

有害重金属に関する研究

一 めっき汚泥の溶出実験 2 -

高橋 淑子 佐々木 徹 川原 浩

1 はじめに

めっき汚泥をはじめとする産業廃棄物の最終処分にあたっては、まず、「検定方法」に従い試験を行い、判定基準に基づいて有害な産業廃棄物であるかどうかを判定しなくてはならない。これによって有害な産業廃棄物となったものは、シャ断埋立て又は、コンクリート固化化を行う必要があるが、現状では、前報¹⁾でも述べたとおり、ほとんどの廃棄物が有害でないものとされるため、通常埋立て処分が行われている。

しかし、実際には長期にわたる埋立処分のため、周囲の環境因子の影響を受けて、溶解性、吸着性等も変化し、降雨や浸出水によって有害成分が溶出することは、クロム鉍滓の事件等からも十分、推察されることである。

そこで我々は、次の3点を問題点と考え、実験を行った。

① 「検定方法」について

最も広く行われている埋立て処分では、溶出試験を行うこととされているため、溶出条件の再検討を行い、含有量と溶出量の比較を行う。但し溶出条件のうち温度以外の項目及び含有量については前報で述べた。

② 「判定基準」について

シアン、総水銀は排水基準と同じであるが、その他の項目は排水基準の3倍になっている。判定基準として適当かどうか検討する。

③ 埋立て処分後の溶出等について

長期間、水と接触した場合、汚泥からどの程度の重金属の溶出がみられるか、又溶出液が土壌と接触した場合、土壌による吸着作用等ほどの程度有効かを検討する。

2 実験

(1) 中央防波堤内側廃棄物処分場からの浸出水（以下

「ゴミ水」という。）を用いた溶出試験

現場の埋立地浸出水の性状を把握するため、ゴミ水の水質が季節によって変動するかどうか又それによって重金属の溶出に変化があるかどうかを検討した。

ア 試料

- ゴミ水：月1回採水し、ガラス繊維ろ紙でろ過したものを翌日使用した。
- 汚泥：めっき工場で採泥した鉛系汚泥、カドミウム系汚泥、クロム系汚泥を、水分含有量の変化を少なくするため、ポリ袋に入れ冷蔵庫に保存し、そのまま用いた。

イ 実験方法

試験液としてゴミ水を用いること以外は公定方法と同じに行った。

ウ 分析項目

- ゴミ水：pH, BOD, COD, $\text{NH}_3\text{-N}$, Cl^- シアン
- 溶出液：鉛, カドミウム, 総クロム, 亜鉛, 銅, ニッケル

エ 分析方法

前報と同じに行った。

(2) 温度を変化させた場合の溶出試験

埋立地の地中温度が気温よりかなり高いことと、長期間にわたる反応を短時間でみるために行った。

ア 試料

実験(1)と同じ3種類の汚泥を使用した。

イ 実験方法

温度条件以外は公定方法と同じに行った。温度は、ウォーターバスインキュベーター（ヤマト BT-45）を用いて、15℃, 20℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃の各温度に設定した。

