蒸留水添加-加熱脱離/ガスクロマトグラフィーによる 土壌中低沸点塩素化炭化水素の定量

杉山 英俊[®], 安部 明美^{*}

(1993 年 3 月 25 日受理)

土壌中の低沸点塩素化炭化水素 (1,1,1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン) について, 試料採取管に採取した土壌に蒸留水を加え, 超音波処理した後, 温度を二段階で加熱脱離し, テドラーバッグで捕集したものを電子捕獲型検出器付き GC(GC/ECD) で分析する方法の開発を行った. 本法によれば加熱脱離を行うことによる目的物質の分解の影響はなく, 土壌のサンプリングから分析までのほとんどを閉鎖系で行うことができた. 又, 煩雑な操作も必要でなく, 容易に定量が行えることが分かった. 添加回収実験により回収率を求めることは実態を表していないことが分かったため, 実土壌中の含有量に対する本法による脱離割合を求めたところ 85%~100%, 定量限界は 0.7 ppb~0.8 ppb であった.

1 緒 言

近年, トリクロロエチレン (TCE), テトラクロロエチレン (PCE) など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場合が多く, 土壌汚染と地下水汚染とは密接な関係があるため, 土壌中での汚染実態を把握し, 汚染対策を立てることが強く求められている.

土壌中におけるこれらの物質の分析方法として, 溶媒抽出法^{1)~3)}, ヘッドスペース法⁴⁾⁵⁾, パージ & トラップ法⁶⁾⁷⁾などが知られている. 溶媒抽出法については一般的に土壌からの抽出量あまり多くなく, 又, 長時間抽出では抽出量は多くなるが, 操作中に目的物質が揮散する可能性も高くなり, 操作も煩雑になる. ヘッドスペース法では土壌における汚染実態を正確に把握するのが難しい. パージ & トラップ法では粘土鉱物の加熱による 1,1,1-トリクロロエタン (メチルクロロホルム, MCF) の 1,1-ジクロロエテンへの分解などが指摘されている⁸⁾. 更に, これらの方法では, 実土壌中における全土壌含有量の把握を添加回収実験で求めているが, 又, 実土壌中における全土壌含有量の把握が困難なために, どの程度土壌中の成分が測定されているかどうか分からないといった問題点がある.

本研究では, 土壌中に含有している MCF, TCE, PCE の 3 物質を対象として, ステンレス製土壌試料採取管に土壌を採取し, 蒸留水を加えた後, 窒素ガスでパージしながら温度を二段階で加熱, 脱離を行い, パージガスを, サンプリングバッグとして使用されているテドラーバッグに捕集し, ガスの一部を GC/ECD で分析する方法について検討を行ったところ良好な結果が得られたので報告する.

2 実 験

2・1 試薬類

メタノールは和光純薬製水質試験用試薬を, MCF, TCE, PCE 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ジで一定量採取し, 真空瓶中で調製した. 低沸点塩素化炭化水素標準品のうち, ジクロロエチレン (DCE) 類はスベルコ製を, MCF, TCE, PCE については和光純薬製を用いた.

検討に使用した土壌は, 神奈川県秦野市内で採取した, テトラクロロエチレンで汚染されている A 工場敷地内黒色土 (A 土壌), 同様に汚染されている公共用地の褐色土 (D 土壌), 汚染の少ない褐色土 (C 土壌), 又, 小田原市内で採取した, トリクロロエチレンで汚染されている黒色土 (B 土壌), 汚染の少ない黒色土 (E 土壌) の 5 種類の実土壌を用いた.

^{*} 神奈川県環境科学センター: 254 神奈川県平塚市中原下宿 842

2・2 器具及び装置

装置全体は主に GC オープン中にセットした試料加熱部, オープン外にセットした水分除去部に分けられる。これらはすべて内面研磨のステンレス製で, 協立理工に特注した。装置の概略を Fig. 1 に, 水分除去管と試料採取管の分解図を Fig. 2 に示した。

