

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. はじめに

一般廃棄物焼却灰主体の埋立地では、埋立完了後も廃棄物層内に重金属や有害化学物質が長期的に残存しており、浸出水のモニタリングなどの維持管理を行っている。廃止後の跡地利用を促進する上でも適切なリスク管理を行うことが求められているが、重金属や有害化学物質は炭酸化物・硫酸イオン等との沈澱生成や有機物や鉄水酸化物、粘土鉱物等への吸着・再溶出を繰り返すなど複雑な挙動を示すため、それらの長期的動態を科学的根拠を持って説明することができず、適切な維持管理期間の設定が困難であることや、周辺住民への安心・安全を保障することが難しいといった問題が生じ、跡地利用を促進するための妨げとなっている。このことから重金属の廃棄物層内における長期的な挙動を解明することが、社会的に求められている。重金属の挙動に関しては、水環境分野において有機物の腐朽過程で生成される有機物の一種である腐植物質が重金属との挙動に大きく影響を与えていることが報告されており⁽¹⁾、廃棄物層内でも同様の効果が期待できると考えられている。本稿では、重金属の中でも銅に着目し、一般廃棄物焼却灰試料より抽出した腐植物質と銅の錯体形成実験を行い、それぞれの銅との錯体形成能について評価することを目的とした。また、腐植物質と重金属の錯体形成について一般的に用いられている NICA-Donnan モデルを用いて⁽²⁾⁻⁽³⁾、自然環境由来のフミン酸と一般廃棄物焼却灰由来のフミン酸との錯体形成量の違いについても考察した。

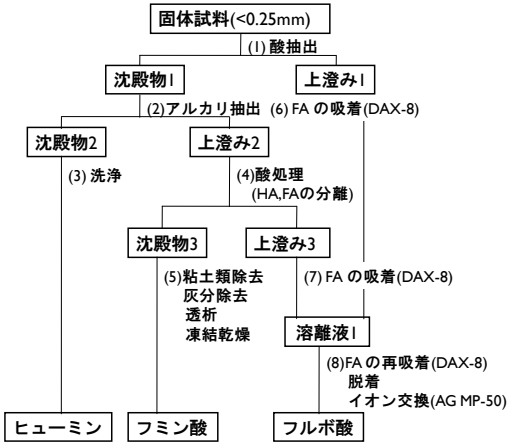


図 1. 腐植物質の抽出実験概要

表 1. NICA-Donnan モデルパラメータ⁽⁴⁾

	自然環境由来のフルボ酸
Acid-base parameters	
Q_{max1}	3.15
Q_{max2}	2.55
$\text{Log } K_{H1}$	2.93
$\text{Log } K_{H2}$	2.55
$n_{H,1}$	0.81
$n_{H,2}$	0.63
b	0.57
P_1	0.62
P_2	0.41
Cu complexation	
$\text{Log } K_{Cu,1}$	2.23
$\text{Log } K_{Cu,2}$	6.85
$n_{Cu,1}$	0.56
$n_{Cu,2}$	0.34

2. 実験概要

2 - 1. 腐植物質抽出実験

本稿では、中田埋立地より採取した埋立後約 13 年経過した焼却灰を風乾し、0.25 mm 以下までふるい分けまたは粉碎した風乾試料 200 g を腐植物質抽出実験の試料として使用した。腐植物質の抽出方法としては、国際腐植物質学会(International Humic Substance Society, IHSS)より標準的な抽出方法として推奨されている国際腐植物質学会法(IHSS 法)に準拠して行った(図 1)。

2 - 2. 腐植物質と銅の錯体形成実験

中田埋立地焼却灰試料より抽出したフミン酸、フルボ酸溶液 40 mL を硝酸銅溶液 10 mL と混合し、銅イオンの初期濃度が 1.0×10^{-6} mol/L, 1.0×10^{-7} mol/L, 1.0×10^{-8} mol/L にそれぞれ調整された 50 mL の試料溶液を作成した(初期腐植物質濃度：40 mg-C/L)。試料溶液に 0.01 mol/L NaOH, HNO₃ を添加することで pH 6~9 の範囲に調整し、24 時間振とうさせた。24 時間振とう後に、銅イオン電極を用いて(8006-10C, HORIBA)を用いて溶液中のフリー銅イオンの濃度とその時の pH を測定した。

[キーワード]腐植物質, 重金属, 錯体

横畑 一也

〒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. NICA-Donnan モデルを用いた銅とフミン酸の錯体形成量の計算

自然環境由来のフミン酸と銅との錯体形成量に関しては NICA-Donnan モデルを用いて算出した。表 1 に示すパラメータを用い, Visual MINTEQ[®]を使用して各 pH における溶液中のフリーの銅イオン濃度の計算を行った。

