

廃棄物試料中の水銀溶出量の迅速分析法の検討

【水環境室】

盛山哲郎、成岡朋弘*¹

1 はじめに

地球規模での水銀汚染防止を目指す「水銀に関する水俣条約」が2013年10月に採択され、日本は2016年2月に締結した。その後、水俣条約は2017年8月に発効され、締約国には水銀含有廃棄物の適正管理が求められるようになった。

廃棄物の埋立てや再生材としての利用にあたっては環境安全性の確認が不可欠である。廃棄物の埋立てやリサイクルの受け入れの際には、廃棄物の有害性・安全性の判定のため、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示13号）」（以下「環告13号法」という。）による溶出試験が行われている。この溶出試験は分析工程が煩雑なため、分析結果が判明するまでに数日程度を要することから現場での分析には向かず、試料を分析機関に持ち込む必要がある。よって、廃棄物試料中の水銀溶出量の受入検査を廃棄物処分場やリサイクル工場といった現場で迅速に行うことは現状では困難な状況であり、水銀溶出量を現場で迅速に分析できる試験法が求められている。そこで本研究の目的としては、廃棄物試料中の水銀溶出量の迅速分析法を検討することとした。

2 方法

2.1 水銀溶出量の迅速分析法の概要

廃棄物試料中の水銀溶出量の分析方法は表1のとおりである。公定法では、検液の作製には環告13号法を用い、検液の前処理には環境庁告示第59号付表2に示された方法を用いて2時間還流加熱を行った後、検液の分析には還元気化分析法を用いる。そこで、水銀溶出量の迅速分析法として前処理操作が不要な加熱気化分析法を検討することとした（表1）。迅速分析法の加熱気化分析法の分析値と公定法の還元気化分析法の分析値を比較し、迅速分析法としての評価を行うこととした。

2.2 迅速分析法と公定法の比較検討の方法

2.2.1 加熱気化分析装置の精度の確認

廃棄物試料を用いて加熱気化分析法の検討を行う前に、水銀標準溶液を用いて加熱気化分析装置（日本インスツルメンツ社製：MA-3 SoIo）の精度の確認を行っ

た。具体的には、環告13号法の水銀溶出量の基準値0.005mg/L（5 μ g/L）の10分の1程度の濃度の水銀標準溶液を精度よく分析できるかどうか検討した。比較のため、還元気化分析装置（日本インスツルメンツ社製：マーキュリー/RA-3321A）でも加熱気化分析装置の検討で用いた水銀標準溶液を用いて分析した。

2.2.2 集塵灰に対する迅速分析法と公定法の比較検討

迅速分析法（前処理無し―加熱気化分析法）と公定法（前処理有り―還元気化分析法）の比較検討に用いた廃棄物試料には、一般廃棄物焼却施設から発生した集塵灰（飛灰）を用いた。

公定法では、図1に示すとおり、検液（溶出液）の作製及び前処理、分析を行った。まず、集塵灰を用いて環告13号法により溶出試験を行って溶出液を作製した。この溶出液20mLを還元フラスコに採り、水を加えて100mLとした。この還元フラスコに硫酸10mLと硝酸5mLと過マンガン酸カリウム溶液（5w/v%）20mLを加えて振り混ぜ、約15分間放置した。この還元フラスコにペルオキソ二硫酸カリウム溶液（5w/v%）10mLを加え、約95 $^{\circ}$ Cの水浴中に浸せきして2時間還流加熱を行った。この溶液を室温に冷却し、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（10w/v%）8mLを加えて振り混ぜ、過剰の過マンガン酸カリウムを還元した。この還元フラスコの250mLの刻線まで水を加えて、前処理を終了した。この前処理後の溶出液を用いて還元気化分析法により水銀溶出量を分析した。

迅速分析法では、溶出試験の迅速化は未検討のため、上記の公定法と同様に溶出液を作製し、この溶出液を用いて、前処理を行うことなく直接、加熱気化分析法により水銀溶出量を分析した。

