

本資料では、GC-FID法によるTPH試験法として、以下の方法について説明する。

1. GC-FID法による鉱油類及び油種の確認方法
2. 溶媒抽出GC-FID法による土壌中のTPHの定量方法
(参考) 試料水中のTPHの定量方法

なお、これらの方法はU.S. EPA Method^{1)~4)}及び石油汚染土壌の浄化に関する技術開発報告書⁵⁾を参考に検討したものである。

1. GC-FID法による鉱油類及び油種の確認方法

油臭や油膜が生じている土壌又は井戸水等についてGC-FID法によるTPH試験を行い、油臭や油膜の原因が鉱油類か否かの確認及びその油種の確認を行う。

1.1 確認方法の概要

土壌又は井戸水等に含まれる油分を二硫化炭素で抽出し、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-FID)を用い、油分抽出試料の全成分を無極性のカラムにより、ほぼ沸点別に分離し、記録されたクロマトグラムの $C_6 \sim C_{12}$ (ガソリンの炭素範囲)、 $C_{12} \sim C_{28}$ (軽油の炭素範囲)及び $C_{28} \sim C_{44}$ (残油の炭素範囲)の沸点範囲のクロマトグラムのパターンと各油種のクロマトグラムのパターンを比較し、鉱油類か否かの確認及び油種の同定を行う。

(注1) ここでは溶媒として二硫化炭素を用いる方法について説明しているが、同等の抽出効果をもつ他の溶媒を用いることも可能である。

(注2) ここでいう「残油の炭素範囲」とは、常圧残油(原油を常圧蒸留してガス、ガソリン留分、灯油留分及び軽油留分を留出させた残りの油)に相当する成分として、 $C_{28} \sim C_{44}$ の炭素範囲のことを指す。

1.2 試薬類

- (1) 二硫化炭素 JIS K 8732 に規定するもの。
- (2) 無水硫酸ナトリウム 残留農薬試験用。
- (3) ノルマルパラフィン標準試料 $C_6 \sim C_{44}$ までの数種のノルマルパラフィンを含むもの。
(必ず C_6 、 C_{12} 、 C_{28} 、 C_{44} を含むこと)
- (4) 石油系炭化水素標準試料 可能であれば現場の漏出の疑いがある油を入手して使用することが望ましい。その油の入手が困難な場合は、市販される高濃度試薬または保証された市販の標準溶液を用いる。ここでは市販のASTM標準軽油(ASTM D 2887)を用いて測定する方法を記述する。
- (5) ヘリウム 純度 99.99vol%以上のもの。
- (6) 水素 JIS K 9703 に規定するもの。
- (7) 空気 乾燥空気を用いる。

1.3 器具

- (1) **バイアル瓶** オートサンプラーバイアル瓶。
- (2) **共栓付三角フラスコ** 容量 100ml で予め良く洗浄し、乾燥したもの。
- (3) **分液ロート** 容量 200ml で予め良く洗浄し、乾燥したもの。
- (4) **ボルテックスミキサー又は振とう機**
- (5) **メンブランフィルター** テフロン製 内径 25mm ϕ 、ポアサイズ 0.45 μ m 以下のもの。
- (6) **ガラス製注射筒** 容量 2ml のもの。(ルアロック式)
- (7) **パスツールピペット又はシリンジ** 容量 2~5ml で予め良く洗浄し、乾燥したもの。
- (8) **マイクロシリンジ**(手動注入の場合に使用)正確 1 μ l の試料の注入が可能であるもの。
- (9) **メスシリンダー** 容量 100ml のもの。
- (10) **メスフラスコ** 容量 10ml、20ml 及び 100ml のもの。
- (11) **シリンジ** 容量 500 μ l のもの。(標準液調製用)
- (12) **ホールピペット** 容量 1ml、5ml のもの。(標準液調製用)

1.4 装置

ガスクロマトグラフ の分析条件の例を表 1-1 に示す。なお、下記の (a) は表 1-1 の条件①及び②、(b) は表 1-1 の条件③の場合である。これを参考に適宜に設定する。

(1) 試料導入部

流量プログラムが可能であり、以下のいずれかの導入が可能であること。オートサンプラーを有していることが望ましい。

- (a) 温度可変試料導入部を保有しており、試料導入部の温度が 100~400 $^{\circ}$ C まで昇温できるもの。
- (b) スプリットレス方式が可能であり、300~350 $^{\circ}$ C に保つことができるもの。

(2) カラム槽

カラム槽は以下のいずれかであること。

- (a) 試料導入部が温度可変試料導入の場合、400 $^{\circ}$ C まで $\pm 0.5^{\circ}$ C の精度で制御できるもの。
- (b) 試料導入部がスプリットレス方式の場合、330 $^{\circ}$ C まで $\pm 0.5^{\circ}$ C の精度で制御できるもの。

(3) カラム

- (a) 石英又はステンレス製の毛細管内に固定相液体としてメチルシリコンを化学結合させたもの。
- (b) 石英またはステンレス製の毛細管内に固定相液体として 5%フェニルメチルシリコンを化学結合させたもの。例えば、HP-1、DB-1、DB-5 などの名称で市販されているもの。

(4) 検出器及び検出器槽

検出器は水素炎イオン化検出器を用い、検出器槽はカラム温度またはそれ以上の温度まで制御できるもの。

(5) データ処理装置

クロマトグラムを記録するとともにベースラインの差し引き、ピーク面積積分値を記録できるもの。

(6) オートサンプラー

1 μ lが注入できるもの。

表1-1 ガスクロマトグラフ分析条件(例)

| | 条件① | 条件② | 条件③ |
|----------|--|--|--|
| カラム | メチルシリコン | メチルシリコン | 5%フェニルメチルシリコン |
| 長さ | 8m | 8m | 30m |
| 内径 | 0.53mm | 0.53mm | 0.32mm |
| 膜厚 | 0.88 μ m | 0.88 μ m | 0.25 μ m |
| 試料注入方法 | 温度可変試料導入 オートサンプラー使用 | 温度可変試料導入 オートサンプラー使用 | スプリットレス オートサンプラー使用 |
| 注入口温度 | 100°C \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 375°C | 100°C \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 375°C | 320°C |
| 試料注入量 | 1 μ l | 1 μ l | 1 μ l |
| カラムモード | Ramp 流量モード | Ramp 流量モード | Ramp 流量モード |
| キャリアガス流量 | ヘリウム 5ml(2min) \rightarrow (2ml/min) \rightarrow 19ml | ヘリウム 5ml(2min) \rightarrow (2ml/min) \rightarrow 19ml | ヘリウム 2ml(10min) \rightarrow (1ml/min) \rightarrow 4ml |
| カラム温度 | -30°C(2min) \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 375°C | 35°C(2min) \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 375°C | 35°C(5min) \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 320°C |
| 検出器 | 水素炎イオン化検出器 | 水素炎イオン化検出器 | 水素炎イオン化検出器 |
| 検出器温度 | 375°C | 375°C | 320°C |

