

pH 依存性に着目した水銀化合物の溶出特性と 土壌への収着特性

都市リサイクル工学分野 角谷和志

現在、毎年約 100t もの水銀が輸出されているが、輸出規制の見込みがあるため、環境汚染がないよう国内で水銀を保管する必要がある。保管の際には安定な水銀形態を選定し、より安全な保管条件を検討することが重要である。一方で、水銀リサイクルの必要性が薄れることから水銀を含む廃棄物が排出される可能性も考えられる。そこで、安定な水銀形態の検討、焼却飛灰からの水銀の溶出特性を溶出試験によって調べた。また、水銀汚染が起こった場合の汚染拡大防止のために、土壌への収着作用に着目し水銀収着挙動を調べた。その結果 HgSe や HgS は安定な水銀形態であること、埋立判定をクリアし最終処分された飛灰でも高濃度で水銀が溶出する可能性があることがわかった。また、黒土は水銀収着能力が非常に高く 1000 年以上の水銀汚染にも耐えうるということがわかった。

1. 研究背景と研究目的

1.1 研究背景

1.1.1 水銀に関する国際的動向

水銀はその非常に強い毒性や生態濃縮による長距離移動性などから使用量は削減されてきた。そして現在、世界的にも水銀の使用を抑える動きにあり、2011 年 1 月には千葉で、2013 年に「法的拘束力のある水銀規制条約」を制定することに向けた会議が行なわれ、約 130 カ国が参加した。その条約中では輸送中の汚染危険性のため輸出規制に関する内容も盛り込まれたことから、今後国内で発生する水銀は国内で処分する必要がある。

1.1.2 日本における水銀永久保管に向けての課題

現在日本では毎年非鉄精錬の副産物として約 75t の水銀が排出されており、その全量がリサイクルされ、その他からリサイクルされた水銀とあわせて約 100t が輸出されている¹⁾。輸出規制が行なわれると、これらの水銀は回収し、環境に影響を及ぼさないよう安全に保管または処分する必要がある。保管の際、回収さ

れた水銀は化学的に安定な物質に安定化処理されてから図 1.1 のように、地中または地上に作られた保管庫において保管されることが検討されている。しかし、化学的に安定な水銀形態や、安全に保管する方法などはまだ検討段階である。一方、積極的に回収されなかった水銀は廃棄物として排出されることとなり、焼却処理の際に、水銀は沸点が低いためそのほとんどが焼却飛灰中へと移行するが、飛灰からの水銀の溶出性について調べた研究は少ない。

1.1.3 溶出特性把握のための pH 依存性試験の意義

処分場内部の pH は様々で pH4~12 程度の範囲で観測される。溶出性を評価するための溶出試験法として、pH 依存性試験の重要性が指摘されている。そのため溶出性を精細に評価するためには溶出溶媒の pH を設定し試験を行なう pH 依存性試験は意義のある試験法である。

1.1.4 より安全な保管に向けて

図 1.1 のように保管庫周辺には土壌が存在し、廃棄物処分場においても中間覆土が行なわれていることから、保管庫や廃棄物から水銀が溶出した際には土壌と接触することが予想される。土壌と重金属が共存する場合、土壌への収着によって重金属は捕捉されることから、水銀汚染の拡大を防止するためには、土壌による収着効果を把握することは必要不可欠である。

