

産業排水中の重金属総量監視手法の 実用化に関する研究(Ⅱ)

—工場における実用化試験*—

井口 潔**・平野 浩二**・飯田 勝彦**
島田 武憲**・長崎 義一**

1. はじめに

工場および事業場から公共用水域に排出された重金属は、有機性汚濁物質と異なり、水生微生物等による分解消滅作用を受けず、河川等を流下する間に懸濁物質に吸着し、底泥として沈降堆積していくと考えられる。その後水生生物に摂取された重金属は、食物連鎖の過程を経て人体内に蓄積される可能性もあり、地域住民の健康に影響を及ぼすことが懸念されている。

公共用水域の重金属による水質汚濁は現在改善の域に達しているとはいえ、底質汚染を考えた場合、重金属汚染対策はより推進されねばならない。

現行の水質汚濁防止法における排出規制は、重金属に関しても濃度規制である。したがって、総量として排出される重金属量がいかに多くても、採水時の濃度が規制基準以下であれば、重金属量そのものは規制の対象外となる。

今後、公共用水域の重金属汚染防止を推進させるためには、工場排水が水質水量ともに激しく変動している実状から、これまでの瞬時の採水による分析では不十分であり、現行の監視手法の欠点を補うための重金属総排出量をは握する、新しい監視手法の開発が必要である。

そこで著者らは、産業排水中の重金属総量監視手法の研究を進めており、当所において開発した「連続採水による水質測定装置」¹⁾をさらに改良工夫し、これに流量併用式コンビジットサンプラーを連動させ、一定長期間連続的に監視が可能であり、同時に期間中の重金属総排出量と平均濃度が測定可能な「重金属総量監視装置」(以下監視装置と略す)を開発²⁾した。

前報³⁾においては、この監視装置中に重金属捕集剤と

して用いるキレート樹脂およびイオン交換樹脂の吸着能について報告した。

本報においては、開発した監視装置を神奈川県内の13工場に設置し、実用化試験を実施した結果、現行の間欠的採水分析による監視手法の欠点を補う監視装置として実用性のあることが確認されるなど、若干の知見が得られたので報告する。

2. 方法

2.1 吸着剤

キレート樹脂：ダウエックス A-1、エポラス10

弱塩基性陰イオン交換樹脂：アンバーライト IRA-47

2.2 試験期間

昭和53年11月から55年10月までの間で、1工場あたりの試験日数は約1週間とした。なお、各工場における試験実施時期を、表1中に示した。

2.3 試験した重金属項目

鉛、カドミウム、鉄、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル

2.4 監視装置の構成と機能

監視装置は図1に示したように、電磁流量計発信器、コンビジットサンプラー、連続採水吸着濃縮装置および流量演算器から構成されている。

各構成単位の機能は、以下のとおりである。

電磁流量計発信器は、試験期間中の工場排水の瞬時流量信号を検出し、この信号を流量演算器へ伝える。流量演算器内にある排水量記録計は、この信号を受けて瞬時流量を記録し、総排水量カウンターが、総排水量を積算する。

* Studies on Practical Application of Monitoring Method of Total Amounts of Heavy Metals in Waste Water (Ⅱ)
—Practicability Tests on The Monitor at Factories—

** Kiyoshi IGUCHI, Koji HIRANO, Katsuhiko IIDA, Takenori SHIMADA, Yoshikazu NAGASAKI (神奈川県公害センター湘南支所) Shonan Branch, Kanagawa Prefectural Environmental Center.

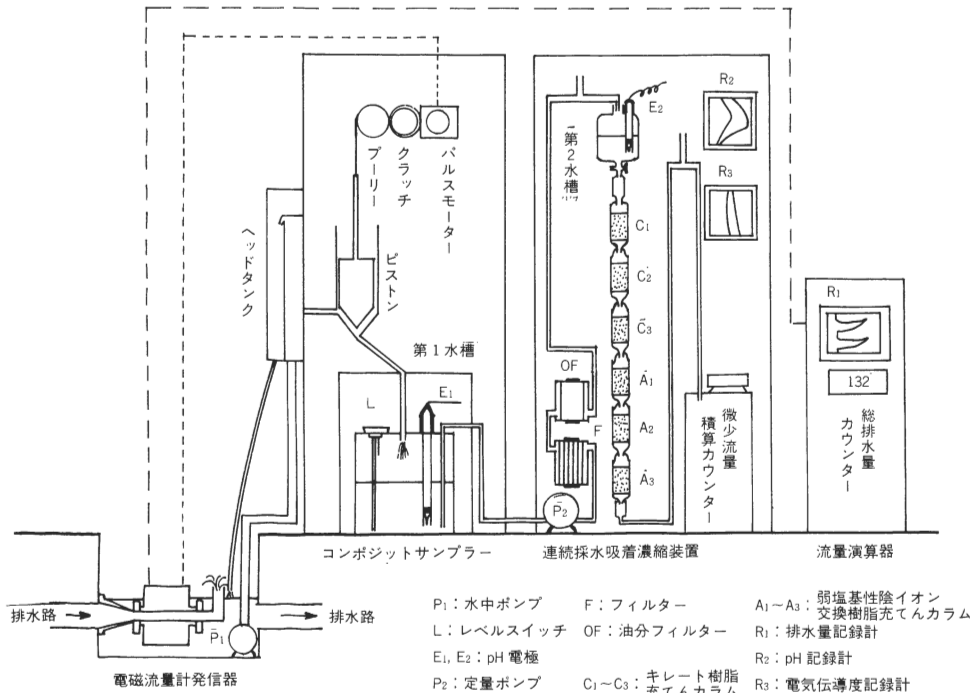


図1 重金属総量監視装置構成図

一方、排水ピット中の水中ポンプは、コンポジットサンプラーのヘッドタンクへ常時排水を汲み上げ循環させる。電磁流量計発信器からの信号を受けたコンポジットサンプラーは、ピストンの稼動によりヘッドタンクから排水の一部を縮分採水し、第1水槽内に貯留する。

