

京都大学工学部

学生員 ○前田 悠太

京都大学大学院地球環境学堂

フェロー 嘉門 雅史

京都大学大学院地球環境学堂

正会員 勝見 武

京都大学大学院地球環境学堂

張 虎元

京都大学大学院地球環境学堂

正会員 乾 徹

1. はじめに

現在、廃棄物処分場において、浸出水の漏出による周辺環境の汚染が問題となっている。漏出を防ぐために処分場には粘土ライナー等の遮水工が設置されているが、透水性や変形特性のような物理的特性についての議論が主である。しかし、処分場の長期安定性を考慮するためには、生物・化学的側面からも粘土ライナーの性能を評価する必要がある。本研究では、浸出水中に存在する有機物が粘土ライナーによる重金属の吸着特性に与える影響を評価することを目的として、浸出水中の有機物濃度による重金属の吸着量の変化をバッチ試験により実験的に検討を行った。

2. 実験方法

実験は室内バッチ試験を実施した。粘性土（乾燥質量 100g）と溶媒を液固比 10 で混ぜ合わせたものに、有機物（グルコースもしくは酢酸ナトリウム）を所定の濃度で添加した。さらに微生物の栄養素として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ (30 mg/L)、対象重金属として ZnCl_2 (1000 mg/L)、pH の調節のために HNO_3 もしくは NaOH を所定の濃度で加えてサンプルを作製した。使用した粘性土の物性を表-1、実験条件を表-2 にそれぞれ示す。溶媒と

表-1 粘性土の物性

液性限界	60.0 %
塑性限界	32.9 %
礫分 (2mm 以上)	0 %
砂分 (2mm~75 μm)	0 %
シルト分 (75~5 μm)	98.2 %
粘土分 (5 μm 以下)	1.8 %
陽イオン交換容量 (cmol/kg)	4.94

表-2 実験条件

サンプル No.	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	D3
グルコース (mg/L)	0					150					600					1500		
硝酸 (mmol)	6	4	2	0	0	6	4	2	0	0	6	4	2	0	0	6	4	2
水酸化ナトリウム (mmol)	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0

サンプル	E1	E2	E3	E4	E5	F1	F2	F3	F4	F5	G1	G2	G3
酢酸ナトリウム (mg/L)	200					1000					2000		
硝酸 (mmol)	6	4	2	0	0	6	4	2	0	0	6	4	2
水酸化ナトリウム (mmol)	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0

機で 20 時間振とうすることにより、混合を行った。その後、窒素ガスでバブリングしながら、20℃条件下で保管し、

0、10、20、35 日経過後に溶液の pH、 Zn^{2+} 濃度、全有機炭素量 (TOC) を測定した。さらに、40 日経過後に有機物を添加しなかったサンプル (表-2 中の A シリーズ)、およびグルコースを添加したサンプル (表-2 中の B~D シリーズ) に対し、 NaOH を加えて、同じグルコース添加量毎に pH が 7.2、8.2、9.2 と異なるサンプルを作製した。同様に 20 時間振とう、保管した後、0、3、7 日経過後に pH、 Zn^{2+} 濃度、全有機炭素量 (TOC)、酸化還元電位 (Eh) を測定した。

3. 結果と考察

3.1 酸性領域における有機物添加量による Zn^{2+} 溶出量への影響

図-1 はサンプル A の TOC の時間変化を表したグラフである。TOC が時間の経過に伴い減少している理由としては、微生物活動による有機物の分解と、有機物の土粒子への吸着が考えられる。また、有機物を添加していない場合にも、有機物が 80 mg/L ほどあることから、浸出水そのものに 80 mg/L 程度の有機物が存在していたことがわかる。図 2 は Zn^{2+} 濃度が安定したと思われる 35 日後のサンプル A~D の pH と Zn^{2+} 濃度の関係を表したグラフである。これによると、pH が高いほど Zn^{2+} 濃度が小さくなる傾向が

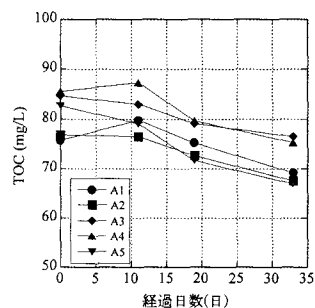


図-1 サンプル A の TOC の時間変化

見られた。一方、同じ pH ではグルコースの添加量の増加に伴い Zn^{2+} 濃度が大きくなる傾向が見られた。この理由としては、粘土が Zn^{2+} を吸着する代わりにグルコースを吸着するため、吸着されなかった Zn^{2+} が大きくなるからであると考えられる。その原因として、土粒子表面は酸性条件下で正に帯電するので、陽イオンである Zn^{2+} よりも、電荷を有さないグルコースの方が吸着されやすくなるということが挙げられる。また、pH が大きいほど Zn^{2+} 濃度が小さくなることも、土粒子表面における正の帯電の度合いが減少することによるものであると推測される。

