

研究報告

論文

大学等複雑混合排廃水の水銀分析法の 改善に関する技術検討

An Improvement Study of the Mercury Determination for Complexed
Wastewaters from University Laboratories

岡山大学環境管理センター

田中雅邦, 伊沢美代子*, 井勝久喜**, 伊永隆史, 高橋照男*, 篠田純男***

1 はじめに

水銀は環境中に蓄積し易く、また、生物変換によりきわめて有毒な有機水銀化合物になる可能性が多方面から指摘されているため¹⁾、一度水圏に放出されると地球規模で循環して長期的な環境汚染の原因となる可能性が大きい。したがって、人為起源の局所的な汚染はもとより、低濃度の長期汚染にも重大な関心が払われている。

水銀及びその化合物の需要及び用途として、先端産業における水銀使用も例外とは言えず、周知の電池、電解工業、触媒、蛍光灯、医薬品、船底塗料、農薬、ソーダ工業などへ広く用いられ、その一部は環境中へも放出されてきた。我が国においても最盛期には水銀法による可性ソーダの製造など数千トン/年の水銀が用いられた。現在では、製造禁止、規制の強化、技術の改善などにより放出量が激減したが、世界的レベルでの水銀の需要は最近の調査²⁾でも依然根強く、先進国の一部や開発途上国では経済優先の立場から水銀の使用による汚染問題が現存している。我が国でも廃乾電池、廃蛍光灯による環境への放出が社会問題となったことは記憶に新しい。

本稿では、公定法による複雑廃水の水銀定量法の問題点を指摘し、アルカリ性還元を主体とする試薬を用いた還元気化原子吸光法（還元気化AAS）による水銀分析の有効性、ならびに簡易迅速を目的とした単純組成排水の水銀簡易定量法の確立について述べる。

2 岡山大学における水銀の動態

図1に岡山大学環境管理センターに持ち込まれた水銀含有無機廃液発生総量の変遷(1975-1990年)を示しているが、当大学における水銀の使用状況が伺える。多少の変動がみられるが水銀の需要はある程度一定に使用されていることが分かる。また、有機廃液中にはしばしば水銀の混入があり、焼却処理の排ガス中に含まれる水銀が多く大学の多くでも問題となっている³⁾。当センターで

* 岡山大学工学部
** 信州大学環境安全センター
*** 岡山大学薬学部

は、1988年加瀬野ら⁴⁾の研究に基づき有機廃液処理施設に水銀処理塔が設置され、以後、約90%の気相中の水銀が除去されている。一方、実験洗浄・生活排水系ではCOD、pHの常時監視を行っているものの、水銀については月に一度の定期分析が行われるにすぎない。

3 公定法による水銀分析の問題点と

その改良法の確立

環境中、生物試料中などの全水銀分析法として、公定法(JIS)に定められている還元気化原子吸光法(還元気化AAS)、加熱気化AAS⁵⁾、また、最近では金アマルガム法⁶⁾によるAASなどの手分析があるが、わが国では、硫酸酸性で還元

剤としてスズ(II)を用いる還元気化AASが“環境庁長官が定める排水基準に係わる検定法”⁷⁾として排水分析の公定法に定められ、現在広く用いられている。

しかしながら公定法では、大学等における複雑組成の無機廃液とその処理水、洗煙排水中などの水銀測定ではヨウ化物イオンが少量でも共存すると全く検出されず、また、標準添加法によって検出されない⁸⁾。この硫酸酸性で行う水銀定量法におけるヨウ化物などの共存イオンの干渉は、既に梅崎ら⁹⁾やOmang¹⁰⁾によって報告されおり、古くよりヨウ化物を多量に含む海藻や海産生物中の水銀定量においてヨウ化物が負の干渉を示すことも報告されている¹¹⁾。そこで複雑組成の実験廃液、処理水、洗浄排水などに対応した微量水銀定量法として、梅崎ら⁹⁾やMagos¹²⁾が報告しているアルカリ性で塩化スズ(II)を用いることにより還元力を強化する還元気化法を検討することにした。

