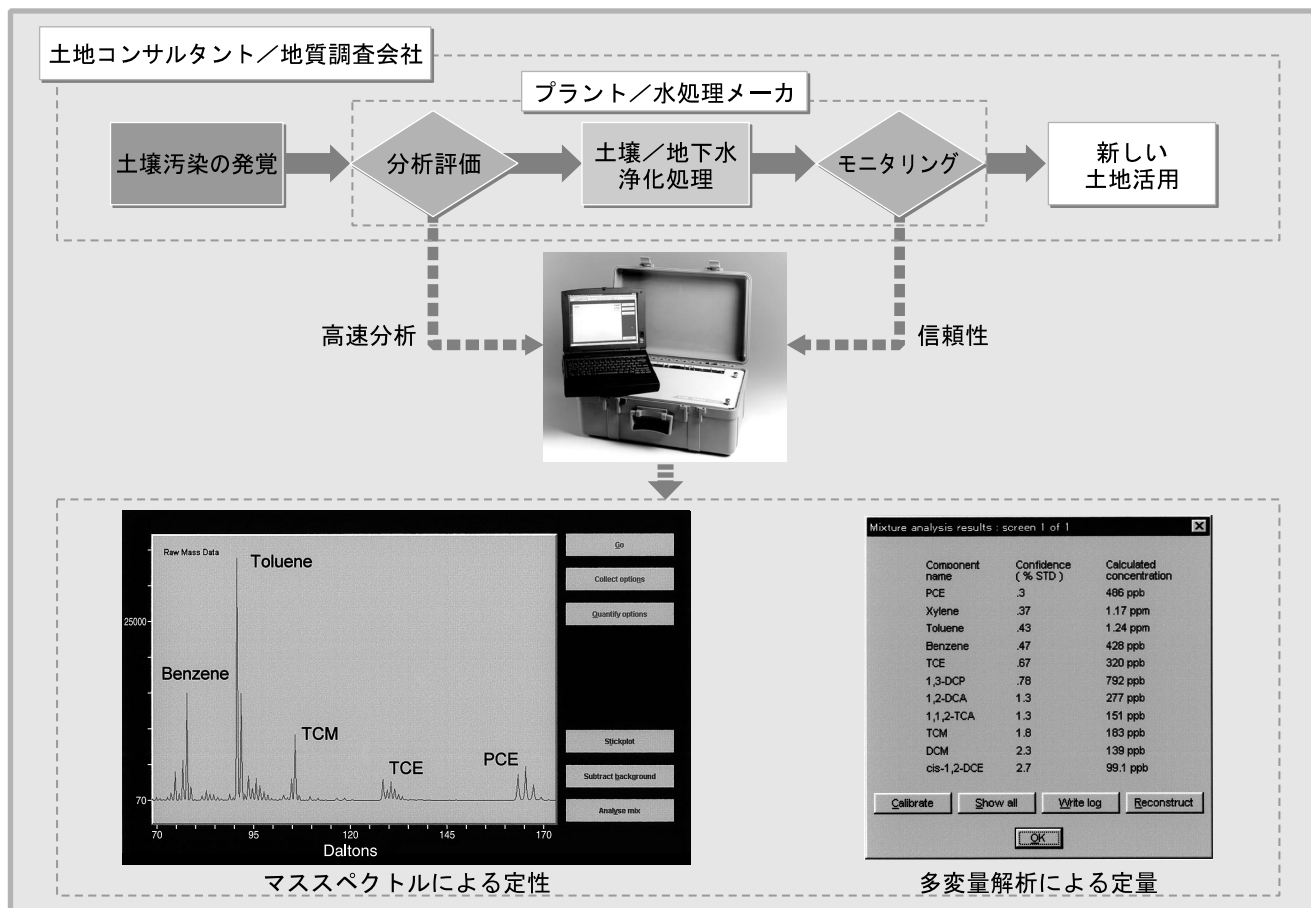


# 高速 VOCs 濃度計 MS-200 による土壌分析

The Soil Analysis using MS-200 Fast VOCs Analyzer

有田 佳彦



## 要旨

近年、トリクロロエチレンによる地下水汚染の発覚や有害物質の不法投棄問題を契機として、汚染された土壌や地下水から有害物質を除去し、その環境機能を回復させる取り組みが活発化している。質量分析計をベースとした高速 VOCs 濃度計 MS-200 は、土壌汚染の調査から浄化のプロセスにおいて、高速・高感度に揮発性有機化合物 (VOCs) の濃度を測定することができる。本稿では、土壌ガス調査における実測例と今後の展開について述べる。

