

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

京都大学原子炉実験所

正会員 藤川 陽子

京都大学原子炉実験所

池田 恵美

新 洲

正会員 三井 光彦

大阪産業大学人間環境学部

正会員 菅原 正孝

[はじめに]

一般に、腐植質の有機物は、重金属に対して、しばしば高い親和性をもつことが知られている（例：Wallschläger et al., 1998, Fujikawa and Fukui, 2001）。この理由として、腐植が環境水中で負電荷を持ち、水中で陽イオン形であるような重金属を吸着しやすいこと、腐植中に含まれる官能基が重金属とキレート様の強い結合をすること、等が考えられる。

腐植質の有機物は、表層土壌および各種の堆肥に豊富であり、比較的安価な材料である。本研究では腐植物質の豊富な材料を水中の重金属の吸着除去に利用する可能性を検討するため、水銀の吸着試験を行った。

[実験方法]

実験材料 収着相としては、(1)堆肥A（木材チップより製造）、(2)堆肥B（家畜糞尿より製造）、(3)堆肥C（落葉より製造）、(4)褐色森林土、(5)火山噴出物(砂質)、(6)黒ボク土、(7)市販のフミン酸（Aldrich 社）、を用いた。堆肥AおよびCは、2mmのふるいを通すよう粒径調整を行った。その他の試料は60メッシュアンダーの粒径とした。堆肥試料については購入時の湿潤状態のまま、その他の試料については、風乾後、バッチ法による吸着試験を行った。

吸着試験の方法 吸着試験における液相水としては超純水を用い、固液比（固相乾重 g 対液量 ml）は土壌および堆肥については1対2.5、市販フミン酸については1対10とした。重金属添加前に、液相のpHおよびECを平衡化させるために、約10日間の調整期間を設け、液相水のpHおよびECを監視した。なお、本研究では、液相水のpHはわが国の自然土壌の状態に合わせて弱酸性を基本として実験を行うこととし、調整期間中に液相がアルカリ性に転じた場合は、塩酸を滴下してpHを7程度まで下げている。液相水の状態が安定した後、水銀等を含む重金属の混合標準液を液相水体积あたり100ppbになるように添加して、収着試験を開始した。ブランク試験も並行して実施し、吸着開始直前までに液相水中に固相から浸出した重金属の寄与ならびに容器の器壁への重金属元素吸着について後の分配係数算出時の補正の参考とした。吸着開始後、1, 8, 24, 48, 168, 336, 504時間後の液相水を少量ずつ採取・0.45μm孔径でろ過して、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析装置、横河アナリティカル製 HP-4500）による金属元素分析に供し、吸着平衡到達を確認した。液相水のpHおよびECの経時変化も同時に測定した。

腐植酸抽出分析 吸着実験開始前および終了後の、堆肥A, B, Cおよび褐色森林土、黒ボク土について、腐植酸を抽出し、ICP-MSによる金属元素分析に供した。腐植酸抽出法ならびにICP-MS分析の試料前処理法は、前報（三井他、2001）にて示した通りである。

[実験結果および議論]

吸着開始後、504時間経過時の水銀の固液間収着分配係数 K_d [m^3/kg] とその時のpHの相関を図1に示す。ここで、 K_d は、次式によって算出している。

$$K_d = (V/m) (C_b/C - 1) \quad (1)$$

水銀、重金属、腐植物質、吸着、除去

〒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

なお、式(1)中、 V は液相水の量 (m^3)、 m は固相試料の乾燥重量 (kg)、 C_b はブランク試験の液相水中の水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)、 C は、吸着試験時の液相水中の水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)、である。

