

S2-22 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーによる 土壌汚染調査手法の検討～国内外の分析法と分析法に関する諸課題～

鈴木圭一¹・松村光夫¹・○土谷猛¹・青木陽士¹・鈴木義彦¹・
未規制物質による土壌汚染調査・対策手法検討部会¹

¹土壌環境センター

1. はじめに

現行の土壌汚染対策法では、特定有害物質25物質について土壌汚染の調査・対策方法が定められているが、現在、土壌環境基準項目の見直しに伴い、同法の特定有害物質の種類や基準の見直しに関する検討が進められている。また、未だ規制されていない化学物質についても、将来、土壌汚染問題の顕在化に伴う法制化や特定有害物質の種類が見直される可能性がある。
未規制物質による土壌汚染調査・対策手法検討部会では、活動開始時点で未規制物質であった1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマー(クロロエチレン)を対象としている。本検討部会の活動成果のうち、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに汚染された土壌及び地下水の分析法について報告する。

2. 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマー分析法

※文献番号は論文を参照

2.1 土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の見直しその他 法の運用に関し必要な事項について(第2次答申)²⁾で示された分析方法(表-1)

表-1 答申で示された1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの分析方法

対象	土壌ガス	土壌		地下水
		抽出方法	分析方法	
1,4-ジオキサン	土壌ガス分析法については示されていない	環境省告示第46号付表 ²⁾	公共用水域告示付表 ⁷⁾	公共用水域告示付表 ⁷⁾
			第1 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 第2 パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 第3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法	第1 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 第2 パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 第3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法
塩化ビニルモノマー	環境省告示第16号別表1(GC-ECD除く)	地下水環境基準告示付表	第1 パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 第2 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法	地下水環境基準告示付表 第1 パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 第2 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

2.2 米国EPA Methodに示された分析方法(表-2)

表-2 米国EPA Methodに示された分析方法

前処理	機器	土壌				地下水					
		日本		EPA Method		日本		EPA Method			
		1,4-D	VC	1,4-D	VC	1,4-D	VC	1,4-D	VC		
活性炭抽出	GC/MS	○	-	-	-	-	-	-	-	3535	
パージ&トラップ	GC/MS	○	○	Δht	○	5035	8260B,C				
	GC/FID	-	-	Δht	-	5035	8015				
ヘッドスペース	GC/PID, ELCD	-	-	-	○	5035	8021B				
	GC/MS	○	○	○	○	5021	8260B,C				
減圧蒸留	GC/FID	-	-	-	-	5021	8015				
	GC/PID, ELCD	-	-	-	○	5021	8021B				
減圧蒸留	GC/MS	-	-	○	○	5032	8260B,C				
	GC/PID, ELCD	-	-	○	○	5032	8021B				

1,4-D: 1,4-ジオキサン, VC: 塩化ビニルモノマー, ○: 適切, Δ: 留意点あり(ht: Heated加熱), -: 規定なし

2.2.1 **パージ&トラップ(EPA Method 5030, 5035, 502.1)** 水相試料をヘリウムや窒素等の不活性ガスで、パージすることにより、分析対象物質を水相から気相に移行させ、捕集剤を充填したカラムに設定した流量で導入される。パージが完了した後、捕集カラムを加熱し不活性ガスで脱離成分をガスクロマトグラフヘバックフッシュし分析する方法である。

2.2.2 **ヘッドスペース(EPA Method 5021)** 平衡状態の昇温条件下で、土壌試料から気相へ移行させ、ガスクロマトグラフに導入、分析する方法である。なお、測定操作上水試料にも適用できるものと想定される。

2.2.3 **減圧蒸留(EPA Method 5032)** 試料をフラスコに入れて、吸引ポンプにより水の蒸気圧まで減圧させ、排気の水が凝縮するように、-10℃以下で冷却コイル凝縮器を通過させる。不凝縮物は、液体窒素(-196℃)の冷却用ステンレス管で低温トラッピングにより蒸留する。蒸留物は、熱脱着し、ヘリウムキャリアガスによりガスクロ装置へ送り分析する方法である。

