

特別管理産業廃棄物の排出実態調査 (II)

— 有害汚泥, 廃酸, 廃アルカリ等分析結果 —

Research on the Actual Condition of Hazardous Waste in the Industrial Plants (II)

;Estimating the Pollutants Concentration in Sludges, Waste Acids, Waste Alkalies

渡辺 洋一

Youichi Watanabe

1 特別管理産業廃棄物の概要

「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」(廃掃法)の改正により、爆発性・毒性・感染性・その他の人の健康又は生活環境に係わる被害を生ずるおそれがある性状を有する産業廃棄物が特別管理産業廃棄物に指定された。特別管理産業廃棄物の種類を表1に示す。従来の有害産業廃棄物は特定有害産業廃棄物の一部として特別管理産業廃棄物に組み入れられ、新たに揮発性廃油、腐食性をもつ廃酸・廃アルカリ、感染性廃棄物、廃石綿等が加えられた。また、特定有害廃棄物の判定に係る有害物質は従来の最終処分判定基準物質に加えてジクロロメタン、四塩化炭素等の揮発性物質9種、チオベンカルブ等の農薬3種およびセレンが規制物質に指定され、鉛及びヒ素については基準値が引き下げられた。

これらの産業廃棄物は、排出から処理・処分まで取扱いに注意が必要な廃棄物であり、排出者は特別管理産業廃棄物管理票(マニフェスト)により、排出した廃棄物が適正に処理・処分されていることを確認しなければならない。

2 検定方法

第1報の汚泥、廃酸、廃アルカリの排出事業所の実態調査結果から有害物質を含む汚泥、廃酸、廃アルカ

表1 特別管理産業廃棄物の種類

種 類	施 設	基 準
特 別 管 理 産 業 廃 棄 物	廃 油	揮発油類・灯油類・軽油類で引火点が70℃未満の炭化水素
	廃 酸	pH値が2.0以下の液状物
	廃アルカリ	pH値が12.5以上の液状物
特 別 管 理 産 業 廃 棄 物	感染性産業廃棄物	<ul style="list-style-type: none"> ・病 院 ・飼育動物の診療施設 ・診療所 ・衛生検査所 ・老人保健施設 ・感染性病原体取扱施設(助産所及び医学・歯学・薬学・獣医学に係る国・地方公共団体試験研究機関・大学試験研究機関・学術研究所) 感染性廃棄物(感染性病原体が含まれ、若しくは付着しているおそれのある廃棄物をいう)である汚泥・廃油・廃酸・廃アルカリ・廃プラスチック類・ゴムくず・金属くず・ガラスくず等又はこれらを処分するために処理したもの(事業活動によって生じたものに限る。)
	廃PCB等	廃PCB及びPCBを含む廃油
特 別 管 理 産 業 廃 棄 物	PCB汚染物	PCBが塗布された紙くず又はPCBが付着若しくは封入された廃プラスチック類・金属くず
	廃石綿等	石綿建材除去事業 <ul style="list-style-type: none"> ○吹き付け石綿 ○建築材料であって石綿を含むもの ・石棉保温材 ・けいそう土保温材 ・パーライト保温材 ・接触・気流・振動等により石綿が飛散するおそれのある保温材 ○石綿建材除去事業用具類 特定粉じん発生施設 <ul style="list-style-type: none"> ○特定粉じん発生施設で集じん施設で集められたもの ○特定粉じん発生施設使用用具類
特 別 管 理 産 業 廃 棄 物	ばいじん*	Al-Hg, T-Hg, Cd, Pb, Cr ⁶⁺ , Asのいずれかの項目が判定基準値を超えるもの
	燃えがら又はばいじん*	産業廃棄物焼却施設 Cr ⁶⁺ , Asのいずれかの項目が判定基準値を超えるもの 廃プラスチック焼却施設 Cd, Pb, Cr ⁶⁺ のいずれかの項目が判定基準値を超えるもの
特 別 管 理 産 業 廃 棄 物	ばいじん*	大防法別表第1の一部 Al-Hg, T-Hg, Cd, Pb, Cr ⁶⁺ , Asのいずれかの項目が判定基準値を超えるもの
	廃油*	水濁法令別表第1の一部 トリクロロエチレン等の廃油
特 別 管 理 産 業 廃 棄 物	汚泥・廃酸・廃アルカリ*	水濁法令別表第1の一部他 Al-Hg, T-Hg, Cd, Pb, 有機りん化合物, Cr ⁶⁺ , As, シアン化合物, PCB, トリクロロエチレン等有害項目のうちいずれかの項目が判定基準値を超えるもの

