

(30) SPMEを用いたPAH及びPAEによる土壤汚染調査

Investigation of Soil Pollution by PAH and PAE Using SPME

三井 昌文*, 島田 明彦*, 米田 稔**, 森澤 眞輔**

Masafumi MITSUI*, Akihiko Shimada*, Minoru YONEDA**, Shinsuke MORISAWA**

ABSTRACT; A simple method to measure PAH and PAE in soil without time-counting operations, such as extraction, separation and concentration, or use of a large quantity of organic solvents was developed. Head Space Solid-Phase Microextraction(HS/SPME) method was adopted in the method. The appropriate condition to measure PAE and PAH was decided for the method, and the precision of the method was studied. Then, some samples of soil beside a heavy traffic road and near a plastic molding factory were investigated under the measurement condition decided in this study. The results showed that the density of PAH and PAE in soil decreased with distance from the road or the factory. This means that the HS/SPME method was effective for the measurement of semi-volatile organic matters in soil. With HS/SPME method, we can expect to get more information about the pollution of soil by semi-volatile organic matters like PAH and PAE, because we can execute operations more quickly and measure more samples with less contamination from measurement operations than with common extraction methods.

KEY WORDS; PAH, PAE, Head Space, SPME, Soil Pollution

1. 序論

代表的なプラスチック添加剤であるDBP, DEHPなどのフタル酸エステル (PAE) や、自動車排ガスなどに含まれる多環芳香族炭化水素 (PAH) は、近年、内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) の一つにも数えられ、その毒性が注目されている。PAEはプラスチック製品やプラスチック製品の製造工程から環境中へと溶出・揮発するため、またPAHは自動車排ガスなどの多数の非特定汚染源が存在することから、環境中での低濃度、広範囲な汚染が危惧されている。これらの化学物質のリスク評価を行うためには、環境中に放出された物質による環境中での汚染実態を明らかにする必要があるが、そのためのデータの1つであるこれらの物質の土壤中濃度のデータは未だきわめて不足している。

この原因として、以前から用いられている有機溶媒を用いた土壤中有機物質濃度の測定方法は、抽出・分離・濃縮など多段階の操作を必要とするということがあげられる。このように有機溶媒を用いた土壤中濃度の測定方法では、(1) 操作が複雑で多くの時間と労力を必要とする。(2) 操作中の汚染の可能性も大きくなる。(3) 器具の洗浄や抽出操作などに大量の有機溶媒を必要とする。などの問題点があげられる。そこで本研究では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として近年注目されている固相マイクロ抽出法 (SPME) を用いた土壤中有機汚染物質濃度の測定法について検討

*京都大学大学院工学研究科修士課程(Master Course Student at Graduate School of Engineering, Kyoto University)

** 京都大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

した。実験操作の手順が少なくかつ簡単な土壤中有機汚染物質濃度測定法を確立できれば、操作を迅速に行うことができ、多くのサンプルを処理することができるため、多くのデータを得ることができると期待できる。

SPMEの概念はカナダ、ウォータールー大学のJ.Pawliszyn教授とそのグループによって開発され、1993年に(株)スペルコによって実用製品化された新しいクロマト分析用の試料抽出・濃縮・導入用調整法である。SPMEの利点として、以下のことが挙げられる¹⁾。(1)有機溶媒が不要である。これまでの有機物測定では、試料の抽出に大量の有機溶媒が必要であった。しかし、SPMEを使った方法では、試料の抽出には全く有機溶媒を必要としない。(2)操作が単純、かつ短時間で行える。SPMEを使った測定では、サンプリング(物質のSPMEファイバーへの抽出)後、すぐにそのままSPMEの針をGCインジェクション部にさすことによって測定が可能であり、操作が非常に単純である。そして、サンプリングから測定までが短時間で行える。(3)かさばらない。SPMEは、長さ20mm、直径1.4mmの棒形であるため、かさばらず、野外でのサンプリングには便利である。(4)繰り返し使える。サンプリングによってSPMEファイバーに測定物質を抽出した後、再び物質をファイバーから脱着させることにより繰り返し使用できる。そのため、経済的である。SPMEはこれらの利点を持つため、近年、様々な分野で応用されている²⁾。SPMEによる試料捕集方法としては、試料液体などにSPMEを直接浸す方法と、土壌などの試料と平衡状態にあるヘッドスペースの気体にSPMEを曝露させる方法(HS/SPME法)とがある。HS/SPME法には試料と直接接しないため、試料中の様々な妨害物質からの影響を受けにくいという利点を持っている³⁾。このため土壤中有機物質濃度の測定にHS/SPME法を利用しようとする研究⁴⁾が行われているが、PAEやPAHのような中沸点有機化学物質の場合、容器壁への吸着による損失などのためHS/SPME法が適用しにくいことがTadeusz Goreckiら⁵⁾により述べられている。また、SPMEを用いた土壌中中沸点有機物質濃度を有機溶媒を使用せず測定する別の方法として、Hagaemanら^{6),7)}は250℃の熱水に測定対象物質を抽出し、SPMEで捕集する方法を提案している。

