

粘土鉱物への銅、フルボ酸およびその錯体物の吸着挙動

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、埋立完了後も重金属や有害化学物質が埋立廃棄物中に長期的に残存し続けている。このため埋立完了後の跡地利用や廃止において、適切なリスク管理を行うことが求められている。しかし、重金属や有害化学物質は埋立地内部において有機物への吸着や再溶出を繰り返しながら移動するなど複雑な挙動をすることが知られており¹⁾、長期的動態を科学的根拠を持って説明することを困難としている。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することで、埋立地内部における移動性が増すことが知られている²⁾。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重要であると考えられる。本稿は、腐植物質(フルボ酸)との錯体形成後の銅の挙動を定量的に把握することを目的としている。また、埋立地に遍在し、重金属の吸着特性の高い粘土鉱物(ベントナイト)に着目し、粘土鉱物への重金属吸着実験を行うことで銅、フルボ酸およびその錯体物の吸着挙動に関して考察した。

2. 実験概要

2-1. 試料

銅、フルボ酸およびその錯体物の粘土鉱物への吸着実験を行った。試料としては、入手可能で重金属の吸着に関する研究で広く用いられているベントナイトを使用した³⁾。フルボ酸に関しては、標準試料として国際腐植物質学会(International Humic Substance Society, IHSS)より頒布されているフルボ酸(Suwannee River Fulvic Acid Standard)を使用した⁴⁾。

2-2. ベントナイトへの吸着実験(1)：溶液中に銅のみが存在する場合

硝酸銅溶液 300 mg/L を 500 mL 用意し、1.0 mol/L NaOH, HNO₃ を用いて pH を 5 付近に調整した。pH 調整後、ベントナイト 1.0 g を添加し、スターラーで攪拌した(200 rpm)。一定時間経過ごとにイオン電極(8006-10C, HORIBA)を用いて溶液中のフリーの銅イオンを測定した。銅イオン濃度安定後は、ベントナイトを回収し、凍結乾燥後、1.0 mol/L HNO₃ を添加(L/S=10)、6 時間振とうによる酸抽出を行い、0.45μm メンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行った。ICP-OES を用いてろ液中の銅イオン濃度を測定し吸着量を算出した。

2-3. ベントナイトへの吸着実験(2)：溶液中にフルボ酸のみが存在する場合

フルボ酸溶液 300 mg/L を 500 mL 用意し、1.0 mol/L NaOH, HNO₃ を用いて pH を 5 付近に調整した。pH 調整後、ベントナイト 1.0 g を添加し、スターラーで攪拌した(200 rpm)。一定時間経過ごとに試料溶液を採取し、溶液を 0.45μm メンブレンフィルターを用いてろ過する。ろ液中の TOC 濃度より、フルボ酸濃度の経時変化を評価した。

2-4. ベントナイトへの吸着実験(3)：液中に銅とフルボ酸が共存する場合

硝酸銅 300 mg/L, フルボ酸 1.0 g/L を含む混合溶液を作成し、1.0 mol/L NaOH, HNO₃ を用いて pH を 5 付近に調整した。pH 調整後、24 時間振とうした。24 時間振とう後、ベントナイト 1.0 g を添加し、スターラーで攪拌した(200 rpm)。一定時間経過ごとにイオン電極を用いて溶液中のフリーの銅イオン濃度を測定し、同時に試料溶液を採取し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した後、TOC 濃度を測定した。また、酸抽出後、ICP-OES を用いて銅イオン濃度の測定を行った。ベントナイトに関しては、回収後、凍結乾燥し、酸抽出、アルカリ抽出を行った。両抽出においては、L/S=10 となるように 1.0 mol/L HNO₃, NaOH をそれぞれ加え、6 時間振とう後、0.45 μm メンブレンフィルターを用いて吸引ろ過することで溶液を作成した。ICP-OES, TOC 分析装置を用いてろ液中の銅イオン濃度、フルボ酸濃度を測定し、ベントナイトに吸着された銅およびフルボ酸の質量を算出した。なお、初期の溶液中のフリーの銅イオン濃度(錯体形成終了後)は、Visual MINTEQ

