

製紙廃棄物中の PCB について

河西 正 男

沼 田 一

本県における産業廃棄物の排出量（1972年調査）は年間 7,377トン、うち無機性有害廃棄物量は40.3%、有機性廃棄物量は35.1%を占めていると報告されている¹⁾。

後者の場合、なかでも製紙廃棄物は駿河湾におけるヘドロ事例等でみることく、その排出量が多量なこと、また PCB による環境汚染問題等に関し特に注目されている。

かつて駿河湾の田子の浦周辺では、感圧紙の再生過程等で流出したヘドロが2年間で200トンから300トンも蓄積され、湾内のヘドロから数百 ppm という多量の PCB が検出されて大きな社会問題となった²⁾。

本県においても製紙関係の事業所が集中した河川流域での PCB 汚染魚問題³⁾、続発する製紙廃棄物の不法投棄⁴⁾等は住民に対して多くの不安を与え、また刑事事件にまで発展した事例さえもみられる。

これらのことから今回はとくに PCB 成分を中心とし製紙廃棄物の実態について調査をすすめ、若干の知見を得たので報告する。

試料ならびに方法

1. 試 料

- (1) 不法投棄廃棄物を含め、製紙廃棄物23件（47年3件、50年10件、51年10件）
- (2) 古紙使用パイロットプラント検水 6件

2. 実験方法

(1) 製紙廃棄物中の成分濃度

- 1) 水分量：試料を 105°C で4時間乾燥し、デシケーター中で放冷後秤量。
- 2) 強熱減量：水分量測定に使用した試料を800°C で3時間加熱し、デシケーター中で放冷後秤量。
- 3) 強熱残留物：強熱減量測定後の残分を強熱残留物とした。
- 4) PCB 濃度：湿試料を水酸化カリウム・エチルアルコール液で1時間加熱還流し、ケン化後 JIS K 0093の方法にもとづき測定した。

なお、ガスクロマトグラフによる測定において、検出された PCB はすべて KC-300 のパターンと一致していたため、パターン合せ法により実施した。

装置および条件

ガスクロマトグラフ：YANACO G-8

検出器：ECD

カラム：ガラス製内径 3 mm、長さ 2.2 m

Silicone OV-17 2%； Chromosorb W, AW-DMCS 60~80 mesh

カラム温度：220°C

検出器温度：250°C

注入口温度：250°C

キャリアーガス流量：N₂；50 ml/min.

チャートスピード：10 mm/min.

(2) 廃棄物からの PCB 溶出試験

環境庁告示の「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」(以下、公定法と略)により廃棄物と溶出液とを重量体積比10%の割合で混合し、細口試料ビン中でラボスタターラーを用い、6時間かくはん後 3000 rpm、20分間遠心分離後の上澄液について前項の方法に準じて PCB 濃度を測定した(以下、遠沈法と略)。

また、遠沈法で得られた上澄液の一部についてさらに孔径1ミクロンのグラスファイバーフィルターペーパー(GFP; type: GS-25, 東洋ろ紙)でろ過し、SSを求めると共にそのろ液について遠沈法と同様の操作により PCB 濃度を求めた(以下、GFP 法と略)。

なお、PCB 溶出率はつぎの式により求めた。

$$\text{PCB 溶出率}\% = \frac{\text{溶出液 } 1,000\text{ml 中の PCB } \mu\text{g}}{\text{湿試料 } 100\text{g 中の PCB } \mu\text{g}} \times 100$$

(3) 古紙使用パイロットプラントの溶液中の PCB 濃度

通産省統計による品種区分⁵⁾により、「模造・色上」の古紙原料3例、「上白およびカード」3例について、それぞれ製紙工場で現在使用されている煮熱釜、平釜および圧力釜を用い、2~6%水酸化ナトリウム液、あるいはこれに4~5%亜硫酸ナトリウム液を加えたものを分解剤とし、80~90°C で40分から3時間煮沸して得た分解液を検液とし、PCB 溶出試験の項に準じて測定した。

