

報告

土壤ガス中低沸点塩素化炭化水素のサンプリング装置の開発と ガスクロマトグラフィーによる定量

杉山英俊、安部明美
(水質環境部)

Development of collector apparatus and gas chromatographic determination of volatile chlorinated hydrocarbons in soil gas

Hidetoshi SUGIYAMA, Akemi ABE
(Water Quality Division)

1. はじめに

近年、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)等の低沸点塩素化炭化水素による地下水汚染が全国的に広がってきており、大きな社会問題になっている。これらの低沸点塩素化炭化水素は土壌を経て地下水中に移行する 경우가多く、土壌汚染と地下水汚染とは密接な関係があるため、土壌汚染の実態を把握し、汚染対策を立てることが強く求められている。

ところが、土壌中における低沸点塩素化炭化水素の濃度を正確に測定することは非常に難しく、また時間もかかるために、土壌ガス中に含まれているこれらの物質の濃度を測定することにより、土壌汚染を把握する方法が広く用いられており、そのためのサンプリング方法及び分析方法が提案されている。

坂井¹⁾はフィンガープリント法として、土壌中に活性炭を1～3週間埋設しておき、土壌ガスを活性炭に吸着させ、これを質量分析器に直接導入する方法を推奨している。この方法では、濃度の変動要因を除去することはできるが、混合成分のままでの分析であり、また、サンプリング時間、分析時間等が長くかかる。

山崎ら²⁾は土壌に鉄パイプを打ち、鉄パイプの下部より吸引する方法等を提案しているが、この方法では、通気口が土壌で塞がれてしまうおそれがあり、また、地上のバッグにサンプリングするため、土壌ガスの流路が汚染されてしまうおそれがある。

野々口ら³⁾は土壌にハンマーで孔をあけ、下部より土壌ガスを吸引し、PIDによるポータブルガスクロマトグラフで分析する方法を提案しているが、サンプリング方法に山崎らと同様な問題点もあり、また、PIDガスクロマトグラフには選択性等の面で問題が残る。さらに、最も一般的な方法として、検知管による測定方法⁴⁾があるが、この方法では分離測定できない成分のあることや、土壌ガス中の濃度が低いと検出されないといった問題点がある。

今回、我々はこれらの問題を解決するために、土壌ガスを土壌中で正確に吸引するためのサンプリング装置の開発と土壌ガス中に含まれている微量な1,1,1-トリクロロエタン(MCF)、四塩化炭素(CTC)、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの4物質を土壌中で活性炭に吸着させ、この活性炭から加熱脱離させてGC(ECD)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ので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

メタノールは和光純薬製水質試験用を、無水硫酸ナトリウムは同残留農薬試験用を用いた。MCF、CTC、TCE、PCEの原液は同特級試薬を用いた。標準ガスはこれらの特級試薬をマイクロシリンジで定量採取し、真空ビン中で調製した。MCF、CTC、TCE、PCEの標準品はジーエルサイエンス社製の1000ppmメタノール溶液を使用の都度希釈して用いた。カーボトラップはスペルコ製20/40メッシュのものを用いた。

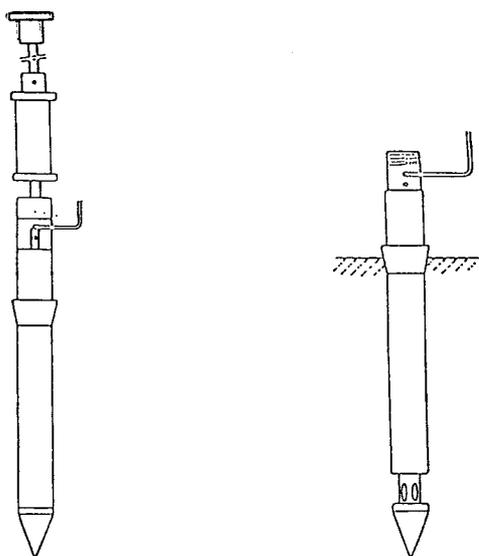
2.2 器具及び装置

(1) カーボトラップ吸着管

内径3mm、長さ200mmのガラス管にカーボトラップ0.4gを充填し、ガスクロマトグラフオープン中、窒素ガスを40ml/minの速度で流しながら10℃/minで250℃まで昇温し、250℃で60分間空焼きしたものをカーボトラップ吸着管とした。

