

加熱気化方式を用いるキャピラリーガスクロマトグラフ/ 質量分析法による土壤中の揮発性有機塩素化合物の定量

佐野 政文*, 横内 陽子®, 中杉 修身**

(1989年11月14日受理)

土壤中の揮発性有機塩素化合物(ジクロロメタン, 1,1-ジクロロエチレン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, *cis*-1,2-ジクロロエチレン, 1,1-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロエタン, クロロホルム, 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)を, 土壌サンプルの加熱気化成分の Tenax GC 管への濃縮, 濃縮成分のキャピラリー GC/MS への導入によって, 高感度, 高精度に分析する方法の開発を行った. 検出限界は 0.05 ng~0.5 ng, 回収率はすべての物質で 90% 以上, 相対標準偏差は 1.1~5.6% と良好であった.

1 緒 言

トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタンなどの揮発性有機塩素化合物は溶剤や洗浄剤として多量に使用されている. 近年, これらの物質による地下水汚染が人体影響の観点から大きな環境問題となっている.

これらの揮発性有機塩素化合物による地下水汚染は, 地表の発生源から土壌を経由して起こる場合が多い. そして地下水と共に移動するなかで土壌を経由して地表へ揮発すると考えられる. 又, 揮発性有機塩素化合物は土壌中で微生物の働きにより変化することが知られている. 例えば, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンは土壌中の微生物によって 1,1-ジクロロエチレン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, *cis*-1,2-ジクロロエチレンに変換され, 四塩化炭素はクロロホルムに, 1,1,1-トリクロロエタンは 1,1-ジクロロエタンに変換されるとの報告^{1)~3)}がある. このように土壌は揮発性有機塩素化合物の移動・変質媒体として重要な働きを果たしている. しかしながら, その実態は明らかではなく, 信頼できる分析法による系統的な測定が求められている.

従来の主要な分析法は溶媒抽出法⁴⁾, パージ & トラップ法⁵⁾, ヘッドスペース法⁶⁾と GC との組み合わせである. しかし, 溶媒抽出法の場合, 土壌中の高沸点成分

まで抽出されてしまうため, GC のカラムや検出器が汚染されやすい. 又抽出成分のごく一部しか GC に導入できない. パージ & トラップ法やヘッドスペース法では, 共存物質の影響, 土壌粒子への吸着などのため回収率が不十分である場合が多い. 又, GC の検出器としては電子捕獲型検出器 (ECD) がよく用いられているがジクロロエタン類やジクロロエチレン類に対する感度はあまり良くない⁷⁾. 本研究では, 新しい分析法として土壌の加熱気化により土壌中の揮発性有機塩素化合物を揮発させ, それを吸着濃縮し, その加熱脱着成分をキャピラリー GC/MS の選択イオン検出 (SIM) 法によって分析する方法を開発したので報告する.

2 実 験

2.1 装置, 器具

分析システムの概略を Fig. 1 に示した. システムは, 試料の濃縮部 (サンプル管+水分を除去するトラップ管+Tenax GC 管+2 個の六方バルブ: VL1, VL2) と分析計部 (GC/MS) とで構成される. 濃縮部は既報の 대기濃縮システム⁸⁾を一部変更して用いた. サンプル瓶は, 5 ml スクリューバイアル瓶(1)とテフロンライナー付きシリコンゴムセプタム(2), アルミ製のオーブントップスクリューキャップ(3)で構成され, 現地で土壌をこの中に採取し密閉した. 分析時にはこのサンプル瓶を, アルミ製ヒーターブロック(4)に装着し, 150°C に加熱制御した. トラップ瓶(7)はサンプル瓶と同様の器具によって構成され, 氷-水(8)によって 0°C

