

土壌中のトリクロロエチレン等の定量 —ヘッドスペース法による溶出試験方法—

中西 成子, 日野 隆信

Determination of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil —Investigation of Elution Test by Means of Head-space Method—

Shigeko NAKANISHI and Takanobu HINO

I はじめに

近年, 低沸点有機塩素化合物とくにトリクロロエチレン, テトラクロロエチレンおよび1, 1, 1-トリクロロエタン(以下トリクロロエチレン等とする)による地下水の汚染が広範囲に広がっていることが明らかになった。

トリクロロエチレン等による地下水の汚染機構を解明するには, 土壌中のトリクロロエチレン等を分析することが不可欠であるにもかかわらず公定法などで統一された方法がなく, 水蒸気蒸留法, 溶媒抽出法, ヘッドスペース法, パージトラップ法などから任意の方法で行なわれている。「地下水汚染物質土壌中分析法検討調査結果報告書」¹⁾では, これらの分析法のうち水蒸気蒸留法, 溶媒抽出法, ヘッドスペース法の比較を行なって問題点を指摘している。その後, 精油定量器具によるヘキササン抽出法²⁾, 超音波照射・溶媒抽出法³⁾, ヘッドスペース法⁴⁾など試験操作の改良による分析精度の向上の検討が報告されているが, 実試料へ適用するには試料の保存方法, トリクロロエチレン等の土壌への吸着⁶⁾⁷⁾などの問題が残っている。

土壌の場合試料の保存が難しく, 保存中に起こるトリクロロエチレン等の揮散が, 誤差の大きな要因となる¹⁾。-20°Cで, アンブルまたはバイアルを保存容器とすれば, 揮散を防ぐことが可能であるとされているが¹⁾, 従来の分析法に適用するには, 採取現地での操作, 測定容器への分取など実用面で困難がある。

土壌のように固体物質をマトリックスとする試料中の目的成分の分析には, マトリックスに強く吸着・結合して水に溶出しにくい成分まで分析する全分析と, 水に可溶な成分だけを対象とする溶出分析とがある。汚染土壌を現場で採取した経験では, 試料土壌中のトリクロロエチ

レン等は大気中で刻一刻と失われてしまうので, 保存性と簡便性を優先する試験法が必要である。

保存中の揮散を防ぎ, 簡便に多数の検体を処理することができる, ヘッドスペース法による溶出試験方法について検討を行なった。

II 実験方法

1. 試料

土壌は宅地造成地の地層から採取し, 有姿のまま使用した。Table 1 に, 供試土壌の特性を示した。測定法は次の方法による。水分: 105~110°Cで2時間加熱, 強熱減量: 水分測定試料を600±25°Cで2時間加熱により測定。またこれらの土壌は予めトリクロロエチレン等を含含有していないことを確認した。

Table 1 Properties of soil samples

	Depth (-m)	Moisture (%, 110°C)	Ignition loss (%, dry base)
Sand	7~8	10.7	2.0
Clay	14~15	45.7	9.7
Kanto loam	1.5	51.2	13.8
Surface soil	0.5	47.4	18.2

2. 試薬

(1) 精製水: ヤマト製オートスチルWAU-12型(石英二段蒸留方式)で使用直前に製造のもの。

(2) メタノール: 和光純薬製トリハロメタン測定用

(3) ECD用標準液: 関東化学製水質試験用を用いて, 通達法⁸⁾に準じて調製する。

(4) FID用標準液: ガスクロ工業製標準試薬のトリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 1, 1, 1-トリクロロエタンを各々2g秤量し, メタノールで10mlとする。これを標準原液とし, メタノールで順次希釈する。

3. 器具および装置

千葉県衛生研究所

(1991年12月20日受理)

(1) バイアル：容量100mlの注射用バイアル（口外径19.5mm，全容量123.5ml）に，水を80ml入れ，メニスカスの最上部にテープを貼り，テープに沿ってガラスペンでメスアップのための標線を描く。