3.1 還元気化原子吸光法によるヨウ化物などの影響

硫酸酸性で行う公定法でのヨウ化物などの影響を、0.5 μ gの水銀を含む標準液100 mlにヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、ヨウ素の4種類のヨウ化物をそれぞれ段階的に添加し、測定した結果を表1に示す。公定法では、酸化分解後の試料においても、ヨウ化物により大きな妨害を受け、開放送気方式(日立製308型、日本インスツルメント製マーキュリー、RA-1型等)により水銀測定を行う場合にはI⁻イオンが0.1 mg/100 ml含まれると

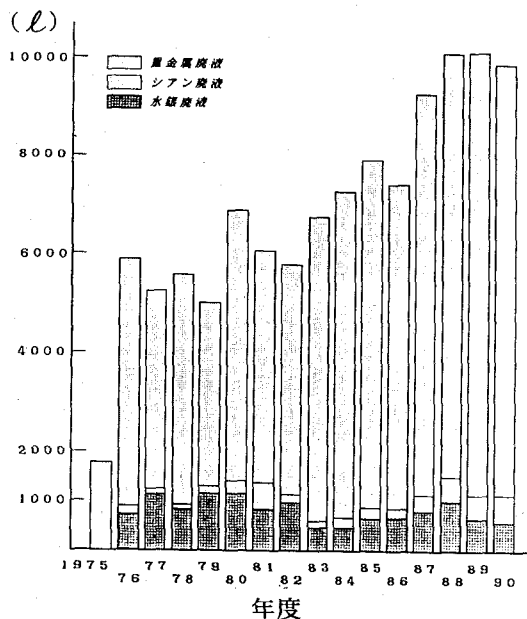


図1 岡山大学における水銀無機廃液発生総量

水銀測定が妨害されることが分かった。また、 I^- イオンが1 mg/100 ml以上含まれると開放送気方式、密閉循環方式（平沼製HG-1型等）において水銀はほとんど検出されないことが分かった。 I^- イオンは水銀の還元を妨害すると同時に、還元時間を遅らし、 I^- イオンの添加量の増加に伴いピークの広がりが見られた。これは酸化されたヨウ素酸イオン(IO_3^-)などが錯イオン(HgI_4^{2-})を形成し、酸性におけるスズ(II)の標準酸化還元電位より低くなるためであると考えられる。この対策法として、硫酸酸性で行う公定法でスズ(II)の添加量を増量することにより干渉を除去できれば、公定法の変更を最小範囲に抑えることができるので、スズ(II)を増量した検討を行ったが、表2に示すように I^- イオンの干渉がある程度除去できたが、 I^- イオンが10 mg以上共存すると水銀は全く検出されないことが分かり、問題が解決されなかった。

一方、0.5 μ gの水銀を含む標準液100 mlに0~5000 mgのヨウ化物イオンを添加し、アルカリ改良法により水銀を計測したところ I^- イオン500 mg以下の添加では全く妨害がなく、5000 mgの添加でも水銀の回収率は95%であった。アルカリ性でヨウ化物の干渉がないのは、スズ(II)の還元力が強いため、錯体(HgI_4^{2-})が形成されても容易に金属イオンにまで還元されるためと考えられる。アルカリ性でスズ(II)を用いれば、スズ(II)の標準酸化還元電位は0.15 V（酸性側）から-0.93V（アルカリ性側）へと変化し、アルカリ性の方がスズ(II)の還元力は強い。

表1 還元気化AASによる水銀定量におけるヨウ化物の干渉

ヨウ化物添加量 I^- mg/100ml	水銀回収率, %								
	KI		KIO_3		KIO_4		I_2		
	C	O	C	O	C	O	C	O	
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0.05	100	100	100	98	98	83	84	100	100
0.1	97	92	90	81	98	71	55	100	100
0.2	43	20	21	10	19	10	5	68	68
1.0	11	2	5	0	5	0	0	45	45

C: 密閉循環方式; O: 開放送気方式; 添加水銀量: 0.5 μ g

表2 塩化スズ(II)の増量による水銀測定値(公定法)

