

重金属と一般廃棄物焼却灰由来の腐植物質の錯体形成

九州大学工学部 学生会員 ○横畑 一也
九州大学大学院 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、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。埋立完了後の跡地利用を進めるためにも、適切なリスク管理を行うことが求められている。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することにより、埋立地内部を移動して溶出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、重金属と腐植物質と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。本研究では、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を検討した。また、焼却灰由来の腐植物質と自然環境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. 実験概要

2-1. 腐植物質抽出実験

アメリカ合衆国 A 州の焼却灰主体埋立地において 2009 年 9 月に試料を採取した。埋立後 20 年経過した焼却灰 120g を風乾し、これを試料として腐植物質（フミン酸 (HA)、フルボ酸 (FA)、ヒューミン）と非腐植物質の分離・抽出・精製を行った。なお、抽出方法としては図 1 に示す国際腐植物質学会法 (IHSS 法) に準拠して行った。

2-2. 銅とフルボ酸(焼却灰由来)の錯体形成実験

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、実験に供した。フルボ酸溶液 40ml に銅イオン濃度が $1.0 \times 10^{-7} \text{M}$, $1.0 \times 10^{-8} \text{M}$, $1.0 \times 10^{-9} \text{M}$ となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ をそれぞれ 10ml 加え、全容量を 50ml とした。その後、 HNO_3 または NaOH を添加して pH がおよそ 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。なお、測定値は pH, 銅イオン濃度ともに 3 回の測定の平均値とした。この測定値を初期濃度から差し引くことで、フルボ酸への銅イオンの錯体形成量を算出した。

2-3. 銅とフルボ酸(標準)の錯体形成計算

Visual MINTEQ®を用いて、フルボ酸と銅の錯体形成量を計算した。NICA-Donnan モデルにおける各パラメータ値は標準的なフルボ酸の値と、焼却灰由来のフルボ酸の値²⁾を使用した(表 1)。

3. 結果および考察

錯体形成実験の結果を表 2 および図 2 に示す。図 2 は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-7}M 添加時の測定値と NICA-Donnan モデル(焼却灰由来, 標準)の比較を示

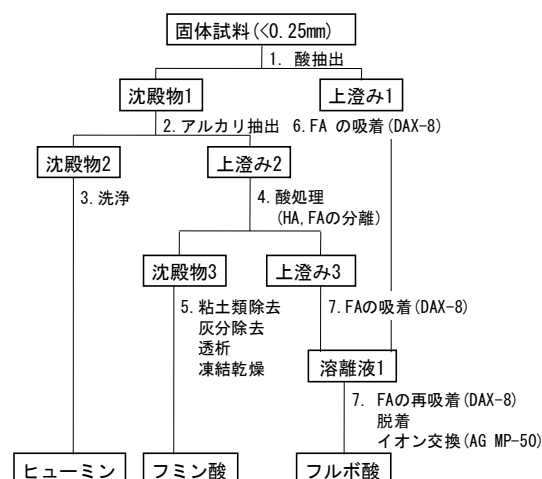


図 1. 固体試料からの腐植物質の抽出方法

表 1. NICA-Donnan モデルのパラメータ

	generic fluvic acid	bottom ash fulvic acid
acid-base parameters		
$Q_{\max 1}$	5.88	5.95
$Q_{\max 2}$	1.86	0.89
$\log K_{H1}$	2.34	2.34
$\log K_{H2}$	8.6	8.6
$n_{H,1}$	0.66	0.79
$n_{H,2}$	0.76	0.76
b	0.57	0.57
P_1	0.59	0.59
P_2	0.7	0.7
Cu complexation		
$\log K_{Cu,1}$	0.26	0.34
$\log K_{Cu,2}$	8.26	7.27
$n_{Cu,1}$	0.53	0.57
$n_{Cu,2}$	0.36	0.36

