

(2) 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

SORPTION OF TRICHLOROETHYLENE IN WATER ON
WASTE COMPONENTS OF SOLID WASTE LANDFILL SITE

李 東 勲*、田 中 信 寿*、神 山 桂 一*
Donghoon LEE*, Nobutoshi TANAKA*, Keiich KOYAMA*

ABSTRACT; Laboratory batch experiments was conducted to elucidate sorption property of trichloroethylene (TCE) in water, nonionic organic compound, by waste components of solid waste landfill site and the following conclusions were obtained, consequently. 1) Sorption isotherms of TCE by waste components can also be described by the linear equation, which has been used to describe sorption isotherms of nonionic compounds by soil and sediment. 2) Partition coefficients (K_p) of incinerator residues which included 3 kinds (ash A, B, and landfilled ash) and 15 samples (12 samples were classified by 4 steps of particle size below 4mm and 3 samples were all below 4mm) were found to be nearly proportional to organic contents (f_{om}), i.e., $K_p = 130f_{om}^{0.93}$ ($r = 0.626, 0.062 \leq f_{om} \leq 0.142$). 3) Partition coefficients of mixed wastes can be calculated simply by the weighted summation of partition coefficient of each component. 4) Among all of investigated waste components of which organic contents were over 0.9, K_p values of plastics such as polyvinylchloride tube and polyethylene film (P.E.film) were high in comparison to papers and wood. 5) Those of ashes and source separated and size reduced refuse (S.R.R.) were also high in comparison to cover soils and sand. 6) There were no effects of tetrachloroethylene which dissolved together at the same level as sorbate and dissolved organic (as dissolved organic carbon) and inorganic (as Cl^-) material within the concentration of this experiment, i.e., up to ca. 700 and 2000 mg/l individually on K_p of TCE. 7) K_p values of TCE by ashes increased somewhat by the increase of temperature within 15 to 30 °C, however, those by S.R.R. and P.E.film were not changed relatively.

KEYWORDS; solid waste, sorption isotherm, trichloroethylene, partition coefficient

1. はじめに

米国をはじめ日本、ヨーロッパなどのいわゆる先進技術諸国の地下水及び公共水域が、有害な有機塩素化合物によって広く汚染されていることが、この10年間多数報告^{1)~6)}されており、汚染は工場地域や廃棄物埋立処分場の近隣に限らず、広い地域で見られている。汚染対策を講じるためには、これらの物質の挙動及び運命に関する正確な知識が必要であり、このような物質が産業活動以外に日常生活にも広く使用されている^{7) 8)}ことを考え合わせると、多様な物質が投入される可能性のある廃棄物埋立処分場におけるこれらの物質の挙動を解明することは非常に重要である。

廃棄物埋立地の浸出水及び発生ガスからは、多種類の有害な有機化合物や無機物が検出されている^{9) 10)}。日本での報告例は少ないが、米国などの報告によると、これらのなかにはEPA (米国環境保護庁) が優先汚染物質 (priority pollutants) として規定した非イオン性の有機化合物もかなり含まれている^{11) 12)}。

* 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)

Dept. of Sanitary Eng., Hokkaido Univ. (Nishi-8, Kita-13, Kita-ku, Sapporo, 060)

土壌や底質中におけるこれらの物質の挙動に関する研究は、最近比較的多く発表されているが、廃棄物埋立処分場での研究はほとんどない。そこで廃棄物埋立処分場における非イオン性有機化合物の挙動を考える上で重要なプロセスの1つである液相と固相（廃棄物）間の非イオン性有機化合物の収着現象について研究を行った。本研究では、非イオン性有害有機物として日常生活でもよく使用されていて、また、地下水汚染を起こし注目されている有機ハロゲン化合物のうち、トリクロロエチレン（TCE）を選んだ。

