

報告

ヘッドスペース・GC/MS法による産業廃棄物溶出液の分析について

坂本広美, 福井博*
(環境工学部, *現水質環境部)

Note

Analysis of Leaching Solution from Industrial Wastes by Head-Space GC/MS Method.

Hiromi SAKAMOTO, Hiroshi FUKUI*
(Environmental Engineering Division, *present Water Quality Division)

キーワード：ヘッドスペース・GC/MS法, 産業廃棄物, 溶出試験

1. はじめに

「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準」の改正に伴い、「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」が一部改正され、本年4月1日から施行されている。

追加された9物質と従来から規制されているトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンは、“揮発性有機化合物”としてグループ化されており、ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)による一斉分析が可能である。その前処理方法にはパージトラップ法およびヘッドスペース法が示されているが、それぞれの方法に長所と短所があげられている。パージトラップ法では高感度分析が可能であるが、高濃度試料によるラインの汚れや操作の煩雑さなどの問題があるといわれている^{1,2)}。一方のヘッドスペース法では、広い濃度範囲に対応でき、しかも多検体の処理に適しているが²⁾、試料の成分によっては気液平衡に変化が生じ、測定に影響を与えることが懸念されている。

今回我々は、産業廃棄物の溶出液に含まれる揮発性有機化合物を、ヘッドスペース・GC/MS法により分析した場合の問題点について、標準物質の添加回収実験を行うて検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ヘッドスペース・GC/MS法

ヘッドスペース・GC/MS法は、環境庁告示第59号付表6第2(以下告示と略す)に従った。あらかじめ分析条件の検討を行い、以下に示す条件を決定した。すなわち試験液を15mlずつ、1検体につき3本のバイアルびん(容量22ml)に分取し、塩化ナトリウム4.5gを入れて密栓後40℃で2時間加温し、GC/MSに導入するものである。GC/MSの分析条件は表1に示した。

表1 GC/MS分析条件

装置	QP1000EX 島津製作所製
カラム	DB-624(0.33×30m、膜厚1.8μm) J&W社製
温度	カラム 55℃(2 min.)-133℃(10℃/min.) 注入口 200℃
イオン源	250℃
イオン化電圧	EI 70eV
スプリット比	15:1

2.2 試料

試料には、無機性および有機性の排水処理汚泥を3種類 (A~C)、製鋼ダストのコンクリート固化物 (D)、一般廃棄物の焼却飛灰 (EPダスト:E) および下水処理汚泥 (F) を使用した。これらの試料は環境庁告示第13号の別表第3に従って溶出操作を行い、溶出液を作成した。

2.3 添加回収実験

前項で得られたそれぞれの溶出液に市販の揮発性有機化合物 (23物質を含む) の混合標準液と内部標準 (IS) として4-ブロモフルオロベンゼン (4-BFB) を各々100 $\mu\text{g/l}$ の濃度になるように添加した。また、煮沸後放冷した精製水 (ブランク水) を用いて同様に操作し、IS法によって検量線を作製した。ただし、標準物質の濃度は0~200 $\mu\text{g/l}$ 、4-BFBはすべて100 $\mu\text{g/l}$ とした。この検量線を用いて、それぞれの試料における個々の物質の回収率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 分析条件の検討

告示によると、ヘッドスペース法におけるバイアルびんの加温時間は30~120分、加温温度は30~60 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が指定されている。いくつかの条件で検討を行ったところ、加温時間は30分~1時間では検量線が一定せず、2時間後には安定した。またそれ以上時間が経過すると、1,3-ジクロロプロペンの検量線 (シス体、トランス体とも) のみ傾きの減少が認められた (図1)。このことから、

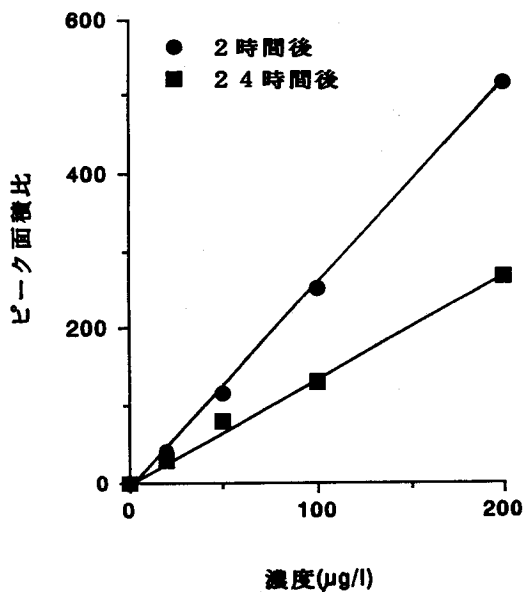
長時間の加温は望ましくないと思われ、加温時間は2時間が適当と判断した。ただし、1,3-ジクロロプロペンの検量線における傾きの減少が分解によるものか、あるいは気液平衡の変化によるものかは、現在までのところ、特定できていない。

