製紙スラッジから検出されたシアン化合物についての追跡調査¹⁾

永野隆夫, 服部 智, 永井 武
浮島美之, 海野忠市, 本間達二
静岡県衛生研究所²⁾

Follow-up Investigation on Cyanide Complex detected from Pulp Sludge

TAKAO NAGANO, SATOSHI HATTORI, TAKESHI NAGAI
YOSHIYUKI UKISHIMA, CHUICHI UNNO and TATUJI HONMA
Shizuoka Prefectural Institute of Public Health²⁾

(Received November 12, 1976)

In view of public demand for cleaner sludge discharged from factories for environmental protection, examinations were made on the pulp sludge dumped in K point of Fuji city, where there are many paper manufacturing factories, four times during June, 1973, to June, 1974.

A large quantity of cyanide compounds was found in part of the sludge, and the D factory, which had dumped the said sludge, was examined in July, 1974. It was thereby found that the pulp material made from old newspapers and magazines, for manufacture of cardboard, contained a large amount of cyanide compounds which had been used for taking the ink off the paper.

These cyanide compounds became concentrated in the pulp sludge through the process of de-inking, aggregation, and sedimentation.

Keywords—cyanide ion; pulp sludge; follow-up on cyanide complex; pyridine-pyrazolone method; JIS K 0102 (29. 1. 2); PCB; poisonous materials in pulp sludge

緒 言

近年, 産業廃棄物は水質汚濁防止法による排水規制の強化とともに増加の一途をたどり, その最終処分地周辺の環境に対する影響が大きくクローズアップされて来た。

富士市は全国でも有数の紙の生産地であり, 各製紙工場から排出される製紙スラッジ(以下PS)の総量は日量約2000 tonと推定され, 静岡県ではその処分が大きな社会問題となっている。PSは主として富士山麓を中心に埋め立て処分されて来たが, 昭和48年8月以降は大半のものは, 焼却処理した後に埋め立て処分が行なわれている。

著者らは埋め立て処分地の実態を把握する目的で, 富士市K処分地に埋め立てられたPSおよび埋め立て処分

地内に設けられたガス抜き用塩ビパイプ中にたまった浸出液について, 昭和48年6月より1年間計4回にわたりポリ塩化ビフェニル(PCB), シアン化合物などの「廃棄物の処理および清掃に関する法律」(以下「廃棄物処理法」)に規定された有害物質(8種9項目)についての分析調査を行なった。その結果一部のPSの溶出液から一般的には考えられないシアン化合物が検出された。PSからシアン化合物が検出されることは特異的なケースと考えられるため, その原因を究明するため追跡調査を行なったのでその結果について報告する。

調 査 方 法

1. PS埋め立て地の概要

K処分地は富士市大淵地区にあり, 富士山麓一帯に存在する22カ所の処分地のうちの1つで昭和49年8月に埋

1) 海野忠市, 服部 智, 永井 武, 永野隆夫, 浮島美之, 本間達二, 日本薬学会東海支部例会, 講演, 静岡, 1976年9月。

2) Location: 6-2 Takajo 3-chome, Shizuoka, 420, Japan (静岡市鷹匠3丁目6番2号)。

め立てを完了している。総面積は約 30000m²で約 100000 ton の PS が埋め立てられていると推定される。静岡県 の指導要領（「産業廃棄物処理業許可業務の暫定的取り 扱いについて」公第 593 号，昭和 47 年 9 月 15 日）では， 埋め立ては一番下にビニールシートを敷きその上に PS と土砂を 1:1 に混合したものを埋め立て，最後に 50 cm の厚さに覆土して整地して埋め立てを完了する。また埋め 立て地には，約 10 cm 間隔で着盤の目状に直径 15 cm， 深さ 4m 程度のガス抜き用の塩ビパイプを設けている。

2. 埋め立て地における試料の採取

PS は埋め立て作業現場において数ヶ所から約 1 kg 前後を採取し，混合して分析用試料とした。なお埋め立て 作業の進行状況により青白色系の PS しか採取できない 場合や，黒褐色系の PS しか採取できない場合があった。 塩ビパイプ中にたまった浸出液は，ランダムに 10 本前後 の塩ビパイプを選び，そのおのおのから浸出液を平均約 500 ml ずつ採取しポリバケツ中で十分攪拌して分析試 料とした。

3. 試験項目および試験方法

K 処分地において採取した PS については有害物質の 含有試験および環境庁告示第 13 号に規定された溶出試験 （昭和 48 年 2 月 17 日付環境庁告示第 13 号「以下告示」）を 行なった。すなわち一定量の PS を秤取しこれにあらか じめ pH を 5.8—6.3 に調整した水を 10 倍量加え，室温 で 6 時間振とう後遠沈し沈澱と上澄液に分離し，上澄液 について有害物質の試験を行なった。また浸出液につい ては pH，化学的酸素要求量(COD)，生物学的酸素要求 量 (BOD) および有害物質の試験を行なった。試験方法 は「告示」および JIS K 0102³⁾ に従った。