2. 実験材料及び方法

2.1 実験材料 実験材料（収着剤）は廃棄物埋立地に投入される廃棄物の中から次のものを選んで用いた。1）3種類の焼却灰〔この内2種類（ash A and B）は各々、連続式焼却炉とバッチ式焼却炉から採取したもの、1種類は長く埋立処分されていたもの（埋立焼却灰、landfilled ash）〕、2）破碎ごみ〔粗大ごみや不燃ごみなどの分別ごみを破碎し、ふるい分けしたもの（30mmふるい下）、source separated and size reduced refuse, S.R.R.〕、3）M埋立地で覆土として使っている土〔2種類（灰褐色と赤褐色）、2種類とも火山灰と思われる。cover soil A and B〕、4）ごみ成分〔プラスチック類（ポリエチレン製のごみ袋、P.E.film、ポリ塩化ビニール製のチューブ、P.V.C.tube）、紙類（牛乳パック、milk paperpack、段ボール、corrugated paper、新聞紙、newspaper）、木片、wood〕、5）対照として砂（有効粒径=0.7、均等係数=1.3の浄水場濾過池用*、sand）である。

試料は採取後室内で乾燥させ、焼却灰、破碎ごみ、覆土及び砂はふるい分けし、粒径4.0mm以下の部分を実験材料とした。4.0mm以下の試料が全体に対して占める割合は、重量比で焼却灰Aが51.0%、焼却灰Bが66.2%、埋立焼却灰が51.2%、覆土Aが89.9%、覆土Bが78.0%、砂が100%であつた。プラスチック類はポリエチレン製ごみ袋を10~20mm角、ポリ塩化ビニール製チューブ（内径×外径、4×6mm、6×8mmの2種類）を長さ10mm以下、紙類は2~3mm×20~30mm、木片は4~5mm角以下の大きさに切って実験に用いた。それぞれの収着剤はさらにふるい分けしたり、あるいはそのまま比重と強熱減量を測定した。強熱減量は600℃の電気炉で約2時間強熱させた後の乾燥ベースの減量分率である。収着実験中液相に溶出した塩素イオン濃度と有機炭素濃度の分析には、それぞれチオシアン酸水銀（Ⅱ）法と総有機炭素分析器（Beckmann, Model 915）を用いた。被収着剤であるTCE（99+%, Aldrich Chemical Co.）及び共存物質による影響の実験に用いたテトラクロロエチレン（TECE, 99.99%, Aldrich Chemical Co.）はメタノール（99.5%以上、トリハロメタン測定用、和光）に溶かして標準溶液を準備した。

2.2 実験方法 実験は主に20±1℃の下で行った。温度による収着への影響を調べるためには一部の収着剤に対して15±0.5℃と30±1℃でも行った。実験の手順は次のようである。1）平均容量43.2mlの茶色ガラス製遠心管に収着剤（0.1~5.0gの範囲で、収着性と密度などを考慮して4~5段階で収着剤の量を決定）と蒸留水（38ml）を入れ、それにマイクロシリンジを用いて一定量のTCE（場合に応じて、1.42~7.19μg/μlの標準溶液3.5μl）を加えた。2）素早くテフロンシート、セプタム及び穴付き蓋をし、一定温度と10~15rpmの速度で約一日間回転攪はんした**。実験は同一条件のものを複数で行い、その平均値を利用した。また、毎回の実験では収着以外の原因不明の損失（例えば、TCE液の移し替え中の揮散など）による実験誤差を減少させるために収着剤を入れない複数のコントロールを置いて基準とした。3）固相への収着量は気相と液相の濃度を測定し、次の計算式により求めた。

$$S = \{ (C_{g1}V_{g1} + C_{w1}V_{w1}) - (C_{g2}V_{g2} + C_{w2}V_{w2}) \} / \{ M(1-W) \}$$

ここで、Sは単位収着剤当りの収着量[μg/g]、 C_g 及び C_w はそれぞれガス相及び液相の濃度[μg/l]、 V_g 及び V_w はそれぞれガス及び液相の体積[l]、1及び2はそれぞれコントロール及び収着剤の入った場合の値に対応し、Mは収着剤の量[g]、Wは収着剤の含水率である。

分析は用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法（JIS K 0125-1987）に基づき、電子捕獲検

