

(34) pHの異なる条件下での 水銀化合物の土壌への収着挙動

水谷 聡^{1*}・角谷 和志¹・貫上 佳則¹

¹大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585大阪市住吉区杉本3-3-138)

* E-mail: miz@urban.eng.osaka-cu.ac.jp

水銀の保管時における水系汚染防止の観点から、4種類の水銀化合物の溶解度のpH依存性と、水中に溶解している水銀の土壌への収着特性を調べた。セレン化水銀(II)は全pHにわたって溶解濃度は約0.01~0.2 µg/Lであり、安定な物質であることが分かったが、硫化水銀(II)などと同様にアルカリ性溶液中では溶解濃度は大きくなるためにアルカリ条件下での挙動には注意が必要である。水銀と6種類の土壌に対して Freundlich型収着等温線を作成した結果、関東ロームの黒土、赤土、そして荒木田土が水銀の収着能が高く、地中での水銀保管において汚染拡大を防止するためには優位であることが分かった。また、土壌と水銀の混合溶液の分子量分画によってフミン酸に水銀が収着している可能性が示された。

Key Words : mercury, pH dependency of the solubility, adsorption characteristic to soils, humic acid

1. はじめに

1956年に工場排水中に含まれていたメチル水銀が原因となって起こった水俣病でも広く知られるように、水銀は環境汚染重金属として認識されている。その加工・利用のしやすさから、乾電池、蛍光灯など多くの製品に含まれていたが、人体への毒性や環境汚染が発覚して以来、水銀の使用量削減が推し進められてきた。国際的にも監視・管理する必要性が認識されてきており、国連環境計画、EUやアメリカにおいて水銀削減プロジェクトが進められている¹⁾。

日本でも水銀需要は年々減少しており、さらに将来的に輸出制限が行われる可能性があるため、リサイクル量は減り、今まで回収されていた水銀汚染廃棄物などが、一般環境中や埋立地などで保管され、そこでの水銀量が増加することが予想されている。また、余剰水銀を安全に保管するために、水銀の安全な長期保管方法を確立することが課題となっている。現在、水銀の保管方法として、安定した形態で水銀との反応性が乏しい容器に入れ、地中や地上の保管庫で保管することが検討されているが、その詳細な条件は確立されていない。

そこで、本研究では保管の際の水系汚染の観点から、水銀化合物の安定性と、それらの環境中での移動性を把握するため、水銀化合物の溶解度のpH依存性を調べた。

また、万が一水銀が漏出してしまった場合の、環境での水銀の移動性を把握するために、水銀と土壌との相互作用を検討し、土壌と共存した場合の土壌への水銀の収着特性を調べた。

2. 実験内容と方法

(1) 水銀化合物の溶解度のpH依存性

実環境中では、接触する溶液のpHは変動し、それにより物質の溶出挙動も変化する。また水系を通じた物質移動には溶解度が大きく関係することから、溶媒のpHを変えて水銀化合物の溶解度を測定し、水銀化合物の溶解特性を調べた。

a) 異なる水銀化合物のpH依存性溶解度試験

本実験の対象物質を表-1に示す。水銀化合物の中で、水に不溶・難溶とされているもののうち製品にも利用されているものから4種類を選定した。溶解度はMSDSから転記し水銀濃度として計算し記載した。

表-1 実験対象とした水銀化合物		
化合物名	化学式	水への溶解性 ²⁾
セレン化水銀(II)	HgSe	難溶
硫化水銀(II)	HgS	不溶
塩化水銀(I)	HgCl	難溶(1.2 mg/L, 0℃)
酸化水銀(II)	HgO	難溶(48 mg/L, 25℃)

表-2 実験時の水銀試薬の添加量

化合物の種類	添加量 (mg)	溶解度 (mg/L)	添加量が全て溶けたときの水銀濃度 (mg/L)
HgSe	0.1	不明	24
HgS	0.1	不明	28
HgCl	1.0	12	28
HgO	8.4	48	259

