存在が報告されており (Nakamura et al., 1990) 今なお複雑な反応が進行している可能性がある。

陸成土壌については、土壌中水銀濃度は高々 0.2 ppm 程度であるのに比すれば、腐植物質中水銀濃度は高い。土壌微生物の細胞壁への水銀の吸着が高いことを指摘する報告などがあり (Ledin et al., 1997)、微生物活動の関与も考えられる。水銀の腐植物質中へのとりこみ及び安定化に係わる微生物の影響については、更に検討が必要と考えられる。

[参考文献]

- Dolfing, J., Chardan, W. J. and Japenga, J.: 1999, Association between Colloidal Iron, Aluminum, Phosphorous, and Humic Acids, Soil Sci. 164, 171-179.
- Kuwatsuka, S., Watanabe, A., Itoh, K. and Arai, S.: 1992, Comparison of Two Methods of Preparation of Humic and Fulvic Acids, IHSS Method and NAGOYA Method, Soil Sci. Plant Nutr. 38, 23 - 30.
- Ledin, M., Pedersen, K., Allard, B.: 1997, Effects of pH and Ionic Strength on the Adsorption of Cs, Sr, Eu, Zn, Cd and Hg by PSEUDOMONIA PUTIDA. Water Air Soil Pollut., 93, 367-381.
- Nakamura, K., Sakamoto, M., Uchiyama, H., Yagi, O.: 1990, Organomercurial-Volatilizing Bacteria in the Mercury Polluted Sediment of Minamata Bay, Japan. Appl. Environ. Microbiol. 56, 304-305.
- 藤川陽子、池田恵美、三井光彦、菅原正孝、腐植質有機物を利用した水銀等重金属の吸着除去に関する研究 II バッチ試験による各種有機質材料の水銀吸着性能試験、土木学会学術講演会、2001.
- 三井光彦、藤川陽子、浅海洋環境下における水銀移行への底泥浚渫事業の影響に関する文献考察、— 水俣のデータに学ぶ —、土木学会学術講演会、VII-116, 2000