*S浄水場から **収着平衡に有する時間を予備的に検証したところ、大体12時間で平衡に達したので、約1日間で充分であると考えられる。

出器 (ECD, ^{63}Ni 10mCi) が装備されている島津12A型ガスクロマトグラフを用いた。カラムは20%シリコンDC-550、クロモソルブWAW DMCS 80~100メッシュ、 $3\text{ m} \times 3\text{ mm}$ のガラスカラムで、他の分析条件は注入口/検出口温度: 270°C 、カラム温度: 100°C 、キャリアガス: $40\sim 60\text{ ml/min}$ の流量で99.999%以上の超純度窒素ガスである。気相の濃度は、遠心管の気相から $100\mu\text{ l}$ のガスをガスタイトシリンジを用いて採取し、ガスクロに注入して求めた。TCEの標準ガスは、平均容量 127.5 ml のテフロンコーティングセプタム付きバイアルに標準溶液を濃度別に $1\mu\text{ l}$ ずつ注入することにより得た。液相の濃度分析はヘッドスペース法 (25°C) によった。液相試料の収着終了後遠心管を約30分間静置させ、液相から 10 ml ガラスシリンジを用い、気泡が発生しないように注意しながら2回採取した。採取した一回目はガラスファイバーフィルター (Avantec Toyo, GA 100, 26 mm) の洗浄をかねてそれを通して捨て、2回目は素早く静かにそのガラスファイバーフィルター*を通して 10 ml の分析用バイアルに入れ、素早くテフロンシート、セプタム及び穴付きスクリュキャップをした。キャップはできるだけ強くしめ、また、気相が漏れないようにバイアルを倒置し運搬及び保管した。実験に用いた全ての器具はガラス、テフロン、ステンレススチールのような非収着性材質で、使用前に約30分 105°C の乾燥器に入れ、使用時に出し室温になってから使用した。

3. 結果

トリクロロエチレンを含めた非イオン性有機化合物の水から土壌や底質への収着特性を表す分配理論^{13) 14) 15)}を埋立処分場に投入される廃棄物にも適用できるかどうかを確認するために、6種類13試料に対して収着実験を行った。その結果を次に述べる。

3.1 等温収着式の線形性 15、20、 30°C の温度条件において収着剤ごとに液相中の平衡TCE濃度 (C) と固相中の平衡TCE濃度 (S) との関係プロットした。その例をFig. 1とFig. 2に示す。

図から分かるようにCとSとの間に線形性が認められた。すなわち、 $S = K_p C$ のように原点を通る直線で表せることが分かった。ここで、 K_p は分配係数と呼ばれ、最近多く研究されている非イオン性有機化合物の自然界の収着剤である土壌や底質に対する収着特性を表す代表的な表現方法である。この直線性がより高い濃度でも成り立つかを確認するために液相平衡濃度を 500 ppb まで広げて 15°C で収着実験を行った。その結果をFig. 1とFig. 2に示した 15°C での結果と一緒にプロットしたのがFig. 3である。

この図から2つの液相平衡濃度範囲 $0\sim 140\text{ ppb}$ と $140\sim 500\text{ ppb}$ の等温収着実験結果がうまく一致していることが分かった。ただ、両範囲において液相平衡濃度の高い所の一点ずつが若干直線から離れているが、これを無視すると両範囲での実験結果は原点を通る同じ直線に乗っているとみなせる。なお、上で述べた、直線から若干離れる

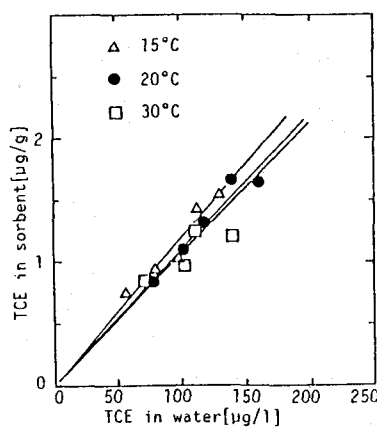


Fig.2 Linearity of sorption isotherm (S.R.R.; 0.5mm)

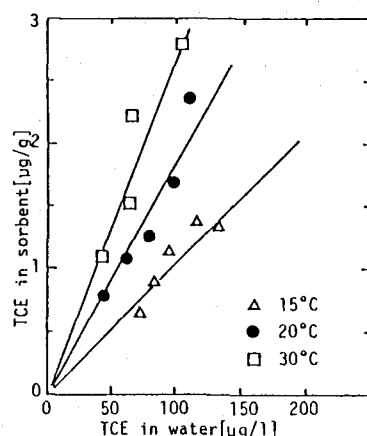


Fig.1 Linearity of sorption isotherm (ash A; 0.5mm)