1.2 研究目的

以上のことを踏まえ本研究の研究目的は以下の 3 つとする。

①水銀の保管形態を溶出性の面から選定し、また溶出

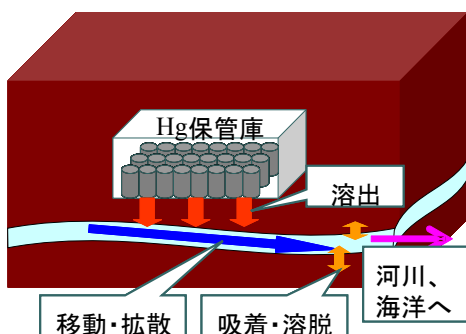


図 1.1 水銀の地中保管のイメージ図

促進因子を調べる。

②水銀廃棄物として排出される可能性の高い焼却飛灰からの水銀溶出特性を把握する。

③複数の土壌の水銀収着能力を調べ、それらの水銀汚染拡大防止における適性を評価し、またその評価方法について検討する。

そして本研究では、溶出特性を把握するための方法として pH 依存性溶出試験を行なった。

2.保管における水銀形態の検討

2.1 水銀化合物試薬の溶解度の pH 依存性

2.1.1 実験対象物質と実験方法

本実験の対象物質を表 2.1 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。

表 2.1 の水銀化合物十分量を pH を調整した溶媒 30mL に入れ、密閉し 24 時間、20℃ で水平振とうした。その後、溶液中の水銀濃度を測定し、pH2~12 の間で約 1 刻みの結果が得られるようにした。

2.1.2 実験結果と考察

図 2.1 に水銀化合物試薬の溶解度の pH 依存性を示す。

(1) HgSe

- ・溶出濃度は低く全 pH にわたって環境基準値以下
- ・アルカリ性で溶解度は増加するものの pH の変動に対して安定で、酸性・アルカリ性での差は 20 倍程度

表 2.1 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
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(1.2mg/L, 0℃)
酸化水銀(II)	HgO	難溶(48mg/L, 25℃)

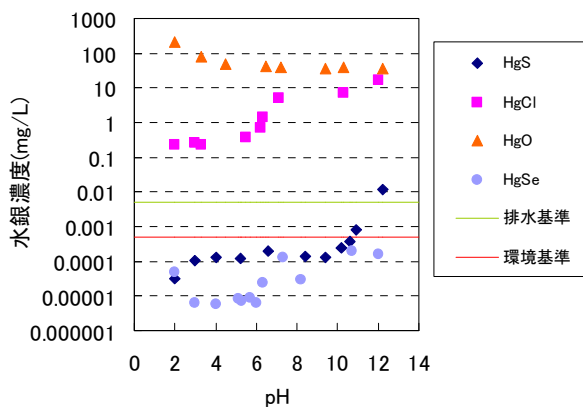


図 2.1 水銀化合物の pH 依存性溶出挙動

(2) HgS

・溶解度は低く pH10 以下では安定で環境基準値以下だが pH12 では排水基準値を超える。

・pH12 での溶解度は中性付近と比べ、約 100 倍程度

(3) HgCl

・溶解度が低い酸性側でも $2 \times 10^{-1} \text{mg/L}$ と排水基準値を超える。

・中性前後で急激に溶出濃度が大きくなるため、安定した物質とはいえない。

(4) HgO

・全 pH にわたって溶解度が非常に高い

・今回実験を行なった中で唯一酸性側で溶解度が上昇

以上のことから、HgSe はかなり溶解度が低く、pH の変動に対しても安定である。また、HgS も pH にさえ注意すれば安定な物質といえる。

2.2 安定化処理水銀の溶解度の pH 依存性

水銀の保管形態としては HgS が有力候補であることから、金属水銀の安定化処理方法として HgS を簡易に合成しその溶出性を調べた。

2.2.1 水銀の安定化処理方法とその条件

本節では図 3.1 のような遊星ボールミルを用いたル合成により Hg と S を用いて精製した HgS を用い、2.1.1 と同じ方法で溶出性を調べた。実験に用いた安定化処理の処理条件を表 3.1 に示す。

2.2.2 実験結果と考察

図 2.3 に安定化処理水銀の溶解度の pH 依存性を、2.1.2 で得られた試薬 HgS の pH 依存性ととも示す。図 2.3 から、いずれも高アルカリになるにつれて溶解度が上昇することがわかる。ただし、どの pH から上昇するかは物質によって異なる。表 2.4 より試薬 HgS は pH10 以上になると溶出濃度が増加するのに対し、安定化 HgS は低い pH からでも溶出濃度が増加することがわかる。特に HgS(S-over)は酸性条件下でも pH が