水銀化合物をpHを調整した溶媒に溶解させてその濃度を測定し、pH2～12での溶解度を求めた。

溶媒は蒸留水とし、振とう後の最終pHが2～12で約1刻みになることを目標に硝酸または水酸化ナトリウムでpHを調整した。表-2に示す量の水銀化合物試薬とpH調整を施した溶媒30 mLを遠沈管(50 mL, PP製)に入れ、温度による溶解度変動の影響をなくすために恒温振とう培養機(Bio shaker, TAITEC社製)で温度を20℃に固定した状態で毎分200回で24時間水平振とうした。振とう後、遠心分離し、pHメーター(ガラス電極式水素イオン濃度指示計、東亜ディーケーケー社製)で溶液のpHを測定した。その後、上澄み液を、孔径0.45 μmのメンブランフィルターを用いて濾過した後、濾液中の水銀濃度を還元気化原子吸光装置(RA-3、日本インスツルメンツ社製)で測定した。表-2に実験時の試薬添加量と添加量がすべて溶けた時の濃度を示す。

(2) 土壌への収着特性

土壌と重金属が共存する場合、土壌の収着作用により重金属は捕捉される。この実験では6種類の土壌のFreundlich型収着等温線を作成し、土壌と水銀が共存するときの水銀の土壌への収着挙動を調べた。

a) 水銀濃度の異なる条件下での収着実験

遠沈管に水銀標準溶液 (HgCl_2 in 0.1 mol/L HNO_3 , 1000 mg/L) を希釈し0.01、0.1、1、5、10 mg/Lに調整した。その際にNaOHでpHを約6に調整した。テフロン製のポリ瓶に溶液30 mLと、団粒を乳鉢で軽くすりつぶし恒量になるまで(96時間)風乾後、2mmのあるいにかけた土壌を水銀溶液の1%である0.3 g添加した。恒温振とう機を用いて20℃、毎分200回で水平振とうした。振とう時間は予備実験から48時間とした。振とう後、上澄み液を孔径0.45 μmメンブランフィルターで濾過し、濾液の水銀濃度を還元気化原子吸光装置で測定した。この時測定した水銀平衡濃度をC(mg/L)、土壌の単位質量あたりの水銀収着量をX(mg/kg)として、Freundlichの収着等温式 (1) を用いてFreundlich型収着等温線を作成した³⁾。

$$\log X = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (1)$$

ただし、k、1/nは収着平衡定数である。

表-3 実験対象土壌

土壌	pH	産地 ⁹⁾	分類 ⁹⁾
黒土(黒ボク土)	5.6	関東ローム	火山灰土
荒木田土	6.9	関東	水田土
赤土(赤玉土)	5.9	関東ローム	火山灰土
鹿沼土	6.6	栃木	火山灰土
富士砂	7.0	富士山麓	火山灰土
真砂土	5.7	関西圏など	沖積粘土

実験に用いた土壌は市販の園芸用土で、特徴を表-3に示す。表中のpHは土懸濁液のpH試験方法(JGS0211-2007)⁹⁾を用いて測定したものである。

また、水銀の土壌への収着においてpHの影響の有無を確認するために、水銀の濃度を一定にし、溶液のpHのみを変動させ収着実験を行った。

b) pHの異なる条件下での収着実験

水銀標準溶液 (HgCl_2 in 0.1 mol/L HNO_3 , 1000 mg/L) を用い水銀濃度を9 mg/Lに希釈した。希釈の際に水銀溶液のpHがほぼ4、7、11になるようにNaOHでpHを調整した。テフロン製のポリ瓶にpHを調整した水銀溶液30 mLと実験1で用いた土壌を水銀溶液の1%である0.3 gを添加し20℃、毎分200回で48時間水平振とうした。振とう後、遠心分離を行い、pHを測定した後、上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液の水銀濃度を還元気化原子吸光装置で測定した。本実験は、関西圏の土壌である真砂土と、黒土、赤土、荒木田土の4種類の土壌を用いた。