4. 製紙工場への立入調査

K 処分地に投棄している各工場の PS についてシアン 化合物の溶出試験を行なった結果，D 社の PS より高濃 度のシアン化合物が溶出することが明らかとなった（富 士保健所の検査結果）ので，昭和 49 年 7 月 3 日著者らは 富士保健所の協力を得て D 社に立入り調査を実施し，紙 の製造原料や廃棄物の処理工程などについて各種試料の サンプルングを行ない，シアン化合物の混入の有無につ いてチェックした。

5. シアン化合物の試験方法

D 社より採取した試料について固型物は 10 g 前後を秤 取し，これに蒸留水 250 ml を加えたもの，また液体に ついては 250 ml をとり工場排水試験方法シアン (29.2)

の項に準じて (pH 2 以下のリン酸酸性で蒸留後ピリジ ンピラゾンによる比色法—以下「JIS 法」) および「毒 物劇物取締法」に記載の方法（昭和 41 年 1 月 8 日付厚生 省令第 1 号，以下「省令法」）で試験した。また pH 2 以下のリン酸酸性で蒸留した留液についてはイオンメー タによる測定も併用し参考とした。

JIS 法では亜硝酸イオンが存在すると ethylenediami- netetraacetic acid (EDTA) と反応してシアンが生成す ると言われている。⁴⁾ PS の溶出液からは亜硝酸イオンは 検出されなかったが，念のためすべての検体についてス ルファミン酸アンモニウムを加え，亜硝酸イオンの分解 除去操作を行なった後蒸留した。

試験結果

1. K 処分地の PS 中の有害物質について

K 処分地に投棄された PS と，その溶出液および浸出 液について 1973 年 6 月から 1974 年 6 月迄の 1 年間に計 4 回にわたり 14 項目について試験した (Table I)。PCB，シ アン化合物以外の有害物質はすべて定量限界以下であっ た。シアン化合物は 1973 年 11 月 12 日に採取した PS の溶 出液から 5.6 ppm，1974 年 3 月 11 日採取の PS の溶出液 から 2.8 ppm が検出された。また PCB は 1973 年 11 月 12 日採取の PS から 21.8 ppm，1974 年 3 月 11 日採取の PS から 19.9 ppm が検出された。1974 年 6 月 11 日採取した PS からは PCB 1.06 ppm，またその溶出液からシアン 化合物 0.07 ppm が検出された。1973 年 11 月 12 日および 1974 年 3 月 11 日に採取した PS は青白～青灰色をしており，1974 年 6 月 11 日に採取した PS は黒褐色であった。

2. K 処分地に投棄している各製紙工場の PS 中から のシアン化合物の溶出試験

K 処分地に PS を投棄している製紙工場は 9 社ある。 各社の PS について富士保健所において溶出試験を行な った結果，C 社と G 社の PS の溶出液より 0.01 ppm，D 社および E 社の PS の溶出液よりそれぞれ 5.3 ppm およ び 0.53 ppm のシアン化合物が検出された (Table II)。

3. D 社における立入り調査結果

1974 年 7 月 3 日 D 社に立入り各種のパルプ，凝集沈澱 剤，廃酸，排水沈泥，脱墨排水等シアン混入の疑いのあ るものおよび放流水，燃えがらなどを採取しシアン化合 物の分析を行なった (Table III)。その結果新聞紙と雑 誌を原料とするパルプより 1.35 ppm，脱墨後のパルプ より 0.11 ppm，脱墨排水より 0.28 ppm のシアン化合 物が検出された。また凝集沈澱剤や，廃酸，燃えがら，

3) JIS K 0102 工場排水試験方法，1971，p. 33.

4) 樋口育子，会田朋子，森田昌敏，三村秀一，東京都衛研年報，25，417 (1974)。

TABLE I. Test on Hazardous Substances contained in Pulp Sludge

Sampling date	Sample	Item of test							
		Color	pH	COD (ppm)	BOD (ppm)	Total mercury	Lead (ppm)	Cyanide (ppm)	PCB (ppm)
1973-06-27	PS	—	—	—	—	—	—	—	—
	soluble solution	—	—	—	—	ND	ND	0.8	—
	percolate solution	—	6.85	55.8	990	ND	ND	0.1	ND
1973-11-12	PS	blue-white	—	—	—	—	—	—	21.8
	soluble solution	—	—	—	—	ND	ND	5.6	—
	percolate solution	—	—	—	—	ND	ND	0.01	ND
1974-03-11	PS	blue-grey	—	—	—	—	—	—	19.9
	soluble solution	—	—	—	—	ND	ND	2.8	—
	percolate solution	—	6.90	—	—	ND	ND	ND	ND
1974-06-11	PS	black-brown	—	—	—	—	—	—	1.06
	soluble solution	—	—	—	—	ND	ND	0.07	—
	percolate solution	—	6.41	—	—	ND	ND	0.08	ND

a) Pulp sludge dumped in K point of Fuji City.

b) Lead and mercury were not found in detectable amount.