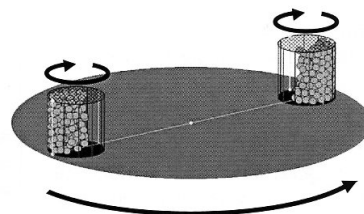


図 2.2 遊星ボールミルの原理図

表 2.3 金属水銀の HgS 化処理条件

処理物名	モル比 (S/Hg)	処理時間 (分)	備考
HgS(normal)	1.0	40	標準処理条件
HgS(S-over)	1.5	40	硫黄余剰

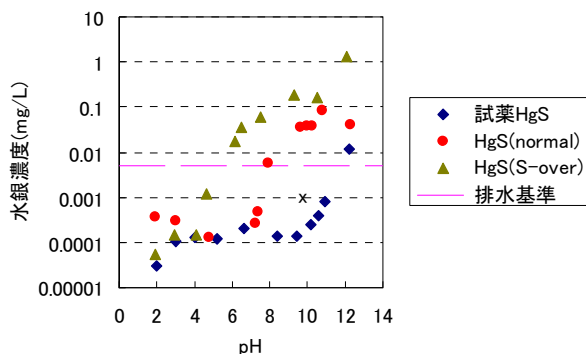


図 2.3 試薬 HgS と安定化 HgS の pH 依存性溶出挙動

図 2.3 から、いずれも高アルカリになるにつれて溶解度が上昇することがわかる。ただし、どの pH から上昇するかは物質によって異なる。試薬 HgS は pH10 以上になると溶出濃度が増加するのに対し、安定化 HgS は低い pH からでも溶出濃度が増加することがわかる。特に HgS(S-over)は酸性条件下でも pH が上がると溶出濃度も増加している。しかし、HgS (normal)は試薬と比べて溶出濃度が増加する pH の違いはあるものの、溶出濃度の範囲は同様であるため試薬 HgS と近い挙動を示すことが確認された。また、HgS (S-over) は他と比較して溶解性が増加していることから、S が余剰に存在するときに水銀の溶出が促進されることが示唆され、HgS 化による安定化処理をする際には S の存在量には十分注意しなければならないといえる。

2.3 化学平衡計算ソフトを用いた溶出促進因子の検討

2.2.2 の結果から硫黄が存在するときに水銀の溶出が促進されることが示唆されたことから、水銀の溶出性を促進させるイオン種には興味がある。そこで熱力学平衡計算ソフトを用いて種々のイオンが共存するときの水銀の溶解性の変動について調べた。

2.3.1 計算条件と方法

地球化学モデリングなどにも用いられている熱力学平衡計算ソフト MINEQL+を用いて水銀と他のアニオン・カチオンが共存する時にどのような水銀の溶解性の変動するかをその pH 依存性と併せて予測した。対象イオン種は HS^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ とし、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ と各種イオンのいずれか 1 種が 1mol/L ずつ系内に存在するときの平衡状態における水銀化学種とその組成比を計算した。比較として、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ のみの場合、すなわち共存イオンなしの場合の平衡計算も行なった。そして、系内に存在する水銀化学種のうち溶解性のものをピックアップし、それらの総濃度を水銀濃度とした。

2.3.2 計算結果と考察

計算の結果、共存イオンなし、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の 3 ケース、 Cl^- 、 NH_4^+ の 2 ケースは挙動が似ていたため図 2.4 には共存イオンなし、 HS^- 、 Cl^- の 3 つのケースについて示した。横軸は pH、縦軸は水銀濃度(mg/L)である。

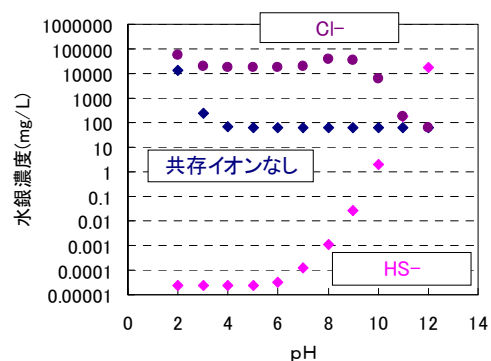


図 2.4 各種イオン共存下の pH 依存性溶解挙動

(1) 共存イオンなし

pH4 以上では溶出濃度は変動しないが pH4 以下になると溶解性が増す。平衡計算結果から、溶解していない水銀は HgO の固体として沈殿することがわかり、この計算結果は HgO の pH 依存性溶解挙動であると解釈できる。そのことは図 2.1 の実験結果と比べても同様の挙動であることから確認できる。ただし、pH2 や 3 での溶出濃度は平衡計算結果の方がかなり高く 2.1 の実験条件では平衡状態に達していなかったと示唆された。

