

資料

廃棄物最終処分場浸出水中の全有機ハロゲン分析方法について

山根早百合, 野馬幸生, 貴田晶子

Determination of Total Organic Halogens in Leachates
from Waste Landfill Sites

SAYURI YAMANE, YUKIO NOMA AND AKIKO KIDA

(Received Oct.30,1999)

最終処分場浸出水中の吸着性有機ハロゲン化合物 (AOX) を分析するため, 基礎的条件を検討した. 活性炭カラムの硝酸カリウム洗浄量を増加させることにより, AOXの脱着を起こすことなく塩化物イオンを除去し, 定量限界を低減することができた. 塩化物イオン濃度300mgCl/l以下の試料では定量限界は5~10 $\mu\text{gCl/l}$ 以下, また塩化物イオン濃度500mgCl/lの試料では定量限界は20 $\mu\text{gCl/l}$ であった. この方法では塩化物イオンのカラムへの総負荷量はClとして20mgが限界と考えられる. 一方, 硝酸銀を用いて塩化物イオンの除去を試みたが, 有機ハロゲン化合物の回収率が悪いため浸出水への適用はできなかった. 得られたデータから試料中の塩化物イオン濃度, 希釈率, 通液量による定量限界を算出した.

キーワード: 最終処分場, 浸出水, 塩化物イオン, 全有機ハロゲン量 (TOX), 吸着性有機ハロゲン化合物 (AOX)

緒言

今世紀, 産業の発展とともに有機塩素化合物を中心とした有機ハロゲン化合物が殺虫剤, 除草剤, 殺鼠剤, 医薬品等を用途として大量に製造され, 使用されてきた. それらの多くは分解されにくく, 環境に残留し易く, 毒性を有するという性質を持っていることから, 環境中での挙動や影響が調べられてきた. 最終処分場浸出水についてもいくつかの研究 [1,2] があるが, GC/MS等の機器分析により測定される物質は, 総有機物量 (Total Organic Compounds, TOC) のうちの0.1-1%にすぎず, また有機ハロゲン化合物のうち定量された割合は, 塩素量に換算して0.024-3.54%と非常に小さいことが報告されている [1]. 即ち, 通常の機器分析では限定された化学物質しか分析できないことを意味している. 個々の化学物質を測定することは限界があり, 環境汚染や生態毒性を総合的に評価できる指標の開発が望まれている. そのような総合指標として全有機ハロゲン量 (TOX) に注目した. TOXは上水処理施設の塩素処理工程で生じる消毒副生成物の指標として, 水道水や河川水についての研究は数多く報告されている [3,4] もの, 最終処分場の浸出水についての報告は少ない [1]. 日本では浸出水に対するTOXの基準は設定されていないが, ドイツで

は処分場放流水のTOXは500 $\mu\text{gCl/l}$ 以下という基準が設定されている [5].

TOXは分析方法上, 水溶解性で活性炭に吸着される有機ハロゲン化合物 (AOX), 揮発性の有機ハロゲン化合物 (POX), また有機溶媒に抽出される有機ハロゲン化合物 (EOX) に分類される. 日本におけるTOX分析法は, 公定法として上水試験法 [6] があるが, これは米国EPAの標準法 [7] に準拠しており, AOX分析法を意味している. AOX分析法は2段階の操作に分かれており, 第1段階では活性炭カラムへの有機ハロゲン化合物の吸着および硝酸カリウム洗浄による塩化物イオンの除去, 第2段階では吸着した活性炭の燃焼による有機ハロゲン化合物の無機化およびハロゲンの測定が行われる. 今回, 最終処分場浸出水中のTOXの濃度レベルを知るため, 試験法に準じた分析法の適用性を検討した. したがって本報で述べるTOXはAOXを意味する.