* 筑波大学環境科学研究科: 305 茨城県つくば市天万台 1-1

** 国立公害研究所: 305 茨城県つくば市小野川 16-2

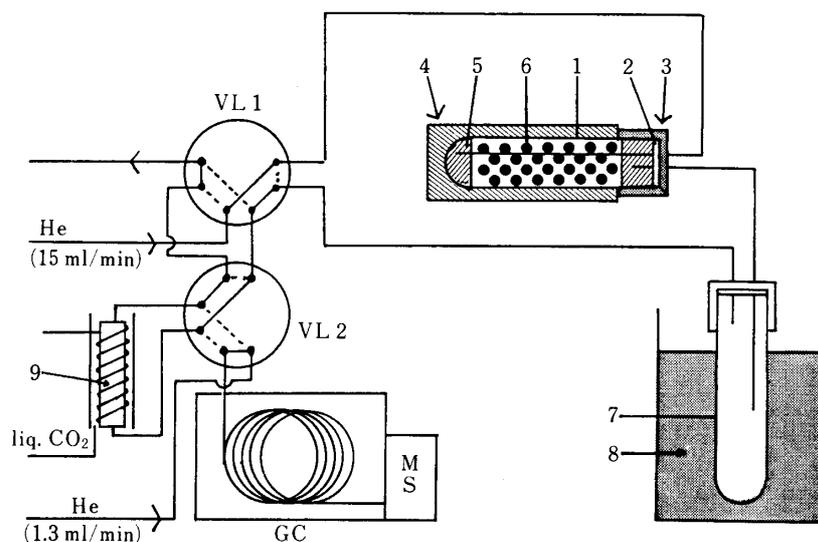


Fig. 1 Schematic diagram of the analytical system

1: screw-vial (5 ml); 2: Teflon-coated silicone septum; 3: open-top screw-vial made of aluminium; 4: heater block made of aluminium; 5: quartz wool; 6: soil; 7: water trap; 8: ice-water; 9: Tenax GC tube

に保持した。Tenax GC 管(9)は、Tenax GC (60/80 メッシュ)を 0.04 g 充てんした外径 1/8 インチ、長さ 10 cm のステンレス管で構成され、加熱時に 210°C、冷却時に液化二酸化炭素の吹き付けによって 10°C に温度制御した。

ガスクロマトグラフは、Hewlett Packard 製 5890A、質量分析計は Hewlett Packard 製 5970B を用いた。バルブは水分などの吸着を防ぐために 115°C に保温した。VL1 からサンプル瓶の間は、1/16 インチのテフロン管、その他のラインは 1/16 インチのステンレス管を使用し 115°C に保った。サンプル瓶、トラップ瓶とラインの接続にはステンレス針を用いた。又キャピラリーカラムは VL2 に直結し、オープンとの間を 120°C に保った。サンプル瓶、トラップ瓶として使用しているスクリュューバイアル瓶のほか、試薬を希釈するとき用いるメスフラスコ、ホールピペット、ピペットなどのガラス製品は 150°C、2 時間以上加熱し、ガラスウール、テフロンライナー付きシリコンゴム栓、針は 190°C、15 時間以上真空加熱を行って汚染を防いだ。

2・2 試薬など

メタノールは、和光純薬工業製(残留農薬試験用)を使用した。ジクロロメタン(DCM)は和光純薬工業製(残農用)、1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)標準液(1 mg/ml)は和光純薬工業製(水質試験用)、*trans*-1,2-ジ

クロロエチレン(*trans*-DCE)は東京化成工業製(特級)、*cis*-1,2-ジクロロエチレン(*cis*-DCE)は Aldrich Chemical 製(特級)、1,1-ジクロロエタン(1,1-DCA)は東京化成工業製(特級)、1,2-ジクロロエタン(1,2-DCA)は東京化成工業製(特級)、クロロホルム(TCM)は東京化成工業製(特級)、1,1,1-トリクロロエタン(1,1,1-TCA)は東京化成工業製(特級)、四塩化炭素(CTC)は和光純薬工業製(精密分析用)、トリクロロエチレン(TCE)は和光純薬工業製(半導体用)、テトラクロロエチレン(PCE)は和光純薬工業製(特級)を使用した。

