

(47) カラム試験による土壌の水銀イオン収着挙動の評価

水谷 聡^{1*}・角谷和志^{1,2}・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)

²現 (財)関西環境管理技術センター (〒550-0021 大阪市西区川口2-9-10)

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

水銀廃棄物による水系汚染防止の観点から、4種類の土壌(真砂土、黒土、赤土、荒木田土)に対する水銀の収着現象をカラム試験で評価した。1mg/LのHgCl₂溶液を20mL/hで通水し、溶出液中の水銀濃度を測定することで収着量を推定した。黒土が最も水銀の収着能力が高く、赤土と荒木田土がほぼ同程度で続き、真砂土の収着能力は低かった。黒土には1530mg/kg-soilの水銀が収着したが、収着能力にはまだかなり余裕があることが示唆された。またカラム試験で求めた収着量をバッチ試験での評価と比較したところ、土壌の収着能力の強さは両試験で同様の傾向を示し、バッチ試験でも適切に評価できることが確認された。ただし推定される最大収着量については両試験で差があり、さらなる検討が必要であった。

Key Words : mercury, column test, sorption ability, soil, leaching behavior

1. 研究の背景と目的

水銀は、有用な金属として世界的にはまだまだ広く使われているが、その高い有害性から国際的に使用量を削減する動きがある。わが国では、廃棄物中に含まれている水銀の多くは回収され、製品として海外に輸出されているが、国際的に輸出入が禁止されれば、国内で管理することになる。その際には、水銀を安定な形状にした上で地中に保管することが考えられている。また、これまでは資源として売買され有価で取引されていた水銀含有物が、これからは廃棄物として処理されることになる。この場合は、例えば焼却灰などに含まれて最終処分場に搬入されることが想定される。いずれにしても製品としては管理されずに環境に置かれることになることから、万一それらの水銀が溶出した場合に、拡散することがないようにする一つの方法として、水銀の土壌への収着作用を利用して、汚染の拡散を未然に防ぐ方法が考えられる。そのためには水銀と土壌との相互作用を把握しておくことが重要となる。

筆者らは昨年、6種類の土壌(黒土、赤土、荒木田土、富士砂、真砂土、鹿沼土)への水銀の収着挙動をバッチ試験を用いて評価し、報告した¹⁾。しか

しながら実環境中では、バッチ試験で行ったように、土壌と間隙水が激しく接触することは考えにくく、土壌中を水が浸透していく状況が想定される。したがって、土壌の収着特性をより実環境に近い条件で把握するためには、カラム試験を用いて収着挙動を評価することが望ましい。ただし実験操作としてはバッチ試験の方が簡単に再現性も高いと考えられるため、カラム試験で得られる情報をバッチ試験で得ることが出来れば、評価が容易になると考えられる。そこで本研究では、土壌を充填したカラムに、模擬汚染水として水銀溶液を通水するカラム試験を行って水銀の土壌への収着現象を評価した。また、その結果を以前に行ったバッチ試験の結果と比較し、バッチ試験の有用性について検討した。

2. 実験方法

2.1. 実験対象とした土壌試料

対象試料は、過去に実施したバッチ実験¹⁾において水銀の高い収着能を示した黒土、赤土、荒木田土と関西圏で広く採取される真砂土の4種類とした。土壌は園芸店で売られている物を購入し、団粒を乳鉢で軽くすりつぶし、室温で4日間乾燥させて恒量

になるのを確認した後、篩いを用いて2mm以下に分級した。

2.2 実験方法

表-1に実験に用いた土壌試料の種類と特徴、熱灼減量を示す。水銀化合物の溶解度や土壌との吸着現象に影響を与える因子の一つとしてpHに着目し、地盤工学会の土懸濁液のpH試験方法（JGS0211-200）²を用いて測定し、併せて示した。また土壌の粒度分布を図-1に示す。

