

# 汚泥の処理処分に關する研究 (第10報)

——ヘドロの全水銀含有量の簡易迅速測定法——

喜 田 大 三      漆 原 知 則  
辻      博      和

## Studies on Treatment and Disposal of Mud (Part 10)

——Easy and Rapid Method of Measuring  
Total Mercury Content of “Hedoro” Bottom Sediments——

Daizo Kita      Kazunori Urushibara  
Hirokazu Tsuji

### Abstract

In management of “Hedoro” bottom sediments containing toxic substances, the content of the toxic substances in the “Hedoro” in the working area must be measured. The studies reported herein were conducted to investigate an easy and rapid method of measuring total mercury content. The treatment process of this method is as follows. (1) Total mercury is extracted by concentrated nitric acid. (2) The concentration of mercury in the extract is measured by an indicator tube. The volume of “Hedoro” required for the process is 5 to 20 ml and the total amount of time needed for the entire operation is 50 to 60 minutes. In addition, this method is applicable to measurements of other toxic heavy metals.

### 概 要

水銀等の有害物質含有ヘドロの浚渫・処理処分工事に際しては、工事前・工事後において工事区域にあるヘドロの有害物質含有量を調査しなければならない。もし、ヘドロの採取現場において、その含有量の概略を簡易にかつ迅速に把握できるならば、現地調査にとって非常に有用である。ところが、現在のところヘドロ中の有害物質の簡易測定法は皆無である。

そこで、有害物質の測定項目として全水銀を選び、3種類のヘドロを供試しその簡易でしかも迅速な測定法を検討した。その結果、「濃硝酸による全水銀の酸化抽出→検知管による抽出液中の全水銀の定量」に基づき、簡易迅速測定法を提案した。測定に際し、ヘドロの採取必要量は5~20mlであり、全操作に要する時間は50~60分である。なお、本測定法は水銀以外の有害重金属の測定にも適用可能であると考えられる。

### 1. はじめに

日本全国の港湾・河川等には、産業廃水中の水銀などの有害物質によって汚染された有害ヘドロが多く堆積している。有害ヘドロは魚介類の体内にヘドロ中の有害物質が蓄積する結果、人間の健康を著しく害することがある。そこで、環境の浄化をはかるためこれらヘドロの浚渫、処理処分工事が各地で実施されている。工事に当たっては、ヘドロ中の有害物質等による二次汚染が発生しないように充分配慮する必要がある。これらの技術および2, 3の実施例については、すでに報告している<sup>1)2)3)</sup>。

さて、有害ヘドロの浚渫、処理処分工事に際しては、当然のこととして、「底質の処理・処分等に関する暫定指針」にも示される通り、工事前・工事後の調査によって、当該有害物質の含有ヘドロの分布状況を測定する必要がある。有害物質の含有量は、ヘドロを採取後、公的に認められた機関で分析しなければならない。その際、分析に要する期間は2~4週間である。

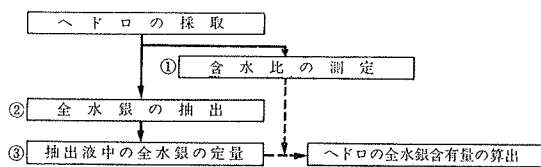
もし、ヘドロの採取現場において、その有害物質の含有量を既略値にし簡易にかつ迅速に把握できるならば、その結果に応じてヘドロの採取頻度さらには分析の実施頻度等を適切に行なうことが可能となり、工事前・工事

後の調査にとって非常に有用である。しかしながら、現在のところヘドロ中の有害物質の簡易測定法は皆無である。

そこで、本報告では、測定項目として全水銀を選び、その簡易でしかも迅速な測定方法を検討し提案した。

## 2. 簡易迅速測定法検討上の問題点

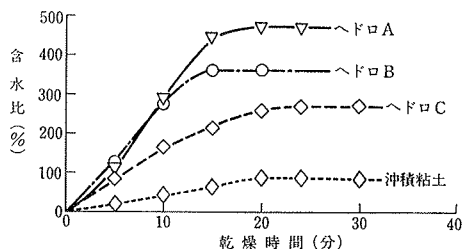
ヘドロの全水銀含有量の簡易迅速測定法を検討するに先立ち、底質調査法<sup>4)</sup>におけるヘドロ中の全水銀含有量の測定手順を整理してみると、図一1に示すとおりである。



