<ノー ト>

トリクロロエチレンの水-固形廃棄物間の分配係数測定法について

李 東 勲* 田 中 信 寿* 神 山 桂 一*

On the Method for Determining Partition Coefficient of Trichloroethylene in Water-Solid Waste System

Donghoon LEE*, Nobutoshi TANAKA* and Keiichi KOYAMA*

* Dept. of Environmental and Sanitary Eng., Hokkaido Univ., Nishi-8, Kita-13, Kita-ku, Sapporo, 060

1. はじめに

トリクロロエチレン(以下 TCE)のような非イオン性有機化合物によって地下水および地表水が広く汚染されていることが、多数報告され¹⁾、また、米国およびヨーロッパなどでは廃棄物埋立地の浸出水からも多種の非イオン性有機化合物が検出されたとの報告がある²⁾。日本でも不燃ごみ埋立処分場の表層土壌中から検出されたとの報告がある³⁾。従って、非イオン性有機化合物の土壌、底質、廃棄物中での挙動を解明することが重要である。このような挙動を考える上で重要な現象の1つは水中に存在する非イオン性有機化合物が固形物に収着する現象であり⁴⁾、これを記述するためには分配係数を求める必要がある。土壌や底質に対するこれまでの研究では、収着剤中有機物量あるいは有機炭素量当りに換算した分配係数(K_{OM} , K_{OC})が、土壌、底質に対して収着質の種類ごとに一定の値を取ることを利用して、大略、分配係数を求め得ると報告されている⁵⁾。しかし、固形廃棄物に対しては、著者らが前報⁶⁾で報告しているように、 K_{OM} が固形廃棄物の種類ごとに異なった値を取っており、結局、 K_F を収着質と収着剤の組み合わせごとに実験的に求めざるを得ないことになる。従って、簡便に K_F を求める実験法が必要となる。これまで使用されてきた分配係数測定法は、収着平衡後に固液分離(遠心分離、滲過、沈殿など)して得た水中の収着質濃度を測定する方法(以下では、この方法を水中濃度分析法という)である。しかし、

この方法には、不完全な固液分離、すなわち、コロイド、あるいは微粒性収着剤による収着などによる誤差(いわゆる“solid effect”)が生ずる欠点があると指摘する報告が見られる⁷⁾。

最近、Garbarini ら⁸⁾は、この欠点を解決するために、非イオン性有機化合物が揮発性である場合、それを利用して、ヘンリー定数(気-液分配係数)が分かれば、固液分離しなくても気相中の濃度を分析するのみで簡単に分配係数を求める方法(以下では、ヘッドスペース分析法という)を提案している。本論文では、固形廃棄物への分配係数測定における両法(水中濃度測定法とヘッドスペース分析法)の比較検討について記述する。

2. 測定手順

TCE が低濃度(ppb オーダー)で存在する場合には、廃棄物への収着現象は、次式で表現できる⁹⁾(この報告では、水中濃度分析法を用いている)。

$$S = K_F C_L \quad (1)$$

ここで、 S は収着剤単位質量当りの平衡収着量 [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]、 C_L は水中の平衡濃度 [$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$] であり、 K_F は分配係数 [$\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$] である。水中濃度分析法による具体的な測定手順は前報⁶⁾に詳しく述べられているので、ここでは簡単に説明することにとどめる。

密閉したバイアル中に収着質を含んだ水と収着剤を入れ、定温条件で平衡に達するまで攪拌混合する。この場合、気相を完全になくすことは物理的に不可能な

* 北海道大学工学部衛生工学科 〒060 札幌市北区北13条西8丁目

ので気相も存在する。気相および水相中の収着質濃度を測定することにより、次式で S が計算できる。

$$S = \{(C_{G1} V_{G1} + C_{L1} V_{L1}) - (C_{G2} V_{G2} + C_{L2} V_{L2})\} / \{M_W(1 - W)\} \quad (2)$$

ここで、 V_G および V_L は気相および水相の体積 [mL]、 C_G および C_L は気相および水相の濃度 [$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]、添字 1, 2 はコントロール（収着剤の入っていないプランク）および収着剤の入っているものを示す。コントロールは、固液分離操作や栓を開けて水を取り出す際に生ずる収着質の揮散などを補正するために必要である。 M_W は収着剤の量 [g]、 W は収着剤中の含水率 [$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$] である。コントロールバイアルと収着剤量の異なるバイアルを複数でセットにして 1 回の実験を行い、 S と C_L をグラフ上にプロットし、グラフ上の勾配から式(1)の K_P を決定する。なお、JIS 0125-1987 のヘッドスペース法で水中の TCE 濃度を分析する時、本論文の溶存物濃度範囲内では分析値に対するサンプル液中溶存物の影響のないことは確認した。

