

# 井戸水に含まれる無機水銀の除鉄滅菌装置での濃縮と溶出について

木下 誠<sup>1</sup>・松原 英隆<sup>1</sup>

## The Concentration and Elution of Inorganic Mercury through the Removing Apparatus of Iron and Bacteria in the Well Water

Makoto KINOSHITA and Hidetaka MATSUBARA

### 要 旨

平成8年、福岡市のA地区において水銀による地下水汚染が明らかになり、 $110 \mu\text{g/l}$ の高濃度の無機水銀が検出された。ところがその後の調査で、この水は除鉄滅菌装置を通過した後の水で、通過前の井戸水の水銀濃度を測定したところ、 $9.9 \mu\text{g/l}$ であった。そこで、この水銀溶出機構について検討を行った。その結果、蛇口水より高濃度の水銀が検出された時点では、次亜塩素酸ナトリウムの添加が停止しており、還元性の井戸水が除鉄滅菌装置に流入したため、除鉄滅菌装置に鉄と一緒に吸着されていた水銀が溶出してきたものと推察された。また、地下水中に硫化物イオンが存在する場合は、還元作用による水銀の溶出と硫化鉄による吸着作用が同時に生じるものと考えられる。

**Key Words :** 無機水銀 Inorganic mercury, 次亜塩素酸ナトリウム Sodium hypochlorite  
除鉄滅菌装置 The Removing Apparatus Iron and Bacteria, 井戸水 Well water

### I はじめに

平成8年、福岡市博多区金隈地区のA井戸から $110 \mu\text{g/l}$ の高濃度の無機水銀が検出された。ところがその後の調査で、この水は除鉄滅菌装置を通過した後の水であることがわかり、通過前の井戸水の水銀濃度を測定したところ $9.9 \mu\text{g/l}$ であった。この井戸は、通常除鉄滅菌装置に次亜塩素酸ナトリウムを添加して鉄の酸化沈殿処理をしていたが、採水時は添加されておらず硫化水素臭がした。

本報告では流速の変化に伴う水銀の溶出量の変化と還元剤(硫化水素や亜硫酸ナトリウム)の添加による水銀の溶出量の変化を調べ、除鉄滅菌装置からの水銀の溶出機構を推察した。

### II 実験方法

#### 1. モデル実験装置の作成

水道水で濃度 $600 \mu\text{gHg/l}$ の $\text{HgCl}_2$ 溶液 $100\text{ml}$ を調製し、これに $10\text{mgFe(III)}$ ( $\text{FeCl}_3$ で添加)及び $50\text{mg}$ のカオリンを添加した後、pHを7にしてジャーテスターで水銀(II)を共沈させた。この沈殿物を海砂(6ml)上にガラスウールをつめた容量 $8\text{ml}$ のカラム(Φ10mm)の入口付近に付着させた後、精製水 $50\text{ml}$ で洗浄した。以上の方法で作成したカラムを図1のようにポンプ等と接続した。

#### 2. 溶出実験

1. で作成した4本のカラムを用いて、流速や還元剤を変化させた以下に示す4通りの条件で溶出実験を行った。溶出液は $20\text{ml}$ づつ $200\text{ml}$ まで分取した。

- 1)  $10 \mu\text{gHg/l}$ 水銀(II)溶液を $5\text{ml/min}$ で通水した。
- 2)  $10 \mu\text{gHg/l}$ 水銀(II)溶液を $50\text{ml/min}$ で通水した。
- 3)  $200\text{ml}$ まで $0.01\text{mmol}$ 亜硫酸ナトリウム、 $10 \mu\text{gHg/l}$ 水銀(II)を含む溶液を $5\text{ml/min}$ で通水し、その後、 $0.01\text{mmol}$ 硫化ナトリウム、 $10 \mu\text{gHg/l}$ 水銀(II)を含む溶液

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課

で更に200ml通水した。

4) 200mlまで0.01mmol硫化ナトリウム, 10 $\mu$ gHg/l水銀(II)を含む溶液を5ml/minで通水し, その後, 0.01mmol亜硫酸ナトリウム, 10 $\mu$ gHg/l水銀(II)を含む溶液で更に200ml通水した。

以上の方法で分取した溶出液中の全水銀濃度を測定した。全水銀の測定方法は環境庁告示第59号付表3に示す方法に準拠し, 水銀分析装置(日本インストルメンツ/SP-3D)で測定した。また, 3)と4)に関しては全水銀測定前に酸化還元電位についても測定した。

