

59. 油汚染サイトの環境条件や油種の違いが BTEX の分析結果に与える影響

渡部貴史 (地盤環境エンジニアリング株)・高木一成 (同)・深田園子 (同)

1. はじめに

油汚染の調査では、GC-PID (ガスクロマトグラフ-光イオン化検出器) を用いて地下水・土壌中の油成分の濃度を現地で分析しながら進める手法が用いられている。分析の対象となるのはベンゼン・トルエン・エチルベンゼン・キシレン (以下、BTEX と略す) であることが多く、油汚染の指標として扱われている。しかしながら、多様な化学物質の混合物であるガソリンや灯油、軽油中の BTEX 濃度を現地で適切に定量するのは困難で、現地分析と公定法分析結果に差が出るケースが見られる。本研究では、室内実験と実際の調査データをもとに、漏洩した油種や性状の違いが、現地分析と公定法分析結果に与える影響について考察した。

2. 現地分析と公定法分析の差

複数の給油所の油汚染調査における地下水データ (n=234) を BTEX ごとに図 1 に示す。測定データは全て観測井戸から採取された地下水のもので、汚染原因となった油種はガソリン・灯油・軽油とさまざまである。分析方法は表 1 に示すとおりである。なお、トルエン・エチルベンゼン・キシレンの分析についても表 1 に示すベンゼンに準拠した方法で実施した。

表 1 分析方法

現地分析法	250～500mL の密封容器に所定量の地下水を密封し、振とう・静置した後、ヘッドスペース部空気の一定量を GC に導入して同定・定量。 GC-311 (HNU 社製)・GC-310 (SRI 社製): 検出器は PID(10.2eV)
公定分析法	JIS K 0125 5.2 HS-GC/MS 法 検出器は MS (質量分析計)

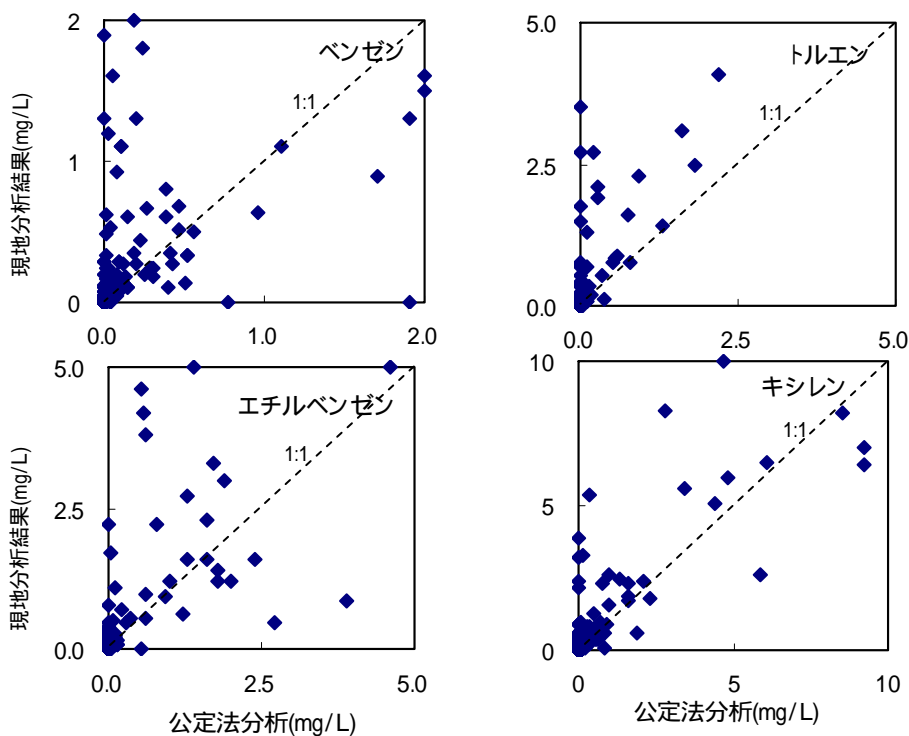


図 1 現地分析と公定法分析結果の比較

図 1 に見られるように、現地分析結果は、公定法分析よりも高くなる傾向が見られ、ベンゼンとトルエンにおいて顕著である。エチルベンゼンとキシレンについても、2mg/L 以下程度の低濃度領域では同様の結果が見られ、現地分析結果が過大評価となりがちである。この原因として以下の事柄が考えられた。