3 結果及び考察

3.1 加熱気化分析装置の精度の確認

検討した結果は図2、図3のとおりであった。図3は、同じ標準試料を加熱気化分析装置と還元気化分析装置で測定した際の、両法のピーク面積結果の関係をグラフにプロットした図である。図3から、加熱気化分析装置による分析結果と還元気化分析装置による分析結果の間に強い相関があることを確認した。加熱気化分析装置によって、環告13号法の水銀溶出量の基準

*1 現 鳥取県生活環境部循環型社会推進課

値 0.005mg/L (5 μg/L) の 10 分の 1 程度まで精度よく測定できることを確認し、加熱気化分析装置の信頼性を確認した。

3.2 集塵灰に対する迅速分析法と公定法の比較検討

集塵灰の水銀溶出量について、溶出液の迅速分析法（前処理無し－加熱気化分析法）による分析値と公定法（前処理有り－還元気化分析法）による分析値を比較した結果を図 4 に示す。迅速分析法と公定法とで分析値がほぼ同値となった。迅速分析法では、加熱気化分析法によって直接、水銀が気化することから、酸処理等の前処理工程がなくても公定法と同等の分析値を得ることができたと考えられる。

また、迅速分析法を用いた場合、水銀溶出量の分析に要した時間は、10 試料当たり 1 時間程度であり、

前処理を含めて 2 日程度かかる公定法に比べて大幅に迅速化する事ができた。

以上のことから、迅速分析法は水銀溶出量のスクリーニング法として適用できる可能性が示唆された。

4 まとめ

加熱気化分析法は、集塵灰において水銀溶出量の迅速分析法として、スクリーニング的に適用できる可能性が示唆された。

水銀溶出量の迅速分析法について、検液の作製方法の迅速化は未検討であり、調査研究事業「焼却残渣に含有する水銀のモニタリング調査」の中で検討する予定である。

表 1 廃棄物試料中の水銀溶出量の分析方法

	検液の作製	検液の前処理	検液の分析
公定法	環告13号法	環境庁告示第59号付表2	環境庁告示第59号付表2 (還元気化分析法)
本研究で検討した迅速分析法	環告13号法	無し	JIS K0102 66.1.3 (加熱気化分析法)