本研究では安定同位体(SI)を内標準物質として使用し、ヘッドスペースの温度条件などを最適化することにより、多くが中沸点有機化合物であるPAHやPAEなどの土壌中濃度をHS/SPME法で測定する可能性について検討する。また、本研究で求めた最適測定条件で、道路周辺の土壌およびプラスチック工場周辺の土壌を測定し、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PAHおよびプラスチック添加剤であるDBP、DEHPによる表層土壌中濃度分布状況を調査する。これによってHS/SPME法の表層土壌中濃度測定法としての有効性について検討するとともに、これらの発生源からの有機化学物質拡散のようすを確認することを本研究の目的とする。

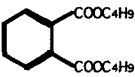
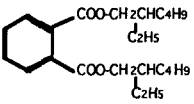
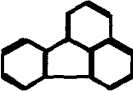
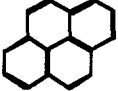
2. 測定対象物質の性質

プラスチック可塑剤は、原料となる酸とアルコールの組み合わせによって、数多くの種類が存在するが、全可塑剤生産量のうちPAEは85.1%⁸⁾を占めている。PAEは、我々の身の回りのあらゆるところに使われており、家庭やオフィスでは、壁紙やビニル床材、家具、塩ビレザー製品、屋外では電線の被覆剤や農業用のビニルハウスに使われている塩ビフィルム、自動車の内装・外装、さらには医療分野の血液バッグ、人工腎臓の血液回路までに及んでいる。また軟質性のポリ塩化ビニル樹脂(PVC)には製品重量の約30~60%もPAEが含まれている⁹⁾。

PAEの中でも、特にDEHPは性能、経済性ともに優れ、さらに原料用アルコールの供給体制も整っているため、可塑剤の全生産量の半分以上を占める代表的なPAEである。一年間の生産量は日本では約28万トン(1996年)⁸⁾、約95%がPVC用にプラスチック可塑剤として使用される。

DBPは元来は硝化綿ラッカーの可塑剤、PVC用としても利用されていたが、現在では接着剤・塗料向けの需要がほとんどで、PVC用としては雑貨向けPVC製品等に対してが中心である。生産量は低落傾向に

Table 1 Physicochemical properties of DBP, DEHP, fluoranthene, and pyrene.

	DBP	DEHP	fluoranthene	pyrene
structural formula				
molecular weight	278.34	390.54	202.26	202.26
boiling point	340℃	385℃	383℃	393℃
melting point	-35℃	-50℃	108.8℃	150.4℃
density	1.05 g/cm ³ (20℃)	0.984g/cm ³ (20℃)	1.252 g/cm ³ (0℃)	1.271 g/cm ³ (0℃)
water solubility	11.2 g/m ³ (25℃)	0.285 g/m ³ (25℃)	0.265 g/m ³ (25℃)	0.148 g/m ³ (25℃)
vapor pressure	2.30×10 ⁻³ Pa(25℃)	2.63×10 ⁻⁵ Pa(25℃)	2.54×10 ⁻⁴ Pa(25℃)	8.86×10 ⁻⁴ Pa(25℃)
Henry's law constant	0.0466Pa·m ³ /mol	0.132 Pa·m ³ /mol	220 Pa·m ³ /mol	1.10 Pa·m ³ /mol
log K _{ow}	4.72	5.11	5.22	4.88

あり約1万2800トン(1996年)⁸⁾である。

PAHは、脂肪族炭化水素、芳香族塩素化合物等の他の有機化合物と共に、自動車、化石燃料燃焼施設や各種焼却炉の排ガス・煤煙中に含まれており、有機物が不完全燃焼するときに発生する大気汚染物質で、約50の化学物質が存在している¹⁰⁾。また、石油やガストーブなどの燃焼器具の使用、喫煙などによる室内空気汚染物質としても挙げられており、室内、室外の大気、水、土壌を問わずあらゆる場所に存在する。PAHには、強い発癌性を示すものや、発癌を促進させるものなどが数多く存在している。また、環境中で残留性が高い物質とされており、国連欧州経済委員会(UN Economic Commission for Europe)により、残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)の対象とされている¹¹⁾。本研究では、PAHのうちfluorantheneとpyreneを測定対象とした。これは測定条件を最適化する前のHS/SPME法による測定により、測定試料とした道路際の環境中土壌から検出されたPAHがこの2つであったからである。