ウ 分析項目

pH, 鉛, カドミウム, 銅, 亜鉛, ニッケル, シアン

エ 分析方法

前報と同じく行った。

(3) 温度, pH等を組み合せた溶出試験

処分地の条件を, ある程度モデル化させるために, pH緩衝液及びゴミ水を用いて, 20℃及び50℃で行った。

ア 試料

汚泥: 鉛系汚泥及びカドミウム系汚泥

ゴミ水: 2回採水し, それぞれ翌日使用した。

pH 4, pH 8緩衝液: 前報と同じ方法で調整した。

イ 実験方法

20℃, 50℃の各温度で, 「検定方法」, 「ゴミ水」, 「pH 4緩衝液」, 「pH 8緩衝液」による溶出試験を行った。

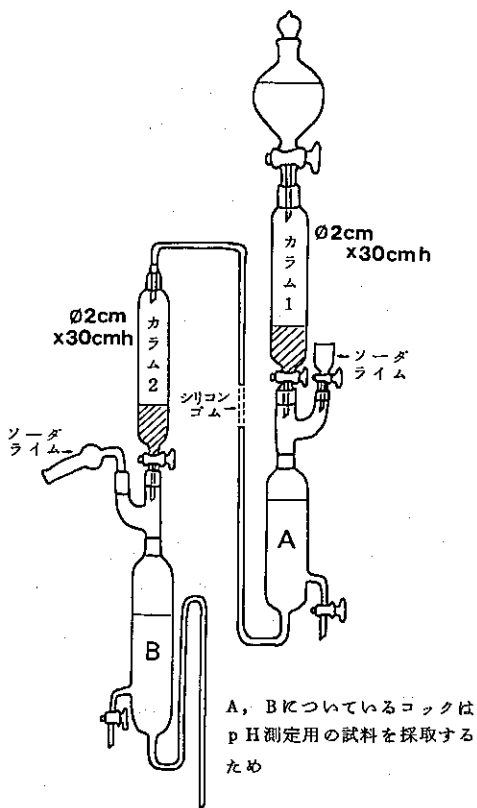


図1 連続実験 I, IIの装置

ウ 分析項目

実験(2)と同じ

エ 分析方法

前報と同じく行った

(4) 連続実験

実験(1)~(3)は, バッチ法であったが(4)では, カラムを用いて以下の継続した実験を行った。

ア 連続実験 I

埋立て処分をした際, 表層の土壌を経て来た水が, 継続して汚泥に接触した場合の重金属の溶出をみるために行った。

(イ) 試料

カドミウム系汚泥: 1週間ドラフト中で風乾した後,

サランのふるいを用いて8~30メッシュに砕いたもの 5.0g

(組成)カドミウム: 1.15%, 銅: 0.11%, 亜鉛: 0.10%, ニッケル: 4.8% (以上乾重量)

含水率: 17.3%

「検定方法」による試験のカドミウム濃度: 0.08ppm

土: 高尾山で採取した土の夾雑物等を除き, 風乾し, 汚泥と同じくサランのふるいを用いて8~30メッシュにしたもの 1.00g

(イ) 実験方法

バイレックスのガラス管で図1の装置をつくり, 蒸留水を流した。

通水速度: 0.1ml/分 SV=0.42/hr.

採水方法: 0~3,300mlまでは160ml毎にBから採水,

それ以後は480ml毎に採水した。

土を通過した水は, 100ml/回を5回,

Aから採水し, 重金属を測定した。

採水期間: 1978年3月9日から同年6月3日まで, 約3か月間。総採水量17.7l

(ウ) 分析項目

pH, カドミウム, 銅, 亜鉛, ニッケル

(エ) 分析方法

前報と同じく行った。

イ 連続実験 II

「判定基準」と同濃度(銅と亜鉛は排水基準の3倍にした。)の溶液が土壌に接触した場合, 土壌通過後の溶

液中の重金属の濃度がどの様に変化しているかをみるために行った。

(f) 試料

通水液：鉛：3.0 ppm, カドミウム：0.3 ppm, 銅：9.0 ppm, 亜鉛：15 ppm, (1,000 ppm の原子吸光用の標準液から調整した。)

pH = 5 アンモニア (1 + 1) で調整した。

土：連続実験 I と同じ土 10.0 g

(g) 実験方法

ガラス製カラム (2 cm φ × 30 cm h) に少量のグラスウール及び(f)の土を入れ、0.1 ml/分, SV = 0.2 l/hr. で通水液を流す。採水はフラクションコレクターを用いて、20 ml 毎に行った。総採水量 1.4 l

(h) 分析項目

鉛, カドミウム, 銅, 亜鉛

(i) 分析方法

原子吸光光度法で直接行った。

ウ 連続実験 III

汚泥に接触した水が、重金属を溶出した後、その重金属が再び土にどの程度吸着又は交換されるかをみるために行った。

(f) 試料

鉛系汚泥：連続実験 I と同様に処理したもの 5.0 g
(組成) 鉛：5.6%, 銅：6.5%, 亜鉛：0.08%,
(以上乾重量) 含水率 18.1%

「検定方法」による試験の鉛濃度：0.22 ppm

土：連続実験 I と同じ土 5.0 g

(g) 実験方法

連続実験 I と同じ装置を用い、カラム 1 に汚泥を、カラム 2 に土を入れた。

通水速度：0.1 ml/分 SV = 0.42 hr.