レベルスイッチの作動信号を受けた定量ポンプは、第1水槽内の排水を、連続採水吸着濃縮装置に導く。

連続採水吸着濃縮装置内のフィルターは、有孔径7 μ mのろ紙を内蔵しており導かれた排水中の懸濁状重金属をはじめとする懸濁物質を捕集し、油分フィルターは、油分を除去する。

キレート樹脂充てんカラム3筒内のキレート樹脂は、排水中の重金属のうち陽イオン状の重金属を、また、弱塩基性陰イオン交換樹脂充てんカラム内のイオン交換樹脂は、錯イオン状の重金属を、それぞれ捕集する。

微小流量積算カウンターは、通過流量を計量し積算する。

第1及び第2水槽内のpH電極は、排水中の重金属の各樹脂への吸着に関し、pHの影響を確認する目的で、それぞれのpH値を記録計に送信する。

2・5 試験方法及び重金属総量算出手法

監視装置を試験対象工場に設置し、監視装置内のコンポジットサンプラーにより工場排水を縮分採水し、続いて連続採水吸着濃縮装置によりその中に含まれる重金属を捕集し、同時に期間中の総排水量を電磁流量計で、縮

分採水量を微小流量積算カウンターでそれぞれ測定した。

ここで縮分採水量は、縮分比を予め設定して、1週間で約20lとなるように調整し、樹脂の使用量はいずれ

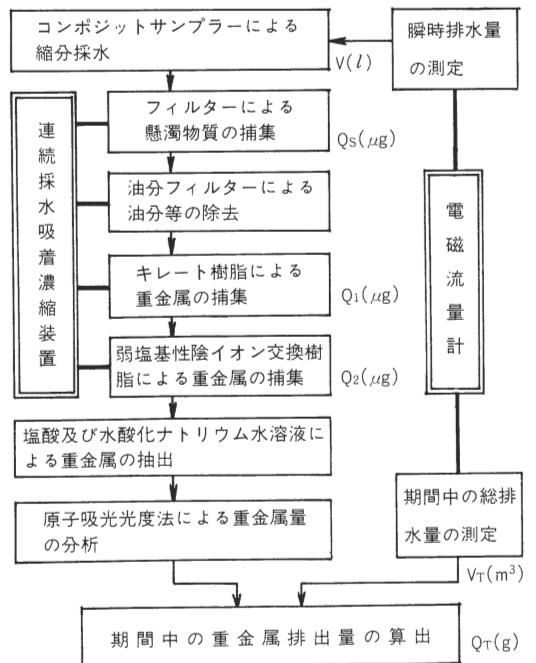


図2 工場排水中の重金属総排出量算出手法の概略

もカラム1筒あたり40mlとした。

試験期間中における工場排水中の重金属総量算出手法の概略を、図2に示した。

監視装置により求めた総排水量 $V_T(m^3)$ 、縮分採水量 $V(l)$ 、フィルターで捕集された懸濁状の重金属量 $Q_S(\mu g)$ 、キレート樹脂に捕集された陽イオン状の重金属 $Q_1(\mu g)$ 、弱塩基性陰イオン交換樹脂により捕集された錯イオン状の重金属総量 $Q_2(\mu g)$ から、期間中における工場排水中の重金属総量 $Q_T(g)$ を次式により算出した。

$$Q_T = \frac{V_T}{V} \times (Q_S + Q_1 + Q_2) \times \frac{1}{1000} \dots\dots\dots(1)$$

ここで Q_S 、 Q_1 及び Q_2 は、工場における試験終了後、それぞれに捕集されている重金属を、塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液により回収したのち、それぞれの重金属量を原子吸光光度法により定量して求めた。

また、鉄及びマンガンを除く各重金属の平均濃度 C_1 は(2)式で、溶解性の鉄及びマンガンの平均濃度 C_2 は(3)式を用いて算出した。

$$C_1 = \frac{Q_S + Q_1 + Q_2}{V} \times \frac{1}{1000} \dots\dots\dots(2)$$

$$C_2 = \frac{Q_1 + Q_2}{V} \times \frac{1}{1000} \dots\dots\dots(3)$$

また適宜、各構成単位の機能確認試験も実施した。

2・6 対象工場

実用化試験の対象工場の概要は、表1に示したとおりであり、めっき作業工程を有する工場6社、酸洗い及びアルカリ脱脂作業工程を有する工場2社、写真関連製品製造工場2社、電池製造工場2社及び蛍光体使用工場1社の合計13社を対象工場とした。

なお、D工場及びI工場は電磁流量計発信器を排水路へ取付けることが困難であったが、D工場は最終貯留槽から定量ポンプで排水を汲み上げ放流していたので、この定量ポンプの稼動時間帯に合せて吐出量の少ない定量ポンプで縮分採水してすべての試験を、またI工場は排水20lを採水し、蛍光体使用工場の実排水に対する吸着剤の性能試験を主眼として、連続採水吸着濃縮装置のみの試験を実施した。