(2) バイアル用ゴム栓：厚さ2mm，外径20mmの円盤型のシリコンゴム製（市販品）を60～70℃で24時間乾燥したもの。

(3) バイアル用テフロンシート：厚さ0.2mm，外径20mmの円型のテフロンシート（市販品）を60～70℃で24時間乾燥したもの。

(4) ガスクロマトグラフ装置：島津製GC-15A型，検出器は電子捕獲型（以下ECD）および水素炎イオン化検出器（以下FID）。

(5) 振とう器：バイアルを横に固定して振とう出来るもので，振とうのストロークを毎分200往復程度に調節する。

(6) その他：通達法⁹⁾に準じる。

4. ガスクロマトグラフ条件

カラムは化学品検査協会製G-205（1.2mmφ×40m，膜厚2μm，5% phenyl methyl silicone bonded）を用い，温度条件はカラム60℃，注入部200℃，検出部300℃とし，キャリアーガスは窒素を毎分25ml流した。

5. 試料の採取および保存

採取した土壤をできるだけ速やかに有姿のまま約10g秤量し，この試料を口にロートをはめたバイアルに，細いガラス棒で突っ突きながら水で流し込む。さらに標線まで水を加え，直ちにバイアルにテフロンシートとゴム栓をのせ，その上からアルミキャップをかぶせ，アルミキャップ締め器で栓を固定する（Fig. 1参照）。

調製した試料は氷冷して輸送し，冷蔵庫（5℃程度）に保存する。

6. 定量操作

試料を詰めたバイアルを振とう器に横に固定し，30分間振とうした後，20±0.2℃で恒温水槽中に1時間放置する。マイクロシリンジ（ガス体用）を用いて気相の一定量を採り，ECD検出器またはFID検出器付ガスクロマトグラフに注入する。

精製水80mlをバイアルに採り，ECD用検量線にはECD用標準液10μlまたFID用検量線にはFID用標準液2μlを注入する。以後，試料と同様に操作し，気相の一定量をガスクロマトグラフに注入してそのピーク高から検量線を作成する。

III 結果および考察

1. 気液容積比の変化に伴うヘッドスペース法の誤差
 ヘッドスペース法は揮散性を有する有機ハロゲン化合物等を液相と気相に分配し，その気相中の化合物をガスクロマトグラフィーによって測定する方法である。したがって，精度の良い分析をするためには，分配率が試験操作の条件下で安定であることが必要である。

バイアルの中で土壤を水に懸濁させ気相中の化合物の濃度を測定するには，土壤と一定量の水を混合してバイアルに加えるか（A法とする），または本法のようにバイアルに水と共に土壤に加えた後さらに水を一定量の標線まで加える（B法とする）ふたつの操作法が考えられる。いずれもバイアルに入れた試料の水分含有率，採取量，体積等により分配率が変化するので，検量線に対する誤差を推定した。

いま，トリクロロエチレン等の一成分系がバイアル中で気液平衡が成立している時，t℃における分配係数をH_tとすると，

$$H_t = C_g / C_l \dots \dots \dots (1)$$

C_g : t℃における気相中のトリクロロエチレン等の濃度

C_l : t℃における液相中のトリクロロエチレン等の濃度

気相濃度C_g=M_g/V_g，液相濃度C_l=M_l/V_lとすると，

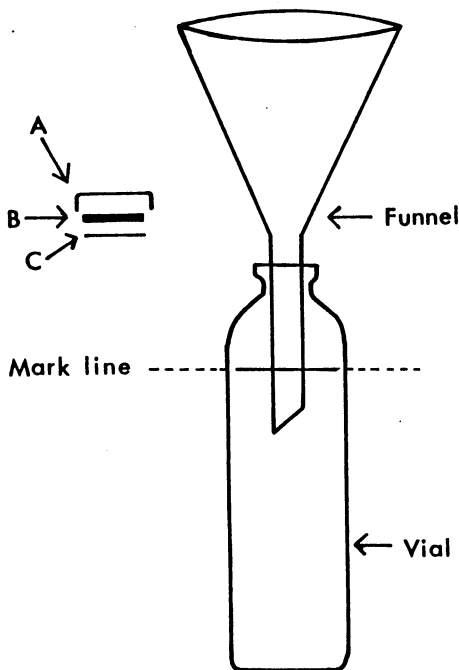


Fig. 1 Apparatus for storage and determination
 1) A : Aluminum crimp seal B : Silicone rubber septum C : PTFE seal

