

VII-272

表層土壌におけるプラスチック添加剤の分布動態に関する研究

京都大学工学部 学生員 中山亜紀
京都大学工学部 正 員 米田 稔
福井工業大学 正 員 井上頼輝

1. 本研究の目的

現在、急速に増加している人工化学物質による慢性的な汚染が、問題視されている。プラスチック添加剤のうち多く使用されているフタル酸エステルの人体影響についても多数の報告がされており、懸念される場所である。本研究では、大量に普及しているプラスチック添加剤のうちプラスチック可塑剤のDEHP（フタル酸ジエチルヘキシル）・DBP（フタル酸ジブチル）に着目し、これらの物質の測定方法について検討を加えるとともに、浅層土壌における分布動態を明らかにすることを目的とする。

2. GC/MS による測定条件

GC/MS による測定条件を表1に示す。内標準物質としてDBPの安定同位体標識化合物（SI）を用いた。

3. 抽出方法

本研究では、アセトニトリルを用いて土壌からDEHP・DBPを抽出した。さらにこの抽出液を固相抽出し、GC/MSで測定するための前処理とした。この抽出操作のフローチャートを、図1に示す。前処理に用いる固相抽出カートリッジは、J&W Scientific社製Accu BONDを用い、回収率の向上のため、これを2段に重ねて使用した。

ここで、試料作成に蒸留水ではなく京大水道水を用いたのは、抽出液中のDEHPがガラス器具の壁面に吸着することを防ぐためである。濃度10（mg/L acetonitrile）のDEHP標準溶液30mlに水300mlを加えて試料水を作成し、測定して得られた表2の結果について、加える水として蒸留水を用いた場合と京大水道水を用いた場合でピーク面積比を比較すると、京大水道水を用いた場合のほうが10倍程度大きくなっている。ここで京大水道水と、蒸留水を用いた場合でバックグラウンドが同程度であることは確認している。さらに表3に示すガラス器具に残留するDEHPを測定して得られたピーク面積を比較すると、京大水道水を使用した場合の方が蒸留水を使用した場合の1/10程度である。これらの結果から夾雑物を多く含む京大水道水を使用することによって試料作成に用いたガラス器具にDEHPが吸着することを防ぐことができ、回収率が向上すると考えられる。

この抽出操作でのDEHP・DBPの回収率は、約8～9割であり十分な量を回収している。

京大水道水は、地下水を水源としており夾雑物を多く含んでいる。なお、蒸留水はナカライテスク社製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。

表1 使用測定装置と測定条件

GC/MS	島津製作所GC14A型 QP2000A型
使用カラム	J&W Scientific製DB-1
試料導入法	スプリットレス
定量法	内標準法
昇温条件	50℃（1.0）～200℃（1.0） ～250℃（3.0）

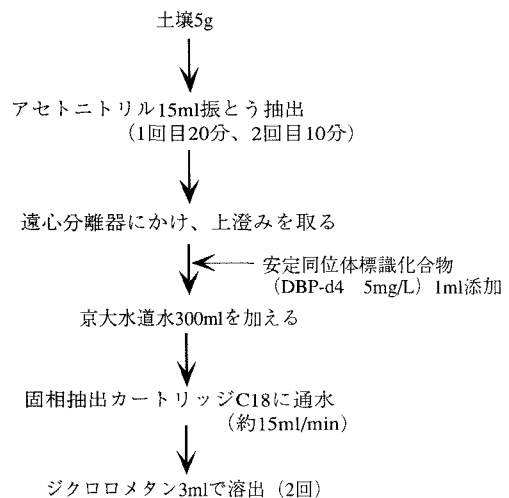


図1 抽出操作のフローチャート

表2 試料作成に用いる水によるピーク面積比の比較

	蒸留水 京大水道水		バックグラウンド	
	蒸留水	京大水道水	蒸留水	京大水道水
(DBP peak area)/(SI peak area)	12.34	12.68	0.18	0.15
(DEHP peak area)/(SI peak area)	1.32	14.63	0.20	0.14

表3 試料作成に用いる水によるガラス器具内残留DEHPの比較

	蒸留水	京大水道水	Blank
DEHP peak area	4240	590	376

4. 土壌表層および深さ方向の分布

測定試料は、京都市内の交通量の多い堀川通り沿いおよびほぼその南北延長線上にあたる道路沿いで、市内中心部から郊外まで土壌を採取した。市内中心部では、500～600mおきに道路沿いの街路樹下の土壌を、郊外では1～2kmおきに道路脇の土壌を採取し、これをあらかじめアセトンで洗浄した共栓付きガラス製試料瓶に保存した。深さ方向については、表層部で濃度が高かった地点で深さ方向に約1.0～1.2cmずつ、深さ約10cmまでの土壌を採取した。