2.2.4 **共沸蒸留(EPA Method 5031)** 揮発性化合物及び揮発性化合物からなる成分の混合物を分離するため、これらの成分とは異なる共沸混合物をつくる溶媒を加え、新しい共沸点もとの共沸点より、低くなるように蒸留し、純粋な1,4-ジオキサンを得る方法である。EPA Method 5031では前処理過程でpH 7にした試料にサロゲートをスパイクし、ガスクロマトグラフ

(GC/MS, GC/FID)法で定性・定量する方法である。

2.2.5 **液-液抽出(EPA Method 3510C, 3520C)** 典型的な方法は、試料に塩化ナトリウムを添加し、溶媒としてジクロロメタンを使い、分液漏斗で振とう、抽出する。分液ロートで静置分離した後、溶媒相を水浴上で窒素ガスをパージして濃縮する。1,4-ジオキサンには一般的に使用されない。(文献⁹⁾では実施事例が示されていた)

2.2.6 **固相抽出(EPA Method 3535及び522)** 試料をメタノールで処理し、内部標準とサロゲートを添加してpHを調整し、真空下で固相抽出カートリッジを用いて濾過する。ジクロロメタン等の溶媒で分析対象物を溶出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させる。試料を窒素フローダウン及びホットウォーター法によって濃縮、ガスクロマトグラフに導入し分析する方法である。

2.2.7 **同位体希釈法(EPA Method 8270C及び1624)** 揮発性化合物を分析するための溶媒抽出/GC-MS分析方法である。この方法の対象となる化合物はジクロロメタンに溶解する物質であり、微細性シリコーンコーティングされたシリカキャピラリーカラムを装着したGCでジャブに検出される物質である。試料の調整はEPA Method 8270Cに記載されている。同位体希釈では1,4-ジオキサン-d8をスパイクして内標準として使用されSIMモードで分析する。

3. 分析に係る諸課題(1,4-ジオキサン)

3.1 文献調査からの諸課題

3.1.1 **パージ効率** 1,4-ジオキサンの分析について、公共用水域告示付表7第2パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法では、パージ温度について、試料の温度を一定(例えば、40℃以下)にすると示されているのみであった。しかし、EPA Method 8260B-C, EPA Method 5030(5035)ではEPA Methodの留意事項として、一般的なパージ温度は室温であるが、1,4-ジオキサンのような空気-水分分配係数が低い水溶性化合物は水から効率的にパージしないため、パージ温度を高くした加熱パージ&トラップが用いられる。EPA Method 5030, 5035では、1,4-ジオキサンはパージ効率が悪い、あるいは、パージ温度を80℃とする等の留意点が示されていた。

また、文献⁹⁾ではパージ効率を上げるには加熱、パージ流量の増加が効果的であり、パージ流量の増加にはパージ時間の延長が有効であるとの報告がなされていた。MassDEPの文献⁹⁾では1,4-ジオキサンの報告限界を表-3のようにまとめておりSIMを用いた加熱パージ&トラップの優位性を示している。したがって、公共用水域告示付表7第2パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法で分析を行う場合、パージ温度及びパージ流量(パージ時間)の検討を行うことが望ましいと考えられる。

3.2 昨年度抽出した分析に係る諸課題¹⁾に対する解決の方向性

3.2.1 **土壌ガス(気相中の分析方法を含めて検討した。)** 1,4-ジオキサンについては、文献調査の結果、土壌ガスの実試料における検出事例は確認されなかった。1,4-ジオキサンの低揮発性、水混和性を考えると、土壌ガス濃度と土壌溶出量の相関性が他の揮発性有機化合物と大きく異なることが予想され、評価に必要な検出下限値、濃度減衰の確認が必要であると考えられる。ただし、土壌ガス調査の有用性については疑問があるものの、作業環境測定の実験室空気中の分析方法として直接捕集法-ガスクロマトグラフ分析など¹⁰⁾があることから、土壌ガス中の1,4-ジオキサンの分析操作は可能であると考えられる。なお、1,4-ジオキサンの作業環境管理濃度は10 ppmである。