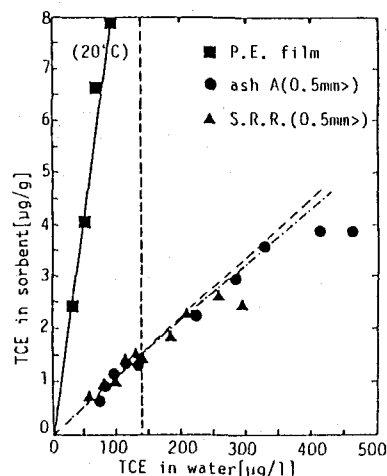


Fig.3 Linearity of sorption isotherm (15°C)

*予備実験で確認したところ、固液分離するために使ったガラスファイバーフィルターによるTCEの収着はなかった。

点はいずれも収着剤量が0.5gと小さい場合であり、この規模の収着剤量では、試料の均一性が保てないため K_p 値がばらつくと考えられる。このことは、後に Fig. 5 と Fig. 6 に示すサンプル量と K_p の関係からもうかがわれる。また、Fig. 3 中に示したようにP.E. フィルムのような均質な材料では、収着剤量によらず、一定の K_p 値を与えている（同じ直線上にきれいにのる）。さらに、本実験では液相平衡濃度を汚染地下水などの濃度範囲に設定しているが、Chiou ら¹⁶⁾ はこのような非イオン性有機化合物と土壌との分配現象が飽和水溶液濃度の0.3~0.95倍の範囲まで線形であることを確認している。従って廃棄物に対する収着もかなり高い濃度範囲まで線形であると思われる。また、Chiou ら¹⁶⁾ は水中の非イオン性有機化合物と土壌との分配現象は、土壌に含まれる有機物中への非イオン性有機化合物の溶解現象であると考えている。

3.2 各種廃棄物成分の分配係数 本実験で用いた6種類13試料に対して求めた分配係数 K_p をTable 1に示した。また、土壌や底質の研究では K_p は収着剤の有機物含有率 f_{om} に比例すると言われているので収着剤有機物量当りの分配係数 K_{om} を $K_{om}=K_p/f_{om}$ から求めた。その結果もTable 1に併せて示した。 f_{om} としては強熱減量値を用いた。Table 1ではP.V.C. チューブの K_p が237 [ml/g] ぐらいで最も高く、続いてP.E. フィルムが87 [ml/g] ぐらいである。その他のごみ成分は有機物含有率が0.936から0.997までと高いにもかかわらず K_p が小さい。 K_{om} 値は一定値でなく、収着剤の材料によってオーダー的に異なっている。これは、当然のことながらTCEが収着する有機物に相違があるためだと思われる。例えば、本実験で用いた6種類の収着剤の K_{om} を比べてみると紙類、木片などのようなセルロース成分の物質はあまり収着しないが、プラスチックのような石油化学製品はTCEを良く収着する。焼却灰と破碎ごみの K_p は10~20 [ml/g] である。

焼却灰の K_{om} が破碎ごみの K_{om} に比べて約3~4倍大きいのは、破碎ごみ中には K_{om} の小さいセルロース成分の草及び木くずなどが多く含まれていることなどによると思われる。さらに、 K_{om} と f_{om} の関係を焼却灰（4.0mm以下全試料及び粒径別）のみに限定してプロットしたのがFig. 4である。この関係式を求めると、

$$K_p = 130 f_{om}^{0.93}$$

[サンプル数=15、相関係数=0.626（2%有意）、 $0.062 \leq f_{om} \leq 0.142$]

となり、ほぼ比例の関係が認められる。

4. 考 察

4.1 収着剤の粒径と分配係数 粒径4.0mm以下の焼却灰（3種類）と破碎ごみをさらにふるい分けにより細分化して分配係数を求めた。その結果をTable 2に示した。この結果から、粒径、すなわち、固体表面積が分配係数に大きな影響を与えるとはいえず、むしろ、粒径に無関係であると思われる。このことは非イオン性有機化合物の土壌への収着現象が土壌中の有機物と水との間の分配現象によるとのChiou らの仮

Table 1 TCE sorption coefficients on waste materials in landfill site (20 C)