表 1 調査対象工場

工場	実施時期	業 種	特 定 施 設	主 要 製 品	従業員数(人)	排水量(m ³ /日) (工 程)	処 理 工 程*
A	昭和53年 11月	通信関連機械器具製造業	65,66(めっき)	電子計算機の周辺機器	1663	800(350)	シ,沈,急.
B	12月	自動車製造業	63-ホ,65(アルカリ脱脂)	エンジン車軸	1200	450(400)	油,沈.
C	昭和54年 2月	金属被覆業	65,66(めっき)	自動車部品	20	1870(1300)	シ,沈.
D	3月	ペン製造業	65,66(酸洗い)	万年筆,アルミ建材	700	160(157)	沈.
E	7月	その他の化学工業	43(写 真)	印画紙	70	130(40)	生,沈,急,キ.
F	8月	非鉄金属鋳物製造業	65,66(めっき)	ダイカスト製品	136	400(230)	シ,沈,急.
G	9月	非鉄金属第2次製練精製業	27-ロ(写 真)	フィルムチップ,銀	120	1500(500)	沈,生.
H	9月	自動車付属品製造業	65,66(めっき)	自動車部品	350	300(45)	シ,沈,急.
I	12月	通信関連機械器具製造業	65(蛍光体)	テレビ用ブラウン管	1000	600(80)	沈.
J	昭和55年 9月	金属被覆業	65,66(めっき)	真空装置	7	16(15)	沈.
K	9月	その他の電気機械器具製造業	63-ホ(電池)	蓄電池	15	245(245)	
L	10月	"	63-ハ,ホ(電池)	蓄電池	230	320(11)	沈.
M	10月	通信機械器具製造業	65,66(めっき)	電話機	400	100(48)	シ,沈,急.

* 処理工程欄の略は、次のとおりとした。
シ.:シアン分解 沈.:中和凝集沈殿 急.:急速ろ過 油.:油分離 生.:生物処理 キ.:キレート樹脂吸着

3. 結果と考察

3・1 排水量の経時変化と総排水量

工場排水の水量は、操業状態、処理施設の原理と構造及び運転状況などの影響を受けて時々刻々激しく変動している。このように激しく変動する排水量を連続的に測定し、これに対応してコンポジットサンプラーにより排水の一部を同時刻に縮分採水することは、本監視装置の

表2 工場別総排水量と縮分採水量

工場	日数	総排水量(m ³)	縮分採水量(l)
A	9	3,963	27.9
B	7	2,311	23.5
C	7	1,415	21.9
D	5	1,360	26.0
E	6	215	10.0
F	7	921	26.0
G	7	3,635	45.0
H	8	272	14.4
I	—	—	18.0
J	7	94	15.0
K	7	1,716	39.0
L	5	55	13.5
M	7	286	9.9

実用上重要な事柄である。また、縮分採水比を確認し、後で捕集部に捕集された重金属量を用いて重金属総排出量及び平均濃度を得るために、期間中の総排水量を測定する必要がある。そこで監視装置を各工場の排水口付近に設置し、縮分採水比を各工場ごとに設定したうえで、排水の経時変化と総排水量及び縮分採水量を測定した。

その結果、各工場における試験期間中定量ポンプの故障等により第1水槽内の水位が上限に達し、レベルスイッチの作動により、コンポジットサンプラーが停止することはなかった。したがって、積算カウンターが計量したカラム通過液量と総排水量の比は設定どおりであった。よって各工場から排出された重金属の総量を求める際には、コンポジットサンプラーの停止等による補正を加える必要はまったくなかった。

排水量の経時変化の代表例を図3～5に示した。瞬時の排水量は、操業状態や処理施設の形式及びその稼動状況をよく反映しており、期間中排水を連続的に排出している工場と断続的に排出している工場とがあった。

排水の絶え間のないC、G、K及びL工場のうちK及びL工場の電池製造工場では充電用の冷却水がほとんど

表3 連続採水吸着濃縮装置に捕集された重金属量

(μ g)

工場	日数	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
A	9	428	0	1,770	141	1,084	5,326	1,094
B	7	200	0	6,432	2,838	123	517	185
C	7	186	11	3,838	147	2,423	6,676	188
D	5	89	11	1,178	831	5,718	1,847	4,314
E	6	73	190	9,576	754	57	1,516	59
F	7	73	0	680	175	6,727	1,427	35,832
G	7	0	1,058	1,619	1,398	2,643	895	956
H	8	36	46	6,987	57	676	4,679	169
I	—	990	106	1,763	527	101	8,616	376
J	7	338	0	3,178	290	214	645	6,796
K	7	3,735	0	4,215	82	396	509	49
L	5	1,852	0	1,954	1,820	20	303	788
M	7	422	0	2,518	44	377	894	126

表4 試験期間中の重金属総排出量

(g)

工場	日数	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
A	9	60.8	0	251	20.0	154	756	155
B	7	19.7	0	632	279	12.1	50.8	18.2
C	7	12.0	0.71	248	9.5	157	431	12.1
D	5	4.7	0.58	61.6	43.5	299	96.6	226
E	6	1.6	4.09	206	16.2	1.2	32.6	1.3
F	7	2.6	0	24.1	6.2	238	50.5	1,270
G	7	0	85.4	131	113	213	72.2	77.1
H	8	0.68	0.87	131	1.1	12.7	88.0	3.18
J	7	2.12	0	19.9	1.82	1.34	4.04	42.5
K	7	164	0	185	3.6	17.4	22.4	2.2
L	5	7.54	0	7.95	7.41	0.08	1.23	3.21
M	7	12.2	0	72.5	1.3	10.9	25.7	3.57

