

4 ヘキサン抽出ーガスクロマトグラフ法による土壌底質中の低沸点有機塩素系化合物の分析法の検討

Determination of Volatile Chlorinated Organic Compounds in Soil and Sediment by Hexane Extraction and Gaschromatography.

吉川	サナエ	Sanae	YOSHIKAWA
山田	健二郎	Kenjiro	YAMADA
永田	正信	Masanobu	NAGATA
山田	茂	Shigeru	YAMADA

1. はじめに

近年トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物による地下水汚染が問題となっている。川崎市においても昭和58年より市内全域において汚染の実態調査を開始し、現在もその追跡調査を行っている。今後は、これらの有害物質による地下水の汚染機構を解明していくことが必要であり、そのためにも汚染地域においては、土壌、底質中の実態について把握する必要がある。現在、飲料水及び地下水等比較的清澄な水についてのトリクロロエチレン等の分析法はほぼ確立され、¹⁾²⁾全国的な規模で調査が行われているが、土壌、底質においては確立された方法がない。今回、ヘキサン抽出ーガスクロマトグラフ法を利用した土壌、底質中の低沸点有機塩素化合物の分析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

2.1 試 薬

n-ヘキサン：和光純薬製水質試験用

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：和光純薬製特級

2.2 装 置

ガスクロマトグラフ：島津製GC-9A (ECD)

データ処理装置：島津製C-RIB

超音波発生装置：ヤマト科学製Bransonic 92 (425W)

高速遠心分離器：クボタ製KL 40

2.3 GCの測定条件

カラムは3mmφ×3mカラムを用い、充てん剤は20%シリコンDC-550 Chromosorb WAW DMCS60~80メッシュ、カラム温度100℃、検出器温度150℃、キャリアガスN₂、流量60ml/min、レンジ1、アッテネイター2⁵で作動させた。

2.4 検量線の作成

1.1.1-トリクロロエタン0～5000 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、四塩化炭素0～1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、トリクロロエチレン0～10000 $\mu\text{g}/\text{l}$ 及びテトラクロロエチレン0～5000 $\mu\text{g}/\text{l}$ のn-ヘキサン溶混合標準溶液を作製し、その1.0 μl を直接GCに注入し検量線を作成したところ、Fig.1に示すように1.1.1-トリクロロエタンは2500 $\mu\text{g}/\text{l}$ (2.5 ng)、四塩化炭素は500 $\mu\text{g}/\text{l}$ (0.5 ng)、トリクロロエチレンは10000 $\mu\text{g}/\text{l}$ (10 ng)及びテトラクロロエチレンは1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ (1 ng)まで直線性のある検量線が得られた。なお、そのクロマトグラフの一例をFig.2に示す。

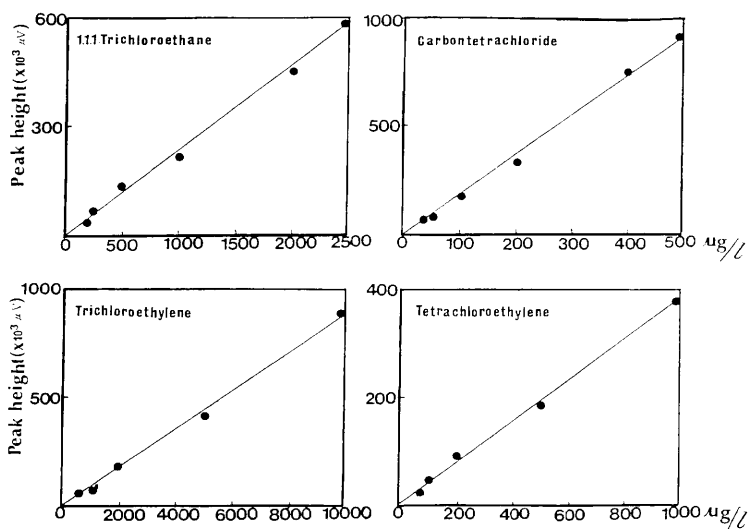


Fig.1 Calibration curves of chlorinated organic compounds.

