

報告

TOXを用いた揮発性有機塩素化合物汚染土壌調査

浜村哲夫
(水質環境部)

Note

Investigation of Volatile Chlorinated Organic Compound in Soil by Using TOX

Tetsuo HAMAMURA
(Water Quality Division)

1. はじめに

現在、有機塩素系化合物による地下水汚染や、土壌汚染が各地で広まり問題となっている¹⁾²⁾。しかし、汚染土壌の調査法は、たとえばフィンガプリント法やその他抽出法などの方法^{3)~6)}があるが、分析手順が煩雑であったり、分析に長い時間を必要とする。また、検知管等の簡便法では正確さや、感度に問題がある。そこで土壌中の揮発性有機ハロゲン化合物について、簡便かつ、比較的正確な汚染土壌のスクリーニング法として、TOX計(全有機ハロゲン量計)を利用した土壌中のPOX(揮発性有機ハロゲン量)を直接測定する方法の実用性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用機器

TOX計(三菱化成製のTOX10-Σ)

POX試料導入装置(TOX10-Σ付属のPOX試料導入装置)

2.2 POXの測定方法

TOX計及びPOX試料導入装置の概略図を(図1)に示す。POX試料導入装置は、通常は図2に示したサンプル瓶に水試料を入れ、60℃で加熱しつつ、O₂ガスでパージし、発生した揮発性有機ハロゲン化合物をTOX計に導入し、TOXの量を測定するものであるが、今回はこのサンプル瓶の中にPCE(テトラクロロエチレン)やTCE

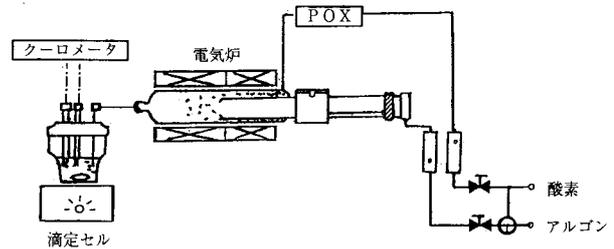


図1 TOX計概略図

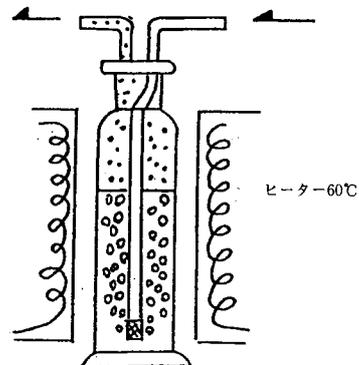


図2 POXサンプル瓶

(トリクロロエチレン)などの揮発性有機塩素化合物で汚染された土壌約2~3gをそのまま投入し、蒸留水で100mlとした後、POX測定(以下POX法と呼ぶ)を行った。

2.3 添加回収実験

土壤にPCE、TCEの標準試料5 μgを添加し、POX法で添加回収実験を行った。

2.4 簡便法としての検知管測定法との比較

汚染土壤の調査法中で、簡易的で、かつ物質の種別が特定出来ない事が共通している検知管法と比較しながら、POX法の特徴を検討した。検知管の測定方法は、500mlガラス瓶に土壤を一定量入れ蒸留水で200mlとし、1分間振とう後検知管でヘッドスペース部を測定した⁷⁾⁸⁾。

2.5 他の土壤分析法との比較

検知管法等の簡易測定法以外に、土壤から有機ハロゲン化合物を抽出し、GC-ECDで分析する方法があるが、浦野らの方法⁶⁾とPOX法について比較を行った。

3. 結果および考察

3.1 添加回収実験

添加回収実験を行ったところ、回収率はPCEで102% (n=5)、TCEで90.0% (n=6)と良好な回収率を示し、POX法で、土壤中の揮発性有機塩素化合物が測定可能であることを示した。安定的な定量範囲は、0.1 μg/g以上であるが、0.01 μg/gまでは再現性に多少のバラツキはあるが測定可能である。今回は、サンプル間の比較のため0.01 μg/gまでの値を示した。

3.2 簡便法としてのPOX法と、検知管測定法との比較

(1) 常温で静置した、PCEで汚染された土壤の経時的減衰をPOX、検知管の双方の方法で測定した。両者を比較した結果を(表1)に示した。最初はPOX法で99.7 μg/g(湿重量、以下同様)、検知管で120 μg/gと高い測定値を示し、時間の経過とともに両者共に同じ様な傾向で濃度が急速に減少した。22時間経過後、検知管が濃度を検知しなくなったのに対し、POX測定では、まだ表のように濃度を検出でき、今回行った26時間の測定時間内では、

表1 土壤中のPCE測定値の経時変化

経過時間 H	POX μg/g	検知管 μg/g
0	99.7	120
1	14.8	12
2	6.3	5.5
4	1.9	3.3
22	0.71	0
23	0.75	0
24	0.42	0
26	0.52	0