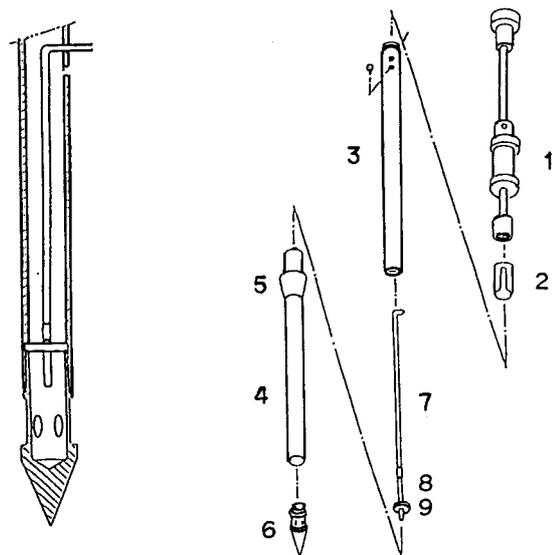
(2) 土壤ガス採取装置

装置全体は2重の金属パイプ(外管、内管)とその先端部のやじり状のくさび、これを土壤に打ち込むためのハンマー部に分かれる。これらの装置は大肯精密(株)に特注した。装置の概略を図1に、分解図を図2に示した。



土壤打ち込み前 土壤ガス採取時

図1 土壤ガス採取装置



1：ハンマー，2：ジョイント，3：内管，4：外管，5：ストッパー，6：やじり，7：テフロンチューブ，8：吸着管，9：シリコンセパタム

図2 土壤ガス採取装置断面図及び分解図

土壤中に打ち込むためのやじり状の部分は円錐型とする。やじりの上部は3方に開口部を設け、さらにこの上のネジによって金属パイプ内管と接続する。土壤ガス採取時には、やじり上部の開口部にガラスウールを詰めさらにその上に脱水のための無水硫酸ナトリウムを置く。やじりと金属パイプ内管との間にセパタムを入れ、このセパタムの中央部に穴をあけ、カーボトラップ吸着管を固定し、ガラスウールの上部に吸着管の先端がくるようにする。もう一方のカーボトラップ吸着管の先端はテフロンチューブと接続し、金属パイプ上部のテフロンチューブ出口を経て、地上の積算流量計に接続できるようにする。

金属パイプ内管の外側にさらに金属パイプ外管をかぶせる。土壤への打ち込み時はこの金属パイプで下部の開口部が完全に閉じるようにし、動かないように上部にジョイントを入れ、ネジで固定しておく。ジョイントの上部はハンマーを接続して、このハンマーで土壤中に金属パイプを打ち込むようにする。

金属パイプ外管には適当な位置にくさび形のストッパーを取り付けておく。

(3) 加熱試料導入装置

ジーエルサイエンス社製低級脂肪酸導入セットをガスクロマトグラフに接続して使用した。

(4) ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは島津製作所製GC14A (ECD) を、分析カラムにはスベルコ製Vocol、0.53mm×30mを使用した。

現地で土壤ガスを吸引するための電源として本田技研工業(株)の小型発電機HONDA EX300を、また、積算流量計はエムアンドエフエンタープライズ(株)のSP-02Bを使用した。

2.3 土壤ガスのサンプリング

カーボトラップ吸着管をセットした土壤ガス採取装置を土壤中金属パイプ外管のストッパー(約50cm深)までハンマーで打ち込んだ後、ハンマーとジョイントを外し、止めネジまで金属パイプ外管を引き上げるにより土壤ガス吸引口を土壤中に露出させる。このとき、引き上げた長さだけでなくパイプを打ち込み、土壤と外管との間隙をなくしておく。