試料を分析機関に搬入する際に BTEX が揮発
地下水試料の不均一性

現地分析の際に、BTEX のピークに夾雑物のピークが重なり、過大評価

試料は密封容器に封入後、冷蔵輸送しているため の可能性は低く、観測井戸は十分に仕上げられており、パーシ後に採水したならば、 の可能性も低い。よって本研究では、 に示すような現地分析における夾雑物の影響について考察を行った。

表 2 にガソリン・灯油・軽油各 4 μL を精製水 2000mL に添加した模擬汚染水の現地分析、公定法分析結果を示し、図 2 には GC-PID のクロマトグラムを示す。

表 2 模擬汚染水の分析結果 (mg/L)

油種	ガソリン		灯油		軽油	
	現地分析	公定法	現地分析	公定法	現地分析	公定法
ベンゼン	0.068	0.031	0.006	<0.001	0.002	<0.001
トルエン	0.15	0.20	0.003	0.003	0.018	0.012
エチルベンゼン	0.040	0.039	0.001	0.001	0.008	0.004
キシレン	0.17	0.25	0.007	0.007	0.034	0.022

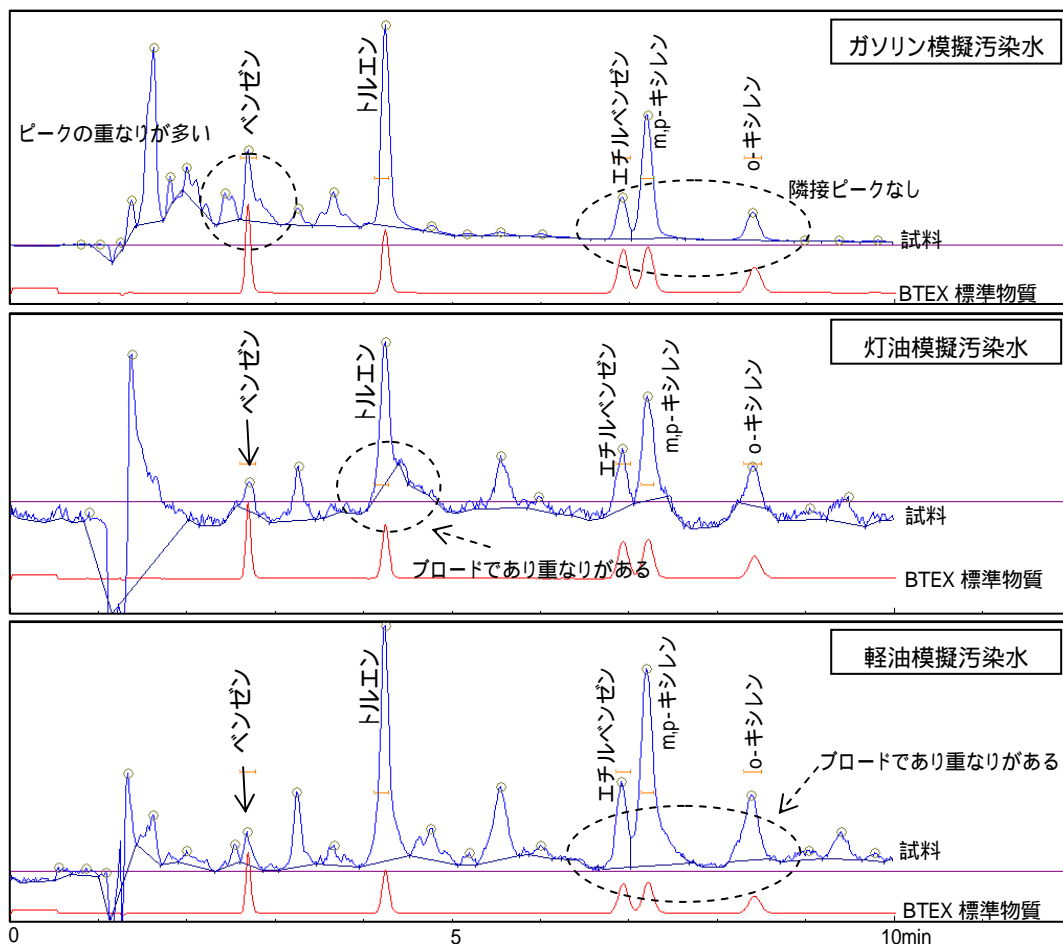


図 2 模擬汚染水の GC-PID 分析 (現地分析) 結果 (下段のラインは標準物質)