Sorbents		K_p (ml/g)	f_{om} (-)	K_{om} (ml/g)
Incinerator residue	ash A	11.6	0.082	141
	ash B	17.3	0.119	145
	landfilled ash	20.5	0.099	207
S.R.R.		10.3	0.217	47
Soil	cover soil A	0.9>	0.052	17>
	cover soil B	0.5>	0.026	19>
	sand	0.2>	0.003	67>
Paper	corrugated paper	≈ 6.6	0.936	7
	newspaper	≈ 4.3	0.993	4
	milk paperpack	11.4	0.995	11
Wood		≈ 7.3	0.997	7
Plastic	P.E film	86.6	0.989	88
	PVC tube	237.3	0.999	238

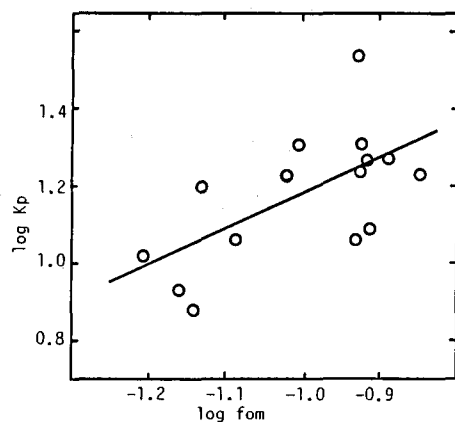


Fig.4 Linear regression between logarithms of partition coefficient and organic content of ashes

説^{13) 16) 18)}が焼却灰などへの収着にも適用できることを示唆している。さらに、焼却灰や破碎ごみの有機物質を全部無くして(600℃で2時間以上熱灼した後)等温収着実験を行ったところ、TCEが全く収着されなかった。この結果から埋立処分地の廃棄物成分への非イオン性有機化合物の収着現象に有機成分が重要な役割をしていると考えられる。

4.2 共存溶存物質と分配係数 TCEと共存して液中に存在する無機物質や有機物質が分配係数にどのような影響を与えるかについて検討した。収着剤から溶出される無機物質[塩素イオン(Cl^-)として]及び有機物質[水溶性有機炭素(DOC)として]濃度と分配係数の関係の例をFig. 5、Fig. 6に示す。

この図から、 Cl^- 濃度やDOC濃度は K_p 値に影響を与えないことが分かる。これは、1つの実験において収着剤量を0.5g～5gに変えて行うことで得られたもので、 Cl^- 濃度が2000mg/l以下、DOC濃度が最大700mg/l以下で共存溶存物質はTCEの分配現象に影響を与えなかった。これはGarbariniら¹⁷⁾がNaClの濃度が0.1Mの場合でも、酸化アルミニウムに腐食酸をコーティングした収着剤へのTCEの収着に影響を与えなかったと報告していることと一致している。さらに、TCEと同様の非イオン性有機化合物であるTECEをほぼ同濃度で共存させてTCEの分配係数を測定したが、その値はTCE単独の場合とほとんど変わらなかった(Fig. 7)。

4.3 混合物の分配係数 混合物の K_p がその構成成分の K_p の和として表現できるかどうか検討した。すなわち、混合物の K_p の計算値(Σ 各成分の重量比×各成分の K_p)と実測値とが一致するかどうか検討した。その結果をTable 3に示す。Table 3によると計算値と実測値がかなりよく一致しているのがわかる。従って、各種の成分からなる廃棄物の K_p は各成分の K_p を求め、重量比で重み付けして加算すれば推定できることが分かった。

4.4 温度と分配係数 Fig. 8に3種類の焼却灰、破碎ごみとP.E.フィルムに対して15、20、30℃の温度で求めた分配係数を示した。ただし、P.E.フィルム以外の収着剤は比較的均質な試料を得るために粒径0.5mm以下のものを使用した。15～30℃の温度範囲で焼却灰3種類

Table 2 Sorption dependence on particle size of residues from solid waste treatment facilities (20 °C)