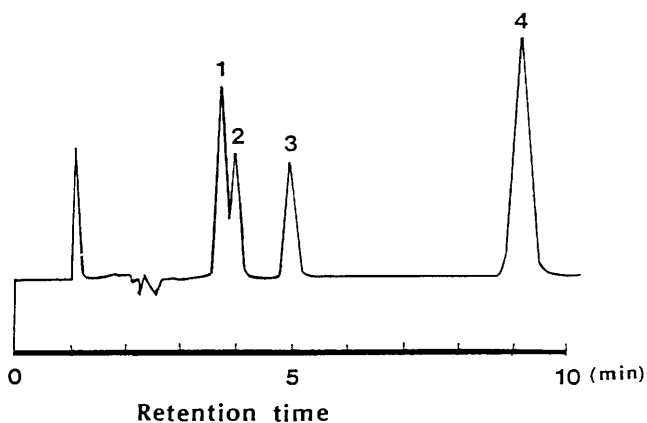


Fig.2. Chromatograms of chlorinated organic compounds.
 No.1 1,1,1-Trichloroethane No.2 Carbon tetrachloride
 No.3 Trichloroethylene No.4 Tetrachloroethylene

3. 分析法の検討

3.1 土壌分析法の検討

土壌を超音波抽出後GCに注入する方法を抽出溶媒，抽出時間及び抽出液のクリーンアップ法について検討した。

3.1.1 抽出溶媒の選定

土壌中のトリクロロエチレン等の抽出に用いる溶媒としてn-ヘキサン，n-ペンタン，エチルエーテル等があるが，毒性，カラムへの影響等を考慮して，無極性のn-ヘキサンを，また，土壌を充分分散させるという理由で水を選び両者による抽出率を検討した。実験操作は次のとおりである。100 mlの遠沈管2本に黒土（強熱減量13%）1 gずつ採取する。各々に1.1.1-トリクロロエタン400 µg/l，四塩化炭素100 µg/l，トリクロロエチレン1500 µg/l及びテトラクロロエチレン400 µg/lの混合標準メタノール溶液を1 ml添加し滲透させた後，一方の遠沈管にはn-ヘキサン10 ml，片方の遠沈管には水10 mlを加える。次に両者について超音波抽出を20分間行い，遠心分離後，上澄をろ過する。n-ヘキサン抽出についてはそのまま，水抽出についてはn-ヘキサンによる再抽出を行い，両者ともn-ヘキサン層1 µlをGCに注入した。その結果はTable 1に示すように各物質ともn-ヘキサンによる直接抽出が水に比べ高い抽出率を示した。従って以後の抽出溶媒はn-ヘキサンとした。

Table 1. Comparison of extractive solvents

	1.1.1-Tri chloroethane	Carbontetra- chloride	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
Added (ng)	40	10	150	40
Standard (µV)	9920	9357	12090	10075
n-hexane (µV) (%)	8338 84	7460 80	10284 85	8807 87
Water (µV) (%)	5920 60	5062 54	7701 64	6707 67

3.1.2 抽出時間の検討

超音波による抽出を10分間，20分間及び30分間行った場合について検討した。100 mlの遠沈管3本に試料を1 gずつ採取し，各々に3.1.1と同様に標準溶液を添加した後，n-ヘキサンを10 mlずつ加える。次に各遠沈管について超音波抽出を10分，20分及び30分間行い，それぞれ回収率を求めたところ，Table 2に示すように抽出時間10分がやや低い回収率を示し，20分と30分に差がなかった。従って抽出時間は20分間とした。

Table 2. Comparison of extractive time

	1,1,1-Tri chloroethane	Carbontetra- chloride	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
Added (ng)	40	10	150	40
Standard (μ V)	9215	8853	11084	9367
10min (μ V) (%)	8004 87	6623 75	9786 88	7827 84
20min (μ V) (%)	8304 90	7200 81	10212 92	8674 93
30min (μ V) (%)	8287 90	7180 81	9960 90	8579 91

3.1.3 クリーンアップ法の検討

土壤試料についてn-ヘキサン抽出を行った場合、他の有機物も同時に抽出されGCの検出器を汚染する恐れがあり、クリーンアップ操作が必要となる。そこでクリーンアップの方法として超音波抽出後にろ過した液をミニカラム（セップパックシリカ）に通過させる方法を用いたところ、脱色等有機物の除去効果が認められた。このミニカラムを用いた場合の対象物質の通過率{（通過後のピークの高さ/通過前のピークの高さ）×100}はTable 3に示すようにいずれも90%以上の回収率を示した。従って、クリーンアップ法としてミニカラムを用いることにした。

Table 3 Rate of passage by the SEP-PAK (Silica cartridge)

	1,1,1-Tri chloroethane	Carbontetra chloride	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
Before use (μ v)	6727	6373	7600	11345
After use (μ v)	6438	6241	7226	11013
Rate of passage (%)	96	98	95	97