表 2 に示すように、ベンゼンほどの油種でも過大評価となっており、特にガソリンでは公定法の 2 倍となった。灯油・軽油では公定法でベンゼンは検出されていないが、GC-PID では他の夾雑物をベンゼンとして同定している。トルエン・エチルベンゼン・キシレン(以下、TEX)に関しては、灯油ではほぼ一致した結果となったが、軽油ではやや過大評価となった。図 2 より、ガソリン中のベンゼンのピークは夾雑物と重なっており、適切に分離・同定されていないのがわかる。エチルベンゼンやキシレンについては、ガソリン中には夾雑物のピークが見られないが、軽油ではピークのベースがブロードとなっており、何かほかの物質と重なっていると考えられた。公定法分析では GC/MS を使用するため、BTEX に固有な m/z 比を測定することによって、BTEX を選択的に検出できる。一方 GC-PID は 10.2eV の紫外線ランプに感度のある物質全てを検出するため、カラムで完全な分離ができない限り、油中の BTEX の定量は困難であることが示された。

3. ガソリン・灯油・軽油中の BTEX 夾雑物の確認

各油中のクロマトグラム中で BTEX に隣接したピークを同定するため、ガソリンについて JIS K2536-2 による全成分分析を実施した。用いたガソリンは図 2 で分析したのと同じものである。分析結果を図 3 に示し、点線部の拡大図を下段に示す。