注 *の項目はその廃棄物を処分するために処理したものを含む

りを排出する業種としては電気メッキ業、電気機械器具製造業、精密機械器具製造業、輸送用機械器具製造業などが多く、これらの業種で有害物質の使用される製造工程は、電気メッキ工程、金属の表面処理工程、半導体等のエッチング及び洗浄工程、貴金属原料の溶解工程などであった。

そこで、試料の採取はこれらの業種の製造施設から排出される廃酸、廃アルカリと水処理汚泥、処理水について行った。採取した廃棄物等を種類別に表2に示した。

廃酸・廃アルカリの種類としては、主にメッキ浴液、アルカリ脱脂液あるいはこれらが付着した製品・部品等を洗浄した洗浄廃液、及び金属等の酸洗浄廃液などを採取した。

採取場所は、事業所内で水処理している場合は廃酸・廃アルカリの排出される製造工程の出口から水処理施設の入口までの間とし、委託処理されていた廃酸・廃アルカリについては保管してあったものを採取した。

処理水は廃酸・廃アルカリを中和、凝集沈殿等により水処理したものを凝集沈殿から放流までの間で採取した。また、汚泥は水処理汚泥を脱水した後のものを採取した。

分析項目はHg, Cd, Pb, Cr, As, Ni,

表2 試料の種類

廃棄物の分類	業種	発生した工程	試料数	
廃酸	電気メッキ業	メッキ前後の洗浄	5	
	電気機械器具製造業	メッキ前後の洗浄	2	7
		エッチング	2	
		金属の酸洗浄	1	
		粗費金属の溶解	2	
輸送用機械器具製造業	メッキ前後の洗浄	3		
その他	メッキ前後の洗浄	2	6	
	金属の酸洗浄	4		
廃酸合計			21	
廃アルカリ	電気メッキ業	メッキ浴液、アルカリ脱脂・洗浄	3	
	電気機械器具製造業	ドライフィルム溶解	1	
	輸送用機械器具製造業	アルカリ脱脂・洗浄	1	
	その他(非鉄、精密等)	アルカリ脱脂・洗浄	2	
廃アルカリ合計			7	
汚泥	電気メッキ業	メッキ廃水の水処理	6	
	電気機械器具製造業	メッキ廃水等総合廃水処理	9	
		メッキ廃水等総合廃水処理	6	
		メッキ廃水等総合廃水処理	6	
その他(非鉄、精密等)	メッキ廃水等総合廃水処理	6		
汚泥合計			27	
処理水	電気メッキ業	メッキ廃水の水処理	6	
	電気機械器具製造業	メッキ廃水等総合廃水処理	5	
		メッキ廃水等総合廃水処理	4	
		メッキ廃水等総合廃水処理	3	
処理水合計			18	
総合計			71	

Cu, Znまたはこれら物質の化合物、シアン化合物、Cr⁶⁺化合物、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、ジクロロメタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン等の廃掃法に定める有害物質と、pHについて分析した。

検定方法としては、原則として廃酸、廃アルカリ、処理水等の液体試料については採取した試料をそのまま検液とし、汚泥については環境庁告示第13号の溶出試験方法により調製した検液について分析を行った。検液の検定方法と汚泥試料の検液の作成方法を表3に示した。ただし、Cr⁶⁺化合物、TOCの分析は0.45 μmメンブレンフィルターでろ過したろ液について分析し、揮発性物質の分析には、GC-ECDの後にFIDを直列に接続した装置を使用した。