GC の注入口にステンレス細管を取り付け, 試料採取管の下部に接続する。試料採取管は上下にジョイントを付けた内径 1.8 cm, 長さ 10 cm のステンレス管とし, 下部には細孔のあいたステンレス板を入れ, その上にガラスファイバーフィルターを載せる。試料採取管の上部のガスの出口にはグラスウールを詰め, 更にストップバルブを取り付ける。ストップバルブより GC オープン外にステンレス細管を伸ばし, オープン外の水分除去管を経てフッ化ビニル製 3L のテドラーバッグに接続できるようにしておく。水分除去管は底の付いたステンレス管を使用し, 大きさは試料採取管と同程度とする。

加熱脱離時にはこの水分除去管は氷水で冷却しておく。

土壌採取時はステンレス細管を GC 注入口から取り外し盲栓をしておき, このステンレス細管からストップバルブまでを現地に持ってゆく。

なお, 装置を接続する場合にはガス漏れのないようにテフロンシールを巻いておく。

加熱脱離用のガスクロマトグラフには島津 GC-9A を使用した。又, 分析のための GC には島津 GC-14A (ECD), GC/MS は日本電子製 SX-102 をそれぞれ使用した。分析カラムはスベルコ製 Vocol, 0.53 mm×30 m を, 超音波発生装置はシャープ製 UT-51N (35 W, 32 kHz) を, ストップバルブはジーエルサイエンス製を使用した。

2・3 分析方法

試料採取管上部からストップバルブを外し, 土壌を 10 g 程度採取し, 蒸留水 10 ml を加え密栓する。

実験室に持ち帰った後, この試料採取管の重量を測定し, あらかじめ測定しておいた空の試料採取管の重量との差から分析に供した土壌重量を求める。次いで, この試料採取管を 10 分間超音波処理した後 GC オープン中にセットし, 氷冷した水分除去管, テドラーバッグをオープン外に取り付ける。ストップバルブを開き, 窒素ガスを 35 ml/min の速度で流しながら, 120°C で 60 分間パージガスをテドラーバッグに捕集する。このバッグを外した後別のテドラーバッグを取り付け, 更に 200°C で 60 分間捕集を行う。それぞれのバッグ中のガスを一

Fig. 1 Schematic diagram of the analytical system
1: GC oven; 2: injection port; 3: sample holder; 4: water trap; 5: ice water; 6: Tedler bag

Fig. 2 Water trap (left) and sample holder (right) apparatuses

1: thin stainless-steel pipe; 2: stainless-steel cap; 3: stainless-steel vessel (water trap); 4: stop valve; 5: joint; 6: quartz wool; 7: stainless-steel pipe; 8: glass micro fiber filter; 9: stainless-steel plate with small hole

定量ガスタイトシリンジで採取し, GC/ECD に注入し, あらかじめ作成しておいた標準物質の検量線から目的物質の濃度を求める。バッグ中の残りのガスを積算流量計で正確に容積を求めることにより目的物質のバッグ中の全量を求める。120°C で 60 分間テドラーバッグに捕集したガスから MCF, TCE を, PCE についてはこのバッグ中のガス及び 200°C で 60 分間テドラーバッグ

に捕集したガスを合算したものをそれぞれの物質の全土壌含有量とし、このとき分析に供した土壌重量から目的物質の土壌中濃度を求める。

3 結果及び考察

3・1 添加回収方法の検討

神奈川県内で採取した汚染土壌 (A 土壌) に 3 物質のメタノール混合液を添加し、回収率の検討を行った。

添加方法として、この土壌 10 g を入れた試料採取管の上部にメタノール溶液として添加する方法と、GC 注入口よりメタノール混合液をガス状で試料採取管の下部より添加する二通りについて各 2 回ずつ試験を行った。

標準物質を添加したこれらの試料について、常温で 20 分間窒素ガスでパージを行った。その結果、添加した標準物質はすべての試料において常温でほとんど全量が、土壌にとどまらずにパージされてしまうことが分かった。

一方、標準物質を添加せずに同様に試験を行ったところ、TCE、PCE ともこの方法でパージされる割合は全土壌含有量の 3~5% 程度であった。従って、従来行われているこのような添加回収実験方法では、土壌における含有量の実態を把握することはできないことが分かった。そこで、添加回収実験の代わりに、実土壌からの脱離量を基準にして 3 物質の土壌からの脱離についての検討を行った。

