

地中等に漏えいした危険物の特定方法の確立

海和 晋史*, 黒田 裕司**, 江口 真***

概要

近年、危険物関連施設において腐食等劣化による漏えい事故が増大している。危険物が地中等に漏えいした場合、その被害は甚大となるため、早期に漏えい物を特定し、漏えい施設の特定や現場の安全確保を行う必要がある。

漏えい危険物を特定する今までの手法は、多量の試料採取や抽出といった前処理が必要であったが、本報では、加熱脱着装置付きガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた新たな特定手法について検証を行った。その結果、採取した試料が微量でも早期に危険物を特定できることが可能となった。

1 はじめに

近年、危険物関連施設において漏えい事故が増大している。漏えい事故件数は、平成11年から平成18年までの間、当庁管内ではほぼ横ばい(平均約21件)で推移しているが、全国的にみると平成17年の392件を最高に漸増傾向にある^{1),2)}。さらに、全国の漏えい事故(平成18年中)の発生原因をみると、腐食等劣化によるものが122件(32.5%)と最も多かった¹⁾。

腐食等の経年劣化により、地中の地下タンクや埋設配管に亀裂や孔が生じ、そこから危険物が漏えいした場合、目に見えない形で漏えいが進行するため、漏えい被害はとりわけ深刻となる。したがって、早期に漏えい物を特定し、漏えい施設の特定や現場の安全確保を行う必要がある。

従来の手法では、分析を行う前に漏えい現場から多量の試料を採取し、抽出や分離を行わなければならなかったため、特定に時間を要していた。本検証では、「加熱脱着装置付きガスクロマトグラフ質量分析装置」を用いて、漏えい現場から採取した試料を前処理なしに分析し、早期に漏えい危険物を特定する手法を検証した。検証方法については、実験スケールで危険物を漏えいさせた擬似漏えい土壌を用いて分析した結果と、実際の危険物漏えい現場に出向し採取した試料の分析結果とを比較し、検証を行った。

2 実験方法

(1) 分析装置

試料の分析は、加熱脱着装置(GERSTEL社TDS3/CIS4)付きガスクロマトグラフ質量分析装置(Agilent社7890A/5975CinertXLMSD)を用いて行った(写真1)。

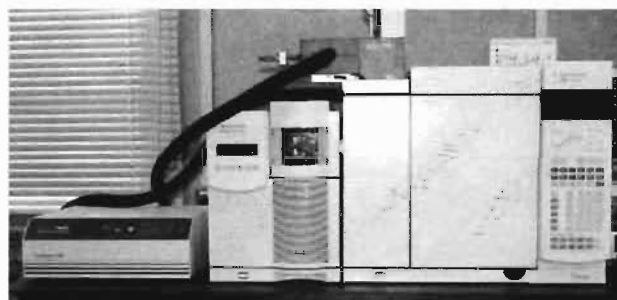


写真1 加熱脱着装置付き
ガスクロマトグラフ質量分析装置

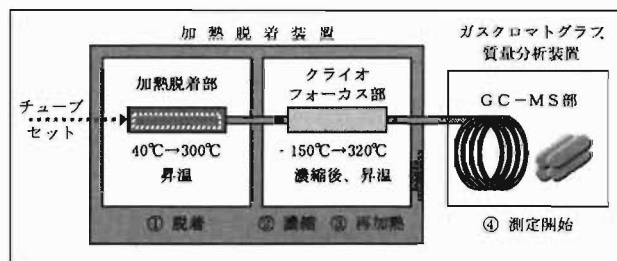


図1 装置構成

本装置は、ガスクロマトグラフ質量分析装置の注入口前に加熱脱着装置が設けられた構成である(図1)。分析手順としては、まず、土壌試料等を入れたガラスチューブを加熱脱着部にセットし、300℃まで加熱させることにより測定成分を全て気化(脱着)させる。次に、気体となった成分を液体窒素で冷却された-150℃のクライオフォーカス部で凝縮させ一箇所に収束させる。一定時間後、急速にこのクライオフォーカス部を加熱することにより測定成分を再び気化させ、オープン内のカラムに成分を移動させると同時に、質量分析部での測定を開始する。