その他の試薬、装置等は全て環境庁告示第13号及びJIS K-0102に準じた。

3 産業廃棄物の検定結果

第1報で述べたように、有害物質を含む汚泥、廃酸、廃アルカリを排出する業種として電気メッキ業、電気機械器具製造業、輸送用機械器具製造業などが多かつ

表3 検液の作成方法及び検定方法

1. 汚泥の検液の作成方法		
有害金属等 環境庁告示第13号(埋立処分)	pH5.8~6.3、混合比(汚泥 水=1.10)、混合液 500ml以上 20℃、1atm、振とう幅4~5cm、振とう時間6時間	
揮発性物質 環境庁告示第13号(埋立処分)	pH5.8~6.3、混合比(汚泥 水=1.10)、混合液 500ml以上 20℃、1atm、攪拌時間4時間	
2. 検液の検定方法		
項目	検定方法	分析方法
特 水銀又はその化合物	環境庁告示第59号付表3	還元メチル汞原子吸光法
別 カドミウム又はその化合物	JIS K 0102 55.3	フレイム原子吸光法 (DDTC-MIBK 抽出)
審 鉛又はその化合物	JIS K 0102 55.3	フレイム原子吸光法 (DDTC-MIBK 抽出)
理 六価クロム化合物	JIS K 0102 65.2.1	ジフェニルピコリン酸吸光光度法
産 ひ素又はその化合物	JIS K 0102 61.1	ジエチルチオカルバミン酸吸光光度法
業 ノアン化合物	JIS K 0102 38.1.2.38.2	蒸留-ピリジン-ピラゾロン吸光光度法
廃 トリクロロエチレン	1. ヘッドスペース GC-ECD-FID	GC column: SIMONA GC-15A YOCOL 0.75mmφ×60m glass capillary Temperature: col. 50℃(5min)→6℃/min→150℃(3min) Inj. 200℃ Det. 250℃ Carrier gas He 12ml/min Makeup gas N ₂ 40ml/min Injector: direct injection Detector: ECD current I _{nd} , Range 10 FID Range 1, H, 46ml/min, air 460ml/min Sample size HSガス500μl GC-ECD-FID 2. ヘキサシン抽出GC-ECD (1.と異なる条件のみ) YOCOL 0.53mmφ×105m fused silica capillary Temperature: col. 60℃(5min)→6℃/min→150℃(10min) Carrier gas He 1ml/min Sample size 2μl
業 テトラクロロエチレン	GC-ECD-FID	
物 四塩化炭素	2. ヘキサシン抽出	
判 1,1,1-トリクロロエタン	GC-ECD	
定 1,1,2-トリクロロエタン		
基 シクロロメタン	1. ヘッドスペース	
準 1,2-ジクロロエタン	GC-ECD-FID	
項 1,1-ジクロロエチレン		
目 1,1,2-ジクロロエチレン		
海 銅又はその化合物	JIS K 0102 52.2	
洋 砒又はその化合物	JIS K 0102 53.2	フレイム原子吸光法
校 入高	JIS K 0102 65.1.2	フレイム原子吸光法
定 分項	JIS K 0102 59.2	フレイム原子吸光法
目		

たので、これらの業種別に有害物質等検定結果の比較を行った。

3・1 腐食性をもつ廃酸・廃アルカリ

腐食性をもつ廃酸・廃アルカリの判定方法として、pH値を測定することが定められた。pH値の基準超過率を表4に、業種別の検定値の分布を図1に示した。

pH2以下の特別管理産業廃棄物に該当する廃酸が20試料中9試料あり、そのうち5試料が電気機械器具製造業の廃酸であった。電気メッキ業、輸送用機械器具製造業の廃酸ではpH2以下の廃酸はなかった。他方、pH値12.5以上の特別管理産業廃棄物に該当す

表4 汚泥、廃酸、廃アルカリの分析結果

項目	汚 泥		廃酸・廃アルカリ		
	判定基準値 (mg/l)	基準超過率 (基準超過数/試料数)	判定基準値 (mg/l)*	基準超過率 (基準超過数/試料数)	
特別管理産業廃棄物判定基準項目	水銀又はその化合物	0.005	1/27	0.05	1/27
	カドミウム又はその化合物	0.3	1/27	1	2/27
	鉛又はその化合物	0.3	0/27	1	5/27
	六価クロム化合物	1.5	0/27	5	4/27
	ひ素又はその化合物	0.3	0/27	1	0/27
	シアン化合物	1	0/27	1	1/27
	トリクロロエチレン	0.3	0/27	3	0/28
	テトラクロロエチレン	0.1	0/27	1	0/28
	ジクロロメタン	0.2	0/27	2	1/28
	四塩化炭素	0.02	0/27	0.2	1/28
	1,2-ジクロロエタン	0.04	0/27	0.4	2/28
	1,1-ジクロロエチレン	0.2	0/27	2	0/28
	1,1,2-トリクロロエチレン	0.4	0/27	4	0/28
	1,1,1-トリクロロエタン	3	0/27	30	0/28
	1,1,2-トリクロロエタン	0.06	0/27	0.6	2/28
	pH	—	—	2以下及び12.5以上	10/27
	毎原料投入基地毎分項目	銅又はその化合物	3	1/27	15
亜鉛又はその化合物		5	1/27	90	3/27
クロム又はその化合物		2	1/27	20	7/27
ニッケル又はその化合物		1.2	3/27	12	8/27