3.1.4 濃度別回収率の検討

上記検討結果から土壤中の低沸点有機塩素化合物の分析法の標準的な操作を次のように定めた。試料1~3gの一定量を遠沈管100mlにとり、これにn-ヘキサン10mlを加え、超音波抽出を20分間行い、その抽出液を遠心分離（回転数3000rpm）する。次に上澄液をミリポアフィルターFHLP0.5 μ mによりろ過した後、ろ液をミニカラム（セップパックシリカ）によりクリーンアップを行い、その液をGCで定量した。

本法による回収率を黒土（強熱減量 17%）を用い、高濃度（1,1,1-トリクロロエタン 500 $\mu\text{g}/l$ 、四塩化炭素 100 $\mu\text{g}/l$ 、トリクロロエチレン 1000 $\mu\text{g}/l$ 、テトラクロロエチレン 500 $\mu\text{g}/l$ ）、中濃度（1,1,1-トリクロロエタン 50 $\mu\text{g}/l$ 、四塩化炭素 10 $\mu\text{g}/l$ 、トリクロロエチレン 100 $\mu\text{g}/l$ 、テトラクロロエチレン 50 $\mu\text{g}/l$ ）、低濃度（1,1,1-トリクロロエタン 5 $\mu\text{g}/l$ 、四塩化炭素 1 $\mu\text{g}/l$ 、トリクロロエチレン 10 $\mu\text{g}/l$ 、テトラクロロエチレン 5 $\mu\text{g}/l$ ）において求めたところ、Table 4 に示すように各物質とも高い回収率を示した。また実試料として県内の土壌 4 種類について中濃度における回収率を求めたところ Table 5 に示すように各土壌とも良好な回収率を示した。

Table 4 Recoveries of chlorinated organic compounds added to soil.

	Originally present (ng)	Added ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%)	C. V. (%)
1,1,1-Trichloroethane	0	5	4.5 ± 0.06	90 ± 1	1
	0	50	48 ± 1.0	96 ± 2	2
	0	500	490 ± 8.9	98 ± 2	2
Carbontetrachloride	0	1	0.9 ± 0.02	90 ± 2	2
	0	10	9.4 ± 0.25	94 ± 3	3
	0	100	97 ± 2.0	97 ± 2	2
Trichloroethylene	0	10	9.4 ± 0.17	94 ± 2	2
	0	100	97 ± 2.1	97 ± 2	2
	0	1000	990 ± 18	99 ± 2	2
Tetrachloroethylene	0	5	4.8 ± 0.16	96 ± 3	3
	0	50	49 ± 1.4	98 ± 3	3
	0	500	500 ± 10	100 ± 2	2

Table 5 Recoveries of chlorinated organic compounds added to several soils.

Soil	Originally present (ng)	Added ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%)	C. V. (%)
Brown soil (I. L. 12%)					
1.1.1-Trichloroethane	0	50	45 \pm 0.80	90 \pm 2	2
Carbontetrachloride	0	10	8.4 \pm 0.18	84 \pm 2	2
Trichloroethylene	0	100	94 \pm 1.4	94 \pm 1	1
Tetrachloroethylene	0	50	47 \pm 0.91	94 \pm 2	2
Gray soil (I. L. 5%)					
1.1.1-Trichloroethane	0	50	46 \pm 0.43	92 \pm 1	1
Carbontetrachloride	0	10	8.5 \pm 0.10	85 \pm 1	1
Trichloroethylene	0	100	95 \pm 0.91	95 \pm 1	1
Tetrachloroethylene	0	50	48 \pm 0.57	96 \pm 1	1
Black soil (I. L. 17%)					
1.1.1-Trichloroethane	0	50	46 \pm 0.34	92 \pm 1	1
Carbontetrachloride	0	10	8.6 \pm 0.10	86 \pm 1	1
Trichloroethylene	0	100	97 \pm 0.80	97 \pm 1	1
Tetrachloroethylene	0	50	49 \pm 0.52	98 \pm 1	1

