

資料

産業廃棄物に含まれる揮発性有機化合物の溶出試験

野馬 幸生

Leaching Test of Volatile Organic Compounds in Industrial Wastes

YUKIO NOMA

(Received Oct. 29, 1997)

緒 言

近年、多種多様な化学物質が生産使用されるに伴い、公共用水域や地下水から微量の化学物質が検出されるようになってきている。その中でも揮発性有機化合物(以下VOC)は、溶剤や工業原料などとして大量に生産使用され、環境汚染の原因となっている[1-5]。平成5年に水質汚濁に係る環境基準の改正に伴い、VOCは環境基準物質として11物質、要監視項目物質として8物質が追加された。地下水中のVOC汚染の原因については様々な観点から調査研究されているが、廃棄物の埋立が地下水汚染の一つになっている可能性も指摘されている[6-10]。

このような状況を踏まえ、廃棄物の最終処分基準を強化するため、廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令が改正され、VOCを含む汚泥等の最終処分の基準が整備された。それに伴い判定基準とその検定方法が定められたが、この検定方法は、従来から金属等の検定に用いられている溶出試験を揮発性物質であることに配慮して、VOCに適する方法に変更したものである。しかし、試料が汚泥の場合次のような問題が生じた。第一に溶出操作における問題として、攪拌子が回らない、試料が水に浮いてしまう、試料が団子状になるなど試料と水との接触が不十分なため溶出が不完全な場合があった。第二に濾過操作における問題として、濾過できない、濾液が著しく濁るまたは乳化する、溶解度以上の溶出量を示す場合がある等の現象が見られた。こういった試料に対する溶出試験のデータは、ばらつきが大きくなるなど分析精度が低くなることが懸念されている。また、濃度範囲が広くマトリックスの複雑な廃棄物の分析にヘッドスペース・GC/MSを用いた場合、妨害ピークや装置への汚染により連続分析できないことが予想される。そこで、溶出試験と含有試験との比較により溶出試験の問題点を明らかにす

ると共にヘッドスペース・GC/MS 3機種を用いて高濃度試料を分析比較したので報告する。

実験方法

1 試料

試料にはクリーニング汚泥17、排水処理汚泥19、燃えがら3の計39試料を用いた。

2 試験方法

溶出試験及び含有試験は各々環境庁告示第13号の別表第2及び別表第3に準じて行った[11]。VOC用の溶出試験は、従来から金属等の検定に用いられている溶出試験を揮発性物質であることに配慮して、VOCに適する方法に変更したものである。即ち、試料に10倍量の溶媒(pH調整水)を添加し、4時間の攪拌溶出した後、ガラス纖維濾紙(以下GFP) 1 μmで濾過して濾液を検液とする方法である。従来の溶出試験とVOC用の溶出試験を比較して図1に示す。溶媒抽出ガスクロマトグラフ法では、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン(以下TCE)、テトラクロロエチレン(以下PCE)の分析を、またヘッドスペース・GC/MS法では最終処分基準物質11物質、要監視項目物質8物質、及びトリハロメタン類を含め計23物質の分析をJIS K0125に従って行った。カラム試験では、内径2cmのガラスカラムに湿式法で充填した試料に、蒸留水を通過させ流出水中のPCE濃度を測定した。溶出率は溶出試験における溶出量×10/含有量とし、流出率はカラム試験における全流出量/含有量として求めた。