Sorbents	fs(-)	Kp(ml/g)	fom(-)	Kom(ml/g)
Ash A	0.5mm>	0.262	17.0	0.142
	0.5-1.0mm	0.192	7.5	0.072
	1.0-2.0mm	0.186	8.5	0.069
	2.0-4.0mm	0.360	10.5	0.062
Ash B	0.5mm>	0.543	11.4	0.117
	0.5-1.0mm	0.167	18.6	0.121
	1.0-2.0mm	0.121	20.6	0.119
	2.0-4.0mm	0.169	18.8	0.129
landfilled ash	0.5mm>	0.406	35.0	0.118
	0.5-1.0mm	0.174	12.3	0.122
	1.0-2.0mm	0.172	16.9	0.095
	2.0-4.0mm	0.247	15.8	0.074
S.R.R.	0.5mm>	0.271	11.0	0.170
	0.5-1.0mm	0.200	11.8	0.158
	1.0-2.0mm	0.235	11.4	0.168
	2.0-4.0mm	0.294	10.3	0.283

(dry base)
fs: fraction of the total mass below 4.0mm of particle size

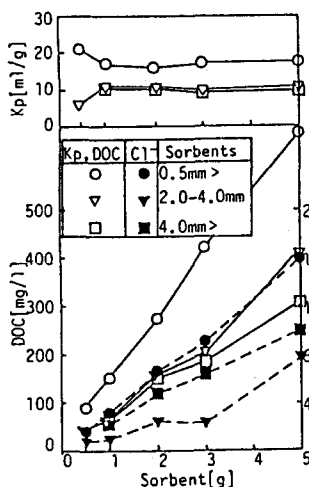


Fig.5 Effect of dissolved organic and inorganic materials on sorption coefficient(ash A)

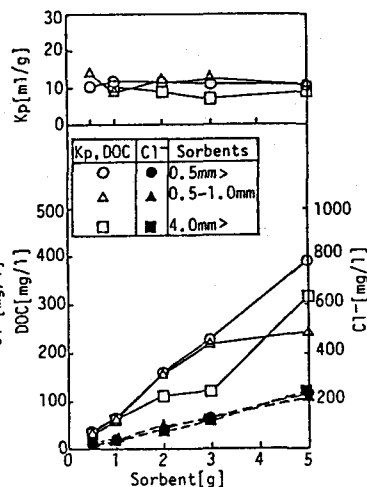


Fig.6 Effect of dissolved organic and inorganic materials on sorption coefficient(S.R.R.)

Table 3 Comparison of observed and calculated sorption coefficients

Sorbents	Kp(ml/g)	
	observed	calculated ^{*1}
ash A ^{*2}	11.6	11.3
ash B	17.3	15.0
landfilled ash	20.5	23.2
S.R.R.	10.3	11.0
mixed A ^{*3}	33.2	35.1
mixed B ^{*4}	17.5	24.8

^{*1} Kp value of each component, shown in Table 1 and Table 2, was used for calculations.

^{*2} example of calculation for ash A: $K_p = \Sigma fs_i K_{pi} = 0.262 \times 17.0 + 0.192 \times 7.5 + \dots = 11.3$

^{*3} (milk paperpack):(wood):(PE film)=1:1:1

^{*4} ("):("):(")=2:2:1

は温度の上昇と共に K_p が若干増加するが、破碎ごみと P.E. フィルムでは、温度によらず、ほぼ一定の K_p を示す。

5. 結 論

非イオン性有機化合物としてトリクロロエチレン (TCE) を用いて埋立処分場廃棄物への収着実験を行った結果、次の結論が得られた。

1) 埋立処分場廃棄物に対する TCE の等温収着式は土壌や底質に対する非イオン性有機化合物の等温収着式と同じく $S = K_p C$ で表せる。すなわち、廃棄物と水との間の TCE は分配原理による収着現象で説明できる。

2) 実験に用いた廃棄物成分の内、P.V.C. チューブおよび P.E. フィルムのような石油系合成樹脂は収着性が高いが、セルロースが主な成分である紙類および木は有機物含量が高いにもかかわらず収着性が比較的低い。焼却灰や破碎ごみは覆土や砂と比べて収着性が高い。

3) 焼却灰のみに限定すると、有機物含量と分配係数との関係は $K_p = 130 f_{om}^{0.93}$ ($r = 0.626$, $0.062 \leq f_{om} \leq 0.142$) となり、ほぼ比例関係が認められる。