(3) フミン酸への水銀の吸着

土壌中には腐食物質が広く存在しており重金属の移動度や溶解度に大きく影響することが知られている^{6,7)}。そこでフミン酸に水銀が吸着しているのか、また吸着しているのであれば、そのフミン酸の分子量がどの程度なのかについて、ゲル濾過クロマトグラフ(GFC)を用いて分子量分画を行い検討した。GFCは分子量の違いによってGFCを通過する時間に差が生じることを利用して、各分子量ごとに分画する手法である。

フミン酸を含む腐食物質は高分子有機物であり、さまざまな分子量を有するが、フミン酸溶液をGFCに通ずることによって、フミン酸を分子量によって分画することが出来る。また分画された画分中の水銀を測定することにより、その相互作用に関する知見を得ることが出来る。このようにどの分子量のフミン酸に水銀が吸着するかを調べることは土壌収着のメカニズムを探るために有用であると考えられる。

表-4 ゲル濾過クロマトグラフィーの測定条件

検出器	示差屈折率検出器
カラム	Shodex 製 SB-2002 (排除限界分子量 4000) と SB-2003 (排除限界分子量 10 万) を直列配置
カラム温度	30℃
溶離液	10mM(NH ₄) ₂ HPO ₄ [1 L] + 10mM NH ₄ H ₂ PO ₄ [0.7 L] + 30mM NaCl [8.5m L] pH=約 7
溶離液の流量	1mL/min
試料量	1mL

a) フミン酸の抽出と混合液の分画⁹⁾操作

原料のフミン酸は腐食物質ハンドブック⁹⁾を参考に実験に用いた黒土、荒木田土から以下の方法で抽出した。

まず、風乾させた各土壌を pH 1~2 となるように 1 mol/L の塩酸で酸処理した。その不溶成分を 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、遠心分離後の上澄み液に 6 mol/L の塩酸を加えてフミン酸を析出させて分離し、0.1 mol/L 塩酸と 0.3 mol/L フッ化水素酸にて灰分を除去した後、Visking 透析チューブに移し、蒸留水を用いて透析を行った。その後、凍結乾燥して得られた粉末を抽出フミン酸とした。

つづいて、水銀標準溶液を用いて 10 mg/L の水銀溶液を作製し pH 7 に調整した。次に各フミン酸 40 mg をそれぞれ少量の 0.1 mol/L NaOH で溶かした後、pH 7 に調整し、100 mL までメスアップした。このフミン酸溶液 25 mL に 10 mg/L の水銀溶液を 173 mL 加えて混合し、20℃、200 回/分で水平振とうした。24 時間後の溶液を採取し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過し、濾液を検液とした。こうして得た検液を表 4 に示した条件のゲル濾過クロマトグラフィーにより分画した。40~120 分の画分を 5 分間ごとに分取し、各画分中の水銀濃度を還元気化原子吸光装置で測定した。

3. 結果と考察

(1) 水銀化合物の溶解度の pH 依存性

図-1 に pH 依存性溶解度試験の結果を示す。横軸に溶液の最終 pH、縦軸に溶解濃度を示している。各水銀化合物の pH 依存性溶解度の特徴を以下に示す。

a) HgSe

平均的な溶解度は低く濃度は約 0.01~0.2 μg/L であった。全 pH にわたって排水基準値以下の値を示した。アルカリ性になるに連れて徐々に溶解度は大きくなっていき、酸性側とアルカリ性側では溶解度は最大で 20 倍程度の差が生じたが、pH の変動に対しても他の物質と比べると比較的安定であった。