M_G, M_L : 気相中, 液相中のトリクロロエチレン等の重量濃度

V_G, V_L : バイアル中の気相体積, 液相体積
 バイアル中のトリクロロエチレン等の全質量 M_T は $M_T = M_G + M_L$ であるので, 気相中のトリクロロエチレン等の質量 M_G は(1)式より,

$$M_G = \frac{H_1 \times V_G \times M_T}{V_L + H_1 \times V_G} \dots \dots \dots (2)$$

(2)式のそれぞれの変数を予想し得る範囲で変化させ, 土壌をいれたバイアル中での気相濃度 (M_G/V_G) の変化を計算した。

仮定1 バイアルの全容量: 100mlのバイアルを用いるとする。100mlのバイアルの全容量は117.6~142.8mlの範囲になるとされている⁹⁾。

仮定2 分配係数: 20~25°Cでのトリクロロエチレン等の分配係数の実測値から⁹⁾0.2~1.4の範囲とする。

仮定3 10gの土壌を入れた液相の体積増は0~12mlとする。

仮定4 土壌中の水分の体積率: 0~100%

仮定5 A法では土壌10gに水80mlを加え, B法では土壌10gに水を加えて80mlとする。

仮定1から仮定5の条件下で計算した結果, 検量線からの誤差は, 誤差の最も大きくなる全容量117.6mlのバイアルを用いた場合, A法では-7.6~+14.5%, B法では0.0~+15.9%の範囲内で変動する。Fig. 2は, 全容量117.6mlのバイアルを使用し, 10gで体積6ml, 水分の体積率0%ないし80%の土壌をA法およびB法で分析する際の各分配係数と誤差との関係を示した。B法の誤差は各分配係数においてほぼ一定の値を示すのに対し, A法では大きく変化するうえに, 土壌の水分含量が増えると負の誤差を生ずる場合もある。またFig. 3はバイアル容量117.6ml, 10gで水分の体積率40%, 体積2mlないし10mlの土壌を分析する際の分配係数と誤差との関係を示したものであるが, A法では, 土壌の体積が大きくなると誤差の変動範囲も大きくなる。これらの計算結果より, バイアルに水とともに土壌を加えた後, さらに水を一定量の標線まで加えるB法により試料を調製すべきであると考えられる。