(2) HS^- 共存下

酸性側では溶出濃度は低い、pH6 以上においてアルカリが強くなるにつれて溶出濃度も上昇し、その濃度は酸性側と比べて 9 オーダーも増加する。水銀溶出濃度が低い理由として、全ての pH 範囲にわたって HgS が生成するためであり、この平衡定数が非常に大きいため系内の水銀のほぼ 100%が HgS となって沈殿を形成するためである。しかし、アルカリ性ではさらに S^{2-} と結合し、錯体を形成するため溶解性が増加する。また、pH10 以上での溶出濃度は平衡計算結果の方がかなり高く 2.1 の実験条件では平衡状態に達していなかったと示唆された。

(3) Cl^- 共存下

pH 依存性曲線は酸性側で高くなる。 Cl^- の錯体についてのみ述べると Cl^- 錯体は酸性からアルカリ性に掛けて、優勢種としては、pH2 で HgCl^+ 、pH3~8 で $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ 、pH9~11 で HgCl_4^{2-} 、pH12 で $\text{Hg}(\text{OH})_2$ となる。すなわち酸性になるほど Cl^- との錯体を生成しやすく、全水銀の溶解濃度が上がる。pH12 では約 95%が $\text{Hg}(\text{OH})_2$ であり、共存イオンがない場合と近いということから、pH12 以上では Cl^- による溶解の促進はほとんど起らない。

3. 焼却飛灰からの水銀の溶出特性

3.1 対象焼却飛灰の水銀含有量と溶出量

2種類の都市ごみ焼却飛灰A、Bを用いた。表3.1に飛灰中の水銀含有量と廃棄物の埋立判定に用いられている環境庁告示13号溶出試験による溶出量を示す。飛灰Aの溶出量は8.1mg/Lであり含有量も溶出量も高く、溶出率は約20%である。13号法試験による総水銀の埋立基準は0.005mg/L、溶出量換算で0.05mg/kgであることから飛灰Aは中間処理が施され溶出を抑制した後最終処分されることになる。飛灰Bでは含有量は飛灰Aと同様のレベルであるが、溶出量は13号法試験による埋立基準を満たしているのもそのまま最終処分されることになる。含有量は同じレベルであることから、飛灰Bは潜在的リスクを持っていると言え、水銀汚染を招く可能性があるとも考えられる。

3.2 キレート処理とpH依存性溶出試験の実験方法

飛灰Aは埋立基準をオーバーしているもので、実際には溶出を抑制するために中間処理が行なわれる。そこで、本節では中間処理方法の一つであるキレート処理を行なって、未処理飛灰と併せてpH依存性溶出試験を行なった。キレート処理条件は、薬剤添加率5%、水添加率20%、7日間室内で養生した。キレート処理とは、重金属と結合性の強い薬剤を飛灰と混合し反応させることによって重金属とキレートの錯体を形成し、飛灰からの重金属の溶出を抑制する処理のことである。また、pH依存性試験の実験手順を図3.1に示す。

3.2 実験結果と考察

図3.2に各飛灰からのpH依存性溶出挙動を示した。図3.2の縦軸は水銀濃度(mg/L)、横軸は最終pHである。

(1) 飛灰AとBの溶出特性の比較

図3.2より、水銀溶出率の高い飛灰Aは酸性で溶出しやすくアルカリ性で溶出しにくい。そして、どのpH範囲でも高濃度で水銀が溶出した。飛灰Bは中性で低

表3.1 水銀含有量と環境庁告示13号溶出試験結果

試料	溶出量 (mg/kg)	含有量 (mg/kg)	溶出率 (溶出量 /含有量)	最終 pH
焼却飛灰A	8.1	42	19.4%	7.9
焼却飛灰B	0.037	21	0.18%	10.0

