

揮発性有機化合物の測定に影響を与えた 石油化学系事業所排水 (II)

山口県衛生公害研究センター

田中 克正・下濃 義弘・杉山 邦義
古谷 典子・前田 達男

Petrochemical Wastewater which Influences the Determination of Volatile Organic Compounds (II)

Katsumasa TANAKA, Yoshihiro SHIMONO, Kuniyoshi SUGIYAMA
Noriko FURUYA, Tatsuo MAEDA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

著者らは、前報¹⁾で、石油化学系事業所排水を、滴水にして密栓し、冷暗所保存した試料のなかに、急激に揮発性有機化合物 (VOCs) 濃度が低下したものがあつた。検討した結果、事業所排水中に時間の経過と共に VOCs を吸着又は取り込み、パージ・トラップを用いた測定法の分析値に影響を与える比較的高沸点物質が含まれていることを報告した。

本報では、前述の現象を起こす物質の種類を確認するため、数種の高分子化合物及び油類を標準水溶液へ添加し、実験を行ったので、その結果について報告する。

方法

1 VOCsの測定方法

測定は、パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PTI-GC/MS法) により行い、その条件は前報¹⁾と同様にした。

添加実験に用いた標準水溶液は、EPA method-624に示されている54成分を含有する東京化成工業 (株) の標準溶液 (メタノール溶液) を、各成分の濃度が 2 µg/L になるように蒸留水で希釈して用いた。定量は、4-ブロモフルオロベンゼンを用いた内部標準法により行った。

2 検討方法

(1) 水溶性物質の添加実験

可溶性でんぷん、ゼラチン、ポリビニルアルコール及びポリエチレングリコールの各々 1% 水溶液 2.5mL を、標準水溶液 50mL を入れた別々の 50mL 比色管に加え、密栓してよく混合したものを検討試料とした。また、水溶性物質の代わりに蒸留水 2.5mL を加えたものを対照試料とした。

検討試料は、直ちに冷暗所に保存し、VOCs濃度の測定は 1 日後、4 日後、6 日後、19 日後及び 35 日後に行い、経時変化を調べた。VOCs測定時のサンプリングは、比色管を緩やかに転倒混和した後に行った。

なお、VOCs濃度の経時変化は、ガスクロマトグラフにおける保持時間が 10 分前後の 3 物質 (1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム) と 20 分前後の 3 物質 (ベンゼン、トリクロロエチレン、トルエン) と 30 分前後の 3 物質 (テトラクロロエチレン、キシレン、p-ジクロロベンゼン) について、対照試料と比較することにより調べた。

(2) 疎水性物質の添加実験

ワセリン、A 重油及びモーター油各々約 1g と温水 50mL を激しく振り混ぜ、室温になるまで静置した後、各々の水層 2mL を、標準水溶液 50mL を入れた別々の 50mL 比色管に加え、密栓してよく混合したものを検討試料とした。また、疎水性物質の代わりに蒸留水 2mL を加えたものを対照試料とした。

検討試料は、直ちに冷暗所に保存し、VOCs濃度の測定は 2 日後、7 日後、17 日後及び 40 日後に行い、経時変化を調べた。以下の試験操作は、水溶性物質添加の場合と同様に行った。

検討結果及び考察

1 水溶性物質添加における 9 物質の経時変化

各日数経過後の対照試料の 9 物質 (前述の 3 物質 × 3) 各々の積分値を 100 とし、添加試料の 9 物質の計算を行ったところ 9 物質共ほぼ同様の傾向を示したので、その平均値を表 1 に示した。

その結果、可溶性でんぷん、ゼラチン、ポリビニル

アルコール及びポリエチレングリコールによるVOCsの吸着又は取り込みは、35日を経過してもなお9物質の積分値の平均が100以上あり、事業所排水中の水溶性物質がVOCsを吸着又は取り込んだ可能性はほとんどないと考えられた。

表1 水溶性物質添加における9物質の経時変化

添加物質	経過日数 (日)				
	1	4	6	19	35
でんぷん	108	110	98	117	101
ゼラチン	106	107	99	108	101
PVA	107	110	116	119	105
PEG	105	107	98	126	107

PVA：ポリビニルアルコール
PEG：ポリエチレングリコール

2 疎水性物質添加における9物質の経時変化

各日数経過後の対照試料の9物質各々の積分値を100とし、添加試料の9物質の計算を行ったところ9物質共ほぼ同様の傾向を示したので、その平均値を表2に示した。

その結果、すでに2日目において、ワセリン、A重油及びモーター油に、VOCsが吸着又は取り込まれていることが認められた。このことから疎水性のVOCsが、疎水性物質に吸着又は取り込まれ、パージ・トラップを用いる測定法に影響を与えたと考えられた。また、測定原理から、同じく公定法に入っているヘッドスペース法を用いる測定にも、影響を与える可能性があると考えられた。

図1に、一例として、A重油添加試料と対照試料の17日目のGC/MS-SIMのチャートを示した。

表2 疎水性物質添加における9物質の経時変化

添加物質	経過日数 (日)			
	2	7	17	40
ワセリン	88	82	77	55
A重油	74	73	57	50
モーター油	75	71	55	40

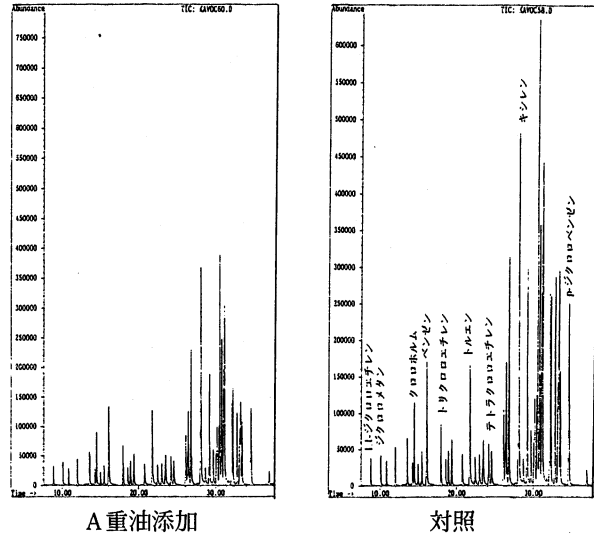


図1 A重油添加試料の17日目のクロマトグラム
(スケールは縦軸のAbundanceの値を参照)

まとめ

以上の検討結果から、VOCs濃度の急激な低下の主な原因は、事業所排水中にふくまれている、比較的高沸点の疎水性物質によるVOCsの吸着又は取り込みと考えられた。

VOCsを吸着又は取り込む物質を含む事業所排水は、VOCs濃度が過小評価される可能性があるため、採水後直ちに氷冷し、できるだけ速やかに測定しなければならない。

文献

- 1) 田中克正ほか：山口県衛生公害研究センター業績報告, 18, 29~31 (1997)