注 *ただし、pHは単位なし

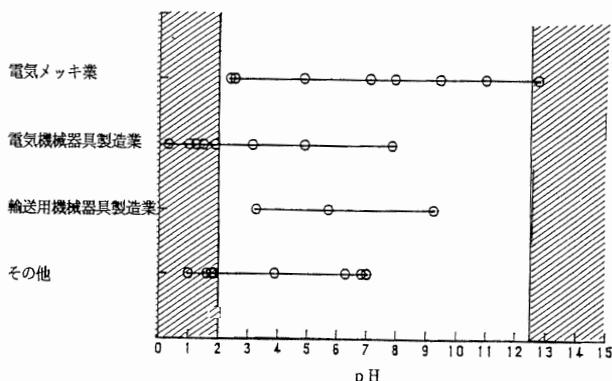


図1 廃酸・廃アルカリのpH値（業種別）
 // : 廃酸・廃アルカリの特別管理産業廃棄物判定基準値を示す

る廃アルカリは7試料中1試料であり、電気メッキ業から発生していた。

3・2 特定有害産業廃棄物（汚泥、廃酸、廃アルカリ）

廃酸・廃アルカリの検定値の基準超過率を表4に示した。特定有害産業廃棄物の規制物質のうちT-Hg, Cd, Pb, Cr⁶⁺, シアン化合物, ジクロロメタン, 1,2-ジクロロエタン, 1,1,2-トリクロロエタンなどで基準を超過した試料があり、Pb, Cr⁶⁺などで基準超過率が高かった。

これらの有害物質のうち、比較的多く検出された物質について検定値の分布を図2に示した。

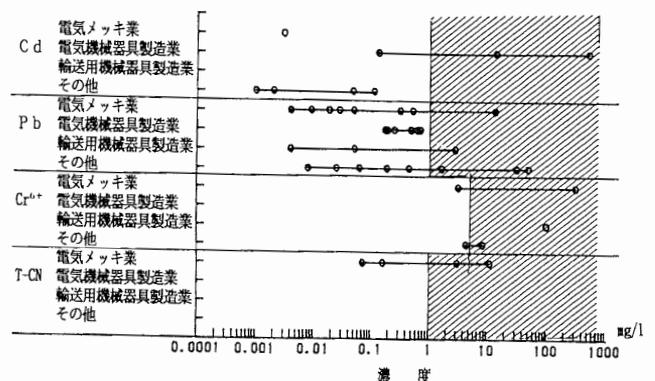


図2 廃酸・廃アルカリ中の有害物質-1
 // : 廃酸・廃アルカリの特別管理産業廃棄物判定基準値を示す

業種別にこれら有害物質の検出状況を見ると、電気機械器具製造業から発生した廃酸・廃アルカリからはCd, Pbが検出されており、Cdを基準値の100倍以上含む試料があった。電気メッキ業から発生した廃酸・廃アルカリからはCd, Pb, Cr⁶⁺, シアン化合物が検出され、Pb, Cr⁶⁺, シアン化合物をそれぞれ基準値の10倍以上含む試料があった。輸送用機械器具製造業から発生した廃酸・廃アルカリからはPb, Cr⁶⁺が検出され、Pb, Cr⁶⁺が基準値を超過している試料があった。これらの有害物質のうち、Pbはすべての業種から検出され、検出数も非常に多かった。しかし、電気機械器具製造業から発生した廃酸・廃アルカリでは検出率は高いがいずれも低濃度であり、基準値を超えている試料はなかった。他方、他の業種では検出率は電気機械器具製造業より低い基準値の約3~30倍の濃度の試料があった。

このように、廃酸・廃アルカリに含まれる有害物質は業種ごとに特徴があった。

また、特定有害産業廃棄物の規制物質以外にT-Cr, Ni, Cu, Znなどが海洋投入処分の判定基準物質として指定されている。表4に示したように、これらの物質はいずれも海洋投入処分の判定基準値を超える試料が多かった。業種別の検定値の分布を図3に示した。

