

SPME を用いた土壤中 PAH 及び PAE 濃度測定法の比較

京都大学大学院 学生会員 島崎 雄
 京都大学大学院 正会員 米田 稔
 京都大学大学院 フェロー 森澤 眞輔

1. はじめに

環境中に放出された多種多様な微量化学汚染物質のリスク評価を行うには、環境中でのこれらの存在量や生物への曝露量の実態を明らかにすることが重要である。より多くのデータ数を得るため簡易な測定方法を確立することはこれからのリスク評価に貢献する第一歩であると考え、今回 PAE や PAH のような中沸点有機化学物質の表層土壤中濃度測定に適した簡易な方法として SPME を用いたいくつかの方法を比較検討する実験を行ったので、その結果を報告する。

2. 測定方法

2.1 振とうを用いた方法¹⁾

大学近辺の道路際から採取し攪拌機にて均一に攪拌した表層土壌 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-d4:4.0 μ g/mL, Pyrene-d10:1.0 μ g/mL) を 1mL 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半密閉し、アセトンの沸点 (58) よりも低い温度 40 にて 160rpm で 24 時間振とうする。ここでセプタムをアルミ箔で包んだのはセプタムに由来すると思われる DBP, DEHP を回避するため、半密閉とはフタを強く締め付けてもアルミ箔の凹凸のため完全には密閉できてない状態を言う。また、上記の 24 時間振とうは土壌中の PAE および PAH と内標準物質とを十分混合させるために行った。振とうが終了した土壌に 30 分間緩やかに窒素を吹き付け、溶媒であるアセトンを揮発させた後、再びバイアル瓶を半密閉する。次に水の沸点よりも低い条件下で 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。

2.2 超音波を用いた方法

測定手順は 2.1 とほぼ同一である。この方法は 2.1 の 24 時間振とう操作を 6 時間超音波を照射する操作に置き換えた方法である。土壌中の PAE および PAH と内標準物質とが 6 時間の照射により十分混合されることが図 1 の変動係数の変化から確認できる。ここでピーク面積比とは GC/MS 測定における内標準物質と測定物質のピーク面積の比であり、測定濃度に対応するものである。また変動係数は 3 サンプルから求めた。

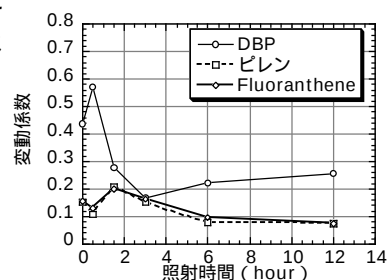


図1 各照射時間における各物質のピーク面積比の変動係数

2.3 半臨界水を用いた方法²⁾

2.1 と同様に土壌 10g と内標準物質のアセトン溶液 1mL を容量 90mL の真鍮製の金属バイアルに入れ、さらに水を縁まで 5mm ほどの高さまで入れて中ブタ (NBR に PTFE 張り) で完全に密閉した後 250 で 1 時間静置する。その後これを取り出して流水にて冷却し、その上澄み 40mL を遠心分離する。その上澄みをピーカーに移しスターラーで攪拌しながら SPME のファイバーを 10 分間直接浸漬し、GC/MS で測定する。

キーワード: 土壌測定法、PAE、PAH、SPME

〒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
 TEL: 075-753-5156

2.4 高温ヘッドスペース法

この方法は、高温条件にすることにより土壌のヘッドスペースに気化させた測定物質と内標準物質が自然に混合される可能性について試した方法である。測定に用いた金属バイアルは 2.3 で用いた真鍮製のバイアルを一部改造したものを使用した。その構造を右の図 2 に示す。

測定方法は、表層から採取し攪拌機にて均一に攪拌した表層土壌 10g と内標準物質のアセトン溶液 1mL を金属バイアルに入れ、あらかじめ測定しておいた土壌の含水率からバイアル内の水分量が 1mL となるように水を加える。右図の通り完全密閉した後、250 で 20 分間静置する。流水に約 10 秒当てて軽く冷ました後、室温で 10 分間放置する。注射針のようなものをフタに刺し、刺したまま 100 のホットプレート上にて 1 時間静置する。その後、針を抜き 80 で SPME ファイバーをヘッドスペースに 1 時間露出させ捕集し、GC/MS で測定する。

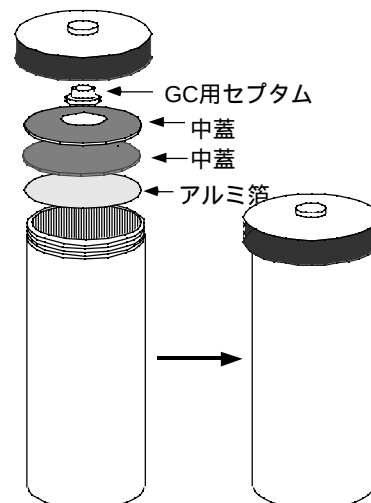


図2 金属バイアルの仕組み

本法では土壌の含水率をあらかじめ調べ水を加えておき、さらに針を刺すことによりほぼ同じ半密閉状態を作り出す方法を採用したが、これは完全に乾燥させた土壌からよりも適度に水分を含んだ土壌の方が、より安定した計数値を示す傾向があり、また金属バイアルで完全に密閉すると計数値が小さく不安定となるが、2.1、2.2 のようにアルミ箔を用いた半密閉条件においては計数値は安定した大きな値になる傾向が見られたためである。バックグラウンドには内標準物質のアセトン溶液 1mL と水 1mL を上記の測定方法で測定したものをを用いた。

3.まとめ

本研究で試した測定法でそれぞれ均一な表層土壌を測定し、その測定値のばらつきを表す指標として測定物質と内標準物質のピーク面積の比について変動係数（サンプル数：3）を算出した。測定物質は PAE については DBP,DEHP、PAH については Pyrene,Fluoranthene としたが、半臨界水を用いた測定法と高温ヘッドスペース法では、中ブタ由来と思われる PAE のバックグラウンドを消すことができなかったため、今回は PAH のみについて変動係数の比較を行った。

その結果と各測定法に要する合計時間を下の表に示した。ただし必要時間は器具洗浄等、準備にかかる時間を省いているため実際の作業時間ではない。

表 各測定法の変動係数と必要時間

		振とう	超音波	半臨界水	高温ヘッドスペース法
変動係数	Pyrene	0.060	0.098	0.167	0.202
	Fluoranthene	0.056	0.076	0.190	0.380
必要時間		約 39 時間	約 21 時間	1 時間半	2 時間半

本研究で扱った測定法の中で最も精度の高い方法といえるのは、振とうを用いた方法といえるが、この方法は実際には 2 日がかりの測定となるという欠点がある。また、超音波を用いた方法は約 18 時間短縮することができるが精度は振とうを用いる方法に若干劣るという結果となった。半臨界水を用いた方法と高温ヘッドスペース法は迅速という観点から言えばはるかに優れた方法であるといえるが、その精度からいうと再現性のばらつきが大きく、特に高温ヘッドスペース法は今回試した方法では信頼性に欠ける。

参考文献

- 1)三井昌文：SPME を用いた PAH 及び PAE による土壌汚染調査
- 2) Kimberly J .Hageman：Coupled Subcritical Water Extraction With Solid-phase Microextraction for determining semivolatile otganics in environmental solik Analytical Chemistry.Vol.68, No.22.November 15 1996