3・2 加熱脱離時における分解

土壌を加熱することによる 3 物質の変化を調べるため、神奈川県内で採取した黒色土の A、B 土壌、褐色土の C、D 土壌を対象として加熱脱離試験を行った。

ここで、実土壌を用いて試験を行うと分解物の確認が

できないため、あらかじめ土壌を試料採取管に入れ、240°C で 2 時間程度窒素ガスでパージを行い、土壌中に含有している水分及び目的物質を完全に除いた乾泥をそれぞれの土壌で調製した。又、添加用標準ガスとして MCF、TCE、PCE 各 2500 ppm を真空瓶中で調製した。この乾泥に常温で標準ガスそれぞれ 5 ml を注入し、20 分間パージを行っても 3 物質ともテドラーバッグ中からは検出されず、完全に乾泥に吸着しているものと思われた。そこで、加熱脱離試験はこの乾泥を用いて行った。

一定温度で標準ガスそれぞれ 5 ml (土壌含有量として数 ppm) をこれらの乾泥 10 g 中に GC 注入口より注入し、20 分間ずつ 80 分間テドラーバッグで捕集を行った。バッグ中 0.2 ml を GC/MS に注入し、得られた TIC クロマトグラム上のピーク面積で比較を行った。又、微量成分の確認についてはそれぞれの物質で得られたマススペクトル上、基準ピークのマスクロマトグラムが確認されるかどうかで判断した。加熱脱離温度を変化させたときの 3 物質の分解物と生成割合についてそれぞれ 2 回試験を行い、その平均値を Table 1 に示した。

MCF は 40°C から 160°C まで測定を行った。40°C では微量の MCF が認められたがそれ以外ではすべての場合で DCE が生成していた。

TCE は 120°C から 240°C まで測定を行った。120°C では C 土壌において微量の DCE が認められたが A、B 土壌では分解物は認められなかった。

PCE については、120°C から 240°C まで測定を行った。

120°C では A 土壌において微量の TCE が認められたが、B、C、D 土壌においては分解物は認められな

Table 1 Decomposition ratio (%) and products of 1,1,1-trichloroethane (MCF), trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE)

Temp./ °C	1,1,1-Trichloroethane				Trichloroethylene				Tetrachloroethylene				
	A	B	C	(1)	A	B	C	(1)	A	B	C	D	(1)
40	>99	>99	100	DCE	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	100	100	100	DCE	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	100	100	100	DCE	n.d.	n.d.	tr.	DCE	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	TCE
160	100	100	100	DCE	tr.	tr.	1.5	DCE	4.5	3.1	2.2	3.3	TCE, DCE
200	—	—	—	—	1.0	1.6	2.5	DCE	7.5	8.6	4.8	6.5	TCE, DCE
240	—	—	—	—	3.9	5.0	5.5	DCE	13	12	14	12	TCE, DCE
120†	n.d.	n.d.	n.d.	—	n.d.	n.d.	n.d.	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—

A & B: black soil; C & D: brown soil; (1): decomposition products; DCE: dichloroethylene; tr.: trace; n.d.: not detected; † Added distilled water

った。又、脱離温度を上げたとき TCE, PCE の分解によって生ずる DCE 類の中では、*cis*-1,2-DCE が最も多く、次いで *trans*-1,2-DCE, 1,1-DCE の順であった。

3・3 分解に及ぼす水分の影響

Table 1 に示したように、温度条件によっては 3 物質とも分解を起こすことが分かった。そこで、この分解を抑えるために水分の効果について調べた。3・2 項で調製した乾泥に対して、常温で標準ガス 2500 ppm, 5 ml を注入し、数分後更に、注入口から蒸留水を 1 ml, 3 ml, 5 ml, 8 ml, 10 ml と添加量を変えて注入した。これらの含水土壌を 120°C で 20 分間ずつ 80 分間窒素ガスでパージし、パージガスをテドラーバッグに捕集した。テドラーバッグ中のガス 0.2 ml を GC/MS に注入し、ピークの確認を行った。その結果、MCF では蒸留水 1 ml を添加した場合にのみ微量の DCE の存在が確認されたが、その他の水分量るときには注入した MCF は分解せず、全量がテドラーバッグ中に捕集された。

TCE, PCE については水分量にかかわらずこの条件で分解物は確認されなかった。又、蒸留水 10 ml の添加では、試料採取管中の水分は十分残存していた。これらの結果から、土壌からの脱離には、脱離時における十分な水分量を保持するために蒸留水 10 ml を加え、120°C でパージを行えば、3 物質とも分解せずに脱離を行うことができることが分かった。