採水方法：汚泥(A) 100 ml 毎

土(B) 320 ~ 480 ml 毎

総通水量：16.0 l

(h) 分析項目

pH, 鉛, 銅, 亜鉛,

(i) 分析方法

前報と同じく行った。

3 結果と考察

(1) ゴミ水による溶出試験

結果を表 1 に示す。表 1 からわかる様にゴミ水の水質は、BOD が夏期は冬期に比べやや高い傾向にあるが、その他の項目は季節の変動は少ない。従って重金属の溶出も、季節による大きな差異は現われていない。但し、降雨日の数日後に採水した 10 月分のゴミ水については、降雨の影響を受けたものと思われ、BOD, COD, NH₃-N, Cl⁻ともに他の月の 2 分の 1 程度であった。そのため溶出試験の結果も鉛、銅、ニッケルが他の月の 2 分の 1 から 3 分の 1 になっており、浸出水の水質 (特に有機物とアンモニア) が影響していることがわかる。又「検定方法」による結果と比較するとほとんどの項目が各月ともに上まわっていることがわかる。これらの結果は前報の結果ともよく一致している。

(2) 温度を変化させた場合の溶出試験

結果を表 2 に示す。表 2 から、6 割近くの項目が、室温に比べ 60℃ 近くになると数倍の溶出を示していることがわかる。特にカドミウム、シアンが温度の変化とともにかなり溶出している。しかしめっき汚泥の性格上均一なサンプルが得にくいので、2 回の分析値間の差がかなりみられる。このことは埋立地の地中温度が高い場合「検定方法」では基準以下でも、現場ではそれ以上の溶出がおこる可能性のあることを示している。又地中温度がそれほど高くない場合でも、長期間かかれば溶出する可能性があるといえる。

(3) 温度, pH 等を組み合わせた場合の溶出試験

結果を表 3 に示す。これは(2)の結果 (温度条件) 及び前報の結果から、より環境条件に近い「検定方法」として考えられる組み合わせをつくったものであるが、表 3 からわかるように、「ゴミ水」による 50℃ の溶出試験が最も現場の状況に近い条件とするなら、「検定方法」としては、前報の結果からも pH 8 緩衝液による溶出試験が最も適切と思われる。温度条件については、pH 8 緩衝液によるものはほとんどの項目について 50℃ の方が 20℃ より高濃度の溶出になっているが、その差については「判定基準」を厳しくすることによって補い「検定方法」としては、20℃ で行うこととしてよいと思われる。

しかし、今回は中央防波堤の処分場を 1 つの環境の基準と考えたため pH 8 のアンモニア緩衝液が適切という結論になったが、内陸部の埋立等も考慮すると pH 6 ~ 7 程度のリン酸緩衝液やそれ以下の酢酸緩衝液も今後更

