

土壌ガス中の揮発性有機化合物の微量分析方法

中牟田啓子¹・福嶋かおる¹
木下 誠¹・松原英隆¹

A Trace Analysis of Volatile Organic Compounds in Soil Gas

Keiko NAKAMUTA, Kaoru FUKUSHIMA,
Makoto KINOSITA and Hidetaka MATUBARA

要 旨

揮発性有機塩素化合物(VOC)による土壌・地下水の汚染は、全国で広く発生している。汚染調査の際には、土壌ガス分析が多く用いられ、福岡市でも検知管法やヘキサン固定法を利用して調査してきた¹⁾。しかしこれらの方法は、同時に多成分分析ができなかったり、超微量分析が不可能であるため、汚染物質や汚染源が把握できる場合には利用できるが、未知の汚染源調査には利用できない。そこで今回、より高感度の分析方法として炭素樹脂吸着管に土壌ガスを吸着濃縮させたのち熱脱離し、GC/MSで分析する方法について検討したところ良好な結果が得られた。

Key Words : 揮発性有機化合物 Volatile Organic Compounds,
土壌ガス Soil Gas, ガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリー GC/MS
炭素樹脂吸着管 Adsorption Tube Packed with Activated Charcoal

1 はじめに

トリクロロエチレン (TCE) およびテトラクロロエチレン (PCE) 等の揮発性有機系化合物 (VOC) による土壌・地下水の汚染は、全国各地で発生している。VOC による土壌・地下水汚染が明らかとなった場合、汚染の広がりや濃度レベルを把握することが住民の健康被害を防止する上で重要である。このとき、比較的簡易な方法で目的化合物を分析できることから土壌ガス調査がしばしば利用されてきた。

土壌ガス調査法で最もよく利用されているものとして検知管法がある。これは市販の検知管を用い、現場で目的ガスを分析する方法で、安価かつ簡易な操作で分析できるという利点がある一方、低感度で一成分のみしか分析できないという欠点もある¹⁾。また、多成分分析が可能な方法としては一定体積 (100ml 程度) の土壌ガスをヘキサンに通気して目的成分を吸収させた後ヘキサン層をガスクロマトグラフィで分析するヘキサン固定法があり、感度的には検知管法よりすぐれているが化合物に

よってはヘキサンのピークと重なり測定できないものもある。ただし、この方法も最終的な分析試料は 10ml 程度のヘキサン溶液となり、その 1 ~ 2 μ l を GC/MS 等で分析するため定量下限値の低減には限界がある。従って、汚染が推察される場所ではこれらの方法を用いた調査が可能であるが、汚染源が予想できない場合には利用できない。

水中の揮発性有機化合物の多成分・高感度分析法としてパーティトラップ法があるが、その1つの方法として、水中の揮発性有機化合物を炭素樹脂に吸着させた後熱脱離して GC/MS で定量する方法 (炭素樹脂吸着法) がある。この方法はパーティ吸着した揮発性有機化合物の全量を検出部に導入できるため、高感度分析が可能であり、分析操作も簡便である。本研究では、この活性炭素樹脂に現場で直接土壌ガス中の有機塩素化合物を吸着させ密封して試験室に持ち帰った後、熱脱離して GC/MS で分析する方法について検討した。

II 実験方法

2.1 予備実験

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課

濃度 100mg/l の VOC 混合標準ペンタン溶液(成分は表 1 の 19 化合物) 20.6 μ l を純ヘリウム 3 L を入れたテドラーバッグ内で気化させ, 更にこれをテドラーバッグ内で 1000 倍に希釈したものを予備実験用試料とした. 図 1 に示す吸着管に, これらのテドラーバッグを連結させ, ガス採取器で 100ml のガスを吸収しながら試料中の VOC 成分を吸着させた. 図中に示す検知管はガス補集の速度を調節するためのものである. 吸着管は, Carbotrap 300 (Supelco 製 充填剤 CarbotrapC, CarbotrapB, Carbosieve S III) を用いた.

試験室に持ち帰った吸着管は熱脱離装置に固定し, ヘリウムガス (20ml/min) を通気しながら, 280 $^{\circ}$ C で 3 分間パージした. 脱離した VOC は 2 次濃縮管 (Carbotrap 201 Supelco 製 充填剤 CarbotrapB, Carboxen1000) に濃縮し, さらに 325 $^{\circ}$ C で 4 分間熱脱離し GC/MS で分析した. GC/MS 分析条件は以下の通りである.