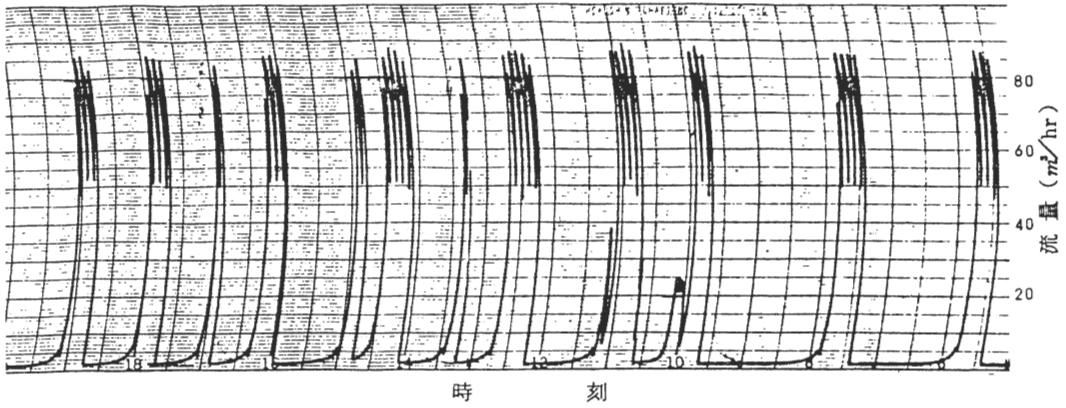


図3 B工場の排水量の経時変化

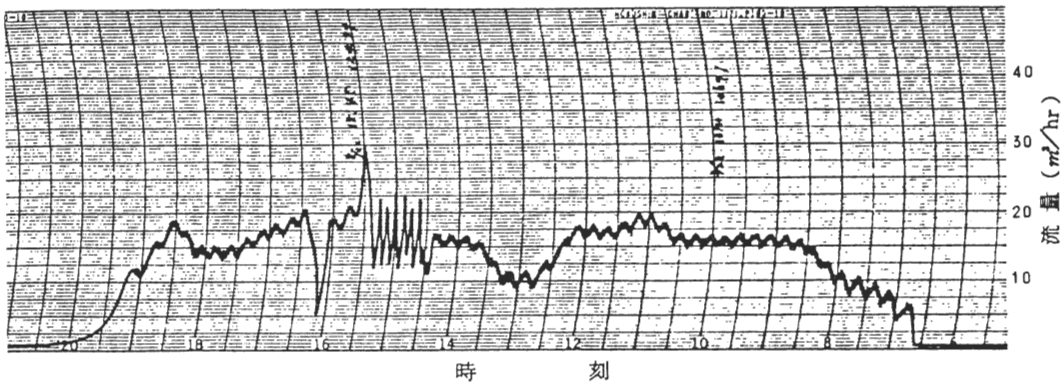


図4 C工場の排水量の経時変化

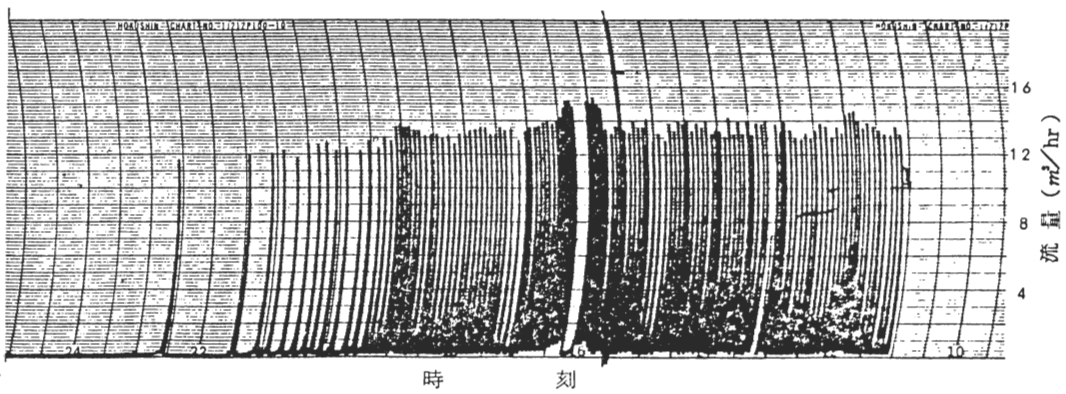


図5 H工場の排水量の経時変化

表5 捕集された重金属の存在形態割合

(%)

工場	存在形態	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
A	陽イオン状	16	0	5	82	55	77	78
	錯イオン状	0	0	0	0	0	0	0
	懸濁状	84	0	95	18	45	23	22
B	陽イオン状	0	0	2	55	30	32	62
	錯イオン状	0	0	8	0	33	6	0
	懸濁状	100	0	90	45	37	62	38
C	陽イオン状	40	100	5	78	62	51	22
	錯イオン状	0	0	11	0	22	2	0
	懸濁状	60	0	84	22	16	47	78
D	陽イオン状	51	100	10	99	40	77	97
	錯イオン状	0	0	36	0	59	8	0
	懸濁状	49	0	54	1	1	15	3
E	陽イオン状	0	24	65	95	51	94	68
	錯イオン状	0	19	13	0	0	0	0
	懸濁状	100	57	22	5	49	6	32
F	陽イオン状	0	0	0	79	70	78	98
	錯イオン状	0	0	14	17	1	0	0
	懸濁状	100	0	86	4	29	22	2
G	陽イオン状	0	97	20	99	87	99	95
	錯イオン状	0	0	15	0	10	1	3
	懸濁状	0	3	65	1	3	0	2
H	陽イオン状	0	87	4	46	86	20	66
	錯イオン状	0	0	81	17	9	76	0
	懸濁状	100	13	15	37	5	4	34
I	陽イオン状	91	21	0	96	95	85	96
	錯イオン状	0	0	0	0	0	0	0
	懸濁状	9	79	100	4	5	15	4
J	陽イオン状	12	0	10	88	62	15	6
	錯イオン状	62	0	9	3	30	47	89
	懸濁状	26	0	81	9	8	38	5
K	陽イオン状	78	0	2	67	53	9	0
	錯イオン状	0	0	1	0	3	5	0
	懸濁状	22	0	97	33	44	86	100
L	陽イオン状	84	0	19	98	70	27	96
	錯イオン状	0	0	4	0	20	0	2
	懸濁状	16	0	77	2	10	73	2
M	陽イオン状	72	0	42	41	82	72	92
	錯イオン状	6	0	2	0	6	3	2
	懸濁状	28	0	56	59	12	25	6