## Abstract

In recent years, after the revelation of trichloroethylene-contaminated groundwater and the unlawful dumping of toxic waste, analytical services, construction companies, and other related businesses are taking active steps toward cleaning polluted and contaminated air, soil, and water and the rehabilitation of weakened environmental functions. Horiba has developed the MS-200 fast VOCs (Volatile Organic Compounds) analyzer based on the time of flight mass spectrometry. With features of high speed, sensitivity, and portability, the MS-200 can measure concentrates of VOCs in a wide range of processes from pollution surveys to purification. In this paper, I will report some application data from, and discuss future assignments on, soil analysis and the MS-200.

## 1 はじめに

土壌は、大気や水とともに私達を取り巻く重要な環境要素の一つである。しかし、工業化の進展にともなう過去の汚染問題を概観するとき、それらは大気と水を通して表面化してきたことがわかる。一方、地下水を含む土壌環境については、1970年代以降、工場やその跡地から有害物質が検出されるなど、その汚染が顕在化してきたものの、社会的な認識が十分に得られるまでには至っていない。一部の先進諸国、とりわけ米国においては、これら土壌環境の重要性が早くから認識され、他国に先駆けて1980年にスーパーファンド法<sup>注1)</sup>が制定された。以来、土壌・地下水汚染に対する包括的な取り組みが始まっている。日本においても、1991年に「土壌の汚染に係る環境基準」が、1997年に「地下水の水質汚濁に係る環境基準」が制定され、さらに同年の廃棄物処理法改正では、排出者責任が初めて盛り込まれるなど、土壌環境に対する認識は急速に高まりつつある。

これら制度の最終目的は汚染の未然防止であるが、現状は汚染された土壌や地下水を修復・改善することが急務となっている。ホリバが開発した質量分析計をベースとする高速 VOCs 濃度計 MS-200 は、土壌汚染の調査から浄化のプロセスにおいて、対象項目の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOCs) 1成分を高速・高感度に測定することができ、土壌・地下水汚染の改善に計測の断面から貢献することが期待されている。

なお、MS-200の測定原理や機器構成などハードウェアは本誌の前報 (Readout No.17, P.57-60 [1999]) を参照されたい。

注1) 米国連邦法として制定された。包括的環境対処・補償・責任法 (CERCLA) の通称。土壌汚染など有害物質放出責任のある者に対して、汚染の浄化と費用負担の義務を課したものの。この法律が「スーパーファンド法」と呼ばれるのは、汚染を浄化するための巨額な基金 (スーパーファンド 約85億ドル) が設けられているため。

## 2 測定対象と MS-200 の感度

「土壌の汚染に係る環境基準」において、VOCsとして対象項目に上げられている11成分の中でベンゼンを除く、10成分は塩素化合物であり、人体への蓄積性と発ガン性が疑われている物質群である。

また表1には、各成分に対する環境基準値とMS-200の最小検出感度を示した。ここで、環境基準値は、サンプル土壌20gと蒸留水200mlを混合した検液の濃度である。これを容量500mlのバイアル瓶に入れ、そのヘッドスペース部300mlに揮発するガス濃度を理論的に求めた。それらを比較すると、MS-200が環境基準とされる検液濃度の揮発ガスに対し、約10倍から1,000倍の感度を有していることがわかる。

Soil VOCs	MS-200 MDL [3 ] (ppb)	Vaporized gas in head space (ppb)	Environmental Standard (mg/L)
Dichloromethane DCM CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	45	600	0.02
Tetrachloromethane TCM CCl <sub>4</sub>	1	108	0.002
1,2-Dichloroethane 1,2-DCA C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2	68	0.004
1,1-Dichloroethylene 1,1-DCE C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	1680	0.02
cis-1,2-Dichloroethylene -DCE C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	1400	0.04
1,1,1-Trichloroethane MC C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	13	53000	1
1,1,2-Trichloroethane 1,1,2-TCA C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	5	54	0.006
Trichloroethylene TCE C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	2	1260	0.03
Tetrachloroethylene PCE C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.3	420	0.01
1,3-Dichloropropene 1,3-DCP C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	9	54	0.002
Benzene - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4.5	530	0.01