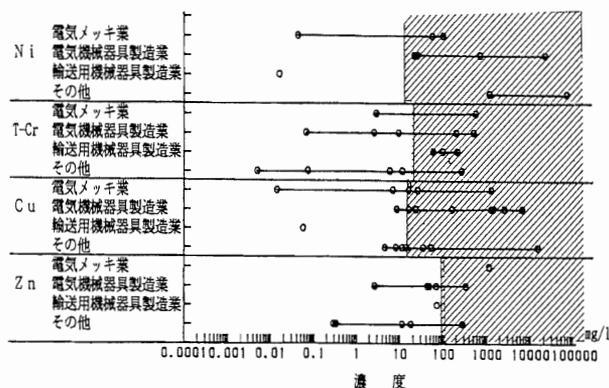


図3 廃酸・廃アルカリ中の有害物質-2
 ■■■ : 廃酸・廃アルカリの海洋投入処分判定基準値を示す

業種別にこれら有害物質の検出状況をみると、電気機械器具製造業から発生した廃酸・廃アルカリからCu, T-Cr, Ni, Zn, 電気メッキ業から発生し

た廃酸・廃アルカリからはCu, 輸送用機械器具製造業から発生した廃酸・廃アルカリからはT-Crがそれぞれ半数以上の試料から検出された。

これらの物質のうちCu, T-Cr, Niでは大幅に基準値を超える試料があり, Cu, Niで海洋投入処分判定基準値の1000倍, T-Crで10倍以上に達するものもあった。

また、表4に示したように、水処理汚泥については有害物質の基準超過率は低かった。

4 廃酸、廃アルカリの処理実態

第1報の調査結果から、有害物質を含む廃酸、廃アルカリは、そのほとんどが事業所内処理により無害化され、放流されていた。そこで、処理前後の水質変化を把握するため、廃酸、廃アルカリとその処理水、処理汚泥についての分析結果をまとめた。ただし、廃酸・廃アルカリしか採取できなかった場合や処理水しか採取できなかった試料については削除した。

