

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示13号）」で用いるフィルターの種類が測定結果に及ぼす影響

井上豪・渡口輝・玉城不二美・仲宗根一哉¹⁾

The Influence of Several Types of Filter for Measurement Results used in "Notification No. 13 of the Environment Agency"

Go INOUE, Akira TOGUCHI, Fujimi TAMAKI, and Kazuya NAKASONE

要旨：昭和48年2月17日環境庁告示13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」で使用されるガラス繊維ろ紙について、5種類の製品を用いて試験を行ったところ、有機バインダー処理がされたガラス繊維ろ紙において、一部の農薬の吸着が認められた。また、同様の試験をメンブレンフィルターについても行ったところ、セルロース混合エステル製のフィルターもいくつかの農薬を吸着した。農薬混合標準液を用いた吸着試験の結果から、オクタノール/水分配係数(logPow)が高い農薬ほど、より強固にフィルターに吸着する傾向があることが示唆され、logPowが高いPCBについてもフィルターへの強固な吸着が確認された。土壌懸濁液について、各種フィルターを用いたろ過後のろ液の粒度分布を測定したところ、カタログ上の仕様では同等の1μm以上の粒子を保留するとされるフィルターでも、ろ液の粒度分布に相違が見られた。この粒度分布の違いは鉛やカドミウム等の重金属の測定結果に影響を及ぼすことが確認された。

Abstract : We examined glass fiber filters used in Notification No.13 of the Environment Agency, and then found glass fiber filters with binder adsorb some pesticides. We also examined membrane filter and found mixed cellulose ester membrane filter adsorb some pesticides too. Results of adsorption test show that pesticides with high Octanol-Water Partition Coefficient tend to be strongly adsorbed to filters. PCBs, also high Octanol-Water Partition Coefficient was adsorbed strongly to filters. Results of grading analysis show manufacturers or spec of the filters affect retention particle size though they are described as those retain over 1 μm particles in the catalogue. This differences cause a fluctuation in measurement of heavy metals, such as lead and cadmium.

Key words : Notification No. 13 of the Environment Agency, solid-liquid separation, glass fiber filter

I はじめに

廃棄物の処理及び清掃に関する法律（昭和45年12月25日法律第137号）において、その廃棄物が特別管理産業廃棄物に該当するかどうか、管理型産業廃棄物最終処分場に埋め立てを行ってよいか等を判断するための方法として、昭和48年2月17日環境庁告示13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（以下「告示試験法」という）」が示されている。告示試験法では検液のろ過について「ガラス繊維ろ紙であること」と、「孔径が1μmであること」が指定されている。しかし、使用するガラス繊維ろ紙の製造業者や種類によって測定値に違いが生じる可能性がある。そこで、今回我々は同等のろ過性能を持つとされるガラス繊維ろ紙5種類について、同一のサンプルをろ過し、ろ紙の種類の違いが測定結果に及ぼす影響を確認した。

また、告示試験法が近年中に変更される可能性があり、土壌汚染対策法（平成14年5月29日法律第53号）で定める土壌の汚染にかかる環境基準について（環境庁告示46号）

に規定されている溶出試験で用いる孔径0.45μmのメンブレンフィルターへ変更する事が検討されているため、孔径0.45μmのメンブレンフィルターについても同様の試験を行った。

II 方法

1. 試験対象

表1に示す1μm以上の粒子を保留するとされているガラス繊維ろ紙（Aのみ自然ろ過、その他は吸引ろ過）及び、表2に示す孔径0.45μmのメンブレンフィルター。

表1. 比較試験を行ったガラス繊維ろ紙

	A社			B社	
	A	B	C	D	E
質量(g/m ²)	110	55	70	143	139
厚さ(mm)	0.44	0.21	0.21	0.675	0.73
保留粒子径(μm)	1 ^{*1}	0.6 ^{*1}	0.6 ^{*1}	1 ^{*2}	1.2 ^{*2}
有機バインダー処理	無し	無し	有り	無し	無し

※1 JIS P 3801で規定された硫酸バリウムなどを自然ろ過した時の漏洩粒子径により求めたもの。これが0.6μmの場合、吸引ろ過時には保留粒子径が1μmになるとのこと(A社担当者より)

※2 Particle retention rating at 98% efficiency(B社ホームページより。測定条件は不明)

