

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

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
西村 雅典・古谷 誠治・前田 達男

Petrochemical Wastewater which Influences the Determination of Volatile Organic Compounds

Katsumasa TANAKA, Yoshihiro SHIMONO, Kuniyoshi SUGIYAMA
Masanori NISHIMURA, Seiji FURUTANI, Tatsuo MAEDA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

著者らは、水中の揮発性有機化合物（以下、VOCsという）の測定は、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)で行っている。

VOCsの測定に際しては、採水後出来るだけ速やかに分析することを原則としているが、満水にして密栓をし冷暗所に保存しておく、一週間程度は変化がなく、その後徐々に低下していくことを、実験により確認している。

しかし、今回、同一試料の分析データ比較において、石油化学系事業所排水のなかに、満水にして密栓をし冷暗所保存でも、急激にVOCs濃度が低下した試料がみつかったので、揮散や分解の可能性も含め低下の原因について検討した。

方 法

1. VOCsの測定方法

測定は、PTI-GC/MS法により行い、その条件を表1に示した。

なお、定量及び排水への添加実験に用いた標準品は、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)の標準溶液を、必要に応じて希釈し用いた。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. 試料

石油化学系事業所排水のうち、密栓冷暗所保存でVOCs濃度が、急激に低下した試料。

表1 PTI-GC/MS法の条件

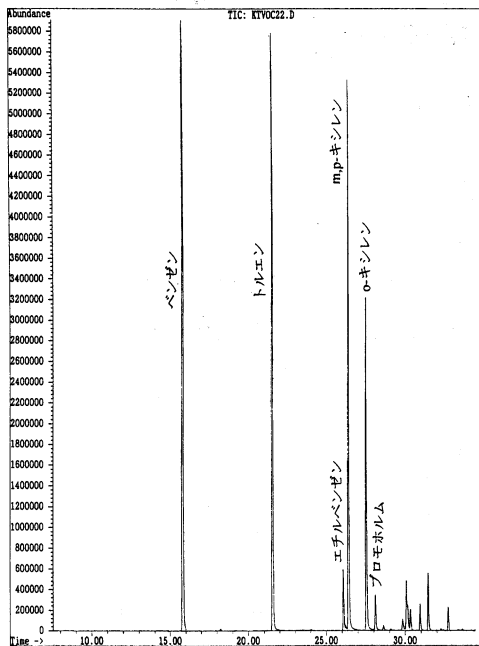
パージ・トラップ部	
装置	Tekmar社製 LSC-2000
試料量	5 mL
パージ流量	He 40mL/min.
パージ時間	10min.
トラップ管	GLサイエンス社製 G3 (活性炭、シリカゲル、テナックス)
クライオ温度	-130°C
脱着温度	180°C
脱着時間	6 min.
注入口温度	180°C

GC/MS部	
機種	GC HP社製 5890シリーズII MS HP社製 5971A
カラム	DB-1301 60m×0.25mm×1μm
カラム温度	40°C (7 min.) - 5°C/min. → 80°C → 15°C/min. → 250°C (10min.)
インターフェイス温度	280°C
キャリアーガス	He 15psi

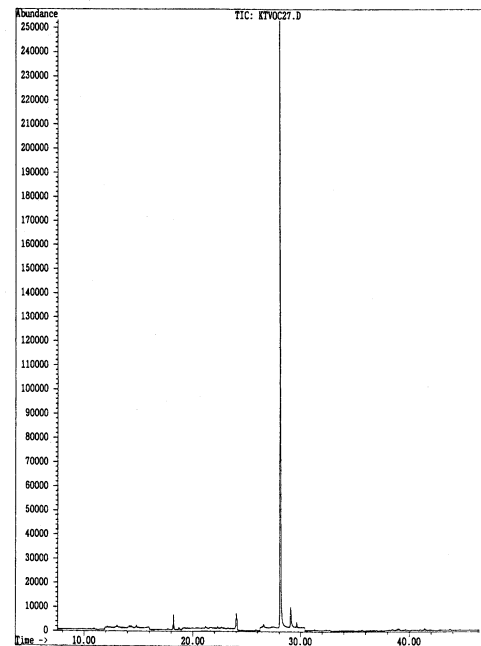
検討の発端となった最初の事例

搬入された石油化学系事業所排水を、5°Cで冷蔵保存後翌日測定したところ、ベンゼン0.12mg/Lのほか数種類のVOCsが検出された。試料の残りを8日間冷蔵保存後測定したところ、ベンゼンND(0.001mg/L未満)となっていた。

この時の、ベンゼンも含めたVOC54物質のGC/MS-



採水翌日測定



8日間冷蔵保存後測定

図1 事業所廃水中のVOC54物質の測定 (GC/MS-SIMのチャート)

SIMのチャートを図1に示す。ベンゼンのモニターイオンは78と77で、リテンションタイムは約16分である。

8日間保存の試料は、ベンゼン以外のVOCsについてもほとんどの物質でNDとなっていたが、そのなかでプロモホルム(約28分)だけは20%程度の減少で、他の物質と異なった挙動を示していた。

(チャートのスケールは縦軸のAbundanceの値を参照)

検討項目

1. 保存試料の加温、蒸留、超音波処理効果
2. 保存条件による安定性
3. 蒸留成分と残留成分の保存に与える効果

検討方法及び結果

1. 8日間冷蔵保存をしてベンゼンがNDとなっている試料を、50~60℃の温水で温めて測定したところ、図2に示すように、一部のVOCsの測定値が高くなり、ベンゼンも測定値としてはNDとなるものの、認められなかったピークがはっきりと認められるようになった。
2. 冷蔵保存をしてベンゼンが認められなくなった試料を、約10分間超音波洗浄器で処理したところ、ベンゼンのほか、数種類のVOCsのピークが認められるよ