テフロンチューブを積算流量計と接続した後、100ml/minの速度で土壤ガスを10分間吸引する。吸引終了後、装置を土壤から引き上げカーボトラップ吸着管を取り外した後、この吸着管を実験室に持ち帰る。

2.4 ガスクロマトグラフ分析

持ち帰ったカーボトラップ吸着管を加熱試料導入装置にセットし、3分間常温でパージした後、130℃まで昇温する。2分間130℃に保持した後、230℃まで昇温し、さらに2分間パージを行う。

別にメタノールで標準溶液を段階的に希釈し、カーボトラップ吸着管に1ul注入し、同様な条件で分析を行う。得られたガスクロマトグラムから検量線を作成し、カーボトラップ吸着管に吸着された試料中の目的物質の絶対量を求める。ここで得られた値とサンプリングを行ったガス量(1000ml)から土壤ガス中の低沸点塩素化炭化水素の濃度を求める。

分析方法の概略を図3に、ガスクロマトグラフ条件を図4に示す。

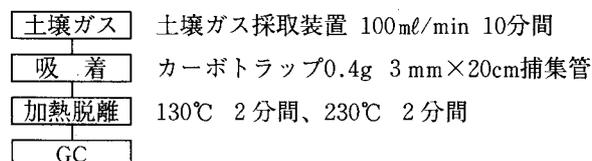


図3 分析方法の概略

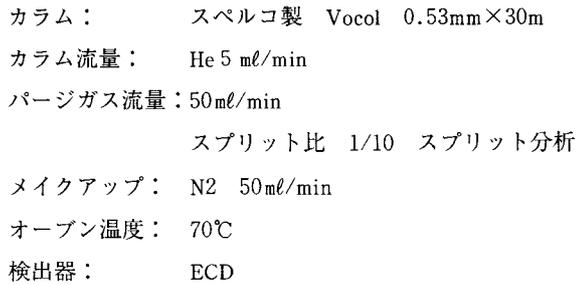


図4 ガスクロマトグラフ分析条件

3. 結果及び考察

3.1 サンプリング装置

(1) 土壤ガスのサンプリングにあたって、目的とする深さ以外でのガスが混入すると土壤ガスの正確な濃度を求めることができない。また、金属パイプを土壤に打ち込む際、最初から土壤ガス吸引口が開いていると、土壤により目詰まりをおこし、土壤ガスの吸引が難しくなる。そこで、2重の金属パイプを用い、目的の深さに金属パイプを打ち込むまで土壤ガス吸引口を塞ぐことで目的深度での土壤ガスをサンプリングでき、土壤による目詰まりを防ぐことができた。

(2) 土壤ガス吸引時、パイプの外側から、土壤中の吸引口を通して大気を吸引してしまう恐れがあるが、金属パイプ外管にくさび型のストッパーを取り付けることによって外管と土壤との間隙がなくなり、大気を吸引することがなくなった。

(3) 土壤に打ち込んだ金属パイプ内の容積は大きいいためそのまま吸引するとパイプ内の空気がかなり混入する。そこで、やじり上部に吸着管を取り付けたセプタムを金属パイプ内管にしっかり固定することでその影響を取り除くことができた。

(4) 金属パイプを土壤に打ち込む際、ハンマーを直接取り付けてあることで、土壤ガス採取装置を一人で容易に操作できるようになった。

(5) 土壤ガスを直接吸引できるようにしたため、ガス流路にステンレス管ではなく、テフロンチューブ、シリコンチューブ等操作性の良いチューブを使用することができるようになった。また、流路の汚染についても考慮する必要がなくなった。