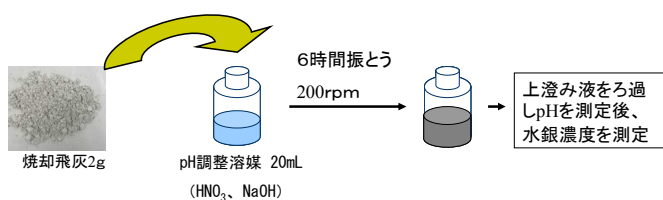


図3.1 飛灰のpH依存性試験方法

く、酸・アルカリ性で高かった。pH4~12程度の範囲では溶出濃度は低く埋立基準を下回っているが、pH1以下やpH13以上の強酸・強アルカリ性になると埋立基準を上回る濃度で溶出したことから、処分場内のpH条件によっては、処分場内部の水銀汚染の危険性がある。

なぜ飛灰AとBで溶出特性が異なるのか

溶出特性を決める因子で最も大きいものは目的物質の化合形態であり、その溶解度によって溶出性は左右される。そのことから飛灰Aと飛灰B中の水銀形態が異なる可能性が考えられる。特にpH依存性曲線での挙動が異なることが、存在形態が異なっていることを示唆している。廃棄物燃焼ガス中の有害物質がバグフィルターによって除去されたものが飛灰であることから、飛灰中の水銀の形態は、燃焼ガス中の水銀形態と同一であると考えられ、燃焼ガス中では水銀はHgもしくはHgCl₂が大半を占めるとされている²⁾。そして、これらの水溶解度は水銀濃度換算値でHgが0.02mg/L、HgCl₂が48g/LでありHgCl₂の溶解度のほうが非常に高い。したがって、高溶出率の飛灰AにはHgCl₂が、低溶出率の飛灰BにはHgが多く存在すると考えられ、水銀形態の溶解度の違いによって溶出特性が異なると考察できる。

(2) 飛灰Aのキレート処理前後での比較

図3.2から焼却飛灰Aの処理前後の溶出濃度を比べると、pHによって異なるが、キレート処理によって溶出濃度は2~4オーダー低減された。

未処理飛灰はアルカリ性から酸性にかけて徐々に溶出濃度が増加していくという傾向であった。そして、処理後の飛灰ではpH4以下やpH11以上の範囲で酸やアルカリが強くなっていくと溶出濃度が増加していくという傾向であり、キレート処理前後でpH依存性溶出挙動は大きく異なっていた。しかし、pH4から11の範囲では溶出濃度は低く保たれているため、極端に高いもしくは低いpH条件にならない限り、安全性は高いといえる。

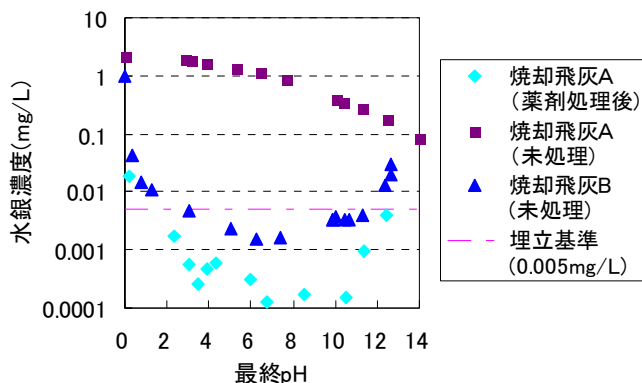


図3.2 各焼却飛灰のpH依存性溶出挙動

4.水銀汚染制御のバックアップとしての土壌に関する検討

4.1 Freundlich の収着等温線による評価

土壌の水銀収着性能を、簡易に行なえるバッチ実験によって評価した。4種類の土壌を用いたバッチ実験により 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。