結果及び考察

3 遠心分離法の検討

従来の溶出試験では濾過困難な時、3000rpm、20分間遠心分離後、上澄み液を検液とすると規定されて

いるが、VOCが揮発性であることを考慮し、検定方法には遠心分離法は採用されていない。しかし、汚泥試料の場合、濾過困難あるいは濾過不能であることがしばしばあるため、やむを得ない場合の方法として金属等の検定方法に準じた遠心分離法を検討した。ただし揮発を極力抑えるため、遠心分離に掛ける時間を5分間に短くした。用いた試料A、Bは濾液が濁るまたは乳化するためPCEが溶解度以上の溶出量を示した試料である。試料AはPCEの溶出量3400mg/l, 含有量252000mg/kg, 試料Bは溶出量58mg/l, 含有量360000mg/kgである。同一溶出液を、GFP 1 μmで濾過した結果と遠心分離の回転数を変えて分析した結果とを比較し表1に示した。遠心分離法の場合、廃棄物が水に懸濁した時の粒子径の分布状態と粒子の比重により、濾過法での濾液中の濃度とは異なることが予想される。回転数を1000rpmから4000rpmに変化させたとき、試料Aでは3500~2900mg/lで、試料Bでは86~56mg/lであった。GFP 1 μmで濾過した時と同

従来の溶出方法 VOCの溶出方法

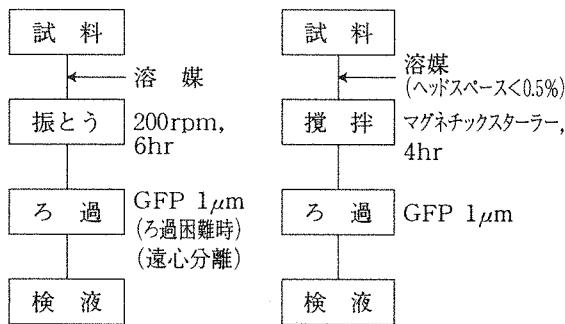


図1 従来法とVOC用溶出試験法の比較

じ値を示す回転数はA試料では1500rpmであったが、試料Bでは3500rpmであった。比重が大きい試料Aの場合は、低い回転数でも1 μmの粒子は沈降したが、比重が小さい試料Bの場合は、高い回転数でなければ沈降しなかった。しかし、例えば3000rpmで遠心分離した時とGFPで濾過した時の値を比較すると試料Aでは90%，試料Bでは109%となり、誤差範囲を10%以内とした場合、遠心分離法(3000rpm, 5分間)で測定が可能である。

2 試験のばらつき

含有試験及び溶出試験を数回繰り返した時のPCE濃度の変動を表2に示す。試料は溶出試験における濾過操作には問題がなく、溶出量が基準値(0.1mg/l)に近い4試料(C, D, E, F)を選んだ。含有量のばらつきは変動係数2.5~10%と安定していたが、溶出量では4.8~38%とばらつきが大きかった。特に試料Dでばらつきが大きかったのは、溶出操作における水との接触に問題があったものと思われる。濾過操作における問題のある試料では更にばらつきが大きくなると予想され、含有試験の方が溶出試験より精度の高いデータを得ることができる。

3 カラム試験

内径2cmのガラスカラムに2g(試料G)または10g(試料H, I)を湿式法で充填した試料に、蒸留水を通過させ流出水中のPCE濃度を測定した。用いた試料の含有量、溶出量、溶出率は各々、試料Gで10500mg/kg, 82mg/l, 7.8%，試料Hで4.6mg/kg, 0.10mg/l, 21.7%，試料Iで25mg/kg, 0.40mg/l, 16.0%であった。カラム試験の結果を図2に示す。いずれの試料も初期流出が多く、最初の500mlでの流出率は、試料Gで82%，試料Hで29%，試料Iで19%であつ

表1 濾過法と遠心分離法によるPCEの分析結果

	GFP 1 μm	遠心分離(rpm)						
		1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
試料A (mg/l)	3400	3500	3400	3200	3100	3000	3000	2900
試料B (mg/l)	58	86	82	77	68	63	57	56

表2 PCE分析における含有試験及び溶出試験のばらつき

試料	C (n=5)		D (n=4)		E (n=4)		F (n=5)	
	Ave	CV(%)	Ave	CV(%)	Ave	CV(%)	Ave	CV(%)
含有量 (mg/kg)	4.3	10.0	10.0	8.2	260.0	2.5	0.16	7.6
溶出量 (mg/l)	0.1	7.0	0.40	38.0	0.58	4.8	0.0037	8.0