表 1 分析条件

GC 部		MSD 部	
オープン温度	初期 40°C (1min) → 昇温 5°C/min → 最終 300°C (1min)	イオン化モード	電子イオン化法
カラム	HP-5ms (Agilent 社)	質量分離装置	四重極型質量分離装置
注入口圧力	48.745kPa	イオン検出器	エレクトロンマルチプライア 検出器
カラム流量	1ml/min	測定モード	スキャンモード
注入モード	スプリット	質量範囲	29-350
スプリット比	50:1	スレッシュホールド	50
セプタムパージ流量	3ml/min	イオン源温度	230°C
トータルフロー	54 ml/min	四重極温度	150°C
キャリアガス	ヘリウム	トランスファー ライン温度	300°C
TDS 部		CIS 部	
サンプルモード	Standard	温度	初期-150°C → 昇温 12°C/sec → 最終 300°C (3min)
脱着モード	スプリットレス	/	/
温度	40°C → 60°C/min → 300°C (5min)		
トランスファー ライン温度	320°C		

(2) 分析条件

分析装置の分析条件は表 1 のとおりである。

(3) 試料採取方法

試料は固体、液体及び気体全てが測定対象となる。

測定試料が固体または液体の場合は、直接試料を投入できる両端が開いた空のガラスチューブ（写真 2 上）を使用した。必要な場合は、試料の両端を不活性処理された石英ウールで挟むように固定させた。

測定試料が気体の場合は、気体分子を吸着することができる「Tenax TA」という特殊な樹脂が充てんされたガラスチューブ（以下、「Tenax チューブ」という）（写真 2 下）を使用した。気体試料の捕集方法としては、エア



写真 2 上：ガラスチューブ 下：Tenax チューブ

ポンプ（近江オドエアサービス社 DCI-N）をガラスチューブの片端に接続し、もう一方の片端から大気を取り込むことにより、測定対象の気体分子を Tenax TA に捕集させるものである。Tenax TA は 2,6-ジフェニレンオキシドポリマーを主成分とする多孔質の物質であり、水またはメタノールに対する親和力は小さく、揮発性化合物および半揮発性化合物の捕集に適している。

(4) 擬似漏えい土壌を用いた分析

ア 実験方法

装置の基本性能を調べるため、実験的に危険物を漏えいさせた擬似漏えい土壌を用いた実験を行った。

100g の土壌を秤量し、これをガラス製の標本ビン（円筒型、内径：約 75mm、高さ：約 68mm）に土壌表面が水平になるように入れた後、30ml の液体危険物をシリンジにて土壌中にゆっくりと注入した。

漏えい土壌中の危険物の成分が時間とともにどのように変化するかを調べるため、標本ビンを温度 22 ± 1°C 及び湿度 22 ± 5% に保った実験室に設置し、注入開始直後を基準として所定の時間ごとに土壌試料を 1.0mg 採取し、空チューブに投入して分析を行った。

また、これらの土壌試料分析とともに Tenax チューブを用いて、擬似漏えい土壌雰囲気中の気体試料を採取し、漏えい土壌から揮発する気体の成分分析を行った。サンプリング位置は表面土壌から 1cm の高さとし、捕集する大気量は 50 とした。

イ 実験材料

全国における危険物施設の漏えい事故で漏えいした危険物の種類をみると、第 4 類の危険物が 370 件 (98.7%) で、危険物の品名別では、第 2 石油類 176 件 (46.9%)、第 3 石油類 115 件 (30.7%)、第 1 石油類 66 件 (17.6%) の順となっている¹⁾。本検証では、漏えい危険物の約 99% を占める第 4 類に着目し、擬似漏えい危険物として、ガソリン（第 1 石油類）、灯油（第 2 石油類）、軽油（第 2 石油類）、重油（第 3 石油類）の 4 種類を使用した。