I. L. : Ignition loss

3.2 底質分析法の検討

河川底質（強熱減量 8%）を試料とし、抽出溶媒を n-ヘキサンとした抽出方法等について検討した。

3.2.1 抽出方法の検討

底質 1 g に 1.1.1-トリクロロエタン（5000 $\mu\text{g}/\text{l}$ ）、四塩化炭素（1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ ）、トリクロロエチレン（10000 $\mu\text{g}/\text{l}$ ）及びテトラクロロエチレン（5000 $\mu\text{g}/\text{l}$ ）の混合標準メタノール液 100 μl をシリンジで注入し、土壌の場合と同様に超音波抽出を行ったところ、これらの物質はほとんど回収されなかった。これは、底質の粘土質にしみ込んだ標準物質が超音波では抽出困難であることを示している。そこで乳鉢・乳棒によるすりつぶし抽出を行った。ただし、ここで問題になるのは開放系で行うため n-ヘキサンが揮発することである。この揮発の程度を検討するため室温（26℃）で乳鉢に n-ヘキサン 10ml を入れ乳棒でかき混ぜ、2分、5分、10分、15分、30分経過した後の n-ヘキサンの回収率を求めた。その結果 Fig 3 に示すように 2分まではほぼ 100% の回収率が得られたが 10分で 90%、30分で 78% と減少した。これより、すりつぶし抽出は 2分間で終了させなければならないことがわかった。

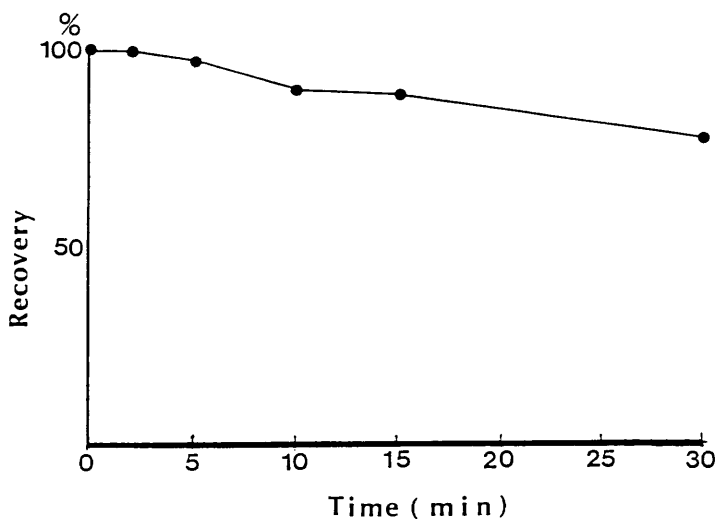


Fig 3 Recoveries of n-hexane

3.2.2 濃度別回収率の検討

上記検討結果から底質中の低沸点有機塩素化合物の分析法の操作を次のように定めた。

試料 1～3 g の一定量を乳鉢にとり、これに n-ヘキサン 10ml を加えてすりつぶし抽出を行い抽出液をミリポアフィルター FHL D 0.5 μm によりろ過した後、ミニカラム(セップパックシリカ)によりクリーンアップを行い、その液を GC に注入し測定する。本法による回収率を土壌の場合と同様の高濃度、中濃度、低濃度において求めたところ Table 6 に示すように各物質とも良好な回収率が得られた。

Table 6. Recoveries of chlorinated organic compounds added to sediments.

	Originally present (ng)	Added ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%)	C. V. (%)
1,1,1-Trichloroethane	0	5	4.0 ± 0.2	80 ± 4	5
	0	50	38 ± 2.7	76 ± 5	7
	0	500	380 ± 16	76 ± 3	4
Carbontetrachloride	0	1	0.9 ± 0.04	90 ± 4	4
	0	10	7.6 ± 0.5	76 ± 5	7
	0	100	76 ± 4.0	76 ± 4	5
Trichloroethylene	0	10	8.2 ± 0.2	82 ± 2	2
	0	100	87 ± 3.5	87 ± 4	5
	0	1000	870 ± 38	87 ± 4	5
Tetrachloroethylene	0	5	4.7 ± 0.1	94 ± 2	2
	0	50	50 ± 1.7	100 ± 3	3
	0	500	480 ± 28	96 ± 6	6

3.3 試料の保存

1,1,1-トリクロロエタン $1.4 \mu\text{g}/\text{g}$ 、四塩化炭素 $3.7 \mu\text{g}/\text{g}$ 、トリクロロエチレン $2.3 \mu\text{g}/\text{g}$ 、テトラクロロエチレン $2.4 \mu\text{g}/\text{g}$ の濃度の擬似試料を作り、冷蔵保存の場合と室温保存の場合において7日間の経日変化を本法により調べた。その結果を Fig.4, Fig.5 に示す。これらは、沸点の低い物質から順に減少し、また、室温保存の場合は冷蔵保温に比べ高い減少率を示した。しかし、冷蔵保存でも24時間後には10~30%の減少となるため試料採取後ただちに分析することが望ましい。