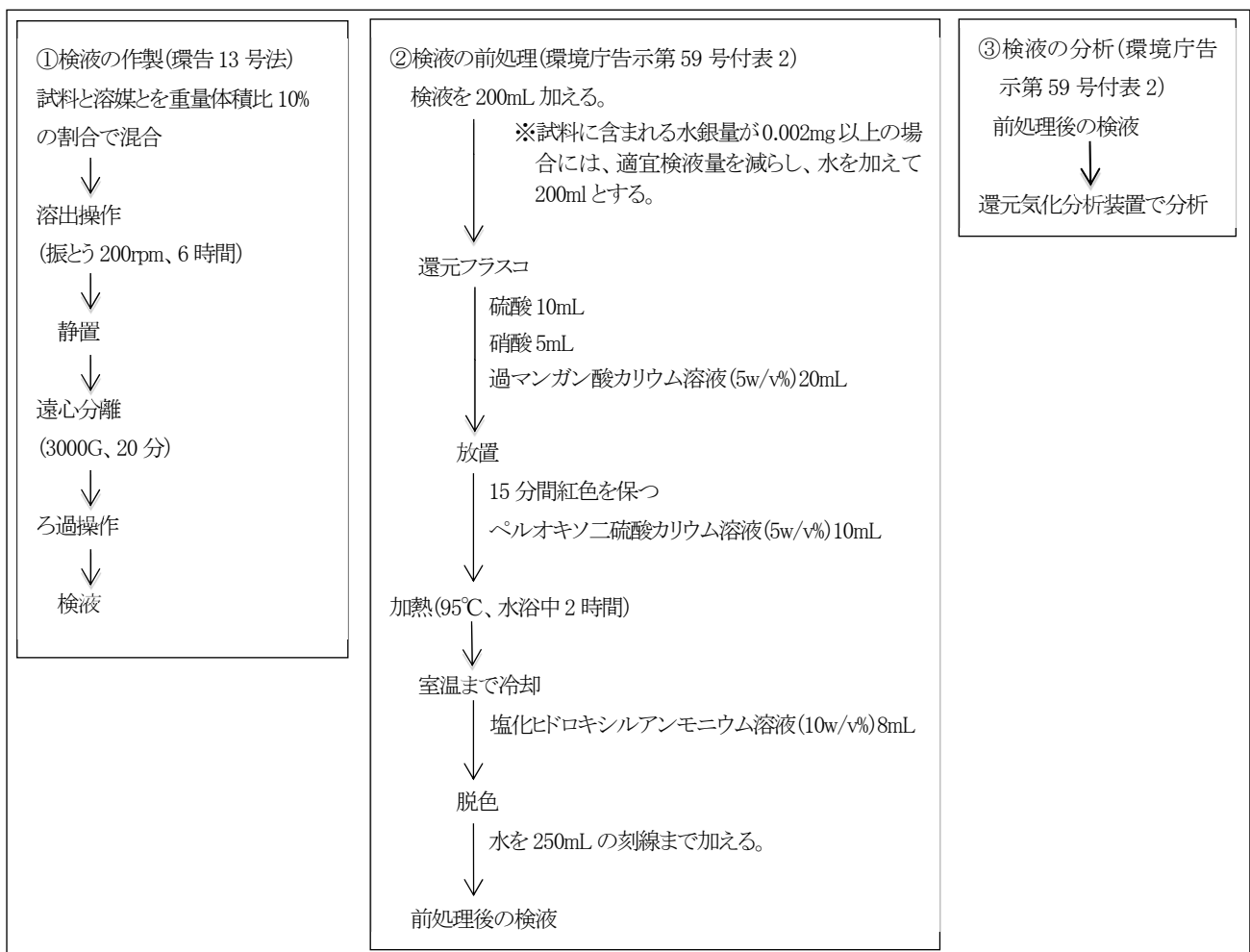
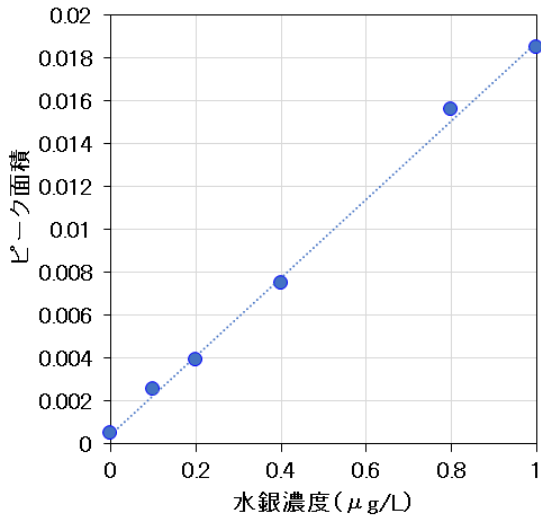
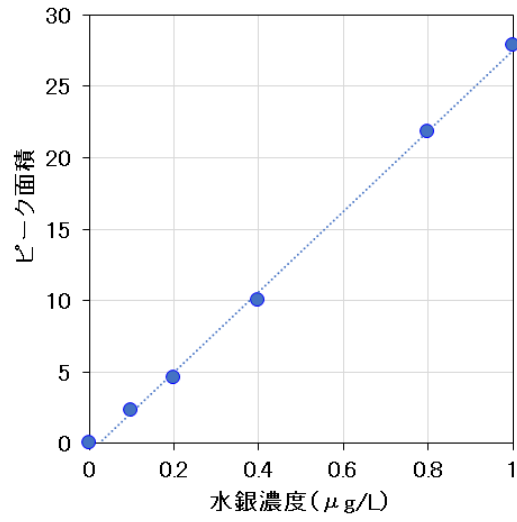