DBP, DEHP, fluoranthene, pyreneの物性をTable1に示す。

3. 測定方法

3. 1 使用したSPME

本研究では、(株)スぺルコのSPMEポータブルフィールドサンプラーを使用した。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(PDMS)を使用しており、ファイバーの膜厚は、100μmである。SPMEポータブルフィールドサンプラーは、通常、針状のファイバーがホルダー中に密封されており、測定を行うときのみファイバーをホルダー外に出して、試料液に浸すか試料空气中にさらし、測定対象物質を捕集した後、再びホルダー中に収納して密封するようになっている。GC/MSによる測定を行う時は、GCの気化室中にファイバーを挿入することによって、捕集した物質のカラム中への全量導入が可能である。ファイバーの洗浄方法としてはGC気化室(温度250℃に設定)にSPMEファイバーを30分以上差し込むという方法を採用した。この方法で洗浄した後ファイバーを密封することでSPME由来のバックグラウンド計数値をゼロとすることができた。また、本研究では、複数のSPMEを1台のGC/MSで測定するため、サンプリング終了後、測定開始までSPMEを保存しておく必要がある。このため予備実験により、

Table 2 measurement condition of GC/MS

column : SUPELCO, SPB-5 (30m x 0.32mm, film 0.25 μ m)
injection method : splitless (splitless time 4.5min)
carrier gas : He
ion source temperature : 250°C
injection temperature : 250°C
oven : 35°C(5min)→10°C/min→250°C(15min)
interface temperature : 250°C
measurement method : SIM
target ion weight : DBP & DEHP=149, their SI=153
fluoranthene & pyrene=202, SI of pyrene=212
gas flow rate : 20.7ml/min

ファイバーをホルダー内に収納した状態で4℃の冷蔵庫に保存すれば、24時間以内ならば測定値に有意な差は生じないことを確認した。

3. 2 測定方法

サンプリングした表層土壌10gを容量40mlのガラス製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- d_4 : 0.4 μ g/ml, DEHP- d_4 : 2.5 μ g/ml, pyrene- d_{10} : 0.5 μ g/ml) を1ml加え、さらにアセトン1~3ml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 (SUPELCO 製テフロン/シリコンディスク SL-22 22mm ϕ) でバイアル瓶に密閉し、インキュベーター中に入れた振とう器に立て、アセトンの沸点 (58℃) よりも低い温度40℃で24時間160rpmで振とうする。ここでセプタムをアルミ箔で包んだのはセプタムをそのまま用いた場合、セプタムに由来すると思われるDBPとDEHPによる汚染が観測されたからである。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分間ゆる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、再びバイアル瓶を密閉する。次に水の沸点よりも低い80℃の条件下で12時間静置した後、80℃でこのバイアル瓶のセプタムにSPMEの試料捕集部を刺して、土壌のヘッドスペースにファイバーを3時間露出させて静置することにより測定対象物質を捕集する。捕集後はファイバーをホルダー中に収納し、冷蔵庫で4℃で保存して24時間以内にGC/MSで測定する。なお内標準物質を加えた後での振とう時間とバイアル瓶を静置する温度と時間については、検討した結果を次章で述べる。

アセトンは和光純薬工業株式会社製、残留農薬・PCB試験用、内標準物質はDBP- d_4 , DEHP- d_4 はいずれも林純薬工業株式会社製、フタル酸エステル試験用試薬、pyrene- d_4 はCAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES 製を使用した。GC/MSは、島津製作所ガスクロマトグラムGC-14型、島津製作所質量分析器QP-2000A型を使用した。GC/MSの分析条件をTable 2に示す。

3. 3 検量線と検出限界

土壌10gに測定対象物質を含む各標準試料1mlと内標準物質 (DBP- d_4 : 0.4 μ g/ml, DEHP- d_4 : 4 μ g/ml, pyrene- d_{10} : 1 μ g/ml) のアセトン溶液1mlを添加し、さらにアセトン約3mlを加え、土壌がアセトンに浸るようにしたものについて、前節で述べた方法によって分析し、(標準物質のピーク面積)/(対応するSIピーク面積)の値 (以後respons ratioと呼ぶ) をプロットすることによりDBP、DEHP、fluoranthene、pyreneの相対検量線を作成した。ここで対応するSIとは、DBPとDEHPについてはそれぞれのサロゲート化合物、fluorantheneとpyreneについてはpyreneのSIを指す。表層土壌中濃度は、