4.1 有害項目

図4に有害金属等の濃度分布の流れを図示した。

シアン化合物, Cd, T-Hg, Pbで処理が不完全な例がみられた。

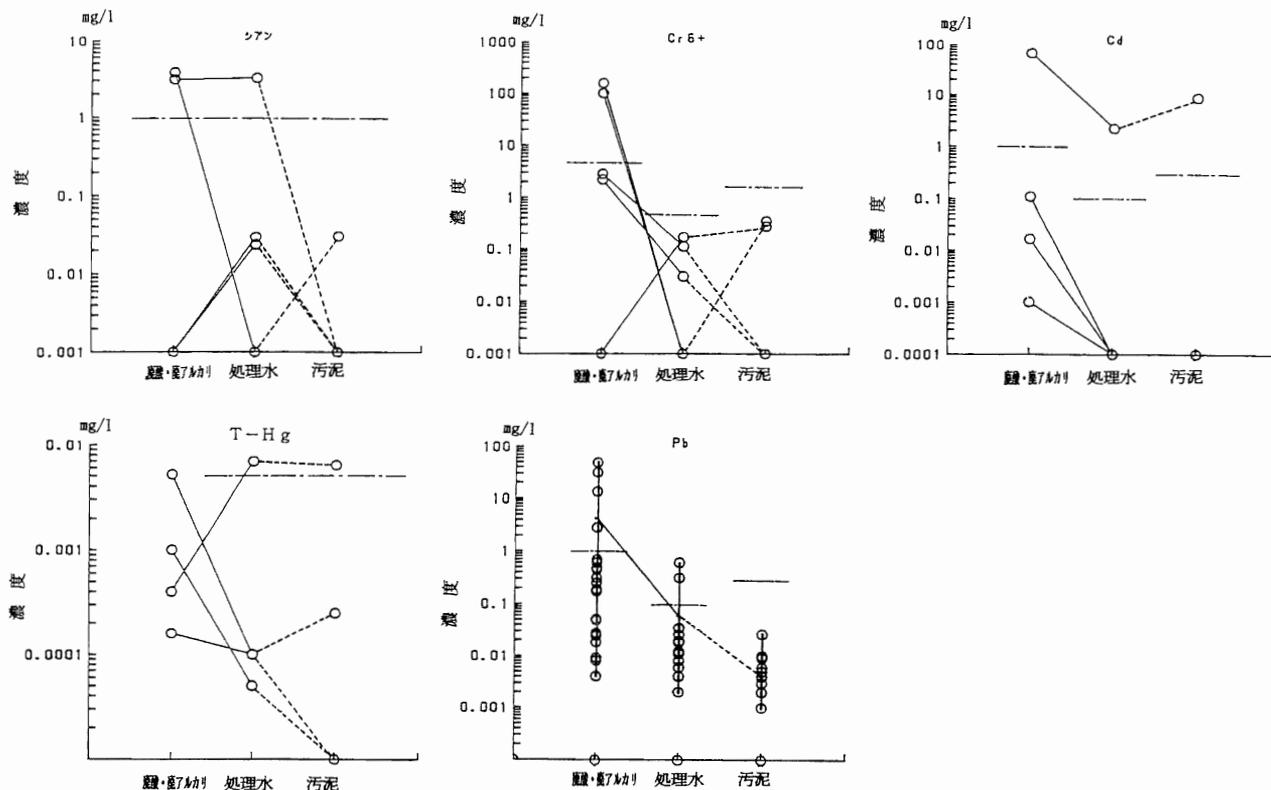


図4 廃酸・廃アルカリの処理状況(有害物質-1)