検量線用の標準液(各物質濃度として 2~100 ng/μl)は有機塩素化合物の原液を、メタノールで希釈することによって得た。

2・3 分析操作

土壌を採取したサンプル瓶を、Fig. 1 に示すように VL1 とトラップ瓶にステンレス針を使って接続する。そして六方バルブ VL1 と VL2 の切り換えを実線の状態にして、He (15 ml/min) を流しながらサンプル管を 7 分間 150°C に加熱し、気化成分を 10°C に保持した Tenax GC 管に濃縮する。次に Tenax GC の水分のパージのため、サンプル瓶とトラップ瓶を外してラインを直結し Tenax GC 管を He (15 ml/min) で 5 分間パージする。パージの後、VL2 の切り替えを点線の状

態にし Tenax GC 管を 210°C に加熱して脱着成分を GC に導入し同時に MS による SIM 分析を行う。GC 導入後 7 分で VL2 の切り替えを実線の状態に戻す。そして次の分析に備えて VL1 と VL2 の切り換えを実線の状態 Tenax GC 管を 210°C で約 30 分間空焼きをする。

GC/MS の分析条件を Table 1 に示す。SIM 法でモ

Table 1 Analytical conditions of GC/MS

Column	Pora PLOT Q (10 m × 0.32 mm i.d.)
Oven temp.	55°C (7 min) → 250°C (12°C/min)
Transfer line temp.	240°C
Carrier gas	He (1.3 ml/min)
Ionization method	electron ionization (EI)
Electron accelerating voltage	70 V

Table 2 Volatile chlorinated hydrocarbons, m/z of the monitored ions for SIM and retention time

Compound	m/z of monitored ions	t_R /min
Dichloromethane	84 [†] , 49	17.6
1,1-Dichloroethylene	96 [†] , 61	17.7
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	61 [†] , 96	18.6
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	61 [†] , 96	19.6
1,1-Dichloroethane	63 [†] , 65	19.2
1,2-Dichloroethane	62 [†] , 64	20.8
Chloroform	85 [†] , 83	20.1
1,1,1-Trichloroethane	97 [†] , 99	21.3
Carbon tetrachloride	119 [†] , 121	21.5
Trichloroethylene	130 [†] , 132	21.6
Tetrachloroethylene	166 [†] , 168	23.8

† Ions used for quantitation

Table 3 Time program for SIM

Time window/min	m/z of monitored ions
15.2~17.8	49, 61, 63, 65, 84, 96
17.8~18.2	61, 63, 65, 83, 85, 96
18.2~19.1	61, 62, 63, 65, 83, 85
19.1~19.5	62, 64, 83, 85, 97, 119
19.5~20.7	62, 64, 97, 99, 119 121, 130, 132
20.7~25.0	166, 168

ニターするイオンとして各物質のマススペクトルから強度の大きいものを各 2 イオン選んだ。Table 2 に各物質の選択イオンと保持時間を示す。同時にモニターするイオンの数をできるだけ少なくするために分析中に選択イオンの切り換えを行った。そのタイムテーブルを Table 3 に示す。

2・4 検量線, 回収率, 保存試験

検量線の作成はサンプル管に各物質量として 2~約 100 ng 添加し土壌の分析と同じ条件で分析した結果から求めた。その際メタノール量が多くなると Tenax GC 管の捕集効率が悪くなるので標準液の添加はメタノール量として 1 μ l 以下とした。添加回収率は土壌 1.5 g を採取したサンプル管に各物質として 16 ng を添加して求めた分析値と添加しないサンプルの分析値の差から求めた。土壌を採取してからどの程度の保存期間ならば分析に支障がないかを知るために保存試験を行った。保存試験の回収率は土壌 1.5 g を採取したサンプル管に各物質として 16 ng を添加して作製したサンプルと添加しないサンプルを -20°C で一定期間保存した後の分析値の差から求めた。添加回収率及び保存試験に使用した土壌は、腐食質を含む庭土の表面土壌を使用した。