(注3) 試料注入はオートサンプラーによる注入を基本とするが、オートサンプラーを使用しない場合は手で注入する。

(注4) Ramp 流量モードとはキャリアガスの流量を変化させる事が出来るモード。

(注5) 1000 μ g/mlのASTM標準軽油を測定した場合、図1-1とほぼ同様なクロマトグラフになるように装置の感度を調整する

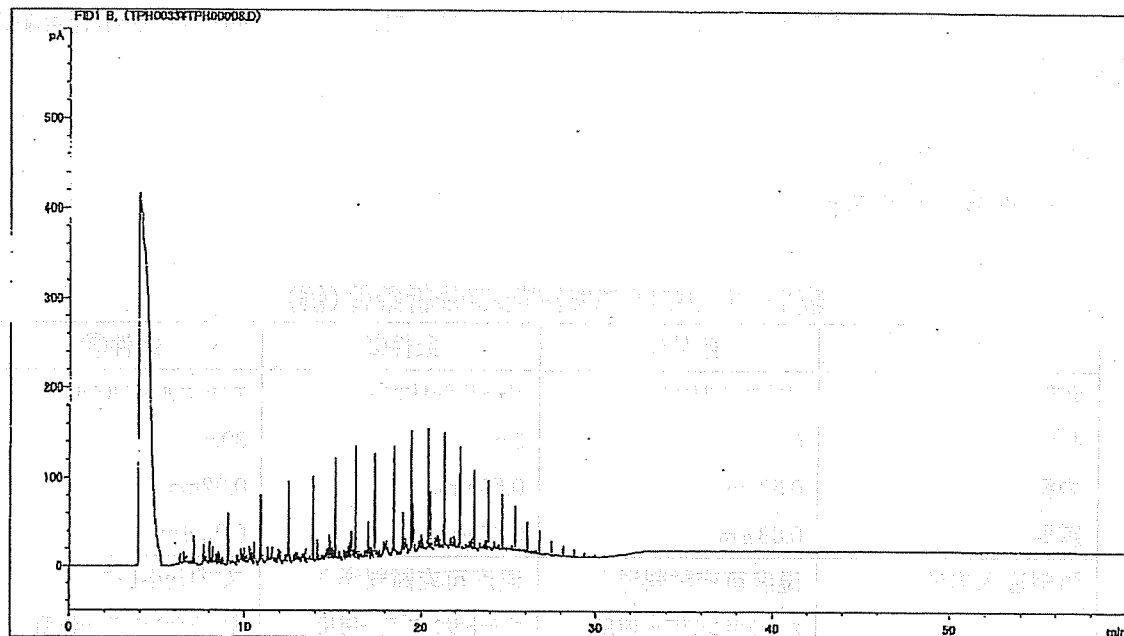


図1-1 ASTM 標準軽油 1000 $\mu\text{g/ml}$ のクロマトグラム

1.5 操作

1.5.1 前処理

1.5.1.1 土壌からの抽出操作

- (1) 土壌試料 10g程度を共栓付 100ml 三角フラスコに分取する。
- (2) 無水硫酸ナトリウムを 30g 量り取り、土壌試料を入れた共栓付三角フラスコに加えて蓋をし、土のかたまりを砕くために手で振り混ぜる。
- (3) 試料を入れた共栓付三角フラスコにメスシリンダーで二硫化炭素 30ml を加え、ボルトックスミキサーで 3 分間または振とう機で 30 分間かくはん又は振とう後、2 時間静置する。
- (4) 静置後、パスツールピペットまたはシリンジで抽出溶媒相を 100ml のメスフラスコに移し、二硫化炭素を加え正確に 100ml にする。
- (5) メンブランフィルターをガラス製注射筒に固定し、受け器として 10ml のバイアル瓶を置き、約 2ml 抽出溶液をろ過する。そしてバイアル瓶は密閉する。

1.5.1.2 井戸水等からの抽出操作

- (1) 試料水 100ml 程度を分液ロート 200ml に分取する。
- (2) メスシリンダーで 30ml の二硫化炭素をとり、試料を入れた分液ロートに移し、振とう機で 30 分間振とうかくはん後、2 時間静置する。
- (3) 静置後、抽出溶媒相を無水硫酸ナトリウムで脱水し、100ml のメスフラスコに移す。二硫化炭素を加え正確に 100ml にする。
- (4) メンブランフィルターをガラス製注射筒に固定し、受け器として 10ml のバイアル瓶を置き、約 2ml 抽出溶液をろ過する。そしてバイアル瓶は密閉する。

1.5.2 ガスクロマトグラフ測定

(1) ガスクロマトグラフの設定

- 1.4の表1-1に準じて、ガスクロマトグラフ分析条件①~③のいずれかの試験条件に設定する。
- 試料を注入せずに、所定の分析条件で測定を行い、ベースラインを記録する。2回以上記録し、ベースラインが十分安定していることを確認する。

(2) 標準試料の測定

市販品のガソリン、軽油、重油、潤滑油をそれぞれ二硫化炭素で希釈し、 $1000 \mu\text{g/ml}$ の標準液を作成する。この標準液をガスクロマトグラフに $1 \mu\text{l}$ 注入し、各油種の標準液のクロマトグラムパターンを求める。

模擬油含有土壌中の各油種のクロマトグラムの例を図1-2~1-6に示す。

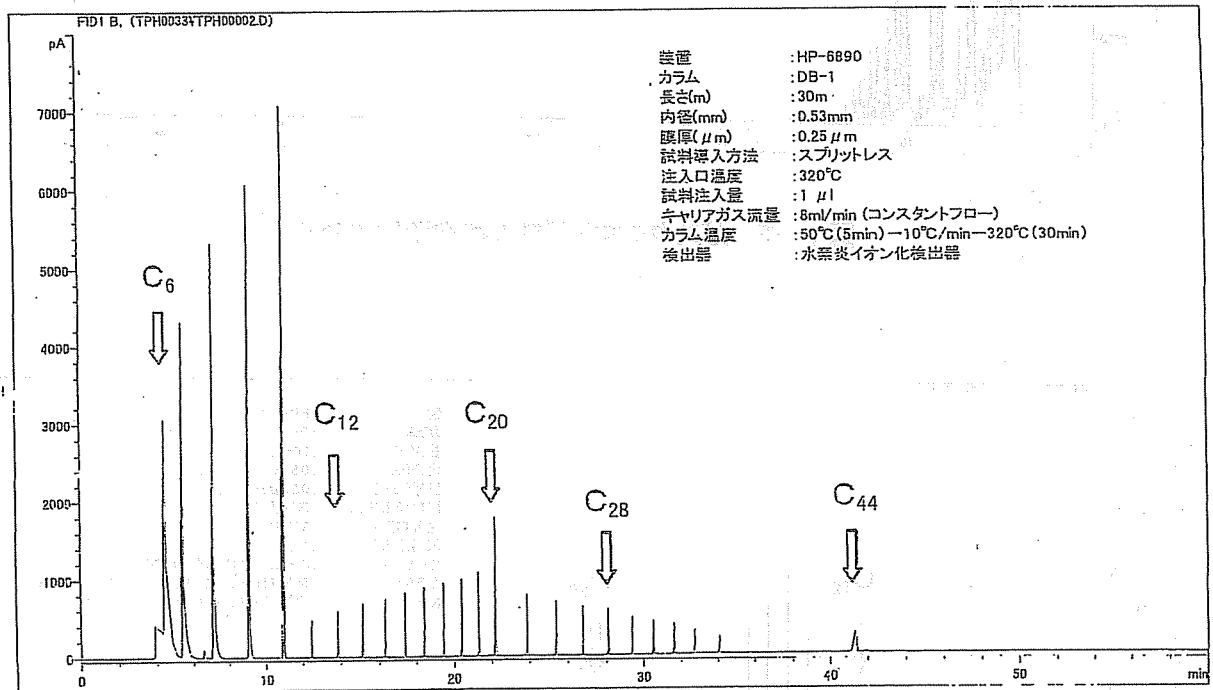


図1-2 ガスクロマトグラムの例(ノルマルパラフィン $C_6 \sim C_{44}$)

