

一般廃棄物焼却灰由来の腐植物質と重金属の錯体形成に関する研究

九州大学大学院 学生会員 ○横畑一也
 " 正会員 高橋史武
 " フェロー会員 島岡隆行

1. 目的

一般廃棄物焼却灰主体の埋立地では、重金属や有害化学物質が埋立完了後も埋立廃棄物中に残存し続けている。よって、埋立完了後の跡地利用を促進するためにも、適切なリスク管理が求められているが、その長期的動態を科学的根拠をもって解明することは困難である。焼却残渣中の重金属や有害化学物質は有機物の腐朽過程で生成される腐植物質と錯体を形成し、埋立地内部で吸着・再溶出を繰り返しながら移動するなど複雑な挙動をされると考えられている。このことから、腐植物質と重金属の相互作用を明らかにすることは埋立地内での重金属の長期的動態を解明する上で必要である。本稿では、焼却灰主体の埋立地における腐植物質と重金属の錯体形成を定量的に検討することを目的とした。本稿では重金属の中でも有機物との結びつきが強いと報告されている銅に着目して、焼却灰試料より抽出した腐植物質（本稿ではフルボ酸）と銅イオンの錯体形成実験を行い、NICA-Donnan モデルを用いて実験結果を説明できるか検討した。また、焼却灰由来の腐植物質と自然環境由来や泥炭由来の腐植物質の重金属との錯体形成における違いについても考察した。

2. 内容

2-1. 腐植物質抽出実験

アメリカ合衆国 A 州の焼却灰主体単独埋立地において試料を採取した。埋立後約 20 年経過した焼却灰 120 g を風乾し、これを試料として腐植物質(フミン酸, フルボ酸, ヒューミン)の分離・抽出・精製を行った。なお、抽出方法は図 1 に示す国際腐植物質学会法 (IHSS 法) に準拠した。

2-2. 銅とフルボ酸(焼却灰由来)の錯体形成実験

酸-塩基滴定実験, pH スタット実験を行うことで銅とフルボ酸の錯体形成量を定量的に評価した。

酸-塩基滴定実験ではイオン強度を約 0.005 M に固定した NaNO₃ に 0.001 M NaOH を 0.1 mL ずつ滴定することで pH の変動(4 ≤ pH ≤ 8)と滴定量の関係を調べた。実験はフルボ酸を添加していない NaNO₃ 溶液のみの場合と NaNO₃ 溶液にフルボ酸を添加した場合の 2 回行い、両者の差からフルボ酸の pH の増加に必要な塩基の量を算出した。

pH スタット実験では、図 1 の操作 6., 7.において疎水性有機物である腐植物質(フルボ酸)を選択的に吸着する樹脂(Supelite DAX-8)に吸着した成分を洗い出したものをフルボ酸溶液として行った。フルボ酸溶液 40 mL に銅イオン濃度 [Cu²⁺]₀ が 1.0 × 10⁻⁷ M, 1.0 × 10⁻⁸ M, 1.0 × 10⁻⁹ M となるように Cu(NO₃)₂ をそれぞれ 10 mL 加え、全容量を 50 mL とした。また、緩衝溶液としてエチレンジアミンを 1.0 × 10⁻¹⁰ M となるよう添加した。その後、HNO₃ または NaOH で pH が 6, 7, 8, 9 の順に調整し、24 時間振とうさせた。振とう後に銅イオン電極(8006-10C HORIBA)を用いて銅イオン濃度を測定した。

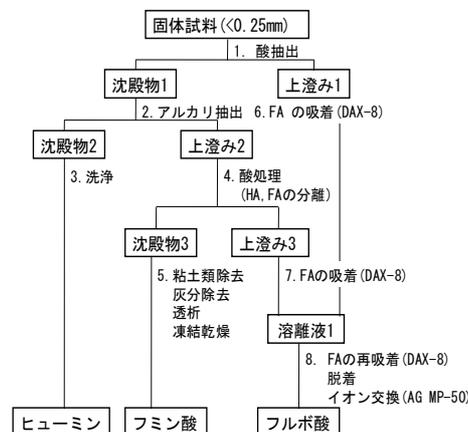


図 1. 固体試料からの腐植物質の抽出方法

表 1. NICA-Donnan モデルのパラメータ

	自然環境由来のフルボ酸	泥炭由来のフルボ酸	スウェーデン焼却灰由来のフルボ酸
Acid-base parameters			
Q _{max1}	5.88	2.3	5.95
Q _{max2}	1.86	4.32	0.89
LogK _{H1}	2.34	2.89	2.34
LogK _{H2}	8.6	8.83	8.6
n _{H,1}	0.66	0.869	0.79
n _{H,2}	0.76	0.594	0.76
b	0.57	-0.334	0.57
P ₁	0.59	0.629	0.59
P ₂	0.7	0.423	0.7
Cu complexation			
LogK _{Cu,1}	0.26	0.69	0.34
LogK _{Cu,2}	8.26	0.538	7.27
n _{Cu,1}	0.53	7.41	0.57
n _{Cu,2}	0.36	0.349	0.36