TABLE II. Cyanide Ion Concentration in Pulp Sludge

Factory No.	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Cyanide Ion concentration (ppm)	ND	ND	0.01	5.3	0.53	ND	0.01	ND	ND

a) Pulp sludge dumped in K point of Fuji city was analyzed.

b) A suspension of 100 g of Pulp sludge in 1000 ml of test water (pH 5.8–6.3) was stirred at room temperature for 6 hr. and centrifuged at 3000 rpm for 30 min. Cyanide ion the supernatant was analyzed by the standard method in JIS K 0102 (29. 1. 2.).

c) ND is non detection.

d) This data was analyzed by Fuji Health Center.

TABLE III. Cyanide Ion Analysis of Various Samples collected from D Factory

Kind of samples	Cyanide ion concentration	
	Analytical method	
	Pyridine-pylazolone	Ion-electrode
A) pulp (made from newspapers and magazines)	1.35	2.56
B) pulp (made from newspapers and magazines with ink taken off)	0.11	0.25
C) pulp (made from card-board)	0.36	0.69
D) pulp sludge	9.52	16.7
E) precipitator (poly aluminium chloride)	ND	—
F) precipitator (Polyethyleneimide)	ND	—
G) drainage (after paper was combed)	ND	—
H) drainage (after ink was taken off)	0.28	—
I) drainage (mixture of G and H)	0.11	—
J) Effluent	ND	—
K) cinders of pulp sludge	ND	—

Cyanide ion were analyzed by the standard method in JIS K 0102 (29. 1. 1)

ND: non detection

放流水などからはシアン化合物は検出されなかった。

4. D社のPSについてその後の調査結果

D社敷地内に山積されているPSについて1976年9月24日サンプリングを行ない、PCBおよびシアン化合物の溶出試験を行なった結果PCB 3.3 ppb, シアン化合物 0.71 ppmと1974年当時より明らかな濃度低下が認められた。

考 察

シアン化合物は遊離型のもの(KCNなど)と結合型のもの($K_3[Fe(CN)_6]$ など)がある。「省令法」などの通気法では遊離型のシアン化合物だけが検出され、JIS法のpH 2以下リン酸酸性で蒸留する方法では、遊離型のシアン化合物と大部分の結合型のシアン化合物が検出されるといわれている。^{5),6)} PSから溶出するシアン化合物は「省令法」では検出されず「JIS法」でのみ検出されることから結合型であろうと推察される。

また原料に主としてチップを使用した時のPSは黒褐色をしており、故紙を主とした際に生成するPSは青白～青灰色をしている。1973年11月12日および1974年3月11日に採取したPSは青白～青灰色でその時5.6 ppmおよび2.8 ppmのシアン化合物が溶出した。また49年6月11日採取したPSは黒褐色でPS中よりのシアン化合物の溶出は0.07 ppmであった。このことより故紙を再

生したPSからシアン化合物が溶出する可能性が考えられる。

次に工場への立入り調査の結果、D工場では新聞や雑誌から板紙を再生しており、原料として新聞故紙を多量に使用し、他の工場より脱墨を強く行なっていることが明らかとなった。新聞や雑誌のインクの原料としては通常カーボンブラックに、青紫色系の色素である「紺青」(Ion Blue, 主成分は $Fe_3K_3[Fe(CN)_6]$)が1%前後添加されている。^{7),8)} PSより溶出されたシアン化合物の混入経路は、新聞や雑誌を原料とするパルプを強く脱墨することにより、インク中に含まれているシアン化合物が脱墨排水中に入り、凝集沈澱などの排水処理工程を経てPS中に濃縮されたものと推察される(Chart 1)。一般にPS中に含まれている有害物質はPCBのみであると考えられているが、今回の事例のように一般的に想像しにくいケースが実際のフィールドでは起りうる可能性を示唆しているものと思われる。

結 論

富士山麓に投棄されたPSについて「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」にもとづく有害物質試験を行なった結果、一部のPSの溶出液より高濃度のシアン化合物が検出されたので、その原因について追跡調査を行なった。そしてK処分地にPSを投棄しているD社のPS中にシアン化合物が含まれており、新聞や雑誌の印刷に使用されたインクを脱墨する際インク中に含まれているシアン化合物が脱墨排水中に入り、凝集沈澱などの排水処理工程によりPS中に濃縮された結果によるものであることが判明した。

またその後の調査結果よりD社のPS中に含まれているシアン化合物の濃度は、明らかに減少していることが認められた。

謝 辞

本調査に御協力いただいた静岡県富士保健所原田 貢課長(現在静岡県環境衛生課主幹)はじめ同所環境衛生課、および同所試験検査課、産業廃棄物監視機動班ならびに静岡県環境衛生課の各位に深く感謝致します。

Chart 1. Speculation how the Pulp Sludge was contaminated with Cyanide Complex
Figures in parentheses are concentration of cyanide ion.

- 5) 菅野三郎, 谷 孝之, 衛生化学, 11, 111 (1965).
- 6) "工場排水試験方法解説," 日本規格協会, 東京, 1974, p.141.
- 7) 染料便覧, 丸善, 東京, 1970, p.159.
- 8) 6075の化学商品, 化学工業日報社, 東京, 1975, p.629.