表1 ゴミ水による溶出試験結果

汚泥種類	分析項目	汚泥含有量 (乾重量%)	溶 出 試 験 (pH以外はppm)								[検定方法] による 溶出試験
			'78 6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月 '79	1月	
鉛系汚泥	鉛	5.6	0.84	1.3	1.6	1.4	0.66	1.1	1.1	1.3	0.074
	亜鉛	0.08	0.26	0.37	0.35	0.25	0.21	0.32	0.33	0.31	0.16
	銅	6.5	16	24	23	24	8.6	27	21	26	0.21
	ニッケル	0.03	—	0.08	0.13	0.20	0.01	0.07	0.07	0.13	0.097
カドミウム系汚泥	カドミウム	1.2	0.24	0.92	1.0	0.95	0.59	0.63	0.72	0.93	1.4
	亜鉛	0.10	3.0	0.48	0.42	0.17	0.33	0.14	0.14	0.37	1.0
	銅	0.11	0.26	0.48	0.41	0.43	0.10	0.50	0.41	0.37	0.038
	ニッケル	4.8	—	0.93	0.65	0.79	0.39	0.85	0.81	0.99	1.8
クロム系汚泥	総クロム	1.6	ND	ND	0.03	ND	0.03	0.04	0.04	—	ND
	鉛	—	ND	ND	ND	ND	ND	0.032	0.020	—	ND
	亜鉛	2.4	0.07	0.17	0.09	0.09	0.11	0.06	0.07	—	0.069
	銅	16	32	72	52	110	14	64	63	—	0.64
ゴミ水の 水質	pH		7.88	7.91	8.00	7.80	7.72	7.90	7.88	7.50	
	B O D		(145)	(160)	—	160	84	100	78	92	
	C O D		—	—	—	410	260	470	520	450	
	NH ₃ -N		(890)	(1,000)	540	630	280	700	870	700	
	Cl ⁻		(8,500)	(6,200)	—	6,500	2,900	5,900	6,300	5,800	
	CN ⁻		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	鉛		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	カドミウム		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	亜鉛		0.16	0.21	0.19	0.16	0.15	0.19	0.18	0.12	
	銅		0.02	0.10	0.08	ND	0.01	0.03	0.07	0.22	
ニッケル		—	0.08	0.12	0.20	0.04	0.08	0.09	0.18		
総クロム		0.04	0.05	0.10	0.11	0.04	0.11	0.10	0.09		

※ ()内は1977年のもの

※※ 8回行ったものの平均値でNDは下記の値を入れて計算した。

NDは、鉛<0.005^{ppm} カドミウム、銅、亜鉛<0.001^{ppm} ニッケル<0.05^{ppm} シアン<0.05^{ppm}である。

表2 温度を変化させた場合の溶出試験結果

項目		温度℃						温度差による影響※
		15	20	30	40	50	60	
鉛系汚泥	鉛	ND	0.16	ND	0.08	0.05	0.12	—
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	亜鉛	0.06	0.34	0.24	0.35	0.12	0.09	なし
		0.09	0.11	0.07	0.19	0.19	0.23	
	銅	ND	ND	0.09	0.13	0.18	0.28	あり
		ND	0.06	0.09	0.11	0.26	0.51	
シアン	0.06	—	ND	ND	ND	ND	なし	
	0.06	0.05	ND	0.05	0.06	0.06		
pH	8.38	8.36	8.03	7.87	7.83	7.65	/	
	8.49	8.43	8.20	8.20	7.81	7.60		
カドミウム系汚泥	カドミウム	0.82	0.79	0.76	1.0	2.6	3.9	(あり)
		1.3	0.67	1.8	2.4	1.9	2.2	
	亜鉛	0.34	0.48	0.36	0.36	0.91	0.68	なし
		1.3	0.44	0.98	0.83	1.4	1.3	
	ニッケル	0.63	1.5	1.7	1.7	2.4	3.9	(あり)
		1.5	0.70	1.9	2.1	1.9	2.5	
シアン	0.10	—	0.14	0.11	0.16	0.51	あり	
	0.19	0.13	0.18	0.36	0.16	0.50		
pH	5.20	6.10	6.06	6.02	6.07	6.10	/	
	6.03	6.29	6.20	6.54	6.10	6.06		
クロム系汚泥	鉛	0.08	ND	0.06	0.09	0.08	0.07	あり
		0.06	0.04	0.06	0.11	0.07	0.08	
	亜鉛	0.04	0.05	0.09	0.05	0.04	0.03	なし
		0.07	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06	
	銅	0.63	0.47	0.71	0.69	0.81	0.86	あり
		0.62	0.69	0.77	0.81	0.90	0.98	
ニッケル	2.1	1.6	2.6	2.3	2.2	2.4	なし	
	2.4	2.1	2.3	2.2	2.1	2.3		
シアン	ND	—	ND	0.06	0.30	0.52	あり	
	ND	ND	ND	0.05	0.16	0.48		
pH	9.13	9.07	8.77	8.63	8.42	8.34	/	
	9.18	9.10	8.84	8.72	8.45	8.22		