加温温度については、高くするほど被検物質のガス化量が増加するため、感度の上昇が見込まれる。実際に25 $^{\circ}\text{C}$ と40 $^{\circ}\text{C}$ で検討したところ、40 $^{\circ}\text{C}$ で若干の感度上昇が認められた。しかし、60 $^{\circ}\text{C}$ では40 $^{\circ}\text{C}$ と大きな差が見られなかったため、操作性から40 $^{\circ}\text{C}$ とした。

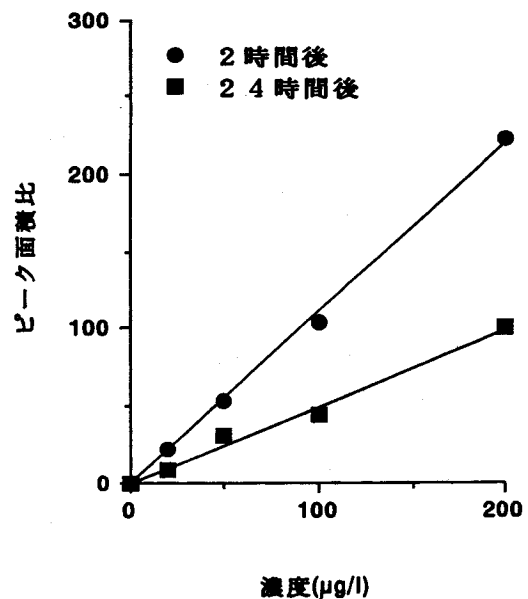
3.2 標準物質の添加回収実験

分析した12物質のそれぞれの試料における回収率を表2に示す。添加前のブランクテストでは、試料Aのジクロロメタンを除き、対象物質は全く含まれていなかった。

試料A~Cの標準物質回収率は、物質によってややばらついているものの、すべて80%以上を示した。しかし試料DおよびEでは、1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE) の回収率が120%以上と高かったのに対し、1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCE) の回収率は29%以下と低い結果であった。そこで、試料Eを16および41時間後に分析したところ、1,1-DCEの濃度は171および197 $\mu\text{g/l}$ であり、これに対して1,1,2-TCEの濃度はそれぞれ10.1および0 $\mu\text{g/l}$ と経時的な変化が認められた。従ってこれらの試料では、バイアルびんの加温中に1,1,2-TCEが脱塩酸して1,1-DCEに変化している可能性が考えられた。また試料Fでは、ほとんどの物質で回収率が100%を超



シス-1, 3-ジクロロプロペンの検量線



トランス-1, 3-ジクロロプロペンの検量線

図1 加温時間の違いによる検量線の変化

える結果であった。この試料では、ISとして使用した4-BFBのピーク面積が蒸留水やその他の試料と比べて小さくなっていたため、相対的に回収率が増加したものと思われる。

3.3 対応策の検討

これらの問題点の解明と対応策を検討するため、以下の実験を行った。

3.3.1 1,1,2-TCEの分解について

揮発性有機塩素化合物は、微生物以外でも例えばトリクロロエチレンが廃棄物に多く含まれているマンガ

ン、鉄および銅によって分解し³⁾、1,1,1,2-テトラクロロエタンがアルカリ単独や次亜塩素酸ナトリウム共存下で分解するといわれている⁴⁾。そこで試料DおよびEの検液を原子吸光度法で分析したが、これらの金属は検出されなかった。次に2つの検液のpHを測定したところ、11.8と13.1であったため、これをリン酸で中和あるいは酸性(pH4)にして上と同様の添加回収実験を行った。この結果、中性または酸性では1,1-DCEの増加や1,1,2-TCEの減少は起こらないことから、この反応はアルカリによる分解であると判明した。そこでさらに、検液のpHやバイアルびんの加温温度の違いによって分解反応の進行がどう変化するかを検討した。