表1 土壌の汚染に係わる VOCs の環境基準と MS-200 の感度

## 3 土壌・地下水汚染における計測ニーズと分析手法

土壌・地下水汚染の実態は、サイトごとに異なり、汚染状況の的確な把握と地質学的知見を十分に考慮した計画的な浄化が必要とされる。図1は汚染の診断から浄化までの一連のプロセスを示したものである。初期に行われる土壌ガス調査では、汚染の平面分布を把握するために、いくつかの分析手法が適用されている。それらを感度別に分類したものを表2に示す。サンプリング密度は、汚染分布を把握するために必要な測定地点間の距離を示しており、高感度な分析ほど測定点を減らすことができる。MS-200は、中～高感度法に相当しており、ポータブルタイプの分析計として光イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフィー分析装置 (GC-PID) と同様現場に持ち込むことが可能である。

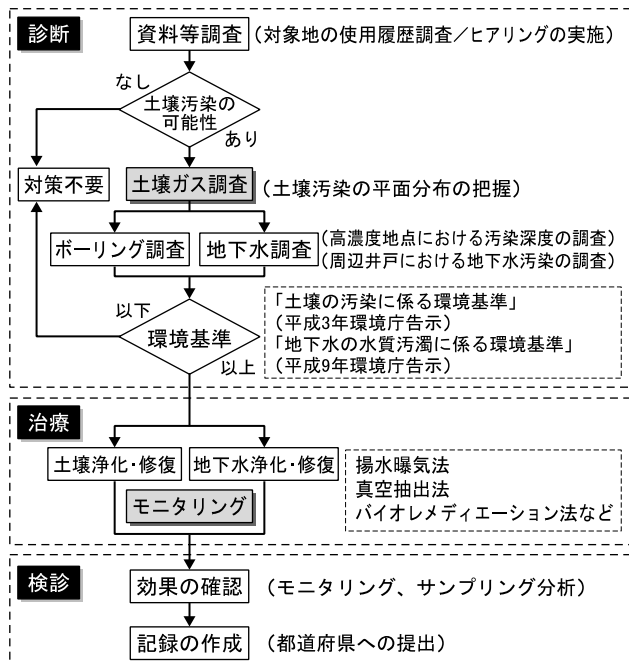


図1 土壌・地下水汚染における診断・浄化のプロセス

調査法	分析手法	検出限界	サンプリング密度
低感度法	検知管	1000ppb	5m
中感度法	GC-PID (MS-200)	50ppb ( ~ 10ppb )	20m
高感度法	活性炭素吸着 GC-MS	0.1ppb	50m

表2 土壌ガス調査における分析手法

## 4 MS-200 仕様

装置の主な仕様を表3に示す。MS-200はGCを持たない代わりに多変量解析法を用いた濃度演算ソフトウェアを搭載しており、混合サンプルに対してもそれらの定量結果を得ることができる。また、測定時間は成分数に関係なく約5秒である。

測定原理	メンブレンインレット - 飛行時間型質量分析計
イオン化法	電子衝撃( 70eV )
質量範囲	1-500u
質量分解能	250 以上( 100u にて )
測定成分	最大 20 成分同時計測
表示	マススペクトル、濃度演算結果 および濃度トレンドグラフ
濃度演算	多変量解析を適用
周囲温度	0-40°C
周囲湿度	85% 以下
電源	AC100V( AC アダプタを使用 ) DC12V内臓バッテリー( 約2.5時間の測定が可能 )
外形寸法	550x370x240mm
質量	約 20kg( バッテリーを含む )

表3 MS-200 の主な仕様

## 5 実測例

### 5.1 MS-200 と GC-PID による土壌サンプル測定

実際の土壌5種類のサンプルについて、MS-200とGC-PIDを用いて分析を行った。前述の方法で土壌の検液を調整し、そのヘッドスペースガスを測定した結果を表4に示す。

Sample	cis-1,2-DCE(mg/L)	TCE(mg/L)	PCE(mg/L)
No.1	0.012	0.035	0.015
	0.010	0.081	0.020
No.2	0.037	0.194	0.020
	0.027	0.190	0.051
No.3	0.001	0.001	0.001
	0.049	0.083	0.060
No.4	0.006	0.006	0.006
	0.002	0.014	0.001>
No.5	0.010	0.004	0.002
	0.047	0.031	0.001>