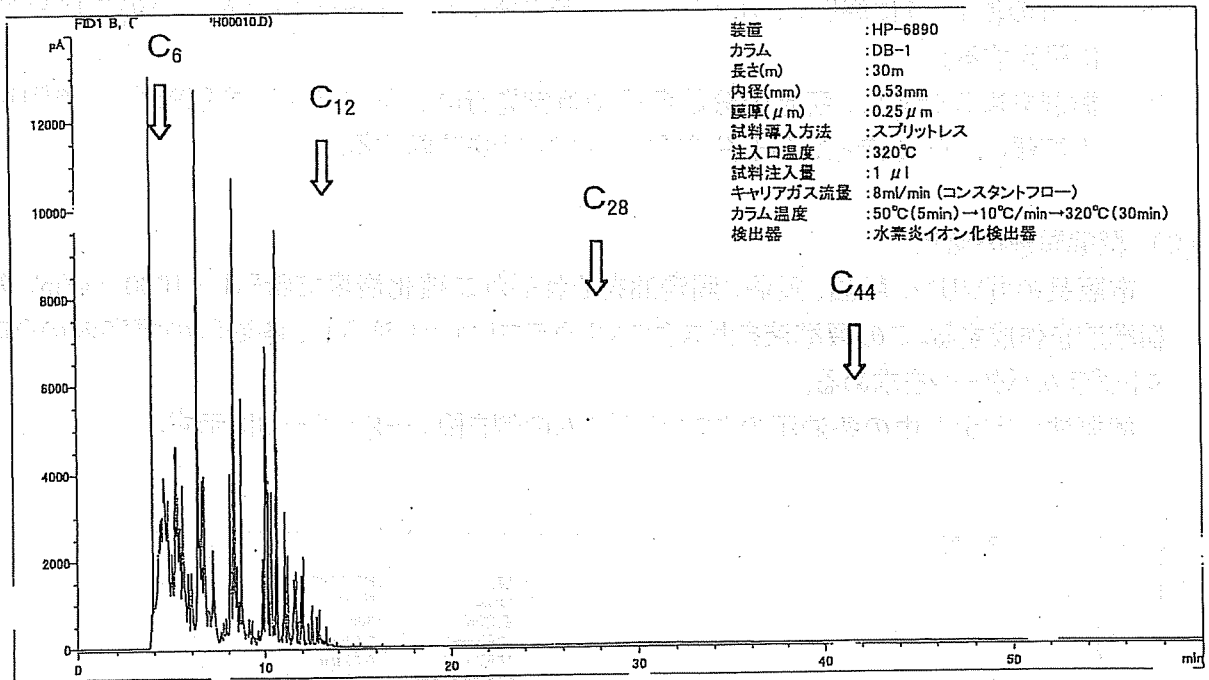


図1-3 ガスクロマトグラム(ガソリン)

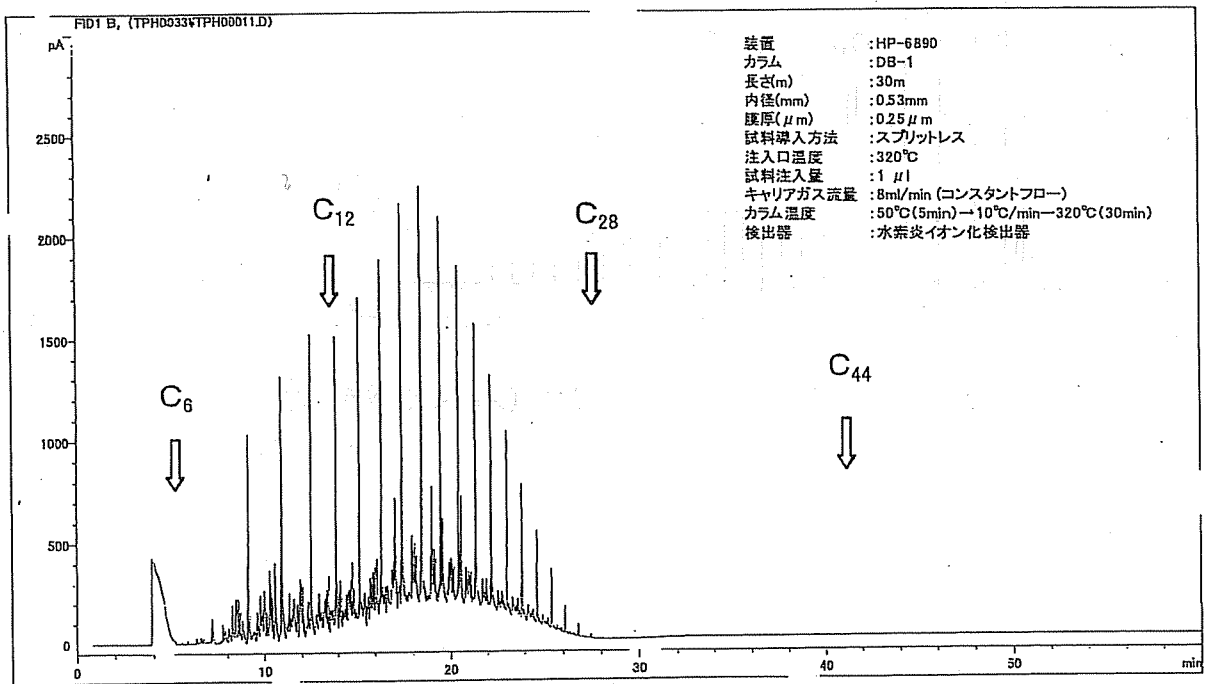


図1-4 ガスクロマトグラム(軽油)

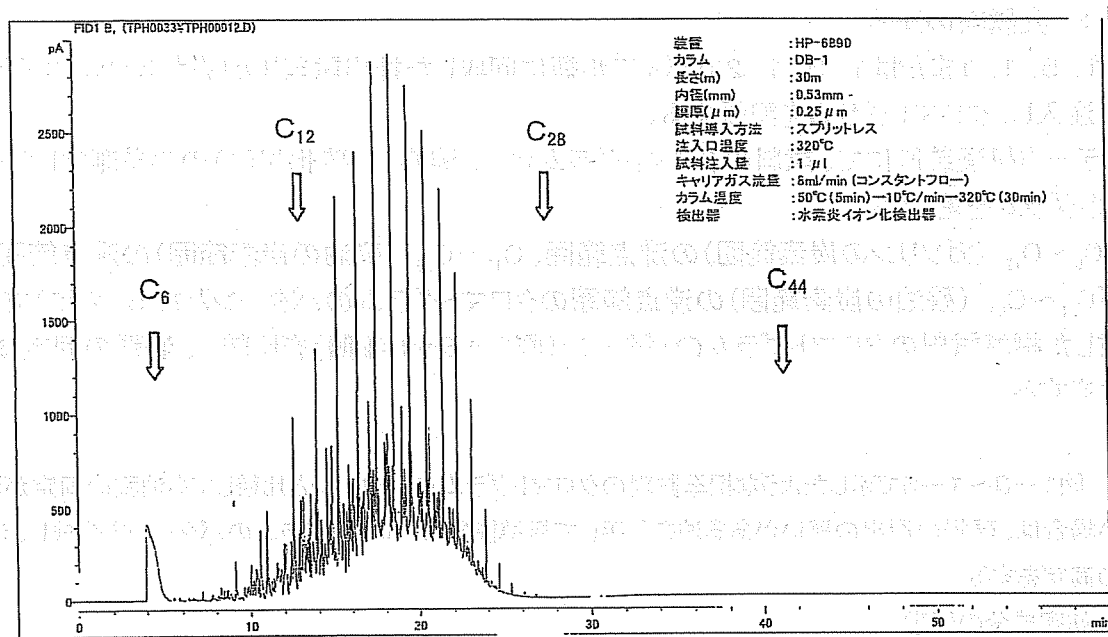


図1-5 ガスクロマトグラム例 (A重油)

