

(S1-13) 塩化ビニルモノマーを対象とした土壌ガス試料保管時の濃度変化の検証

○田中保孝・笹田直己

地盤環境エンジニアリング株式会社

1. はじめに

土壌汚染対策法では、第一種特定有害物質としてトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの11物質が指定されており、土壌汚染状況調査として土壌ガス調査が行われている。平成21年には、揮発性有機化合物である塩化ビニルモノマーや1,4-ジオキサンに対して、地下水環境基準が設定された。塩化ビニルモノマーや1,4-ジオキサンは、平成25年10月の環境省中央環境審議会において、土壌溶出量基準を設定することが審議されており、今後、土壌汚染対策法の第一種特定有害物質として指定される可能性がある。

塩化ビニルモノマーは沸点が -13°C 程度と極めて低いため揮発しやすく、光や熱によって分解する可能性があることから、土壌ガス試料として保管した場合、濃度変化の割合が大きくなる可能性が考えられた。本稿では、塩化ビニルモノマーについて、土壌汚染対策法で定められている方法で保管した場合の、保管時間による濃度変化を確認し、第一種特定有害物質との差異について検証した。

2. 濃度変化の検証方法

本稿では塩化ビニルモノマーの濃度変化の検証を行うため、塩化ビニルモノマーおよび第一種特定有害物質を含む模擬土壌ガス試料を、捕集バッグ内に一定時間保管した後の土壌ガス試料の濃度を測定し、物質による差異が生じているか検討するための試験（以下、保管試験）を行った。

2.1 定量範囲の確認

表-1 分析機器および分析条件一覧

分析器	SRI INSTRUMENTS(株)製 GC-310C
検出器	PID、DELCD
カラム	フロンティア・ラボ(株)製 キャピラリーカラム NBW-310SS30
キャリアーガス	He G1クラス 容量10L
分析条件	40°C で8分間保持 $\rightarrow 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 100°C まで昇温 $\rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ で3分間保持
標準混合ガス	第一種特定有害物質+塩化ビニルモノマー (各物質10volppm、ベンゼンは5volppm)

保管試験では、土壌ガス調査で一般的に用いられている可搬型のガスクロマトグラフ（以下、GC-PID）を使用した。本試験で使用した分析機器および、分析条件は、表-1に示すとおりとした。

平成15年3月の環境省告示第16号¹⁾では、土壌ガス中の対象物質の濃度を測定する際には、3水準以上の濃度の標準ガスについて検量線を作成し、濃度の定量をする必要があるとされている。保管試験に際して、第一種特定有害物質に塩化ビニルモノマーを加えた混合標準ガスから、

0.1volppm、0.25volppm、0.5volppm、1volppm、2volppm、3volppmの6水準の標準ガスを調製して、検量線を作成し、塩化ビニルモノマーの濃度の定量範囲を確認した。塩化ビニルモノマーの定量は、本試験を通じて一定の安定性が認められたPID検出器で行うこととした。

その結果、塩化ビニルモノマーは0.1volppm~0.5volppmまでの低い濃度部分の範囲と、1volppm~3volppmの高い濃度部分の範囲の2つに分かれて検量線の直線範囲が確認された。その他の特定有害物質に関しては、0.1volppm~3volppmまでの濃度で同一の検量線の直線範囲にあることが確認された。塩化ビニルモノマーの検量線を図-1に、1,1-ジクロロエチレンの検量線を図-2に示す。

表-1に示した分析条件で、GC-PIDに塩化ビニルモノマーを含む試料を注入した場合には、注入後1分程度でガス試料中の水分や夾雑物質の影響が認められ、直後の1.3分程度で塩化ビニルモノマーのピークエリアが出現する。そのため、ピークエリアが小さい0.5volppmまでの低濃度部については水分や夾雑物質の影響が大きく反映されて、検量線の直線範囲が分かれた可能性が考えられる。

Inspection of the density change at the time of the soil gas sample storage for vinyl chloride.