塩化ビニルモノマーは保持時間が早く、実試料に含まれる夾雑物質の影響を受ける可能性がある。このため、実試料における検出は是非が課題となる可能性がある。文献調査では実試料における検出の有無の具体的な事例がなく、今後の検討の余地がある。なお、本研究会にて検討を始めた段階では、土壌ガス濃度と土壌溶出濃度の相関に係る事例がなく、塩化ビニルモノマーの土壌環境基準が他の揮発性有機化合物に比べて低いため、検出下限値・濃度減衰の確認を課題として抽出したが、答申²⁾にて、0.1 volppmの定量下限は担保できるデータが示された。また、検出器の適用有無の確認試験結果が示された。

3.2.2 **土壌溶出量及び地下水(地下水分析法を中心に検討した。ただし、ヘッドスペースの簡易分析として気相中の分析方法を含めた。)** 現場判断への活用のためには簡易分析法が有用である。1,4-ジオキサン用及び塩化ビニルモノマー用の検知管があるが、共存物質の影響、定量下限値の確認が必要である。また、法規制分析方法以外の提案として、米国EPA Methodの調査から、1,4-ジオキサンについては減圧蒸留、共沸蒸留、塩化ビニルモノマーについては減圧蒸留の適用の可能性がある。また、測定機器もGC/MSだけでなく、GC/FID、PID、ELCDの適用の可能性がある。

3.2.3 **土壌含有量(質量基準での分析方法を検討した。)** 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの土壌環境基準等は土壌溶出量で規定されているが、諸外国における基準と比較する場合、質量基準で分析を行う必要がある。例えばEPA Method 5021の土壌・固形物に対するヘッドスペース法では、土壌をりん酸とともに専用容器に入れて分析する方法が示されている。実質的には溶出条件が異なるだけと考えられる。

表-3 1,4-ジオキサンの報告限界

分析技術	典型的な水相報告限界 ^{※)}	典型的な固相報告限界 ^{※)}
SW-846 8260B 室温パージ&トラップ+フルスキャンGC/MS	200-500µg/L	0.2-0.5mg/kg
SW-846 8260B 加熱パージ&トラップ+SIM	2µg/L	0.002-0.005 mg/kg
SW-846 8270D フルスキャンGC/MS	5-10µg/L	-
SW-846 8270D SIM / 同位体希釈	0.15-0.2µg/L	-
EPA Method 522	0.05 µg/L	-

※報告限界(Reported Limited): 定量下限、検出限界とは異なる

3.1.2 **塩析及び平衡温度** 1,4-ジオキサンの第3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法について、文献⁹⁾あるいは国内の分析法に係る文献⁷⁾から、1,4-ジオキサンの塩析による感度向上対策、平衡温度による感度向上対策の記述があった。公共用水域告示付表7第3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法で分析を行う場合、塩析、平衡温度についての検討が望まれる。

4. おわりに

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに係る答申²⁾で示された分析方法及び国外の分析方法としてEPA Methodを調査し、下記の知見を得た。

- ・答申²⁾で示された方法はEPA Methodにそれぞれ合致・類似する方法がある。
- ・塩化ビニルモノマーの分析について特別な留意点を把握することはできなかった。
- ・パージ&トラップによる1,4-ジオキサン分析の際には明確な規定のないパージ温度、パージ流量を検討することが有効である。
- ・ヘッドスペースによる1,4-ジオキサン分析の際には明確な規定のない平衡温度及び塩析を検討することが有効である。
- ・塩化ビニルモノマーの分析前処理として減圧蒸留が、1,4-ジオキサンの前処理として減圧蒸留、共沸蒸留等がある。
- ・FID、PID、ELCD等の検出器の活用可能性がある。