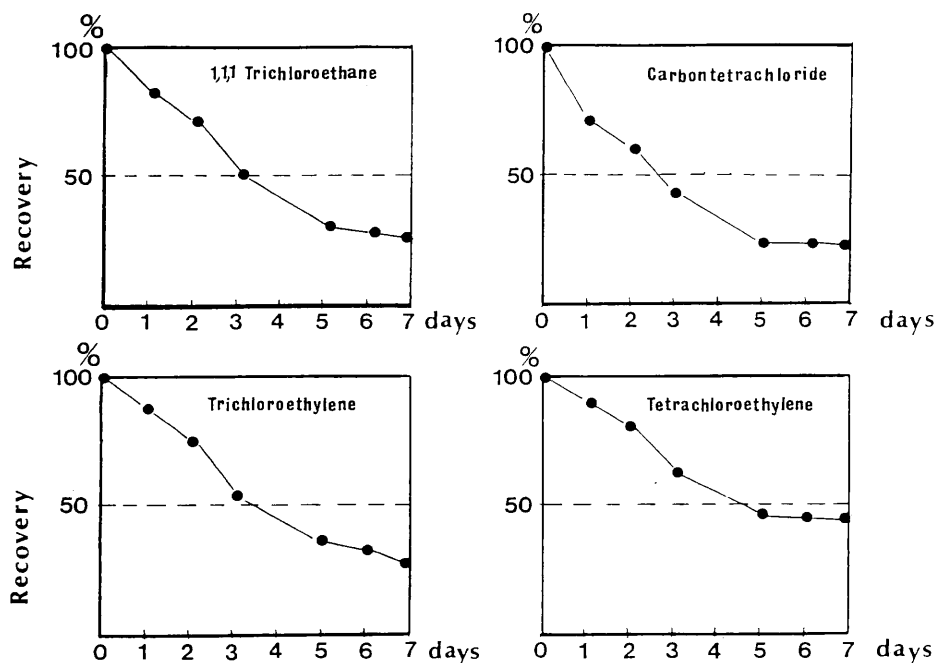


Fig 4 The time course of chlorinated organic compounds in refrigerator.

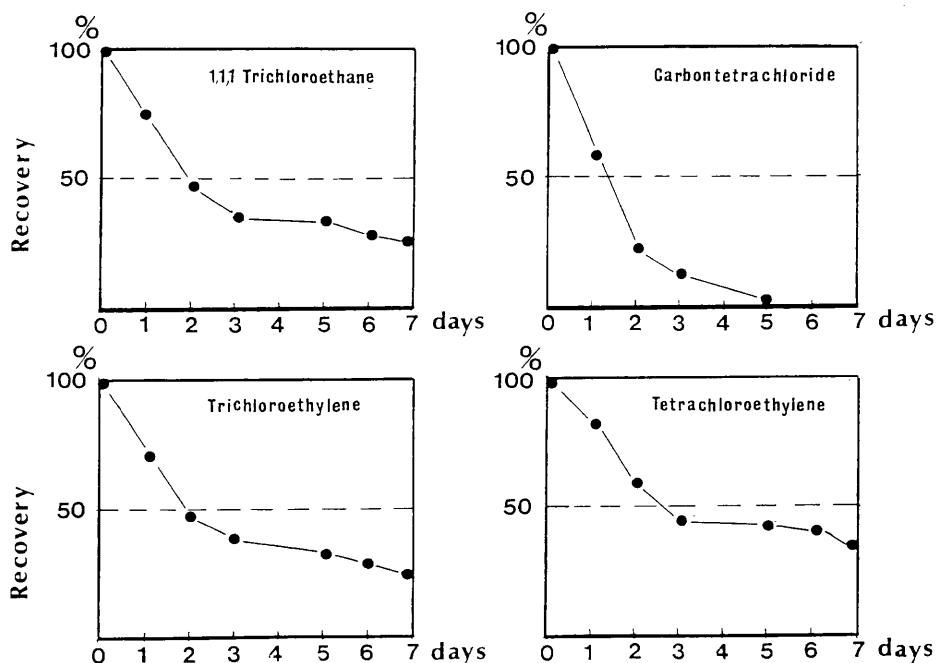


Fig. 5. The time course of chlorinate organic compounds at room temperature.