4.1.1 実験方法

図 4.1 に示すように 5 種類の濃度に調整した水銀溶液と土壌を混合しバッチ実験を行い水銀濃度を測定した。この時測定した水銀平衡濃度を $C(\text{mg/L})$ 、土壌の単位質量あたりの水銀収着量を $X(\text{mg/kg})$ として、収着性能を表す Freundlich の収着等温式 (4.1) を用いて Freundlich 型収着等温線を作成した。

$$\log X = \log k + n \log C \quad (\text{式 4.1})$$

ただし、 k 、 $1/n$ は収着平衡定数である。

4.1.2 実験結果と考察

図 4.2 に実験結果から得られた Freundlich 型収着等温線を示す。横軸は溶液中の水銀濃度(mg/L)、縦軸は土壌の単位質量あたりの水銀収着量(mg/kg)である。一般に傾きが小さいほど低濃度でも収着することができ、図の左上にあるほうが収着性能が高いといえる。

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、荒木田土は傾きが大きいため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

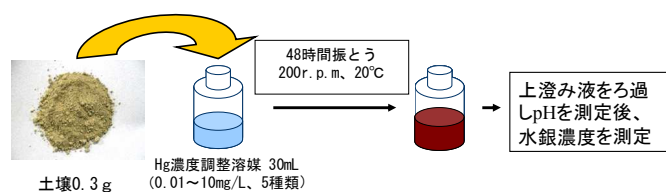


図 4.1 土壌収着バッチ実験の方法

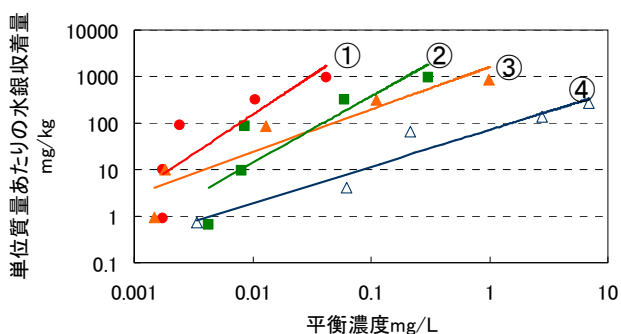


図 4.2 土壌ごとの収着等温線 (①黒土：●、②荒木田土：■、③赤土：▲、④真砂土：△)

かる。ただし、黒土、荒木田土の低濃度側の 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唆された。一方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水銀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。

4.2 カラム試験による収着性の評価

バッチ実験による収着性能の評価が正しいかどうかを、より現実的な条件での実験であるカラム試験を行い、その結果と比較した。

4.2.1 カラム試験の方法

表 4.1 に試験条件と図 4.3 に試験方法の概略図を示す。流量 20 mL/h で 1 mg/L 水銀溶液を流し、カラムを通過した浸出水を一定の間隔で採水し、その水銀濃度を測定した。

4.2 実験結果と考察

図 4.2 にカラム試験結果を示した。横軸は経過時間 (h)、縦軸は水銀濃度(mg/L)である。

4.2.1 カラム試験結果と考察

図 4.2 より、真砂土は約 500 時間で破過しており、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 へ近づいていることから、土壌としての水銀収着効果はかなり低いということがいえる。

表 4.1 カラム試験の実験概要

項目	条件
カラム材質	ガラス
通水溶媒	水銀 1 mg/L 、 $\text{pH}7$
流量	20 mL/h
土壌充填量	50g (土壌 10g、ケイ砂 40g)
採取頻度	濃度変化に応じて 1、2、4 日に一回