であり、また、G工場は処理施設の一部に活性汚泥処理施設があるため、排水は終日続いていた。

排水の断続的なA、B、E、F、H、J及びM工場では、朝操業が始まるとまもなく排水が排出され始め、操業が終了すると1～2時間後に排水も停止した。

また、A、B、C、D、E、F、H、J及びM工場では、処理工程中で排水を貯槽にためレベルスイッチとの連動によりポンプが稼働し排水を次の槽に送る方式となっていた。このため、このポンプの稼働状況により排水量の変動状況は、図3～5のようにジグザグ模様を呈してい

た。

期間中の各工場の総排水量と縮分採水量を、表2に示した。

3・2 重金属総排出量

試験期間に連続採水吸着濃縮装置に捕集された重金属量は、表3のとおりであった。

監視手法の原理に基づいて、表2に示した各工場の総排水量、縮分採水量及び表3に示した各重金属捕集量から、式(1)を用いて、期間中に各工場から排出された各重金属の総量を算出し、表4に示した。

以上の結果のように本監視手法により、実用化試験を実施した12工場について、期間中に公共用水域に排出された重金属の総量を、具体的な数値としては握ることができた。

期間中の総排出量の多いA工場の亜鉛(756g)、F工場のニッケル(1,270g)、G工場のカドミウム(85g)及びD工場の銅(299g)についてその要因を分析してみると、いずれも平均濃度が高いだけでなく、表2に示したごとく総排水量も多いためであった。

ここで得られた重金属総排出量の特徴を、主な作業内容と排水処理方法から眺めて見ると次のとおりに整理できた。

めっき工場の場合は、亜鉛、ニッケルなどそのめっき工程で使用される主たる重金属が総排出量として多いのが特徴的であった。また、F工場を除く他の5工場から

は、素材の鉄もかなり排出されていた。

酸洗い及びアルカリ脱脂工程を有するB工場からは、素材及び凝集剤として加えた鉄が最も多く、次いで表面処理に使用されているマンガンが多く排出されていた。

写真関連製品製造及び蛍光体使用工場からは、他の工場では排出されていなかったカドミウムが排出されていた。また、E及びG工場とも処理工程中凝集剤として使用されている鉄が排出されていた。G工場の場合にはカラーフィルムの再生処理作業として乳剤のはく離作業を行うので、乳剤中に含有されていると思われる銅及びマンガンが排出されていた。

電池製造工場からは、鉄、鉛、マンガンが多く排出されていた。

結局、各工場の重金属総排出量は、主な作業内容及び排水処理方法をよく反映していた。

表6 監視装置による重金属平均濃度と間欠的採水の重金属濃度

(mg/l)

工場	方法	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
A	a	<0.1	<0.004	<0.02~0.04	<0.02	<0.02~0.07	0.1~0.2	<0.02~0.05
	b	0.015	<0.00004	0.0032	0.0042	0.039	0.190	0.039
B	a	<0.1	<0.004	0.17~0.36	0.04~0.11	<0.02	<0.1~0.2	<0.02
	b	0.0085	<0.00004	0.028	0.067	0.0052	0.022	0.0079
C	a	<0.1	<0.004	0.04~0.09	<0.02	0.1~0.43	0.87~1.4	<0.02
	b	0.0085	0.0005	0.027	0.0052	0.11	0.30	0.0086
D	a	<0.1	<0.004	<0.02~0.06	0.02~0.04	0.07~0.27	<0.1	0.11~0.23
	b	0.0035	0.0004	0.13	0.032	0.22	0.071	0.17
E	a	<0.1	0.013~0.063	0.37~1.3	0.04~0.11	<0.02	<0.1~0.2	<0.02
	b	0.0074	0.019	0.74	0.072	0.0056	0.15	0.006
F	a	<0.1	<0.004	0.03~0.05	<0.02	0.27~1.0	<0.1	0.97~1.5
	b	0.0028	<0.00004	0.0035	0.0064	0.26	0.055	1.4
G	a	<0.1	0.029~0.037	<0.02~0.09	<0.02	<0.02~0.04	<0.1	<0.02
	b	<0.0004	0.024	0.013	0.031	0.059	0.02	0.021
H	a	<0.1	<0.004	0.34~0.63	<0.02	0.05~0.1	0.3~0.8	<0.02~0.02
	b	0.0025	0.0032	0.41	0.0025	0.047	0.32	0.012
I	a	—	—	—	—	—	—	—
	b	0.055	0.0058	<0.0002	0.0028	0.0056	0.48	0.021
J	a	<0.1	<0.004	<0.02~0.07	<0.02	<0.02~0.17	<0.1	0.17~0.6
	b	0.023	<0.00004	0.041	0.018	0.014	0.043	0.45
K	a	<0.1~0.1	<0.004	<0.02~0.36	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02
	b	0.096	<0.00004	0.0034	0.0014	0.010	0.013	0.0013
L	a	<0.1~0.2	<0.004	<0.02~0.08	0.09~0.11	<0.02	<0.1	<0.02
	b	0.14	<0.00004	0.0034	0.13	0.0015	0.022	0.058
M	a	<0.1	<0.004	0.03~0.08	<0.02	0.02~0.05	<0.1	<0.02
	b	0.043	<0.00004	0.11	0.0018	0.038	0.09	0.013

a: 間欠的採水 b: 監視装置

公共用水域に排出されるこれら重金属は、微生物分解を受ける多くの有機物と異なり、懸濁物質に吸着し、底質として沈降したり、水域に生息する微生物の体内に取り込まれることとなるので、発生源である工場事業場から排出される重金属総量の監視と並んで、公共用水域の水質、底質及び生物中の重金属の監視も必要である。