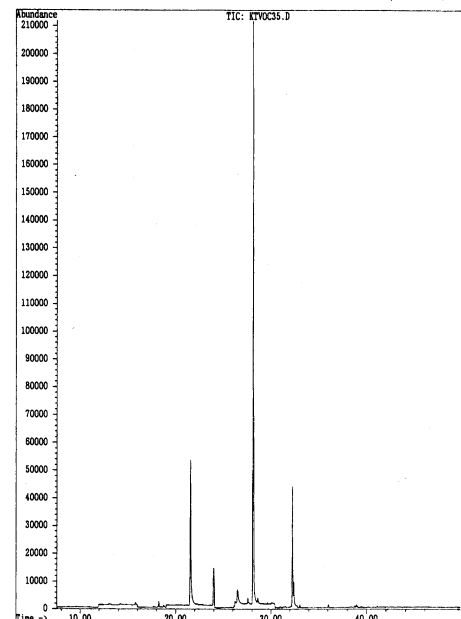


図2 冷蔵保存後の試料を加温して測定

うになった。

3. 冷蔵保存をしてベンゼンが認められなくなった試料に、VOC54物質の標準各1ppbを添加して冷蔵保存での経時変化をみた。GC/MS-SIMのチャートを図3に示すように、すでに5日後で、各ピークの大幅な低下がみられた。

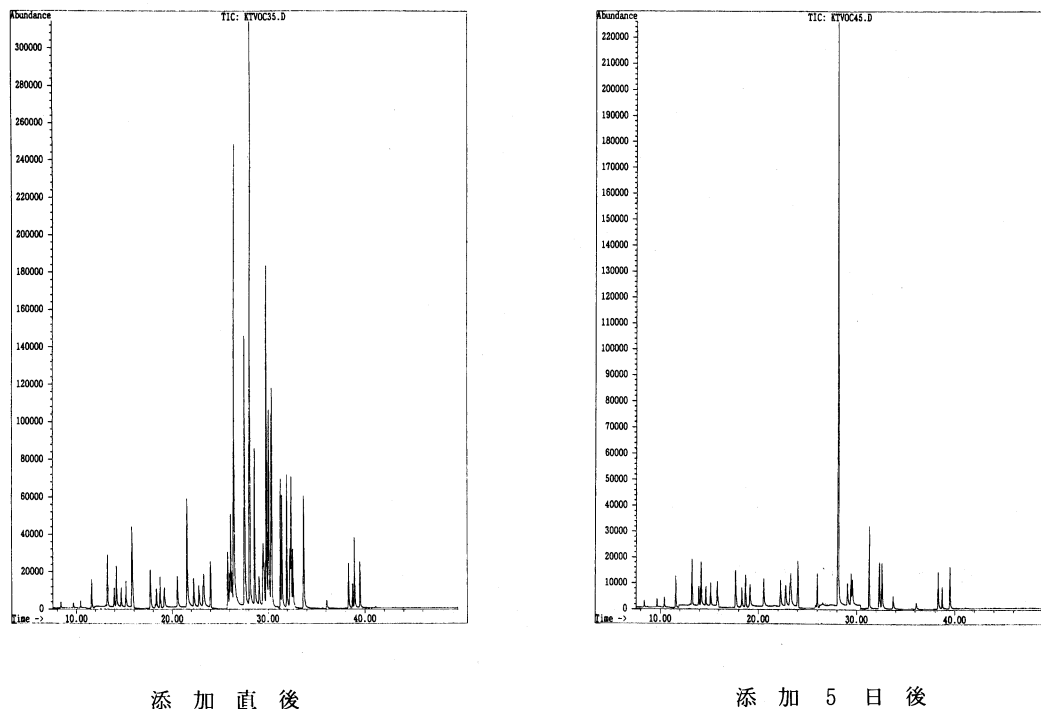


図3 事業場排水へ添加したVOC54物質標準の経時変化 (冷蔵保存)

一方、ミネラルウォーター (対照) にも同様の添加を行い経時変化をみたが、すべての物質について、ほとんど低下はみられなかった。

4. 事業所排水を蒸留して約半分留出させ、留出分と残留分にVOC54物質標準を添加して経時変化をみたところ、留出分への添加もやや低下したが、残留分への添加は大幅な濃度低下をみた。
5. 新たに石油化学系事業所排水を、満水にして密栓をした状態で複数本搬入してもらい、経時変化をみた。その結果を、表2に示した。

26日冷蔵保存の試料を直接蒸留し、留出分を測定したところ、数種類のVOCsのピークが認められるようになった。

表2 事業所排水中のベンゼンの経時変化

	冷蔵保存	室温保存
採水直後	ベンゼン 0.015mg/L	
5日後	0.013mg/L	ND (0.001未満)
26日後	ND (ピークなし)	ND (ピークなし)

まとめ

以上の検討結果から、VOCs濃度の低下は揮散や分解が主な原因ではなく、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では分析値に影響を与える物質が、含まれていることが考えられた。

また、蒸留残留分へのVOCs添加の濃度低下が大きいことから、この物質は比較的高沸点物質で、吸着又は取り込みは、低温より室温のほうが起こりやすいと考えられた。

このような現象が考えられる事業所排水は、測定への影響を防ぐため、採水後直ちに冷蔵し、速やかに測定しなければならない。

このような現象を起こす物質について、さらに検討を続けたいと考えている。