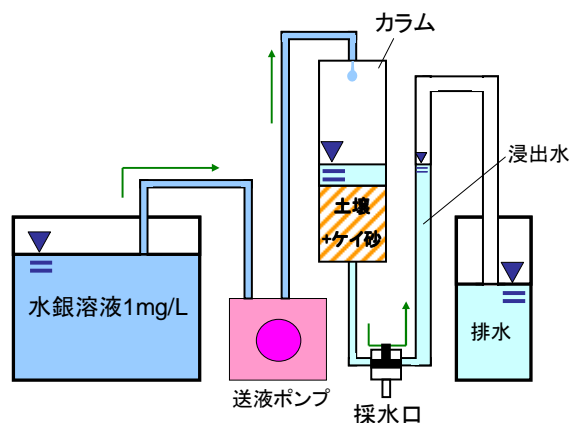


図 4.3 カラム試験の概略図

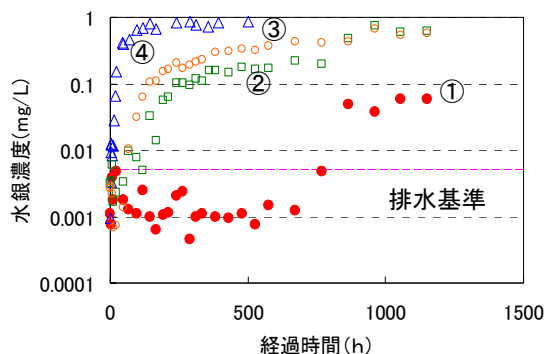


図 4.2 カラム収着実験による水銀濃度の経時変化

(①黒土：○、②荒木田土：■、③赤土：●、④真砂土：▲)

黒土はバッチ試験で最も収着力が高かったが、カラム試験でも約 700 時間、液固比で 1400 に達するまでは排水基準 (0.005mg/L) を下回る濃度にまで低減できている。数百年間の挙動を把握するための液固比は 100~200 とされていることを考慮すれば、黒土は 1mg/L というかなり高濃度の水銀汚染が起こった場合でも、1000 年以上にわたって水銀濃度を安全な濃度にまで低減できるといえる。

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 0.1mg/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。この傾向はバッチ試験結果と告示していると考えられる。

4.2.2 バッチ試験とカラム試験結果の比較

また、カラム試験の結果をバッチ実験結果と比較すると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もカラム試験結果では少し荒木田土のほうが収着力が高いということが言え、Freundlich 型収着等温線 (図 4.2) から 0.05mg/L 以上の水銀濃度である場合は荒木田土のほうが収着力が高いということが言えるため、バッチ試験による評価は、カラム試験による評価と整合性があることが確認できた。しかし、表 4.2 に示したようにバッチ実験によって得られた結果から Freundlich の収着等温式を用いて水銀濃度 1mg/L のときの収着量を求めたところ、赤土、真砂土では比較的近い値となっていたが、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ていないことがわかった。これは、4.1.2 で考察したように黒土、荒木田土は低濃度側で収着力が落ちるため Freundlich 型収着等温線の傾きが増加していることに起因していると考え

表 4.2 カラム試験とバッチ試験での収着量の比較

土壌	収着量 (mg/kg)	収着等温式により求めた水銀収着量 (mg/kg)
真砂土	365	72
黒土	1530	359000
赤土	1160	1600
荒木田土	1350	9990

えられる。よって正確な評価をバッチ実験によって行なおうとすれば、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べきであると示唆された。

5.まとめ

以下に本研究の得られた知見をまとめる。

- 溶出性は HgSe と HgS が保管形態として有力であると考えられた。
- 簡易に合成した HgS でも、試薬 HgS と類似した挙動を示したが、余剰硫黄の存在により水銀の溶出性が増大することから、安定化処理時の硫黄存在量には充分注意すべきであることが示唆された。
- 飛灰の種類によって溶出濃度やその pH 依存性が異なり、飛灰中の水銀形態が異なることに起因していると考えられた。また、キレート処理後の飛灰では中性付近では水銀はキレートと強く結びついていることが示唆され、溶出がかなり抑えられることがわかった。
- 関東ロームの土壌である黒土は水銀の収着能力が非常に高く、1000 年以上の水銀汚染にも耐えることがわかった。また、バッチ試験とカラム試験結果の比較から、バッチ試験によって土壌の収着性能の大まかな傾向は把握できることがわかった。

参考文献

- 1) 環境省：H20 年度 第 1 回 有害金属対策基礎調査検討会、資料 4.2 我が国における水銀のマテリアルフロー調査結果
- 2) 占部武生、横川晴美：ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察、廃棄物学会論文誌, vol.1, No.1, pp.10-18, 1990

討 議 等

◆討議 [大島教授]

