

SPME を用いた PAH 及び PAE による土壤汚染調査

京都大学工学研究科 学生員 島田明彦
京都大学工学研究科 三井昌文
京都大学工学研究科 正 員 米田 稔
京都大学工学研究科 フェロー 森澤真輔

1. 序論

本研究は、土壤中中沸点有機化学物質測定において、有機溶媒をほとんど使わず、抽出・分離・濃縮などの操作を省略できる簡易な測定法を開発することを目的とし、ヘッドスペース/SPME (HS/SPME法) を用いた測定方法について検討する。本研究では内標準物質を用いることおよび抽出条件を検討し、決定された測定条件で、道路周辺の土壤を測定し、自動車排出ガスが主要な発生源であると推察されている多環芳香族炭化水素類 (PAH) およびプラスチック添加剤であるDBP・DEHPによる表層土壤中濃度分布状況の調査を行った。

2. 測定方法

サンプリングした表層土壌10gを容量40mlのバイアル瓶に入れる。この土壌に内標準物質のアセトン溶液 (DBP-d4: 0.4 μ g/ml, DEHP-d4: 2.5 μ g/ml, Pyrene-d10: 0.5 μ g/ml) を1mlを加え、さらにアセトン3~5ml程度加え、土壌がアセトンに浸るようにする。この土壌をアルミ箔で包んだセプタムでバイアル瓶に密閉し、40℃にし、160rpmで24時間振とうさせて、土壌中の測定物質と内標準物質とを十分混合した。振とうが終了した土壌に30分間ゆるやかに窒素を吹き付け、アセトンを揮発させた後、再びバイアル瓶を密閉する。次に80℃で12時間静置した後、80℃でこの土壌のヘッドスペースにSPMEのファイバーを3時間露出させることにより捕集し、GC/MSで測定する。GC/MSによる測定条件を表1に示す。本研究で採用したいくつかの測定条件を決定した根拠を以下の章で示す。なお、セプタムをアルミ箔で包んだのはセプタムからのPAE汚染をさけるためである。

本研究で使用したSPMEは、(株)SUPELCOのSPMEポータブルフィールドサンプラー (以下SPMEと省略する。) である。この製品のファイバー固定相にはポリジメチルシロキサンを使用しており、ファイバーの膜厚は100 μ mである。このSPMEはファイバーを密封することができ、これにより保存中のSPMEの汚染を防ぐことができた。

3. 測定条件に関する検討

3-1 SPMEの暴露温度に関する検討

SPMEファイバーを暴露させる際の最適な温度条件を調べるため、前節で述べた測定方法で振とうまでの操作を行った後、80℃で24時間静置し、土壌のヘッドスペースにSPMEのファイバーを温度40℃、60℃、80℃の3つの温度条件で3時間露出させ、GC/MSで測定した。DBP・DEHPの結果を図1に示すが、Fluoranthene・Pyreneについても温度が高くなるほどピーク面積が大きくなったことからSPMEの暴露温度条件は80℃に決定した。

3-2 振とう時間に関する検討

次に、最適な振とう時間を決めるために、振とう時間が測定結果に与える影響についての実験を行った。

均一な土壌10gをバイアル瓶の中に入れこの土壌に内標準物質のアセトン溶液1mlを加えた。さらに1mlのアセトンを加えて土壌がアセトンに浸るようにした。この土壌を温度40℃、160rpmで100,180,390,720,1470分振とうした5種類のサンプルを用意した。これらのサンプルは振とう後30分間ゆるやかに窒素を吹き付け、アセトンを揮発させ、バイアル瓶に密閉した。これを80℃で6時間静置した後、土壌のヘッドスペースにSPMEのファイバーを温度80℃で3時間露出させ、GC/MSで測定した。各振とう時間のサンプルは同時に準備を行い同時にSPMEへの抽出操作を

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	SUPELCO社製SPB TM -5
試料導入法	スプリットレス (4.5分)
定量法	内標準法
昇温条件	35℃(5分)~(10℃/分) ~250℃(10分)

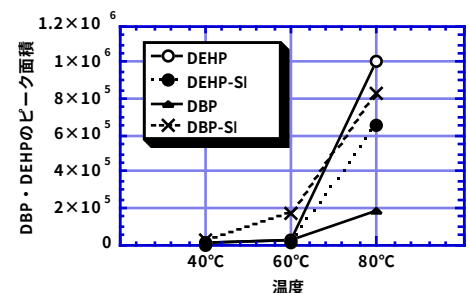


図1 DBP・DEHPの温度によるピーク面積比

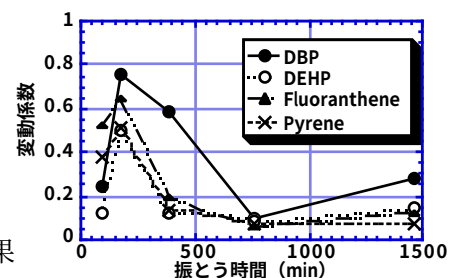


図2 各振とう時間におけるピーク面積比の変動係数

キーワード：SPME、PAH、PAE、土壤汚染、ヘッドスペース

〒606-8501京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻環境リスク工学講座 075-753-5156