表-2にカラム試験の実験条件を、図-2にカラム試験の概略を示す。充填材は通水性を確保するために土壌とケイ砂を混合したものを使用し、実験前に、対象土壌10 gとケイ砂40 gを混合した。充填の際は、土壌の流出を防ぐためにカラム下部にガラスウールを詰めた後、土壌とケイ砂の混合物を充填した。充填に際して圧密操作は行わなかった。この結果、表-2に示すように、土壌種によって充填高さが異なった。なお水銀が土壌以外の容器などに吸着することを防ぐため、カラムはガラス製、ジョイントやチューブなどはテフロン製とした。カラム通過後のチューブを土壌試料の上面から約1cmの高さまで引き上げ、浸出水が少し溜まるようにした。これによりカラム内の土壌上部に液面が上昇し、ポンプから送られてくる水銀溶液が直接土壌に落下し水道（みずみち）が生じることを防いだ。採水時は採水口のT字コックを回し、採水口以降に溜まっている浸出水を約30 mL採取し分析に供した。カラムへの通水は20 mL/hで1200時間（50日間）行った。ただしカラムが破過したため、ケイ砂は312時間、真砂土は502時間で通水を止めた。なお、この流量は試料全体に均等に流れている場合、0.71 cm/hの透水速度になる。

通水する水銀溶液は、水銀濃度として1 mg/Lの塩化第二水銀（ HgCl_2 ）溶液とした。本研究では埋立地などでの廃棄物焼却飛灰からの水銀の溶出現象を主に想定している。本研究で塩化第二水銀溶液を用いたのは、1.焼却飛灰中の水銀の多くは塩化第二水銀で存在していると報告されている³こと、2.無機水銀化合物の中で溶解度が非常に高く移動性が高いと考えられること、3.溶解度が高いために沈澱を生じにくく再現性の高い実験が行いやすいこと、からである。

表-1 試料とした土壌およびケイ砂の特徴

土壌	特徴	分類	pH	熱灼減量
真砂土	花崗岩が風化して一部が粘土化し砂質土壌に変質したもの。関西圏にも広く存在している。	沖積粘土	5.7	3.13 %
黒土	関東ローム層の表土で有機質を多く含む。地表付近に蓄積した腐食が作った土壌で腐植に富む。	火山灰土	5.6	21.3 %
赤土	関東ローム層の黒土の下層にある土で粘土層を多く含んだ土。	火山灰土	5.9	13.1 %
荒木田土	灰褐色の沖積粘土。水田土である。有機質を含む。赤土より粘土質であり腐植質が少ない。	沖積粘土	6.9	6.30 %
ケイ砂	花崗岩などが風化してできた石英粒からなる砂。	珪酸塩	7.2	0.23 %

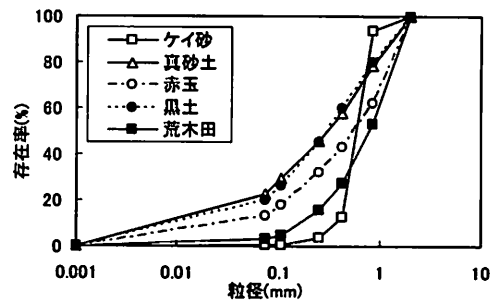


図-1 使用した試料の粒度分布

表-2 カラム試験条件

項目	条件			
カラム材質	ガラス			
カラム	直径 30 mm, 高さ 300 mm			
水流の向き	下向き			
通水溶媒	水銀溶液 (HgCl ₂ 1mg/L, pH7)			
流量	20 mL/h			
土壌充填量	50 g (土壌 10 g, ケイ砂 40 g)			
採取頻度	濃度変化に応じて 1,2,4 日に 1 回			
土壌充填高さ(cm)	黒土	赤土	荒木田土	真砂土
	5.5 cm	5.8 cm	4.8 cm	5.1 cm