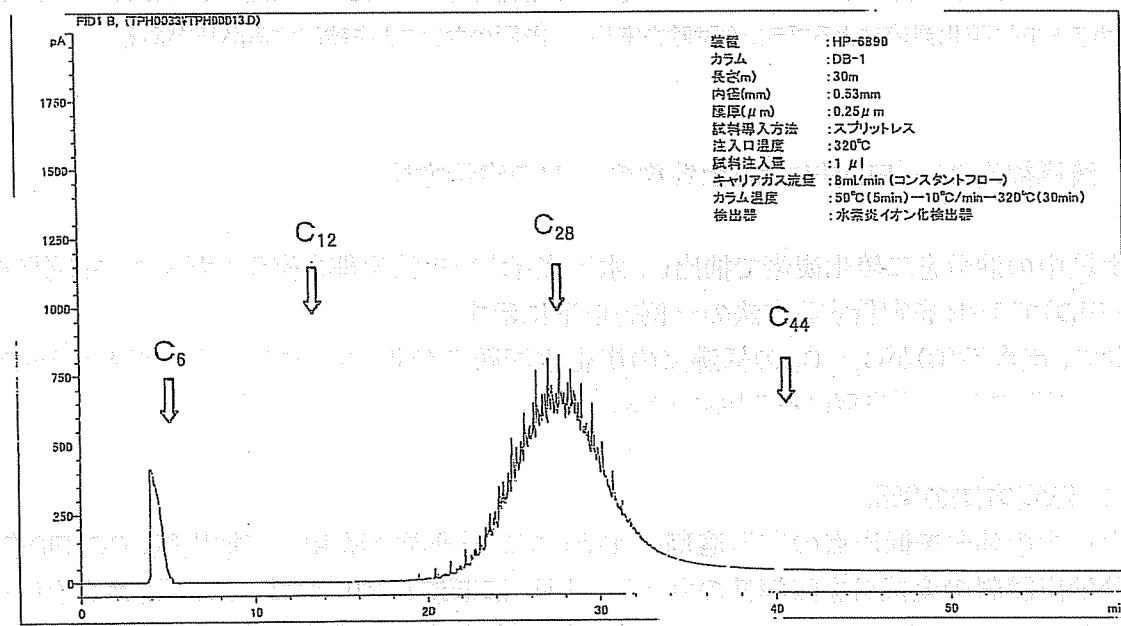


図1-6 ガスクロマトグラム例 (モーターオイル)

1. 5. 3 実試料の測定

- (a) 1. 5. 1. 1または1. 5. 1. 2でバイアル瓶に回収した抽出試料1 μ lをガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。
- (b) データ処理装置にて、試料のクロマトグラムから、溶媒(二硫化炭素)のみを測定したクロマトグラムを差し引く。
- (c) C₆~C₁₂ (ガソリンの炭素範囲)の沸点範囲、C₁₂~C₂₈ (軽油の炭素範囲)の沸点範囲及びC₂₈~C₄₄ (残油の炭素範囲)の沸点範囲のクロマトグラムのパターンと1. 5. 2(2)で作成した標準試料のクロマトグラムのパターン(図1-5~8参照)を比較し、油種の同定(注5)をする。

(注6) 図1-3~1-6で示したような標準試料のクロマトグラムのパターンと比較しても油種の同定が難しい場合は、現場の漏出の疑いがある油を入手して標準試料のクロマトグラムのパターンを作成し、油種の同定をする。

(注7) 妨害成分の影響

油の濃度が低い場合はガスクロマトグラフ上でピークの重なる成分が影響を及ぼすことがある。この場合はフロリジルまたはシリカゲルカートリッジカラムを用いて、鉱油類を干渉成分から分離して測定にかける。

なお、フロリジルカラムは市販のフロリジルまたはシリカゲルカートリッジカラム(充填剤量/シリンジサイズ 1g / 6mlのもの)で固相抽出管は注射筒タイプのもを使用する。チューブの材質にはポリプロピレン(PP)製とガラス製があるが、チューブの使用時に妨害物質の溶出の可能性があるので、事前に、当該カラムで二硫化炭素によるブランク試験を実施し、影響のないことを確認する必要がある。

2. 溶媒抽出GC-FID法による土壤中のTPHの定量方法

土壤中の油分を二硫化炭素で抽出し、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-FID)でTPHを定量する方法の一例を以下に示す。

なお、炭素数(C)がC₆~C₁₂の低沸点の炭化水素類の分析にあっては、パージ&トラップガスクロマトグラフ法^{5)~7)}を用いることもできる。

2. 1 測定方法の概要

土壤中の油分を低沸点の有機溶剤(注1)として二硫化炭素を用いて抽出後、GC-FIDを用い、油分抽出試料の全成分を無極性のカラムにより、ほぼ沸点別に分離し、記録されたクロマトグラムのノルマルパラフィンのC₆~C₄₄の沸点範囲に存在する全成分のピーク面積を同一条件下で得られたASTM標準軽油のピーク面積と比較してTPH濃度を算出する。

(注1) ここでは溶媒として二硫化炭素を用いる方法について説明しているが、同等の抽出効果をもつ他の溶媒を用いることも可能である。

2.2 試薬類 (1.2 参照)

2.3 器具 (1.3 参照)

2.4 装置 (1.4 参照)

2.5 操作

2.5.1 前処理

- (1) 土壌試料 10g 程度を共栓付 100ml 三角フラスコに 0.01g の単位まで秤量して分取する。
- (2) 無水硫酸ナトリウムを 30g 量り取り、土壌試料を入れた共栓付三角フラスコに加えて蓋をし、土のかたまりを砕くために手で振り混ぜる。
- (3) 試料を入れた共栓付三角フラスコにメスシリンダーで二硫化炭素 30ml を加え、ボルトテックスミキサーで 3 分間または振とう機で 30 分間かくはん又は振とう後、2 時間静置する。
- (4) 静置後、パストゥールピペットまたはシリンジで抽出溶媒相を 100ml のメスフラスコに移す。
- (5) 試料を入れた共栓付三角フラスコにメスシリンダーで二硫化炭素 30ml を加え、同様に(3)の抽出操作を行い、30 分間静置する(二回目の抽出)。その抽出溶媒相をパストゥールピペット又はシリンジで、上記(4)のメスフラスコに移す。
- (6) さらに、上記(5)の共栓付三角フラスコにメスシリンダーで二硫化炭素 30ml 加え、同様に(3)の抽出操作を行い、30 分間静置する(三回目の抽出)。その抽出溶媒相をパストゥールピペット又はシリンジで、上記(4)のメスフラスコに移す。
- (7) 上記メスフラスコに二硫化炭素を加え正確に 100ml にする。
- (8) メンブランフィルターをガラス製注射筒に固定し、受け器として 10ml のバイアル瓶を置き、約 2ml 抽出溶液をろ過する。そしてバイアル瓶は密閉する。

2.5.2 ガスクロマトグラフ測定

(1) ガスクロマトグラフの設定

- (a) 1.4の表1-1に準じてガスクロマトグラフ条件①~③のいずれかの試験条件に設定する。
- (b) 試料を注入せずに、所定の分析条件で測定を行い、ベースラインを記録する。2回以上記録し、ベースラインが十分安定していることを確認する。

(2) リテンションタイムウィンドウの設定

リテンションタイムウィンドウ(RT)の設定は、以下の要領で試料測定前後に必ず行う。

- (a) 溶媒(二硫化炭素)のみを所定量(1 μ l)注入し、クロマトグラムを記録する。
- (b) ノルマルパラフィン混合試料を 1 μ l 注入し、クロマトグラムを記録する。
- (c) データ処理装置でノルマルパラフィンの測定クロマトグラムから、溶媒のみのクロマトグラムを差し引く。
- (d) 対象とする保持時間は以下のように設定する。