3.2 吸着剤の検討

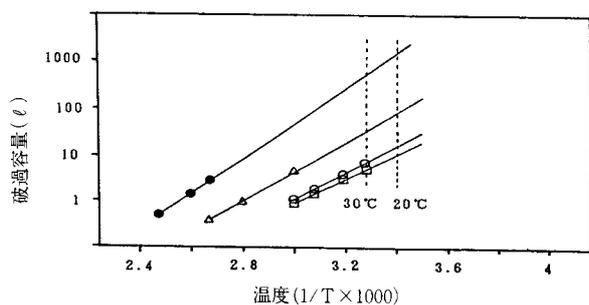
吸着剤の選定にあたっては、土壤ガスを土壤中で100ml/minの速度で10分間吸引しても十分な破

過容量を有し、しかも、加熱脱離ガスをそのままGCに導入できるように、速やかに吸着剤から目的物質が脱離できるかどうかを考慮した。

カーボトラップ、テナックス、カーボシープ等数種の吸着剤について検討したところ、カーボトラップがこれらの条件を満たしていたため、充填剤にはカーボトラップを使用した。

このカーボトラップ吸着管をGCオープン中に取り付け、長谷川ら⁵⁾の方法に従って直接ECDと接続して破過容量を求めた。標準ガスとしてMCF、CTC、TCE、PCE2500ppmを真空ビン中で調製し、そのうち0.4mlをGCの注入口を通してカーボトラップ吸着管に注入し、脱離温度を変化させたときの破過容量を求めたところ図5に示す結果が得られた。破過容量の比較的小さいMCF、CTCにおいても30℃で3ℓ以上の値を示し、TCE、PCEではさらに大きな破過容量を示した。土壌の最高温度は夏でも28℃を越えることはないといわれている⁶⁾。したがって、カーボトラップ0.4gを詰めた吸着管を使用すれば、土壌中で土壌ガスを100ml/minの速度で10分間吸引を行っても、年間を通じて4物質を十分に保持できることがわかった。

また、土壌ガスのサンプリング深度を50cmとしたのは、一般的に地中50cmではその温度の日間変動はほとんどなく⁷⁾、土壌ガスのサンプリングを1日行っても、土壌ガス発散量に及ぼす土壌温度の影響を考慮する必要がないためである。



□：1,1,1-トリクロロエタン，○：四塩化炭素
△：トリクロロエチレン，●：テトラクロロエチレン

図5 破過容量

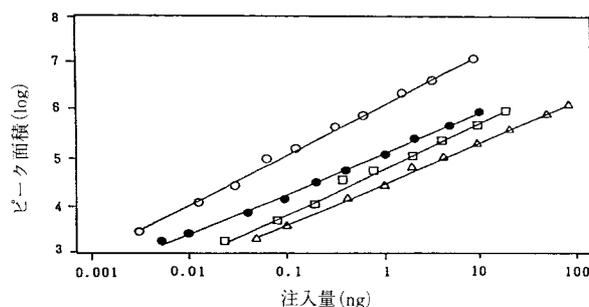
3.3 カーボトラップ吸着管からの脱離条件の検討

カーボトラップを吸着剤として、4物質の脱離条件を検討したところ、高温で脱離を行うと

MCFが不安定で回収率が悪かった。そこで、MCFを完全に脱離でき、しかも回収率が安定している条件について検討したところ130℃で2分間の脱離を行えば良いことがわかった。ところが、この条件では、最も脱離の難しいPCEの脱離ができないことがわかったため、PCEの脱離を速やかに行うためにさらに230℃で2分間の脱離を行うこととした。

3.4 検量線

MCF、CTC、TCE、PCEそれぞれのメタノール溶液1ulをカーボトラップ吸着管に注入し、検量線を作成したところ図6に示すようにMCFで0.02ng~20ng、CTCで0.003~10ng、TCEで0.1~100ng、PCEで0.01~10ngの範囲で直線性を示した。