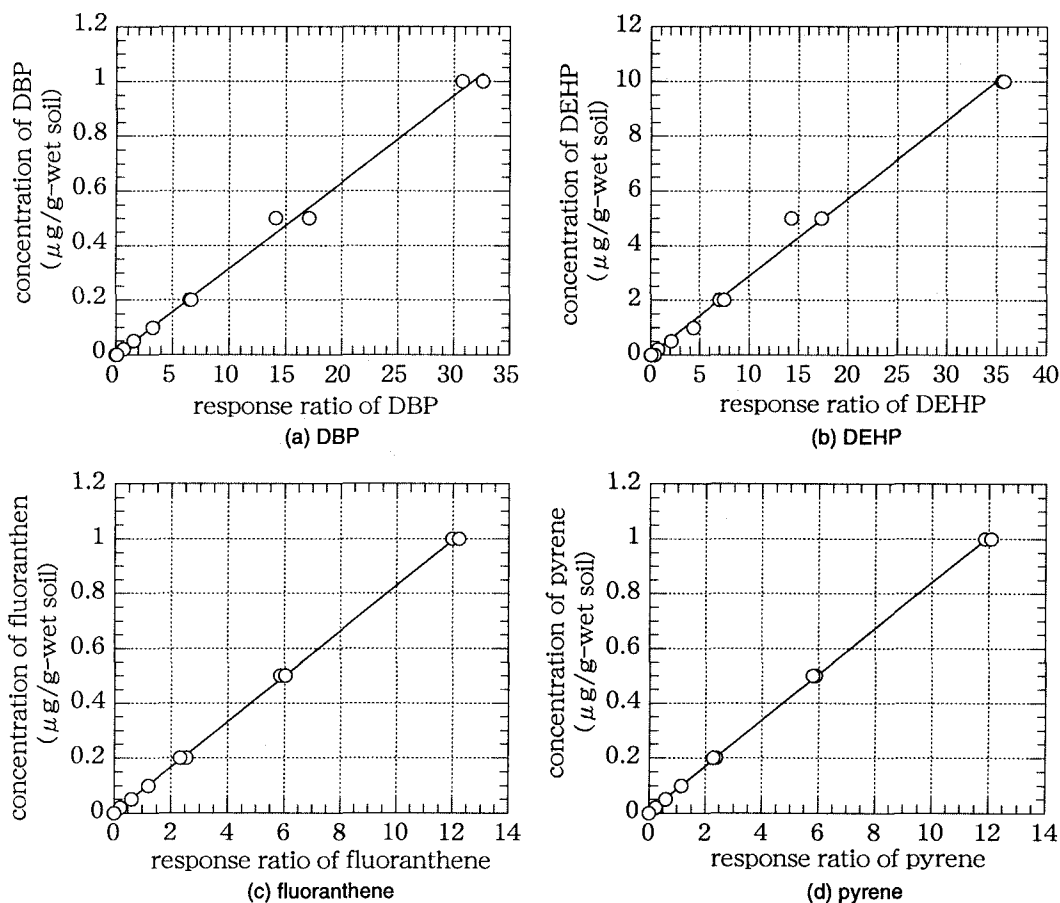


Fig. 1 Working curves.

GC/MS で測定することによって得られた response ratio から次式によって算出する。

$$\text{土壤中濃度 } (\mu\text{g/g-wet soil}) = \text{response ratio} \times \text{SI 添加量 } (\mu\text{g}) / \text{湿土重量 (g)} \quad (1)$$

検量線作成に用いる土壌は添加した試料濃度に対してバックグラウンドからの影響が大きいとバックグラウンドのばらつきの影響から検量線のプロットにもばらつきがおり、正確な検量線を作成することは不可能であった。そこで本研究では土壌を磁皿に乗せ、ガスバーナーで約20分加熱し、土壌中の有機物質を蒸発させることにより土壌中の測定対象物質のバックグラウンドを減少させた土壌を検量線作成用の土壌として用いた。土壌を加熱することにより土壌の含水率や土壌中全有機炭素量 (TOC) 等の土壌特性が完全に変化してしまっている。しかしSIとして測定対象物質のサロゲート化合物、あるいはそれに近い特性を持つものを使用するなら、土壌に内標準物質を添加し、測定対象物質および内標準物質が土壌-アセトンの間で平衡状態にある時、土壌中測定対象物質量が同じなら土壌の特性に関係なく response ratio は一定になる。よって本研究では、後述するようにフィールド試料を用いて測定対象物質と内標準物質が十分平衡に達すると思われる条件を求め、この条件を用いて測定することにより、検量線の作成および環境中土壌の測定の際に土壌の特性が測定値に影響を与えることはないと仮定している。