① 開始保持時間

$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ のピーク立ち上がりの0.1分前の開始する時間を設定する。(RT-C₆)
 クロマトグラムの強度を図2-1に示すクロマトグラムの1/10に設定し、目視で確認出来るピーク立ち上がりの時間をクロマトグラム上で読みとりピーク開始時間とする。

② 終了保持時間

$n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ ピークの溶出が終了(ピークが下がり終わる)後 0.1分(RT-C₄₄)を設定する。
 クロマトグラムの強度を図2-1に示すクロマトグラムの1/10に設定し、目視で確認出来るピークの溶出が終わる時間をクロマトグラム上で読みとりピーク終了時間とする。

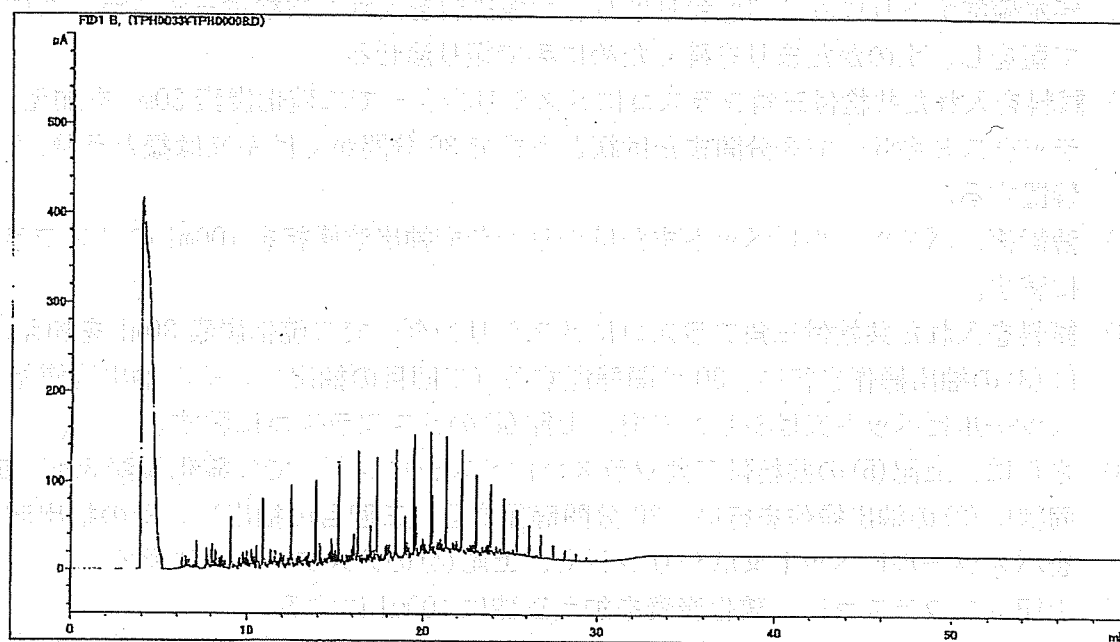


図2-1 ASTM 標準軽油 1000 $\mu\text{g/ml}$ のクロマトグラム

- (e) 試料測定前後の開始保持時間を比較し、差が 0.1 分以内であれば、試料測定前の開始保持時間を採用する。差が 0.1 分以上であれば、試料測定前後の平均値を用いる。
- (f) 試料測定前後の終了保持時間を比較し、差が 0.1 分以内であれば、試料測定前の終了保持時間を採用する。差が 0.1 分以上であれば、試料測定前後の平均値を用いる。

(3) 検量線の作成

土壌試料中の油分濃度を求めるため、5種類の ASTM 標準軽油を用いて検量線を作成する。検量線は試料濃度に応じて2種類(高濃度及び低濃度)作成する。高濃度の検量線を用いて測定し、試料濃度が検量線の範囲より低濃度である時は低濃度用の検量線を用いて測定を行う。なお、高濃度領域の検量線の適用範囲は 250~10000 $\mu\text{g/ml}$ 、低濃度領域の検量線の適用範囲は 50~1000 $\mu\text{g/ml}$ である。検量線の作成は測定前に行い測定終了後、検量線がずれていないことを確認する。

I 高濃度領域の検量線

- (a) 標準試料液は ASTM 標準軽油を用い、溶媒としては二硫化炭素を用いて希釈して調整

する。標準試料濃度は 250,500,1000,5000,10000 $\mu\text{g/ml}$ の5種類とする。標準試料の調製は希釈法で作成する。

① 10000 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

ASTM 標準軽油を 500 μl のシリンジを用い 10ml メスフラスコに 0.1g を 0.001g の単位まで秤量し、二硫化炭素を標線まで加える。

② 5000 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

①で調製した標準試料(10000 $\mu\text{g/ml}$)5mlをホールピペットを用いて10mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

③ 1000 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

①で調製した標準試料(10000 $\mu\text{g/ml}$)1mlをホールピペットを用いて10mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

④ 500 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

①で調製した標準試料(10000 $\mu\text{g/ml}$)1mlをホールピペットを用いて20mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

⑤ 250 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

①で調製した標準試料(5000 $\mu\text{g/ml}$)1mlをホールピペットを用いて20mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

(b) 上記で調製した5種類の標準溶液を順次ガスクロマトグラフに 1 μl 導入する。

(c) データ処理装置を使用し、5種類の標準溶液のクロマトグラフから、2. 5. 2(2)(a)で測定した溶媒(二硫化炭素)のみを測定したクロマトグラムを差し引く。

(d) 上記③で求めた5種類のクロマトグラムでRT-C₆からRT-C₄₄までの保持時間の総面積を求める。

(e) グラフの横軸に標準液濃度、縦軸の総面積をプロットし、検量線を作成する。検量線は最小自乗法による直線回帰から求める。

II 低濃度領域の検量線

(a) 標準試料液は ASTM 標準軽油を用い、溶媒としては二硫化炭素を用いて希釈して調整する。標準試料濃度は 50,100,250,500,1000 $\mu\text{g/ml}$ の5種類とする。

標準試料の調製は希釈法で作成する。

① 1000 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

ASTM 標準軽油を 500 μl のシリンジを用い 100ml メスフラスコに 0.1g を 0.001g の単位まで秤量し、二硫化炭素を標線まで加える。

② 500 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

①で調製した標準試料(1000 $\mu\text{g/ml}$)5mlをホールピペットを用いて10mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

③ 250 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

②で調製した標準試料(500 $\mu\text{g/ml}$)5mlをホールピペットを用いて10mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

④ 100 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

①で調製した標準試料(1000 $\mu\text{g/ml}$)1mlをホールピペットを用いて10mlメスフラスコにとり二硫化炭

素を標線まで加える。

⑤ 50 $\mu\text{g/ml}$ の試料の調整

②で調製した標準試料(500 $\mu\text{g/ml}$)1mlをホールピペットを用いて10mlメスフラスコにとり二硫化炭素を標線まで加える。

- (b) 調製した5種類の標準溶液を順次ガスクロマトグラフに1 μl 注入する。
- (c) データ処理装置を使用し、5種類の標準溶液のクロマトグラフから、2. 5. 2(2)(a)で測定した溶媒(二硫化炭素)のみを測定したクロマトグラムを差し引く。
- (d) 上記(c)で求めたクロマトグラムでRT-C₆からRT-C₄₄までの保持時間の総面積を求める。
- (e) グラフの横軸に標準液濃度、縦軸の総面積をプロットし、検量線を作成する。検量線は最小自乗法による直線回帰から求める。