3 結果と考察

3・1 検量線の直線性

Fig. 2 に、横軸にトリクロロエチレンの添加量、縦軸にピーク高さをとった検量線を示す。約 60 ng まで直線性が認められた。同様に他の物質について直線性の上限を求めるとジクロロメタン: 50 ng, 1,1-ジクロロエチレン: 30 ng, *trans*-1,2-ジクロロエチレン: 50 ng, 1,1-ジクロロエタン: 60 ng, *cis*-1,2-ジクロロエチレン: 25 ng, クロロホルム: 30 ng, 1,2-ジクロロエタン: 80 ng, 1,1,1-トリクロロエタン: 40 ng, 四塩化炭素: 80 ng, テトラクロロエチレン: 30 ng であった。各物質とも検量線はその後徐々に頭打ちのカーブを描いた。

3・2 検出限界

S/N 比=3 から検出限界を求めるとジクロロメタン: 50 pg, 1,1-ジクロロエチレン: 50 pg, *trans*-ジクロロエチレン: 50 pg, 1,1-ジクロロエタン: 50 pg, *cis*-ジクロロエチレン: 50 pg, クロロホルム: 50 pg, 1,2-ジクロロエタン: 50 pg, 1,1,1-トリクロロエタン: 100 pg, 四塩化炭素: 500 pg, トリクロロエチレン: 100 pg, テトラクロロエチレン: 100 pg であった。又空のサンプル瓶の分析値(から試験値)としてジクロロメタン: 200~400 pg, ク

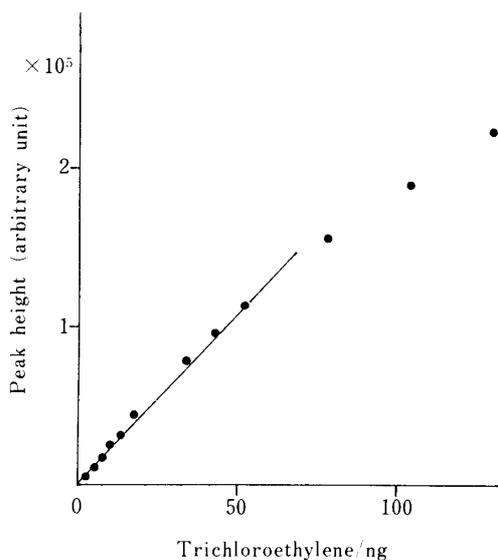


Fig. 2 Calibration graph for trichloroethylene
After standard solution (trichloroethylene: 2 ~ 120 ng) was added in the sample tube (Fig. 1), the sample was analyzed.

ロクロホルム: N.D. ~ 200 pg が検出された。他の物質についてはほとんど検出されなかったが 1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンは微量ではあるが時々検出されることがあった。この原因として主にサンプル瓶の加熱の際のテフロンライナー付きシリコンゴムセプタムからの揮発によるものと考えられ、実際の分析に当たっては常にブランク試料をサンプルと同じ条件で保存、分析し、サンプルとブランク試料の分析値の差をサンプルの値とした。

3・4 回収率, 再現性

Table 4 の 1 行目には土壤に標準液を添加して得た回収率を, 2 行目には, 同一地点, 同一時刻に採取した土壤試料 5 個の回収率の相対標準偏差を示す。

すべての物質について回収率は 90% 以上を示し, 再現性も相対標準偏差 (R.S.D.) が 1.1~5.6% を示していることから回収率, 再現性共に良好な結果であった。

Table 4 Recoveries and their relative standard deviation ($n=5$)

	DCM	1,1-DCE	<i>trans</i> -DCE	1,1-DCA	<i>cis</i> -DCE	TCM	1,2-DCA	1,1,1-TCA	CTC	TCE	PCE
Recovery, %	96	92	97	99	97	90	98	101	94	99	97
R.S.D., %	1.5	4.8	1.8	1.1	1.9	1.8	1.2	3.2	2.3	1.5	5.6

A 16 ng aliquot of each compound was added onto garden soil samples.

