

TPH 試験法

本ガイドラインで TPH 試験を行う場面には以下の4場面があり、ここでは、油臭や油膜の発生に関係する鉱油類について試験することができる方法について取りまとめた。

なお、全ての方法が全レンジをカバーしている訳ではない。

- ① 油臭や油膜の原因が鉱油類か否かの確認及び油種の同定
- ② 油含有土壌の平面及び深度方向の存在範囲の把握
- ③ 対策範囲の把握
- ④ 対策完了確認

主なTPHの試験法としては、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID 法)、赤外分光分析法(IR 法)、重量法(ノルマルヘキサン抽出法)がある。

表1にこれらの試験法の比較を示す。

表1 主な TPH 試験法の比較

名称	水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID 法)	赤外分光分析法 (IR 法)	重量法 (ノルマルヘキサン抽出法)
原理	試料中の油分を溶媒で抽出した後、熱をかけて測定成分を気化させる。気化成分はカラム内で分離して各成分を定量する方法。水素炎イオン化検出器により水素炎中で油分が燃焼時にイオン化し、電極間に流れる電流の量が TPH 成分量に比例することを利用して TPH 濃度を求める。	試料中の油分を溶媒に抽出した後、油分の持つ C-H 伸縮振動を、3000cm ⁻¹ 前後の赤外線吸収強度を測定することによって TPH 濃度を求める。	有機溶媒(ノルマルヘキサン)に試料中の油分を抽出した後、ノルマルヘキサンを揮発させて残ったものの重量を測定し、TPH 濃度を求める。
概要	土壌試料を無水硫酸ナトリウムで脱水後、二硫化炭素等で振とう抽出し、これを GC-FID に導入して分析する。	土壌試料を測定域に吸収をもたない溶媒(S316 など)で振とうまたはソックスレー抽出し、カラム処理で鉱油類を分離し、一定量を定容する。これを IR に導入して分析する。	土壌試料をノルマルヘキサンで振とうまたはソックスレー抽出した後、フロリジルカラムで鉱油類を分離し、加熱して脱溶媒した上で残留成分を TPH として秤量する。
定量下限	100mg/kg	10mg/kg	100mg/kg
特徴及び TPH 試験における留意事項	<ul style="list-style-type: none"> ・ 定性法では、標準と試料のクロマトグラムを比較することにより、鉱物油であるか否かの判定や油種の判別ができる。 ・ 定量法では、クロマトグラムとして得られた対象範囲の面積を合計して求める。 ・ 高沸点の TPH 成分は、高温側で分離性が悪化する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 振とう法は簡便である。 ・ 混合油の場合は各レンジ毎に分けて定量できない。 ・ 鉱油類の油種の判別はできない。 ・ 赤外線の吸収がある C-H 結合をもつ溶媒は抽出溶媒として使用できない。 ・ 測定対象物質の組成に沿った標準を用いる必要がある。 ・ TPH 成分以外の影響は、カラム処理により軽減できる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 振とう法は簡便である。 ・ 混合油の場合は各レンジ毎に分けて定量できない。 ・ 鉱油類の油種の判別はできない。 ・ 80°Cで加熱して脱溶媒するため、この温度以下で揮発するガソリン中の低沸点成分は揮散し、測定できない。 ・ ヘキサン可溶性の有機物や硫黄化合物は正の誤差となるが、このうち動植物油類はフロリジルカラム処理により軽減できる。

各試験法の特徴と適用に当たっての留意点は以下のとおり。

なお、各試験法においては、乾燥、抽出といった前処理により誤差が生じることがあり、前処理方法を分析結果に明示するなどの注意が必要である。

(1) GC-FID法

GC-FID法は、炭素数(C数)の範囲で区分されるTPH画分毎の濃度を求めることで、油種および経時的な性状変化の程度を大まかに把握することや、複数の油種が土壤に含まれている場合に両者の区別を行うことも可能である。また、試験結果として得られるクロマトグラムのパターン等からも鉱油類であるかどうかの判定や油種を同定することが可能である。

本ガイドラインでは、鉱油類のうち、油臭や油膜の発生に関係するガソリン相当分から重油相当分までをほぼカバーできる範囲のTPHを対象としていることから、GC-FID法では、C₆からC₄₄までの範囲を測定の対象とする。