3・3 実排水中の重金属の存在形態割合

排水中の重金属の存在形態は、一般に排水中の種々の共存物質や液性により、また、処理施設の構造や運転管理の相違により、懸濁状、陽イオン状及び錯イオン状のものが混在している。

監視装置は、これらの異なった形態で排水中に存在する重金属を、懸濁状のものはフィルターで、陽イオン状のものはキレート樹脂で、錯イオン状のものは弱塩基性陰イオン交換樹脂で、それぞれ捕集する機能を有している。

連続採水吸着濃縮装置に捕集されたこれら形態別重金属量を合算して表3に示したが、ここでは、実排水中の重金属の存在形態について考察する。

試験期間中にそれぞれの捕集部に捕集された重金属の存在形態割合は、表5のとおりであった。

排水中の重金属の存在形態の特徴は、おおまかに整理すると以下のとおりであった。

排水中のpH条件下において溶解度の低い鉄と沈殿物が微細で沈降分離しにくい鉛は、懸濁状として多く存在していた。また、シアン等と安定な錯イオンを形成する鉄や銅は、錯イオンの存在割合も多かった。一方、ニッケルも錯イオンとして安定であるが、めっき浴が酸性のためシアン錯イオンの形ではあまり存在せず、ほとんど陽イオンとして存在していた。J工場においては、EDTAを使用しているため、ニッケルはほとんど錯イオンを形成しているようであった。カドミウム、鉛、亜鉛及びマンガンは、錯体の安定度が低いため、溶解状のものはほとんど陽イオン状であった。

3・4 試験期間中の重金属平均濃度

監視装置より求められた重金属平均濃度と現行の間欠的採水により求められる分析値を比較するため、間欠的採水による日間及び週間変動を求めた。日間変動は期間中の代表的な1日の9時から17時まで1時間おきに、週間変動は期間中の毎日15時に採水分析した。

間欠的採水で得られた結果のうち、最小値と最大値を、また監視装置により得られた値を式(2)、(3)に代入して求めた平均濃度を、それぞれ表6に示した。

E及びG工場のカドミウム並びにL工場の鉛濃度は、環境基準値を越えていた。これら重金属が蓄積性有害物

質であることから公共用水域を年々汚染していくものと考えられた。

また、現行の間欠的採水による重金属の分析結果では、鉛、カドミウム等が定量限界以下の場合でも、本法を採用することにより数十倍の感度で定量することができた。

高濃度の重金属については、間欠的採水による分析値と本法による平均濃度の値を比較すると、後者は前者の最大最小値の間にあり、両者の間に著しい差はみられなかった。

3・5 実用性の検討

3・5・1 溶解状重金属の捕集状況の確認

工場における試験期間中、縮分採水した排水中に含まれる溶解状の重金属を漏れなく吸着捕集するための吸着剤の使用量をカラム一筒当たり40mlとし、さらにカラム通過液中への重金属漏えいの有無を確認するために、キレート樹脂充てんカラム及び弱塩基性陰イオン交換樹脂充てんカラムを、それぞれ3筒ずつ直列に連結して使用することとした。

ここでこれら吸着剤の使用量と使用方法の実用性について検討するため、工場での実用化試験の結果最も重金属排出量の多いF工場について、各カラムへの重金属吸着状況を表7に示した。

表7 F工場における各カラムへの重金属吸着状況 (%)

吸着剤	カラム段数	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
キレート樹脂 (ダウエックスA-1)	1	0	93	97	100	100
	2	0	7	3	0	0
	3	0	0	0	0	0
弱塩基性陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-47)	1	100	100	100	0	100
	2	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0

陽イオンとしての重金属は、キレート樹脂充てんカラムの1筒目で93%以上吸着され、2筒目のカラムまでで100%吸着され、錯イオンを形成している重金属は、弱塩基性陰イオン交換樹脂充てんカラムの1筒目にすべて吸着されていた。また、他工場の場合でも各吸着カラムの第1筒目にほとんどの重金属が100%吸着捕集されていた。

この結果から、1筒のカラムに40mlの吸着樹脂を充てんしたものを安全を見て3筒ずつ使用すれば、この程度の重金属濃度の工場排水約20l中の重金属は、完全に捕集することが可能であることを確認した。

3・5・2 懸濁状重金属の捕集状況の確認

工場排水中に含まれる懸濁物質によるキレート樹脂及び弱塩基性陰イオン交換樹脂の重金属吸着能の低下を防

表8 懸濁物質捕集フィルターによる懸濁状重金属の捕集効果

重金属	原液の懸濁状重金属濃度 (mg/l)	捕集率 (%)
Fe	10	100
	50	100
	100	100
Mn	10	96.0
	50	97.8
	100	98.9
Cu	10	99.5
Ni	10	98.5
Pb	10	96.7
Zn	10	93.7
Cd	10	99.4

表9 工場実排水中の懸濁物質の捕集率

試料名	A	B
通液量 (l)	20	20
通液中の懸濁物質質量 (mg)	290	9,000
ろ液中の懸濁物質質量 (mg)	0	15
捕集率 (%)	100	99.8

表10 油分フィルターによる油分除去効果

種類	油名	原水濃度 (mg/l)	通液中の油分全量 (mg)	ろ液中の油分全量 (mg)	除去率 (%)
切削油	ダイアナカットHS-2	70	280	10.8	96
	パントクラブNT-152	70	280	14.2	95
	ユシロオイルNo.3	62	280	11.3	96
	ユシロカットDS-50	110	450	100.0	78
潤滑油	メカニックオイル 10	86	350	10.1	97
	マルチウエイNo.68	73	290	11.4	96
	ネオフィールド 56	82	330	17.0	95
	エンジンオイル	100	400	21.6	95