1) 現所属：沖縄県環境生活部環境保全課

表2. 比較試験を行ったメンブレンフィルター

	A社	C社	
	F	G	H
材質	セルロース混合エステル	PVDF ^{※2}	PTFE ^{※3}
孔径(μm)	0.45	0.45	0.45
膜厚(μm)	145	125	65
透水量(mL/min/cm ²) ^{※1}	45	29	15

※1 Fは25℃、-0.069MPaの条件下、G、Hは20℃68.94kPaの条件下で透水試験を行っている

※2 ポリビニルジフロリド製

※3 ポリテトラフルオロエチレン製

2. 調査項目

シマジン, チオベンカルブ, 有機リン系農薬 (EPN, パラチオン, メチルパラチオン, メチルジメトン), PCB, 粒度分布, 全蒸発残留物, 鉛, カドミウム.

3. 試験方法

- (1) 農薬: 10 ppb に調整した農薬混合標準水溶液 100 ml を各種フィルターに通水し, ろ液を固相カラム (Oasis HLB) で抽出. 通気乾燥後アセトン 3 ml で溶出, 1 ml まで濃縮して GC/MS (Shimadzu GC/MS QP2010) を用いて測定.
- (2) PCB: 4 ppb に調整した KC-300・400・500・600PCB 混合標準水溶液 250 ml を各種フィルターに通水し, ろ液を固相カラム (Bond Elut Nexus) で抽出. 通気乾燥後ヘキサン 5 ml で溶出, 1 ml まで濃縮して GC/ECD (Shimadzu GC-2010/ECD) を用いて測定.
- (3) 粒度分布: 国頭マージ土壤 5 g に水 20 ml を加えた模擬

汚泥について, 重量体積比 10% となるように分散剤のヘキサメタリン酸ナトリウムを含む水を加え, 6 時間振とう. その後, 各種フィルターでろ過し, ろ液をレーザー回折/散乱法 (Shimadzu SALD-3000S) によって測定.

- (4) 全蒸発残留物: 国頭マージ土壤 5 g に水 20 ml を加えた模擬汚泥について, 重量体積比 10% となるように分散剤のヘキサメタリン酸ナトリウムを含む水を加え, 6 時間振とう後各種フィルターでろ過. ろ液を磁器製蒸発皿に取り, 105 °C で 2 時間加熱後の重量を測定.
- (5) 鉛・カドミウム: 国頭マージ土壤 5 g に水 20 ml を加えた模擬汚泥について, 重量体積比 10% となるように純水を加え, 6 時間振とう後, 各種フィルターでろ過. ろ液について硝酸一過塩素酸で前処理し, 電気加熱原子吸光度計 (日立ハイテック Z-2000) により測定.

III 結果

1. 農薬

有機リン系農薬及びシマジン・チオベンカルブ含有水溶液をフィルターに通した場合は表3及び表4のとおりで, Cの有機バインダー処理ガラス繊維ろ紙において回収率の大幅な低下が確認されたほか, Fのセルロース混合エステル製メンブレンフィルターにおいても大幅な回収率の低下が確認された.