浸出水を上水試験法で分析したところ, 高濃度の塩化物イオンを含む試料の場合, 空試験値が高く, 再現性も悪かった. 塩化物イオンの影響に関する報告はいくつかあるが, 塩化物イオンとして数百mg/lまでしか検討されていなかったため, 高濃度の試料には適用できなかった [8,9,10]. また塩化物イオンの影響が少ない分析法として, 有機ハロゲン化合物をXAD樹脂に吸

着させ、有機溶媒で溶出後、電量滴定を行う方法が報告されている [11] が、この方法はEOXを測定する方法であり、AOXの一部を測定したことにしかならない。以上のことから、浸出水中のAOXを分析するにあたり、活性炭カラムの硝酸カリウム洗浄量を増量することによる塩化物イオンの除去および試料への硝酸銀の添加による除去を検討した。また、空試験と塩化物イオン量および全有機ハロゲン量の関係から、実際の浸出水を分析する際の留意点をまとめた。

実験方法

1. 試薬

塩化ナトリウム (特級試薬) は600℃で1昼夜加熱したものをを用いた。硝酸カリウム (特級試薬) は0.8%溶液として用いた。純水は蒸留水を超純水製造器 (Millipore製, MilliQ Labo) に通したものをを用いた。活性炭はTOX測定用 (三菱化学) を用いた。TOX標準原液 (1000mgCl/l) は、2,4,6-トリクロロフェノール0.928gにメタノールを加えて500mlとした。その他の試薬は全て特級試薬を用いた。

2. 装置

TOX吸着装置 (三菱化学製, TX-3AA) とTOX測定装置 (三菱化学製, TOX-10Σ) を用いた。

3. 標準操作

上水試験法 [4] および米国EPAの方法 [5] に準じて操作し、硝酸カリウム洗浄量を変化させた。

- ①試料の調製: 試料に濃硝酸を加え、試料水のpHを約2に調整する。
- ②吸着操作: TOX吸着装置に活性炭40mgを入れたガラスカラム2個を装着した後、試料40mlを通過して有機ハロゲン化合物を吸着させる。次いで活性炭カラムに硝酸カリウム溶液15mlを通過し、活性炭中の塩化物イオンを除去する。さらに、注射器で純水2mlを活性炭カラムに注入し、硝酸カリウムを洗い流す。
- ③測定操作: カラムから取り出した活性炭を合わせてサンプルポートに乗せ、約900℃の炉に移動させ燃焼させる。有機ハロゲン化合物は分解され、生成したハロゲン化水素が滴定セル内の酢酸溶液で捕集される。捕集されたハロゲンイオンは銀電極で電量滴定される。試料は全て4回以上の繰り返し測定を行った。

4. 硝酸カリウム洗浄量の影響実験

TOX標準原液から調製した100 μ gCl/l溶液40mlを活性炭カラムに通過し、TOXを吸着させた。次に活性炭カラ

ムに5ml, 10ml, 15mlの硝酸カリウム溶液をそれぞれ通過させ、活性炭から2,4,6-トリクロロフェノールが脱着するかどうかを調べた。

5. 塩化物イオン濃度の影響実験

空試験値に対する塩化物イオン濃度の影響を調べるために、200, 300, 500mgCl/lの塩化ナトリウム溶液40mlを標準操作のとおり測定した。ただし、硝酸カリウム溶液は、5ml, 10ml, 15mlをそれぞれ通過させ、空試験値が変化するかどうか調べた。

6. 硝酸銀による塩化物イオンの除去実験

塩化ナトリウムとTOX標準原液を混合し、無機塩素と有機塩素化合物混合溶液を調製した。また、対照として塩化ナトリウムを含まない試料もそれぞれ調製し、実験に供した。実験は次の手順で行った。試料のpHを約2に調整した後、1規定硝酸銀を当量加えて混和した。次に3000rpmで30分間遠心分離を行い、上清を0.1 μ mメンブランフィルターでろ過し、ろ液を試料とした。以降、標準操作と同様に操作して測定した。