ヨウ化物添加量 I^- mg/100ml	塩化スズ(II)溶液の濃度				
	10%	20%	30%	40%	50%
0.5	0.43	0.50	0.50	0.50	0.50
1.0	0.25	0.40	0.41	0.44	0.47
5.0	0.01	0.03	0.03	0.10	0.12
10.0	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02

3.2 銀(I)イオンによる干渉とマスキング

ヨウ化物以外の共存物質の影響を検討した。アルカリ性下では水酸化物を生成し、水銀を共沈する可能性のある化合物の検討を I^- イオンの場合と同様に検討した結果、鉄(III)イオンやEDTA

では100 mgの添加まで全く影響がないが、銀(I)イオンは、特にI⁻イオンが共存すると、わずか0.05 mgの添加でも大きな負の干渉があった。そこで銀のマスクング剤として種々の化合物を検討した結果(表3)、シアン化合物が有効であることが分かり、毒性と有効性を考慮して、シアン化亜鉛カリウム {K₂Zn(CN)₄}をマスクング剤として用いることにした。

表3 銀(I)イオンマスクング剤の検討

Ag ⁺ 添加量 (mg)	添加試薬及び量		水銀測定値	備考
0.05			0.39 μg	
1.0			0.12	
0.05	CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.2g	0.47	
0.05	NaCl	0.2g	0.35	
0.05	NaBr	0.2g	0.27	
0.05	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.2g	0.31	
0.05	NH ₄ Cl	0.2g	0.45	
0.05	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.2g	0.11	
0.05	PbCl ₂	0.2g	0.42	
0.05	BaCl ₂ · 2H ₂ O	0.2g	0.43	
0.05	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2g	0.49	
0.05	FeCl ₃ · 6H ₂ O	5 ml	0.41	4.5 mg/ml水溶液
0.05	NaSCN	0.2g	0.26	
0.05	BaSO ₄	0.2g	0.43	
0.05	KCN	1 ml	0.48	1 mg/ml水溶液
0.05	KCN	10 ml	0.50	//
5.0	KCN	1 ml	0.07	//
5.0	KCN	10 ml	0.43	//

3.3 アルカリ改良法の確立

ここで検討しているアルカリ性で塩化スズ(II)を用い、銅(II)イオンを添加して還元作用を促進する全水銀測定方法(アルカリ改良法)の試薬添加量等についてさらに検討を行った。

従来の酸性法における前処理に用いる強酸の量では、水酸化ナトリウムの添加量が多くなり、pHの調整が難しい。アルカリ性でのスズ(II)の還元力が酸性でのそれよりも強力なことから、やや弱い分解条件を検討し、ペルオキシ二硫酸カリウム及び硫酸(1+1)約1 mlの組合せを設定した。また、全水銀を定量するためには有機水銀を分解する前処理が必要であるが、有機水銀(塩化メチル水銀(II)、塩化エチル水銀(II)、硝酸フェニル水銀(II))をそれぞれ含む試料100 mlを用いて、この分解条件により水銀の定量を行い、公定法と比較したところ、表4に示すように水銀の回収率はほぼ100%となり、この前処理法で有機水銀は完全に分解された。さらに各試薬添加量については、0.5 μgの水銀、100 mgのヨウ化物イオン、10 mgの銀(I)イオンを含む標準液100 mlを用い、添加する5 M水酸化ナトリウム溶液を0~20 mlまで変化させ、水銀の定量を行った結果、5 ml以上で一定となったので添加量10 mlとした。シアン化亜鉛カリウムの添加量についても検討を行い、シアンイオン(CN⁻)と等量の銀(I)イオンの干渉を除去でき、5wt %シアン化亜鉛

表4 前処理による有機水銀化合物の回収率

有機水銀化合物	水銀濃度 (回収率)	
	公定法	アルカリ改良法
塩化メチル水銀	0.504 μg (101%)	0.523 μg (105%)
塩化エチル水銀	0.494 μg (99%)	0.517 μg (103%)
硝酸フェニル水銀	0.665 μg (133%)	0.713 μg (143%)