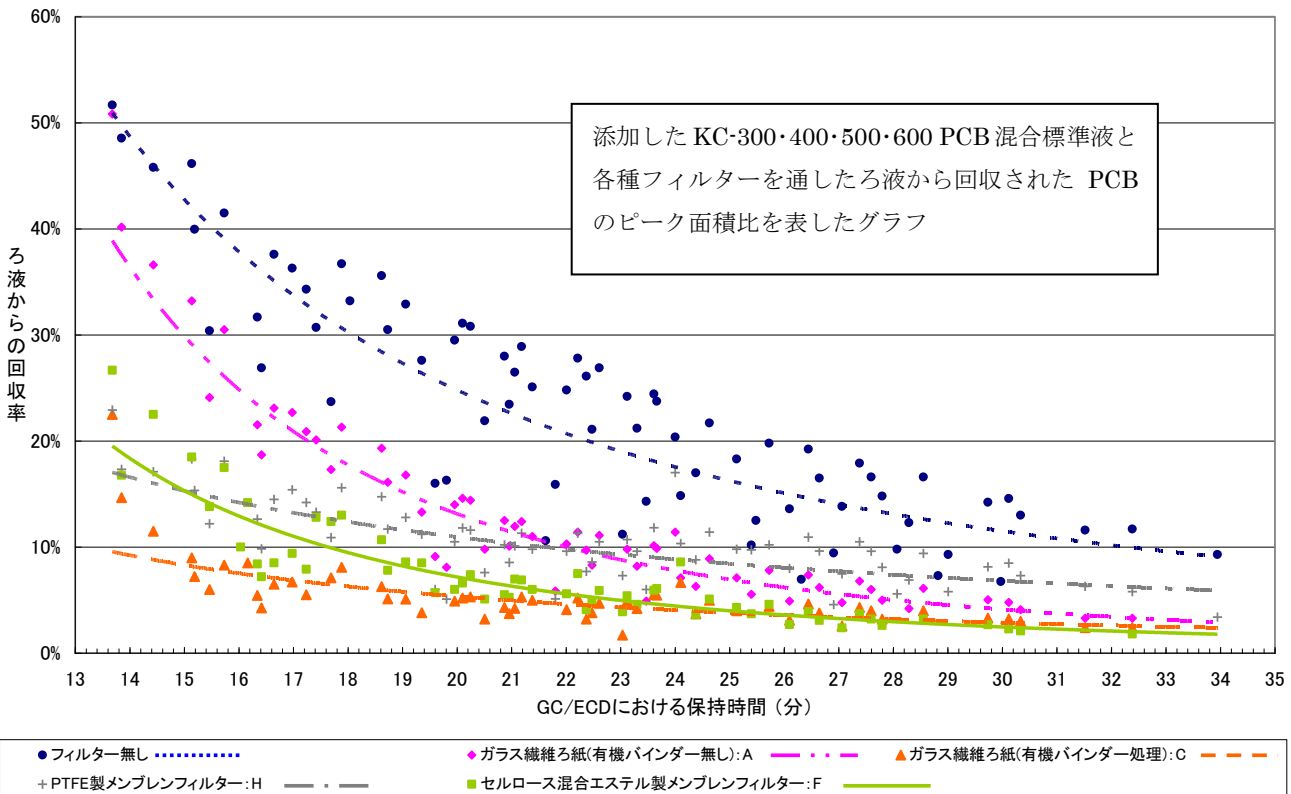


図1. PCB 添加回収試験結果

表3. 農薬回収率結果(ガラス繊維ろ紙)

	A (n=3)	B (n=3)	C (n=3)	D (n=3)	E (n=3)
メチルジメトン	112%	93%	92%	116%	112%
シマジン	94%	103%	91%	102%	102%
メチルパラチオン	100%	99%	78%	104%	105%
チオベンカルブ	91%	95%	66%	96%	95%
パラチオン	93%	94%	57%	92%	92%
EPN	75%	74%	23%	71%	69%

表4. 農薬回収率結果(メンブレンフィルター)

	F (n=3)	G (n=3)	H (n=3)
メチルジメトン	123%	94%	94%
シマジン	111%	102%	102%
メチルパラチオン	57%	97%	95%
チオベンカルブ	41%	93%	87%
パラチオン	33%	98%	94%
EPN	12%	64%	80%

2. PCB

PCBについてはフィルター以外への吸着も多く、図1のとおりフィルターを通さないブランクでも回収率は50%に満たなかった。フィルターを用いてろ過したものはさらに回収率が低下し、特に有機バインダー処理がされたガラス繊維ろ紙及びセルロース混合エステル製のメンブレンフィルターでろ過したものでは大部分のPCBの回収率が10%に満たなかった。

3. 粒度分布

粒度分布について、ろ過前の原液では図2のとおり、原液中に含まれる粒子の体積のうち、およそ30%が2~5μmの粒子、およそ20%が5~10μm、10~50μmの粒子となっていた。Aでろ過したろ液は図3のとおりで、カタログ上1μm以上の粒子は通過しない事になっているが、1μm以上の粒子が全体のおよそ30%の体積で含まれていた。同様にBでは図4のとおり約10%、Cでは図5のとおり約20%の粒子が1μm以上の粒子となったが、図6に示すDではおよそ2%、図7に示すEではおよそ5%にとどまっていた。メンブレンフィルターによるろ過を行ったろ液では粒子量が少なすぎるために当所で所有する粒度分布計の測定領域外となってしまった。そのため、ここに示した図8の値については参考値とする。

4. 全蒸発残留物

全蒸発残留物は分散剤等の水溶性の塩類も含む値となっており、この値でのろ過性能の比較は困難であるため、各ろ液の全蒸発残留物からメンブレンフィルターのろ液の値を引いたもの、すなわち0.45μm以上の粒子の量で比較を行った。結果は表5に示すとおり、自然ろ過で1μm以上の粒子を保持するとされるAについて、他のガラス繊維ろ紙よりも値が大きくなる事が確認された。