た。しかし、試料Hは2000ml付近に、また試料Iは800ml付近にピークが見られ、PCEが吸着している状態が試料によって異なる場合があることがわかった。蒸留水5000mlを通過させた時の流出率は、試料G: 94.3%，試料H: 95.7%，試料I: 60.0%でありいずれも溶出試験の溶出率と比べると非常に高く、含有量のほとんどが流出してしまうことがわかった。高含有量試料である試料Gでは、初めて基準値を下回ったのは4950mlの水を通過させた時(0.095mg/l)，即ち2450倍の水と接触した時ということになる。いずれの試料も初期流出後、濃度の減少はあるものの流出が続いていることから、埋立地に搬入された場合長期に渡る流出が予想される。

4 含有量と溶出量の相関

含有試験及び溶出試験におけるTCE及びPCEの検

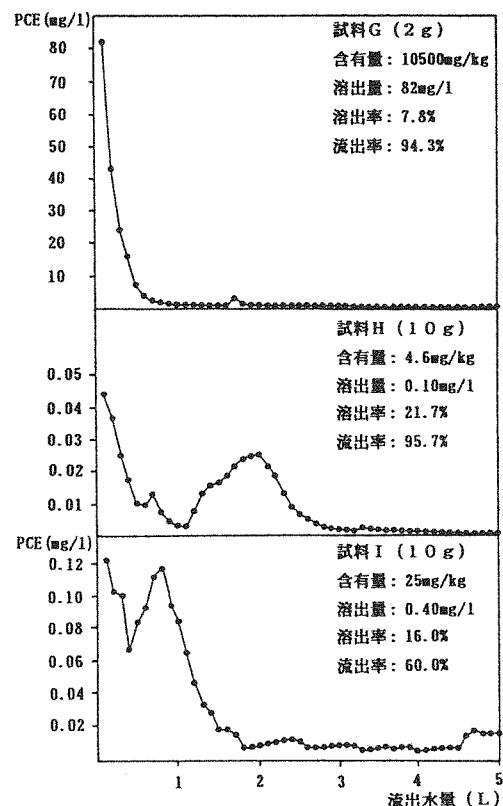


図2 カラム試験結果

出率及び検出平均濃度（検出された試料の平均値）を表3に、また含有量と溶出量の相関を図3、4に示す。検出下限は、TCEで溶出試験0.008mg/l、含有試験0.16mg/kg、PCEで溶出試験0.002mg/l、含有試験0.04mg/kgとした。TCEは、両試験とも検出率は50%を超えており、平均濃度及び基準超過率は低かった。しかし、燃えがらの中には溶出量が0.26mg/l（含有量、54mg/kg）と基準に近いものがあり焼却が不十分なものがあることがわかった。TCEの溶解度はPCEより