3. 実験結果と考察

腐植物質と銅の錯体形成実験の結果を図 2 に示す。実験結果より, 全ての pH において焼却灰由来のフミン酸・フルボ酸共に概ね 90%以上の銅イオンと錯体形成していることが確認できた。このことから, 埋立地中に溶存する銅の挙動は腐植物質との錯体によって支配されていることが示唆された。また, 溶液中のフリー銅イオンの濃度が, フミン酸と共存する場合よりもフルボ酸と共存する場合の方が 10 倍程度大きい値を示したため, フミン酸の方がフルボ酸よりも埋立地中の銅の挙動に影響を与えやすいことが考えられる。また, 焼却灰由来のフミン酸と自然環境由来のフミン酸の銅との錯体形成能の比較を行った。比較の結果, 自然環境由来のフミン酸の方が焼却灰由来のフミン酸よりも銅との錯体形成能が大きいことが確認できた。しかし, 初期銅イオン濃度が(a) 1.0×10^{-6} mol/L の場合, pH 8.0~8.5 の範囲においてフリー銅イオンの濃度の急激な低下があり, 自然環境由来のフミン酸よりも焼却灰由来のフミン酸の方が銅との錯体形成能が大きいという結果を示した。原因としては, 測定時の装置の不具合や, その他の生成物が影響を与えている可能性があり, 再測定の必要があると考えられる。さらに, 既存研究においては, フルボ酸の銅との錯体形成能についての評価を行ったが, 自然環境由来のフルボ酸と焼却灰由来のフルボ酸の銅との錯体形成能の比較に関しては, 自然環境由来のフルボ酸が焼却灰由来のフルボ酸よりも銅との錯体形成能は大きいという, 本稿と同様の結果を得ていた⁽⁵⁾。両腐植物質において, 銅との錯体形成能に差異が生じた原因としては, 腐植物質と銅との錯体形成には腐植物質表面に多数存在しているカルボキシル基およびフェノール基が主に関与していると考えられており, 焼却灰由来の腐植物質は他の腐植物質とは異なった性状(化学構造やカルボキシル基/フェノール基の数)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。

4. 結論

本稿では中田埋立地焼却灰(埋立後約 13 年経過)よりフミン酸, フルボ酸を分離・精製し, 銅との錯体形成能について評価した。銅との錯体形成実験の結果, 90%以上の銅が腐植物質と錯体を形成した。このことから, 腐植物質錯体が埋立地中の銅の挙動に大きく作用していることが示唆された。また, 焼却灰由来のフミン酸と銅との錯体形成能は, 焼却灰由来のフルボ酸よりも大きく, 自然環境由来のフミン酸よりも小さいことが確認できた。このことから, 埋立地中の銅の挙動には, フルボ酸よりもフミン酸の方が大きく影響していると考えられる。

[出典](1)石渡良志ら：環境中の腐植物質 - その特徴と研究法 - (2)L. K. Koopal, et al. : Colloid and Surfaces A, 265, 267-275 (2005) (3)M. F. Benedetti, et al. : Environmental Science & Technology, 30, 1805-1813 (1996) (4)Christopher J. Milne, et al. : Environment Science & Technology, 35, 2049-2059 (2001) (5)Kazuya Yokohata, et al. : International Symposium on Earth Science and Technology 2010, 145-148

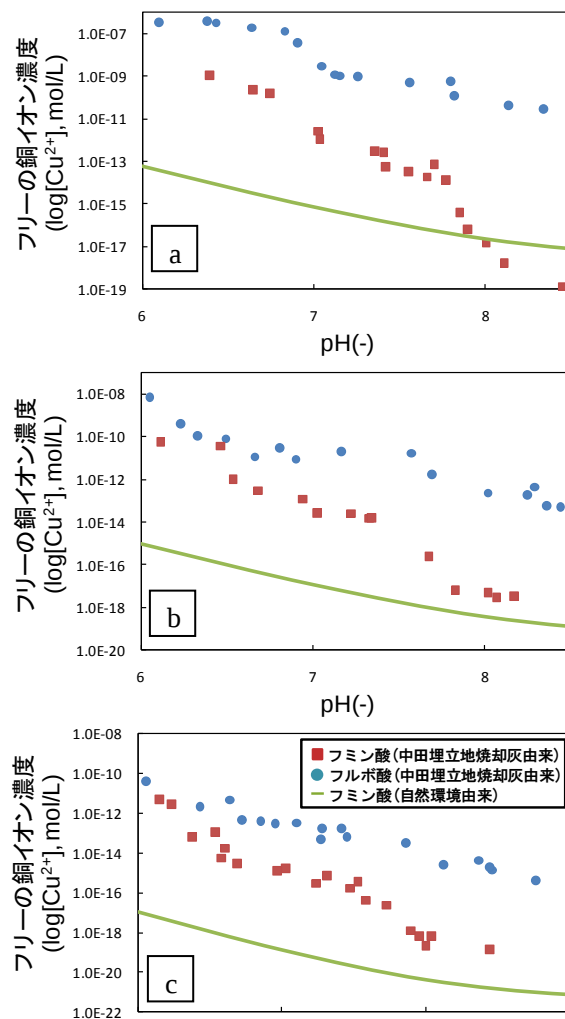


図 2. 各 pH におけるフリーの銅イオン濃度の変化

初期銅イオン濃度 : (a) 1.0×10^{-6} mol/L

(b) 1.0×10^{-7} mol/L

(c) 1.0×10^{-8} mol/L