結 果

1. 製紙廃棄物中の PCB 含有量

製紙廃棄物中の水分量は表1に示したごとく最低44.5%、最高83.5%であり、また強熱減量は最低12.6%、最高24.9%、すなわち乾燥試料の約50%は主として繊維成分等の有機物によって占められていた。

表1中、試料番号22番は不法投棄製紙廃棄物試料であ

表1 製紙廃棄物中の PCB 濃度

| 試料 No. S.年 | 水分量 % | 強熱減量 % | 灰分量 % | PCB ppm | |
|---------------|----------|-----------|----------|---------|------|
| | | | | 湿重量 | 乾重量 |
| 1 | 65.1 | — | — | 0.21 | 0.60 |
| 2 | 47 | 47.3 | — | 0.90 | 1.91 |
| 3 | 60.3 | 23.8 | 15.9 | 130. | 320. |
| 4 | 80.2 | — | — | 0.09 | 0.45 |
| 5 | 72.9 | — | — | 0.12 | 0.44 |
| 6 | 83.5 | — | — | 0.40 | 2.42 |
| 7 | 54.6 | 13.7 | 31.7 | 0.62 | 1.37 |
| 8 | 50 | 57.0 | 13.8 | 29.2 | 0.99 |
| 9 | 67.7 | 15.3 | 17.0 | 7.61 | 23.6 |
| 10 | 59.3 | 18.8 | 21.9 | 11.6 | 28.5 |
| 11 | 60.5 | 22.1 | 17.4 | 28.2 | 71.4 |
| 12 | 66.3 | 19.2 | 14.5 | 31.0 | 91.9 |
| 13 | 53.1 | 24.9 | 22.0 | 94.2 | 201. |
| 14 | 66.7 | 16.8 | 16.5 | 0.07 | 0.21 |
| 15 | 61.8 | 21.2 | 17.0 | 0.16 | 0.41 |
| 16 | 73.7 | 12.6 | 13.7 | 0.16 | 0.61 |
| 17 | 65.5 | 18.2 | 16.3 | 0.54 | 1.57 |
| 18 | 51 | 61.4 | 16.7 | 21.9 | 3.91 |
| 19 | 65.1 | 17.9 | 17.0 | 14.0 | 42.4 |
| 20 | 60.7 | 17.0 | 22.3 | 15.0 | 38.1 |
| 21 | 61.1 | — | — | 22.8 | 58.7 |
| 22 | 29.9 | 4.2 | 65.9 | 27.8 | 39.6 |
| 23 | 44.5 | 22.8 | 32.7 | 90.9 | 164. |

表2 製紙廃棄物中の PCB 濃度区分

| | 検体数 | 濃度区分 ppm | | | | | | 最高値 ppm |
|-----|-----|----------|--------------|--------------|--------------|-----------|------------|------------|
| | | 1 以下 | 1.01 10.0 | 10.1 50.0 | 50.1 100. | 101 以上 | 最高値 ppm | |
| 湿重量 | 件 | 23 | 11 | 2 | 7 | 2 | 1 | 130. |
| | % | 100 | 47.8 | 8.7 | 30.4 | 8.7 | 4.3 | — |
| 乾重量 | 件 | 23 | 6 | 5 | 6 | 3 | 3 | 320. |
| | % | 100 | 26.1 | 21.7 | 26.1 | 13.0 | 13.0 | — |