検知管が濃度を検知しなくなったからのPOXの測定値(これを、仮にA値と名づける)の変化はあまりなく、平均0.60 μg/gを示した。

(2) A値の意味を検討するため、PCEで汚染された土壤を、氷冷しながらN₂で15分間パージして、出来る限り土壤ガスを除去した後、POXと検知管で土壤のPCEを測定した(表2)。パージ前、POX法1.26 μg/g、検知管1.5 μg/gとほぼ同様の値を示したが、パージ後検知管の測定値が検出されなくなったのに対し、POXの測定値は2時間後、3時間後と多少の減少傾向ではあったが、平均0.59 μg/gと、先の実験でのA値の平均値0.60 μg/gとほぼ同じ傾向を示した。

表2 N₂でパージ後の土壤中のPCE濃度

経過時間	POX(μg/g)	検知管(μg/g)
パージ前	1.26	1.5
0H	0.67	0
1H	0.60	0
2H	0.55	0
3H	0.52	0

(3) POX法による土壤のブランク値の検討

このA値が、POX測定時の土壤のブランク値とも考えられるため、この汚染土壤について、200℃で2時間加熱しPCE等の揮発性有機塩素化合物を除去した後、POXを測定したところ、0.02 μg/g(含水率16%)であった。

さらに、土壤の種類によるPOX測定による土壤のブランク値の違いを検討するため、有機塩素化合物の汚染と無関係な、いくつかの異なった場所の土壤のPOXを測定したところ、宅地(0.02 μg/g)、田(0.01)、山(0.03)、畑(0.02)と、ほぼ同様の結果を示した。今回、場所や用途が異なる土壤は、異なる種類の土壤であることを前提として検討を行ったもので、土壤の正確な種類の把握までは行わなかった。用いた土壤の状況の概略は、宅地の土壤は、いわゆる関東ローム層の赤土、田圃の土は粘土質で、山というのは、丹沢山塊の麓の土でやはり赤土、畑は現在休耕している元さつまいも畑で、赤土よりも少し黒色がかった色をしていた。

この結果から、これらのPOXの値(A値)はブランク値に比べ20倍以上大きく、測定された数値はブランク値ではなく土壤に含まれる何らかの揮発性有機ハロゲン化合物である事が解った。検知管の測定するものが、基本的には土壤ガスであるのに対し、POXは加熱しながら、O₂ガスでパージして測定することで、土壤に吸着している揮発性有機ハロゲン化合物の測定が可能ではないかと考えられる。

(4) 土壌の吸着量の検討

POXの値が吸着量まで測れる事を確認するため、ヘッドスペース測定用バイアル瓶に、土壌10gを入れ、PCEの標準試料を1.6 μ g、及び3.2 μ g注入し、気相部の経時的濃度変化及び土壌のPOXを検討した。(表3)

表3 土壌のPCEの吸着量

時間 H	添加量1.6 μ gのもの			添加量3.2 μ gのもの		
	気相部 μ g	土壌 μ g/g	POX値 μ g/g	気相部 μ g	土壌 μ g/g	POX値 μ g/g
0.5	0.22			0.22		
3	0.14			0.11		
5	0.08			0.07		
23	0.04	0.16*	0.11	0.03	0.32*	0.30

*は、計算値

及び3.17 μ g、濃度で0.32 μ g/gとなるはずである。この時、土壌のPOX値を測定したところ0.11 μ g/g、及び0.30 μ g/gとなり、計算値と比較的よく一致した。このことから、測定されたPOXの値は、土壌に吸着されている有機ハロゲン化合物である事が解った。

POX法による測定では、検知管で確認できない土壌に吸着している部分についての測定が可能である特徴があると考えられる。

3.3 他の土壌分析法との比較

POX法と抽出法の比較を行うため、PCEで汚染された工場敷地内の土壌について両方法で測定し比較を行った。抽出法によるPCE濃度は9.97 μ g/g、POX法による値は10.5 μ g/gと、両者は比較的良く一致した。