※ 温度差による影響について

なし : 温度の差による溶出のちがいがより、2回の分析値間の差の方が大きいもの、および温度による差異が全くみられないもの。

(あり) : 2回の分析値間に差はあるが、グラフ上にプロットすると明らかに、温度による差がみられるもの。

あり : 2回の分析値のちがいを考慮しても、明らかに温度による差がみられるもの。

表3 温度、pH等を組み合せた溶出試験結果

単位 pH以外はppm

項目	鉛		カドミウム		銅		亜鉛		ニッケル		シアン		pH		
	試験液		試験液		試験液		試験液		試験液		試験液		試験液		
	20℃	50℃	20℃	50℃	20℃	50℃	20℃	50℃	20℃	50℃	20℃	50℃	20℃	50℃	
鉛	〔検定方法〕	ND	ND	ND	ND	0.18	0.34	0.12	ND	ND	—	ND	8.36	7.83	
		0.16	0.05	ND	ND	0.06	0.26	0.11	0.19	ND	ND	0.05	0.06	8.43	7.81
系	ゴミ水	1.4	2.0	0.01	0.001	24	49	0.46	1.2	0.10	0.11	ND	ND	8.07	7.61
		1.3	1.6	0.002	0.003	22	35	0.36	0.44	0.11	0.10	ND	ND	8.10	7.74
汚	pH 4 緩衝液	5.2	4.3	0.05	0.02	410	400	21	0.99	0.95	1.0	ND	ND	5.27	5.32
		14	36	0.002	0.005	440	400	0.5	0.50	1.0	1.4	ND	ND	5.33	5.33
泥	pH 8 緩衝液	0.05	0.20	0.002	0.003	5.8	9.6	0.23	0.36	ND	0.03	ND	ND	7.89	7.34
		0.07	0.18	0.001	0.002	6.2	11	0.26	0.39	0.01	0.04	ND	ND	7.90	7.42
カド	〔検定方法〕	ND	0.10	0.79	2.6	ND	ND	0.48	0.91	1.5	2.4	—	0.16	6.10	6.07
		0.07	0.08	0.67	1.9	ND	ND	0.44	1.4	0.70	1.9	0.13	0.16	6.29	6.10
ミ	ゴミ水	0.03	0.01	0.45	0.33	0.71	0.61	0.20	0.17	0.64	0.55	0.19	0.33	7.48	7.30
		ND	ND	0.74	0.64	0.33	0.41	0.20	0.37	0.83	0.56	0.12	0.25	7.58	7.34
ム	pH 4 緩衝液	0.03	0.02	4.4	12	0.91	2.4	15	21	3.0	21	0.12	0.21	4.40	4.45
		0.02	0.05	7.0	12	1.7	2.6	22	48	1.0	2.0	0.14	0.48	4.35	4.43
汚	pH 8 緩衝液	0.04	0.02	1.5	2.2	0.04	0.04	0.46	0.37	0.61	1.2	0.13	0.07	6.52	5.89
		ND	0.02	1.6	2.6	0.02	0.04	0.39	0.90	0.57	1.3	0.10	0.18	6.44	5.97
系	ゴミ水	0.02	0.05	0.003	ND	0.08	0.90	0.22	0.34	0.09	0.12	ND	ND	8.10	7.81
		0.02	0.01	ND	0.001	0.04	0.05	0.18	0.15	0.10	0.09	ND	ND	8.05	7.82
ND	<0.005		<0.001		<0.001		<0.001		<0.05		<0.05				