結果と考察

1. 定量限界の向上と空試験値の低減

AOX分析における空試験値を低くし、一定の定量限界を確保するために米国EPAの標準法 [7] は活性炭の空試験値を1.0 μ gCl/40mg以下としている。すなわち、通常AOXの測定範囲は0.1~50 μ gであり、定量下限は試料量100mlのとき10 μ gCl/l、あるいは試料量40mlのとき25 μ gCl/lである。本実験では全ての空試験値をチェックし、低減することを試みた。その際、次のような標準法の不都合な点を改良した。活性炭カラムは通常2連を用いるが、これは上部のカラムで保持されなかったAOXが下部のカラムで完全に捕集されたことを確認するためである。しかし、各カラムの活性炭を別々に測定すると、下部カラムが空試験値より低くなることが頻繁にあった。測定値全体の誤差要因になるため、両カラムの活性炭を合わせて測定することとした。活性炭のみの場合と活性炭カラムに純水100mlを通過した後、硝酸カリウム溶液10mlと純水2mlで洗浄したときの値を表1に示す。全操作空試験値は0.26 μ gCl、活性炭のみの空試験値は0.20 μ gClであり、純水100mlの寄与は0.06 μ gClと小さく、活性炭空試験値に対して実分析では無視できる値と言える。したがって試料量100mlのときの定量限界は2.6 μ gCl/lとなる。この場合の空試験値0.20 μ gClは活性炭80mgに対するものであり、米国EPAの標準法における活性炭40mgの目標値1.0 μ gClよりかなり低かった。ここで用いた活性炭は

TOX測定装置メーカー販売のものであり、保証値は0.5 $\mu\text{gCl}/40\text{mg}$ 以下であるが、実際はかなり低かった。しかし、ロットごとに約0.02~0.15 $\mu\text{gCl}/40\text{mg}$ とばらつきがあり、注意が必要である。

表1 活性炭および純水の空試験値

	試料数	空試験値 (μgCl)
活性炭*	6	0.20 \pm 0.03
純水+活性炭**	4	0.26 \pm 0.05

*活性炭カラムを硝酸カリウム溶液10mlおよび純水2mlで洗浄したもの
 **活性炭カラムに純水100mlを通液した後、硝酸カリウム溶液10mlおよび純水2mlで洗浄したもの

2. 硝酸カリウム洗浄量の影響

塩化物イオンの影響については、吸着後の活性炭の硝酸カリウム洗浄量を増やすことが考えられる。浦野ら[12]によれば、洗浄液を多く通液すると吸着した有機ハロゲン化合物が脱着し、溶出してしまふ可能性があることを報告している。そこでまず、通常の洗浄量2~3mlに対して、硝酸カリウム溶液洗浄量を5ml, 10ml, 15mlと変えて2,4,6-トリクロロフェノール100 $\mu\text{gCl}/\text{l}$ 標準液の回収率を調べた。結果を表2に示す。洗浄液量15mlでも98%の回収率であり、この範囲では脱着の可能性はほとんどなかった。

表2 硝酸カリウム洗浄量と2,4,6-トリクロロフェノールの回収率

硝酸カリウム洗浄量 (ml)	回収率 (%)
5	100
10	103
15	98

3. 塩化物イオン濃度の影響

空試験値からみた塩化物イオンの除去効果を図1に示す。塩化物イオン濃度の増加とともに空試験値が増加した。塩化物イオン濃度300mgCl/l以下では、硝酸カリウムの洗浄液量10mlおよび15mlの空試験値は、5mlの場合に対して1/6~1/3となり、洗浄液を増加したことによる塩化物イオンの除去効果が見られ、空試験値を低減することができた。塩化物イオン濃度500mgCl/lの場合、洗浄液の増加により空試験値は低減しているが、全体的に空試験値が大きくなった。これらのことから、試料量を40ml純水とした場合、塩化物イオン濃度500mgCl/lが限界濃度であり、塩化物イオン総量の限界は20mgと考えられる。Strengerら[11]の報告によれば、硝酸ナトリウム洗浄液25mlを用いて塩化物イオン濃度1000mgCl/l

の試料に対して良い結果を出している。今回は15mlまでしか実験しなかったが、塩濃度の高い試料に適用するために、さらに硝酸塩の種類や洗浄液量について検討する必要がある。