3.4 実試料の分析

本法を用い海域底質 4 検体及び河川底質 6 検体を分析した。その結果を Table 7, Table 8 に示す。また、海域底質のクロマトグラムの 1 例を Fig. 6 に示す。分析結果より、海域底質の場合は 4 地点とも 4 物質が検出され、河川底質の場合は 6 地点中 2 地点で 1,1,1-トリクロロエタンが検出された。

Table 7. Concentration of chlorinated organic compounds in marine sediments, dry base ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sampling station	Moisture (%)	1,1,1-Tri-chloroethane	Carbontetra-chloride	Trichloro-ethylene	Tetrachloro-ethylene
1	51	100	92	112	212
2	57	145	46	159	297
3	51	138	66	185	336
4	64	157	64	176	406

Table 8. Concentration of chlorinated organic compounds in river sediments, dry base ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sampling station	Moisture (%)	1,1,1-Tri-chloroethane	Carbontetra-chloride	Trichloro-ethylene	Tetrachloro-ethylene
1	47	<13	< 3	<10	< 3
2	34	42	< 3	<10	< 3
3	46	<13	< 3	<10	< 3
4	24	<13	< 3	<10	< 3
5	40	28	< 3	<10	< 3
6	16	<13	< 3	<10	< 3

なお、本法による検出限界は試料3 gをn-ヘキサン10mlで抽出し、その1 μ gをGCに注入した場合1.1.1-トリクロロエタン13 μ g/kg、四塩化炭素3 μ g/kg、トリクロロエチレン10 μ g/kg及びテトラクロロエチレン3 μ g/kgであった。

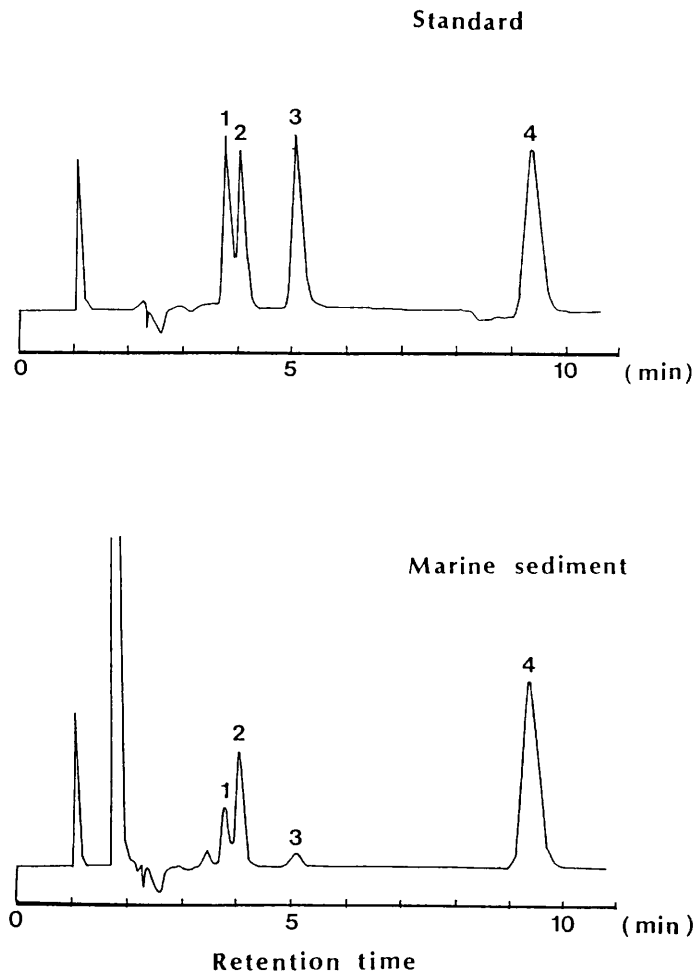


Fig. 6. Chromatograms of standard and marine Sediment.

No.1 1.1.1-Trichloroethane	No.2 Carbontetrachloride
No.3 Trichloroethylene	No.4 Tetrachloroethylene

4. まとめ

土壌、底質中の低沸点有機塩素化合物の分析法の検討を行った結果、(1)土壌と底質の抽出方法は異なり、土壌については超音波抽出、底質についてはすりつぶし抽出が良好な回収率を示した。(2)試料の保存は冷蔵保存でも各物質ともかなり揮散するので試料採取後ただちに分析を行うことが望ましい。(3)実際にすりつぶし抽出法を用い海域底質、河川底質の分析を行ったところ、各物質とも $\mu\text{g}/\text{kg}$ (dry) レベルの分析が可能であった。

文 献

- 1) 環 境 庁 昭和58年度地下水調査委託資料
- 2) 厚 生 省 昭和59年2月18日付環水15号 別表