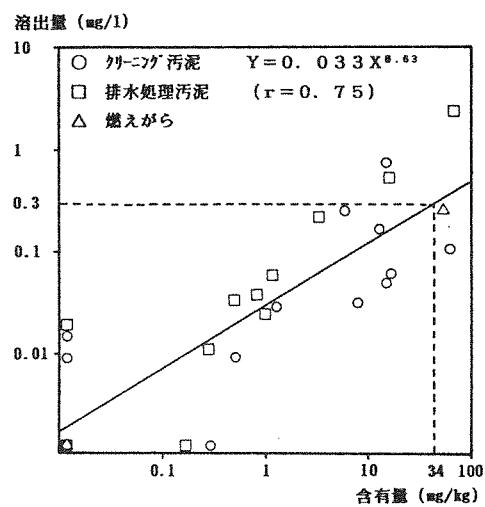


図3 TCE含有量と溶出量の相関関係

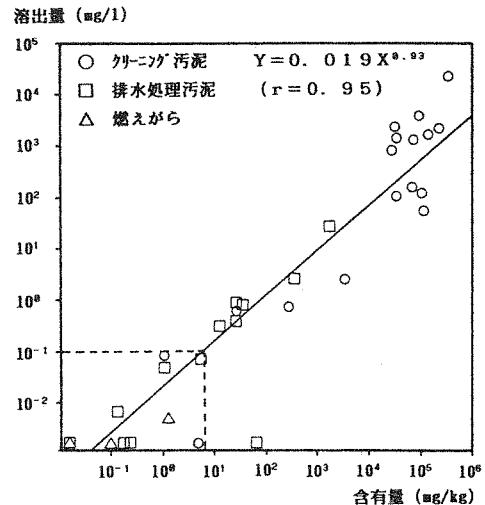


図4 PCE含有量と溶出量の相関関係

表3 検出率及び検出平均濃度

物質名	含有試験		溶出試験			
	検出率	検出平均濃度	検出率	検出平均濃度	基準超過率	基準値
TCE	51%	14mg/kg	56%	0.23mg/l	8%	0.3mg/l
PCE	80%	40000mg/kg	67%	1400mg/l	54%	0.1mg/l

高いためか, 溶出率はPCEより高かった。PCEは, 両試験における検出率, 検出平均濃度とも高く, 溶出試験における基準超過率も54%と高かった。特にクリーニング汚泥は88%の試料が基準を超過し, 試料の中には含有量が33000mg/kg (溶出量: 23000mg/l) と著しく高濃度のものもあった。図3, 4は両対数上での相関関係を示したもので, TCEでは, $Y=0.033x^{0.63}$ ($r=0.75$), PCEでは, $Y=0.019x^{0.93}$ ($r=0.95$) であった。この式を用いると溶出試験の基準値, TCE: 0.3 mg/l, PCE: 0.1mg/l は含有量では各々34mg/kg, 6.0mg/kgに相当した。この含有量を超えると溶出試験での基準値を超える可能性が高いことが示唆される。しかし, TCEの含有量が15mg/kgなのに溶出試験での基準を超過する試料もあり, 今後多数のデータを収集し精度を高める必要がある。また, 溶出試験において検出されたものの溶出率は各試料で著しく差があるため (TCE: 1.8~67%, PCE: 0.5~73%), 溶出試験だけで判定し埋立処分の是非を決定するのではなく, 含有量試験の考え方を入れるのが望ましい。

5 ヘッドスペース・GC/MS分析

PCE: 5100mg/kg, 1,1,1-トリクロロエタン: 2500 mg/kgを含有するクリーニング汚泥の溶出液をA社, B社, C社の3機種でヘッドスペース・GC/MS分析した結果を表4に示す。機種によって分析結果がかなり異なっており, 1,1-ジクロロエチレンでは, A, B, C社は各々0.0029mg/l, 0.0054mg/l, 0.18mg/lと3機種の変動係数は160%と大きかった。変動の最も小さいPCEでも各々3.2mg/l, 2.1mg/l, 2.4mg/lであり, 変動係数は22%とかなり大きい。また, B社の機種ではPCEのピークを誤って捕らえ1,1,2-トリクロロエタン, ジブロモクロロメタンとして測定結果を判定していた。機種によっては大きなピークがあると対象ピークを誤認することのあることがわかった。またPCE: 2900mg/lの溶出液を分析した直後に蒸留水を分析し, 装置への残留性を調べたところ, 1回目は0.0012~0.0047mg/l程度のメモリーが確認されたが, 2回目ではほとんどメモリーはなかった(表5)。高濃度試験後は1~2回の洗浄が必要である。今回の改正による方法では, 対象物質数の増大に対応し, 多成分同時自動化分析法が取り入れられたが, 誤差を発生させやすく, また対象物質を誤認しやすい等の問題があり, 精度管理システムが必要である。