*: 水銀添加量 0.5 μg

カリウム1 mlの添加で、20 mgまでの銀イオンの干渉を除去できた。

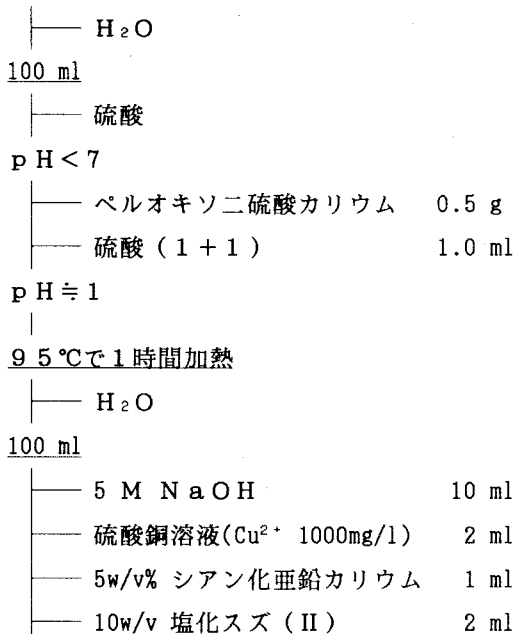
以上の結果から確立したアルカリ改良法の操作を図2に示す。水銀1.0 μg 以下を含む試料溶液100 mlを硫酸酸性下でペルオキシ二硫酸カリウムを加え加熱し、前処理した後、室温に冷却し、蒸留水で100 mlとする。水酸化ナトリウム、硫酸銅溶液、シアン化亜鉛カリウム溶液及び塩化スズ(II)溶液を加え、直ちに通気し発生する水銀蒸気による原子吸光を波長253.7 nmで測定、水銀を定量する。

アルカリ改良法の操作に従い検量線を作成した。水銀0.5~1.0 μg の濃度範囲で原点を通る直線となった。また、0.5 μg の水銀による相対標準偏差は(n=10)は3%であった。

3.4 実廃液試料への応用

実際に岡山大学無機廃液に本法を適用した結果を表5に示す。ヨウ化物など複雑に混合した廃水ではアルカリ改良法によらなければ、水銀定量は行えないことが示された。公定法とアルカリ改良法の相関性(n=20)は図3に示すとおりで、ヨウ化物が共存する場合を除き良好な相関性がみられた。なお、標準添加法により公定法で回収率93~102%、アルカリ改良法で84~108%となり、後者の方がやや変動が大きい。以上の結果から、アルカリ改良法はヨウ化物イオンや銀イオンが共存するような複雑な組成の環境試料中の水銀定量に有効であることを認めしたが、今後更に深く検討を加える点もまだ残されている。

試料 (水銀濃度として0.05~1.0 μg)



還元気化原子吸光分析(253.7 nm)

図2 アルカリ改良法による水銀分析のフローチャート

表5 実廃水試料への応用

試料	共存成分			水銀濃度, mg/l	
	I ⁻ mg/l	COD _{Mn} mg/l	Fe mg/l	アルカリ改良法	公定法
A	N.D.	4000	81	0.47	0.59
B	N.D.	3500	2200	3.4	3.0
C	0.1	1040	1470	7.1	5.7
D	0.1	2400	230	11.9	9.7
E	N.D.	820	550	4.6	4.6
F	88	140	0.01	N.D.	N.D.
G	86	140	N.D.	0.0008	N.D.
H	95	106	0.01	0.0015	N.D.
I	85	270	0.01	0.0149	N.D.