DBP, DEHP, fluoranthene, pyrene の検量線を Fig.1 に示す。検出限界としては、ブランクの response ratio (試料 $0 \mu\text{g/ml}$ を 1 ml 添加した場合の測定値) が存在した DBP および DEHP については、ブランク値の標準偏差の3倍を検出限界として、DBP は $0.0047 \mu\text{g/g-wet soil}$ 、DEHP は $0.12 \mu\text{g/g-wet soil}$ を

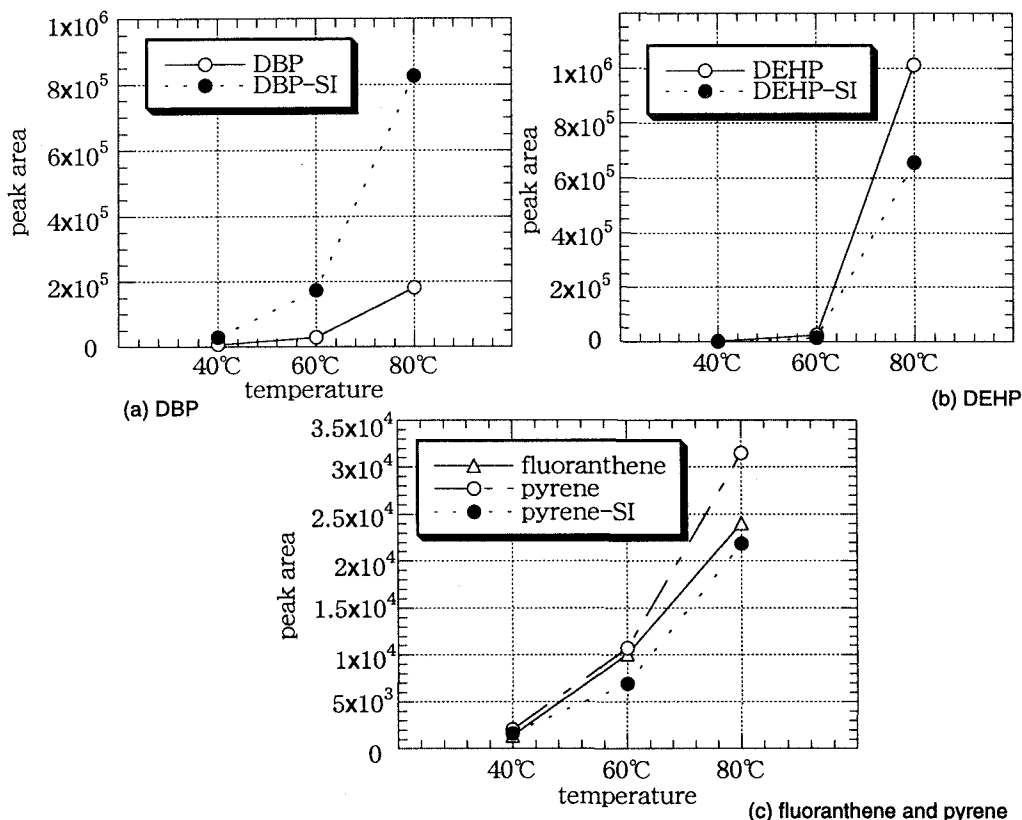


Fig. 2 Temperature change of peak area.

検出限界とした。また、fluoranthene と pyrene についてはブランクの response ratio が 0 だったので、fluoranthene と pyrene の標準試料（濃度 0.001, 0.005, 0.01 $\mu\text{g/g-wet soil}$ に相当する量）を土壤に添加して、それぞれのピークが観測された最小濃度であった 0.005 $\mu\text{g/g-wet soil}$ 、を検出限界とした。

4. 測定条件に関する検討

4. 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は以下のようにして決定した。まず、比較的交通量の多い片側 2 車線の舗装道路横の街路樹下の砂シルト質土壤を採取し、これをよく振り混ぜ、金属製の葉さじで攪拌することにより均一化したものを測定試料とした。この試料に内標準物質のアセトン溶液 1ml を加え、さらに 1ml のアセトンを加えて土壤がアセトンに浸るようにして密閉し、3. 2 で述べた測定方法で振とうまでの操作を行った後、80°C で 24 時間静置し、土壤のヘッドスペースに SPME のファイバーを 40°C、60°C、80°C の 3 つの温度条件で 3 時間露出させ、GC/MS で測定した。その結果を Fig. 2 に示す。温度が高くなるほど検出されるピークが大きくなったことから SPME の暴露温度条件は 80°C に決定した。これは SPME の温度を高く設定した方が土壤相からヘッドスペースに移行する物質質量が増加するためであると考えられる。静置温度および SPME の暴露温度を 100°C に設定して土壤サンプルを測定した場合、測定対象としたピークがほとんど検出されなかった。これはバイアル瓶内の圧力が高くなり、隙間から水蒸気とともに対象物質が漏れたことが原因と考えられる。このため曝露温度 100°C は測定条件として不適切と判断した。