土壌については、市販の赤玉土を用いた。赤土は都内に広く分布している関東ローム層の中層にあるものを乾燥させたもので、園芸用として代表的な基本用土である。粒径を揃えるために 2.00mm のふるいにかけたものを実験に使用した。

(5) 危険物漏えい現場から採取した試料の分析

危険物の漏えい現場に出向し、危険物漏えい現場の土壌及びその周囲の大気を採取し分析を行い、疑似漏えいの分析結果と比較検証した。

3 実験結果及び考察

(1) 疑似漏えい土壌を用いた分析結果

ア 疑似漏えい土壌試料の分析結果

疑似漏えい土壌試料のトータルイオンクロマトグラムの経時変化を図2に示す。図中の横軸は保持時間（以下「RT」という）[分]、縦軸は強度[-]を表す。なお、本報では、重油の分析結果については、軽油のものとはほぼ同一の変化だったので全て割愛した。

ガソリンについては、RT9分以前における形状変化が確認され、漏えい開始後、徐々に強度が小さくなっていき、28日後にはほぼ全てのピークが消失しているのがわかった。RT9分以前のクロマトグラムには、質量分析により揮発性の高いトルエンやキシレン等が該当しているのがわかり、これらが時間とともに全て揮発したためと考えられる。一方、RT9分以降におけるクロマトグラムの形状変化はほとんど見られなかった。

灯油についても、RT10分以前のピークは漏えい開始後から徐々に減少していき、28日後にはほぼ消失していることが確認できるが、RT10分以降のクロマトグラムの形状について変化は見られなかった。また、軽油についても、RT16分以前・以降のクロマトグラムの形状はガソリン及び灯油と同様の傾向をとることがわかった。

以上の土壌試料の分析結果より、土壌中の漏えい危険物のクロマトグラムの形状は時間が経つにつれ部分的に変化するものの、変化しなかった部分の形状及び質量分析から土壌中の危険物の種類を特定できることがわかった。さらに、本手法を用いれば、漏えい土壌を多量に採取する作業や有機溶媒による抽出作業等の前処理をしなくても、微量の漏えい土壌をそのまま分析装置に投入し分析できるので、分析時間の大幅な短縮化が可能となる。

イ 疑似漏えい土壌雰囲気中の気体試料の分析結果

疑似漏えい土壌雰囲気中の気体試料のトータルイオンクロマトグラムの経時変化を図3に示す。

漏えい開始直後のガソリン気体試料のクロマトグラムは、土壌試料のものとは逆に、RT9分以前の揮発性成分のピークが鋭く突出している。7日後になるとRT5分以下の成分はほぼ消失した。これは、時間経過とともに土壌中から揮発性成分が優先的に減少する前節の結果と合致する。なお、RT9分以降のクロマトグラムの形状変化は、ほとんどみられなかった。

灯油及び軽油についても、RT10分以前の各ピーク強度は時間経過とともに小さくなり28日後にはほぼ消失するが、RT10分以降の形状の変化はほとんどみられないという同様の経時変化がみられた。

以上の気体試料の分析結果より、土壌試料と同様にク

ロマトグラムの変化しなかった部分の形状及び質量分析から、気体状態にある危険物の種類を特定できることがわかった。本手法を用いれば、地中等から揮発している気体の成分を特定し、漏えい危険物の種類を特定することが可能である。

(2) 漏えい現場の試料を用いた分析結果

ア 灯油漏えい現場の土壌試料の分析

平成19年7月A区において、公道のマンホールから油のような臭いがするという事案が発生した。消防隊がB事業所敷地前のマンホールから危険物が流出しているのを確認した後、付近の土壌を採取し分析を行ったのが図4である（写真3）。比較検証のため、灯油疑似漏えい土壌試料（28日後）の分析結果も併せて示した。

現場の土壌試料の分析結果は、疑似漏えい土壌のクロマトグラムの形状と比較するとほぼ同じである。クロマトグラムの形状は土壌試料の環境条件（温度や湿度又は位置等）に大きく依存すると考えられるが、現場から土壌試料を採取したのは危険排除の覚知日から22日経過していることを考慮すると、両者は良好な相関を示しているといえる。さらに、同じRT上のピークに相当する成分を質量分析にて調べたところ、ほとんど一致したので現場の土壌試料は灯油であると特定できた。