一方、ヘッドスペース分析法⁹⁾では、式(1)に加えて、次式で示す稀薄溶液に対するヘンリー法則を利用する。

$$C_G = K_H C_L \quad (3)$$

ここで、 K_H はヘンリー定数（気-液分配係数）である。式(1)と式(3)の成立を前提としてコントロールバイアル（添字 1）と収着剤添加バイアル（添字 2）について収着質の物質収支をとると次のようになる。

$$\begin{aligned} M_T &= C_{G1} V_{G1} + C_{G1} V_{L1} / K_H \\ &= C_{G2} V_{G2} + C_{G2} V_{L2} / (\gamma K_H) \\ &\quad + K_P C_{G2} M_W (1 - W) / (\gamma K_H) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 M_T は密閉バイアルへ注入した収着質総量、 γ は収着実験条件でのヘンリー定数補正係数である。

式(4)から式(5)を得る。

$$\begin{aligned} & (C_{G1} / C_{G2}) \{ \gamma (V_{G1} K_H + V_{L1}) / (V_{G2} \gamma K_H + V_{L2}) \} \\ &= K_P \{ M_W (1 - W) / (V_{G2} \gamma K_H + V_{L2}) \} + 1 \end{aligned} \quad (5)$$

すなわち、式(5)を用いると、 γK_H が確定していれば、水中の濃度を測定しなくても、気相中濃度 C_G を測定するのみで、 K_P を決定することができる。ガスタイトシリンジにより直接、ガス相から試料を採取できるので密閉したバイアルを開放することなく測定できる。したがって、この方法は水中濃度分析法に比べて極めて簡便な方法であると言える。ただし、そのためには、 γK_H が各種の測定条件に対して一定値であることが必要である。

3. 実験

収着剤として使った材料は 2 つの清掃工場焼却炉の灰ビットから採取した 2 種類の焼却灰 (ash C and ash

D) と前報⁶⁾で使ったものである。すなわち、5 種類の焼却灰 (ash A, B, C, D and landfilled ash)、破碎ごみ (source separated and size reduced refuse, S.R.R.) 1 種類、覆土 2 種類 (cover soil A and B)、人工ごみ成分 (plastics, papers and wood)、砂 (sand)、である。実験材料の特性や準備方法や TCE 分析方法などは前報⁶⁾を参照されたい。

4. 結果および考察

4.1 ヘンリー定数

すべての収着実験において測定した液相（沈殿させた後ろ過で固液分離したろ液）および気相の TCE 濃度を用いてヘンリー定数を求め、15, 20, 30°C での温度別に頻度分布を求めた。ここでは、例として Fig. 1 に 20°C の場合を示す。図中の 2 つのヒストグラムは、コントロール、すなわち、純水における K_H 値の頻度分布と同時に収着剤が添加されている場合の K_H の頻度分布である。

収着剤を添加した場合はその水中の電解質および有機物質として Cl^- および DOC（溶存有機炭素）濃度を分析した。収着剤の種類ごとに違いがあるが、全体的に約 $0 \sim 2,000 \text{mgCl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ および $0 \sim 700 \text{mgDOC} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲であった。さらに、Fig. 1 に溶存物として Cl^- が $300 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上の場合における K_H 値の頻度分布を示し、溶存物量によるヘンリー定数への影響を他の 2 つの場合と比べてみた。この図から、平均値 ($\bar{x}$) と標準偏差 (s) がほとんど一致し、約 $300 \text{mgCl}^- \cdot \text{l}^{-1} \sim 2,000 \text{mgCl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲では溶存物が K_H 値の頻度分布に影響を与えていないことが分かる。また、溶存物量の影響を示す例として、最も高い溶存物濃度を示した ash A について添加収着剤量と Cl^- , DOC および K_H の変化を Fig. 2 に示した (K_H の平均値を折れ線で結び、縦棒の長さで標準偏差を示した)。この図からも、 K_H 測定値の平均値は投入収着剤量ごとにほぼ同じ値を示し、このことから溶存物質が K_H の値に系統的な差異を与えることはないことがわかる。