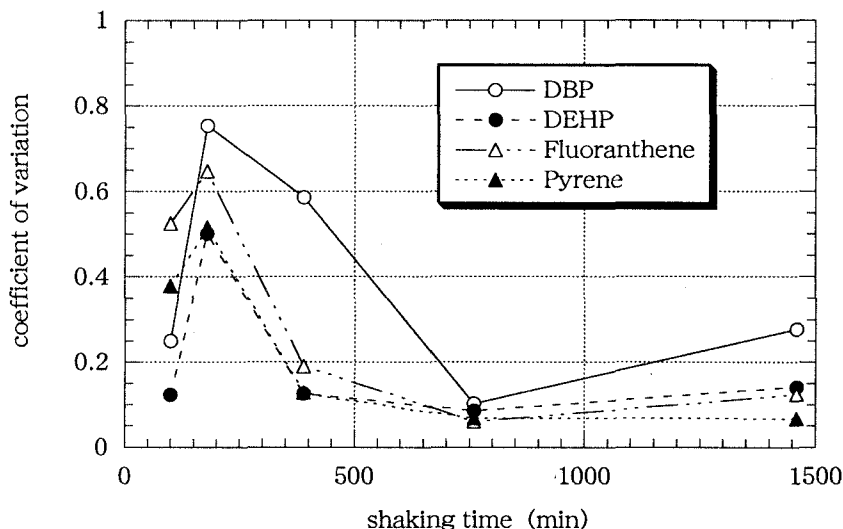


Fig. 3 Change of the coefficient of variation according to shaking time.

4. 2 振とう時間に関する検討

土壌試料に内標準物質を加えた後、土壌-アセトン間で内標準物質が平衡に達する前に次の段階の操作（80℃で静置）を行うと、測定対象物質と内標準物質の存在状態が同一でないため測定値にばらつきが生じると考えられる。そこで最適な振とう時間の条件を求めるために、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。

4. 1で用いたと同じ測定試料土壌10 gをバイアル瓶の中に入れてこの土壌に内標準物質のアセトン溶液1 mlを加えた。さらに1 mlのアセトンを加えて土壌がアセトンに浸るようにして密閉した。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、溶媒であるアセトン揮発させ、バイアル瓶に再び密閉した。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, fluoranthene, pyreneのresponse ratioの変動係数（標準偏差 / 平均）を求めた。これをFig.3に示す。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。なお、Fig.3においては1470分振とうした場合の変動係数が720分後より大きくなる現象が、特にDBPにおいて見られる。本研究ではこれは4. 4節に示すように、土壌試料を攪拌機などを用いて強く均一化した場合に、測定値の変動係数がかなり減少することから、測定試料土壌の均一化が不十分であったことから起こった現象であると考えている。また本来、最適な測定条件の設定は回収率と変動係数から決定することが望ましいが、本研究では回収率を求めることが困難であったため、測定の安定性を評価するために変動係数を重視した。

4. 3 静置時間に関する検討

4. 2と同じ土壌試料を用いて、振とうするまでの操作は4. 2で決定した条件で行った後、80℃で1, 3, 6, 12, 24時間静置した5種類のサンプルについて、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

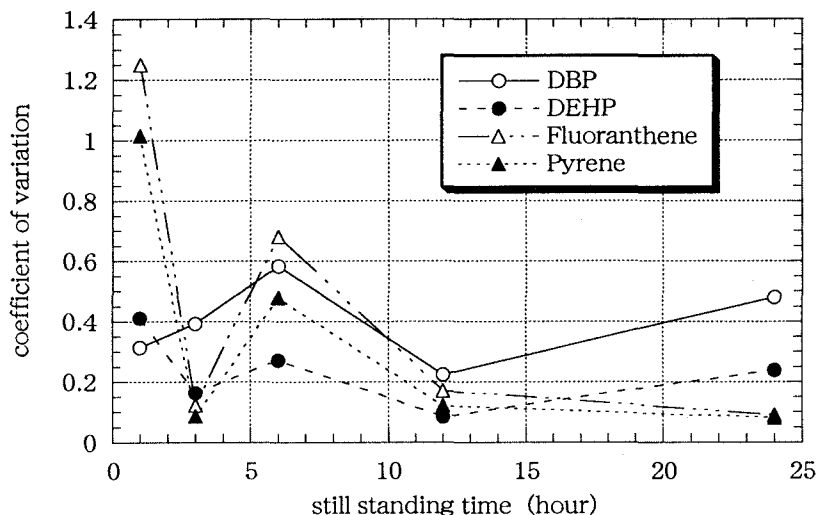


Fig. 4 Change of the coefficient of variation according to still standing time.

