

## 事業場排水の金属成分について

—過去10年間の推移—

田中久 雨宮英子  
沢登春成 鷹野茂夫

飛田修作 小林規矩夫  
沼田一 笠井中\*

### はじめに

昭和46年6月の水質汚濁防止法の施行, さらに50年8月の山梨県独自の上乗せ排水基準(山梨県公害防止条例の特別規制基準)の適用を契機に, 県内の事業場排水に対する公害防止体制は整備, 強化されてきた。

一方, この間マスコミを通じて, 水俣病, イタイイタイ病の原因となった水銀, カドミウムをはじめとする有害金属成分への一般の関心が高まったことも確かである。かつて県内においても井戸水がクロム化合物で汚染され, 住民の健康診断が実施された事例にも遭遇している<sup>1)</sup>。

これらのことから今回, この10年間に県内の事業場排水の金属成分が公害防止体制の整備, 強化を背景にどのような推移を示したかを検討したので報告する。

### 調査方法

昭和46年度から55年度の10年間にわたる事業場排水の水質検査の成績中, 健康項目(Cd, Pb, Cr(VI), CN), 特殊項目(Cu, Zn, Cr(III+VI), Ni)を分析した排水712例について検討した。分析方法は以下による。

Cd, Pb, Cu, Zn: 試料500mlを硝酸・塩酸混液または硝酸・過酸化水素水混液による湿式分解法で処理後, N-HNO<sub>3</sub>を加えて定容にした検液について原子吸光度法により測定(直接噴霧法)。一方, この検液の一定量を抽出ビンに取り, 水を加えて約100mlとしたのち10%クエン酸アンモニウム10mlを加え, アンモニア水(2:1)で中和, これに1%DDTC溶液5ml, 酢酸ブチル20mlを加え5分間振とう後, 酢酸ブチル層を原子吸光度法により測定(溶媒抽出法)。

Cr(VI), Cr(III+VI): JIS K 0102 51. 1. 1, 52. 2. 1の吸光度法。

シアン: JIS K 0102 29. 1. 2, 29. 2のピリジン-ピラゾロン法。

\* 現身延保健所

### 結果および考察

#### 1. 排水の基準不適合成分濃度の推移

県内の重金属をはじめとする有害物質を使用する事業場の届出数は, 昭和47年の48から53年の386へと約8倍増加した<sup>2)</sup>。一方, 本県の金属成分の上乗せ排水基準は表1に示したように国が定めた水質汚濁防止法の基準と比較してきびしいものとなっている。

表2に基準値を超えた不適合試料数の年度別の推移を示した。Cd, Pb, CN, Cr(VI), Cr(III+VI)の各成分については明らかに減少の傾向が認められる。しかし, Cu, Znについては顕著な減少傾向は認めがたい。

各検出成分の排出濃度の推移を表3に示した。Cd, Pb, CN, Cr(VI), Cr(III+VI)の中央値, 最高値は共に低下の傾向を示している。一方, Cu, Zn, Niについては, 経年的に低下の傾向は認められず, 横ばい状態を続けている。なおNiは現在, 法の規制対象外におかれている。

10年間における各検出成分濃度の度数分布を図1に示した。Pb, CN, Cr(VI)の各有害成分は, 0.05~0.14 mg/l (No.3), Cdは0.007~0.018mg/l (No.2)を中

表1 排水基準並びに定量下限

	排水基準		定量下限	
	水質汚濁防止法 S. 45. 12	山梨県公害防止条例 S. 50. 8	検水量 ml	下限値 mg/l
Cd	0.1	<0.005	500	0.005
Pb	1.0	0.1	500	0.05
CN	1.0	0.1	250	0.02
Cr(VI)	0.5	0.05	50	0.02
Cu	3	1	500	0.01
Zn	5	1	500	0.005
Cr(III+VI)	2	1	100	0.05
Ni	—	—	500	0.02