下に示す図2は、土壌採取地点を示しており、DEHP・DBPの土壌表層分布はそれぞれ図3,4に示すとおりである。DEHP最大濃度49.64 ($\mu\text{g/g soil}$)を示している地点は、交通量が非常に多いところである。この地点から、郊外へと5～6km以上進むとほとんど定量限界以下となった。DBPも同様にかなり交通量の多い地点で最大濃度1.49 ($\mu\text{g/g soil}$)を示し、郊外へ行くにつれて濃度が低くなるという傾向を認めた。DEHP・DBPともにその分布には、人為的影響が大きいものと考えられる。

深さ方向の分布は、図5,6に示す。地表面からの深さを縦軸に、DEHP・DBP濃度を横軸にとってプロットしており、測定限界以下の値は0として示す。図5,6に示すとおり、DEHP・DBPともに最上層部で最大値を示している。最大値はDEHPで、13.2 ($\mu\text{g/g soil}$)、DBPで3.32 ($\mu\text{g/g soil}$)である。表層から3cm以降は、DEHP・DBPともに同程度の低い濃度を示しており、土壌中には、ほとんど浸透していないと考えられる。

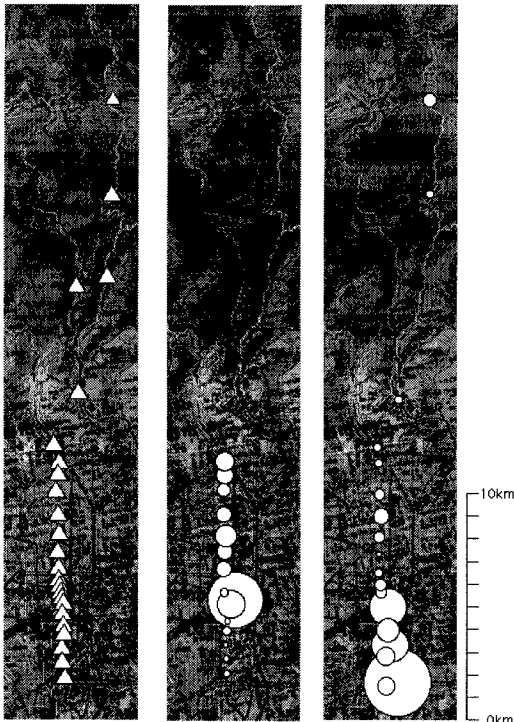


図2 土壌採取地点



図3 DEHP
表層分布



図4 DBP
表層分布

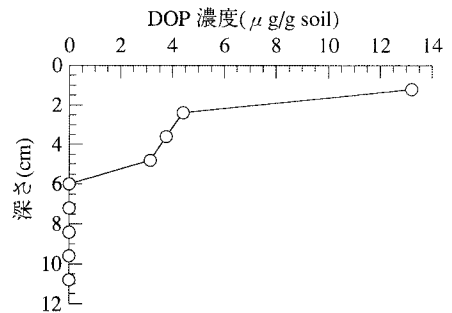


図5 DEHP深度方向分布

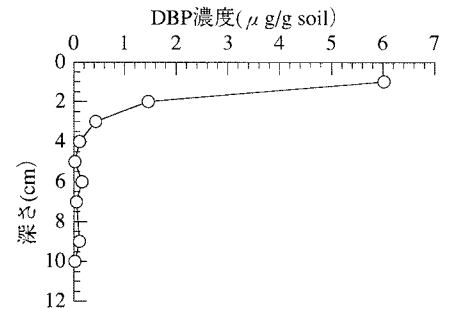


図6 DBP深度方向分布

5. 結論

本研究ではまずGC/MSによる測定条件とDEHP・DBPの抽出方法について検討した。抽出については、土壌からの抽出液に地下水を水源とする京大水道水を加え、固相抽出する。相に通した。この方法によって、DEHP・DBPの回収率は約8～9割の値を得た。

DEHP・DBPの土壌表層における分布調査から、高濃度を示すのは交通量の多いところで、郊外では定量限界以下の地点も多く、人為的影響が大きいことを認めた。また、深さ方向の分布調査からDEHP・DBP共に土壌には、ほとんど浸透していないことを確認した。

DEHP・DBPの消長を明らかにするためには、これからも継続的に濃度分布を調査し、さらに土壌中の微生物などによる分解等についても研究する必要がある。