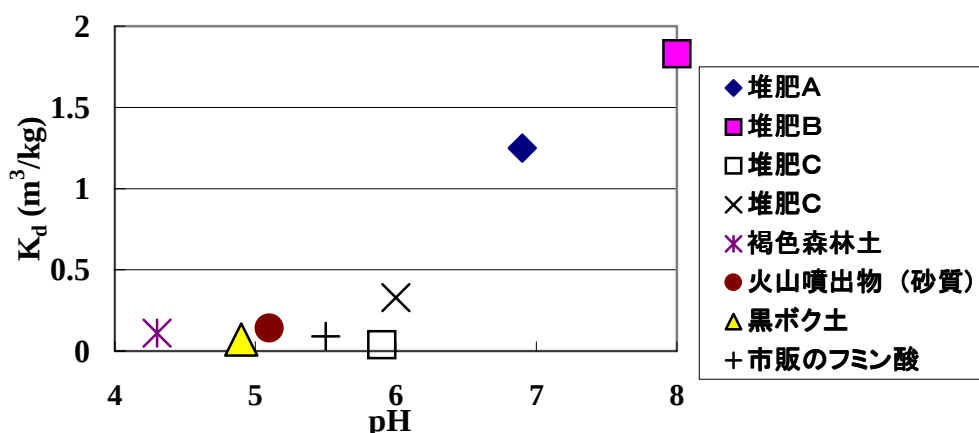


図1. pH と K_d の相関図

図1に示されるように堆肥AおよびBは土壤等比べて K_d も高いが、pH も高い。高いpH条件ほど、固相が正電荷に帯電しやすいこと、金属の沈殿が起こりやすいこと、により、 Hg^{2+} 形陽イオンとして添加した水銀については、 K_d が高くなることになる。堆肥に固有な成分の水銀の吸着への寄与度、吸着された水銀のpH等の液相水の変化に伴う再脱離の可能性は、図1のデータのみからでは判断が困難であった。

表1に、吸着前後の腐植酸中の水銀濃度と、それから推定した、腐植酸中にとりこまれて存在している水銀の割合を示す。表1を前報の結果と比べると、吸着実験終了後の腐植酸中の水銀濃度は堆肥A、褐色森林土において高いが、水俣の地点Aで見られた100ppm超の高濃度には至っていない。水俣の腐植酸については、水俣湾の汚染時の水銀を濃集した微生物が起源物質となっていることが高濃度の原因とも考えられる。水系からの水銀除去を効率的にすすめるには、生物による濃縮プロセスを利用することが有効と推察される。

固液間分配比の大きさおよびいったん吸着された水銀の安定保持能力に関しては、本研究で用いた材料のうち、堆肥Aが優れていた。すなわち、表1の結果から、堆肥の中では、堆肥Aが、土壤のうちでは、黒ボク土が、腐植酸にとりこまれた水銀の割合が高く、 K_d は堆肥Aが黒ボク土に比して高い。腐植酸は長期にわたり安定な有機物の形態のひとつであり、また本研究では、分析に供する腐植酸には、腐植酸と半非可逆的な結合をしている金属しか含まれないように精製を重ねていることから、腐植酸中に検出された水銀は吸着相側に安定的に保持されている、とみなすことができる。水銀の K_d と腐植酸への取り込み割合が高い堆肥Aは、安価で豊富な腐植質有機物を利用した水銀の吸着材という本研究の観点から言って、好ましい材料と言える。

表1. 堆肥・土壌試料の腐植酸中に取り込まれた水銀の割合および濃度

	吸着実験開始前の 腐植酸中水銀濃度	吸着実験終了後の 腐植酸中水銀濃度	吸着したうち腐植酸 に移行した割合	系に投入したうち腐植酸 に移行した割合
堆肥A	2.9 ppm	17 ppm	40%	40%
堆肥B	N. D.	3.0 ppm	6%	6%
堆肥C	1.8 ppm	3.4 ppm	34%	7%
褐色森林土	6.8 ppm	20 ppm	39%	21%
黒ボク土	N. D.	2.8 ppm	100%	36%

[参考文献]

Wallschlager, D., Desai, M. V. M., Wilken, R.-D., How Humic Substances Dominate Mercury Geochemistry in Contaminated Floodplain Soils and Sediments. J. Environ. Qual., v 27 n 5, 1044 (1998).
 Fujikawa, Y. and Fukui, M., Vertical Distribution of Trace Metals in Natural Soil Horizons from Japan, Part 2. Effects of Organic Components in Soil. Water Air Soil Pollut., 25 pp., 2001 (in press).
 三井光彦、藤川陽子、土木学会学術講演会、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 (2001)。