図一1 全水銀含有量の測定手順

図から明らかなように、測定に際し、分析等の作業を伴うものは、①含水比の測定、②全水銀の抽出、③抽出液中の全水銀の定量の3工程に分けられる。そこで、簡易迅速測定法を検討する上で問題となる事項等をこの工程別に以下に述べる。

①の工程は全水銀の含有量を乾土当りの値として表示する場合に必要とされる。含水比の簡易測定法としては、一般に赤外線水分計・抵抗式水分計・高周波水分計等がある<sup>5)</sup>が、各種性状の異なるヘドロを対象とする場合には、赤外線水分計が最適であると考えられる。この赤外線水分計でヘドロの含水比を測定する際には、乾燥時間として大略20~30分を必要とする。参考までに、採取乾土量が約2gの場合の測定例を図一2に示す。



図一2 赤外線水分計による含水比測定例

②の工程として、底質調査法では硝酸と過マンガン酸カリウムとによる酸化抽出法が採用されている。この方法は繁雑であり、そのまま簡易測定法として導入することは難しい。したがって、抽出液としていかなる種類のものを採用するか、さらにその使用量・抽出時間等の最

適条件等を検討する必要がある。

③の工程として、底質調査法では還元気化循環あるいは加熱気化吸引による原子吸光度法が採用されている。簡易測定法として上記の方法の採用は不可能である。ところで、水質関係の簡易試験法として、水銀ジチゾン錯塩の発色を利用した無機水銀測定用の検知管法が既に開発されている。そこで、③の工程としてはこの検知管法を採用できると考えられる。もちろん検知管の使用に際しては、②の工程との関連でその方法を検討する必要がある。

そこで、ヘドロの全水銀含有量の簡易迅速測定法を提案するに先立って、②の工程と③の工程すなわちヘドロ中の全水銀の抽出法および抽出液中の水銀の検知管による定量法を次章で検討した。

## 3. 実験概要

### 3.1. 供試ヘドロ

ヘドロとしては、水銀汚染を受けた港湾および河川に堆積したヘドロを3種類供試した。その基本性状を表一1に示す。3種類のヘドロは全水銀を111~243 mg/kg含有していた。しかしながら、3種類ともアルキル水銀は検出されなかった。

項目	採取地区		
	ヘドロ A 港 湾	ヘドロ B 港 湾	ヘドロ C 河 川
自然含水比	470 %	360 %	270 %
強熱減量	22 %	28 %	21 %
COD <sub>Mn</sub>	16 mg/g	31 mg/g	93 mg/g
COD <sub>Cr</sub>	52	68	200
硫化物	1.0 mg/g	3.0 mg/g	11.6 mg/g
T-Hg	243 mg/kg	138 mg/kg	111 mg/kg
Alkyl-Hg	<0.005	<0.005	<0.005

表一1 供試ヘドロの基本性状

### 3.2. 供試抽出液

抽出液としては、蒸留水・1NKCl・0.1 NHCl・1NHCl・0.5 NNaOH・conc HNO<sub>3</sub>・王水の7種類を供試し、抽出液の種類間の相互比較を行なった。その結果、4.1.において説明するように、4.2.以降の実験では conc HNO<sub>3</sub>のみを使用した。

### 3.3. 実験方法

ヘドロを湿潤土のまま乾土として10g採取し、抽出液を所定量添加混合し、所定時間後GFPでろ過し、ろ液を採取した。このろ液中の水銀をJIS A0102.44.1.にもとずき定量した<sup>6)</sup>。なお、一部のろ液については、検知管を用いて簡易定量した。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1. 抽出液の種類を検討

ヘドロAについて、各抽出液を用いた場合の水銀の抽出率を図-3に示す。

蒸留水および1N KClでは、水銀をまったく抽出することができず、0.1N HCl, 1N HClあるいは0.5N NaOHでは、わずかに水銀を抽出することができた。しかしながら、その抽出率は0.04%・0.1%および7.4%と低かった。これに対して、濃硝酸および王水では、それぞれその抽出率が92%・103%と、含有する水銀をほとんど抽出することができた。

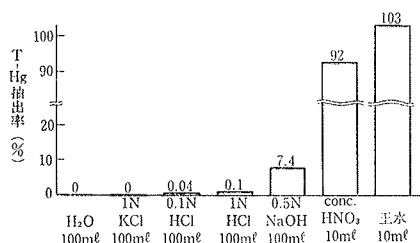


図-3 全水銀抽出率に及ぼす抽出液種の影響 (ヘドロA)