以上のことから K_H は本実験範囲内では純水のヘンリー定数を用いて良い、すなわち、ヘンリー定数補正係数 $\gamma = 1.0$ で良いことが分かった。

コントロールのヘンリー定数の平均値を温度に対してプロットしたのが Fig. 3 である。この図上に既報の 25°C におけるヘンリー定数 $0.397^8)$ および $0.403^9)$ をプロットしてみるとほぼ一致しているのが分かる。しかし、原因は分からないが、安武ら¹⁰⁾による標準状態での気液分配係数とは、該当温度に対して考えても相当違うが、温度増加に従って増加するヘンリー定数の傾きはほぼ一致している。

Fig. 1 Frequency distribution of Henry's law constants at 20°C *1for all sorption experimental conditions *2for pure water *3for sorption experimental conditions over 300mgCl⁻ · l⁻¹ n; numbers of samples, $\bar{x}$; mean, s; standard deviation, f; frequency, K_H ; Henry's law constant

4.2 水中濃度分析法とヘッドスペース分析法による結果比較

前報で用いた水中濃度分析法では実験上生ずる揮散等による損失によりデータがばらつく場合が見られた。特にデータ数が少ない時や収着性が低い収着剤を使った時にはその相関関係（実測値 S と C_L の線形関係）の良くない場合がかなりあった。

ヘッドスペース分析法は実験条件下でのヘンリー定数さえ確定できれば水中濃度分析法に比べて、実験過程が非常に簡便であり、実験が完全密閉で行われるため測定による誤差の発生する可能性が低いと思われる。

Fig. 4 は例として焼却灰 A と B および木片の等温収着実験結果を両方法により計算し、同じ図上に表したもので、Table 1 は両方法により求めた分配係数を比較したものである。水中濃度分析法による分配係数 K_p^{aq} は Ash C と Ash D を除いて前報に示したもので、ヘッドスペース法による分配係数 K_p^{hs} は水中濃度分析の直前に分析した遠心管の気相の測定データを用いて求めたものである。

Fig. 4 に示すように、両方法の縦軸および横軸の意

Fig. 2 Effect of dissolved organic carbon (DOC) and chloride concentration (Cl⁻) on Henry's law constant (20°C, Ash A)

Fig. 3 Effect of temperature on Henry's law constant in pure water

味が違うが、見かけ上ほとんどすべての場合においてヘッドスペース分析法の方が水中濃度分析法よりも良い直線的相関関係を持っていることが分かる。

Table 1 で、 K_p^{aq} を比較してみると両者は大体一致しているが、差が大きい場合もある。全般的に差が大きい場合はヘッドスペース分析法の線形性と比べて水中濃度分析法の線形性が相対的に悪い場合に相当することが分かった。このように線形性が非常に悪かった

Fig. 4 Comparison of linearity between the headspace analysis method and the aqueous concentration analysis method for determining partition coefficient in the case of ash A, ash B and wood (20°C)

4 試料[段ボール, 新聞紙, 木片, 埋立焼却灰(2.0~4.0 mm)]と分配係数が非常に小さい覆土 A, B および砂を除いた30試料に対して K_P^{aq} と K_P^{hs} の比を求め, Table 1 に示した。その比の平均値は1.16(相対標準偏差25%)で, K_P^{aq} が K_P^{hs} より約16%高く評価されている。この違いは水中濃度分析法が, 分析手順上に大きい値を出しやすい特性を持っていることのためであると思われる。以上述べたように, ヘッドスペース分析法により分配係数を求める方法はヘンリー定数さえ確認できれば水中濃度分析法より簡便で, 良い直線性を持つデータが得られることが分かった。

5. おわりに

揮発性, 非イオン性有機汚染物質である TCE の水-固形廃棄物間の分配係数測定法に関して従来の水中濃度分析法と最近 Garbarini ら⁹⁾が提案しているヘッドスペース分析法を比較してみた。その結果, ほとんど彼らの結論と一致しているが, 固形廃棄物に対して得られた結果を改めてまとめると, 次のようになる。