----- : 廃酸・廃アルカリについては特別管理産業廃棄物判定基準値, 処理水については排水基準値, 汚泥については埋立処分判定基準値を示す。

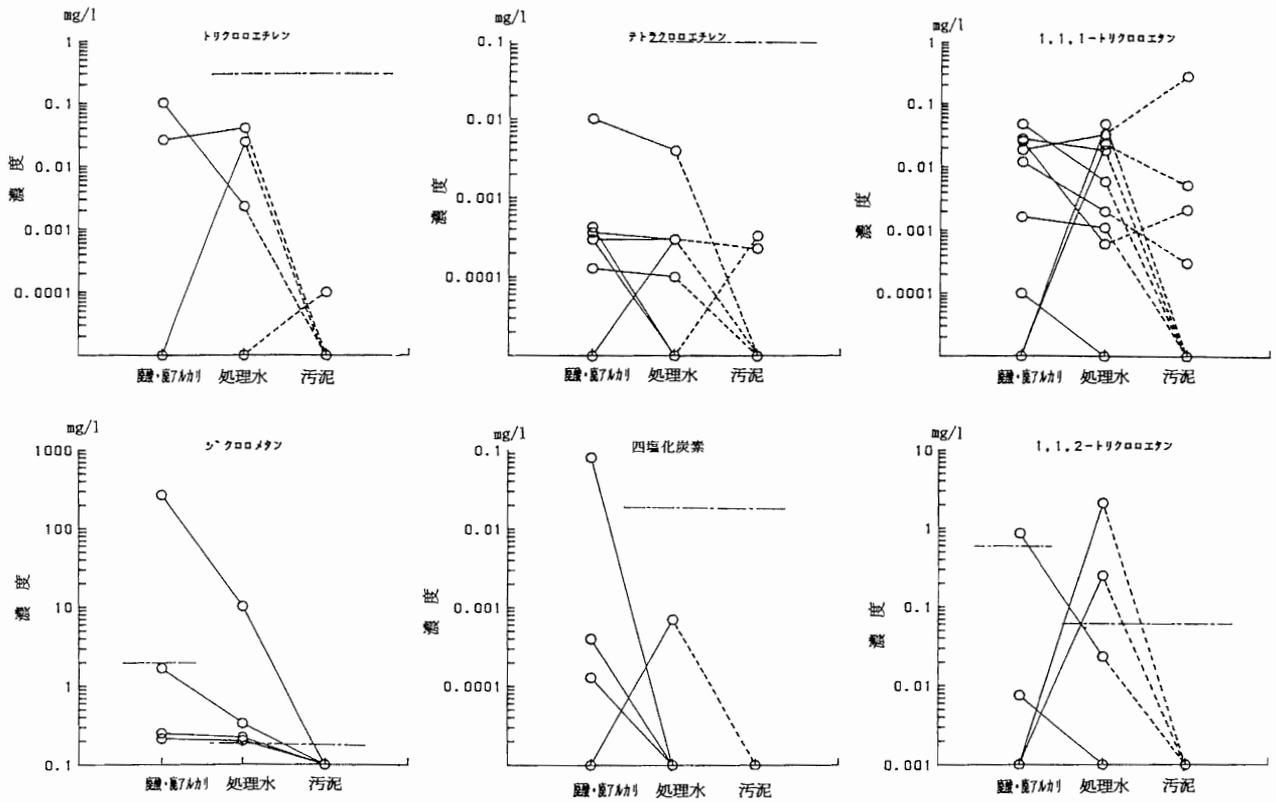


図5 廃酸・廃アルカリの処理状況（有害物質-2）

-----：廃酸・廃アルカリについては特別管理産業廃棄物判定基準値，
 処理水については排水基準値，汚泥については埋立処分判定基準値を示す。

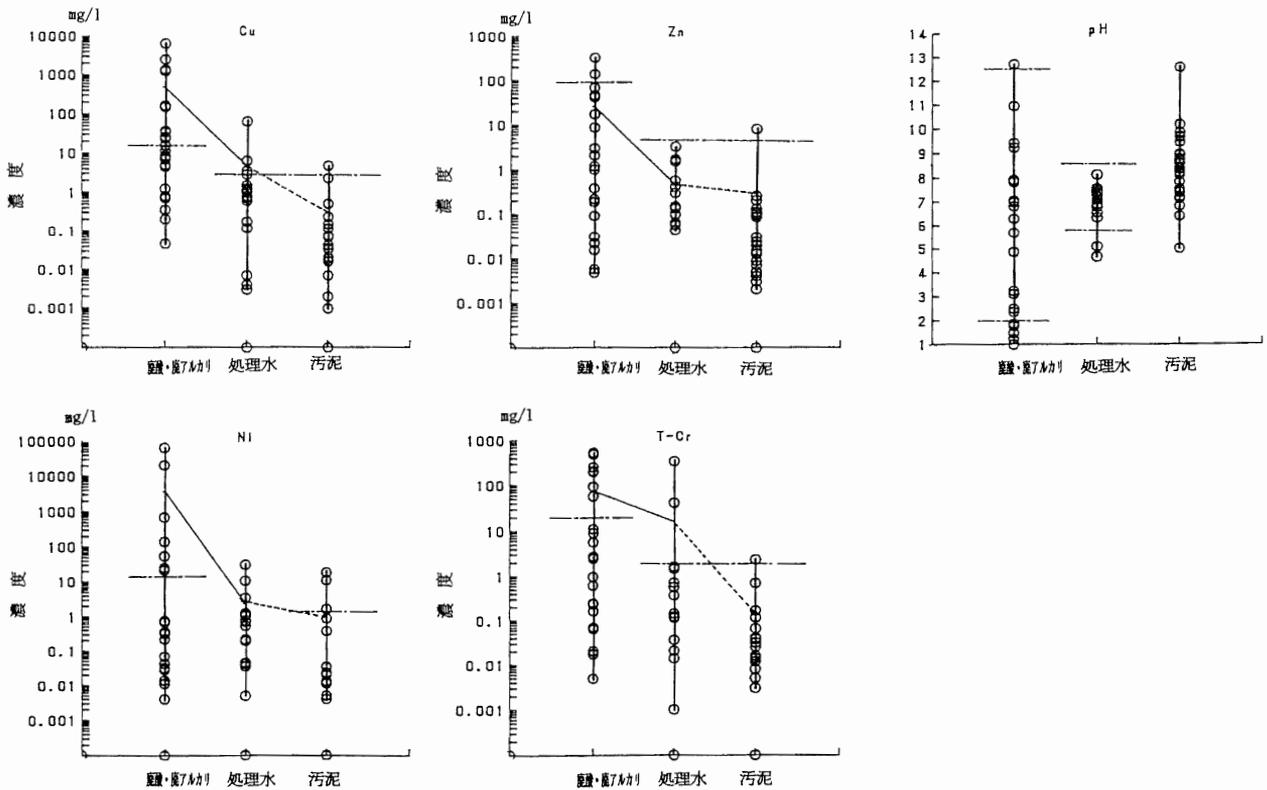


図6 廃酸・廃アルカリの処理状況（有害物質-3）

-----：廃酸・廃アルカリについては海洋投入処分判定基準値，処理水については排水基準値（生活環境項目），汚泥については海洋投入処分判定基準値（非水溶性無機性汚泥）を示す。