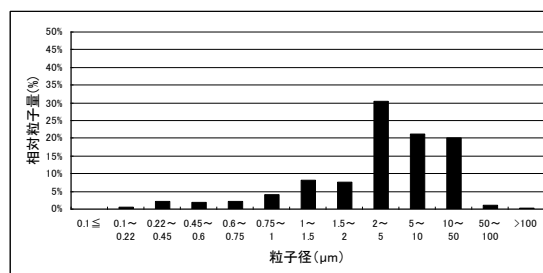


図2. ろ過前原液 粒度分布

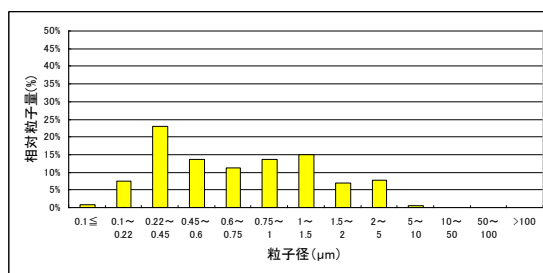


図3. ガラス繊維ろ紙Aろ液 粒度分布

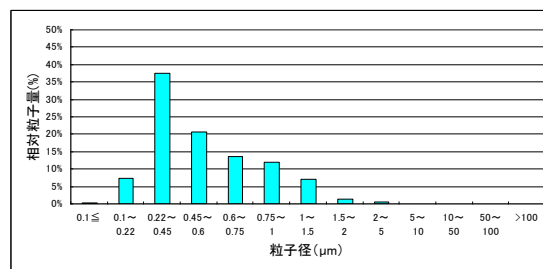


図4. ガラス繊維ろ紙Bろ液 粒度分布

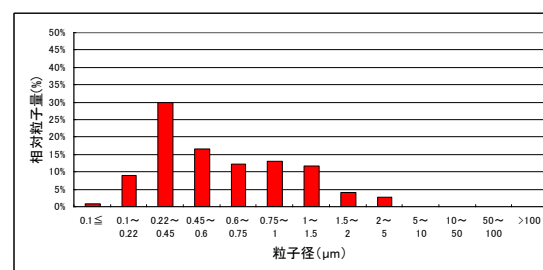


図5. ガラス繊維ろ紙Cろ液 粒度分布

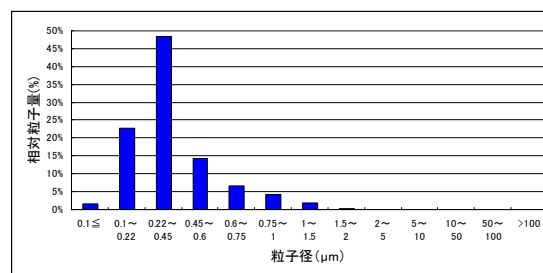


図6. ガラス繊維ろ紙Dろ液 粒度分布

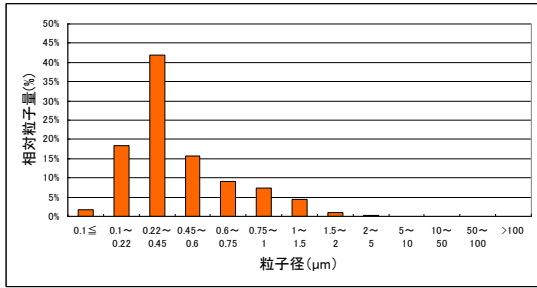


図7. ガラス繊維ろ紙Eろ液 粒度分布

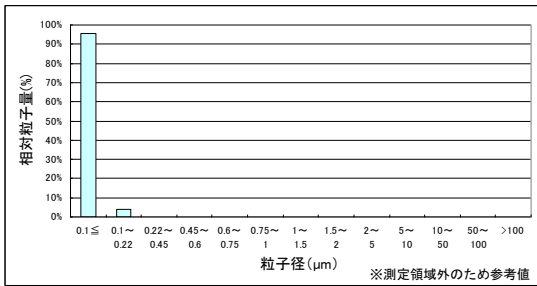


図8. セルロース混合エステル製メンブレンフィルターFろ液 粒度分布

5. 鉛・カドミウム

各種フィルターでろ過したろ液について、硝酸一過塩素酸処理後、電気加熱原子吸光光度法による測定を行った結果は表6のとおりで、Aのろ液では他のろ紙を用いてろ過したろ液に比べて鉛、カドミウム共に高い値となった。