更に、TCE を含まず PCE を含んでいる黒色土について実試料での脱離実験を行ったところ、蒸留水 10 ml を加え、120°C で 80 分間の脱離を行っても GC チャート上 TCE は検出されず、この条件では PCE は分解のないことが実試料でも確認された。

3・4 前処理方法の違いによる脱離量の変化

A 土壌を対象として、この土壌中に非常に多く含有し土壌からの脱離が難しいと言われている PCE について、超音波処理による脱離量の変化を調べた。

実験方法として土壌に蒸留水を加えない場合、土壌に 10 ml の蒸留水を加え超音波をかけない場合、10 ml の蒸留水を加え 5 分間、10 分間、30 分間超音波をかけた場合について試験を行った。脱離の温度条件については、最初の 20 分間はオープン温度 120°C でパージし、その後 240°C に昇温し、20 分間ずつ 100 分間のパージを行った後、270°C で 20 分間のパージを行った。得られた結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 より蒸留水の添加を行わない場合が PCE 量が一番低かった。又、蒸留水の添加を行った場合では超音波をかけない場合が脱離量

Fig. 3 Effect of the ultrasonic treatment on the thermal desorption of tetrachloroethylene in soil
○: 30 min; ●: 10 min; △: 5 min; ▲: 0 min; □: without ultrasonic treatment and added water

が低く、超音波をかけた場合ではほとんど脱離量は変わらなかった。しかし、超音波をかける時間が長いと試料採取管の内部が暖められ内部圧が上がり、低沸点化合物の場合には損失の起こる可能性も考えられるので超音波処理時間は 10 分間とした。

3・5 脱離時間及び脱離温度の違いによる脱離量の変化と脱離の終点

土壌 10 g を試料採取管に取り、蒸留水 10 ml を加えたものを超音波で 10 分間処理した。この試料採取管を GC オープン中に取り付け、120°C で 20 分間ずつ 60 分間、その後、200°C で 20 分間ずつ 60 分間、次いで 240°C に昇温し 20 分間ずつ 40 分間、最後に 270°C で 20 分間の捕集を行った結果を Fig. 4～Fig. 6 に示した。土壌によって含有量が違うため、縦軸は、全土壌含有量を 100% としたときの脱離割合で示し、各試料については 2 回分析を行い平均値を示した。

MCF については、土壌中から検出されなかった C 土壌を除いて A, B, D 土壌について検討したところ、Fig. 4 に示したように、120°C で 60 分間パージすることにより全量が土壌中から脱離した。

TCE については、土壌中に PCE が含まれていると、200°C 以上では熱分解により TCE が生成する可能性があり、TCE の脱離の終点が分からなくなるため、土壌中に PCE が含まれていないか、又はほとんど含まれていない B, E 土壌を対象に検討を行った。Fig. 5 から、TCE は 120°C で 60 分間パージすることにより、土壌含有量の 85% 以上が脱離した。この条件では前述のように PCE の熱分解による TCE 生成の影響はない

Fig. 4 Effect of temperature and time on the thermal desorption of 1,1,1-trichloroethane in soil

○: A; ●: B; ▲: D

ので TCE の捕集は 120°C, 60 分間で行うこととした。

ここで, 実土壌中の含有量を求める場合, 同じ条件の繰り返し, すなわち, 同一溶媒での繰り返し抽出, 同じ温度条件での加熱脱離などでは時間の経過とともに土壌からの抽出量, 脱離量は大幅に減少してくるが, より過激な条件設定を行っていないので土壌含有量の実際の終点は分からない。そこで, 一定温度で一定時間脱離を行った後, 更に脱離温度を上昇させるという, より過激な条件を設定しても脱離量が上昇せず, しかも目的物質がほとんど脱離しないところを脱離の終点, すなわち, 土壌含有量と考えた。

TCE では試料採取管の温度を 120°C から 200°C に上げると, TCE の脱離量は若干増加したが, 240°C に上げて脱離量は増加せず, 270°C ではほとんど脱離はなかった。従って, この段階で土壌中の TCE のほぼ全量が脱離されたものと思われた。