4) 混合物の K_p は、それを構成する各成分の K_p を重量比で重み付けて加算することにより求められる。

5) TCE とほぼ同じ濃度で共存する他の非イオン性有機化合物 TECE による TCE の K_p への影響はない。また、 Cl^- 濃度が約 2000 mg/l 以下、DOC 濃度が約 700 mg/l 以下での溶存物質による TCE の K_p への影響はない。

6) 15~30℃の温度範囲では温度の上昇と共に焼却灰への収着性は若干上がるが、それに対し P.E. フィルムと破碎ごみに対してはほとんど変わらない。

本実験では TCE に対して収着実験を行ったが、現在取り扱われている多数の有害な非イオン性有機化合物に対してもさらに研究する必要があると思われる。

なお、本論文の一部は第43回土木学会年次講演で口頭発表した¹⁹⁾。最後に、本研究に協力していただいた当講座 松尾孝之技官及び当学科卒業生 照山伸一君に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Foppe B. DeWalle and Edward S.K. Chian; JAWWA, 73, 4, 206/211 (1981)
- 2) John C. Petura; JAWWA, 73, 4, 200/205 (1981)
- 3) Patrica V. Cline and Daniel R. Viste; Waste Management & Research, 3, 351/360 (1985)
- 4) G.K. Folkard; Wat. Poll. Cont., 85, 63/70 (1986)
- 5) 押田 勇雄編; 都市のごみ循環、日本放送出版協会、11/50 (1985)
- 6) 田中 克彦他; 水質汚濁研究、9、12、798/805 (1986)
- 7) S.M. Ridgley et. al.; Metro Toxicant Program Report No.1A, NTIS No.PB 84-103746, Aug. (1982)
- 8) S.M. Ridgley; Metro Toxicant Program Report No.1B, NTIS No.PB 84-103753, Aug. (1982)
- 9) Albert H. Brunwasser and Paul L Spence; Hazardous Waste Management, J. Jeffrey Peirce, et. al. ed., Ann Arbor Science, 121/159 (1981)
- 10) 池口 孝; 都市清掃、35、130、485/490 (1982)
- 11) Gretchen V. Sabel and Thomas P. Clark; Waste Management & Research, 2, 119/130 (1984)
- 12) B.L. Sawhney and R.P. Kozloski; J. Environ. Qual., 13, 3, 349/352 (1984)
- 13) Chiou, C.T., Porter, P.E. and Schmedding, D.W.; E.S. & T., 17, 4, 227/231 (1983)
- 14) Samuel W. Karickhoff, David S. Brown and Virgil H. Freed; Wat. Res., 13, 241/248 (1979)
- 15) Rene' P. Schwarzenbach and John Westall; E.S. & T., 15, 11, 1360/1361 (1981)
- 16) Cary T. Chiou, Louis J. Peters and Virgil H. Freed; Science, 206, 16, 831/832 (1979)
- 17) Doug R. Garbarini and Leonard W. Lion; E.S. & T., 19, 11, 1122/1128 (1985)
- 18) Cary T. Chiou and Thomas D. Shoup; E.S. & T., 19, 12, 1196/1200 (1985)
- 19) 李 東勲、田中 信寿、神山 桂一; 43回土木学会年次講演要集、第2部、946/947、1988年10月

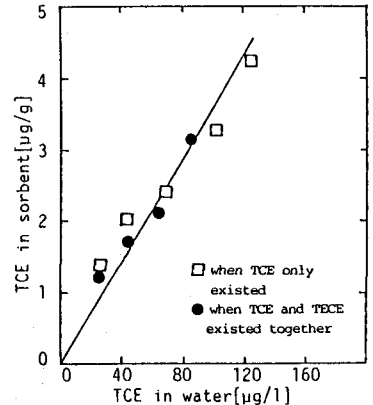


Fig.7 Effect of TECE on TCE sorption isotherm(landfilled ash;0.5mm>)

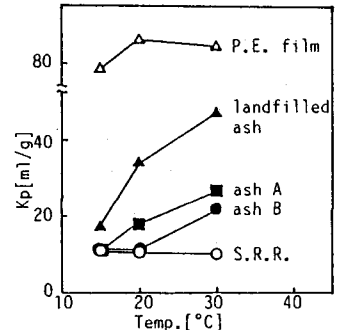


Fig.8 Effect of temperature on sorption coefficients(0.5mm>)