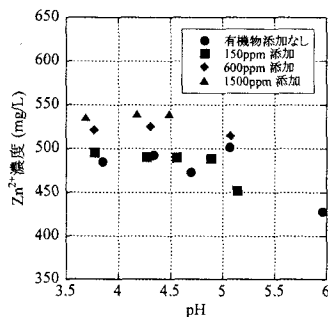


図-2 pH と Zn^{2+} 濃度の関係(グルコース)

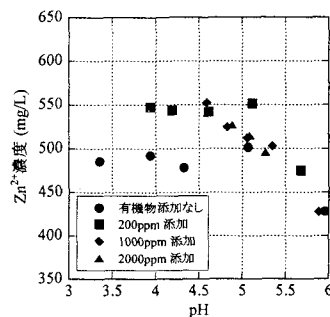


図-3 pH と Zn^{2+} 濃度の関係(酢酸ナトリウム)

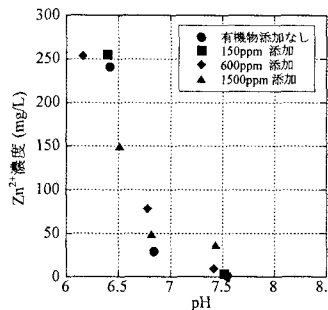


図-4 pH と Zn^{2+} 濃度の関係(グルコース)

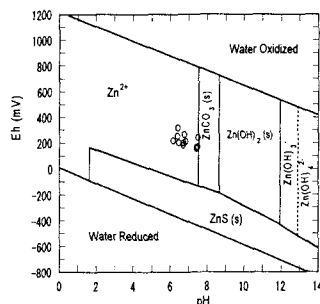


図-5 実験結果と Eh-pH diagram の関係¹⁾

図-3 は Zn^{2+} 濃度が安定した約 20 日後のサンプル E~G の pH と

Zn^{2+} 濃度の関係を表したグラフである。 Zn^{2+} 濃度は酢酸ナトリウムを添加した場合、その添加量に関わらず pH にのみ影響を受けていることがわかる。酢酸ナトリウムが電離して生成される酢酸イオンは負の電荷を帯びているため、正の電荷をまとっている土に容易に吸着されると考えられる。これより、本実験では 200 mg/L で既に土が吸着できる飽和量に達してしまったために、図のような有機物添加量に関わらず、pH のみに依存した Zn^{2+} 溶出挙動の傾向になっていると推定される。

3.2 中性領域における有機物添加量による Zn^{2+} 溶出量への影響

図-4 は初めのサンプル作製から 40 日後にサンプル A~D に NaOH を加え、pH を調節したサンプルの 7 日後の pH と Zn^{2+} 濃度の関係を表したグラフである。グルコースの添加量が多いほど Zn^{2+} 濃度が大きくなる傾向はあるといえるが、 Zn^{2+} 濃度の絶対値は小さく、かつ酸性領域ほどその影響は見られず、pH の違いによる影響の方が大きい。これは、電荷の変化により中性領域ではわずかな pH の違いにより吸着量が大きく変化することが要因として考えられる。よって、中性領域では Zn^{2+} 濃度はほぼ pH により支配されているといえる。図-5 は Eh-pH による土壌中の亜鉛の存在形態をあらわした図¹⁾に 40 日後のサンプル作製から 7 日後の Eh と pH の値をプロットしたものである。この結果と、一般的に pH が低いほど Eh が大きくなることを考慮すると本実験条件下では Zn は沈殿しておらず、Zn の固定機構としては、吸着のみであったと考えられる。

4. おわりに

本研究では、廃棄物処分場における粘土ライナー周辺の重金属の挙動に着目し、浸出水中の有機物量が粘土の重金属吸着特性に及ぼす影響について実験的に検討した。酸性状態の場合、グルコースによる微生物活性を高めるほど Zn^{2+} 濃度が大きくなること、一方酢酸ナトリウムは添加量によらず pH に依存した Zn^{2+} 濃度になることが明らかになった。また、中性状態の場合は、わずかの pH の変化が Zn^{2+} 濃度に与える影響が著しいということが分かった。

参考文献

- 1) Hem, J.D. (1972): Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater, Water Resour. Res., Vol.8, pp.661-678.