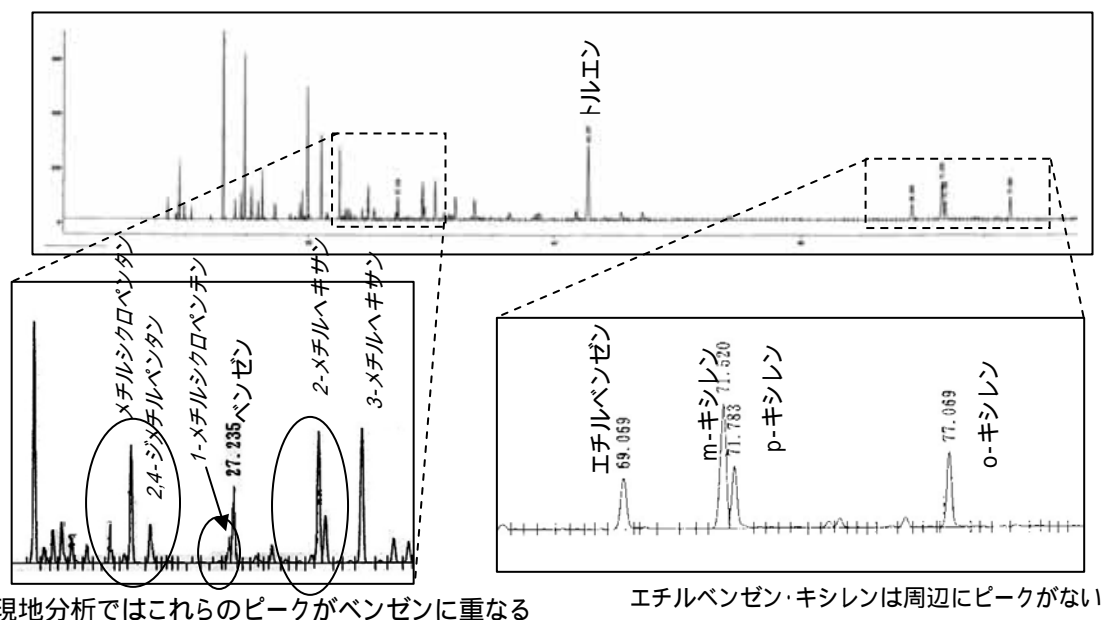


図 3 ガソリンの全成分分析結果

図 3 に示すように、ベンゼンのピークは小さく、もともと含有量は少ない¹⁾。周辺にはベンゼンより大きなアルカン類(図中の)やシクロアルカン類(図 3~図 5 中の)のピークが隣接しているため、GC-PID による現地分析時にはこれらのピークの一部が重なってベンゼンとして検出されると考えられる。一方、TEX 周辺にはこれらに匹敵する大きさのピークが周辺に存在しないため、現地分析時にも大きな正の誤差を生じないと考えられる。

灯油および軽油について、同じように隣接する夾雑物のピークを確認するために GC/MS による定性分析(スキャンモード)を行った。灯油については図 4 に、軽油については図 5 に分析結果を示す。灯油ではトルエンとキシレンに他のピークの重なりが見られ、これらはアルカン類(図中の)やシクロアルカン類(図中の)であった。軽油ではキシレンにのみ灯油と同様にアルカン類やシクロアルカン類のピークが隣接あるいは重なっているのが確認できた。

ガソリン・灯油・軽油の夾雑物のピークは、ガソリンではクロマトグラムの前半部分に多く、灯油

と軽油については、中間～後半にかけて多く確認できる。各油はガソリン 灯油 軽油の順に蒸留され、沸点は徐々に高くなる。よってクロマトグラム上でも同じように、ガソリンについては沸点の低い前半に、灯油・軽油については後半にかけて他の成分が多くなっているといえる。