したものである。図2より pH の増加に従って、溶存する未反応の銅イオン濃度が減少していた。pH=7.081 の時の測定値は他の測定値と比較して特異的に小さいため、実験の不具合によるものだと考えられる。アルカリ条件では $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の形成に有利となるため銅イオンが減少しやすくなるが、予想される減少量より大きく銅イオンが減少しており、フルボ酸との錯体形成によるものと考えられる。測定値と計算結果を比較してみると、本稿での実験結果は標準的なフルボ酸よりも OLLSON ら²⁾によって報告されている焼却灰のフルボ酸と良い一致を示した。標準的なフルボ酸の方が焼却灰由来のフルボ酸よりも銅との錯体形成能が大きく、焼却灰から生成されるフルボ酸は標準的なフルボ酸（自然由来のフルボ酸）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）を有することが分かる。OLLSON ら²⁾はスウェーデンでの一般廃棄物焼却灰を室温で4ヶ月間保持したも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年保持されたものから抽出されたフルボ酸である。よって、フルボ酸生成に至るまでの焼却灰の環境が大きく異なっていた。しかし、両者のフルボ酸ともに銅との錯体形成能は概ね近い値を示した。したがって、焼却灰由来のフルボ酸の特性（銅との錯体形成能）は、フルボ酸が生成される過程での環境条件にあまり依存しない可能性が示唆される。フルボ酸と銅との錯体形成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いると考えられており、これは他の重金属との錯体形成においても同じである。よって銅以外の重金属との錯体形成に関しても、焼却灰由来のフルボ酸はほぼ同一の特性を有し、また、それらは自然由来のフルボ酸とは大きく異なる可能性が考えられる。焼却灰中のフルボ酸は、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主であると考えられる。残存有機物は廃棄物構成や焼却条件で大きく異なると考えられ、菌体由来が主なフルボ酸生成源であることが示唆される。

4. 結論

20年間埋立地で保持され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²⁾での計算結果と実験結果は良い一致を示し、標準的なフルボ酸で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、自然由来のフルボ酸の方が焼却灰由来のフルボ酸よりも銅との錯体形成能は高いことを示しており、また、焼却灰由来のフルボ酸において生成過程での環境条件はフルボ酸の特性（銅との錯体形成能）にあまり影響を与えないことを示唆している。銅以外の他の重金属においても同様の傾向が考えられ、今後の検討課題である。また、日本の焼却灰由来のフルボ酸やフルボ酸以外の腐植物質についても同様の検討を行っていく必要がある。

[参考文献] (1)石渡良志ら：環境中の腐植物質 その特徴と研究法。(2)SUSANNA OLSSON ら(2007)：Copper(II) Binding to Dissolved Organic Matter Fractions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash Leachate, Environment Science and Technology, 41, pp. 4286-4291. (3)JUNGJOON LEE(2006)：BEHAVIOR OF HUMIC SUBSTANCES IN LANDFILLS MAINLY DISPOSED WITH MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION RESIDUES, 九州大学博士論文

表2. 錯体形成実験結果

フルボ酸	
pH	Cu^{2+}
[–]	[mol/L]
$1.0 \times 10^{-7}\text{M}$	
3.215	1.0×10^{-7}
6.419	5.88×10^{-11}
7.081	4.23×10^{-14}
7.889	2.44×10^{-12}
9.078	5.13×10^{-13}
$1.0 \times 10^{-8}\text{M}$	
3.316	1.0×10^{-8}
6.112	1.03×10^{-12}
7.017	3.51×10^{-14}
8.127	1.81×10^{-14}
9.042	4.17×10^{-14}
$1.0 \times 10^{-9}\text{M}$	
3.254	1.0×10^{-9}
6.784	7.9×10^{-15}
7.279	1.81×10^{-16}
7.830	3.13×10^{-15}
8.184	3.39×10^{-16}

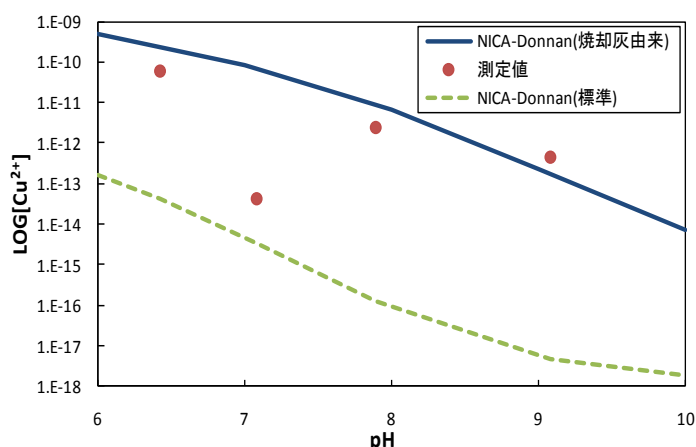


図2. 各 pH における溶存銅イオン濃度（銅の初期濃度： $1.0 \times 10^{-7}\text{M}$ ）と NICA-Donnan モデルとの比較