2. 5. 3 実試料の測定

- (a) 2. 5. 1でバイアル瓶に回収した抽出試料1 μl をガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。
- (b) データ処理装置にて、試料のクロマトグラムから、2. 5. 2(2)(a)で測定した溶媒(二硫化炭素)のみを測定したクロマトグラムを差し引く。
- (c) リテンションタイムウィンドウ設定のために測定したノルマルパラフィンのクロマトグラムと比較し、終点の保持時間としてRT-C₄₄を選定してピーク総面積を求める。
- (d) RT-C₄₄でのベースラインが初期の位置に戻らない場合、総面積は保持時間0.3分(溶剤ピークの溶出前)のベースラインをRT-C₄₄まで水平に延長し、保持時間RT-C₄₄までの総面積を求める。

(注2) 妨害成分の影響(1. 5 (注7)参照)

2. 6 TPH 濃度の計算

2. 5. 3で求めた試料面積を、2. 5. 2(3)で作成した検量線に当てはめ、試料抽出溶液中のTPH濃度を求め、次の式により土壌中の油分を求める。計算は有効桁数3桁で行った後、2桁に丸めて報告する。なお、分析値は炭素範囲n-C₆H₁₄~n-C₄₄H₉₀の結果であることを明記する。

$$C_s = \frac{A_s \times V_t}{W_s} \times \frac{100}{(100 - S_w)}$$

C_s : 土壌中 TPH 濃度[$\mu\text{g/g}$]

A_s : 抽出溶液中の TPH 濃度[$\mu\text{g/ml}$]

V_t : 抽出溶媒量[ml]

W_s : 抽出した試料の重量[g]

S_w : 含水率[%]

(注3) ガソリンの炭素範囲($C_6 \sim C_{12}$)、軽油の炭素範囲($C_{12} \sim C_{28}$)及び残油の炭素範囲($C_{28} \sim C_{44}$)の濃度の計算方法を以下に示す。炭素範囲は図2-2参照。

なお、炭素範囲はUSA EPA method 8015に基づきマサチューセッツ州環境保護省で検討された値を参考にしたものであり、特に、ガソリンの炭素範囲は臭気揮発性成分に依存することを考慮し、ガソリン成分の季節変動または供給石油の違いがあったとしても、その全量を捉えてガソリン濃度として評価できるようにしている。

① ガソリンの炭素範囲($C_6 \sim C_{12}$)の計算

開始時間は $n-C_6H_{14}$ のピーク立ち上がりの0.1分前に設定する($RT-C_6$)し、終了時間は $n-C_{12}H_{26}$ の保持時間とする。この開始から終了時間までの範囲内のピーク面積の合計を求める。

② 軽油の炭素範囲($C_{12} \sim C_{28}$)の計算

開始時間は $n-C_{12}H_{26}$ の保持時間とし、終了時間は $n-C_{28}H_{58}$ の保持時間とする。この開始から終了時間までの範囲内のピーク面積の合計を求める。

③ 残油の炭素範囲($C_{28} \sim C_{44}$)の計算

開始時間は $n-C_{28}H_{58}$ の保持時間とし、終了時間は $n-C_{44}H_{90}$ ピークの溶出が終了(ピークが下がり終わる)後0.1分($RT-C_{44}$)を設定する。

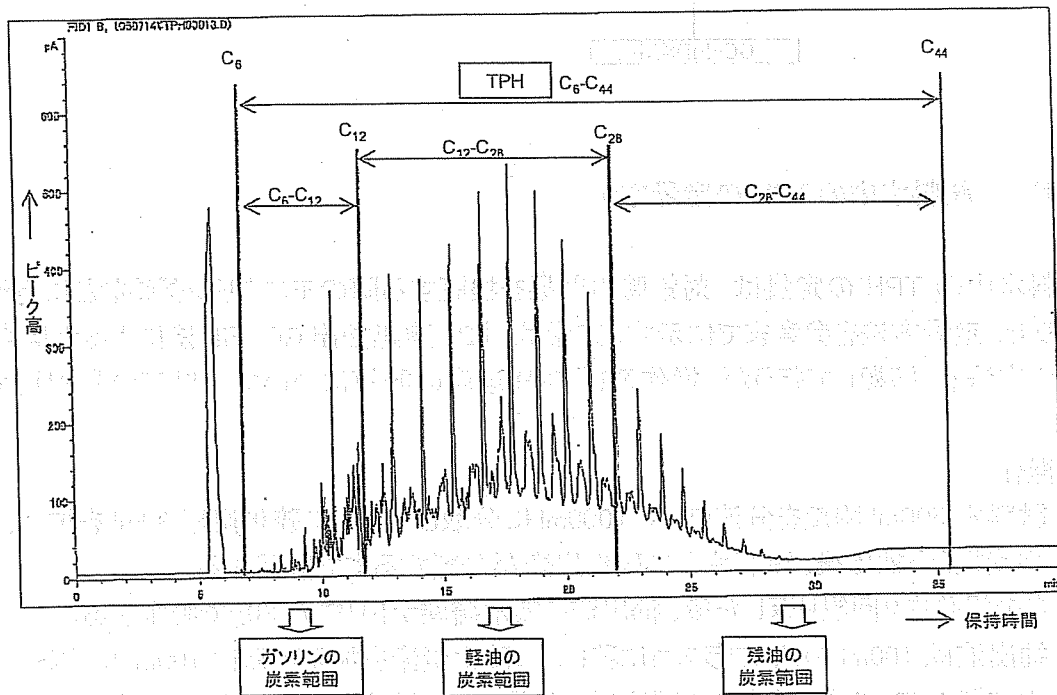
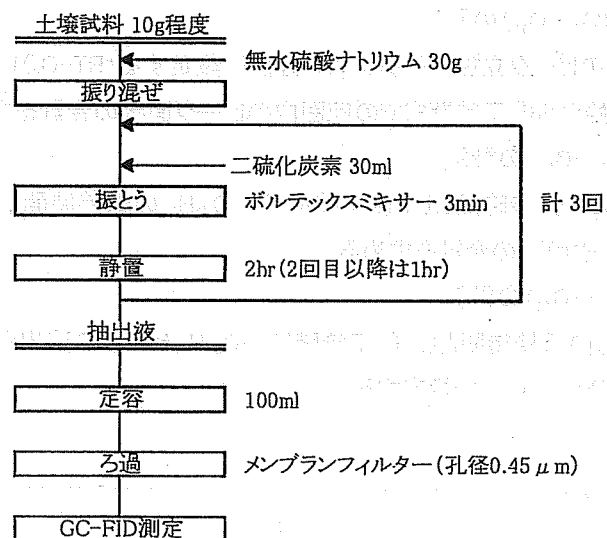


図2-2 ガスクロマトグラム上のTPHレンジの概念図

【土壌の TPH 試験法フロー】

土壌試料 10g 程度を共栓付き三角フラスコに分取し、無水硫酸ナトリウム 30g を混合して脱水する。二硫化炭素 30ml を加えボルテックスミキサーで3分間または振とう機で3分間振とう抽出後、2時間静置する。この操作を3回繰り返した後(2回目以降の静置時間は1時間)、抽出液を正確に 100ml に定容する。最後に抽出液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した溶液を、GC-FID に導入する。



(参考) 試料水中の TPH の定量方法

試料水中の TPH の定量は、対策時の効果を検証する際のモニタリング時などに行う場合があるので、定量方法を参考までに示す。定量は、「2. 溶媒抽出 GC-FID 法による土壌中の TPH の定量方法」に準拠して行うが、操作及び TPH 濃度の計算については以下のとおりとする。