表2 サンプルの添加回収実験結果

物質	A：無機性汚泥-1		B：無機性汚泥-2		C：有機性汚泥	
	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)
1,1-ジクロロエチレン	82.4	3.9	97.4	4.1	91.1	6.2
ジクロロメタン	96.3*	11.4	98.5	4.0	90.9	3.5
cis-1,2-ジクロロエチレン	85.3	1.9	101	3.2	104	3.5
1,1,1-トリクロロエタン	84.9	5.7	92.9	4.2	97.6	2.9
四塩化炭素	82.9	5.0	73.4	5.4	96.8	1.0
1,2-ジクロロエタン	82.5	4.7	91.3	11.0	98.3	3.7
ベンゼン	88.6	8.4	103	5.7	107	8.1
トリクロロエチレン	87.9	5.3	86.7	5.4	103	1.8
cis-1,3-ジクロロプロペン	97.5	11.1	99.0	13.6	105	16.9
trans-1,3-ジクロロプロペン	110	12.4	97.9	12.6	113	18.7
1,1,2-トリクロロエタン	92.3	3.9	91.1	9.5	108	7.0
テトラクロロエチレン	83.4	8.7	99.9	1.6	97.2	5.6

*：あらかじめ含まれていた57.1 μg/l を差し引いて計算した。

物質	D：コンクリート固化物		E：EPダスト		F：下水処理汚泥	
	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)
1,1-ジクロロエチレン	129	14.1	171	10.9	134	8.5
ジクロロメタン	95.1	8.4	91.8	1.0	140	4.5
cis-1,2-ジクロロエチレン	87.2	4.5	90.0	9.5	131	7.0
1,1,1-トリクロロエタン	89.3	12.1	119	10.2	131	10.4
四塩化炭素	92.5	11.8	108	13.0	105	7.1
1,2-ジクロロエタン	94.8	5.0	100	10.0	126	8.1
ベンゼン	103	10.3	95.6	10.0	133	5.4
トリクロロエチレン	89.4	8.2	106	9.3	105	0.9
cis-1,3-ジクロロプロペン	110	10.9	88.8	7.6	136	5.0
trans-1,3-ジクロロプロペン	115	17.2	88.1	14.3	115	7.4
1,1,2-トリクロロエタン	28.8	27.8	10.1	23.3	121	8.1
テトラクロロエチレン	111	11.6	104	9.5	91.3	12.6

あらかじめブランク水に水酸化ナトリウムを加えてpHを9~13に調整し、これを検液として添加回収実験を行った。この時、バイアルびんの加温時間をそのままにして温度を25~60℃に変化させて分析した。図2に示すように、pH9では60℃までほとんど分解しないが、pH11にすると40℃で10%程度の分解が認められた。また、pHを12~13にすると急激に分解が進むため、この反応はpHの影響が大きいと思われた。従って、分析過程における1,1,2-TCEの分解を防ぐためには、検液の作成後に中和することが必要と思われた。

3.3.2 4-BFBにおけるピーク面積の減少について

試料Fの下水処理汚泥では、他の試料の検液に比べてSSが多く存在し、黒く濁っていた。公定法では、溶出

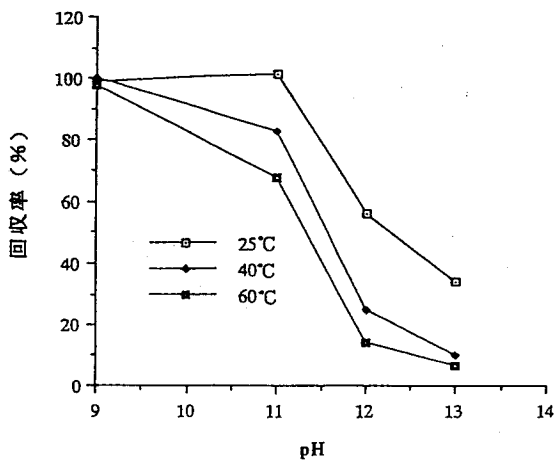


図2 1,1,2-トリクロロエタンにおける回収率の変化

操作後の固液分離は1μmのガラス繊維ろ紙でろ過を行うことになっている。そこで、SSを少なくするために、ろ過メッシュを0.8, 0.45, 0.3および0.1μmと小さくして添加回収実験を行った。表3に示すように、0.45μm以下のメッシュでは回収率の増加がほとんど見られず、ピーク面積値もほぼ一定であった。つまり、試験液中のSSを減らせば4-BFBの面積値に影響を与えないことが明らかになった。