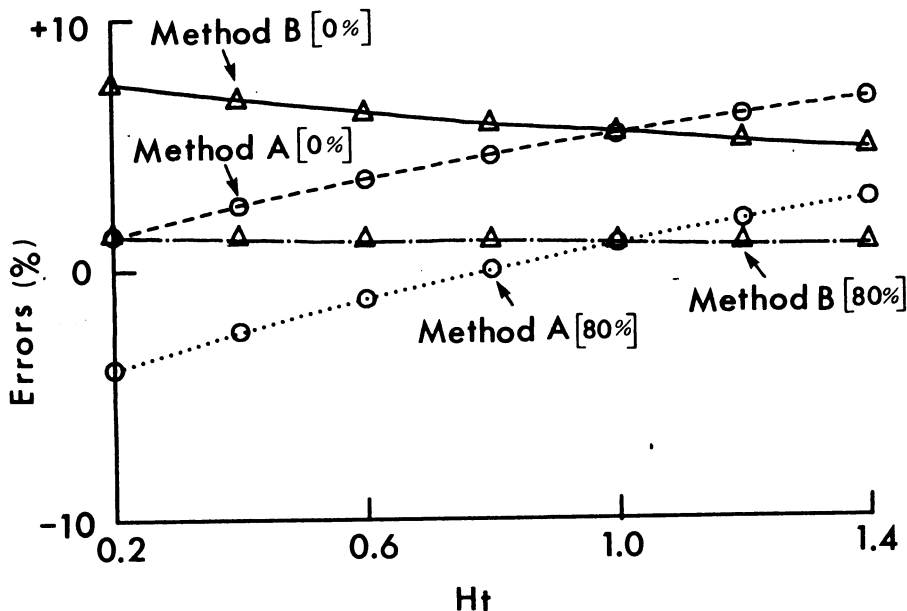


Fig. 2 Relationship between Ht (partition coefficients) and errors

- 1) Assumption for calculation : The volume of vial is 117.6ml.
 The volume of soil is 6ml. The volume % of water in soil is 0% or 80%. 2) Error, % = $(C - C_0) / C_0 \times 100$
 C_0 : Concentration of air phase in the absence of soil.
 C : Concentration of air phase in the presence of soil.
- 3) Method A : Adding constant volume of water to vial.
 Method B : Adding water until mark line to vial.

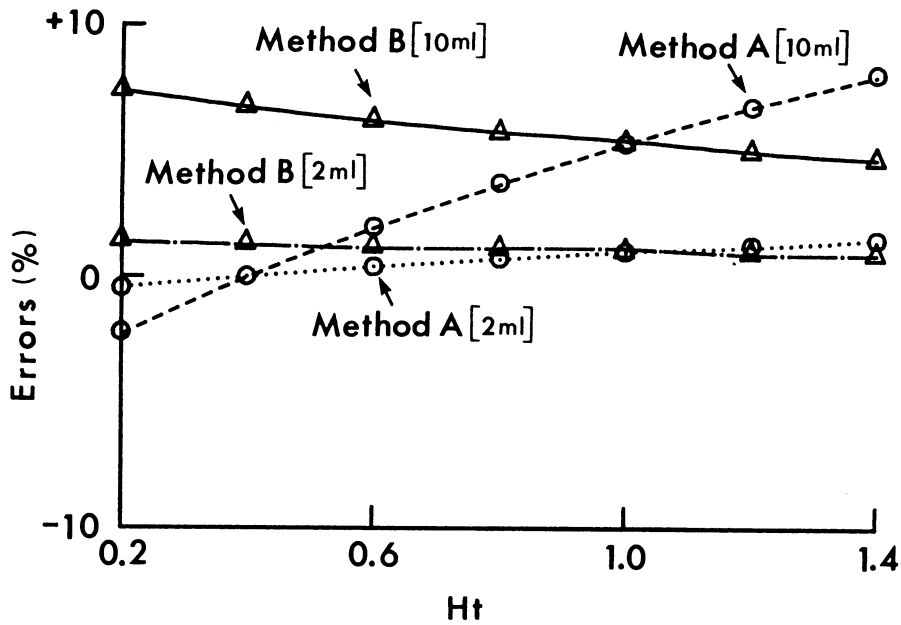


Fig. 3 Relationship between Ht (partition coefficients) and errors

1) Assumption for calculation : The volume of vial is 117.6ml.

The volume of soil is 2 or 10ml. The volume % of water in soil is 40%.

2. ヘッドスペース法における高濃度試料への対応

土壤中のトリクロロエチレン等の分析には広い定量範囲が要求されるが、ECDによる測定では直線範囲が狭いので、FIDによる測定について検討した。

水80mlにトリクロロエチレンを977~0.977 μg, テトラクロロエチレンを1080~1.08 μgおよび1, 1, 1-トリクロロエタンを892~0.892 μg添加して検量線を作成したところ、いずれも良好な直線性 ($\gamma > 0.999$ $n = 6$)を示した。FIDは有機化合物に対する選択性はないが、ヘッドスペース法では気相にトリクロロエチレン等の揮発性有機化合物だけが分離されるので、妨害物質は少ない。

FIDによる測定での定量下限値は、気相を1000 μl

注入した場合、湿重量でトリクロロエチレン0.04 μg/g, テトラクロロエチレン0.05 μg/g, 1, 1, 1-トリクロロエタン0.02 μg/gであった。