り、投棄場所の土壌を含んでいたため、その水分量と強熱減量との比は他の製紙廃棄物と明らかな差がみられる。

製紙廃棄物中の PCB 含有量ならびにその濃度区分を表1、表2として示した。

すなわち、47年の試料3件、50年10件、51年10件、計23件の測定結果をみると試料により大きな差があるものの、製紙廃棄物すべてから PCB が検出されており、その最高値は47年 130 ppm/wet (320 ppm/dry)、50年 94.2 ppm (201 ppm)、51年 90.9 ppm (164 ppm) と年代に伴って減少傾向が認められた。しかしながらその中央値の成績は47年 0.90 ppm、50年 4.30 ppm、51年 14.5 ppm と逆に上昇しており、一方 PCB 含有量 1 ppm 以下の試料47.8%に対し、10.1~50.0 ppm の範囲における試料が30.4%を占めており、PCB による環境汚染が必ずしも減少傾向にあるとは認め難かった。

2. PCB 溶出試験

試料10件についての溶出試験結果を表3に示した。すなわち PCB 含有量 1 ppm 以下の試料(No.8, No.16)に対する溶出試験(遠沈法)ではいずれも溶出量 3 ppb 以下と一応規制標準の範囲内にあったが、PCB 含有量 7.61~90.9 ppm の試料の場合、その含有量と関係なく遠沈法では PCB 溶出率 0.05~4.42%、その濃度は 3 ppb 以上を示し、最高は 51.3 ppb となっていた。

一方 GFP 法による成績はいずれも遠沈法に比較して低く、溶出率は 0.03~1.26% であった。

試料番号23番は PCB 含有量が 90.9 ppm と高いにもかかわらず、溶出量は 2.88~7.69 ppb、平均 4.80 ppb

表3 溶出試験による PCB 溶出量

| 試料 No. | PCB ppm / wet | 遠沈法 | | GFP | | GFP 法 遠沈法 % | SS ppm |
|-----------|---------------------|-----------|----------|-----------|----------|----------------------|-----------|
| | | 濃度 ppb | 溶出率 % | 濃度 ppb | 溶出率 % | | |
| 8 | 0.99 | N.D | 0 | — | — | — | — |
| 9 | 7.61 | 4.19 | 0.55 | 2.78 | 0.37 | 66.3 | 487. |
| | | 4.25 | 0.56 | 1.89 | 0.25 | 44.5 | 119. |
| 10 | 11.6 | 51.3 | 4.42 | 14.7 | 1.26 | 28.7 | 355. |
| 16 | 0.16 | 1.73 | 10.8 | — | — | — | — |
| 19 | 14.0 | 19.8 | 1.41 | — | — | — | — |
| 23 | 90.9 | 4.71 | 0.05 | 3.38 | 0.04 | 71.8 | 8.78 |
| | | 5.14 | 0.06 | 2.88 | 0.03 | 56.0 | 6.88 |
| | | 8.67 | 0.10 | 7.69 | 0.08 | 88.7 | 13.7 |
| | | 8.54 | 0.09 | 5.14 | 0.06 | 60.2 | 8.86 |

であり、また試料番号10 (PCB 含有量 11.6 ppm) の試料では、14.7 ppb の溶出量であった。

一般に GFP 法は遠沈法による測定値の28.7~88.7% となっており、遠沈法では上澄液中の SS 濃度が高い程すなわち、けん濁し易い試料ほど逆に GFP 法による値が低下する傾向を示していた。

(3) 古紙使用パイロットプラント中の PCB 濃度

現在使用されている古紙を原料として、実験的に離解蒸解施設で離解薬品を加え、煮沸して得た分解液中の PCB 濃度を測定した結果を表 4 に示した。

“上白およびカード”を原料とした場合、“模造・色上”原料例と比較し、一般的に高い値を示した。すなわち“模造・色上”はそれぞれ 0.24, 0.44 および 0.71 ppb に対し、“上白およびカード”は 1.00, 7.42 および 428 ppb であった。

古紙を原料として使用している某製紙工場の排水を凝集沈澱法で処理した場合の PCB カット率をみると、SS は処理前 788 ppm, 処理後 193 ppm, また COD については処理前 347 ppm, 処理後 111 ppm で、カット率はそれぞれ76%および68%となっていた。PCB 濃度をみると処理前 201 ppb に対し処理後は 76.4 ppb, カット率62%と製紙排水中の汚濁成分の除去と一致した減少傾向が観察されている。