を用いて分析し、算出した。

3. 結果および考察

吸着実験の測定結果を図1, 2に示す。図1は吸着実験(1), (3)の場合における溶液中の銅イオンの経時変化を表し、図2は吸着実験(2), (3)の場合における溶液中のフルボ酸濃度の経時変化を表す。図1より、銅イオンのみの場合よりも銅イオンとフルボ酸が共存する場合の方が溶液中のフリーの銅イオンの濃度が低い値を示した。これは、銅イオンとフルボ酸がすでに錯体を形成していることによるフリーの銅イオンの濃度が低下していたことが影響しているためであると考えられる。また、銅イオンのみの場合は攪拌時間3時間程度で平衡状態に達したが、銅イオンとフルボ酸が共存している場合は、攪拌時間1時間程度で平衡状態に達した。平衡状態に達するまでの時間に差が出た原因としては、フルボ酸との錯体形成により、溶液中のフリーの銅イオン量が少なかったためであると考えられる。図2より、フルボ酸のみの場合は攪拌時間1時間程度で平衡状態に達した。また、銅イオンとフルボ酸が共存する場合においても同様に、攪拌時間初期の段階において平衡状態に達しているのが確認できた。また吸着実験(3)において、酸抽出、アルカリ抽出を行い、ベントナイトへの銅、フルボ酸の吸着量をICP-OES, TOC分析装置を用いて測定した結果を表1に示す。表1より、銅、フルボ酸それぞれに関して、ベントナイトへの吸着量は少量であった。また、銅のみの場合の方が、銅とフルボ酸が共存する場合よりも銅イオンの吸着量は大きくなった。このことから、銅とフルボ酸の錯体物はベントナイトへは吸着しにくく、その大部分が溶液中に残存していることが示唆された。したがって、フルボ酸は銅のベントナイトへの吸着を抑制し、溶出を促進する性質があることが示唆された。銅、フルボ酸の各形態別・各相別の存在量を示したものを図3に示す。図3より、ベントナイトへの銅の吸着量は非常に少なく、溶液中の銅イオンの濃度が減少した原因として、ベントナイトへの吸着以外の要因が大きく関係していることが示唆された。具体的には、銅イオンに関しては、大量の沈澱物が生成していることが確認できたことから、水酸化物態の形成といった沈澱生成がフリーの銅イオン濃度の減少に大きく関係していたと考えられる。

4. まとめ

本稿では、埋立地中に遍在する粘土鉱物への銅、フルボ酸およびその錯体物の吸着特性に着目し、フルボ酸との錯体形成後の銅の吸着挙動について評価を行った。今回は粘土鉱物として、入手可能で重金属の吸着実験で広く用いられているベントナイトを使用した。実験結果より、銅とフルボ酸の錯体物はベントナイトへは吸着しにくく、溶液中に残存しやすいということが示唆された。また、粘土鉱物への吸着は、液相中の銅イオン濃度の減少に影響を与えるが、同様に水酸化物態の沈澱生成も銅イオン濃度の減少に大きく関係していることが示唆された。今後の課題としては、粘土鉱物に吸着している銅、フルボ酸及びその錯体物の吸着量をそれぞれ明らかにし、さらに埋立地中に遍在する粘土鉱物を用いることで、錯体形成後の粘土鉱物への銅とフルボ酸の吸着挙動をより詳細に評価したいと考えている。

[出典] 1)石渡良志ら(2008): 環境中の腐植物質 - その特徴と研究法 - 2) 足立泰久(2003): 土のコロイド現象 - 土・水環境の物理化学と工学的基礎 - 3) B.I.Olu-Owolabi ら(2010): Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from Aqueous Solution by Bentonite Clay Modified with Binary Mixture of Goethite and Humic Acid, Water Air Soil Pollut, 211, 459-474 4) International Humic Substance Society (IHSS): <http://www.ihss.gatech.edu/>

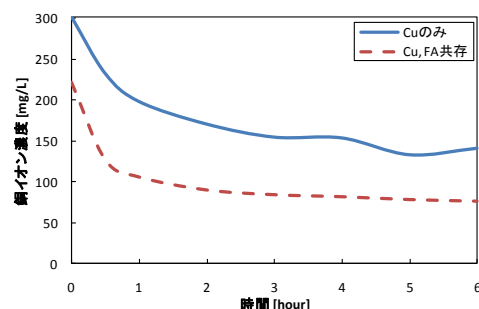


図1. 銅イオンの経時変化(0~6 hour)

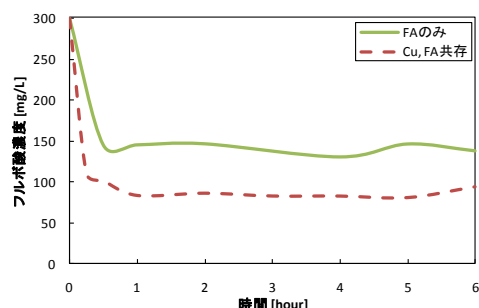


図2. フルボ酸の経時変化(0~6 hour)

表1. 酸抽出、アルカリ抽出結果

		Cu(FA)	
		[mg/L]	[mg]
ICP	Cuのみ	180.5	11.3
	Cu,FA共存(酸抽出)	31.0	4.1
TOC	Cu,FA共存(アルカリ抽出)	42.2	5.6

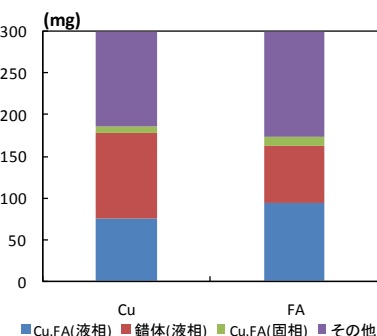


図3. 銅、フルボ酸の各形態・各相別存在量(mg)