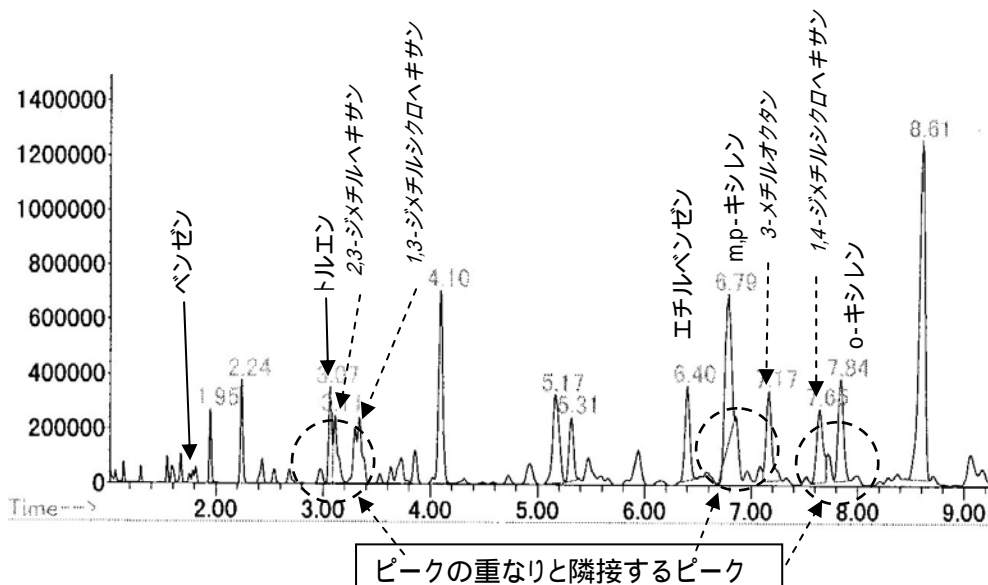


図4 GC/MS スキャンモードによる灯油の分析

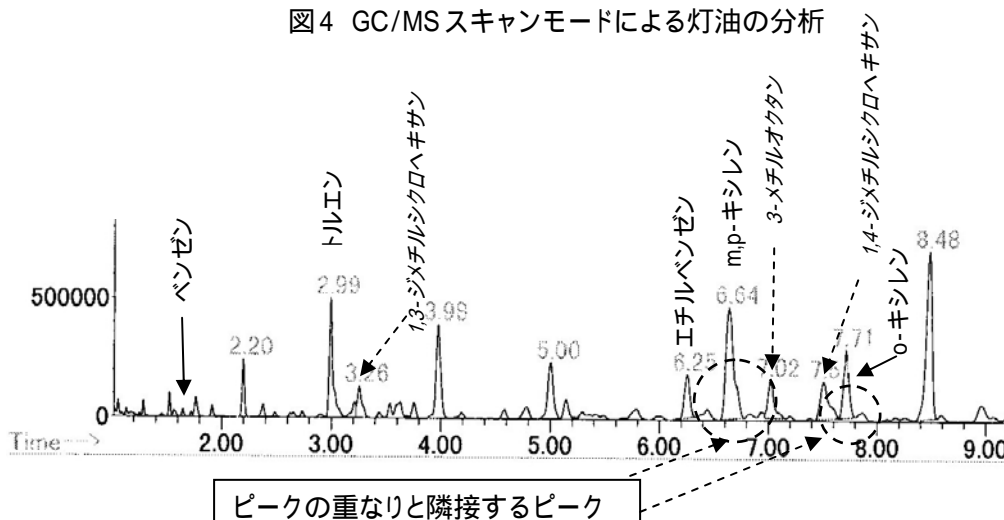


図5 GC/MS スキャンモードによる軽油の分析

4. 夾雑物の微生物分解による分析値の変化

アルカン類（図3～図5中の ）は、一般的に芳香族のBTEXやシクロアルカン類（図中の ）と比較して、微生物分解を受けやすいことが知られている。よって、環境中に漏洩した油が、時間の経過とともに微生物による分解を受けた場合、現地分析でBTEXに正の誤差を与えるアルカン類が減少すると、BTEXの現地分析値が公定法分析値に近づく可能性がある。図1に示したデータのうち、漏洩した油種が推定できるサイトの事例を抽出し、時間の経過の影響について検討した。図6にガソリンについての結果を、図7に灯油・軽油を合わせた結果を示す。図中の凡例に示す「Aグループ」とは、主に汚染発見契機（漏油等）として調査を行ったサイトであり、漏洩から時間がたっていないと推定されるサイトである。「Bグループ」とは、給油所が廃止されて地下タンクや地下配管から油を除去した後、2年程度経過した後の調査により油汚染が確認されたサイトであり、漏洩してから長期間経過後の事例である。

ガソリン中のベンゼンについては「Bグループ」が、公定法分析結果により近い値を示す傾向が見られた。他の3成分についても、僅かではあるが「Aグループ」と比較すると公定法分析結果に

より近い。濃度差が大きいいため詳細な比較はできないが、夾雑物の影響を受けやすい低濃度域では、特にアルカン類の分解が影響していると考えられる。TEX については、時間経過後も濃度変化が少なく、この原因のひとつはクロマトグラム上で隣接するアルカン類が少ないことであると考えられた。