考 察

製紙産業は用水型産業といわれるように多量の水を必要とする。これら用水の原単位の数値は各工場により相当の差がみられるが、普通規模の工場でも一日に数千立方メートルの水が使われ、そして排水として排出されている。

古紙再生による製紙工場では離解蒸解に使われた薬品や未回収の微細な繊維のほか、無機、有機顔料等 BOD, COD, SS あるいは有害金属の原因物質となる種々雑多のものが排出されている。

古紙からの再生歩留りは古紙の種類、処理方法などにより差があるものの、新聞、ダンボール等は75~85%、模造、色上などで65~75%程度とされている⁵⁾。

これによると古紙1トン処理することにより150~350 kg のものが何らかの形で排出されることになる。

製紙廃棄物中の PCB 要因物質としてのノーカーボン紙は、1954年アメリカの NCR 社によって開発され、わが国でも1962年以降生産、その生産量は月間 4,000トン (1970年)にも達し、当時全試料の50%以上から高濃度の PCB が検出されていた⁶⁾。その後製造の停止、使用規制がなされたものの、使用された PCB が今後も早急に消失するものとは考え難く、実際廃棄物として埋め立

表 4 パイロットプラント検水中の PCB 濃度

| 品種区分 | | 模 造 ・ 色 上 | | | 上 白 お よ び カ ー ド | | |
|------------------|-------------|-----------|--|--------------|-----------------|-------|---------|
| | | A | B | C | D | E | F |
| 処 理 条 件 | 使用薬品 | NaOH 6% | NaOH 1.0% Na ₂ SO ₃ 4.5% 界面活性剤 0.2% | NaOH 2% | NaOH 6% | | NaOH 6% |
| | 煮熱温度 | 96 °C | 96 °C | 80 °C | 96 °C | | 96 °C |
| | 煮熱時間 min | 60 | 180 | 40 | 90 | | 90 |
| | 離解機 | 平 釜 | 圧力釜 (4 kg/cm ²) | ※ | テスト用煮熱釜 | | 平 釜 |
| 処理古紙量 kg | | 300 | 1,000 | 300 | 0.2 | | 300 |
| 採取液 | | 釜中のもの | 釜よりポーチャ へのブロー液 | 試料より絞り とる | 釜中のもの | | 釜中のもの |
| PCB ppb | | 0.24 | 0.44 | 0.71 | 1.00 | 7.42 | 428. |
| SS ppm | | 678 | 2,600 | 3,100 | 188 | 4,300 | 465 |

※ パルパーにスチームを吹き込み、離解しながら脱インキ

てられた PCB が油分や洗剤等の影響により大量に溶出魚類に対する PCB 汚染問題等も引き起こされている⁷⁾。

今回、分析に供した製紙廃棄物23件の PCB 含有量についてみると、すべての試料から検出されており、その最高値は47年の 130 ppm/wet に対して50年 94.2 ppm, 51年 90.9 ppm と減少傾向にあったが、その中央値は47年 0.90 ppm, 50年 4.30 ppm, 51年 14.5 ppm と上昇しており、PCB 含有量 1 ppm 以下が47.8%と約半分を占めていたものの、ついで 10.1~50.0 ppm の PCB 含有量を示す試料が多く、PCB による環境汚染が低減方向にあるとするよりも、むしろ一般的な拡大傾向に進む成績を示していた。

