

培養試験時の密閉容器内における土壤中の VOCs 濃度の検討

大成建設（株）技術センター 正会員 ○伊藤 雅子
大成建設（株）技術センター 正会員 高畑 陽

1. はじめに

著者らは、テトラクロロエチレン（PCE）やトリクロロエチレン（TCE）などの塩素化エチレン類（VOCs）により汚染された土壌や地下水を用いて、嫌気性微生物を利用する浄化処理の適合性試験を実施している^{1) 2)} 3)。この試験では、地下水試料のみ、又は地下水試料に少量の土壌を添加した条件で培養試験を行ってきたが、実地盤に近い条件で浄化効果を把握するには、帯水層を再現して地下水（間隙水）だけでなく、間隙水を含めた湿潤土壌全体の VOCs 濃度を把握する必要があると考えられた。しかしながら、密閉容器内で培養している湿潤土壌を別の容器に移し替えて分析を行う方法は、操作が煩雑なだけでなく、その過程で土壌から VOCs が揮発して測定値に誤差が生じることにより、浄化状況を正しく把握できない恐れがある。

土壌中の VOCs 濃度の評価は底質調査法⁴⁾で規定されており、本分析法では土壌から VOCs の抽出溶媒としてメタノールを用いるが、抽出液中のクロロエチレン（VCM）を GCMS で測定する場合の精度に課題が生じた。本報では、密閉容器内に作成した帯水層を模擬した土壌中の VOCs 濃度を容易且つ正確に測定するため、抽出溶媒としてメタノールの代わりにエタノールを用いて検討した結果について報告する。

2. 試験方法

試験に用いる密閉容器は、培養後の土壌に対して容器内に溶媒を注入して VOCs を抽出するため、シリコン（フッ素樹脂加工）パッキンにホールキャップで密栓するシリンジバイアル瓶（全量 56ml）を用いた。

2.1 抽出溶媒別の土壌中の VOCs 濃度の検討

本試験では、抽出溶媒として蒸留水、エタノール、メタノールを用いた。シリンジバイアル瓶に培養試験に用いる非汚染土壌 30g（含水率 3.4%、強熱減量 1.4%）と実汚染地下水 10ml（VCM ; 0.047mg/L, 1,2-ジクロロエチレン（1,2-DCE）; 4.67mg/L, TCE ; 3.28mg/L）を添加して帯水層を模擬した汚染土壌（飽和土）に調製した。試料は密栓したバイアル瓶中で振とうして攪拌し、そのままバイアル瓶を逆向きにして 22°C の実験室内で 1 週間静置させた。バイアル瓶のホールキャップは開栓せずパッキンに気相部のガスを排出するための針と溶媒を注入するための注射筒の針を同時に 2 本刺して溶媒 25ml を注入した。注入後針を抜き、溶媒と試料を馴染ませるために 2 分間の超音波処理を行った後、20°C の恒温槽で 48 時間、回転式の振とう機（10rpm）でゆっくりと攪拌させて VOCs を溶媒に移行させた。抽出操作後のバイアル瓶は 4°C の冷蔵庫で静置し、土壌が沈降後に上澄みを 0.5ml 採取して超純水で 80 倍希釈後、パージ&トラップ GCMS 分析装置（GCMS-QP2010Ultra ; 島津製作所）により VOCs 濃度を測定した。カラムは Inert Cap AQUATIC カラム（60m×0.25 mm ; ジェールサイエンス）を用い、測定は SIM モードで行った。

2.2 エタノールと土壌の液固比による TCE 回収量の検討

土壌試料に対する溶媒量（液固比）が土壌試料中の VOCs 濃度の測定値に与える影響を把握するため、エタノールを用いて異なる液固比による抽出試験を行った。試験は 2.1 と同様の土壌を用い、各土壌量に対して一定割合で TCE 溶液と地下水を添加して湿潤土壌を調製し、エタノールは全ての条件でバイアル瓶の空隙がほぼ無くなるように注入して添加量を測定した（表-1）。試料調整後の静置条件、バイアル瓶へのエタノールの注入方法、抽出操作、VOCs の測定方法は 2.1 と同様に実施した。

表-1 試験条件（液固比）

No.	湿潤土壌 g	エタノール ml	液固比 (溶媒/試料)
1	8.1	42.6	5.3
2	12.2	40.2	3.3
3	20.3	36.4	1.8
4	28.4	31.6	1.1
5	40.5	26.0	0.6
6	60.8	16.0	0.3

キーワード 土壌濃度, 塩素化エチレン類, 密閉容器, エタノール, メタノール

連絡先 〒1245-0051 横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター TEL 045-814-7224