PCE については A, B, C, D 土壌を対象に試験を行った。Fig. 6 から, PCE については 120°C で 60 分間のパージでは, 土壌含有量の 38%~70% しか脱離されなかった。

Fig. 5 Effect of temperature and time on the thermal desorption of trichloroethylene in soil

●: B; □: E

Fig. 6 Effect of temperature and time on the thermal desorption of tetrachloroethylene in soil

○: A; ●: B; △: C; ▲: D

そこで, 更に 200°C で 60 分間の脱離を行ったところ, 分解による影響を考慮しても土壌含有量の 90% 以上が脱離した。従って, PCE については 120°C で 60 分間の脱離を行った後, 更に 200°C で 60 分間パージし, それらを合計して求めることとした。又, 試料採取管の温度を 200°C から 240°C に上げて, パージされ

Table 2 Concentrations and the limit of determination in soil

	A	B	C	D	E	LD
1,1,1-Trichloroethane	0.74	2.6	<0.7	11	<0.7	0.7
Trichloroethylene	19	390	<0.8	6.6	15	0.8
Tetrachloroethylene	220	7.0	14	670	<0.7	0.7

A, B & E: black soil; C & D: brown soil; LD: limit of determination. Concentrations were calculated on wet bases (ng/g).

る PCE の量は増加せず、270°C ではほとんど脱離はなかった。従って、この段階で土壌中の PCE のほぼ全量が脱離したものと考えた。

3・6 定量限界と実測値

定量限界と測定値を Table 2 に示した。

本法により、GC において MCF が 1.6 pg, TCE が 2 pg, PCE が 0.8 pg まで測定可能であった。従って、土壌 10 g をサンプリングし、MCF, TCE については 120°C において 35 ml/min で 60 分間、PCE については、更に 200°C で 60 分間の捕集を行い、そのうち 0.5 ml を GC に注入したとき、土壌中における定量限界は、MCF で湿泥中 0.7 ng/g, TCE で 0.8 ng/g, PCE で 0.7 ng/g であった。

(1992 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 41 年会において一部発表)

文 献

- 1) 日本水質汚濁研究協会: “平成 2 年度有害化学物質土壌環境影響基礎調査報告書”, (1991).
- 2) 吉川サナエ, 山田健二郎, 永田正信, 山田 茂: 水質汚濁研究, **10**, 196 (1987).
- 3) 川田邦明, 尾崎邦雄, 横山ひろみ: 衛生化学, **32**, 128 (1986).
- 4) 高橋紀世子, 木戸一博, 紺野光男: 宮城県保健環境センター年報第 7 号 (1989).
- 5) 川田邦明, 植村達夫, 金子正史: 分析化学, **37**, 279 (1988).
- 6) 佐野政文, 横内陽子, 中杉修身: 分析化学, **39**, 217 (1990).
- 7) 山崎富夫, 吉岡昌徳, 奥野年秀: 第 25 回水質汚濁学会講演集, 290 (1991).
- 8) 忽那周三, 寺山利加, 指宿堯嗣: 日本化学会第 61 春季年会講演予稿集 **1**, 39 (1991).

Gas chromatographic determination of volatile chlorinated hydrocarbons in soil by a technique of thermal desorption with water. Hidetoshi SUGIYAMA and Akemi ABE (Environmental Research Center of Kanagawa Prefecture, 842, Nakahara-shimajuku, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254)

A simple and rapid method for the determination of volatile chlorinated hydrocarbons such as 1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform, MCF), trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) in soil has been developed. Previous methods have incorporated dry thermal desorption. The proposed method is based on thermal desorption after addition of distilled water (10 ml) to the soil (10 g) followed by ultrasonic treatment. Thermal desorption is applied at 120°C for 60 min to MCF, TCE and PCE, then again at 200°C for 60 min for PCE. The three compounds were collected in two Tedler bags successively and were analyzed by GC with electron capture detector. No decomposition was observed. The desorption ratios for MCF, TCE and PCE were 100%, 85% and 90%, respectively. The limits of determination for MCF, TCE and PCE were 0.7 ng/g, 0.8 ng/g and 0.7 ng/g, respectively.

(Received March 25, 1993)

Keyword phrases

1,1,1-trichloroethane; trichloroethylene; tetrachloroethylene; GC; soil; chlorinated hydrocarbons; thermal desorption/GC.