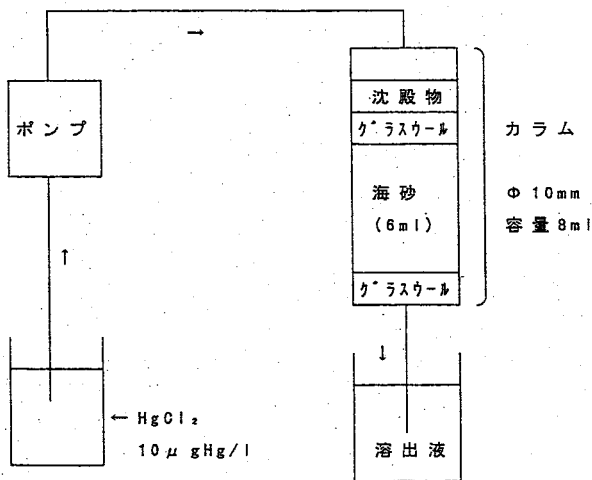


図1 モデル実験装置

### III 結果及び考察

#### 1. カラム通水量の影響

10 $\mu$ gHg/lの水銀を含む溶液を通水速度5ml/minと50ml/minでカラムを通過させたときの溶出液の水銀濃度を図2に示す。通水速度の増加に伴い水銀の溶出量も若干増加したが, 流入液中の濃度(10 $\mu$ gHg/l)を超えることはなく, いずれの通水速度においても水銀のカラムへの吸着が認められた。従って, 蛇口水量の増加は水銀の溶出に影響を与えないものと考えられる。

#### 2. 還元物質の影響

10 $\mu$ gHg/lの水銀を含む0.01mmolの亜硫酸ナトリウム溶液(以下亜硫酸ナトリウム溶液と略す)と, 10 $\mu$ gHg/lの水銀を含む0.01mmolの硫化ナトリウム溶液(以下硫化ナトリウム溶液と略す)を通過させたときの溶出液の水銀濃度と, そのときの酸化還元電位の変化を図3に示す。図3-(a)は亜硫酸ナトリウム溶液を流した後に硫化ナトリウム溶液を流した結果を, 図3-(b)

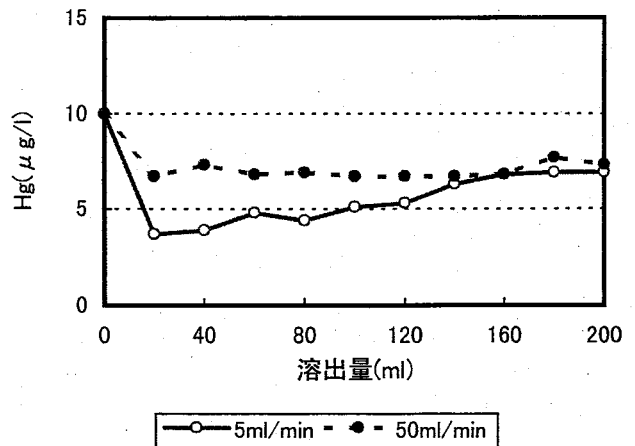


図2 通水速度の変化に伴う水銀溶出量の変化

は硫化ナトリウム溶液を流した後に亜硫酸ナトリウム溶液を流した結果を示す。亜硫酸ナトリウム溶液を流した後に硫化ナトリウム溶液を流した場合は, 最初の20mlで水銀濃度は37 $\mu$ gHg/lまで増加するが, 次の20~40mlでは23 $\mu$ gHg/lまで減少した。その後も水銀の溶出量は徐々に減少し, 180~200ml溶出したとき15 $\mu$ gHg/lとなった。次に, 硫化ナトリウム溶液を流すと, 酸化還元電位は一気に183mvから-163mvまで減少したが, 更なる水銀の溶出はみられなかった。しかし, 初期濃度の10 $\mu$ gHg/l以下にはならなかった。酸化還元電位が一気に低下しても水銀の溶出量が増加しなかったことから, 酸化還元電位が低ければ低いほど水銀が溶出しやすくなるものではないことが明らかとなった。

硫化ナトリウム溶液を流した後に亜硫酸ナトリウム溶液を流した場合は, 最初の20mlで水銀濃度は28 $\mu$ gHg/lまで増加するが, 次の20~40mlでは14 $\mu$ gHg/lとなり, その後は水銀の溶出量に変化はみられなかった。次に, 亜硫酸ナトリウム溶液を通水すると, 水銀濃度は24 $\mu$ gHg/lまで増加したが, その後は急激に減少し, 初期濃度の10 $\mu$ gHg/l以下(6~7 $\mu$ gHg/l)となった。このときの亜硫酸ナトリウム溶液を流した後の酸化還元電位(約40mv)は, 図3-(a)の最初の酸化還元電位(約180mv)より低かった。このことから, 水銀はカラムの中で生成した硫化物(FeS)に吸着され溶出されにくくなったものと考えられる。ただし, 最初に硫化ナトリウム溶液を流したときには水銀の溶出量は10 $\mu$ gHg/l以下にならなかったことから, 溶離液中に一定量以上の硫化物イオンがあると, 水銀と硫黄が錯体を形成して水銀は溶出するものと考えられる。