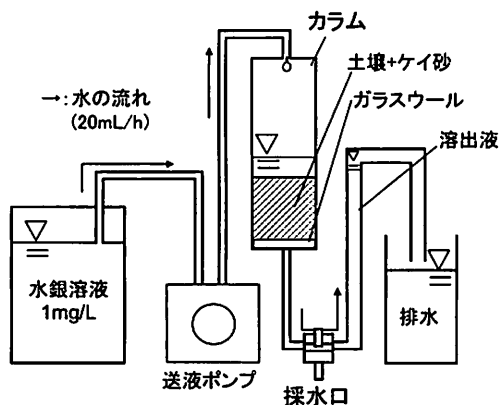


図2 カラム試験のイメージ図

3. 結果と考察

(1) 溶出液の水銀濃度と溶液のpH

表-3に土壌の破過時間を、また図-3、図-4に4種類の土壌と実験ブランクであるケイ砂のみのカラム実験の浸出水のpHと水銀濃度の経時変化を示す。それぞれ、上からケイ砂、真砂土、黒土、赤土、荒木田土とした。また、表-3にはカラムが破過するまでに土壌が収着した水銀量を土壌の単位重量あたりの値として示した。これは溶出液中のHg濃度と注入濃度1 mg/Lとの濃度差に液量を掛けて得た水銀量が土壌に吸着したものとして算出したものである。なお黒土、赤土、荒木田土は今回の実験期間内では破過しなかったため、実験終了時までの総収着量を示した。また収着量の算出においては、ケイ砂による収着量をブランクとして減じている。

図-3より、溶出液のpHは全ての土壌で大きな変化は見られなかった。通水溶媒のpHが約6であり、土壌自身のpHと近かったことと、詳細は未検討ながら土壌中に含まれる腐植物質などの有機物等に起因するpH緩衝能が十分に働きpHが一定に保たれたためと考えられる。またHgCl₂は可溶性であり、溶解度のpH依存性があるものの1 mg/Lよりも遙かに高いことから、実験への影響はないと考えて良い。

図-4より、ケイ砂のみを充填したカラムでは実験開始後すぐに水銀濃度は増加し、68時間後には破過した。

真砂土は通水開始後から48時間後には0.4 mg/L、144時間後には0.8 mg/Lと、水銀濃度が1 mg/Lへ近づき、約500時間で破過した。また表-3から黒土、荒木田土、赤土と比較して非常に収着量が少ないことから、土壌としての水銀収着効果は低いと言える。

表-3 土壌ごとの破過時間と水銀総収着量

土壌の種類	破過時間(h)	総収着量(mg/kg)
ケイ砂	68	14
真砂土	500	365
黒土	>1200	1530
赤土	>1200	1160
荒木田土	>1200	1350

黒土からの溶出液中の水銀濃度は、約700時間、液固比（黒土の重量（10 g）に対する溶液量（14000 mL）の比）で1400に達するまでは排水基準（0.005 mg/L）を下回っており、1200時間を越えても90 %以上の水銀を収着できていたことから、収着力が高いということが確認された。したがって水銀汚染リスクのコントロールには非常に有効であると考えられた。

赤土と荒木田土の収着挙動は似ており、黒土のように低濃度で水銀濃度が推移することはなく、通水開始後150～250時間の間で0.1 mg/L程度まで水銀濃度が増加し、それ以降水銀濃度の上昇率が落ち、ゆっくりと水銀濃度が増加していった。これら2つの土壌を比較すると、荒木田土のほうが収着力が少し高く、上昇率が抑えられるときの水銀濃度が低く、赤土よりも低い濃度で水銀濃度が推移した。また、実験終了時、すなわち通水開始から1200時間が経過した時の水銀収着率はどちらの土壌とも約50 %程度であった。総水銀収着量は赤土は1160 mg/kg、荒木田土は1350 mg/kgと荒木田土のほうが若干高かった。