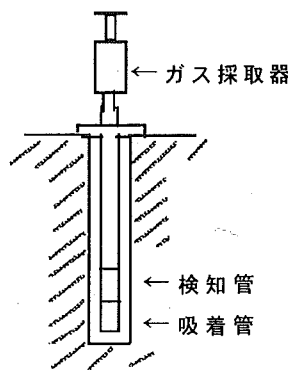


図 1 土壌ガス採取方法

GC/MS : 島津製 GC-14A/QP2000

熱脱離装置 : Supelco 製 ACEM モデル 900/901-FF

使用カラム : QUADREX 製 HALOMATICS

007-624 (0.32mm \times 30m, 3.0 μ m)

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C (2min) - 10 $^{\circ}$ C/min - 180 $^{\circ}$ C (0min)

VOC 分析の際の検量線は VOC 混合標準溶液 (0.1 ~ 10mg/l, メタノール溶液) 約 0.5 μ l を直接吸着管に注入して GC/MS 分析を行い, 各成分の負荷量とピーク面積から作成した.

2.2 モデル調査

モデル調査は, 図 2 に示す PCE による汚染地区で行った. 調査地点にボーリングバーで直径 2cm 深さ 85cm の穴をあけ, 時計皿でふたをし, 10 分後に図 1 に示すような方法でガス試料 (100ml) を補集した. 吸着管は密封容器に入れ冷蔵保存して実験室に持ち帰り, 上記のような条件で VOC を分析した.

III 結果及び考察

3.1 予備実験結果

炭素樹脂吸着法を用いた場合の分析精度を調べるため, 2.1 で調整したガス試料を用いて, 5 回繰り返し測定を行い, ばらつき及び検出下限値について検討を行っ

た. その結果を表 1 に示す. 相対標準偏差 (RSD%) はほとんどの化合物において 20 % 以下であり, 中でも地下水汚染の報告例が多い TCE や PCE の値はそれぞれ 7.9, 13 % でばらつきは少なかった. また, 標準偏差の 3 倍から検出下限値を求めると, 最も高いものは p-キシレンの 0.481ppb (v/v) で, 最も低いものは, プロモホルムの 0.07ppb (v/v) であった. また, TCE や PCE についてはそれぞれ, 0.15, 0.10ppb (v/v) であり, 市販の検知管の下限値が, 250, 200ppb (ガス量 100ml の場合) であることから, これらの化合物については検知管の約 2000 倍の高感度で測定できることがわかった.

3.2 モデル調査結果

図 2 に示す汚染地区で, PCE 用検知管と炭素樹脂吸着法で土壌ガス調査を行った. PCE 用検知管で分析すると, クリーニング所跡地の地点②では 40 ~ 100ppm の PCE が検出され, 十数メートル離れた地点③, ④, ⑤では 3, 4.8, 2.4ppm であり, さらに離れた地点 (地点⑧, ⑨) では 0.5ppm 程度であった. 同じ地点で, 樹脂吸着法で分析したところ, 地点③, ④, ⑤は 3.4, 5.4, 2.2ppm, 地点⑧, ⑨は 0.29, 0.27ppm の PCE が検出され, 検知管では全く検出されなかった地点①, ⑥, ⑦, ⑩においても 0.0065, 0.0022, 0.0082, 0.0074ppm 検出された.

また, これらの地点では PCE の微生物分解生成物で

表 1 炭素樹脂吸着法による相対標準偏差 (RSD%) および検出下限値

| No | 化合物名 | RSD (%) | 検出下限値 (v/vppb) |
|----|------------------|---------|----------------|
| 1 | 1,1-ジクロロエチレン | 13 | 0.20 |
| 2 | t-1,2-ジクロロエチレン | 9.4 | 0.08 |
| 3 | シス-1,2-ジクロロエチレン | 15 | 0.18 |
| 4 | クロロホルム | 13 | 0.14 |
| 5 | 1,1,1-トリクロロエタン | 10 | 0.10 |
| 6 | 四塩化炭素 | 16 | 0.14 |
| 7 | 1,2-ジクロロエタン | 24 | 0.45 |
| 8 | トリクロロエチレン | 7.9 | 0.15 |
| 9 | 1,2-ジクロロプロパン | 12 | 0.31 |
| 10 | プロモジクロロメタン | 13 | 0.20 |
| 11 | t-1,3-ジクロロプロペン | 19 | 0.21 |
| 12 | cis-1,3-ジクロロプロペン | 17 | 0.24 |
| 13 | 1,1,2-トリクロロエタン | 5.0 | 0.12 |
| 14 | テトラクロロエチレン | 13.0 | 0.10 |
| 15 | ジプロモクロロメタン | 8.9 | 0.15 |
| 16 | o,m-キシレン | 3.3 | 0.47 |
| 17 | p-キシレン | 3.6 | 0.48 |
| 18 | プロモホルム | 7.3 | 0.07 |
| 19 | p-ジクロロベンゼン | 10 | 0.08 |