A. 操作

- (1) 試料水 500ml 程度を分液ロート 1000ml に分取した後、二硫化炭素 30ml を加え、15 分間程度振とう抽出後、試料水と二硫化炭素が分離するまで静置する。
- (2) この操作を2回繰り返した後、抽出液を無水硫酸ナトリウム 30g で脱水する。
- (3) 抽出液は 100ml のメスフラスコに移し、二硫化炭素を加え正確に 100ml にする。
- (4) メンブランフィルターをガラス製注射筒に固定し、受け器として 10ml のバイアル瓶を置き、約 2ml 抽出溶液をろ過する。そしてバイアル瓶は密閉する。

B. TPH 濃度の計算

A. の操作で求めた試料面積を、2. 5. 2(3)と同様に作成した検量線に当てはめ、試料抽出溶液中の TPH 濃度を求め、次の式により試料水中の油分を求める。計算は有効桁数3桁で行った後、2桁に丸めて報告する。なお、分析値は炭素範囲 $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \sim n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ の結果であることを明記する。

$$C_w = \frac{A_s \times V_t}{W}$$

C_w : 水中 TPH 濃度[μg/ml]

A_s : 抽出溶液中の TPH 濃度[μg/ml]

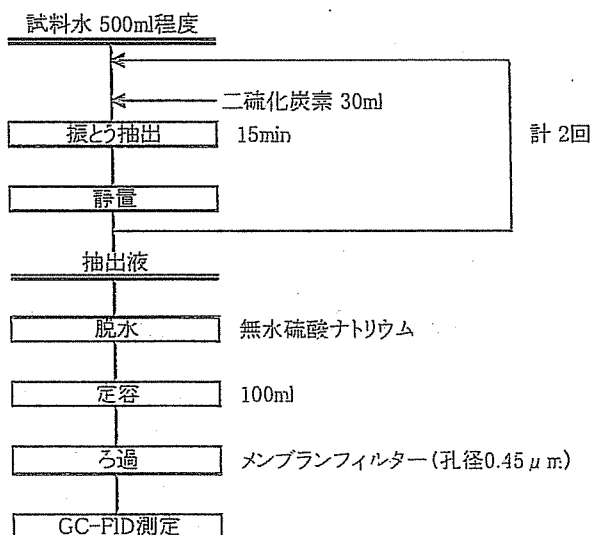
V_t : 抽出溶媒量[ml]

W : 供試した試料量[ml]

(注) ガソリンの炭素範囲(C₆~C₁₂)、軽油の炭素範囲(C₁₂~C₂₈)、残油の炭素範囲(C₂₈~C₄₄)の濃度は、2.6 TPH濃度の計算の(注3)を参考にして計算する。

【試料水中の TPH 試験フロー】

試料水 500ml 程度 を分液ロート 1000ml に分取した後、15 分間振とう抽出し、水と二硫化炭素が分離するまで静置する。この操作を2回繰り返した後、抽出液を無水硫酸ナトリウム 30gで脱水し、正確に 100ml に定容する。最後に抽出液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した溶液を、水素イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-FID)に導入する。



参考文献

- 1) “Separatory funnel liquid-liquid extraction” U.S.Environmental Protection Agency Method 3510C,December,1996,3
- 2) “Continuous liquid-liquid extraction” U.S.Environmental Protection Agency Method 3520C,December,1996,3
- 3) “Soxhlet extraction” U.S.Environmental Protection Agency Method 3540C, December, 1996,3
- 4) “Nonhalogenated organics using GC/FID” U.S.Environmental Protection Agency Method 8015, June,2003,4
- 5) “石油汚染土壌の浄化に関する技術開発報告書”(財)石油産業活性化センター,平成 15 年 3 月
- 6) “Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste sample” U.S.Environmental Protection Agency Method 5035A, July,2002,1
- 7) “Purge-and-trap for Aqueous samples” U.S.Environmental Protection Agency Method 5030C, May,2002,3

5 水産用水基準との比較について

農業用水基準・水産用水基準との比較
 経堂池水質(栗東市)

| 項目 | 農業用水基準 | 水産用水基準 | H11.11.17 | H12.3.28 | H15.2.27 | H16.5.31 | H17.6.27 | H18.8.1 |
|------|------------|-----------|-----------|----------|----------|---------------|-------------------------|-------------------------|
| pH | 6.0~7.5 | 6.7~7.5 | | | 7.0 | 7.4 | 7.9 | 7.6 |
| COD | 6mg/l以下 | 5mg/l以下 | | | 9 | 7 | 16 | 13 |
| BOD | | 5mg/l以下 | | | 4.6 | 3.5 | 6.1 | 8.5 |
| SS | 100mg/l以下 | 25mg/l以下 | | | 13 | 6 | 13 | 14 |
| DO | 5mg/l以上 | 6mg/l以上 | | | 9.0 | 9.0 | 9.8 | 9.5 |
| Kj-N | 1mg/l以下 | | | | | | | |
| T-N | | 1mg/l以下 | | | 1.66 | 1.30 | 1.32 | 0.89 |
| T-P | | 0.1mg/l以下 | | | 0.044 | 0.057 | 0.082 | 0.074 |
| EC | 30mS/m以下 | | | 64 | | 41 | 57 | 37 |
| Cu | 0.02mg/l以下 | | | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Zn | 0.5mg/l以下 | | | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.08 | <0.05 |
| As | 0.05mg/l以下 | | | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 水温 | | | 12.6 | | 9.2 | 26.0 | 28.6 | 26.5 |
| 備考 | | | | | 富栄養化 | DO過飽和 富栄養化 | DO過飽和 炭酸同化作用 富栄養化 | DO過飽和 炭酸同化作用 富栄養化 |