表-3に示すように、総水銀収着量は黒土が最も高かったが、図-3のデータから破過するまでの時間を推測すると、黒土では水銀濃度は1200時間の時点で0.1 mg/L程度であり、赤土や荒木田土が0.1 mg/Lを超えてから1000時間経過しても破過していないことを考慮すると、黒土が破過するまでにはまだ相当の時間を要すると考えられ、黒土の水銀収着容量（最大で収着できる量）は表-3の値よりもかなり大きくなると考えられる。一方、赤土や荒木田土は実験期間内に1 mg/Lに近い濃度まで上昇しており、比較的早い破過が示唆されており、表-3に示した水銀収着量は最大水銀収着容量に近い値であると推測できる。このようにカラム実験から、黒土は他の土壌と比較して、かなり強く水銀を収着する土壌であることが確認できた。

本研究では、排水基準の200倍である1 mg/Lの溶液に対して液固比が1400まで水銀濃度を排水基準値以下に保つことが出来ていた。オランダにおける廃棄物の公定溶出試験では、実環境での接触溶媒量から、

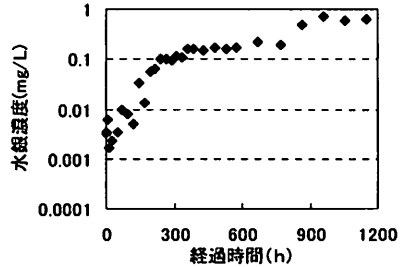
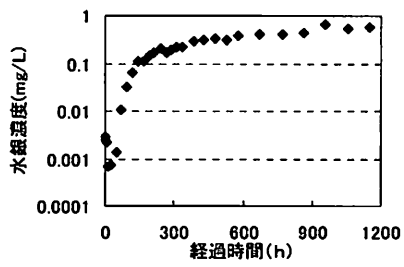
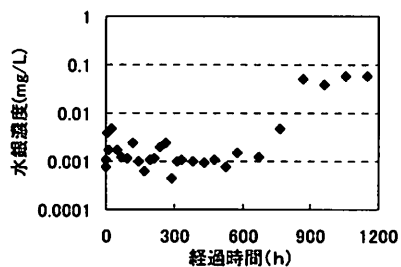
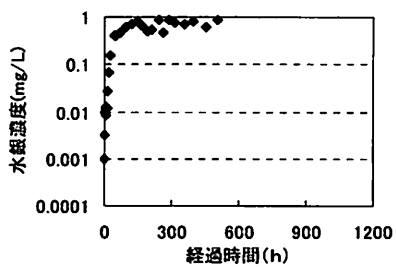
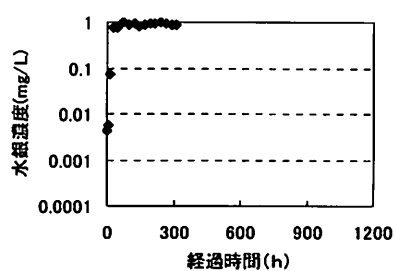
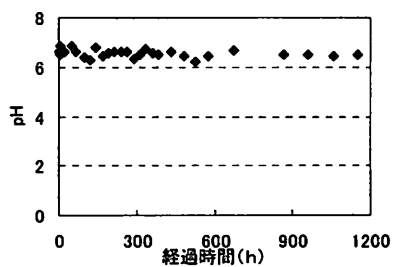
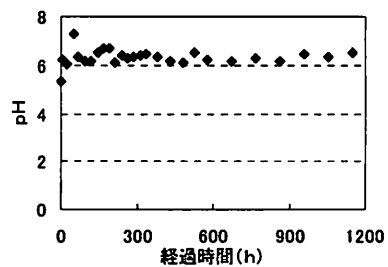
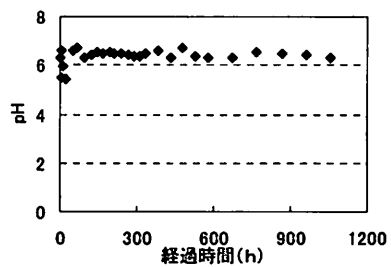
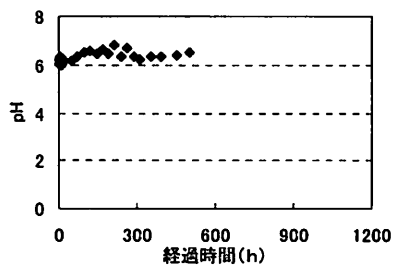
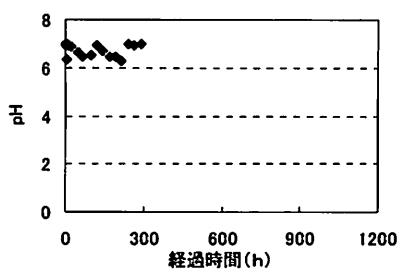