シアン化合物は水処理によってもほとんど減少しない例がみられた。また、廃酸・廃アルカリ中から検出されずに、処理水・汚泥から検出された例があった。これは、他の工程からの廃水に含まれることが考えられる。

Cdを非常に高濃度に含む廃酸があり、水処理によって処理水中では濃度が低下しているが、排水基準値を超えており、処理方法あるいは処理施設の性能の見直しが必要と考えられる。この施設では水処理汚泥からもCdが溶出しているが、この汚泥は再資源化されていた。また、低濃度のCdを含む廃水は良好に処理されていた。

T-Hgは検出数は少なかったが、汚泥の最終処分基準値および処理水の排水基準値を超える試料があり、水処理で処理されずに処理水からも検出され、汚泥からも溶出する例があった。また、Hgを材料や添加剤等として使用していない施設の廃水等からもHgが検出されているため、原因の解明が必要である。

Pbは非常に多くの試料から検出され、廃酸・廃アルカリの海洋投入基準値を大幅を超える試料があったが、水処理によりPb濃度が減少していた。しかし、排水基準値未満になっていない例もみられた。汚泥からも溶出した試料が多かったが、埋立処分判定基準値未満であった。

Cr⁶⁺は廃酸・廃アルカリの海洋投入基準値を超える高濃度の試料があったが、処理水および汚泥は基準値以下であった。また、廃酸・廃アルカリからは検出されないにもかかわらず、処理水および汚泥から検出される例があるが、この例では工場内の全ての廃水を処理しているため、他の工程からの混入が考えられる。

図5に揮発性物質の濃度推移を示した。

ジクロロメタンと1,1,2-トリクロロエタンで廃酸・廃アルカリの海洋投入処分判定基準値を超えた試料があった。1,1,2-トリクロロエタンについては、廃酸・廃アルカリからは検出されずに処理水からのみ検出された例があり、他の工程からの廃水に含まれることが考えられる。トリクロロエチレン等の他の揮発性物質についても濃度は低いが同様の傾向がみられた。これらの物質は揮発性が高いため、ガス状で移動して周辺の水質を汚染する可能性がある。また、これらの物質は通常の水処理では除去できずに処理水中に残留するケースが多いため、廃水への混入には十分注意が必要である。

図6にpH値および海洋投入処分の規制物質の濃度推移を示した。

廃酸・廃アルカリのpH値は1以下から12.5以上まで非常に広範囲に渡っていたが、中和処理によりおよそ5~8程度に中和されていた。しかし、処理汚泥ではアルカリ性を示すものが多かった。

Cu, Zn, Ni, T-Crともに基準値を超える廃酸・廃アルカリの試料があり、水処理汚泥からも溶出していた。特にNiで基準値を超えている試料が多いため、これらの汚泥を海洋投入処分する場合には処理の見直しが必要である。また、Cu, Zn, およびT-Crについては生活環境項目として排水基準が設定されているが、処理水の検定値をみるとCuおよびT-Crでこの基準値を超える場合がみられた。Niについては要監視項目として指針値0.01mg/lが設定されているが、ほとんどの処理水でこの基準値を超過していた。

5 おわりに

特定有害産業廃棄物のうち、廃酸、廃アルカリ、汚泥および処理水について排出事業所から試料を採取し分析したところ、廃酸・廃アルカリはNi, T-Cr, Cu, Znを高濃度で含む場合が多く、Cd, Pb, Cr⁶⁺, シアン化合物などの濃度も高い場合があるため、海洋投入処分するにはこれらの物質の除去が必要であることがわかった。腐食性については、特に電気機械器具製造業から発生する廃酸でpH値が低く、特別管理産業廃棄物になる場合が多いので取扱いに留意する必要があることが判明した。また、汚泥からは有害物質はほとんど検出されなかった。

また、製造工程から排出される大部分の廃酸・廃アルカリは事業所内で無害化処理（水処理）されていたので、その処理工程も含めて検討したところ、有害物質のうちT-Hg, Cd, シアン化合物, Pb, ジクロロメタン等が完全に除去されずに排水される例があった。また、処理原水である廃酸・廃アルカリからはこれら有害物質が検出されずに処理水や水処理汚泥から検出される例が多くみられ、他の製造工程からの混入などの要因が考えられた。特にジクロロメタン等の揮発性物質でこの傾向が強く、ガス状での移動が懸念された。