以上のことを総合すると、ヘドロAに含まれる水銀の形態は、水溶性および置換性ではなく、わずかに酸可溶性およびアルカリ可溶性であるが、ほとんどは安定な難溶解性のものであり、その完全な抽出には濃硝酸あるいは王水等による酸化抽出が必要であることが判明した。

ところで、上記の実験でわずかではあるが酸可溶性およびアルカリ可溶性の水銀が抽出されたことから、水銀含有ヘドロの浚渫・処理処分工事に際しては、水銀による二次公害の発生を防止する上で、ヘドロのpHを大きく変動させることは避けるべきであると推察される。

さて、底質調査法では、全水銀の抽出法として、硝酸と過マンガン酸カリウム溶液との2液による酸化抽出法が採用されている。硝酸その他の酸化剤の処理のみでは全水銀が低値を与えることがあるとされている<sup>5)</sup>。しかしながら、本報告で提案せんとしている簡易迅速測定法においては、抽出工程における抽出率として完全に100%を確保するのではなく、簡易でかつ迅速な方法であれば抽出率として90~100%が得られれば充分と考えられる。したがって、簡易迅速測定法における水銀の抽出法としては、濃硝酸単独による酸化抽出法が適当と判断し、次項では水銀の酸化抽出における濃硝酸の必要量をヘドロの種類および抽出時間との関係から検討する。

#### 4.2. 濃硝酸による酸化抽出法の検討

4.2.1. 24時間抽出の場合 ヘドロA・B・Cについて抽出時間を24時間として、濃硝酸量に対する全水銀抽出率を図-4に示す。

図から明らかなように、ヘドロ中の全水銀を90~100%抽出するのに必要な濃硝酸量はヘドロの種類によって

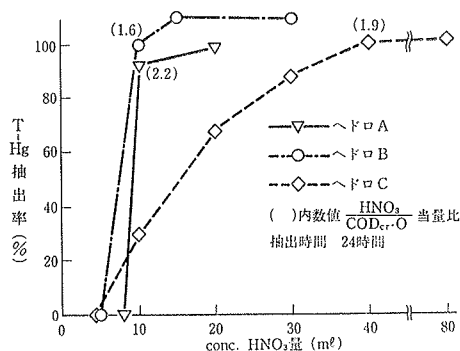


図-4 全水銀抽出率に及ぼす濃硝酸量の影響

異なり、ヘドロA・Bでは約10ml以上、ヘドロCでは約40ml以上であった。

そこで、添加した濃硝酸量のヘドロのCOD<sub>Cr-O</sub>に対する当量比を算出し、この比を前掲の図-4に併記した。ヘドロAではこの当量比が2.2、ヘドロBでは1.6、ヘドロCでは1.9以上で、それぞれ全水銀抽出率が90~100%に達している。このことから、抽出時間を充分とり24時間とした場合、ヘドロ中の全水銀を90~100%抽出するのに必要な濃硝酸量は、ヘドロのCOD<sub>Cr-O</sub>の当量数の約2倍量が必要であると推定した。

なお、今回アルキル水銀の抽出に関する検討は行なえなかったが、一般に各地に堆積しているヘドロ中にはアルキル水銀がほとんど含まれていないことから、濃硝酸によって抽出された水銀量がヘドロ中の全水銀量に対応すると判断した。

4.2.2. 短時間抽出の場合 先項4.2.1.では、抽出時間を24時間とした場合の濃硝酸必要量を検討した。ところで、濃硝酸による酸化抽出法を簡易迅速測定法に適用するには、抽出時間を最大限短くすることは重要な課題である。

そこで、全水銀の抽出率に及ぼす抽出時間の影響をヘドロB・Cについて検討した。実験結果を図-5、図-

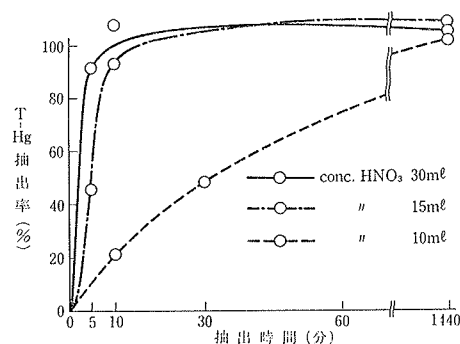
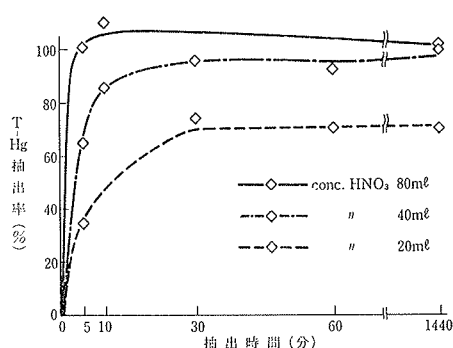