実際の試験操作では、ろ過メッシュを小さくするとろ過に時間がかかり、その間に対象物質が揮発して損失す

表4 操作変更後の回収率(試料F)

物質	冷却遠心分離後 (10,000rpm)	IS変更後 (フルオロベンゼン)
1,1-ジクロロエチレン	95.1%	98.2%
ジクロロメタン	101	91.3
cis-1,2-ジクロロエチレン	106	90.6
1,1,1-トリクロロエタン	96.0	96.9
四塩化炭素	97.5	99.3
1,2-ジクロロエタン	106	93.4
ベンゼン	106	91.2
トリクロロエチレン	97.9	107
cis-1,3-ジクロロプロペン	104	89.2
trans-1,3-ジクロロプロペン	106	92.5
1,1,2-トリクロロエタン	108	105
テトラクロロエチレン	89.5	101

表3 ろ過メッシュによる回収率の変化

物質	回収率(%)				
	1μm	0.8μm	0.45μm	0.3μm	0.1μm
1,1-ジクロロエチレン	122	158	108	104	103
ジクロロメタン	141	108	108	97.5	94.1
cis-1,2-ジクロロエチレン	130	123	109	96.6	96.1
1,1,1-トリクロロエタン	113	151	111	103	101
四塩化炭素	103	155	113	105	108
1,2-ジクロロエタン	121	132	117	94.8	94.7
ベンゼン	147	99.4	106	89.4	91.1
トリクロロエチレン	114	149	108	104	105
cis-1,3-ジクロロプロペン	117	97.6	90.1	85.8	82.6
trans-1,3-ジクロロプロペン	124	115	93.9	83.6	84.7
1,1,2-トリクロロエタン	135	97.5	101	94.6	90.5
テトラクロロエチレン	84.5	145	99.3	107	108

ることが予想される。またこれまでの経験から、例えばテトラクロロエチレンの含有濃度が著しく高いクリーニング汚泥の溶出試験では、試験液が乳化し、ろ過によっては固液分離が不可能な場合もあるため⁵⁾、このような試料に対しては、金属等の溶出操作法に準じて遠心により固液分離を行っている例もある⁶⁾。そこで、ろ過の代わりに冷却遠心分離を行ったところ、回転数を上げることで同様の効果が得られることを確認した(表4)。さらに、4-BFBの代わりにフルオロベンゼンをISとして使用すれば、1 μ mのろ過メッシュでもピーク面積は減少せず、回収率の増加も見られなかった(表4)。このことから、公定法の溶出操作に手を加えなくても、ISを変更するだけで同様な試料については対応できることが判明した。

SSの存在により4-BFBのピーク面積が小さくなる原因としては、この物質が対象物質より気化しにくいいため、有機性のSSに吸着されたと推測されるが、これについては今後さらに検討する必要があると思われた。

4. おわりに

新たに産業廃棄物の最終処分基準に加えられた揮発性有機化合物について、ヘッドスペース・GC/MS法によって分析を行ったところ、今回得られた試料においては、溶出液の液性とSSに注意をすれば、特に標準添加法を用いなくとも正しい測定が可能であった。しかしながら、対象となる廃棄物は種類が様々であるため、さらに多く

の試料を分析して、その裏付けを取ることが不可欠である。今後、多数の検体を処理していく過程で新たな問題点が発見された場合には、改善に向けて努力することも重要と考えている。

参 考 文 献

- 1) 吉岡昌徳, 辻 正彦, 山崎富夫, 奥野年秀: 環境水中の有機汚染物質のパージトラップ法による環境分析法に関する研究, 兵庫県公害研究所研究報告, 18, 60-65(1986)
- 2) P.L.Wylie et al.: Comparing headspace with purge and trap for analysis of volatile priority pollutant, J. Am. Water Works Assoc., **80**(8), 65-72(1988)
- 3) 平成2年度広域最終処分場計画調査報告書(厚生省委託調査), 社団法人土木学会
- 4) 溝淵脩彦, 奥田三郎, 西川喜孝, 蓮池秋一, 阪口重男: ガスクロマトグラフィー用内部標準物質1,1,1,2-テトラクロロエタンの分解について, 衛生化学, **33**(3), 165-169(1987)
- 5) 坂本広美, 吉野秀吉, 淡路宣男: 廃棄物に含まれるトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの溶出試験方法について, 神奈川県衛生研究所研究報告, No.20, 34-37(1992)
- 6) 野間幸生: トリクロロエチレン等の分析方法について, 第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 631-634(1992)