表2 年度別の検査件数に対する排水基準不適合数

成分	Cd		Pb		CN		Cr (VI)		Cu		Zn		Cr(III+VI)		Ni※
排水基準値*1 mg/l	0.1		1.0		1.0		0.5		3		5		2		—
年度	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	%
46	0/3	0	0/2	0	2/7	28.5	1/5	20.0	0/2	0	2/2	100	1/5	20.0	—
*3	1/3	33.3	1/2	50.0	2/7	28.5	2/5	40.0	1/2	50.0	2/2	100	3/5	60.0	
47	0/13	0	0/17	0	7/39	17.9	2/30	6.7	6/20	30.0	4/17	23.5	8/19	42.1	8
*3	9/13	69.2	9/17	52.9	17/39	43.6	9/30	30.0	7/20	35.0	8/17	47.1	10/19	52.6	
48	0/45	0	5/46	10.9	5/28	17.9	2/43	4.7	8/45	17.8	3/42	7.1	3/40	7.5	38
*3	7/45	15.5	18/46	39.1	10/28	35.7	5/43	11.6	11/45	24.4	14/42	33.3	18/40	45.0	
49	1/69	1.4	0/69	0	1/41	2.2	2/68	2.9	3/66	4.5	4/67	6.0	4/71	5.6	53
*3	16/69	23.2	9/69	13.0	5/41	12.2	8/68	11.8	9/66	13.6	6/67	9.0	11/71	15.0	
排水基準値*2 mg/l	<0.005		0.1		0.1		0.05		1		1		1		—
年度	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	検査件数	%	%
50	17/97	17.5	24/98	24.4	13/50	26.0	15/92	16.3	20/97	20.6	26/94	27.7	14/98	14.3	65
51	4/89	4.5	35/88	39.8	9/51	17.6	6/88	6.8	16/89	18.0	23/89	25.8	20/89	22.5	84
52	6/97	6.2	18/97	18.6	4/40	10.0	1/95	1.1	41/97	42.3	21/97	21.6	5/97	5.2	96
53	6/89	6.7	7/89	7.9	6/37	16.2	5/88	5.7	18/89	20.2	35/88	39.8	3/87	3.4	—
54	7/88	8.0	11/88	12.5	4/33	12.1	1/85	1.2	11/88	12.5	17/88	19.3	1/87	1.1	88
55	2/71	2.8	13/71	18.3	2/28	7.1	4/71	5.6	16/71	22.5	11/71	15.5	6/71	8.5	71

基準不適合数/検査件数

\*1 水質汚濁防止法

※ 検査件数

\*2 山梨県公害防止条例

\*3 \*2 の基準値適用による不適合数

表3 検出成分の年度別推移

年度	Cd		Pb		CN		Cr (VI)		Cu		Zn		Cr (III+VI)		Ni	
	中央値	最高値	中央値	最高値	中央値	最高値	中央値	最高値	中央値	最高値	中央値	最高値	中央値	最高値	中央値	最高値
47	0.014	0.042	0.03	0.75	0.67	1.28	0.04	3.95	0.28	62.49	0.26	92.4	2.72	71.5	0.287	180
48	0.013	0.039	0.04	5.13	0.26	4.48	0.08	10.90	0.10	206	0.22	84.6	0.25	18.5	0.287	73
49	0.010	0.255	0.02	1.38	0.14	1.00	0.03	12.00	0.10	3.57	0.27	62.8	0.10	12.2	0.258	19,500
50	0.017	0.053	0.01	16.01	0.27	0.78	0.37	3.12	0.28	580	0.07	379	0.69	80.0	0.368	123
51	0.015	0.100	0.08	2.30	0.09	33.12	0.06	1.37	0.26	3.48	0.07	28.0	0.29	6.25	0.278	37.0
52	0.018	0.260	0.01	0.97	0.08	0.22	0.11	3.00	0.23	5.30	0.08	73.0	0.11	3.00	0.254	23.5
53	0.021	0.260	0.03	1.00	0.08	0.54	0.02	0.19	0.26	3.90	0.27	29.7	0.08	1.34	—	—
54	0.017	0.006	0.01	1.44	0.09	0.61	—	0.07	0.26	9.97	0.08	78.0	0.03	1.20	0.227	87.2
55	0.005	0.006	0.05	3.29	0.03	0.06	0.02	0.35	0.26	8.81	0.08	67.4	0.07	1.60	0.085	0.82