N.D.:検出限界以下

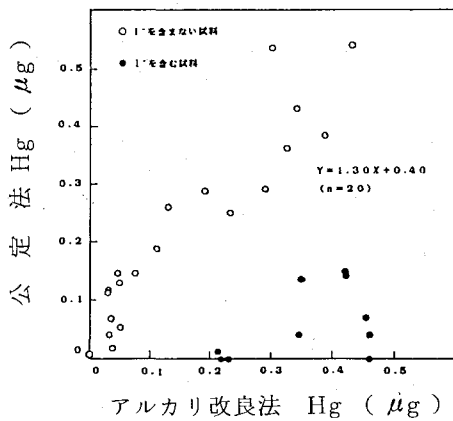


図3 アルカリ改良法と公定法の相関性

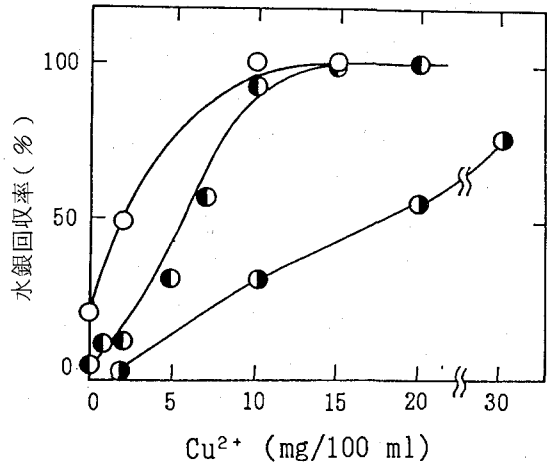


図4 アルカリ簡便法における銅(II)イオンの作用

●: 塩化メチル水銀; ○塩化エチル水銀
◐: 硝酸フェニル水銀

4. アルカリ性還元気化-原子吸光法による有機物共存試料の水銀簡易定量法

4.1 アルカリ性スズ(II)を用いて水銀還元分解する場合の銅(II)イオンの添加効果

近年の廃液、排水は複雑な組成に有機物の混入も増加しつつあるにもかかわらず、排水試料や生物試料中などの微量水銀を多数検体にわたり、簡易かつ迅速に分析したいという要求も強い。そこで、還元力の強力なアルカリ性で行う水銀計測で、前処理も行わない水銀定量が可能であるかについて検討した(アルカリ簡便法)。

梅崎ら⁹⁾は先に有機水銀は酸性側では全く還元分解されないが、アルカリ性側では反応速度はやや緩慢とはいえ還元分解されて無機水銀に変換されることを報告している。その際銅(II)イオンを少量加えると触媒的に作用することを示唆している。本研究では、アルカリ性でスズ(II)によ

り還元気化を行う定量法における銅(II)イオンの触媒効果に着目し、アルカリ性での銅(II)の作用機構について検討を加えた。アルカリ性での銅(II)イオンの還元反応に対する効果を評価するために、有機水銀の塩化メチル水銀(II)、塩化エチル水銀(II)、硝酸フェニル水銀(II)(以下それぞれMMC、EMC、PMNと略す)をそれぞれ0.5 μ g含む標準液を用い、アルカリ性でスズ(II)により還元分解し、無機水銀に変換して還元気化AASにより定量を行ったところ、表6に示すように、銅(II)イオンを加えない時は無機水銀への還元が不十分で、しかも無機水銀への変換率が一定しないが、1000mg/lの銅(II)イオン2 mlの(アルカリ改良法における銅(II)イオン添加量)添加により、MMC、EMC、PMN共ほぼ100%無機水銀として検出できた。

ところが、銀のマスク剤であるシアン化亜鉛カリウムを併用する場合について、同様に3種類の有機水銀について検討したところ、新たな問題が起り、無機水銀として検出値が低値を示すことを認めた。しかし、図4に示すように銅(II)イオンの増量により徐々に検出率が高まり、アルカリ改良法の約10倍量を添加すると、MMC、EMCでは100%、PMNでは56%まで無機水銀として検出できることが分かった。PMNについては、さらに銅(II)イオンを増すことにより、76%まで回復したが、シアン化亜鉛カリウムが共存する場合には、これ以上の検出率向上は難しいことも分かった。

表6 銅(II)イオンの効果

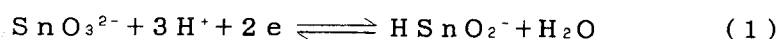
有機水銀化合物	水銀濃度	
	Cu ²⁺ イオン無添加 (μ g/100mg)	Cu ²⁺ イオン添加 (μ g/100ml)
塩化メチル水銀	0.32	0.53
塩化エチル水銀	0.61	0.65
硝酸フェニル水銀	0.39	0.59