イ 軽油漏えい現場の気体試料の分析

平成20年1月C区において、屋外タンク貯蔵所のドレン管が破断し、軽油が防油堤内に漏えいした事案が発生した（写真4）。現場から採取した大気の分析結果を図5に示す。比較検証のため、軽油疑似漏えいの気体試料（漏えい開始直後）の分析結果も併せて示した。なお、コンクリート上に漏えいした物質が既に軽油であると明確に判明していたので漏えい液体の分析は行わず、漏えい液体の液面付近の大気について、Tenaxチューブによる気体試料の採取・分析を行った。

漏えい現場の気体試料の分析結果は、一見すると疑似漏えいのものとは形状が異なっているように見える。しかしよくみると、相違しているのは各ピークの強度であり、両者のほぼ全てのピークは共有しているのがわかる。さらに、質量分析により各ピークは同じ成分であることがわかったので、漏えい現場の危険物は軽油であると特定できた。

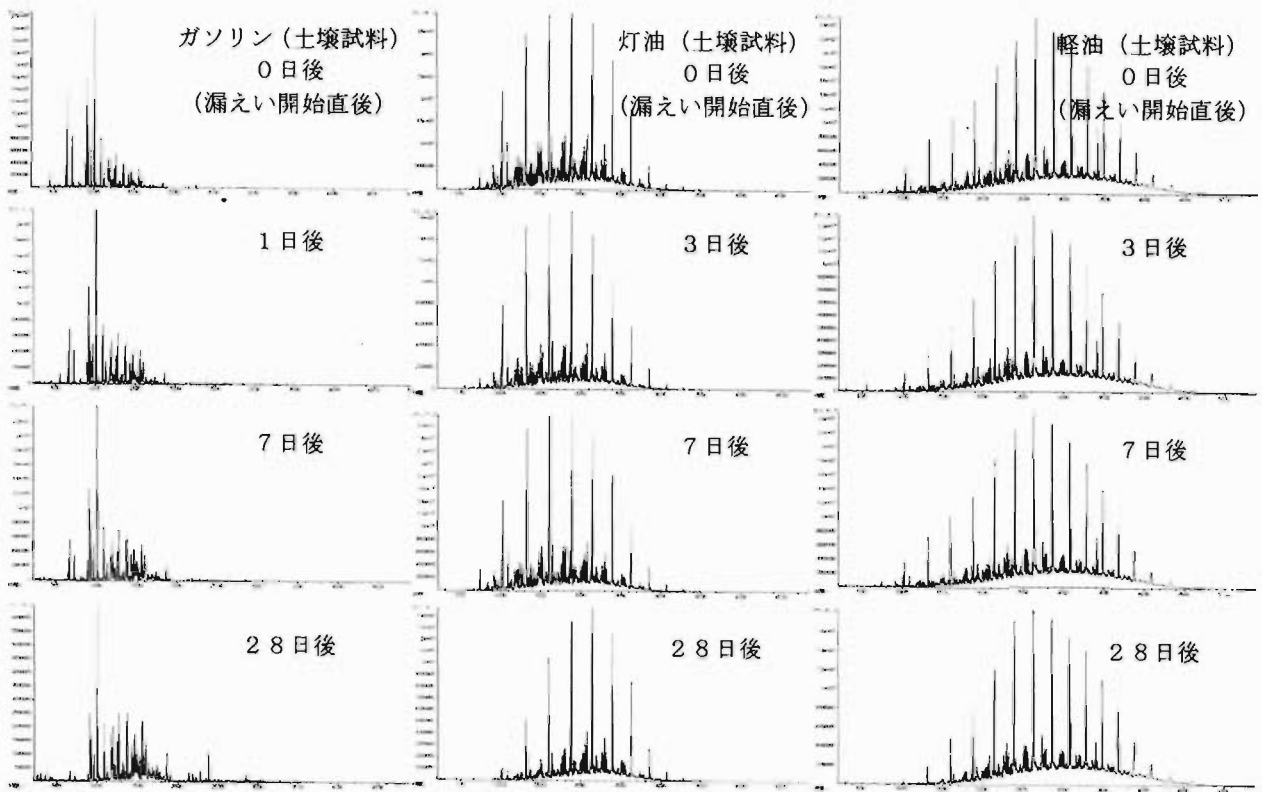


図2 擬似漏えい土壌試料の分析結果

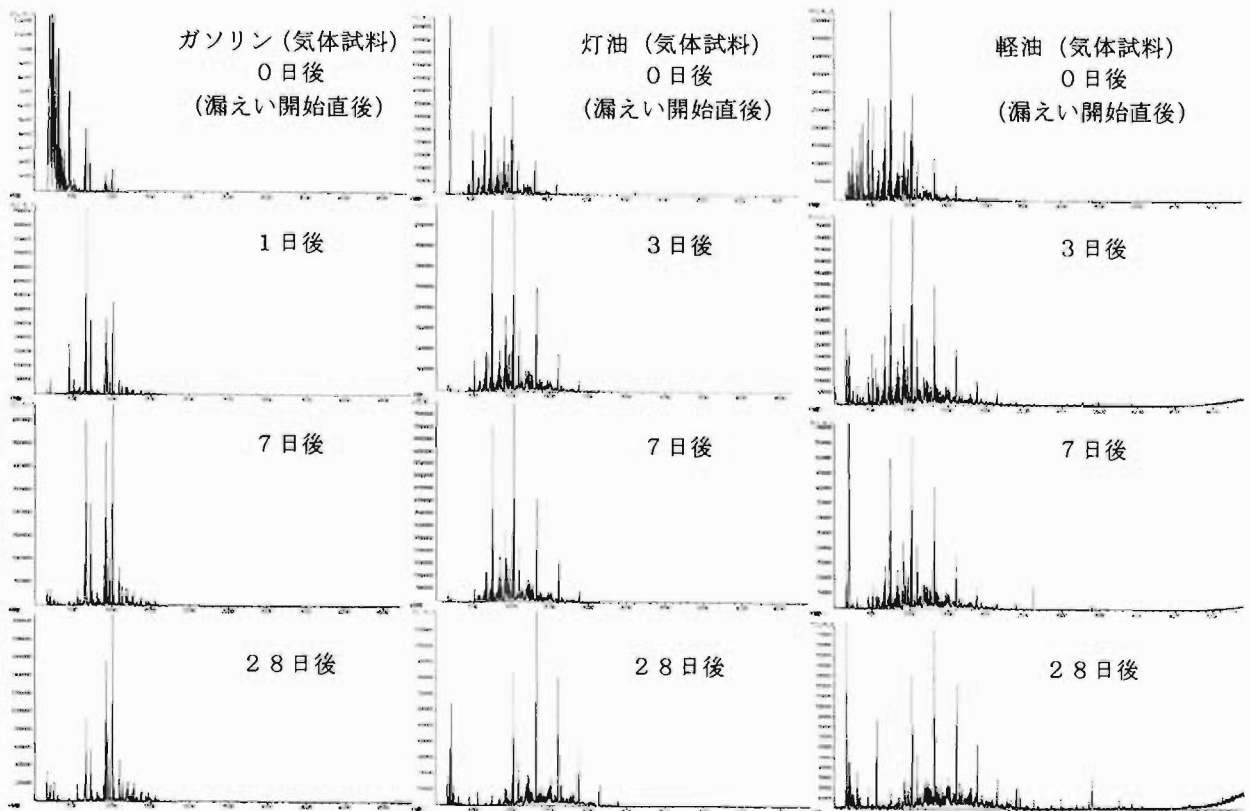


図3 擬似漏えい土壌雰囲気的气体試料の分析結果

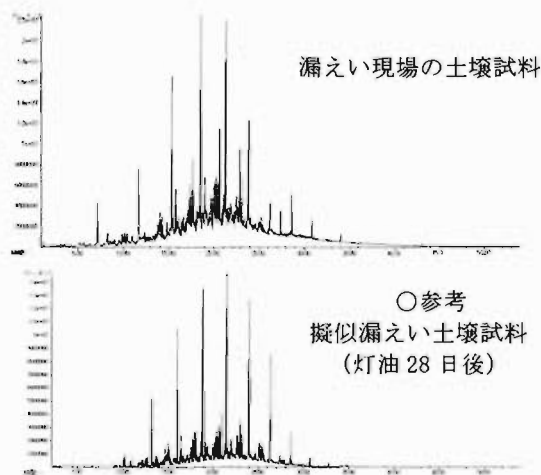


図4 灯油漏えい現場の土壌試料分析結果



写真3 漏えい後、地下水と混ざった灯油



写真4 軽油漏えい現場からの気体試料採取

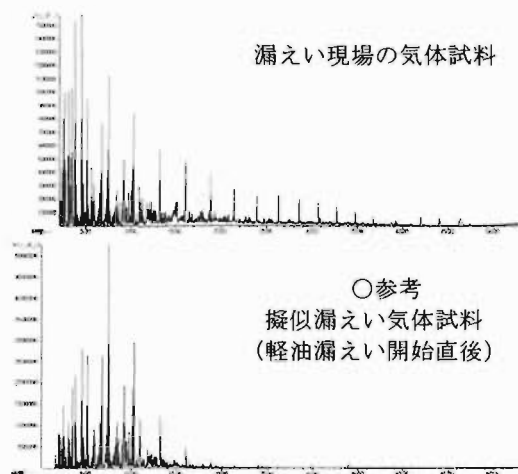


図5 軽油漏えい現場の気体試料分析結果

4 結論と今後の課題

(1) 結論

ア 加熱脱着装置付きガスクロマトグラフ質量分析装置を用いることにより、漏えい現場から採取する土壌試料が微量でも前処理なしに分析でき、早期に危険物の種類を特定することが可能となった。