Table 3 Coefficient of variation of 10 measurement of the same sample.

measuring substance	coefficinet of variation
DBP	0.130
DEHP	0.155
fluoranthene	0.130
pyrene	0.073

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 response ratio の変動係数を求めた。これを Fig. 4 に示す。

前節では Fig.3 の約 24 時間 (1470 分) 振とう 6 時間静置の測定条件の場合で測定値が安定していたが、本節ではほぼ同じ測定条件である 6 時間静置の場合ではやや変動係数が大きくなっている。これは、4. 2 の最後でも述べたように、土壌が均一に混ざり合っていなかったため、各サンプルごとの値のばらつきが大きくなってしまったものと考えている。また 24 時間静置したサンプルで特に DBP の変動係数が大きくなっているのも、24 時間静置した試料の中に特に DBP の値が大きいものが含まれていたためではないかと考えている。このことは次節で示すように、土壌試料を攪拌機などを用いて強く均一化した場合に、測定値の変動係数がかなり減少したことからこのように判断した。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、静置時間は 12 時間に決定した。静置時間の条件を決定する際にも、回収率と変動係数の両方を考慮する必要があると考えられるが、4. 2 と同様の理由から変動係数のみから決定した。

4. 4 再現性に関する検討

SPME の測定原理は相平衡を利用しているため、通常の抽出法を用いた精度評価法のように、抽出率、あるいは回収率を求める精度評価法は SPME を用いた測定にはなじまない。このため本研究では、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であるかどうかを調べるため、同一サンプルを測定した場合の再現性を見ることによって、測定精度の検討を行った。4. 1 で採取した表層土壌約 130 g

を攪拌機を用いて25000rpmで数秒間攪拌した後、ステンレス製の葉さじで大まかにかき混ぜるという操作を10回程度繰り返し、均一な土壌を作った。この土壌10サンプルを前節までで決定した測定条件（24時間振とう、80℃で12時間静置後80℃でSPME抽出）で測定した。測定結果について、response ratioの変動係数をTable 3に示す。この結果は、攪拌機を用いずに土壌を均一化した場合のFig. 3, Fig. 4に比べ、特にDBPにおいて改善が見られる。DEHPについては試料調整時のバックグラウンドからの汚染による変動も十分あり得ることを考慮すると、本研究で用いたSPMEによる測定法では変動係数0.1前後の精度での再現性が認められたと言える。攪拌機には、ワンダーブレンダー（型番：WB-1 容量：150 g 輸入販売元：大阪サイエンス株式会社）を用いた。

5. 表層土壌中濃度測定結果

5. 1 道路近傍の土壌汚染調査

本研究の測定方法によって、道路近傍の表層土壌中DBP, DEHP, fluoranthene, pyrene濃度を測定した。対象とした道路は片側2車線でかなり交通量が多く、朝夕には頻繁に交通渋滞を起こしている。土壌は道路際の植え込み、道路に面した柵の無い建物の敷地、対象とした道路から直交して伸びるほとんど交通量の無い2車線道路際の植え込みから採取した。土壌はできるだけ表層のものをスコップで採取し、その場で網目2mmの金属製ふるいでふるった後、ふるいを通過したものをアセトンで洗浄済みの100mlガラス瓶に入れて密封し、氷温で冷やしながら実験室へ持ち帰った。各土壌試料は前章で述べた方法で、1カ所の土壌について3サンプルずつ測定した。測定結果を道路際の距離分布としてFig. 5に

示す。Fig. 5では3サンプルの測定結果の平均値を示している。また各測定地点の含水率および土壌中全有機炭素量（TOC）の測定結果をTable 4に示す。土壌試料の採取日時は2000年2月3日、気温12.3℃。含水率は採取した表層土壌10gについて、60℃で24時間乾燥させ、重量法によって求めた。土壌中全有機炭素量は全有機体炭素計（TOC-5000、SIMADZU製）および固体試料燃焼装置（SSM-5000A）を用いて測定した。