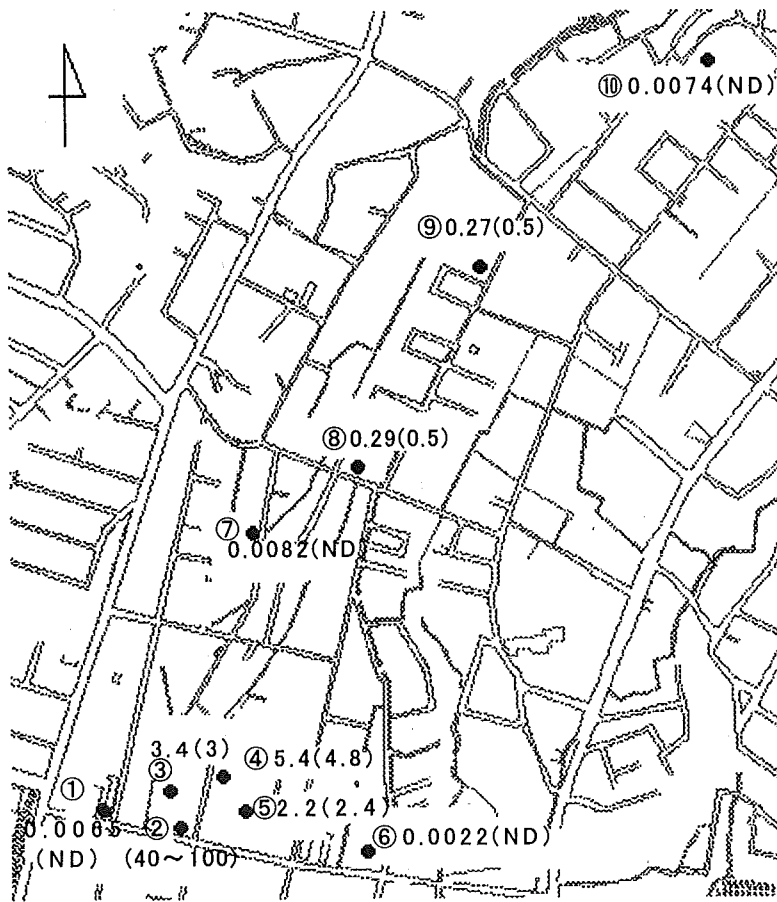


図2 土壌ガス調査地点及びPCE濃度

(●: 調査地点, ①~⑩地点番号

数字: 樹脂吸着管法で分析したPCE濃度 (ppm)

(数字): 検知管で調べたPCE濃度 (ppm)

ある TCE やジクロロエチレン (DCE) も同時に検出された。例えば、PCE 濃度が最も低かった地点⑥からも TCE 0.0003ppm, cis-1,2-DCE 0.0005ppm と微量であるが検出

された。

以上の結果より、炭素樹脂吸着管に土壌ガスを吸着させ GC/MS 分析を行うことにより簡便な操作で極微量の VOC 化合物を、多成分同時に分析することが可能であり、地下水汚染の際の汚染源調査や、土壌汚染の有無の調査等に有効な手段となりうることが明らかとなった。

IV まとめ

炭素樹脂吸着管に土壌ガスを吸着濃縮させたのち熱脱離し、GC/MS で分析する方法について検討した結果以下のことがわかった。

(1) 繰り返し測定を行った結果、ほとんどの化合物で RSD20%以下ではらつきは少なかった。さらに検出下限値を求めると地下水汚染事例の多い TCE や PCE については、検知管の約 2000 倍の感度で測定できることがわかった。
 (2) PCE による地下水汚染現場で土壌ガス調査を行った結果、検知管では不検出の地点においても PCE 土壌ガス中の VOC を測定する事ができた。従って、この方法は簡便な操作で極微量の VOC 化合物を、多成分同時に分析することが可能であり地下水汚染源調査等の際に有効な手段となりうることが明らかとなった。

文 献

1) 中牟田啓子, 小林登茂子, 松原英隆, 宮原正太郎: 環境化学 Vol.3, No4, 717(1993)