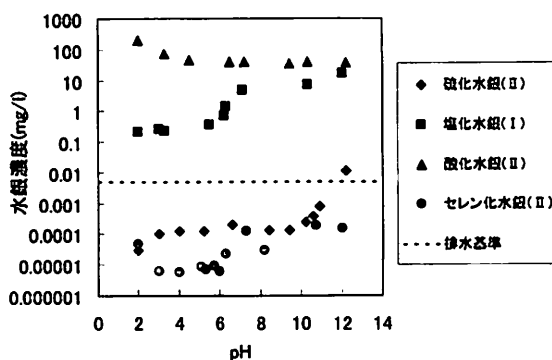


図-1 無機水銀化合物の溶解度の pH 依存性曲線

b) HgS

アルカリ性側で溶けやすく濃度は約 0.1~10 μg/L となった。pH 12 での溶解度は中性付近の溶解度に比べ約 100 倍の値を示した。また、pH 11 以下では排水基準を下回り、pH 3~10 付近で濃度があまり変わらないため pH の変動に対して安定であるといえる。天然に HgS という形態で存在するのはそのためであると考えられる。

c) HgCl

アルカリ性側で溶けやすく、濃度は約 0.2~16 mg/L 程度と比較的高かった。また中性前後で急激に溶解度が大きくなるため、pH の変動に対して安定した物質とはいえないと考えられる。アルカリ性側の溶液 HgCl と水酸化ナトリウムの反応により HgO が生成し、その溶解度は 0.7 g/L と非常に高いため、中性前後での水銀濃度の急激な変化が起きたのではないかと考えられる。

d) HgO

酸性側で溶けやすく、濃度は約 40~200 mg/L であった。pH 2~3 程度の強い酸性になると溶解度が大きくなった。pH 4 以上では溶解度の大きな変動は見られなかった。また HgO 自体は塩基性であり $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ という反応が起こるため振とう後の溶液の最終 pH はアルカリ性側に変動した。

今回調べた 4 物質を比較すると、HgSe が平均的な溶解度が最も低く、一般に不溶といわれている HgS と比べても 1 オーダー程度低いことが示された。pH の変動に対する安定性も、酸性側とアルカリ性側で 1 オーダー程度の差であり、2 オーダー近くの差が生じる他の物質と比べて安定であった。環境保全の観点から水銀の保管形態としては HgSe が望ましいことが示唆された。

(2) 土壌への収着特性の評価

a) 水銀濃度の異なる条件下での収着

実験データから Freundlich 型収着等温線を作成した (図-2)。図の横軸は振とう後の平衡濃度 $C(\text{mg/L})$ 、縦軸は土壌の単位質量あたりの水銀収着量 $X(\text{mg/kg})$ である。

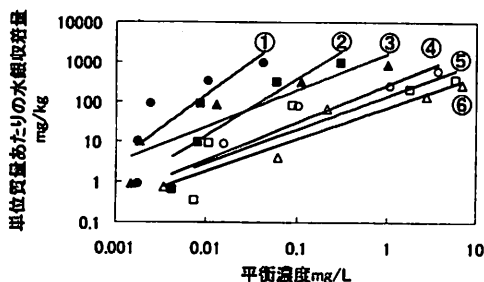


図-2 土壌ごとの収着等温線

①黒土：●、②荒木田土：■、③赤土：▲、
④鹿沼土：○、⑤富士砂：□、⑥真砂土：△

表-5 Freundlichの収着平衡定数

土壌	1/n	k	相関係数 R
①黒土	1.686	358555	0.8432
②荒木田土	1.423	9987	0.8664
③赤土	0.913	1600	0.9243
④鹿沼土	0.934	262	0.9661
⑤富士砂	0.834	139	0.8818
⑥真砂土	0.789	72	0.9627

右上に示されている番号は表-5の土壌の番号と対応している。また、得られた各土壌のFreundlichの収着平衡定数 $1/n$ 、 k 、相関係数 R を表-5に示した。

収着等温線においては、一般に傾き ($1/n$) が小さいほど低濃度でも収着することができ、切片が大きいくほど収着量は大きいと言われている。すなわち図-2において左上にあるものが収着能が高いといえ、各土壌の収着等温線を比較すると、関東ロームの黒土や赤土、荒木田土が収着能が高いと示唆された。しかし、黒土、荒木田土は傾き ($1/n$) が大きい低濃度での収着量は落ちている。