単位 : mg/l

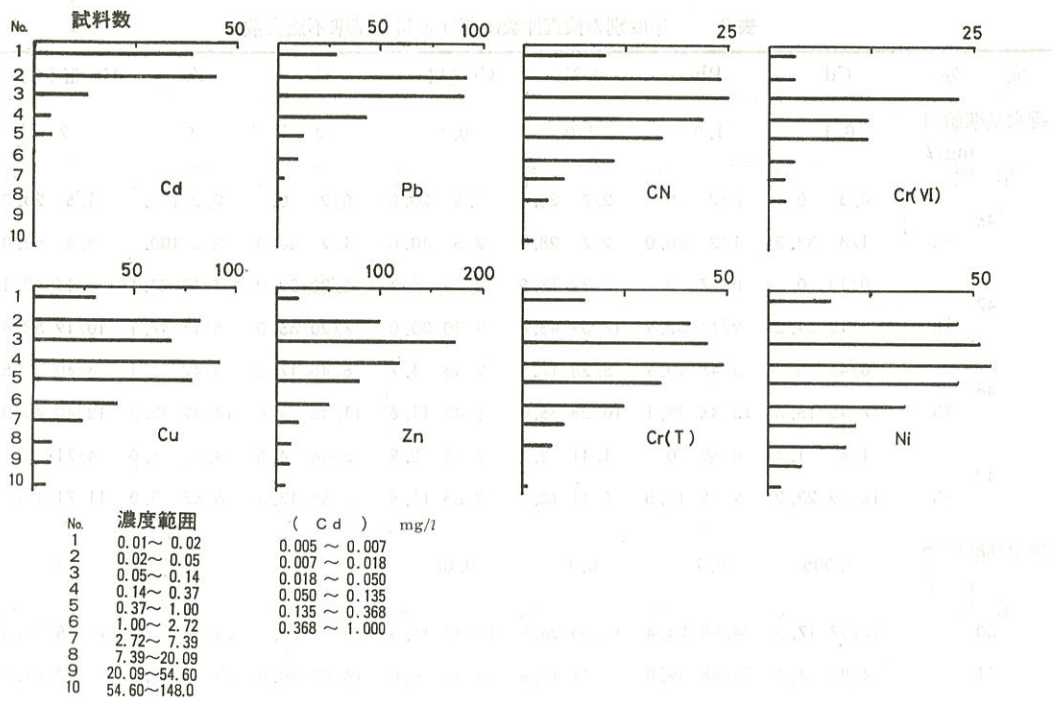


図1 10年間における検出成分濃度分布

心に分布しているのに対して、Cu、Cr(III+VI)、Niは0.14~0.37mg/l (No.4)を中心に分布し、より高濃度へと分布が片寄っている。

各成分間の相関係数(γ)を求めたところ、Pb:Cr γ=0.67、Pb:Zn γ=0.79、CN:Cr γ=0.79、Cu:Zn γ=0.83 など、有意の相関関係が認められた。

## 2. 直接噴霧法と溶媒抽出法の比較

山梨県の上乗せ排水基準が国の水質汚濁防止法の基準よりもきびしいものであることは表1に見るとおりである。なかでもCdについては、“検出されてはならない”ことになり、もっともきびしい規制ともいえ、分析に際して分析精度と分析下限値の検討をせまられた。また一方で、多数の検体の迅速処理も要求されるところとなっている。そこで、これまでに原子吸光度法における溶媒抽出法(公定法)と、上水試験法<sup>3)</sup>にも採用されているより簡便な直接噴霧法の比較検討を行ってきた。図2に示したとおり、Cu、Zn、Pbの分析値は両法の間で良く一致した値を示した。Cdについては溶媒抽出法に比較して直接法による値が高い傾向を示し、これは主として共存する塩類の影響と考えられる。したがって、操作の簡便迅速な直接噴霧法は、多数の検体のスクリーニング法として有効であるものの、Cdの基準値に不適合の試料についてはやはり溶媒抽出法によらざるをえない

のが実情である。

参考までに現在採用している試験方法の定量下限値を表1に示した。

## ま と め

昭和46年以降10年間の事業場排水の金属成分の検査成績を検討して、次の点が明らかとなった。

- 1) 排水基準不適合の試料数は、Cd、Pb、CN、Cr(VI)については経年的に明らかな減少の傾向が認められたが、Cu、Zn、Niについては減少が認められず、金属成分のすべてにわたる水質の良化とはいえない。
- 2) 原子吸光度法における溶媒抽出法と直接噴霧法を比較検討したところ、両法によるCu、Zn、Pbの分析値はよく一致した。Cdの場合、直接噴霧法は溶媒抽出法に比較して高い値をえた。この点を考慮に入れば、操作が簡便迅速な直接噴霧法はスクリーニング法として有効である。