Yasutaka Tanaka, Naoki Sasada (Geo-Environment Engineering)

連絡先：〒114-0023 東京都北区滝野川 5-7-7-204 地盤環境エンジニアリング株式会社

TEL 03-5394-7230 FAX 03-5394-0540 E-mail n.sasada@jkeng.co.jp

リテンションタイム（保持時間）が2分以降の1,1-ジクロロエチレンでは、水分や夾雑物質の影響は認められず、検量線の直線範囲が0.1volppm～3volppmの範囲で定量可能であることが確認された。

以上より、本試験における塩化ビニルモノマーの定量は、0.1volppm～0.5volppmの低濃度部と、1volppm～3volppmの高濃度部に分けて行うこととした。

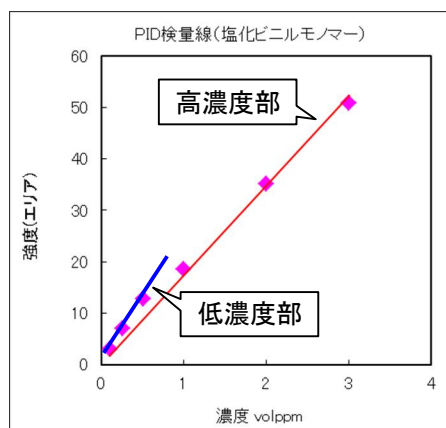


図-1 塩化ビニルモノマーの検量線

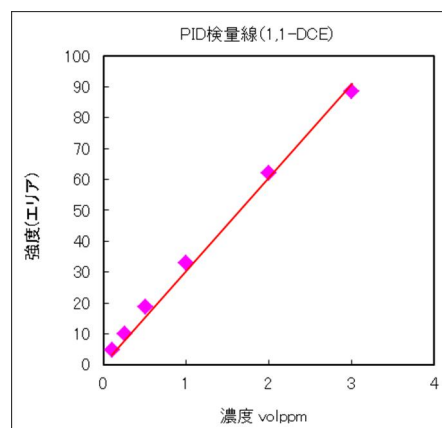


図-2 1,1-ジクロロエチレンの検量線

2.2 保管試験の方法

保管試験における模擬土壌ガス試料は、塩化ビニルモノマーを含む混合標準ガスを、ビニルアルコール系ポリマーフィルム製の捕集バッグ内に注入後、捕集バッグを減圧して外気を導入し希釈して、0.2volppm程度、0.4volppm程度、1.4volppm程度の3種類の濃度を作成した。

模擬土壌ガス試料の保管は、平成15年3月の環境省告示第16号¹⁾に準拠して常時20℃程度に調温された室内の暗所で行った。保管時間は、実際の土壌ガス調査で当日中に分析するまでの最長時間と想定した6時間、現地分析の最長保管時間として定められている24時間、現地以外で分析する場合の最長保管時間として定められている48時間とした。

本試験の対象物質は、塩化ビニルモノマーのほか、比較対象として1,1-ジクロロエチレン（以下1,1-DCE）、シス-1,2-ジクロロエチレン（以下cis-1,2-DCE）、ベンゼン、トリクロロエチレン（以下TCE）の計5物質とした。濃度の測定は、試料の作成直後（0時間）、6時間後、24時間後、48時間後の4回についてGC-PIDを使用して実施し、保管時間による濃度の変化を確認した。表-2に保管試験の条件一覧を示す。

表-2 保管試験の条件一覧

対象物質	模擬土壌ガス 試料濃度	保管および分析 実施時間	保管中の温度
塩化ビニルモノマー、 1,1-DCE、cis-1,2-DCE、 ベンゼン、TCE	0.2volppm 0.4volppm 1.4volppm	作成直後(0時間) 6時間後 24時間後 48時間後	約20度

3. 保管試験の結果

模擬土壌ガス試料の保管試験は、初期濃度0.2volppm、0.4volppm、1.4volppmの各濃度で3試料ずつ模擬土壌ガス試料を作成し、測定を行った。測定結果の濃度は、3試料の平均値とした。濃度の変化は体積濃度と、一定時間保管後の濃度を初期濃度で除したものを保持率として百分率で表した。保管試験の結果を表-3に示し、初期濃度0.2volppm、0.4volppm、1.4volppmの模擬土壌ガスの濃度変化と保持率変化を図-3～図-5に示す。

測定の結果、塩化ビニルモノマーの濃度の変化は、0.2volppm、0.4volppm、1.4volppmともに、6時間後は10%以内、24時間後は15%以内の減少であった。48時間後は、0.2volppmと0.4volppmが25%程度、1.4volppmが20%程度の減少であった。比較対象とした1,1-DCE、cis-1,2-DCE、ベンゼン、TCEの濃度の変化は、0.2volppm、0.4volppm、1.4volppmともに、6時間後は10%以内、24時間後は20%以内、48時間後は30%以内の減少であった。