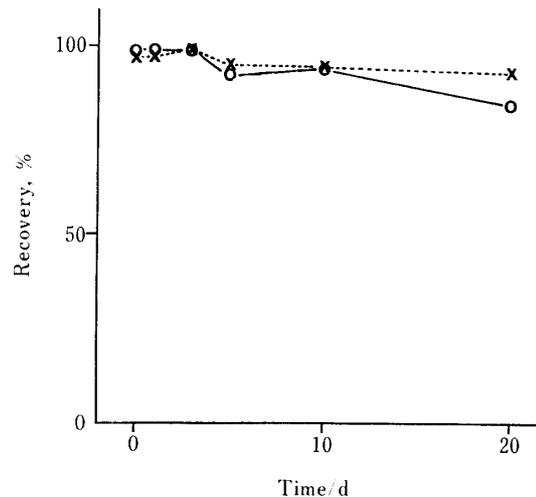


Fig. 3 Effect of storage period on recoveries of trichloroethylene and tetrachloroethylene
A portion of 16 ng of each compound was added onto garden soil samples. ○: trichloroethylene; ×: tetrachloroethylene

3・5 保存性

Fig. 3 にはトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの保存試験の結果を示す。縦軸には回収率を横軸には保存日数を示し黒丸は複数回 (3~5 回) 分析を行ったときの平均値を示している。ただし 10 日目は 1 回のみ分析である。

Fig. 3 よりトリクロロエチレンで 20 日たって 85% の回収率, テトラクロロエチレンでは 94% の回収率であった。しかし, ジクロロメタン, 1,1-ジクロロエチレンなど蒸気圧の高い物質は 24 時間後から回収率が低下した (ジクロロメタン, 82%; 1,1-ジクロロエチレン, 75%)。これらの物質の回収率が低いのはサンプル管の口の部分からの揮発によるものと考えられる。よってこれら蒸気圧が高く揮発性が強い物質を測定する場合できるだけ速やかに分析する必要がある。

4 環境試料への応用

本法を実際の試料に適用し, Fig. 4 にその SIM によ

Table 5 Concentrations of volatile chlorinated hydrocarbons in soil (ng/g)

Depth/ cm	DCM	1,1- DCE	<i>trans</i> - DCE	1,1- DCA	<i>cis</i> - DCE	TCM	1,2- DCA	1,1,1- TCA	CTC	TCE	PCE
1	0.57	<0.02	<0.02	<0.02	0.15	0.67	<0.02	0.34	<0.2	29	0.99
10	0.40	<0.02	<0.02	<0.02	0.37	0.39	<0.02	0.41	<0.2	82	2.9
20	0.8	<0.02	<0.02	<0.02	0.16	0.61	<0.02	0.41	<0.2	110	2.8

Concentrations were calculated on wet matter bases.