IV 考察及び追加試験結果

告示試験法の中では、使用するろ紙について、「孔径1マイクロメートルのグラスファイバーフィルターペーパー」という指定しかされていないが、カタログ上同じ仕様を持つとされるガラス繊維ろ紙であっても、ろ液の農薬や重金属の測定結果等に相違が発生した。

まず、農薬の測定結果について、回収率の低下したCとFについて、フィルターへ吸着したのか、フィルター上で分解したのかを確認するため、それぞれ試験に用いたフィルターについて、Cはアセトン、Fはエタノールを用いて抽出処理を行い、その抽出液について測定を行った。なお、CとFで抽出溶媒が異なるのはFのフィルターがアセトンでは完全に溶解してしまうためである。

結果は表7のとおりで、それぞれのフィルター抽出液から回収率の低下した農薬が検出され、回収率が低下した農薬はフィルター上で分解したわけではなく、フィルターへ吸着していた事がわかった。また、表7に示すとおり、吸着量が多い農薬ほどオクタノール/水分配係数が高い傾向が見られた。そこで、関東化学 農薬混合標準液 59 (75

種農薬混合標準液)を用いてフィルターへの吸着試験を行ったところ、図9のとおり、オクタノール/水分配係数とフィルターへの吸着量には強い相関が見られた。

同じくオクタノール/水分配係数の高いPCBについては図1に示したとおり、フィルターを用いなくても、回収率の低下が見られており、細かいデータについては省略するが、試験に用いたガラス容器や固相抽出装置のラインなどへの吸着が確認された。それに加えてフィルターを通した場合ではフィルターへのPCBの吸着量が多く、中でも有機バインダー処理がされたガラス繊維ろ紙Cと、メンブレンフィルターへの吸着量が特に多かった。なお、セルロース混合エステル製メンブレンフィルターでは、ヘキササンでは抽出されず、フィルターそのものをアルカリ加水分解しなければ回収することができなかつたほどの吸着が確認された。

ろ液の粒度分布はろ紙のろ過能力を表すものになるが、メーカーやろ過の方法(自然ろ過、吸引ろ過)によっても大きな差が生じていた。本来すべてのガラス繊維ろ紙は1μm以上の粒子を保留するとされているが、A社によればガラス繊維ろ紙はその構造上、孔径を正確に定めて製作することは困難とのことであり、規定の粒子の大部分を保留できるか否かによって性能を定めているとのことであった。本県では粒子の細かい国頭マージ土壌やクチャなど粘

表5. 全蒸発残留物

単位:g/L	ろ過前原液	A	B	C	D	E	0.45μm MF
全蒸発残留物	31.2	13.6	10.3	10.7	9.5	10.6	7.8
0.45μm以上の粒子の重量	23.5	5.9	2.5	2.9	1.8	2.9	-

表6. 鉛及びカドミウム溶出試験結果

単位:μg/L	ろ過前原液	A	B	C	D	E	0.45μmMF (セルロース混合エステル)ろ液
鉛	299	177.6	37.3	44.2	35.7	45.3	11.4
カドミウム	1.22	1.01	0.51	0.51	0.5	0.54	0.32

表7. ろ紙抽出液農薬測定結果

	log Pow	C	F
		アセトン抽出液	エタノール抽出液
メチルジメトン	1.32	ND	7%
シマジン	1.96	2%	2%
メチルパラチオン	2.86	12%	92%
チオベンカルブ	3.42	21%	85%
パラチオン	3.8	28%	103%
EPN	4.78	65%	108%