(2) IR法

IR法は、これまで昭和51年環境庁告示第3号(海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法)として産業廃棄物等に含まれる油分を測定する際に使われてきた試験法である。なお、溶媒抽出-IR法では、従来から使用されてきた四塩化炭素や代替品のフレオン-113も使用を止める方向にあることから、新たな抽出溶媒の選択が課題となっている。

IR法においては、揮発性の低いC₄₄を超えるC数の範囲の炭化水素類も含んだより広い範囲の鉱油類の濃度が測定されること、また、土壤中の鉱油類以外の有機化合物の影響もあることがあることに留意する必要がある。

(3) 重量法

重量法は、これまで昭和46年環境庁告示第59号付表10(n-ヘキサン抽出物質(油分等)の測定方法)として海域等で油分を測定する際に使われてきた試験法である。低沸点成分の油が揮散されるため、油汚染問題の原因となっている油にガソリンが含まれている場合には、誤差が生じることがある。また、土壤や石油製品に含まれている硫黄化合物や土壤中に含まれるヘキサン可溶性有機物の影響で測定値に正の誤差が生じることがあるため、試験結果の評価においてはそれらの影響に留意する必要がある。

上記以外のTPH濃度を測定する方法として各種簡易測定法がある。これらのうち、主なものを表2に示す。

簡易測定法は、測定原理や適用範囲、測定精度等が方法や機器により様々であることから、その適用を検討する場合は、それらの特徴をよく考慮した上で、適用可能な場面において適切なかたちで使用すべく、専門家に相談することが望ましい。

表2 主な簡易測定法

測定対象	測定法名称	検出器等	特 徴
ガス成分	検知管法	ガソリン用、 炭化水素用、 ベンゼン用等	目的成分と反応して発色する単体を封入したガラス管。検知管用ガス採取器に取り付けて一定量の資料ガスを通させ、担体の発色量の目盛りを読み取って濃度を把握する。干渉物質が存在するため、物質の同定は不可能。
	ガスモニター法	光イオン化検出器(PID)	バッテリー駆動で携帯式であり、測定時間も数秒と短い。常温でガス化した成分を検出対象物質の総量として検知するものであり、測定値は校正対象物質の濃度に換算した相対的な濃度である。
		水素炎イオン化検出器(FID)	
		赤外分光検出器(IR)	
		干渉増幅反射式検出器(IER)	
	ポータブルガスクロマトグラフ(GC)法	光イオン化検出器(PID)	携帯型又は可搬型の GC で、個別成分毎の濃度を定量する。ガス成分を直接測定する場合と、吸着剤に捕集したガス成分を熱脱着又は溶媒抽出して測定する場合がある。
水素炎イオン化検出器(FID)			
質量分析計(MS)			
抽出油分	抽出比濁法	濁度計	土壌中の鉱油類を専用の試薬で水へ抽出し、ミセル(コロイド粒子)となった油成分の濁度を測定して油分濃度を把握する。成分抽出から測定まで 20~30 分程度を要し、測定器キットは使い捨てである。油種により測定感度が異なることに注意が必要である。
	イムノアッセイ法	特定成分毎に分析キットあり	土壌中又は水中の鉱油類を溶媒抽出し、抗原抗体反応の原理を応用して発色させて吸光高度分析する。
直接探査 (ダイレクトセンシング)	蛍光センサー法	ランプ式誘導蛍光センサー	センサープローブを土壌中に挿入することにより、PAHに誘導される紫外光の蛍光反応を測定し、土壌中の油分濃度の状況を連続的に把握する。
		レーザー式誘導蛍光(LIF)センサー	
	膜界面サンプリング分析法	各種ガス検出装置 ・光イオン化検出器(PID) ・水素炎イオン化検出器(FID) ・質量分析計(MS) ・電子捕獲型検出器(ECD) 等	センサープローブを土壌中に挿入することにより、土壌ガスや地下水に含まれている揮発性物質をセンサープローブのポリマー・膜を介してプローブ内に拡散させ、キャリアーガスに取り込んで地上の検出器まで運搬し、揮発性物質の成分や濃度を測定する。
リボン NAPL サンプラー法 (RNS 法)	なし(視覚による確認)	疎水性の染料を充填した反応性のライナー(リボン)を掘削孔の孔壁に接触させ、リボンの変色範囲を目視で確認することにより原液状の油分の存在の有無や分布範囲を把握する。油分以外に有機塩素化合物にも反応する。	