黒土、荒木田土、赤土において初期濃度10、5、1 mg/Lの3点の結果（それぞれ高濃度側の3点）のみに着目すると、他の土壌と比べて平衡濃度が低くなっており、水銀収着量が高いことが分かる。ただし低濃度側の3点は傾きが急になっており、低濃度域では高濃度域と比べて収着力が低下することが示された。一方鹿沼土、富士砂、真砂土は全濃度範囲で傾きが緩やかであるが水銀収着量が低いことから、どの濃度範囲でも水銀をあまり収着しないといえる。このことから、保管中の事故などによる高濃度汚染が起きた場合でも、黒土、荒木田土、赤土では水銀をよく収着し水銀汚染拡大の防止に貢献することができると考えられる。

b) pHの異なる条件下での収着

溶液の最終 pH に対する溶解濃度を図-3に示した。図の横軸は最終 pH、縦軸は水銀濃度であり、破線は初期濃度(9 mg/L)である。

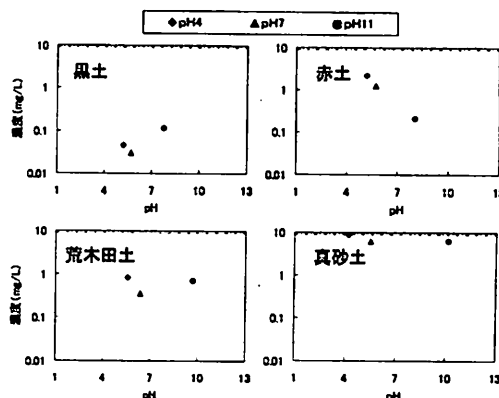


図-3 pHの変化による収着量の違い

本実験の目的は収着現象を評価することであるが、土壌の pH 緩衝能により pH が変化していることから、pH 緩衝と収着挙動の2つの因子を考える必要がある。

まず pH 緩衝能について見ると、アルカリ性溶液の緩衝において差が出ており、黒土、赤土が pH 11 の溶液もよく緩衝し、中性域にまで pH を下げることができていた。荒木田土、真砂土は pH 10 前後までにしか緩衝できていなかった。酸性溶液の緩衝は真砂土のみあまり緩衝できておらず最終 pH は 4.2 であった。他の土壌は pH 5.2-5.5 であった。

収着量を見てみると、黒土、荒木田土では初期 pH が中性の時に最も水銀を収着し、赤土では初期 pH が 11 の時に最も水銀を収着し、真砂土では初期 pH が中性と 11 の時で最もよく収着することが確認できた。pH の変化による収着後の濃度差は最大で 1 オーダー程度異なることがわかった。pH 緩衝能が土壌によって異なるので、得られた pH の範囲も異なっているが、酸性側・中性・アルカリ性側というくくりで、土壌による収着量の違いを考察することは可能であり、土壌によって収着がおこりやすい pH が異なることが示唆された。

保管するための候補である HgS や HgSe の溶解度がアルカリ側で増加することを考えると、アルカリ側での収着能力は特に重要であり、赤土の収着特性を評価すべきであると考えられた。

(3) フミン酸への水銀の吸着

溶液中のフミン酸の分子量分布と各フラクションでの水銀濃度を図4、図5に示す。それぞれ上図はフミン酸の分子量の分布を示すものであり、下図は水銀の濃度分布を示している。また、上図の横軸は分子量の対数 ($\log M$) であり、縦軸は最もフミン酸濃度の高いフラクションにおけるフミン酸濃度を 100%とした時の相対値である。下図の横軸は分子量の対数 ($\log M$) であり、縦軸は各フラクション中の水銀濃度 ($\mu\text{g/L}$) である。