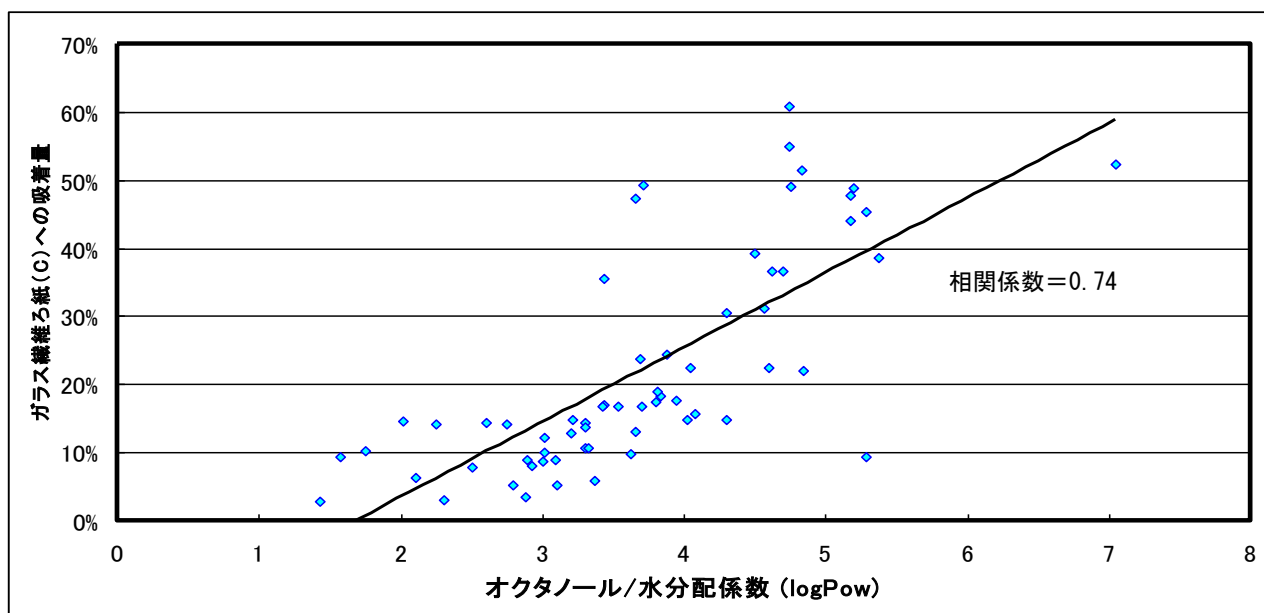


図9. 有機バインダー処理ガラス繊維ろ紙 (C) への吸着量とオクタノール/水分配係数との相関

土質の土壌が多く、それらが廃棄物処分場の覆土等に使用されている場合、この粒子の漏洩が重金属の測定結果に影響を及ぼすことがあるため、ろ紙のろ過能力のバラツキが測定結果に影響する事が示唆された。実際に国頭マージ土壌懸濁液を使用したろ過能力試験において、ろ過能力の違いは全蒸発残留物量の相違として現れたほか、鉛やカドミウムの測定結果にも影響していることが確認された。

V まとめ

以上の結果から、告示試験法で使用するガラス繊維ろ紙については、製造会社や有機バインダー処理の有無など様々な要因で測定値に相違を生じることがわかった。メンブレンフィルターは設定した孔径以上の粒子をほぼ100%除去する事が可能な絶対ろ過なので、今後の改正でガラス繊維ろ紙からメンブレンフィルターへの置き換えが行われれば、重金属類の測定におけるバラツキが減ることが期待される。しかし、使用するメンブレンフィルターの材質によっては農薬等の吸着を起こす可能性があることから、フィルターの材質に注意しなければ有機化合物について前処理時に誤差を生じる可能性がある。これは現在メンブレンフィルターを用いると規定されている土壤汚染対策法の溶出試験についても同様のことが言える。また、PCB については現在の方法ではフィルターの種類にかかわらず、器具・容器への吸着が著しく多いため、どのフィルターを使用しても正確な評価を行うことが難しいと思われる。そのため、底質調査法と同じく含有量によって有害性の評価を行うことが必要ではないかと思慮される。

告示試験法は最後の改正が昭和51年と35年以上も前で、

この間の測定技術の向上や新たな知見を受けて、近年中の改正を予定しており、環境省から告示改正の検討業務を受託した一般社団法人廃棄物資源循環学会検査法部会において様々な検討を行っているとのことである。なお、今回の試験結果の大部分については全国環境研協議会企画部会からの依頼を受けて、一般社団法人廃棄物資源循環学会検査法部会へ情報提供済である。

<謝辞>

試験を行うにあたって、告示試験法で改正を検討している部分について御教示いただいた貴田晶子元国立環境研究所特別客員研究員（現職：愛媛大学農学部客員教授）にこの場を借りて御礼申し上げます。

VI 参考文献

社団法人 日本環境測定分析協会（1996）産業廃棄物分析マニュアル

社団法人 日本環境測定分析協会（2009）改訂新明解分析実務者のための環境分析技術手法