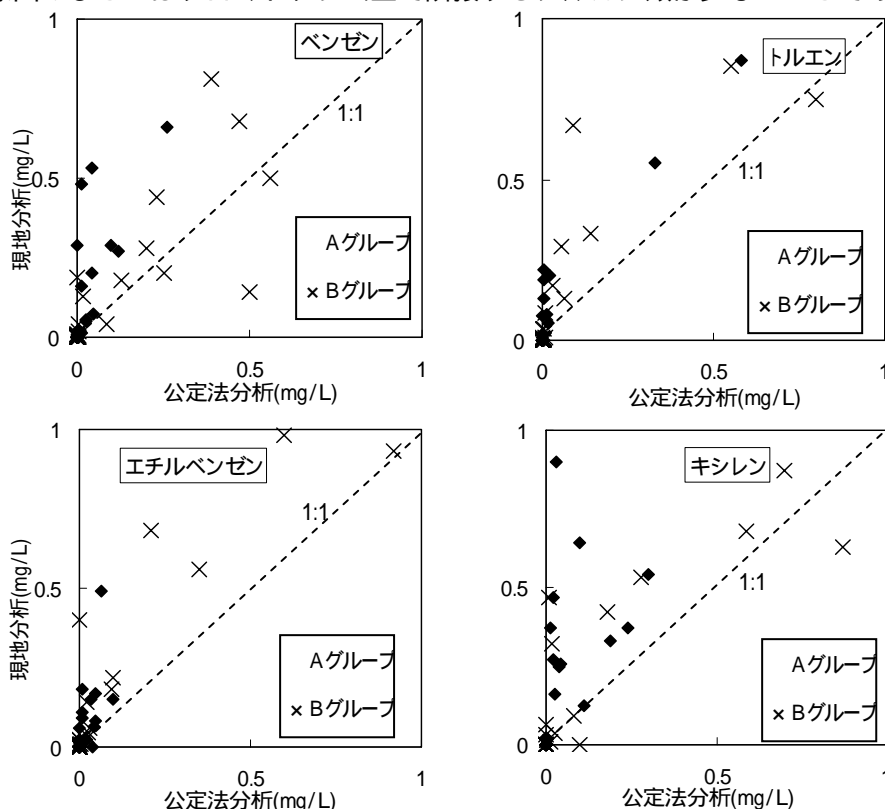


図 6 ガソリン中 BTEX の経過時間による差

灯油・軽油については（図 7）もともとベンゼンの含有量が少ないため変化が見られなかった。トルエンとエチルベンゼンについては、公定法分析では不検出となっているのに対し、現地分析では検出されている試料が多いことから、図 4、5 に示されるようなアルカン類やシクロアルカン類を TE として同定していた可能性が示唆された。キシレンについては、わずかではあるが、廃止後の分析結果のほうが公定法分析値に近い値となった。

以上より、経過時間の異なる地下水試料での現地分析値と公定法分析値の相違には、アルカン等の夾雑物の減少が原因のひとつとして考えられるものの、そればかりではないことが示された。本研究で対象としたのは地下水であるが、BTEX はアルカン類と比較して一般的に水への溶解度が高く、特にベンゼンは溶解度が 1000mg/L(25)と TEX と比較しても高いことから、地下水中の拡散や流動により、汚染源からより遠くへと広がる傾向にある²⁾。汚染源から離れるほど BTEX に対するベンゼンの相対比が大きくなるとの報告もある²⁾ことから、汚染源から離れるに従って BTEX 量が夾雑物と比較して相対的に多くなり、アルカン等による正の誤差が減少して公定法分析の結果と近くなった可能性も考えられた。

5. 地下水と土壌による分析結果の相違

ガソリン中のベンゼンについて、土壌と地下水では漏洩後の時間の経過が現地分析値と公定法分析値の差異にどのように影響するか検討した。図 6 の地下水データを得たサイトの土壌中のベンゼン溶出量について、現地分析と公定法分析の差を図 8 に示す。この結果、時間の差による明瞭な差は見られず、長期間経過後も現地分析値のほうがかなり高い値を示す結果となった。このことから、

地下水試料については BTEX と夾雑物の溶解度の差によって BTEX が優先的に溶出し、時間の経過とともに現地分析値は公定法分析値に近づくが、土壌については選択的な溶出等は生じないため、長期間経過後も GC-PID による現地分析値は過大評価になる可能性がある。