3. 添加回収実験

表土, 砂10gにトリクロロエチレン0.5および195 μg, テトラクロロエチレン0.2および216 μg, 1, 1, 1-トリクロロエタン0.1および178 μgを添加後, 水にて80mlにメスアップし, 定量操作に従って操作し回収率および変動係数を求めた。結果をTable 2に示したが, ECD測定で回収率107.6~96.5%, 変動係数7.9~3.1%, FID測定で回収率107.5~92.4%, 変動係数6.2~3.3%と良好であった。

Table 2 Recoveries¹⁾ of MC, TCE, PCE²⁾ from soils by the head-space method

		MC		TCE		PCE	
		ECD	FID	ECD	FID	ECD	FID
Added (μg/g)		0.01	17.83	0.05	19.53	0.02	21.64
Sand	Recovery(%)	98.4	105.6	96.5	106.1	99.1	107.5
	C.V.(%)	5.3	4.6	5.6	4.9	7.9	6.2
Surface soil	Recovery(%)	107.6	104.7	105.5	100.2	103.5	92.4
	C.V.(%)	3.1	3.3	3.8	3.4	7.5	4.3

1) Mean recovery percent ($n = 6$)

2) MC : 1,1,1-trichloroethane, TCE : trichloroethylene, PCE : tetrachloroethylene

IV おわりに

保存容器と測定容器を同一のバイアルとし、ヘッドスペース法により測定を行なう土壌中のトリクロロエチレン等の溶出試験方法について検討を行なった。試料容積比の変化に伴う推定される測定誤差は、0～15.9%の範囲であった。高濃度試料への対応策としては、FIDとECD検出器とを使い分けることで良好な結果が得られた。

土壌へ吸着したトリクロロエチレン等をも含む全分析、土壌試料の保存については、いろいろな分析方法が報告されているにもかかわらず、まだ改良すべき点が多くある。吸着成分をも含む分析方法については、検討中である。

なお、本報は「地下水質保全対策調査-地下水調査マニュアル検討調査-」¹⁰⁾に提示した溶出試験方法の検討内容である。

謝辞

ご指導、ご助言をいただきました国立公衆衛生院衛生工学部 真柄泰基部長に深謝いたします。また土壌の鑑定をしていただきました千葉県水質保全研究所地盤環境研究室 楡井久室長に深謝いたします。

参考文献

1) 昭和59年度環境庁委託業務報告書(1985)「地下水汚染物質土壌中分析法検討調査結果報告書」。

2) 川田邦明, 尾崎邦雄, 横山ひろみ(1986) ガスクロマトグラフィー(ECD)による土壌及び底質中の低沸点有機塩素化合物類の定量, 衛生化学, 32, 128-131.

3) 吉川サナエ, 山田健二郎, 永田正信, 山田茂(1987) ヘキサン抽出-ガスクロマトグラフ法による土壌底質中の低沸点有機塩素化合物の分析法の検討, 水質汚濁研究, 10, 196-200.

4) 昭和60年度環境庁委託業務報告書(1986)「地下水保全対策調査-地下水汚染対策事例報告書-」149-183.

5) 川田邦明, 植村達夫, 金子正史(1988) ヘッドスペースガスクロマトグラフィー/質量分析法による土壌及び底質中の低沸点有機塩素化合物類の定量, 分析化学, 37, 279-283.

6) 向井哲(1988) 有機塩素化合物の土壌吸着と生分解, 用水と廃水, 30, 53-60.

7) K. Urano and C. Murata (1985) Adsorption of Principal Chlorinated Organic Compounds on Soil, Chemosphere, 14, 293-299.

8) 厚生省環境衛生局(1984) 総トリハロメタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンの検査方法, 環水第15号別表.

9) 昭和60年度環境庁委託業務報告書(1986)「水質分析方法検討調査-分析の自動化に関する研究-」22-25.

10) 昭和61年度環境庁委託業務結果報告書(1987)「地下水質保全対策調査-地下水質調査マニュアル検討調査-」122-131.