Hg:0.5 μ g/100ml, Cu²⁺:2mg/100ml

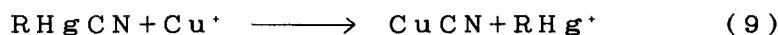
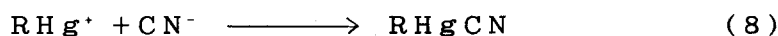
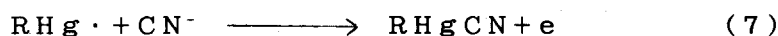
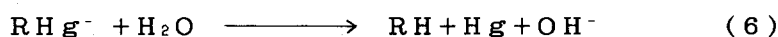
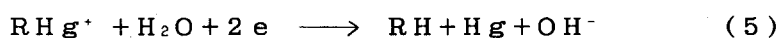
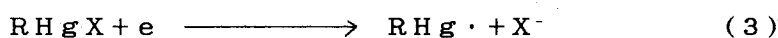
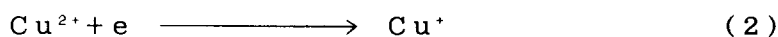
4.2 銅(II)イオンの作用機構

この現象はヨウ化物、銀イオンなどを含む複雑な多成分からなる系に対応するために添加しているシアン化亜鉛カリウムにより有機水銀の還元気化が、一端抑制されるが、銅(II)イオン添加によりそれが回復する反応を起こしていることを示唆し、銅(II)イオンの増量添加効果によりPMNで若干問題があるもののMMC、EMCの有機水銀化合物はほとんど還元分解され、有機物質やヨウ化物・銀イオンなどの複雑共存系においても簡易に水銀定量を行えることが明らかになり、還元気化AASによる水銀定量において、銅(II)イオンの添加量を増すと前処理を必要としない簡易法についてある程度の成案を得ることができた。

銅(II)イオンの作用機構を考察し、反応式で示すと次のように予測される。



$$E_0 = -0.93\text{V} (\text{pH} = 14)$$



(1)式はアルカリ性におけるスズの標準酸化電位であり強い還元力を示す。アルカリ性ではスズ(II)を加えると瞬時水酸化物を生じるが、再溶解して無色の HSnO_2^- になる。(2)式は銅(II)が銅(I)に還元されるのを示し、(3)-(6)式はアルカリ性での有機水銀化合物のスズ(II)による還元式を想定した¹³⁾。(7)(8)式はアルカリ性においてスズ(II)の強力な還元力により生じた水銀のラジカルが、シアン化亜鉛カリウムのシアン化物イオンによりブロックされ反応が抑制されるのを示し、(9)式では銅イオンを増量することにより銅(II)がシアンイオン化合物と結合して再び水銀ラジカルに戻り(3)-(6)式を経て無機水銀となるプロセスを示している。

アルカリ簡便法(アルカリ改良法に準じ前処理を省略)の操作法に従い、有機物を含む実試料について検量線を作成したところ、水銀 $0.02 \sim 1.0 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ の濃度範囲で原点を通る直線となった。これは、MMC標準液について求めた検量線と良い一致をみた。また、 $0.5 \mu\text{g}$ の水銀による相対標準偏差は($n=10$)は3%であった。

4.3 実試料への応用

アルカリ簡便法を生物試料及び環境試料などの実試料へ応用した。アルコール食及びベーサル食で飼育したラット¹⁴⁾に、それぞれ無機水銀及び有機水銀を投与し、肝臓、腎臓等を摘出し、これらの生体中の水銀含有量をアルカリ簡便法で定量し、アルカリ改良法及び公定法と比較した結果を表7に示す。無機水銀を投与したラット体内中の水銀は、アルカリ簡便法では、公定法で定量した場合の約90%の検出率であった。一方、有機水銀を投与したラットについては、アルカリ簡便法で銅イオンを加えない場合は、非常に低値を示した。しかしこれに10倍量の銅(II)イオンを添加すると、アルカリ改良法とほぼ同値まで回復し、公定法の約90%とほぼ満足できる結果を得た。このようにアルカリ簡便法は、銅(II)イオンの添加効果により、多量の有機物質を含有する生体試料中の有機水銀も、試料の分解を必要としない極めて簡易な操作法で、迅速に定量することができた。さらに、シアン化亜鉛カリウムの作用により、生体中にヨウ化物が存在する場合でもその干渉を受けない利点を有する。