1) 本実験で確認した範囲の収着実験条件 (Cl^- 濃度: 0~2,000 $mg \cdot l^{-1}$, DOC: 0~700 $mg \cdot l^{-1}$) 下でのヘンリー定数は, 純水の場合のそれとほぼ一致するので共存溶存物質による影響はないと思われる。

2) 本実験で確認した約500 $\mu g \cdot l^{-1}$ までの範囲では, ヘッドスペース分析法は水中濃度分析法よりも実

Table 1 Comparison of partition coefficients of TCE determined between by the headspace analysis method and by the aqueous concentration analysis method in water and solid wastes system (20°C)

Sorbents				K_P^{hs}	K_P^{aq}	K_P^{aq}/K_P^{hs}	Sorbents				K_P^{hs}	K_P^{aq}	K_P^{aq}/K_P^{hs}		
Ash A	<0.5mm	16.8	17.0	1.01	Landfilled ash	<0.5mm	27.4	35.0	1.28	Soil	coversoilA	0.9	≈0.9	—	
	0.5–1.0mm	8.2	7.5	0.91		0.5–1.0mm	11.9	12.3	1.03		coversoilB	0.6	≈0.5	—	
	1.0–2.0mm	4.8	8.5	1.77		1.0–2.0mm	14.9	16.9	1.13		sand	0.2	≈0.2	—	
	2.0–4.0mm	9.1	10.5	1.15		2.0–4.0mm	8.5	≈15.8	—		Paper	corrugated	11.6	≈6.6	—
	<4.0mm	10.8	11.6	1.07		<4.0mm	23.0	20.5	0.89			newspaper	16.3	≈4.3	—
Ash B	<0.5mm	8.1	11.4	1.41	<0.5mm	8.1	11.0	1.36	milkpack	12.3		11.4	0.93		
	0.5–1.0mm	20.3	18.6	0.92	0.5–1.0mm	8.2	11.8	1.44	wood		26.0	≈7.3	—		
	1.0–2.0mm	19.3	20.6	1.07	1.0–2.0mm	8.0	11.4	1.43							
	2.0–4.0mm	12.2	18.8	1.54	2.0–4.0mm	7.3	10.3	1.41							
	<4.0mm	13.9	17.3	1.24	<4.0mm	9.0	10.3	1.14							
Ash C	<0.5mm	57.1	70.0	1.23	Paper										
	0.5–1.0mm	62.8	107.0	1.70											
Ash D	<0.5mm	44.1	36.1	0.82											
	0.5–1.0mm	34.7	51.4	1.48											
	1.0–2.0mm	14.3	20.5	1.43											
	2.0–4.0mm	6.7	5.9	0.88											
Plastic	PE film	85.4	86.6	1.01											
	PVC tube	361.5	237.3	0.66											

K_P^{hs} : TCE partition coefficient determined by headspace analysis method [$m \cdot g^{-1}$]

K_P^{aq} : TCE partition coefficient determined by aqueous concentration analysis method [$m \cdot g^{-1}$]

—: not considered because K_P^{aq} was determined approximately

*adapted from reference 6 except Ash C and Ash D

験データの処理において良い直線的相関関係を持つことを確認した。特に, K_P の小さい場合には, ヘッドスペース分析法の直線性が良かった。

3) 以上のことと実験の簡便さを考え合わせると水-固形廃棄物間におけるトリクロロエチレンのような揮発性, 非イオン性有機化学物質の分配係数を求める方法はヘンリー定数が確認されていればヘッドスペース分析法がより良い方法である。

6. 謝 辞

本研究に協力していただいた当講座 松尾孝之技官および当学科卒業生 照山伸一君に深く感謝致します。

(原稿受理 1990年 1月17日)

参 考 文 献

- 1) 例えば, 環境庁水質保全局 (1986) 官公庁公害専門資料, 21 (2), 65-69.
- 2) 例えば, G.V. Sabel and T.P. Clark (1984) Volatile organic compounds as indicators of municipal solid waste leachate contamination, *Waste Management & Research*, 2, 119-130.
- 3) 村岡浩爾, 平田健正 (1989) 有機塩素化合物の浸透・溶解実験と地下水汚染機構, 第33回水理講演会論文集, 247-252.
- 4) 李 東勲, 田中昌寿, 神山桂一 (1990) 廃棄物埋立層内にお