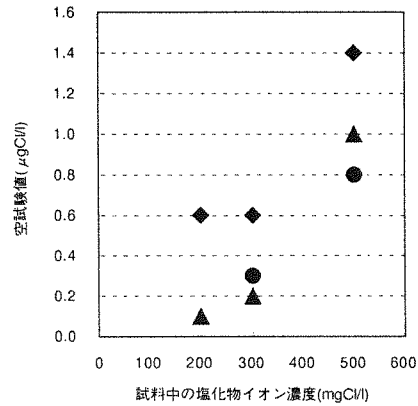


図1 塩化物イオン濃度と空試験値
 空試験値=全操作空試験値-活性炭空試験値

◆: 硝酸カリウム5ml洗浄 ●: 硝酸カリウム10ml洗浄
 ▲: 硝酸カリウム15ml洗浄

4. 硝酸銀による塩化物イオンの除去

表3に試料中の塩化物イオンを硝酸銀で除去した後の2,4,6-トリクロロフェノールの回収率を示す。硝酸銀は当量添加し、液量の増加に伴う試料液濃度の低下を補正して回収率を計算した。塩化物イオンが共存する2,4,6-トリクロロフェノール100 $\mu\text{gCl}/\text{l}$ および500 $\mu\text{gCl}/\text{l}$ の試料の回収率は43~63%と低くなった。塩化銀の沈澱の中に2,4,6-トリクロロフェノールが取り込まれたものと考えられる。したがって、硝酸銀による塩化物イオンの除去はAOXの測定には採用できなかった。

表3 硝酸銀を用いた塩化物イオン除去による2,4,6-トリクロロフェノールの回収

塩化物イオン濃度 (mgCl/l)	2,4,6-トリクロロフェノール回収率(%)	
	(100 $\mu\text{gCl}/\text{l}$)	(500 $\mu\text{gCl}/\text{l}$)
0	94	90
10	44	—
100	43	—
500	46	—
5000	63	62

5. 最終処分場浸出水中の塩化物イオン濃度とAOXの分析

塩化物イオン濃度500mgCl/l以下の浸出水は、3の結果から塩化物イオン負荷量20mgまでの通液量のととき硝酸カリウム洗浄量5~15mlで空試験値を低く分析でき

る。しかしながら、実試料の分析においては個々の試料についてAOX濃度と塩化物イオン濃度を考慮して通液量と希釈率とを考えなければならない。図2のヒストグラムに示されるように産業廃棄物最終処分場浸出水中の塩化物イオン濃度は、89処分場浸出水のうち、塩化物イオン濃度500mgCl/l以下が73%、500~2000mgCl/lは15%、2000mgCl/l以上は12%と高濃度のものから低濃度のものまで広範囲に分布していた。

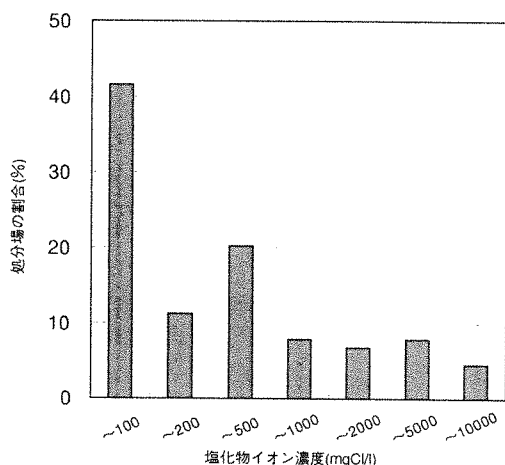


図2 最終処分場浸出水中の塩化物イオン濃度のヒストグラム (n=89)

また、図1で示されるように塩化物イオンと空試験値とは相関関係にあるわけではないので、単純な希釈倍率は適用できない。そのため、試料の塩化物イオン濃度に適した希釈倍率と通液量、またそれによって変わる定量限界を参考として示した。表4では図1を参考に塩化物イオン200mgCl/lのときの空試験値を0.2 μgCl、500mgCl/lのときの空試験値を0.8 μgClとして計算した。試料40mlのとき塩化物イオンが500mgCl/l程度までは定量限界は10 μgCl/lであるが、2000mgCl/lを越えると50 μgCl/lと

表4 塩化物イオン濃度に対応した適切な希釈倍率と通液量、またそれによって変わる定量限界値の例

塩化物イオン濃度 (mgCl/l)	希釈倍率	通液量 (ml)	定量限界 (μgCl/l)
200	1	40	5
200	1	100	10
500	1	40	20
500	2.5	40	10
500	2.5	100	20
2000	10	40	50
2000	10	100	100
5000	10	40	200
5000	25	40	100
5000	25	100	200