環境試料中の水銀定量は、公定法により行われているが、大学等から排出される複雑な組成の廃水には、ヨウ化物や、銀イオンを始め多くの物質が共存するため、公定法では検知されない水銀が、アルカリ性でスズ(II)を用いる方法により検知されるという問題が起きている、表7はその一例であるが、公定法では不検出、あるいは排水基準内であっても、アルカリ簡便法によると水銀が簡易な操作にもかかわらず十分検出できるという長所が認められた。

表7 実試料への応用例

測定部位	水銀濃度			
	公定法 (mg/l)	アルカリ 改良法 (mg/l)	アルカリ簡便法	
			(2mgCu ²⁺ /100ml) (mg/l)	(20mgCu ²⁺ /100ml) (mg/l)
10ml of 0.1% 肝臓ホモチネート(B/I)	1.1	—	1.0	—
10ml of 0.1% 肝臓ホモチネート(B/M)	1.0	0.81	0.12	0.92
10ml of 0.1% 肝臓ホモチネート(A/I)	1.1	—	1.1	—
10ml of 0.1% 肝臓ホモチネート(A/M)	0.86	0.76	0.32	0.75
1ml of 0.1% 腎臓ホモチネート(B/I)	14.5	—	8.4	—
5ml of 0.1% 腎臓ホモチネート(B/M)	4.80	3.8	1.7	3.2
1ml of 0.1% 腎臓ホモチネート(A/I)	12.5	—	9.4	—
5ml of 0.1% 腎臓ホモチネート(A/M)	4.5	4.2	1.5	4.2

A: アルコール食, B: ベーサル食, I: 塩化水銀投与, M: 塩化メチル水銀投与
—: 検出限界以下

以上の結果から、アルカリ簡便法は、沈澱物などの固形成分に対してまだ考慮しなければならない問題もあるが、銅(II)イオンの効果により、多量の有機物質を含有する生体試料中の有機水銀も還元分解できることが分かった。しかもヨウ化物イオンや銀イオンなどを含む複雑組成の環境試料へも適用できる。1検体の定量に要する時間は3分で、公定法やアルカリ改良法に比べ試料の前処理をしないため、簡便性、迅速性の点で優れている¹⁵⁾。既に、アルカリ簡便法は、当大学環境管理センターにおいて定期検査時に公定法と併用されて実用化されている。

参 考 文 献

- 1) P.J.Craig, Spec. Publ. R. Soc. Chem., No.44, p.277 (1983).
- 2) 伊永隆史, 伊沢美代子, 原口紘丞, 文部省重点領域研究「人間環境系」研究報告集, G053-N17B-12 (1991).
- 3) 立本英機, 中川良三, 鈴木将夫, 鈴木伸, 大気汚染学会誌, 21,197 (1986).
- 4) 加瀬野 悟, 藤元教尊, 高橋照男, 大学等廃棄物処理施設協議会会報, (4), 46 (1987).
- 5) JIS K0102, 工場排水試験法 (1986).
- 6) 坂元隼雄, 鎌田政明, 日化, 32 (1981).
- 7) 環境庁告示第28号, 付表 3 (1985).
- 8) 伊永隆史, 山田悦, 原由美子, 坂元隼雄, 丁子哲治, 中川千枝, 井勝久喜, 伊沢美代子, 後藤正志, 分析化学, 36, 194 (1987).
- 9) 梅崎芳美, 岩本和子, 分析化学, 20, 173 (1971).
- 10) S.H.Omang, Anal. Chim. Acta, 63, 247 (1973).
- 11) 田口正, 保田健二, 橋本征利, 戸田昭三, 分析化学, 28, T23 (1979).
- 12) L.Magos, Analyst, 96, 847 (1971).
- 13) G.Wilkinson, "Comprehensive Organo-metallic Chemistry" Vol.2, Pergamon Press (1982).
- 14) 中島民江, 佐藤章夫, 日本衛生学雑誌, 39, 779 (1984).
- 15) 伊沢美代子, 伊永隆史, 井勝久喜, 衛生化学, 34, 470 (1988).