に検討しなくてはならない。

(4) 連続実験

ア 連続実験 I

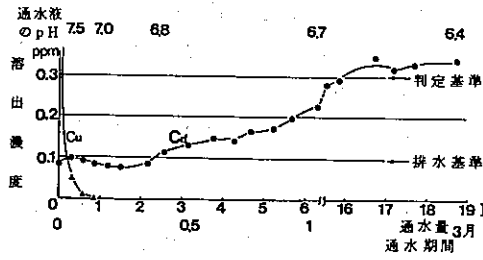


図2 連続実験 I

結果を図2に示す。カドミウムについては、図2からもわかるように、溶出の初期(10日間位)には、排水基準以下(0.08ppm~0.09ppm)の濃度であったが、pHが低下するとともに、半月も経ないうちに排水基準を越え、その後徐々に溶出濃度は上昇し、2か月半頃には判定基準(0.3ppm)を越えた。2か月半から3か月まではpHの変化は少なく、溶出量の変化も少ない。

実験をはじめてから、3か月間のカドミウムの総溶出量は汚泥含有量の約6%にあたる。次に「検定方法」による試験結果と比べてみると、5gの汚泥であるから、溶液50ml中のカドミウムの濃度が問題になる。しかし、この実験では160ml毎に採水しているため3倍強に希釈されていることになるが、なお0.08ppmの溶出があり、「検定方法」によるものと同程度になっている。このことは水との接触のし方、つまりたまっている水が動く場合と流水の場合では溶出濃度に大きなちがいがあつたことを示している。従って、自然の条件のもとでは、「検定方法」より高濃度で溶出する場合があります。次にpHの変化については、この汚泥の場合比較的アルカリ性が弱いから、徐々に下がっていくが、それとともにカドミウムの溶出濃度も高まり、pHの低下が緩慢になるにつれて溶出濃度の増加も少なくなった。銅と亜鉛については、初期には溶出がみられたが、pHの低下にもかかわらず不検出になり、以後ずっと溶出はみられなかった。ニッケルについては、初期から約1か月間は0.4ppm程度であったが、その後pHの低下とともに溶出濃度は高くなり2か月から3か月目は0.7ppm~0.8ppmの溶出を示している。多くの汚泥はpH値が8前後からそれ以上のものが多く、急激にpH値が下がるこ

とも少いと思われるが、長期間にわたって流水が接触した場合は、徐々にアルカリ分が溶出し、pH値が下がるとともに、重金属の溶出が続く可能性のあることが確認された。これは従来の研究報告書²⁾とは相反する結果になっている。

イ 連続実験 II

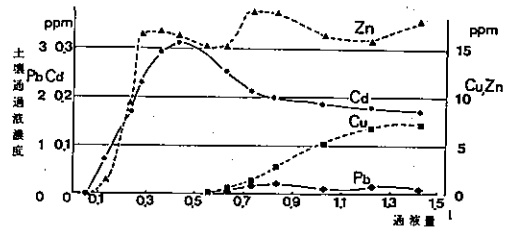


図3 連続実験 II

結果を図3に示す。図からもわかるとおり土壌通過後の重金属については、鉛は土壌に交換又は吸着されるためか、出てこないが、亜鉛は連続実験IのAからも検出される(ND~0.006ppm)ことからわかるように土壌からの溶出もあり、直ちに通過前の濃度に近づいた。カドミウムも亜鉛と同様に短期間のうちに通過前の濃度になるが、以後他の金属と交換されるためか、濃度は下がり、一定の濃度が続いている。銅については、徐々に通過前の濃度レベルに近づき、以後、その濃度を保っている。これらのことから、土壌による吸着等を考慮し、排水基準の3倍に定めた「判定基準」については、再検討が必要である。

ウ 連続実験 III

結果を図4に示す。図からもわかるように、鉛、銅、亜鉛ともに、pHの低下とともに徐々に溶出濃度が増し、連続実験Iの場合と同様に、pH6.5付近から急に高くなっている。土壌通過後のこれらの濃度については、連続実験IIの場合ほどは検出されていないが、これはpH値が大部異なるためと思われる。(連続実験IIの場合はpH5強である。)しかし、亜鉛は、初期から検出され銅は1か月半頃から、鉛は2か月近くになってから検出されている。従って、実際の汚泥から溶出する重金属も土壌に吸着又は交換されることは確認できたが、pH値土壌の交換(吸着)能力、水との接触のし方等を考慮しても、汚泥と接触した水が移動することによって、土壌の汚染は急速に広がるのが考えられる。