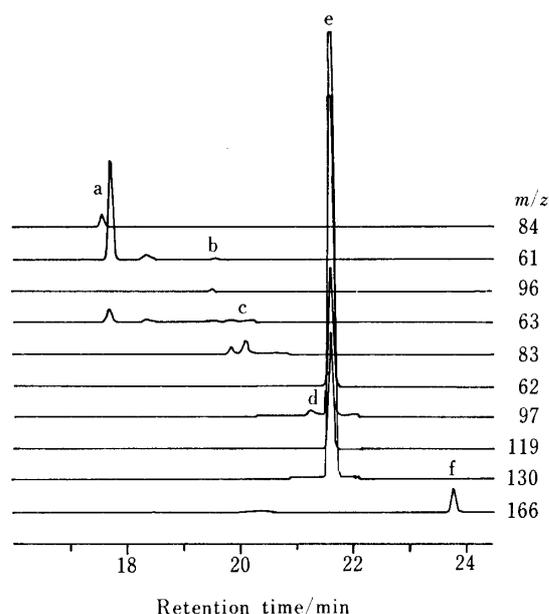


Fig. 4 Example of chromatograms by SIM of the contaminated soil

a: DCM (0.57 ng/g), b: *cis*-DCE (0.15 ng/g);
c: TCM (0.67 ng/g); d: 1,1,1-TCA (0.34
ng/g); e: TCE (29 ng/g); f: PCE (0.99 ng/g)

るクロマトグラムと定量結果を示す。対象は、トリクロロエチレンなどを使用していた工場の発生源から約 50 m 離れた地点の深さ 1 cm の土壌である。Fig. 5 に示すように、成分の分離の良好な SIM のクロマトグラムが得られた。このクロマトグラムの定量結果を含めて同地点の深さ別の土壌中、揮発性有機塩素化合物の濃度を Table 5 に示す。ただしトリクロロエチレンの濃度は検量線の直線性の範囲を超えていたので、別に 480 ng までの検量線 (曲線) を作成して定量した。この地点の地下水はトリクロロエチレンなどで汚染されていることと、深くなるに従ってトリクロロエチレンなどの濃度が高くなることから、これらの物質が地下水起源であることを推測させる。又、トリクロロエチレンなどからの分解生成物と考えられる *cis*-ジクロロエチレンが検出された。

文 献

- 1) F. Persons, P. R. Wood, J. DeMarco: *J. Am. Water Works Assoc.*, **76** (2), 56 (1984).
- 2) F. Persons, G. B. Wurrey: *J. Am. Water Works Assoc.*, **77**(4), 52 (1985).
- 3) R. D. Kleopfer, D. M. Easley, B. B. Haas, Jr. T. G. Deihl, D. E. Jackson, C. J. Wurrey: *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 277 (1985).
- 4) 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).
- 5) M. J. Charles, M. S. Simmons: *Anal. Chem.*, **59**, 1217 (1987).
- 6) 山崎富夫, 辻 正彦, 奥野年秀: 兵庫県公害研究所研究報告, **17**, 88 (1985).
- 7) D. A. Miller, E. P. Grimsrud: *Anal. Chem.*, **51**, 851 (1979).
- 8) Y. Yokouchi, Y. Ambe, T. Maeda: *Anal. Sci.*, **2**, 571 (1986).

☆

Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in the soil with thermal vaporization and trap technique using capillary GC/MS. Masafumi SANO*, Yoko YOKOUCHI and Osami NAKASUGI** (*Master's Program in Environmental Science, Tsukuba University, 1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305; **National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

A simple analytical method for the determination of trace volatile chlorinated hydrocarbons (VCH) in the soil has been developed. The method is based on the thermal vaporization of VCH in the sampled soil (1~3 g) and entrapment on Tenax GC adsorbent. The VCH trapped on the adsorbent were thermally desorbed and were analyzed with capillary GC/MS (SIM). Eleven compounds (dichloromethane, 1,1-dichloroethylene, *trans*-1,2-dichloroethylene, *cis*-1,2-dichloroethylene, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene) could be measured using this method. The detection limits ranged from 0.05 ng to 0.5 ng (e.g. 0.1 ng for trichloroethylene and 0.1 ng for tetrachloroethylene). The recoveries were in the range

of 90 ~ 101% with relative standard deviations of 1.1 ~ 5.6%.

(Received November 14, 1989)

Keyword phrases

volatile chlorinated hydrocarbon; trichloroethylene; tetrachloroethylene; soil; capillary GC/MS; thermal vaporization.