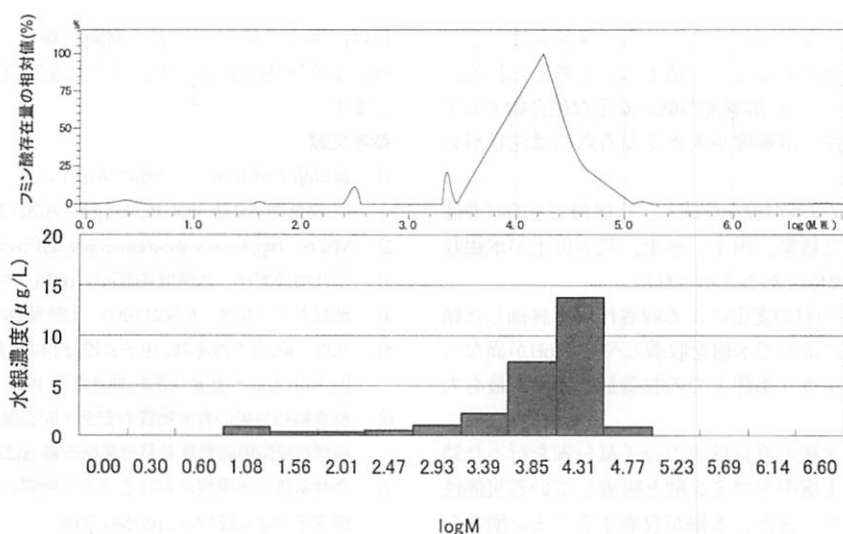


図-4 黒土フミン酸の分子量分布（上）、水銀濃度の分布（下）

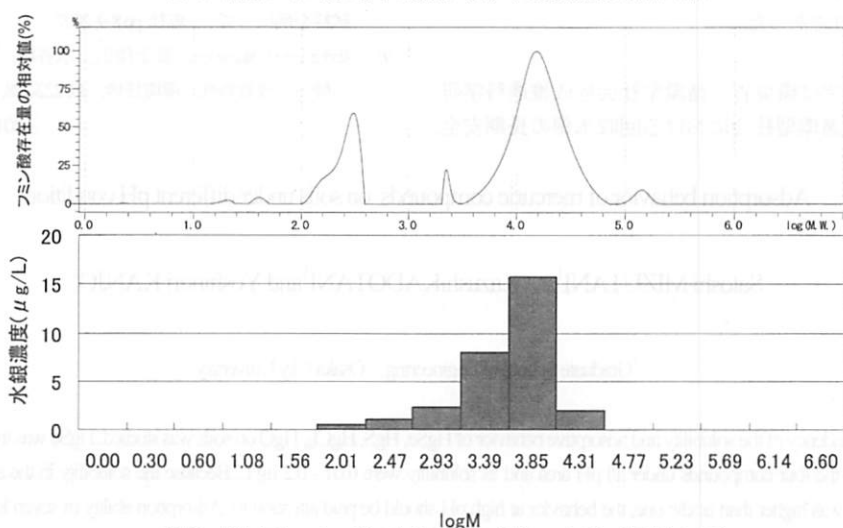


図-5 荒木田土フミン酸の分子量分布（上）、水銀の濃度分布(下)

また両者の横軸はスケールを合わせており、フミン酸の分子量とそのフラクションで検出された水銀が対応するように示している。

水銀の検出されたフラクションにはフミン酸が存在しており、フミン酸の量が多くなるほど水銀濃度も高くなっていることから水銀がフミン酸に吸着している可能性が示唆された。

水銀が検出された分子量の範囲は黒土では約10から約170000の分子量、荒木田土では約100から約60000であった。しかしながら、検出された水銀は全体の5%に留まっており支配的な因子については不明であるが、水銀が検出された画分とフミン酸が検出された画分がほぼ一致していることから、溶解している水銀がフミン酸に吸着して移動している可能性が示唆された。今後は、水銀の回収率を高めるとともに、全水銀の挙動を