図-3 各土壌の浸出水pHの経日変化
(上からケイ砂, 真砂土, 黒土, 赤土, 荒木田土)

図-4 各土壌の水銀濃度の経日変化
(上からケイ砂, 真砂土, 黒土, 赤土, 荒木田土)

溶出試験の液固比を時間スケールと関連づけており、液固比が100であれば数百年間の挙動を予測できるとされている⁴⁹⁾。今回のカラム実験を元に、水銀の負荷量と土壌の吸着能について検討すると、排水基準の200倍である1 mg/Lの水銀溶液を想定して、1年間の降水量を1500 mmとすると、単位面積(1cm²)当たりの水銀の負荷量は0.15 mgとなる。一方、表-3から黒土の水銀収着量は約1.5 mg/gである。黒土の比重を2.5 g/cm³とし⁹⁾、その固相率を30%とする⁷⁾と、1cm³の黒土は0.75 gに相当し、その水銀収着量は1.13 mgが期待される。すなわち、1 cm厚の黒土が7.5年分の、50 cmの黒土の層が375年分の水銀を収着できると算出される。これはかなり粗い試算ではあるが、黒土によって水銀の溶出による環境汚染を抑制できる可能性が示された。

(2) カラム試験とバッチ試験の比較

今回おこなったカラム試験の結果を同じ試料を用いたバッチ実験の結果¹⁾と比較した。前報で報告したFreundlich型収着等温線を図-5に、Freundlichの収着等温式から求めた水銀収着量を表-4に示す。

黒土が最も収着力の高い土壌であることは両試験を通じて同じであった。赤土と荒木田土の関係については、カラム試験では荒木田土の方が少し収着力が高かったが、これは水銀濃度が0.05 mg/L以上の場