表11 工場実排水中の油分の除去率

試料名	B	C
通液量 (l)	15	20
通液中の油分量 (mg)	280	140
ろ液中の油分量 (mg/l)	9	1
除去率 (%)	97	99

されるようになり、5 l通過時の捕集率は96～98.9%であった。その他の懸濁状重金属の捕集率も、表8に示したようにいずれも高い数値であった。

また、このフィルターを用いて別の実施した工場実排水中の懸濁物質捕集効果の検討結果を、表9に示した。これらの試料は各工場の処理施設の凝集槽から直接採取した液である。いずれの試料に対しても、ほぼ100%の捕集率を示していた。

これらの結果から、このフィルターが工場排水中の懸濁状重金属捕集に、有効であることを確認した。

3・5・3 油分除去状況の確認

工場排水に含まれる油分によるキレート樹脂及び弱塩基性陰イオン交換樹脂の重金属吸着能の低下を防ぐ目的で試作した油分フィルター²⁾を用いて、切削油と潤滑油の除去効果を検討した結果を、表10に示した。

切削油及び潤滑油の除去率は高く、ユシロカットDS-50の78%を除き、いずれも95%以上であった。

また、工場実排水中の油分除去に関し、この油分フィルターの実用性を検討した結果を、表11に示した。なおこれら試料は、各工場の処理施設の原水貯槽から採取した液である。いずれの試料に対しても除去率は、100%近くに達していた。

これらのことから、この油分フィルターが工場排水中の油分除去に有効であることを確認した。

3・5・4 排水のpHの影響

監視装置中に用いたキレート樹脂及び弱塩基性陰イオ

ぎ、かつまた懸濁状重金属を排水中から分離捕集する目的で試作したフィルター²⁾の、機能確認のため調製液及び工場実排水中の懸濁物質の、捕集試験を実施した。

調製した重金属懸濁液5 lをフィルターに通液し、懸濁物質捕集効果を検討した結果を、表8に示した。

懸濁状鉄の捕集率は100%であり、懸濁物質の濃度が10, 50, 100 mg/lと増加しても、捕集率の低下は認められなかった。懸濁状マンガンは始めのうちは若干ろ紙を通過するが、通液量が増加するに従い次第によく捕集

ン交換樹脂の重金属吸着能は、排水の pH に大きく影響を受けるので、全試験期間中の pH を監視装置中の第 1 水槽及び第 2 水槽で測定し記録計に記録して、適正範囲内の pH 5～9 にあるかどうかを確認した。

表12に各工場における測定期間中の pH の最大値と最小値を示した。

第 1 水槽内の pH は、記録紙を見ると瞬間的に pH の適正範囲を越えた工場もあったが、表12に示したごとく第 1 水槽の pH 変動幅より第 2 水槽の pH 変動幅が小さく、吸着剤の重金属吸着能に pH の影響が、ほとんどなかったことを確認した。

3・5・5 監視装置の稼動状況と維持管理

5業種13工場において1工場当たり約1週間延82日間の実用化試験を実施した結果、電磁流量計、コンポジットサンプラー、連続採水吸着濃縮装置等の各装置は正常に稼動し、週1回の維持管理のほかにトラブル等の問題はなにも一つ発生しなかった。

さらに、フィルター、油分フィルター、キレート樹脂及び弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用することにより、シアン、クエン酸、EDTA 等の錯化剤、油分及び多量

のカルシウムイオンや硫酸イオン等の妨害物質の影響をほとんど受けずに、重金属総排出量をは握し得た。

なお、監視装置の維持管理としては、1週間に一度次のような操作を実施すればよいと判断できた。

- (1) フィルター、キレート樹脂カラム及び弱塩基性陰イオン交換樹脂カラムの交換
- (2) pH 電極の校正と洗浄
- (3) 電磁流量計電極部の洗浄
- (4) 水槽の洗浄

以上の操作の他、定量ポンプ用シリコンチューブを適宜交換する必要がある。

これらのことから、本監視手法が装置と原理の両面において実用性の高いものであると判断された。

3・6 原単位調査及び環境調査への応用

現在行われている負荷量原単位調査は、工場排水等を日に数回程度採水分析し、その平均濃度から負荷量原単位を算出している。この方法はこれまでに明らかになったとおり、工場排水が水量及び水質の両面において激しく変動している実状から考えると、かなり信頼性の低いものであると思われる。

これにひきかえ、排水量の変動に合わせて長期間連続的に縮分採水する本監視手法を、負荷量原単位調査に利用すれば、極めて信頼性の高い重金属負荷量原単位データが得られると考えられる。

また、環境調査への応用を検討するため今回実施した13工場のうちめっき工場6工場の平均濃度を、表13に示した。一方、連続採水による水質測定装置⁹⁾を用いて測定した相模川上流部の人為的汚染源のない地点の水質⁹⁾とめっき工場排水の値を比較すると、めっき工場で使用している原材料としての銅、亜鉛及びニッケルは2～3桁高い値を示しており、汚濁負荷量がかなり高いことがわかった。

これらの結果から、本監視手法が環境調査への実用的

表12 試験期間中の排水のpH変動範囲

工場	第 1 水槽	第 2 水槽
A	6.3～8.7	7.2～7.5
B	7.8～8.3	7.9～8.0
C	5.8～7.0	5.8～6.0
D	7.0～8.9	7.2～7.8
E	6.0～7.0	6.4～6.5
F	7.5～8.1	7.5～7.7
G	7.0～7.8	7.3
H	7.6～8.0	7.0～7.5
I	—	7.6～7.8
J	7.1～7.8	7.1～7.8
K	7.5～9.5	7.8～8.5
L	7.3～8.2	7.5～7.8
M	7.3～8.5	7.5～8.0