表-3 保管試験結果

初期濃度	保管時間	塩化ビニルモノマー		1,1-DCE		cis-1,2-DCE		ベンゼン		TCE	
		濃度* (volppm)	保持率	濃度* (volppm)	保持率	濃度* (volppm)	保持率	濃度* (volppm)	保持率	濃度* (volppm)	保持率
0.2volppm (0.1volppm)**	0h	0.23	100%	0.22	100%	0.21	100%	0.10	100%	0.22	100%
	6h	0.22	96%	0.20	91%	0.21	100%	0.10	100%	0.22	100%
	24h	0.20	87%	0.18	82%	0.17	81%	0.083	83%	0.18	82%
	48h	0.17	74%	0.16	73%	0.15	71%	0.075	75%	0.16	73%
0.4volppm (0.2volppm)**	0h	0.43	100%	0.36	100%	0.36	100%	0.17	100%	0.40	100%
	6h	0.42	98%	0.35	97%	0.34	94%	0.17	100%	0.37	93%
	24h	0.37	86%	0.32	89%	0.30	83%	0.15	88%	0.33	83%
	48h	0.32	74%	0.29	81%	0.26	72%	0.12	71%	0.29	73%
1.4volppm (0.7volppm)**	0h	1.4	100%	1.2	100%	1.2	100%	0.63	100%	1.3	100%
	6h	1.3	93%	1.2	100%	1.1	92%	0.56	89%	1.2	92%
	24h	1.2	86%	1.1	92%	1.0	83%	0.52	83%	1.1	85%
	48h	1.1	79%	0.97	81%	0.92	77%	0.45	71%	0.99	76%

*各濃度で3試料ずつ測定を行い、平均値を示した(n=3)。**()内はベンゼンの濃度を示す。

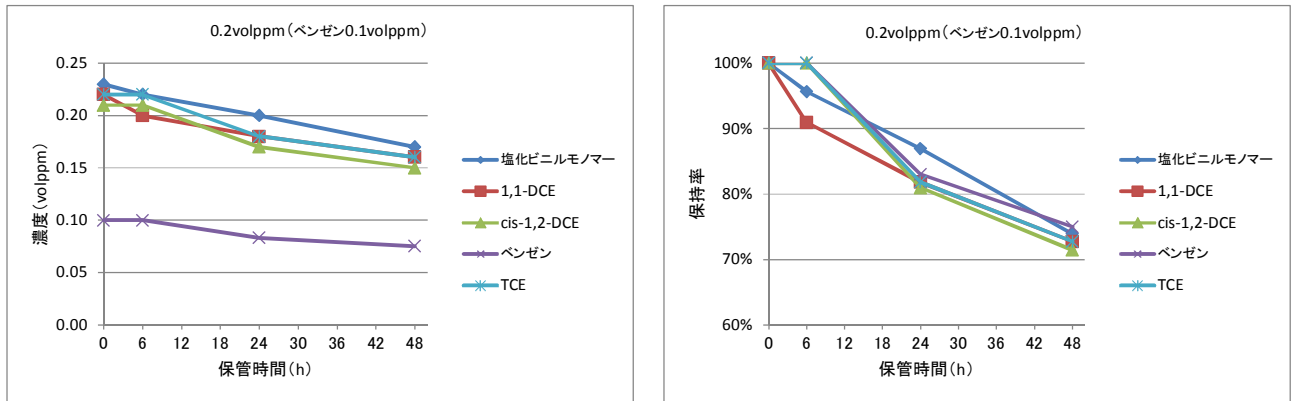


図-3 初期濃度 0.2 volppm の模擬土壌ガスの濃度変化 (左) と保持率変化 (右)