図-5 全水銀抽出率に及ぼす抽出時間の影響 (ヘドロB)



図一六 全水銀抽出率に及ぼす抽出時間の影響 (ヘドロC)

6に示す。ここで、抽出時間5分とは、濃硝酸の所定量を徐々に添加・攪拌し、酸化分解による発泡がほぼ終了した時点の意味している。

まずヘドロBについて述べる。濃硝酸 10 ml の場合、抽出時間とともに抽出率は増大し、抽出時間30分で約45%、抽出時間24時間でほぼ100%に達する。これに対して、濃硝酸 15 ml では10分で抽出率95%に、濃硝酸 30 ml では5分で抽出率91%となった。

ヘドロCでは、濃硝酸 20 ml の場合、抽出時間30分で抽出率75%に達し、これ以上抽出時間が増えても抽出率は増大しない。これに対して、濃硝酸 40 ml では30分で抽出率94%に、濃硝酸 80 ml では5分で抽出率102%を示した。

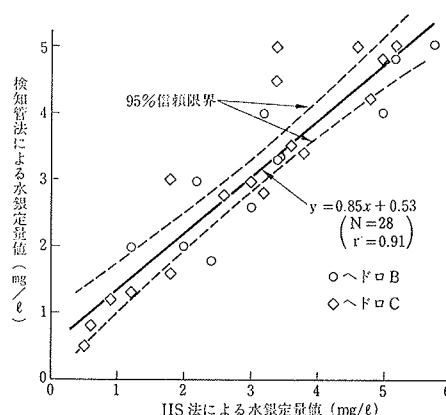
以上のように、濃硝酸による酸化抽出によってヘドロ中の全水銀を抽出するに当り、抽出時間を短縮するには、濃硝酸の添加量を増加すれば可能であることが判明した。その際、抽出率を90~100%確保するには、抽出時間30分の場合濃硝酸を15~40 ml 以上、抽出時間10分の場合濃硝酸を30~80 ml 以上必要であった。

そこで、簡易迅速測定法の提案にあたって、抽出時間を30分として、濃硝酸量はヘドロ乾土 10 g 当り 50 ml とすると判断した。

#### 4.3. 検知管による抽出液中の水銀の簡易定量

4.2.2. の実験に使用した抽出液について、全水銀を検知管によってそのまましくは2倍に希釈して簡易定量した。

検知管による全水銀の定量に際しては、一般に各種の前処理を必要としている。すなわち、還元剤・pH調整剤・他金属のマスク剤等による処理である。今回の濃硝酸による酸化抽出によって抽出された全水銀の定量においては、各種検討した結果、前処理として過剰の濃硝酸による残留酸化力の還元処理を行えば充分であり、その方法として亜硫酸ナトリウムによる方法が適してい



図一七 JIS法と検知管法による全水銀定量値の関係

ることが判明した。

検知管による簡易定量値とJIS法による定量値との関係を図一7に示す。両者の間には高い相関があり、両者の関係は以下の通りに近似できた。

$$y = 0.85x + 0.53$$

(ただし、 $y$ : 検知管法による簡易定量値  
 $x$ : JIS法による定量値  
 $N: 28, r = 0.91$ )

以上の結果から、濃硝酸による酸化抽出液中の全水銀の定量に際しては、簡易でしかも迅速な方法として、検知管による方法を採用できると判断した。

#### 5. 簡易迅速測定法の提案

前章までの検討結果にもとづき、ヘドロの全水銀含有量の簡易でしかも迅速な測定法を提案する。この簡易迅速測定法の原理を2章で述べた①~③の各工程別に以下に示す。

- ① ヘドロの含水比測定: 赤外線水分計を使用する。
- ② ヘドロ中の全水銀の抽出: 濃硝酸による酸化抽出法を採用する。その際、濃硝酸量は乾土 2 g 当り 10 ml、抽出時間は30分以上とする。
- ③ 抽出液中の全水銀の定量: 水銀ジチゾン錯塩の発色を利用した検知管法を採用する。