経堂池水質・底質調査結果

| 採水・採泥日 | 調査機関 | 底質1 | 底質2 | 単位 | 含有基準 | 底質1 | 底質2 | 単位 | 環境基準 | 水質 | | | | | | |
|----------------|-------|------|-------|----------|------|------|------|----------|-------|---------|---------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| | | | | | | | | | | H11.9.8 | H11.9.8 | H11.11.17 | H12.3.28 | H15.2.27 | H16.5.31 | H17.6.27 |
| かすみ | 0.01 | ND | ND | mg/kg | 150 | ND | ND | mg/l | 0.01 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 全シアン | 不検出 | ND | ND | mg/kg | 50 | ND | ND | mg/l | 不検出 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 鉛 | 0.01 | ND | ND | mg/kg | 150 | 37 | 2.3 | mg/l | 0.01 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 六価クロム | 0.05 | ND | ND | mg/kg | 250 | ND | ND | mg/l | 0.05 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| ヒ素 | 0.01 | ND | ND | mg/kg | 150 | 4 | 1.8 | mg/l | 0.01 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 総水銀 | 不検出 | ND | ND | mg/kg | 15 | 0.1 | ND | mg/l | 不検出 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| アルキル水銀 | 不検出 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 不検出 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| PCB | 不検出 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 不検出 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| トリクロロエチレン | 0.03 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.03 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| テトラクロロエチレン | 0.01 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.01 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 四塩化炭素 | 0.002 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.002 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| ジクロロメタン | 0.02 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.02 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 1,2-ジクロロエタン | 0.004 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.004 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 1 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.02 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 1,1,2-トリクロロエタン | 0.006 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.006 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 1,1-ジクロロエチレン | 0.02 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.02 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 1,2-ジクロロエチレン | 0.04 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.04 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 1,3-ジクロロプロパン | 0.002 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.002 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| チウラム | 0.006 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.006 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| シマジン | 0.003 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.003 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| チオベンカルブ | 0.02 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.02 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| ベンゼン | 0.01 | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | mg/l | 0.01 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| セレン | 0.01 | ND | ND | mg/kg | 150 | 0.3 | ND | mg/l | 0.01 | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| ホウ素 | 1 | | | mg/kg | 4000 | | | mg/l | 1 | | 0.3 | ND | 0.2 | 0.6 | 0.2 | |
| フッ素 | 0.8 | | | mg/kg | 4000 | | | mg/l | 0.8 | | <0.5 | ND | ND | 0.16 | ND | |
| 総硬度 | 10 | | | mg/l | 10 | | | mg/l | 10 | | | 0.38 | 0.43 | 0.11 | <0.01 | |
| pH | | | | | | | | | | | | 7 | 7.4 | 7.9 | 7.6 | |
| BOD | | | | | | | | mg/l | | | | 4.6 | 3.5 | 6.1 | 8.5 | |
| COD | | | | | | | | mg/l | | | | 9 | 7 | 16 | 13 | |
| SS | | | | | | | | mg/l | | | | 13 | 6 | 13 | 14 | |
| T-N | | | | | | | | mg/l | | | | 1.66 | 1.3 | 1.32 | 0.89 | |
| T-P | | | | | | | | mg/l | | | | 0.044 | 0.057 | 0.082 | 0.074 | |
| ダイオキシン類 | 1 | 0.04 | 0.089 | pg-TEQ/g | 1000 | 20 | 0.17 | pg-TEQ/L | 1 | 0.02 | | 0.59 | 0.15 | 0.2 | 0.061 | |
| 電気伝導度 | — | | | | | | | mS/m | — | | 64 | | 41 | 57 | 37 | |
| 水温 | — | 28.2 | 28.5 | | | 28.2 | 28.5 | °C | — | 12.6 | | 9.2 | 26 | 28.6 | 26.5 | |
| 銅 | | | | mg/kg | | | | mg/l | | | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | |
| 亜鉛 | | | | mg/kg | | | | mg/l | | | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.08 | <0.05 | |
| クロム | | ND | ND | mg/kg | | 32 | 2.8 | | | | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | |
| 溶解性鉄 | | | | mg/kg | | | | mg/l | | | 0.07 | 0.34 | <0.05 | 0.56 | 0.48 | |
| 溶解性マンガン | | | | mg/kg | | | | mg/l | | | 0.57 | <0.05 | <0.05 | 0.4 | 0.09 | |
| 有機燐 | | ND | ND | mg/kg | | ND | ND | | | ND | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | |
| 含水率 | | | | | | 73.5 | 8.3 | | | | | | | | | |
| アンチモン | — | | | mg/kg | | | | mg/l | — | | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | |
| フェノール類 | | | | | | | | | | | <0.5 | | | | | |
| Na+ | | | | | | | | | | | | 56 | | | | |
| K+ | | | | | | | | | | | | 44 | | | | |
| Ca2+ | | | | | | | | | | | | 43 | | | | |
| Mg2+ | | | | | | | | | | | | 7.9 | | | | |
| Cl- | | | | | | | | | | | | 57 | | | | |
| SO42- | | | | | | | | | | | | 110 | | | | |
| NO3- | | | | | | | | | | | | 0.7 | | | | |
| HCO3- | | | | | | | | | | | | 45 | | | | |
| TOC | | | | | | | | | | | | 6.3 | | | | |
| DO | | | | | | | | | | | | | 9 | 9 | 9.8 | 9.5 |

5 水産用水基準

現在、水産生物を対象として法的に定められた水質基準はないものの、日本水産資源保護協会が刊行している「水産用水基準」では、水産の生産基盤として水域の望ましい水質条件を示している。なお、水産用水基準は、昭和40年の「水産用水基準」、昭和47年の「水産環境水質基準」、これらを統合した昭和58年の「水産用水基準（改訂版）」を経て現在の「水産用水基準（2000年版）」となった。

水産用水基準（2000年版）

・生活環境項目

| 水域 | 河川 | | 湖沼 | | 海域 | |
|--------|--|--------------------------|--|---|---|------------------------|
| BOD | 自然繁殖の条件 | 生育の条件 | — | | — | |
| | 3mg/L以下 (2mg/L以下) | 5mg/L以下 (3mg/L以下) | | | | |
| COD* | — | | 自然繁殖の条件 | 生育の条件 | 一般海域 | ノリ養殖場 閉鎖性内湾の 沿湾域 |
| | | | 4mg/L以下 (2mg/L以下) | 5mg/L以下 (3mg/L以下) | 1mg/L以下 | 2mg/L以下 |
| 全リン | 0.1mg/L以下 | | 0.1mg/L以下(コイ・フナ) 0.05mg/L以下(ワカサギ) 0.01mg/L以下(サケ科・アユ) | | 環境基準における 水産1種 0.03mg/L以下 水産2種 0.05mg/L以下 水産3種 0.09mg/L以下 | |
| ・無機態リン | | | | | ノリ養殖場に最低必要な栄養塩濃度 0.007~0.014mg/L | |
| 全窒素 | 1mg/L以下 | | 1mg/L以下(コイ・フナ) 0.6mg/L以下(ワカサギ) 0.2mg/L以下(サケ科・アユ) | | 環境基準における 水産1種 0.3mg/L以下 水産2種 0.6mg/L以下 水産3種 1.0mg/L以下 | |
| ・無機態窒素 | | | | | ノリ養殖場に最低必要な栄養塩濃度 0.07~0.1mg/L | |
| DO | 6mg/L以上(7mg/L以上) | | | | 6mg/L以上 内湾漁場の夏季底層 4.3mg/L(3ml/L) | |
| pH | 6.7~7.5 生息する生物に悪影響を及ぼすほどpHの急激な変化がないこと | | | | 7.8~8.4生息する生物に悪影響を及ぼすほどpHの急激な変化がないこと | |
| SS | 25mg/L以下（人為的に加えられる懸濁物質は5mg/L以下）。忌避行動などの反応を起こさせる原因とならないこと。日光の透過を妨げ、水生植物の繁殖、生長に影響を及ぼさないこと。 | サケ・マス・アユ | 温水性魚類 | 人為的に加えられる懸濁物質は2mg/L以下。海藻類の繁殖に適した水深において、必要な照度が保持され、その繁殖、生長に影響を及ぼさないこと。 | | |
| | | 1.4mg/L以下 (透明度4.5m以上) | 3.0mg/L以下 (透明度1.0m以上) | | | |
| 着色 | 光合成に必要な光の透過が妨げられないこと。忌避行動の原因とならないこと。 | | | | | |
| 水温 | 水産生物に悪影響を及ぼすほどの水温の変化がないこと。 | | | | | |
| 大腸菌群数 | 1000MPN/100mL（生食用のカキ飼育70MPN/100mL）以下であること。 | | | | | |
| 油分 | 水中には油分が含まれないこと。水面には油膜が認められないこと。 | | | | | |
| 有害物質 | 農薬、重金属、シアン、化学物質などが、有害な程度に含まれないこと。 | | | | | |

| | | |
|----|--|---|
| 底質 | 有機物などによる汚泥床，ミズワタ等の発生をおこさないこと。 | COD _{OH} 20mg/g乾泥以下 硫化物 0.2mg/g乾泥以下 n-ヘキサン抽出物 0.1%以下 |
| | 微細な懸濁物が岩面、礫または砂利などに付着し，種苗の着生，発生あるいはその発育を妨げないこと。 溶出試験（環告14号）により得られた検液の有害物質が水産用水基準の基準値の10倍を下回ること。 | |

湖沼においては酸性法，海域においてはアルカリ性法
 ()内はサケ，マス，アユを対象とする場合
 (平成13年6月(社)日本水産資源保護協会)

環境に関する情報集—(財)九州環境管理協会