イ 漏えい現場において揮発している気体試料を Tenax チューブにて捕集し分析を行うことにより、早期に危険物の種類を特定することが可能となった。

(2) 今後の課題

本検証によって、漏えい現場の土壌試料でも気体試料でも、クロマトグラムの形状及び質量分析結果を標準試料と比較することにより、漏えい危険物の特定が可能となることがわかった。特に気体試料の分析手法については、油のような臭気があるが漏えい箇所は不明であるという漏えい現場にて、その活用が見込まれる。

本検証で使用した4種類の危険物（ガソリン、灯油、軽油及び重油）は揮発性成分を含有するため、漏えい開始後、各々のクロマトグラムについて特異的な変化が生

じた。さらに、実際の漏えい現場では試料が置かれている環境条件によって、クロマトグラムの形状は容易に変化をすることが予想される。今後、標準試料を様々な条件にて分析し、多くの種類の危険物のクロマトグラムに対応していく必要がある。

本装置は、装置導入から1年を経たおらず、今後多くの使用実績を経て分析データを蓄積し、漏えい現場の支援における更なる活用に向けて検討していく予定である。

参考文献

- 1) 「平成 18 年中の危険物に係る事故の概要」(消防危第 114 号) 消防庁危険物保安室発表資料 2007. 5
- 2) 「危険物施設等に係る事故の発生件数」東京消防庁 HP

Establishment of the method of identifying hazardous materials leaked into the ground, etc.

Shinji KAIWA*, Yuji KURODA**, Makoto EGUCHI***

Abstract

Recently, cases of accidental leakage due to corrosion and deterioration are increasing at hazardous materials-related facilities. If a hazardous material leaks into the ground, etc., damage will be enormous. Therefore, it is necessary to identify the leaked substance early for finding out the hazardous materials facility and ensuring safety on the scene.

The conventional method for identification of leaked hazardous materials requires pretreatment such as collection of a large quantity of samples and extraction. In this report, a new method of identification by thermal desorption gas chromatography / mass spectrometry is verified. The results show it is possible to identify hazardous materials at an early stage even if the quantity of collected sample is minimal.