簡易迅速測定法の作業フローを図一8に示す(写真1~3参照)。本測定法を実施する際、ヘドロの採取必要量は5~20 ml である。また、採取・秤量から全水銀含

項目	繰り返し数					$\bar{x}$	$\sigma_n$	$\frac{\sigma_n}{\bar{x}}$
	1	2	3	4	5			
採取乾土量 (g)	1.90	1.85	1.70	1.80	1.85			
検知管定量値 <sup>※</sup> (mg/l)	3.0	2.8	2.5	3.0	2.8			
全水銀含有量 (mg/kg)	131	151	176	167	151	155	15.4	10%

※ 抽出液の全容量は100ml

表一2 簡易迅速測定法による測定結果

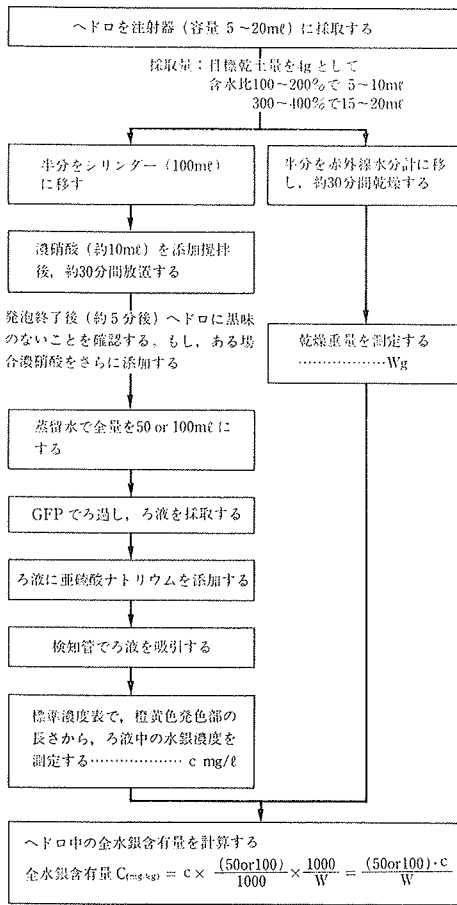


図-8 ヘドロの全水銀含有量の簡易迅速測定法の実施フロー

有量算出までの全操作に要する時間は合計50~60分である。

この簡易迅速測定法によって、某ヘドロの全水銀含有量を測定した結果を表-2に示す。底質試験等にもとづく測定値が 144 mg/kg に対して、本測定法による測定値の平均は 155 mg/kg であり、その繰り返しの標準偏差パーセントは10%であった。このことから、本測定法は全水銀含有量の簡易迅速測定法として充分採用できると考えられる。

### 6. あとがき

ヘドロの全水銀含有量をヘドロの採取現場において簡易にしかも迅速に測定する方法を検討し、「濃硝酸による全水銀の酸化抽出→検知管による抽出液中の全水銀の定量」を原理とする簡易迅速測定法を提案した。この方法は水銀以外の重金属についても、適用可能であると考えられる。

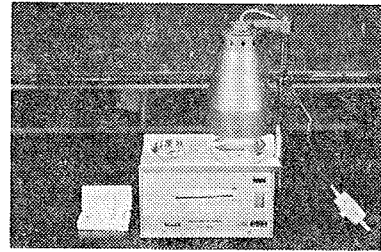


写真-1 赤外線水分計によるヘドロの含水比の測定



写真-2 濃硝酸によるヘドロ中の全水銀の酸化抽出

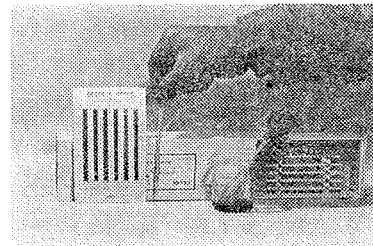


写真-3 検知管による抽出液中の全水銀の定量

なお、本研究の一部は社団法人底質浄化協会の自主研究として依頼を受けたものである。

### 参考文献

- 1) 喜田：ヘドロのシュンセツ・処理処分，土と基礎，Vol. 26, No. 1, (1978)
- 2) 喜田，辻：土工事における濁水処理に関する研究(第5報)，大林組技術研究所報，No. 14, (1977)
- 3) 喜田，久保，炭田，辻：汚泥の固化処理に関する研究(第4報)，大林組技術研究所報，No. 14, (1977)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査法とその解説，(1975)
- 5) 工業計測技術大系編集委員会編：湿度・水分測定，(1965)
- 6) 日本工業規格：JIS A0102, 44. 水銀及びその解説