黒土や赤土などは園芸用であり、一般的な土壌ではないがそれらの土壌を選定した理由は何であるか。

◆回答：収着能力の高い土壌を調べるという研究目的から、重金属の収着ではカオリンやベントナイトなどと比較して黒土や赤土などは重金属の収着能力が高く¹⁾、水銀収着においても優れていると考えられたことからこれらの土壌を用いました。しかし、ご指摘を受けたように現実的に考える上では一般的な土壌を用いた収着能力の評価を行なうべきであり、今後の研究ではそういった土壌についても実験対象としたいと考えます。ご指摘ありがとうございます。

◆討議 [大島教授]

土壌の収着能力と土壌の物性値との関係性についての検討を行うべきではないのか。

◆回答：論文では収着性能と陽イオン交換容量の関係性について考察し Freundlich の収着平衡定数 $1/n$ と関連することがわかりましたが、その他の検討はしておりません。土壌の物性値と水銀収着能力の関係性について把握しておくことは水銀収着のメカニズムを考察する場合や、実際にどういった土壌特性を持つ地域を水銀保管場所にするかを判断する際に必要なものだと考えています。

今後は、Langmuir 型収着等温線の近似によって得られる最大収着量といった収着能力を定量的に評価できるものを把握した上で、土壌物性値との関係性を見出すことは課題であると考えています。

◆討議 [大島教授]

黒土のカラム試験結果から 1000 年以上の水銀汚染にも耐えうると述べていたが、その根拠はなにか。また、収着したとしても再度溶出する可能性があるのではないか。

◆回答：土壌への収着特性を調べた理由として、地層保管における水銀汚染時のバックアップという意味合いもありますが、一方で廃棄物処分場内部の汚染が起こった場合に中間覆土によって水銀を収着するという意味合いもあります。廃棄物処分場内部の液固比の考え方として、数百年間の挙動を見るための液固比は

100~200²⁾ という知見があるため、今回のカラム試験結果の液固比 1700 という数字は 1000 年以上に相当すると考えられます。

また、土壌に収着した水銀は水や弱酸溶媒などでも溶出しにくいことが確認されています³⁾。そのことから土壌に収着した水銀は溶出しにくい形態であると考えられます。しかし、ご指摘のとおり、長期的な挙動を考える場合には、土壌からの溶出も含めた包括的な水銀挙動を把握する必要があり、土壌からの再溶出性は検討課題であります。ただし、土壌へいったん収着させることによって汚染拡大を遅らせることができるといえますので、汚染が広がる前に土壌浄化などの対策を講じることはできると考えています。

◆討議 [大島教授]

将来的に水銀の使い道はあるのか。

◆回答：中性子ビームを発生させる際に水銀をターゲット材として用いる研究が進んでいます。中性子ビームは産業や物質解析など多様な分野に用いられており、今後研究や普及が進めば、需要が拡大する可能性は考えられます。

また、水銀は蛍光灯に用いられていますが、それに代替できる照明は今のところ開発されていないということから、技術革新がない限り蛍光灯における水銀需要は減少しないと考えられます。

◆討議 [水谷准教授]

2 年間研究してみて廃棄物の観点から思ったことはなにか。

◆回答：水銀は環境基準が最低レベルであり、基準値が 0.0005mg/L とかなり環境毒性の強い物質です。実験時に 1mg の水銀化合物試薬を量り取りましたが、極々微量のものでした。しかし、それが 1L の水に溶けるだけで実に環境基準の 2000 倍の濃度になります。そういったことを踏まえると、汚染が起きるレベルで処分場などの環境中に水銀が入り込むことはある種仕方の無いことだと考えています。そのため水銀による環境汚染を防止するためには 2 重 3 重の予防線を張ることが大事であるといえます。そのことから、本研究で検討した水銀が溶出しにくい pH 条件や土壌への収着挙動は水銀管理の上で重要な意義のある研究であると考えています。

参考文献(討議等)

1) 裏本聡：重金属と揮発性有機塩素化合物で汚染された地下水の透水性反応層による浄化効果、大阪市立大学大学院修士論文、2009

2) 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,Vo1.7,No.5,pp.383-393,1996