表4 実土壌サンプルに対するMS-200( 上段 )とGC-PID( 下段 )の測定結果比較

測定項目は cis-1,2-ジクロロエチレン( cis-1,2-DCE ), テトラクロロエチレン( TCE ), テトラクロロエチレン( PCE )の計3成分であり、各サンプルに対し上段にMS-200の測定結果を下段にGC-PIDを示した。両分析計はサンプルNo.3を除き、ほぼ良好な相関を得た。サンプルNo.3については、GC-PIDの結果がMS-200より数倍高い値を示したが、MS-200のマススペクトルによる解析から、GC-PIDが他成分による干渉影響を受けていることがわかった。サンプルNo.3とTCE/PCE標準サンプルの測定スペクトルを図2に示す。このようにMS-200は、多変量解析による定量演算に加えて、マススペクトルによる定性分析も可能である。MS-200とGC-PIDの仕様比較を表5にまとめておく。

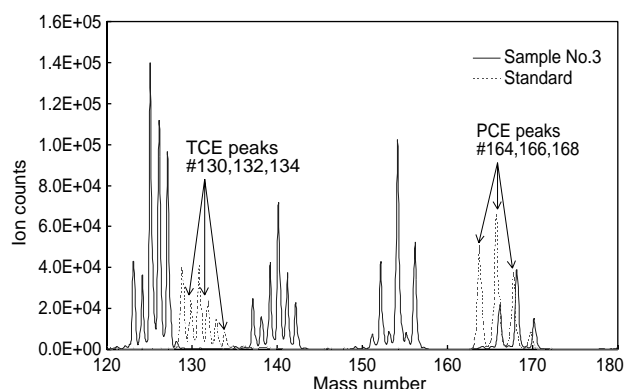


図2 TCE/PCE 標準サンプルの測定結果

		MS-200	GC-PID
高速性	暖機時間	30分	約90分
	測定時間	5分/検体	20-30分/検体
感度	ベンゼン	4.5ppb( 3 )	9ppb( 3 )
	テトラクロロエチレン	0.3ppb( 3 )	3ppb( 3 )

表5 MS-200 と GC-PID の仕様比較

### 5.2 MS-200 と GC-FID による排水サンプル測定

工場や事業所から排出される有害物質の濃度をモニタリングすることは、土壌・地下水汚染を防止する観点から非常に重要である。実際に採取した工場排水に対し、サンプル中に含まれるベンゼン濃度を MS-200 とラボ用 GC-FID を用いて測定した。MS-200 の測定結果を x-軸, GC-FID を y-軸とした散布図を図3に示す。結果から、両分析計は非常に良好な相関を示した。また、1検体あたりの分析時間について、GC-FID は前処理として有機溶媒によるベンゼン抽出に約30分、GC分析に約40分を要したが、MS-200 は排水サンプルのヘッドスペースガス測定により約5分で分析を完了した。

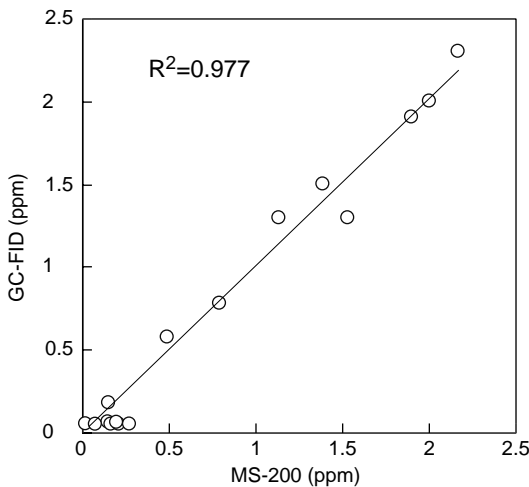


図3 工場排水中ベンゼン濃度の MS-200 と GC-FID の相関

## 6 新たな展開

図4は、シックハウス物質<sup>注2)</sup>として室内環境における規制が検討されているトルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンの濃度変化を5分間隔でモニタリングしたものである。室内換気扇の稼動直後から、測定物質の濃度が漸減していく様子を観測することができた。このように MS-200 は、プログラム運転により、濃度の経時変化をほぼ連続的に捉えることができる。これは土壌・地下水汚染の浄化プロセスにおけるモニタリング装置としての可能性をも示唆するものである。