把握することが必要である。

4. 結論

本研究により得られた成果を以下に示す。

- ・無機水銀化合物のpH依存性溶解度試験を行った。溶解度のpH依存性は、HgSe、HgS、HgClはアルカリ性領域で溶解度が大きくなり、HgOは酸性領域で溶解度が大きくなった。また、HgSeは酸性側からアルカリ性側に向けて徐々に大きくなったのに対してHgSはpH11前後、HgClはpH 6～8の間で溶解度が急激に大きくなり、HgOではpH 2、3の時に溶解度が大きくなった。溶解濃度を比較すると、HgSeが最も溶解度が低く、その溶解濃度は約0.01～0.2 μg/Lであった。HgSeはpHの変動に対しても他の物質と比べると安定であり、保管に最適な水銀形態であると考えられた。しかしHgSなどと同様にアルカリ性になるに連れて徐々に溶

解度は大きくなっていくことから、保管条件として中性の雰囲気にあることが望ましいと考えられる。HgSやHgSeといった溶解度が低い安定な化合物でもアルカリ性条件下溶解度が大きくなる点には注意が必要である。

- ・ Freundlich型収着等温線を作成し、土壌種ごとの収着性能を評価した結果、黒土、赤土、荒木田土が水銀収着において優位であると示された。
- ・ 土壌と水銀のpHの変化による収着作用を評価した結果、土壌種によって水銀を収着しやすいpHが異なっており、アルカリ条件下での収着量は赤土が最も大きかった。
- ・ フミン酸と水銀の混合溶液の分子量分画を行った結果、水銀が土壌中のフミン酸と吸着している可能性が示唆された。また、水銀が収着するフミン酸の分子量は、黒土で 10 から約 170000、荒木田土で約 100 から約 60000 であった。

謝辞：本研究は環境省 循環型社会形成推進科学研究費補助金「循環型社会における回収水銀の長期安全

管理に関する研究（代表 高岡昌輝）」による研究助成により実施されました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 貴田晶子,酒井伸一：水銀の排出インベントリーと環境排出,廃棄物学会誌, VOL.16, No.4, pp. 191-203, 2005
- 2) MSDS : <http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/msds.htm>
- 3) 宗宮功,津野洋：水環境基礎科学, pp.76, コロナ社
- 4) 地盤工学会基準 JGS0211-200 土懸濁液の pH試験方法
- 5) 久馬一剛, 佐久間敏雄, 庄子貞雄, 鈴木浩, 服部勉, 三土正則, 和田光史：土壌の辞典, 朝倉書店, 1993
- 6) 廃棄物処分場の有害物質の安全・安心保障, 文部科学省 科学技術振興調整費 最終成果報告書, pp.232-234, 2006.
- 7) 今井章雄：水環境におけるフミン物質の特徴と役割, 水環境学会誌 vol.27, No.2, pp.76-81, 2004.
- 8) 渡辺彰, 藤嶽錫英, 長尾誠也：腐食物質ハンドブック-標準試料を例にして-, 三恵社, pp.8-9, 2007
- 9) Abdulrhishit Mukedes, 貫上佳則, 水谷聡, 重金属のフミン酸への吸着特性, 環境技術, 39, 222-228, 2010

(2010.5.21 受付)

Adsorption behavior of mercuric compounds on soils under different pH condition

Satoshi MIZUTANI¹, Kazushi KADOTANI¹ and Yoshinori KANJO¹

¹Graduate School of Engineering, Osaka City University

pH dependency of the solubility and adsorptive behavior of HgSe, HgS, HgCl₂, HgO on soils was studied. HgSe was the most stable in the four compounds under all pH area and its solubility were 0.01 - 0.2 µg/L. Because the solubility in the alkaline solution was higher than acidic one, the behavior at high pH should be paid attention to. Adsorption ability of seven kinds of soils for mercury was evaluated based on Freundlich type adsorption isothermal line. Kurotuti-soil and Akadamado-soil, which are main soils in loamy layer of the Kanto region, and Arakidado-soil showed high adsorption abilities. The interaction of mercury and humic materials in the soil are also studied. They are extracted from Kurotuti-soil and Arakidado-soil, and their solution with mercury was fractionated based on the molecular weights by gel filtration chromatography. The mercury was detected in the fraction with humic materials, and it suggested that mercury adsorbed on them.