3. 試験結果及び考察

3.1 抽出溶媒別の土壤中の VOCs 濃度の検討

土壤試料から各溶媒で抽出された密閉容器内の土壤試料中の VOCs 回収量を図-1 に示す。蒸留水とエタノールを比較すると、蒸留水を溶媒とした場合の VOCs 回収量は、エタノールを用いた場合と比較して TCE で 37%、1,2-DCE で 66%、VCM で 31%といずれも小さくなった。一方、エタノールとメタノールを比較すると、TCE、1,2-DCE の VOCs 回収量はほぼ同じであり、抽出効率に大きな差が無いことが明らかとなった。一方、メタノールの VCM 回収量はエタノールと比較しては約 3.6 倍と大きかったが、この回収量はバイアル瓶への VCM 添加量の 3.3 倍となり、明らかに収支が合わないことが明らかとなった。そこで、GCMS におけるメタノールを溶媒として用いた場合のピーク形状を確認したところ、メタノールの溶媒ピークと VCM の検出ピークの一部が重なり、本試験のような微量の VCM を測定する場合にはメタノールを溶媒として用いると精度よく VCM を定量できない可能性があることを確認した(図-2)。以上の結果から、抽出溶媒としてエタノールはメタノールの代替溶媒として使用することができ、低濃度の VCM についても精度良く測定できると考えられた。

3.2 エタノールと土壤の液固比による TCE 回収量の検討

土壤試料に対するエタノール抽出量(液固比)を変えて土壤中の TCE 濃度を測定し、その回収率を計算した結果を図-3 に示す。本試験では、比較的土壤に吸着されやすい TCE を用いて試験を行ったが、液固比 0.3 から 5.3 の範囲で TCE の回収率に大きな差がなく、少量の溶媒でエタノールにより抽出可能な土壤中の TCE を回収できると考えられた。

4. おわりに

本報では、土壤中の VOCs 濃度の測定方法として、底質調査法で抽出溶媒として用いられているメタノールと、メタノールと性質の近いエタノールを用いる方法について比較検討した。その結果、少量のエタノールを密閉容器に添加して土壤中の VOCs 濃度を測定する方法は、煩雑な操作が少なく、比較的精度良く測定できる分析方法であることが示された。またエタノールは、メタノールよりも毒性が低く、安全面でも有効であると考えられる。今後、シルトや粘土などが多く含まれる土壤中の VOCs 濃度を抽出溶媒としてエタノールを使用して測定する場合、土壤からの VOCs 回収量等について更に検討を行っていく必要があると考えている。

参考文献

- 1) 伊藤雅子, 高畑陽: 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, pp. 333-338, 2009.
- 2) 伊藤雅子, 高畑陽: 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, pp. 169-173, 2009.
- 3) 伊藤雅子, 高畑陽, 内野佳仁, 山副敦司: 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, pp. 352-355, 2018.
- 4) 環境省 HP, <http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/>

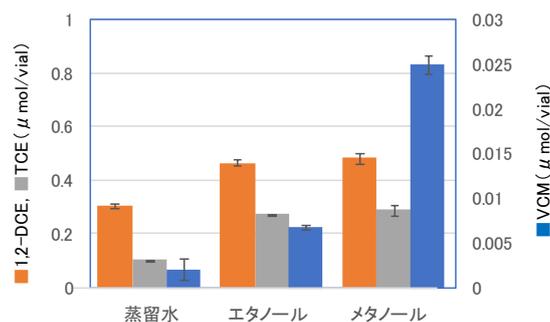


図-1 溶媒抽出による VOCs 回収量

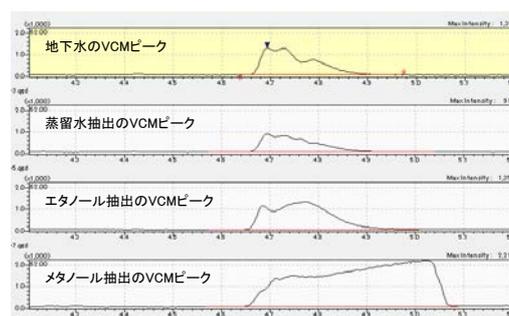


図-2 抽出溶媒を 80 倍希釈で測定した場合の VCM ピーク形状

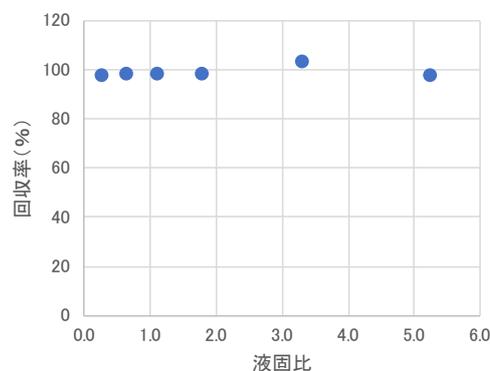


図-3 液固比と TCE 回収率