表13 めっき工場排水と相模川の平均的重金属濃度

(mg/l)

工場・川	重金属						
	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
A	0.015	<0.0004	0.0032	0.0042	0.039	0.19	0.039
C	0.0085	0.0005	0.027	0.0052	0.11	0.30	0.0086
F	0.0028	<0.0004	0.0035	0.0064	0.26	0.055	1.4
H	0.0025	0.0032	0.41	0.0025	0.047	0.32	0.012
J	0.023	<0.0004	0.041	0.018	0.014	0.043	0.45
M	0.043	<0.0004	0.11	0.0018	0.038	0.090	0.013
工場平均	0.016	(0.00062)	0.099	0.0064	0.085	0.17	0.32
相模川上流部 ⁹⁾	0.0030	—	0.0058	0.0029	0.00073	0.0022	0.00033

表14 相模川水域へのめっき工場からの重金属汚濁負荷量

重金属	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
1日当り(g)	448	11	5,040	213	2,380	4,760	8,960
1年間(kg)	163	4	1,840	78	869	1,737	3,270

応用も可能であると同時に、この種調査の必要性をも確認した。

さらに、相模川水域に存在している県内33のめっき工場について、これら工場の排水量と表13に示した平均濃度の値から、相模川水系におけるめっき工場からの重金属負荷量を計算すると、表14のようになった。

めっき工場だけでも1年間におおよそ鉄1.8t、亜鉛1.7t及びニッケル3.3tも、相模川水域に排出していることが推定された。このため重金属による環境汚染を防止すべく、その総量監視を早急に実施する必要があるものと考察された。

4. ま と め

当所で開発した産業排水中の重金属総量監視装置を用い、重金属使用の5業種13社を対象として、1工場当り約1週間、延82日間の実用化試験を実施したところ、次の結果が得られた。

(1) 監視装置は、試験期間中トラブル等の問題は一つ発生せず順調に稼動し、現行の間欠的採水分析による監視手法の欠点を補う一定長期間の重金属総量監視装置として、実用性のあることが確認された。

なお、維持管理は週1回程度と判断された。

(2) 各工場から公共用水域へ排出された重金属総排出量、重金属平均濃度、総排水量、排水量の経時変化、存在形態別重金属量を具体的数値としては握した。

特に5～9日間の重金属総排出量、重金属平均濃度、存在形態別重金属量を具体的に明らかにしたのは、著者がはじめてである。

(3) F工場では1週間にニッケルを約1.3kg、A工場では9日間に亜鉛を約750g、D工場では5日間に銅を約300g、G工場ではカドミウムを1週間に85gも、公共用水域に排出していたことが判明した。

(4) E工場及びG工場の排水中のカドミウムならびにL工場の排水中の鉛濃度は、5～7日間の平均濃度としていずれも環境基準を越えており、これら重金属が蓄積性有害物質であるところから、公共用水域を年々汚染していくものと考えられた。

(5) 排水中の重金属の存在形態は、業種、処理条件及び共存物質により異なるが、マンガンを、銅、亜鉛、ニッ

ケル及びカドミウムは大部分が陽イオン状として、鉄はほとんどが錯イオン状及び懸濁状として、鉛は陽イオン状あるいは懸濁状として存在していることが明らかとなった。

しかし、EDTAが共存している排水中のニッケル、亜鉛及び鉛は、ほとんどがEDTAと錯イオンを形成していると思われた。

(6) めっき作業工程を有する工場の排水には、亜鉛、銅、ニッケル及び鉄が多く含有され、酸及びアルカリ洗浄作業工程を有する工場の排水中には主に鉄が、写真関連業の工場排水中にはカドミウムが、また、電池製造業の工場排水中には鉛やマンガンを多く含有されていることが確認された。

(7) 本監視手法は、重金属排出量を調べる負荷量原単位調査や環境調査へも応用が可能であると考えられた。

5. おわりに

公共用水域が有害な重金属により汚染されることはやがて農水産物等に被害影響を与え、人の健康に障害を及ぼすことになる。

しかし、過去の例が教えるように農水産物被害、健康障害に対して他のもので完全に償うことは不可能であり、また、重金属汚染の影響が顕著になってしまった水域を、元に戻すには、極めて困難な問題を伴う。

このため、公共用水域の重金属汚染対策は、未然防止が肝要である。

発生源の監視手法としても、蓄積性有害物質である重金属については、現行のような間欠的採水分析による濃度監視には限界があり、総量による監視が必要であると考ええる。

謝 辞

この研究を実施するにあたり、和田裕前神奈川県公害センター所長、氷見康二神奈川県公害センター所長、中村漢前神奈川県環境部水質保全課長、県環境部、県地区行政センター、関係市町ならびに関係各社の方々にご指導、ご協力いただきました。ここに深甚の謝意を表します。

一引用文献一

- 1) 神奈川県：特許公報，昭53—3278.
- 2) 平野浩二，飯田勝彦，島田武憲，相原道子，井口 潔，長崎義一：神奈川県公害センター研究報告，No. 3，pp. 1—45 (1982).
- 3) 平野浩二，飯田勝彦，島田武憲，井口 潔，長崎義一：全国公害研会誌，Vol. 6，No. 1，pp. 9—14 (1981).
- 4) 石丸 章，石綿進一，平野浩二，椎野祐輔，和田 裕：衛生化学，Vol. 23，No. 5，pp. 314—318 (1977).