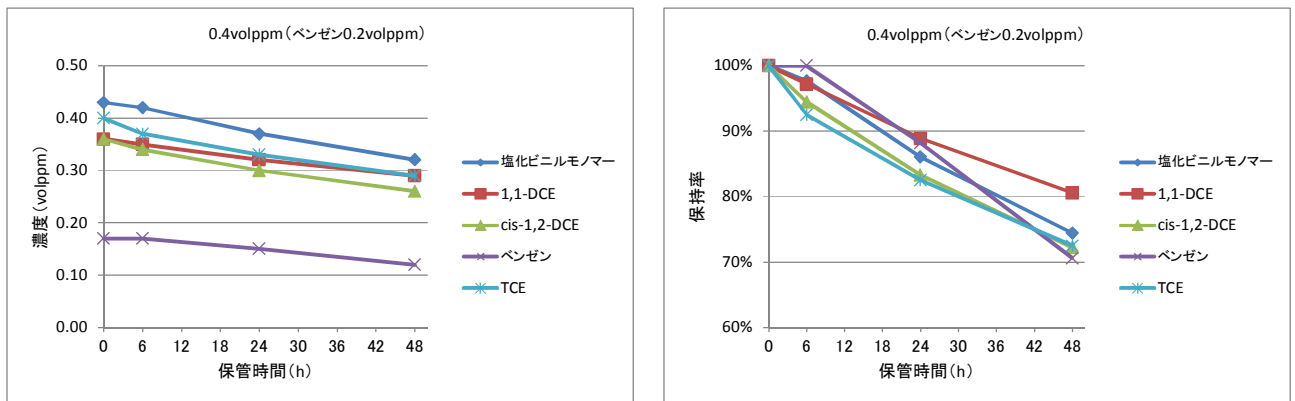
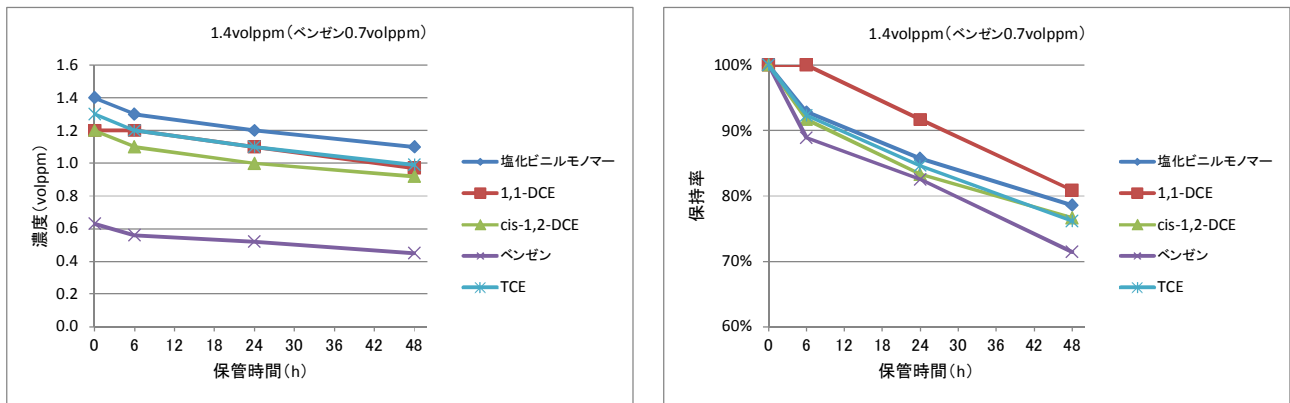


図-4 初期濃度 0.4 volppm の模擬土壌ガスの濃度変化 (左) と保持率変化 (右)



図ー5 初期濃度 1.4volppm の模擬土壌ガスの濃度変化 (左) と保持率変化 (右)

4. まとめおよび今後の課題

本試験の結果により、以下の所見を得た。

- 塩化ビニルモノマーは、他の揮発性有機化合物と比較して、捕集バッグで保管した場合の濃度の減少に差異はなかった。したがって、捕集バッグによる採取・保管が可能であると考えられる。
- 塩化ビニルモノマーは、捕集バッグによる保管を行った場合、24時間後には初期濃度と比較して15%以内の濃度の減少であった。土壌汚染対策法で現地分析の最長保管時間として定められている24時間以内であれば、濃度変化が±20%の範囲内であることから、補正を行わず現地分析が可能であると考えられる。

今後の課題を以下に記す。

- 今回の保管試験では、20°C程度に調温された室内で保管を行ったが、保管時の温度条件により濃度が増加する可能性が考えられることから、30°C以上の高温時や、10°C以下の低温時についても、濃度変化を確認する。
- 塩化ビニルモノマーを含む模擬土壌ガス試料を、一般的な土壌ガス試料採取方法である捕集バッグ法に則して採取し、採取管や導管を経由したことにより、濃度に変化がないか確認する。
- 塩化ビニルモノマーが土壌から地下水へ浸透した場合を想定して、GC-PID を用いて水試料を現地で分析することが可能か検討する。

5. 参考文献

- 1) 土壌ガス調査に係る採取及び測定の方法を定める件 (平成 15 年 3 月環境省告示第 16 号)