図 1 水銀溶出量の公定法のフロー



加熱気化分析装置の分析結果



還元気化分析装置の分析結果

図2 加熱気化分析装置と還元気化分析装置の分析結果 (水銀標準溶液)

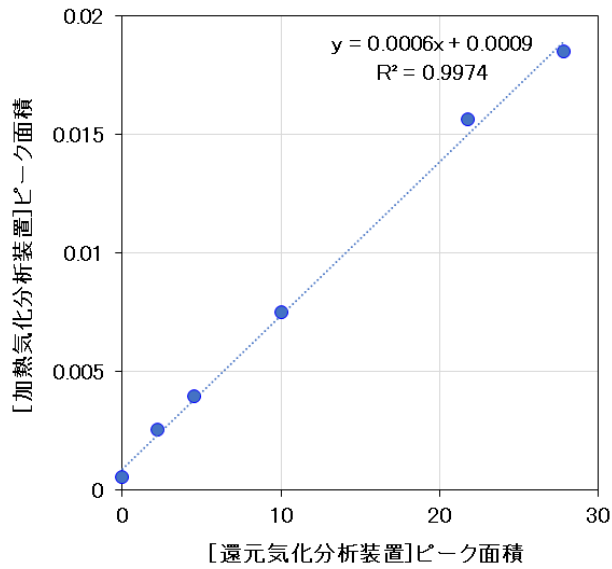


図3 加熱気化分析装置と還元気化分析装置の比較 (水銀標準溶液)

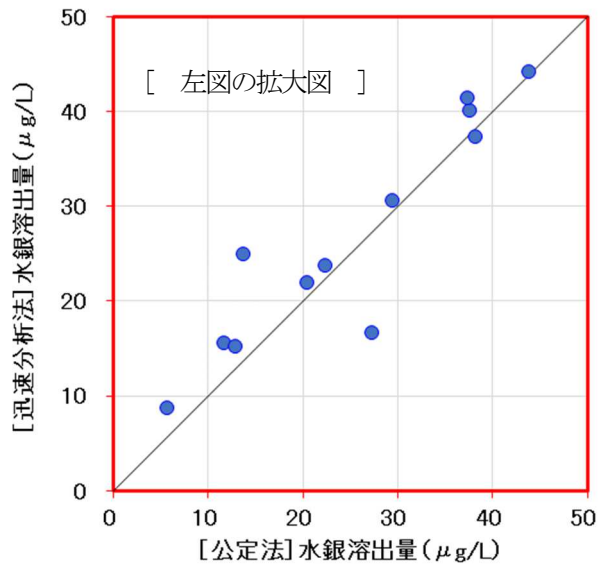
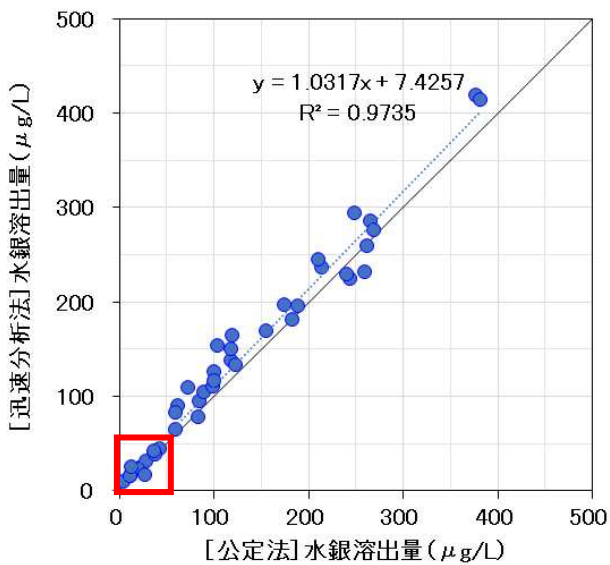


図4 迅速分析法(前処理無し-加熱気化分析法)と公定法(前処理有り-還元気化分析法)の比較検討 (集塵灰の溶出液)