参考として、シックハウス物質にかかわる VOCs と MS-200 の最小検出感度について表6にまとめておく。

注2)シックハウス物質

シックハウス症候群を引き起こす恐れのある化学物質。本稿では特に VOCs に着目した。

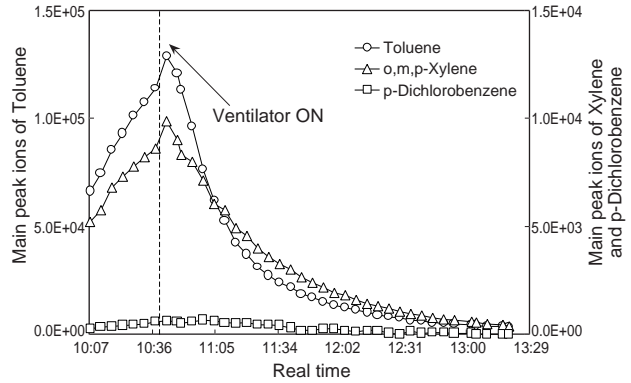


図4 室内のトルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン濃度の連続測定結果

Sick-house VOCs		MS-200 MDL[3 ](ppb)	Tentative standard(ppb)
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1	70
o,m,p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	2	200
p-Dichlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1	40
Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	3	-

表6 シックハウス物質にかかわる VOCs の暫定指針値と MS-200 の最小検出感度

## 7 おわりに

MS-200による土壌ガス分析の実測例を、GCによる検証データを示しながら説明した。MS-200 は分析の高速性に最大の特徴を示しながら、高感度を実現している。しかし、土壌・地下水汚染の実態は、サイトごとに大きく異なり、燃料油や機械油に由来する夾雑成分が高濃度に含まれることもまれではない。今後は、様々なサイトにおいて調査を重ね、それら干渉物質による影響を評価し、定量性向上のための条件最適化に取り組んでいきたいと考えている。また、高感度法として MS-200 適用の可能性を検討するため、低濃度サンプルに対する検証を GC-MS により行う予定である。

最後に、土壌サンプルの測定結果についてデータのご提供を快諾して頂いた、国際航業株式会社殿と株式会社エール・シー・エー殿に感謝致します。

## 参考文献

- 1)環境庁水質保全局編  
「土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針運用基準」
- 2)社団法人 日本水環境学会関西支部編  
「地下水・土壌汚染の現状と対策」
- 3)平野恭司, 米田有利  
「ポータブル質量分析計 MS-200」  
Readout No.17, P.57-60 ( 1999 )



有田 佳彦

Yoshihiko ARITA

環境・プロセス開発部

**Coffee break 3**

## An English View of Science and Technology

The terms "science" and "technology" are to a large extent identical. "Science" comes from the Latin Scientia, that from Scire - "to know." Science traditionally includes an array of disciplines which aspire to rational, objective thought. What is, and what is not science has been a long-running debate between the "hard" sciences of physics, chemistry, and biology, and pseudo-scientific disciplines such as psychology and philosophy. This debate is fuelled by a critique of the levels of scientific methodology, but a better defining feature of a science is whether it has technology. Technology is the result of the applied sciences and is derived from the Greek Tekhnologia.

Nowadays technology has become almost synonymous with science. However, in England subtle distinctions remain and a discernible hierarchy continues to persist. The use of the term science implies a creative skill which is of comparable status to the arts. However because English society is dominated by the arts, science is often differentiated from an art because it involves technical skills and technology. This is an erroneous distinction given the subjectivity of technical skill, but it indicates the conceptual closeness of modern science and technology.

In most western countries, technology is not only synonymous with science but also with engineering. In England the theoretical tends to enjoy a superior social status to the practical. This prejudice places the scientist above the engineer. The original medieval Latin Engeniare means "engine." An English dictionary definition of an engineer is of a person who makes or maintains machines. In England we have heating engineers and telephone engineers who would be termed technicians in most other countries. This confusion between the technician who merely maintains a machine, and is often not university educated, and the highly educated engineer remains, and diminishes the status of the professional engineer. This confusion extends to whether someone is called an engineer or a scientist. Accordingly, it is common in England for a person who has a doctorate in engineering to be referred to as a scientist in the press because of the superior status this title affords.

Ultimately the distinction between science and technology in England is one grounded upon academic and cultural snobbery.

James Griffiths  
Kore Technology,  
Cambridge, UK