以上の結果から推定される除鉄滅菌装置からの水銀の溶出機構を図4に示す。すなわち, 地下水で鉄や水銀

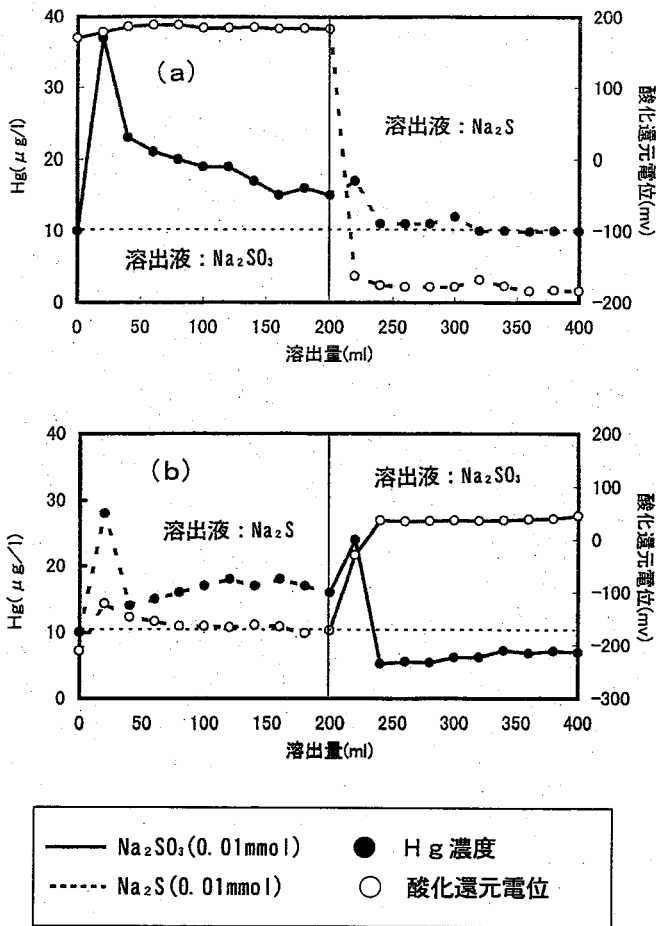


図3 還元剤 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S) を含む水銀溶液を通水したときの水銀溶出量と酸化還元電位の変化  
 (a) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(0 ~ 200ml) → Na<sub>2</sub>S(200 ~ 400ml)  
 (b) Na<sub>2</sub>S(0 ~ 200ml) → Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(200 ~ 400ml)

はそれぞれ2価 (Fe<sup>2+</sup>) 及び金属水銀 (Hg<sup>0</sup>) として存在すると考えられ<sup>1)</sup>, 地下水が除鉄滅菌装置に導入される前に次亜塩素酸ナトリウムが添加されていると、鉄が3価 (Fe<sup>3+</sup>) に酸化され、水銀も2価 (Hg<sup>2+</sup>) に酸化されるため、3価の鉄が沈殿すると水銀も同時に共沈し、除鉄滅菌装置でろ過されるものと考えられる。しかし、次亜塩素酸ナトリウムの注入が止まると還元状態にある地下水が除鉄滅菌装置に流入し、3価の鉄が2価の鉄に還元されると同時に水銀も溶出してきたものと推察される。また地下水中に若干硫黄化合物も存在していたことから (硫化水素臭がした)、硫黄イオンによる水銀の錯体形成による溶出の可能性も考えられる。

IV. まとめ

福岡市博多区金隈地区のA井戸から110 μg/lの高濃度の無機水銀が検出された。この地下水は鉄を多く含むため、次亜塩素酸ナトリウムで鉄を酸化した後ろ過する除鉄滅菌装置を用いていた。従って、水銀は水酸化第二鉄と共沈したと考えられたため、水銀(II)を水酸化第二鉄で共沈させた後カラムに充填したモデル実験装置を用いて、水銀溶出機構について検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ①カラム通水量を変化させても水銀は溶出しなかった。
- ②10 μgHg/lの水銀を含む2種類の還元剤(0.01mmol Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 0.01mmolNa<sub>2</sub>S)溶液を流すと、いずれの場合もカラムから10 μgHg/l以上の水銀の溶出が認められた。

以上の結果より、蛇口水より高濃度の水銀が検出された原因は、次亜塩素酸ナトリウムの添加が停止した際に、還元性の地下水が除鉄滅菌装置に流入したため、除鉄滅菌装置に鉄と一緒に吸着されていた水銀が溶出してきたためと推察される。

文 献

1) E.Schuster : The Behavior of Mercury in the Soil with Special Emphasis on Complexation and Adsorption Process -A Review of The Literature, Water,Air,and Soil Pollution , 56, 667 ~ 680, 1991

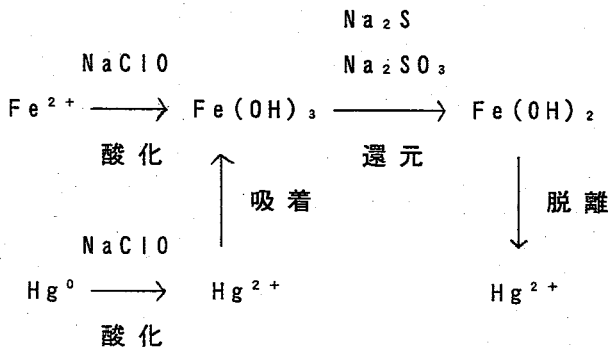


図4 水銀の溶出機構 (推定)