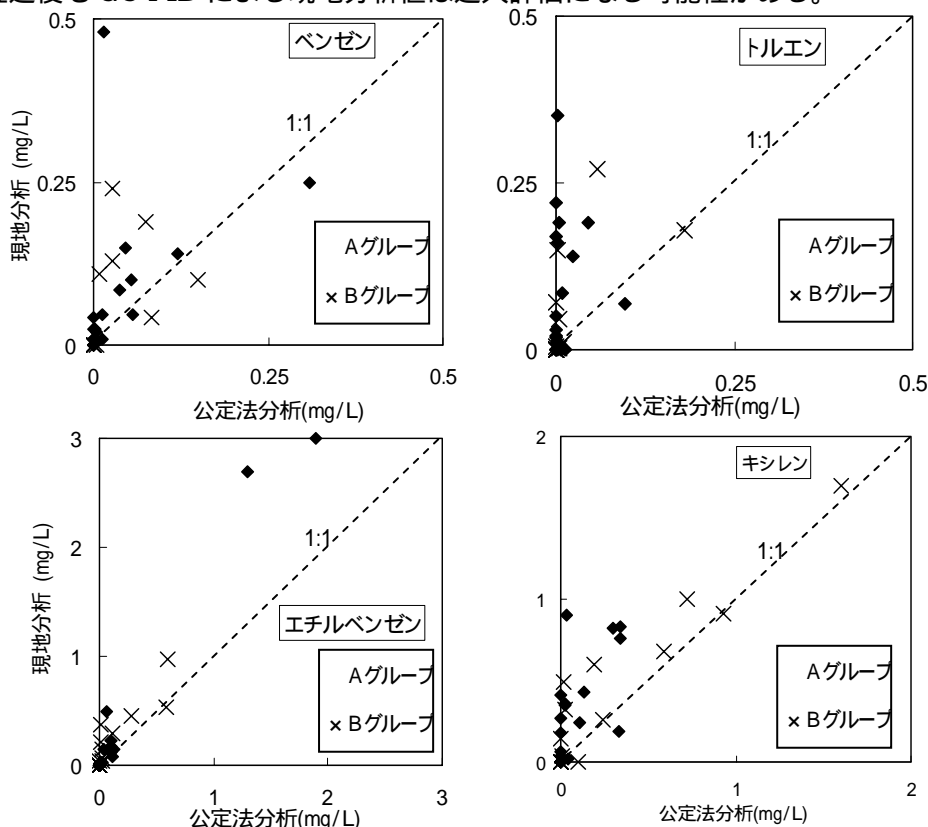


図7 灯油・軽油中 BTEX の経過時間による差

6. まとめ

油汚染調査の BTEX 分析について、現地分析値と公定法分析値の比較を行った結果、現地分析では公定法分析と比較して BTEX が高い値となる原因のひとつとして、BTEX に隣接するアルカン類やシクロアルカン類のピークが正の誤差を与えている可能性が示唆された。アルカン類は BTEX と比較して微生物分解を受けやすいことから、汚染が生じてあまり時間が経過していないサイトと、汚染発生から 2 年程度過ぎたサイトについて地下水濃度の差を検討したところ、特にガソリン中のベンゼンが、アルカン類の正の誤差をうけていることが示唆された。同様に土壌試料についても検討した結果、土壌では長期間経過後も地下水と比較して現地分析値は過大評価であり、BTEX や夾雑物の溶解度の差が、土壌と地下水の分析値の差に影響していると推定された。

GC-PID を用いた現地分析では、GC/MS を用いた公定法分析のように BTEX を選択的に定量することは難しいが、その原因を理解してスクリーニング目的に用いたり、公定法分析と併用したりすれば、適切な調査は可能である。今後は、汚染が生じてからの時間に差がある環境試料を分析し、アルカン等の夾雑物の存在が、現地分析値にどのような影響を与えているか確認したい。

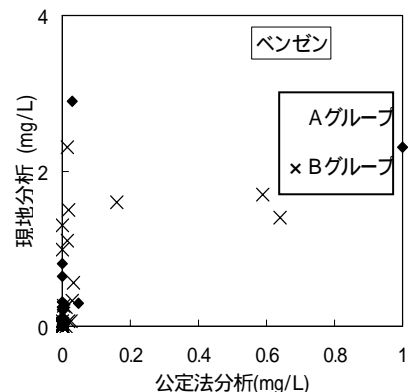


図8 土壌中のベンゼン溶出量比較

参考資料

- 1) 全国石油商業組合連合会：PRTR 制度と給油所（2002）
- 2) 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 2003 年要旨集 No.45 (株)日さく 田中保孝ほか