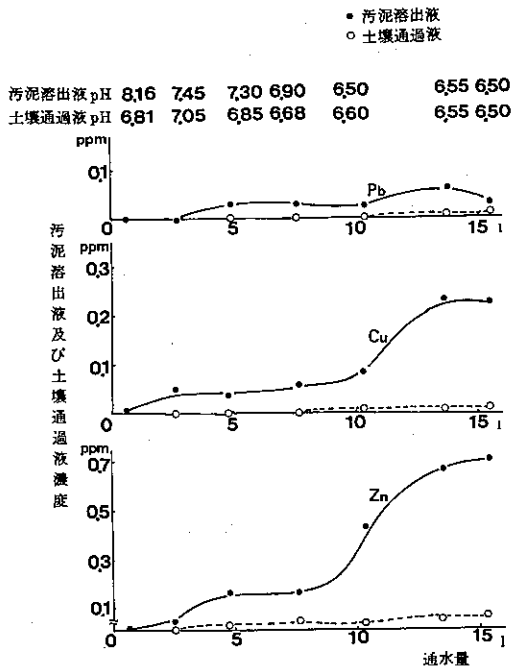


図4 連続実験 III

4 まとめ

以上の実験から、前報の結果もふまえて次のことがいえる。

○「検定方法」及び「判定基準」について

現在の「検定方法」では、高濃度に重金属を含有している汚泥であっても、ほとんどがその重金属は溶出しない。一方、ゴミ水で溶出させた場合、高濃度の溶出がみられ、又、含有量との相関も高い。「検定方法」で溶出しないということは、従来の排水処理方法からみても当然のことであり、むしろ排水基準の3倍もの溶出があれば、排水の方にそれらの重金属が多量に排出されているということになる。従って「検定方法」として溶出試験を考えるならば、pHの緩衝力のある試験液を使用すべきである。今回の実験では、pH8のアンモニアを用いた緩衝液がゴミ水に近い溶出傾向を示しているが、pH

値そのものや緩衝液の種類については、今後さらに検討をしなければならない。他の条件、温度、溶出時間、汚泥と試験液との割合等は、現在のままでよい。又含有量試験を行うことは、溶出量の目安となるばかりではなく資源を再利用する立場からも有効であり、溶出試験よりは、推奨できる方法である。

溶出試験の「判定基準」については、連続実験からも明らかな様に、バッチ法による溶出濃度と、一定期間流水と接触した溶出濃度は、かなりのちがひがあり、一回の溶出試験で安全性を確認するのは困難である。しかし、当面の対策としては、まず、すべての項目を排水基準まで下げることが必要である。含有量試験については、有害かそうでないかの判定ではなく、汚泥を分類して処分するという立場から、新基準を設定すべきである。又農用地の土壤汚染対策上も有害物質とされている銅については、どの溶出試験でも高濃度に溶出していることから、規制項目に加えるべきである。

○埋立て処分後の問題点について

有害ではないとされた汚泥は、現在他の産業廃棄物とともに埋立てられているが、ゴミ浸出水や降雨と長期間接触することにより、重金属は溶出し、周囲の土壤は少しずつ飽和することによって汚染された地域は広がっていく。又土壤に吸着あるいは交換されない金属は、直接水域環境に流れ出すことになる。このことから、高濃度に有害物質を含有する汚泥は、すべて他の廃棄物とは別にし、周囲の水と接触を断ったしゃ断埋立処分にすべきである。

参考文献

- 1) 白石淑子他、有害重金属に関する研究 I 公害研究報告書(水質編) 昭和52年度 東京都公害研究所
- 2) 廃棄物中有害重金属等の溶出試験に関する研究報告書(昭和48年度環境庁委託研究) 昭和49年3月 財団法人日本環境衛生センター