□：1,1,1-トリクロロエタン，○：四塩化炭素，
△：トリクロロエチレン，●：テトラクロロエチレン

図6 検量線

3.5 回収率と定量限界

カーボトラップ吸着管を外した土壌ガス採取装置を、土壌中50cmの深さに打ち込み、テフロンチューブの代わりに、ステンレス細管を通して積算流量計で土壌ガスを100ml/minの速度で2~3ℓテドラーバッグに吸引した。吸引したガスの中から1ℓを、100ml/minの速度で10分間カーボトラップ吸着管に吸着させ、速やかにGC分析を行った。ついで、脱離の終わったカーボトラップ吸着管にメタノールに溶解した標準溶液を1ul添加し、先のバッグから、同様な操作により1ℓ土壌ガスを吸引し、GC分析を行った。この試験はグラスウール及び脱水剤としての無水硫酸ナトリウムの影響を調べるために、土壌ガス採取装置の先端部にグラスウール及び無水硫酸ナトリウムをつけた場合とつけない場合とで比較した。

それぞれから得られた濃度の差を標準物質のそれと比較し、回収率を求めた結果を表1に示した。

表1 回収率

	1,1,1-トリクロロエタン		四塩化炭素		トリクロロエチレン		テトラクロロエチレン	
	添加 (ng)	回収率(%)	添加 (ng)	回収率(%)	添加 (ng)	回収率(%)	添加 (ng)	回収率(%)
A	7	99±1.1	0.5	100±0.5	2	98±0.8	0.5	98±1.2
B	7	98±1.2	0.5	99±0.9	2	99±1.0	0.5	97±1.5

A：グラスウール+無水硫酸ナトリウム， B：無し， n=3

表中Aがグラスウール及び無水硫酸ナトリウムをつけた場合、Bがつかない場合を示している。

A、Bより、4物質は回収率及び再現性ともに非常に良好な値を示した。しかし、土壤ガスのような水分の多い試料を分析する場合のカーボトラップ吸着管、分析カラムへの影響等も考慮して、土壤ガスを吸引する際には、土壤ガス採取装置の先端部にはグラスウール及び無水硫酸ナトリウムをつけることとした。

4. 測定結果及び定量限界

本法により測定を行った環境科学センター周辺土壤ガス中の4物質の濃度と定量限界を表2に示した。GCへの注入量としてMCFが0.1ng、CTCが0.02ng、TCEが0.2ng、PCEが0.1ngを本法における定量限界とすると、土壤ガス中における定量限界はそれぞれ0.1pg/ml、0.02pg/ml、0.2pg/ml、0.1pg/mlであった。

表2 測定結果及び定量限界

	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
測定結果	0.7pg/ml	0.03pg/ml	nd	0.4pg/ml
定量限界	0.1pg/ml	0.02pg/ml	0.2pg/ml	0.1pg/ml

5. まとめ

土壤ガス中に含まれている微量な低沸点塩素化炭化水素(1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)について、土壤中でサンプリングするための装置の開発とこれらの物質を活性炭に吸着させ、加熱脱離させてGC(ECD)で分析する方法について検討した。

本サンプリング装置によって、土壤中に含まれているこれらのガスを正確にサンプリングできるようになり、吸着の終わった活性炭は加熱脱離装置により、GC(ECD)で簡単に分析することができるようになった。

本法による1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの回収率はそれぞれ99%、100%、98%、98%であり、定量限界は0.1pg/ml、0.02pg/ml、0.2pg/ml、0.1pg/mlであった。

参考文献

- 1) 坂井 茂：公害と対策、25、79(1989)
- 2) 山崎富夫、吉岡昌徳、奥野年秀、平田健正、中杉修身：地下水汚染とその防止対策に関する研究集会第1回講演集、81(1991)
- 3) 野々口 稔、福田宗弘、若田昌二：公害と対策、27、80(1991)
- 4) 鈴木喜計、磯部光一、渡辺達男、矢野 勝、村田順一 佐藤賢司、楡井 久：公害と対策、25、17(1989)
- 5) 長谷川敦子、矢島 巖：分析化学、40、489(1991)
- 6) 川口桂三郎、熊田恭一、青峰重範、古坂澄石、岡島秀夫、佐々木清一、高井康雄、山根一郎、船引真吾：土壤学、145(1974)
- 7) 土壤物理性測定法委員会編：土壤物理性測定法、p283(1980)