結語

VOCの分析対象となる試料には, 現在の溶出試験で問題となることがある。濾過困難または濾過不能の

表4 ヘッドスペース・GC/MS分析結果

物質名	A(mg/l)	B(mg/l)	C(mg/l)	CV(%)
1,1-ジクロロエチレン	0.0029	0.0054	0.18	160
ジクロロメタン	ND	ND	0.011	-
トランス-1,2-ジクロロエチレン	ND	ND	ND	-
シス-1,2-ジクロロエチレン	ND	ND	0.0006	-
クロロホルム	0.0017	0.0063	0.0034	61
1,1,1-トリクロロエタン	8.2	5.0	7.3	24
四塩化炭素	ND	ND	ND	-
1,2-ジクロロエタン	0.0017	0.0054	0.0044	50
ベンゼン	0.0028	0.0081	0.0081	49
トリクロロエチレン	0.0053	0.013	0.013	43
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	-
ブロモジクロロメタン	ND	ND	ND	-
1,3-ジクロロプロペン	ND	ND	ND	-
トルエン	0.022	0.055	0.053	43
1,1,2-トリクロロエタン	0.0009	*(0.11)	0.0014	-
テトラクロロエチレン	3.2	2.1	2.4	22
ジブロモクロロメタン	ND	*(2.1)	ND	-
キシレン	0.0067	0.020	0.015	48
ブロモホルム	ND	ND	ND	-
1,4-ジクロロベンゼン	1.2	1.2	2.3	41

*:定量用の質量数ではテトラクロロエチレンのピークを誤って捕らえたもの
ND:0.0005mg/l

表5 ヘッドスペース・GC/MS分析におけるメモリー効果

溶出液	プランク1回目	プランク2回目
A	2900	<0.0005
B	〃	0.0047
C	〃	<0.0005

単位: mg/l

場合は, 3000rpm 5分間の遠心分離法で対処できるが, 水と接触しにくいあるいは攪拌しにくい試料等は更にばらつきの原因となる。また, 試験のばらつきから見ると溶出試験よりも含有試験の方が安定していた。カラム試験ではいずれの試料も初期流出が多く, その後濃度の減少はあるものの流出が続き, 含有量のほとんどが流出してしまうことがわかった。溶出量と含有量の間には, 両対数上ではある程度相関があるものの, 溶出率には各試料で著しく差があり, 溶出試験のみで埋立処分後の評価は困難である。

溶出試験の考え方は, 有害金属のように溶出しやすい化合形態と溶出しにくい化合形態がある場合には有効であろう。しかし, VOCに係る現在の溶出試験には改善すべき点があること, VOCは長期に渡り全量が流

出してしまうこと、また揮発性であるため大気への揮散も大きいこと等を考えると、溶出試験だけで判定し埋立処分の是非を決定するのではなく、含有量試験の考え方を考慮に入れることが望ましい。

文 献

- [1] 中杉修身：土壤・地下水汚染の現状と対策，廃棄物学会誌，5(2), 164-173 (1994).
- [2] 山本耕司, 福島 実：低沸点有機塩素化合物による水汚染, 環境化学, 3(2), 239-251 (1993).
- [3] 中牟田啓子, 小林登茂子, 松原英隆：福岡市における有機塩素化合物による地下水汚染について, 環境化学, 3(4), 717-727 (1993).
- [4] 近藤治美, 鈴木俊也, 矢口久美子, 大西和夫：多摩地区地下水中の有機塩素化合物汚染に関する調査, 環境化学, 4(1), 65-72 (1994).
- [5] 田辺顯子, 川田邦明, 水戸部英子, 坂井正昭：ヘッドスペースGC/MSによる河川水中の揮発性有機化合物類のスクリーニング, 環境化学, 7(1), 69-79 (1997).
- [6] 岡本 拓, 野馬幸生, 白根義治：広島県における地下水及び河川水中の低分子量ハロゲン化炭化水素の分布, 広島県環境センター研究報告, 6, 76-82 (1984).
- [7] 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).
- [8] 安原昭夫, 宇野由利子, 中杉修身：廃棄物埋立地浸出水の化学成分（第3報），環境化学, 3(3), 539-547 (1993).
- [9] 竹内友規, 高橋敬雄, 守田康彦, 金鐘国：安定型産廃処分場排出水の水質について, 廃棄物学会論文誌, 7(3), 113-122 (1996).
- [10] Akio Yasuhara, Hiroaki Shiraishi, Masataka Nishikawa, and Yukio Noma: Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr. A, 774, 321-332 (1997) .
- [11] 産業廃棄物に含まれる金属等の検定法, 昭和48年2月17日, 環境庁告示第13号