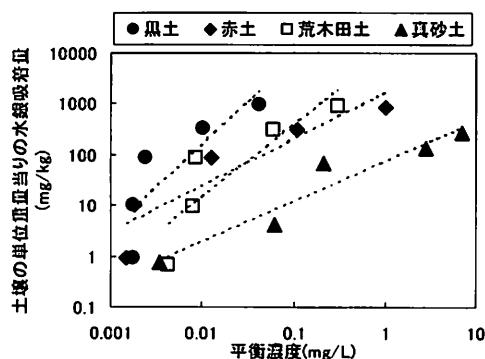


図-5 土壌と水銀の収着等温線

表-4 Freundlichの収着等温式から得水銀収着量

土壌の種類	Freundlichの収着等温式により求めた水銀収着量 (mg/kg)
真砂土	72
黒土	359000
赤土	1600
荒木田土	9990

※水銀濃度が1 mg/Lのとき

合には荒木田土のほうが収着力が高いというバッチ試験の結果と整合するものであった。したがってバッチ試験を行うことにより、カラム試験による収着現象を推定することが可能であるものと考えられた。ただしバッチ実験結果とFreundlichの収着等温式から推定した、水銀濃度が1 mg/Lのときの収着量の値(表-4)と、表-3に示した収着量と比較すると、赤土、真砂土では比較的近い値となったが、黒土、荒木田土では計算による評価が過大評価であり精度の高い評価はできなかった。これは、図-4から分かるように、黒土、荒木田土は低濃度側で収着力が落ちて吸着等温線が折れ曲がっているのにも関わらず、直線近似をして評価していることが一因であると考えられる。したがって、Freundlich型収着等温線の相関係数が高い値を保つことができる濃度域に分けて評価するなどの検討が必要である。

またそもそも、カラム試験での収着量をバッチ試験で正確に予測できるのかについては、カラム試験での収着量の精確な推定も含めて、さらに丁寧な検討が必要であると考えられる。

4. 結論

溶液中の水銀が黒土、赤土、真砂土、荒木田土の4種類の土壌によってどの程度収着されるのかについて、カラム試験を用いて検討した。本研究による結論は以下の通りである。

- ・中性の水銀溶液を通水した場合、浸出液のpHはほとんど変わらなかった。
- ・検討した土壌では、黒土の水銀収着能力が最も大きく、真砂土のそれは小さかった。黒土は1mg/Lの水銀溶液を通水しても、液固比が1400まで水銀濃度を0.005 mg/L以下に保った。これを元に水銀の流入負荷と黒土の層厚の関係から試算すると、黒土では、数百年レベルでの収着効果が期待されるものと思われた。
- ・カラム試験で評価した水銀の収着能力は、バッチ試験での評価と同傾向であり、バッチ試験の有用性が示された。ただし収着量を正確に予測できるかについては、今後さらに検討する必要がある。

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)」(課題番号 K2006, K2147, K22062)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) 水谷聡, 角谷和志, 賀上佳則: pHの異なる条件下での水銀化合物の土壌への収着挙動, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 267-272, 2010
- 2) 地盤工学会基準 JGS0211-200 土懸濁液の pH 試験方法
- 3) 高岡昌輝: 廃棄物燃焼過程における水銀の挙動と制御, 廃棄物学会誌, Vol.16, No.4, pp.213-222, 2005
- 4) van der Sloot, H. A., Piepers, O., Kok, A. : A Standard Leaching Test For Combustion Residues, Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrand ingsresiduen, BEOP-31, 1984
- 5) 酒井伸一・水谷聡・高月紘: 溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, Vol.7, No.5, pp.383-393, 1996
- 6) 群馬県作物別施肥基準・土壌診断基準: 土壌の物理性の測定, http://www.maff.go.jp/f/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/pdf/gum23.pdf (2011年8月27日確認)
- 7) 土壌物理学会編: 新編 土壌物理用語辞典 養賢堂, pp. 178-183

(2011.5.30 受付)

Evaluation of mercury ion sorption on soils by column test

Satoshi MIZUTANI ¹, Kazushi KADOTANI ^{1,2} and Yoshinori KANJO ¹

¹Dept. of Engineering, Osaka City University

²Environmental Management and Technology Center in Kansai

Mercury sorption abilities of 4 kinds of soils (Kurotuchi-soil, Akatuchi-soil, Arakidado-soil and Masado-soil) are evaluated by column test, in order to prevent water and soil pollution because of leaching. Mercury solution (1 mg/L of HgCl₂) is poured into the soil layer, and the mercury concentration in the leachate was determined. The difference of them are treated as the quantity of sorption. Kurotuchi-soil showed the highest sorption ability, and Akatuchi-soil and Arakidado-soil is followed. After the experiment of 1200 hours, 1530 mg/kg-soils of mercury were sorbed on Kurotuchi-soil. Furthermore, much higher sorption ability is suggested based on the leaching concentration. The column test shows the similar results with the batch experiment. However, negligible differences are recognized for the mercury sorption ability of each soil between column test and batch test.