PCB の溶出試験を行なう場合、遠沈法ならびに GFP 法について検討した結果、後者は前者の28.7~88.7%と低く、この場合遠沈法による上澄液中の SS 値と一致して減少傾向が認められたことは、製紙廃棄物中の PCB は単に水中への溶出ではなく、微細な繊維等とともに行動することがうかがえる。すなわち、立川⁸⁾によると、PCB の水中における存在形態、また水に対する溶解度は不明であり、おそらく水中では SS に吸着した形、ABS のような界面活性剤による分散、水表面の油膜への溶解といった形態で存在するものであろうと述べている。実際、某製紙工場における排水中の PCB は SS のカット率76% (788 ppm→193 ppm) に対し62% (201 ppb→76.4 ppb) と SS と一致した除去効果が観察されている。しかし、この場合排水基準の 3 ppb 以下に PCB 濃度を減少させるためには $(201-3)/201 \times 100 = 98.5\%$ の排水処理を行なうことが要求され、実際には極めて困難であると思われる。

このことは廃棄物中の PCB 含有量はもちろん排水中の PCB 濃度を減少させるためには当然ながら、まず第一に PCB 含量の低い古紙原料を選択して使用することが要求される。今回のパイロットプラントを用いた実験でも古紙の種類によって 0.24~428 ppb と PCB 濃度に大きな差が認められ、「上白およびカード」を原料とした場合「模造・色上」原料例と比較し高い PCB 濃度値を示していた。

従来、製紙廃棄物の処理対策として、埋め立てあるいは燃焼処理以外に特殊肥料としての堆肥化する利用⁹⁾ また難燃性建材への応用¹⁰⁾ 等も検討されているが、なお多くの問題点があり、今後これらの処理対策を含め、特に製紙廃棄物の場合その環境に対する影響についても重大な関心を払う必要があるものと考えている。

ま と め

昭和47年以降、取り扱った製紙廃棄物について PCB 含有量ならびに PCB 溶出試験を行ない、つぎの結果を得た。

(1) 製紙廃棄物中の水分量は最低 44.5%, 最高 83.5% であり、強熱減量は 12.6% から 24.9% の範囲内であった。

(2) 製紙廃棄物すべてから PCB が検出され、その含有量は47年調査では 0.21~130 ppm/wet (n=3, 中央値 0.90 ppm), 50年 0.09~94.2 ppm/wet (n=10, 中央値 4.30 ppm), 51年 0.07~90.9 ppm/wet (n=10, 中央値 14.5 ppm) であり、PCB 含有量 1 ppm 以下の試料は 47.8% を占め、ついで 0.1~50.0 ppm 試料 30.4% の順であった。

(3) PCB 溶出実験において GFP を用いたろ過法は遠心沈澱法に比較し、PCB 濃度は28.7~88.7%と低く、遠心沈澱法における上澄液中の SS 濃度値と一致した減少傾向を示し、SS の除去により明らかな PCB 濃度の低下が認められた。

(4) 古紙を用いたパイロットプラント実験において、離解液中の PCB 濃度は 0.24~428 ppb と古紙の種類によって PCB 含有量に大きな差があることを認めた。

(1976年第35回日本公衆衛生学会総会にて発表)

文 献

- 1) 山梨県産業廃棄物処理システム設計共同企業体：山梨県産業廃棄物処理システム設計報告書，24，1973
- 2) 館 稔，鈴木武夫，音田正己：公害・環境の科学，244—254，毎日新聞社，1973
- 3) 山梨県：PCB 環境汚染実態調査結果報告書，1972
- 4) 公害第一科業務報告：山梨衛研年報，19，17—20，1975
- 5) 田代均：PPM，7(5)，40—48，1976
- 6) 辺野喜正夫，戸谷哲也：食品衛生研究，22(7)，34—46，1972
- 7) 月岡忠ほか：日本公衆衛生雑誌(第34回総会講演集) 22(10)，465，1975
- 8) 立川 涼：第3回水質汚濁研究に関するシンポジウム，1—11，1972
- 9) 山口徳一郎：用水と廃水，18，829—838，967—978，1976
- 10) 増永一三ほか：公害，9(3)，63—66，1974