なる。この方法で実試料を測定した例を表5に示す。分析試料中の塩化物イオン濃度の最高濃度は2900mgCl/lであった。本実験では塩化物イオンの総量は20mgが限界と考えられ、今後この限界を上げる検討を行う予定である。

表5 最終処分場浸出水中のAOX測定例

最終処分場	処分場の種類	AOX (μgCl/l)	塩化物イオン濃度 (mgCl/l)
A	管理型処分場	510	560
B	管理型処分場	770	450
C	管理型処分場	520	2900
D	安定型処分場	520	220

結 語

最終処分場浸出水中の吸着性有機ハロゲン化合物(AOX)を分析するにあたり、定量限界の向上と塩化物イオンの妨害を除く目的で基礎的条件を検討し、次の結果を得た。

- (1) 米国EPAの標準法における定量下限は、試料量100mlのとき10 μgCl/lであるが、本実験においては2.6 μgCl/lに低減することができた。
- (2) 塩化物イオン濃度300mgCl/l以下の場合、試料量40mlのとき硝酸カリウム洗浄量を15mlに増加することにより、定量限界5~10 μgCl/l以下、また塩化物イオン濃度500mgCl/lの場合は20 μgCl/lにすることができた。この方法では塩化物イオンの総負荷量はClとして20mgが限界と考えられる。
- (3) 硝酸銀を用いた塩化物イオンの除去は有機ハロゲン化合物の回収率が悪く、適用できないことがわかった。
- (4) AOXの分析は、有機ハロゲン化合物と塩化物イオンの濃度によって希釈倍率と通液量を考慮して行う必要がある。

文 献

- [1] A. Yasuhara, H. Shiraishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, Y. Kawagoshi: Organic Components in Leachates from Hazardous Waste Disposal, Waste Management & Research, 17, 186-197 (1999).
- [2] 野馬幸生: 廃棄物埋立処分場における低分子量ハロゲン化炭化水素調査, 広島県環境センター研究報告, 8, 37-41 (1986).
- [3] 田中和浩, 守田康彦, 鹿田雄喜, 高橋敬雄: 種々の条件下における全有機塩素及びトリハロメタン量に

- ついて(第1報), 環境化学, 3(1), 85-89 (1993).
- [4] 鹿田雄喜, 田中和浩, 守田康彦, 高橋敬雄: 種々の条件下における全有機塩素及びトリハロメタン量について(第2報), 環境化学, 3(1), 91-96 (1993).
- [5] B. Bilitewski, G. Haerdle, K. Mark(eds), Waste Management, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1994), 293.
- [6] 厚生省生活衛生局水道環境部, 上水試験法, 日本水道協会, (1993), 387-389.
- [7] U. S. EPA: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical / chemical Methods, SW-846, 3rd Edition, 9020A, 658-670 (1992).
- [8] 佐谷戸安好, 安藤正典, 岸喜昭, 松井啓子, 真柄泰基, 相沢貴子: 水中有機ハロゲン化合物の分析手法に関する研究, 水道協会雑誌, 53(1), 20-25 (1984).
- [9] 伊藤保, 中尾信弘, 井上嘉高, 服部和夫, 笹野肇樹, 甲田孝: 浄水場運用条件に基づいたトリハロメタン生成能と全有機塩素化合物生成能の試験方法, 水道協会雑誌, 54(10), 2-10 (1985).
- [10] B. Wigilius, B. Allard, H. Boren, A. Grimvall: Determination of Adsorbable Organic Halogens (AOX) and Molecular Weight Distribution in Surface Water Samples, Chemosphere, 17(10), 1985-1994 (1988).
- [11] S. Strenger, J. Alberti, H. D. Stock: Determination of a Group Parameter for Organic Halogen Compounds in High Salt-laden Water Sample Using XAD-4 Resin, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 23(4), 157-165 (1995).
- [12] 浦野紘平, 三谷真人, 芳賀伸之: 水中の全有機ハロゲン量及び揮発性有機ハロゲン量の測定方法, 水道協会雑誌, 52(7), 29-42 (1983).