- けるトリクロロエチレンの輸送現象に関する研究—湿潤廃棄物中のガスによる輸送並びに飽和水による輸送—, 衛生工学研究論文集, **26**, 61-70.
- 5) 例えば, W.B. Neely (1980) *Chemicals in the Environment*, Marcel Dekker, N.Y., 49-51.
- 6) 李 東勲, 田中信寿, 神山桂一 (1989) 埋立処分場廃棄物へのトリクロロエチレンの収着特性について, 衛生工学研究論文集, **25**, 15-20.
- 7) 例えば, D.J. O'Connor and J.P. Connolly (1980) The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient, *Water Research*, **14**, 1517-1523.
- 8) D.R. Garbarini and L.W. Lion (1985) Evaluation of sorptive partitioning of nonionic pollutants in closed systems by headspace analysis, *Environmental Science and Technology*, **19**(11), 1122-1128.
- 9) D.T. Leighton and J.M. Calo (1981) *J. of Chemical Engineering Data*, **26**, 382-385.
- 10) 安武重雄, 有川彰浩, 横田則夫, 三井康弘 (1986) 揮発性溶存有機塩素化合物及び遊離炭酸除去用充填塔の設計因子の検討, 水道協会雑誌, **55**(12), 22-28.

酸化還元電位を用いた Fe^{2+} イオン濃度の時間変化測定法

小林 節子* 西村 肇**

* 千葉県水質保全研究所 ** 東京大学工学部化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol. 13 No. 4 (1990) pp.245~254〉

底質からのリンの溶出機構を解明する観点から、 Fe(II) の酸化速度の測定法の検討を行った。ここでは、吸光度からの $[\text{Fe(II)}]$ の測定が困難な高 pH 域での酸化速度を求める方法として、溶液の酸化還元電位 (ORP) の実測値 (E_{obs}) を用いる方法を検討した。

結果は、 Fe^{2+} - Fe^{3+} の酸化還元反応に基づく溶液の ORP は、 $E_h = E_h^0 - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$ (25°C) で表されるので、生成した水酸化第二鉄が沈殿平衡にある時は、 $[\text{Fe}^{2+}]$ の時間変化は次式により予測できることが分かった。

$$\log([\text{Fe}^{2+}]_{t=t} / [\text{Fe}^{2+}]_{t=0}) = \{ (E_{\text{obs}})_{t=0} - (E_{\text{obs}})_{t=t} \} / 0.059$$

ここで、水酸化第二鉄の見かけの組成式として、実験から得られた $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^{2.68} = 10^{-35.8}$ を用いた。

溶液の電位は時間経過と共に NO_2^- - NO_3^- 系の酸化還元反応により決まると考えられるようになってきたことから、得られた関係式を用いて 1 次式に基づく Fe(II) の酸化速度を求める際は、 E_{obs} が時間と共に直線的に増加する部分を用いることが必要である。

トリクロロエチレンの水-固形廃棄物間の分配係数測定法について

李 東勲* 田中 信寿* 神山 桂一*

* 北海道大学工学部

〈水質汚濁研究 Vol. 13 No. 4 (1990) pp.255~259〉

日本での報告例は少ないが米国などの報告によると都市廃棄物埋立処分場の浸出水や近隣の地下水で揮発性、非イオン性有機化学物質が検出されている。ところが、都市廃棄物埋立処分場におけるこれらの物質に対する研究は少ない。本研究では揮発性、非イオン性有機化合物の一つとしてトリクロロエチレン (TCE) を対象として、TCE の水-固形廃棄物間の分配係数を水中濃度分析法と最近 Garbarini らが提案しているヘッドスペース分析法で求め、比較してみた。その結果、固形廃棄物に対してもほとんど彼らの結論と一致している。すなわち、上に述べた 2 つの方法によりそれぞれ求めた分配係数 (K_p) はほぼ一致しているのでヘンリー定数が確認されていればヘッドスペース分析法の方がより簡便である。実験データの処理において良い直線の相関関係をもつため安定な K_p 値が求められる。特に、 K_p 値の小さい場合には水中濃度分析法に比べ比較的安定な K_p 値が求められる。