行い、同一条件で3サンプルずつ測定した。その測定結果のばらつきを調べるため、各振とう時間におけるDBP・DEHP・Pyreneの内標準物質とのピーク面積比の変動係数（標準偏差/平均）を図2に示した。この結果から各物質ともに、720分後にはほぼ平衡に達したものと判断し、振とう時間は各物質が平衡に達した時間よりも長めの24時間と決定した。

3-3 静置時間に関する検討

土壌に窒素を吹き付けるまでの操作は3-2で決定した条件で行い、80℃で1,3,6,12,24時間静置した5種類のサンプル土壌のヘッドスペースにSPMEのファイバーを温度80℃で3時間露出させ、GC/MSで測定した。各静置時間ごとに3つのサンプルを作成し、同時に準備を行い同時に抽出操作を行った。その測定結果のばらつきを調べるため各静置時間における内標準物質に対するピーク面積比の変動係数を図3に示した。

静置時間としては前節で静置時間が6時間の場合で測定値がかなり安定していたことも考慮して12時間程度以上ならば、ばらつきにほとんど変化はないと考えられるため静置時間は12時間に決定した。

3-4 再現性に関する検討

前節で決定した振とう条件および温度条件が測定条件として適切かどうかを調べるため、均一な土壌10サンプルを前節で決定した測定条件で測定した。測定値の変動係数を表1に示した。この結果から、土壌特性および土壌中濃度が同一のサンプルを測定した場合には変動係数0.2以下であり、SPMEによる測定法に十分な再現性が認められた。

4. 道路近傍の土壌汚染調査

本研究の測定方法によって交通量の多い道路近傍の表層土壌を3回測定した結果を距離分布として図4に示し、また各測定地点のTOCを表2に示した。

Fluoranthene・Pyreneの測定結果は、ともに0.3m地点で最も濃度が高く、その後ほぼ減少する傾向を示したことからFluorantheneおよびPyreneは自動車の走行に伴って発生したものであると考えることができる。またTOCが高い値を示した6.5m地点においてFluorantheneおよびPyreneの濃度が比較的高い値をとっていることからFluorantheneおよびPyreneの表層土壌中濃度はTOCの影響を受けているものと考えられる。

DBPは、道路から6.5mの地点において最も高い値を示しており、TOCの影響を受けやすいと考えられる。

また道路から離れた16mおよび30mの地点では6.5mの地点に比べて急激な減少を示しており、比較的発生源から近距離に沈降するものと考えられる。DEHPの測定結果では3回の結果では道路からの距離が離れるにつれて濃度が減少するパターンを示すものもあったが、距離との相関は見られなかった場合もあった。しかし平均濃度は距離が増加するにつれて減少する傾向を示しており、自動車が発生源であることも考えられる。またTOCが高い値を示した

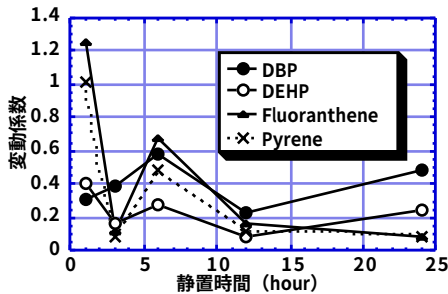


図3 各静置時間におけるピーク面積比の変動係数

表1 同一サンプルの測定値の変動係数

化合物名	変動係数
DBP	0.130
DEHP	0.155
Fluoranthene	0.130
Pyrene	0.073

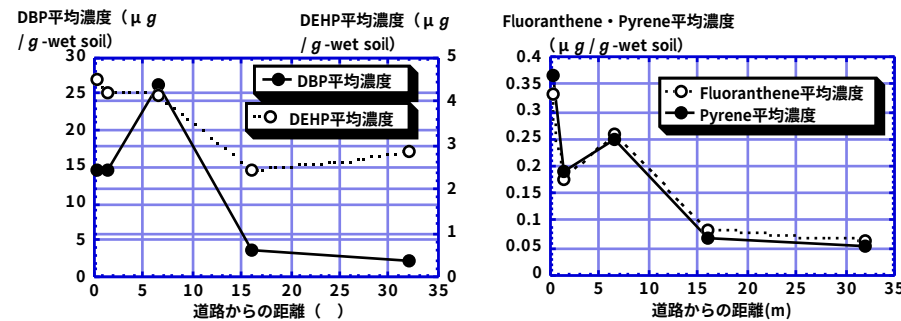


図4 道路近傍の土壌中濃度測定結果

表2 TOC

道路からの距離 (m)	TOC (%)
0.3	2.65
1.5	2.91
6.5	5.06
15	3.62
32	5.38

地点にのみに集中的に分布している場合もあり、TOCによる影響が無視できないと考えられる。DEHPの分布を調査する場合には測定回数が少ない場合にはばらつきが大きく測定回数を増やしてその平均値をとることが有効であろう。

5. 結論

本研究により、適正な温度、時間条件を設定し、再現性があることを確認することによってHS/SPME法による中沸点有機化学物質の測定法を確立した。またDBP・DEHPおよびFluoranthene・Pyreneの分布を調査することにより、DBP・Fluoranthene・Pyreneが自動車排ガスに起因して道路周辺土壌を汚染していることが明らかとなった。このようにSPMEを用いた土壌分析は比較的簡単かつ迅速に多数の測定地点でのPAEやPAHの濃度を求めることができ、中沸点有機化学物質による土壌中濃度測定方法としてきわめて有効であると考えられる。