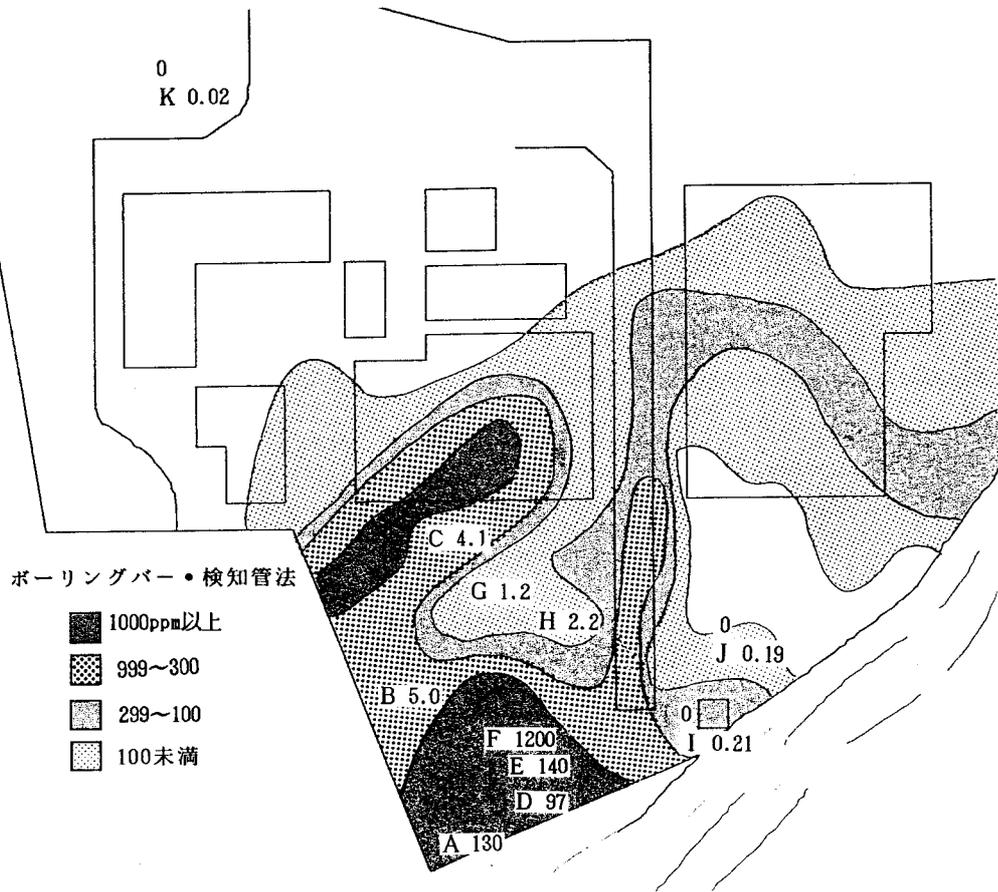


図3 PCE汚染工場敷地内土壌調査

気相部におけるPCEの量は時間の経過と共に減衰し、その傾向は30分後、3時間後、5時間後と、添加した標準試料の量に関わらずほぼ同じ値を示し、23時間経過後も、気相部でのPCEの残量は、0.04 μ g、0.03 μ gとほぼ同じ値を示した。その時の土壌の吸着量は、(添加量-気相部残量)で示される量と考えられる。23時間経過後土壌の吸着量は、計算上は1.56 μ g、濃度で0.16 μ g/g、

同時に、同じサンプルについて1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン等の分解生成物についても、GC-MSを用い測定をおこなったが、いずれも痕跡程度の測定結果で、定量するまでには至らなかった。このことから、今回の工場の汚染の大部分はPCEと思われ、POXについてもその原因物質のほとんどはPCEであろうと考えられる。

4. PCEで汚染された工場敷地内の調査

4.1 工場の概要

PCEで汚染された、神奈川県内のA工場敷地内の土壌についてPOXにより調査を行った。汚染の状況は、廃油置場の容器の腐敗によりPCEが流れ出し、土壌汚染を起こしたとみられている。工場敷地は旧河川床で、河川が流路を変えた後の旧河川床の窪地を埋め立てたもので、地下水の流れは河川に向かって流れているものと見られ、工場周辺の民家の井戸水ではPCEは不検出であった。河川については、右岸にそった湧水で最大4 mg/lのPCEが検出されたが、河川水は大量の河川水によって希釈されるため、いずれも環境基準(0.01mg/l)を下まわっていた。

4.2 汚染土壌調査結果

図3に汚染発見後、5mメッシュでボーリングバー・検知管法により測定した時の結果、及び今回のPOX法での調査地点、及び調査結果を示す。地点の横の数値は、POX法による調査結果で、100 µg/g以上のA、F、E地点及び、97 µg/gと少し下回っているがD地点の4地点は、前の1000 µg/g以上の範囲に含まれている。その中でF地点は、引き続き1000 µg/g以上の高い汚染状況を示している。K地点は、ブランク地点として実施したもので、汚染されていない地点である。地点の上の0の数値は、POX法と同時にを行った検知管での調査で検知できなかったことを示している。ボーリングバー・検知管法による調査時期と、POX法による調査時期は8カ月のずれがあり、I及びJ地点では、今回の検知管調査では検知されなかった地点だが、POX法では、いまだPCEが残留している事を示している。

5. まとめ

- 土壌中の揮発性有機ハロゲン化合物をPOX試料導入装置を利用しTOX測定する事により、簡便で比較的正確に測定できることが解った。
- 同じ様な簡便法である検知管法と比較すると、検知管では測定出来ない土壌に吸着している部分まで測定できることが解った。
- PCEで汚染された工場内土壌についてPOX法で調査したところ、良好な結果を得た。
- このことから、個々の物質については特定できないが、揮発性有機ハロゲン化合物の汚染土壌のスクリーニングや、汚染土壌の処理時の効果の確認等に有用であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 河崎哲久：水質汚濁研究、8、264～268(1985)
- 2) 中杉修身：産業公害、26、741～748(1990)
- 3) 坂井茂：公害と対策、25、827～830(1989)
- 4) 鈴木喜計他：公害と対策、25、1505～1512(1989)
- 5) 大岩俊男他：第9回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集、9～12(1994)
- 6) 浦野紘平他：第26回日本水環境学会講演集、374(1992)
- 7) 竹田一郎：分析化学、34、203～204(1985)
- 8) 竹田一郎：分析化学、35、47～49(1986)