## 文 献

- 1) 小林規矩夫ら：本誌 18, 74~79 (1974)
- 2) 山梨県：昭和54年度公害の状況に関する報告書、昭和55年3月
- 3) 日本水道協会：上水試験方法1978年版

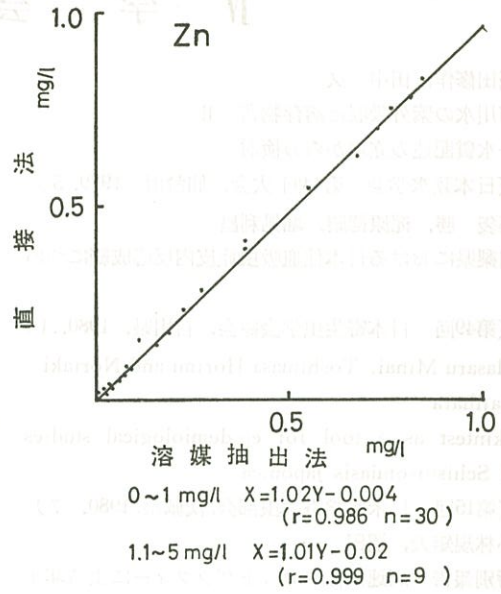
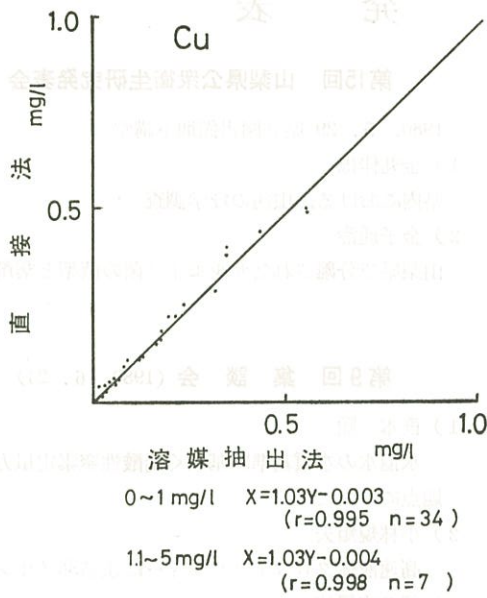


図2-1 直接噴霧法と溶媒抽出法の相関

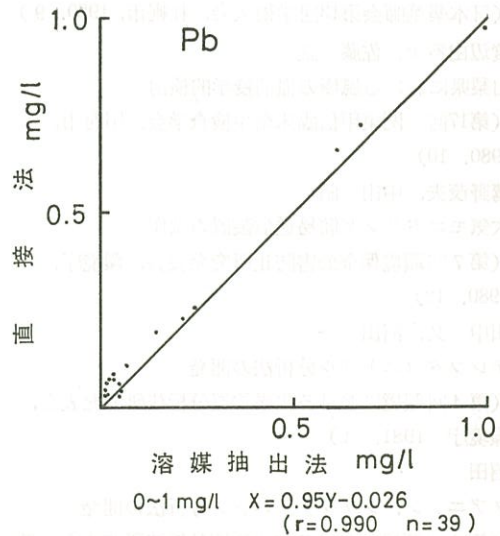
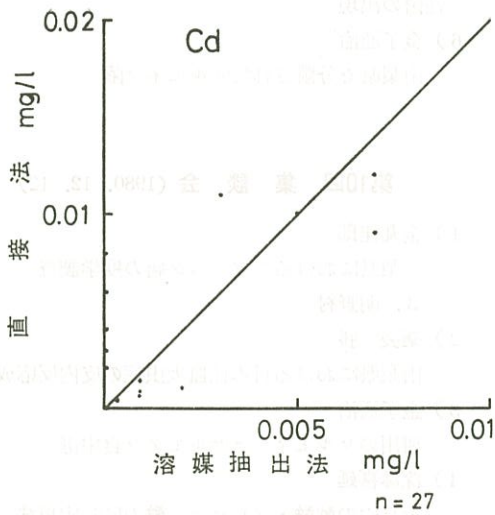


図2-2 直接噴霧法と溶媒抽出法の相関