[キーワード] 腐植物質, 重金属, 錯体形成

〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

Tel: 092-802-3431 FAX: 092-802-3432 E-mail: yokohata@doc.kyushu-u.ac.jp

2-3. 銅とフルボ酸(自然環境由来, 泥炭由来)の錯体形成計算

自然環境由来および泥炭由来のフルボ酸は表 1 に示す値²⁾を用い, Visual MINTEQ®等を使用してフリーの銅イオン濃度を計算した。

2-4. 実験結果

酸-塩基滴定実験の結果より, Donnan ポテンシャルを算出し, NICA-Donnan モデルに適用した。図 2 は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1.0 \times 10^{-7}\text{M}$, $1.0 \times 10^{-8}\text{M}$, $1.0 \times 10^{-9}\text{M}$ 添加時のそれぞれの測定値と NICA-Donnan モデルによる計算値(焼却灰由来, 自然環境由来および泥炭由来のフルボ酸)を示したものである。pH が高くなるに従って, 溶解する銅イオン濃度が減少していた。アルカリ条件ではフルボ酸のカルボキシル基だけではなくフェノール基も錯体形成に強く関与してくることが原因として考えられるが, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の形成も銅イオンの濃度減少に対して無視できない要因となっていることが Visual MINTEQ®の計算より示唆された。測定値と計算値を比較してみると, 図 2(a)においては pH 7.89, (b)においては pH 7.31 での値が計算値と比較して少し低い値を示しているが, 自然環境由来や泥炭由来のフルボ酸よりも OLLSON ら¹⁾(2007)によって報告されている焼却灰由来のフルボ酸と良い一致を示した。また, 焼却灰由来のフルボ酸の銅との錯体形成能は, 自然環境由来と泥炭由来のフルボ酸の間であった。フルボ酸と銅との錯体形成にはフルボ酸中のカルボキシル基およびフェノール基が主に関与しており³⁾, 焼却灰由来のフルボ酸は他のフルボ酸とは異なった性状(化学構造やフェノール基/カルボキシル基の数など)を有することが錯体形成能の差異に影響を与えていると示唆された。OLLSON ら¹⁾はスウェーデンでの一般廃棄物焼却灰を室温で 4 ヶ月間保持したのから抽出したフルボ酸であり, 本稿ではアメリカの焼却灰主体埋立地で約 20 年経過したものから抽出されたフルボ酸である。両者は, 焼却灰中でフルボ酸が生成されるまでの環境が大きく異なっていたが, フルボ酸の銅との錯体形成能は概ね近い値を示していた。焼却灰中のフルボ酸の生成源としては, 焼却灰中に残存する有機物由来のものと, 焼却灰中で増殖・死滅した菌体由来のものが考えられる。残存有機物は焼却灰の性状によって異なると考えられ, 残存有機物由来ではなく微生物菌体由来が主なフルボ酸生成源である可能性が示唆された。

3. 結果

本稿では, 埋立地で約 20 年間経過した焼却灰から抽出したフルボ酸と銅との錯体形成実験を行った。NICA-Donnan モデルを用いた場合, 同じく焼却灰(4 ヶ月間室温で保持)から抽出したフルボ酸に関して報告されているパラメータでの計算結果と実験結果は良い一致を示し, 自然環境由来および泥炭由来のフルボ酸のパラメータでの計算結果とは著しく異なった。この結果は, 焼却灰由来のフルボ酸が焼却灰中に残存する有機物由来のものではなく, 焼却灰中で増殖・死滅した菌体由来のものが主な生成源である可能性が考えられる。また, 結果より焼却灰由来のフルボ酸は自然環境由来のフルボ酸よりも銅との錯体形成能は小さく, 泥炭由来のフルボ酸よりも大きくなることを確認した。

[出典](1)SUSANNA OLLSON ら: Environment Science & Technology,41(2007),pp.4286-4291 (2)David G. Kinniburgh ら: Colloid and Surfaces A,151(1999),pp.147-166 (3)石渡良志ら: 環境中の腐植物質 その特徴と研究法(2008)

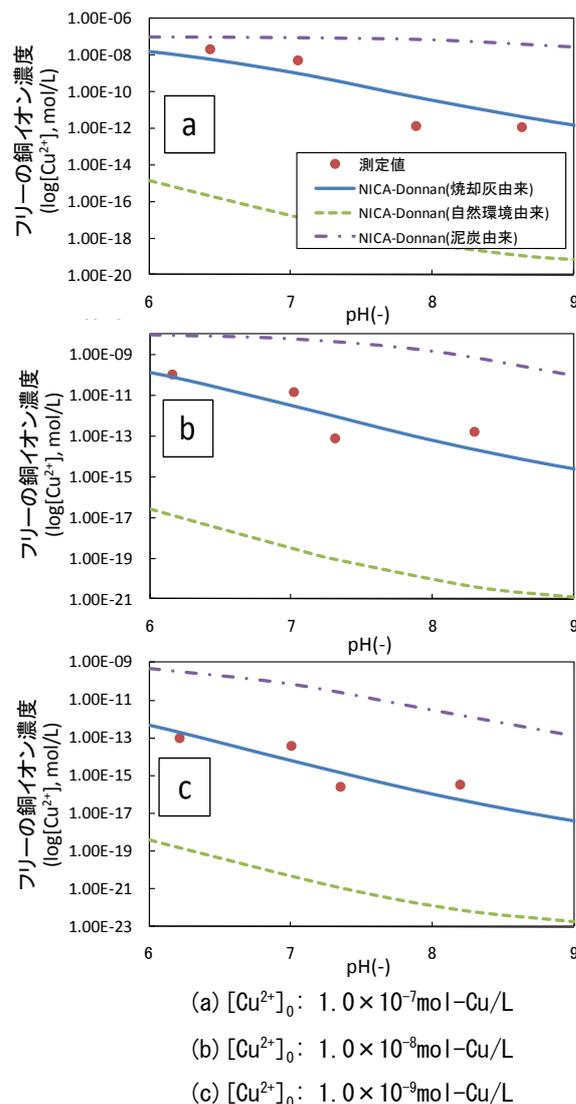


図 2. 各 pH におけるフリーの銅イオン濃度と NICA-Donnan モデルとの比較