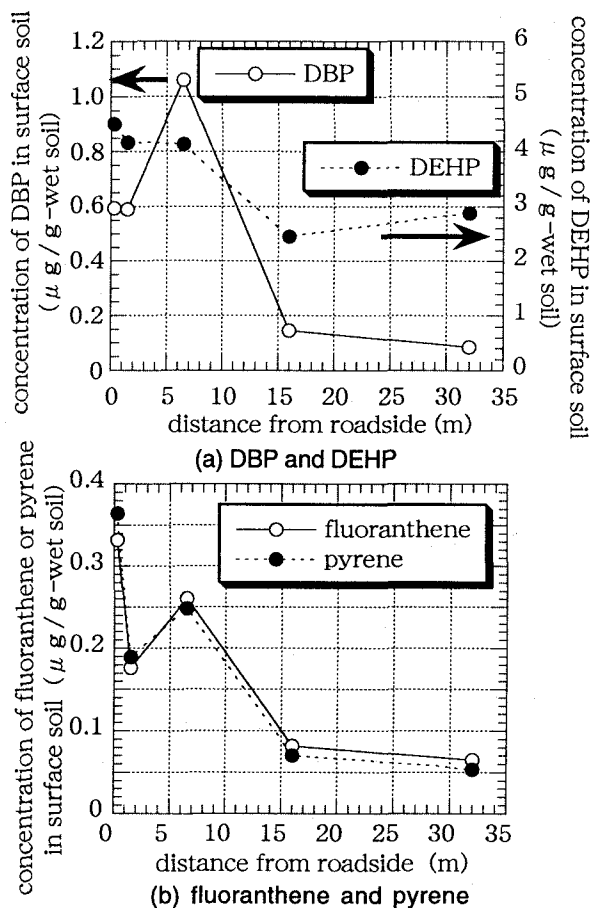


Fig. 5 Change of the concentration in surface soil according to the distance from roadside.

Table 4 Water content and TOC of roadside soils

distance from roadside (m)	water content (%)	TCO (%)
0.3	2.9	2.65
1.5	9.0	2.91
6.5	9.0	5.06
15	6.8	3.62
32	3.8	5.38

Fig. 5において、fluoranthene と 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 6.5 m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 ている可能性がある。

DBPとDEHPの測定結果では、道 路近傍に比べれば、道路から遠方は 比較的濃度が減少することから、や はり自動車等も汚染源の一つである と考えられる。また、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。DBPは道路から離 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、発生源が存在すると考 えられる道路から比較的近距离に 沈降するものと考えられる。DEHP については、道路 からの距離が増加するにつれて濃度 は減少傾向を示 しているが、他の測定 3 物質に比べると、その減少量は 少ない。このことから自動車も発生源 であると考えら れるが、他の発生源からの寄与もかなりあると考 えられる。なお水分量については、DBP、 DEHP、 fluoranthene、 pyrene 全てにおいて、はっきりした対 応関係は見られなかった。

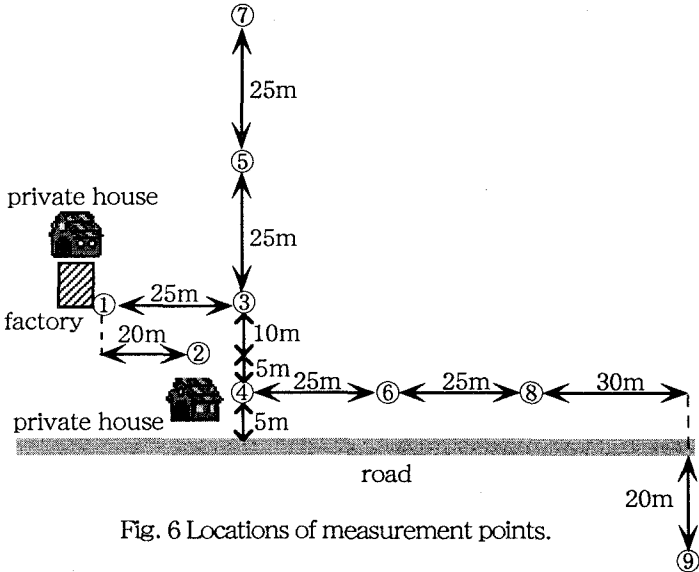


Fig. 6 Locations of measurement points.

Table 5 TOC of soils near a plastic molding factory.

measurement point	distance from the factory	TOC (%)
①	0	0.11
②	22.4	0.57
③	25.0	2.35
④	29.2	1.92
⑤	35.4	0.79
⑥	52.2	3.07
⑦	55.9	0.69
⑧	76.5	3.08
⑨	112.4	1.01

5. 2 プラスチック工場周辺の土壌汚染調査

ある小さなプラスチック工場周辺の土壌調査を行った。この工場の大きさは民家一戸分ほどであり、建物は一階建てプレハブ造りである。またこの工場近くの道路の交通量はそれほど多くはない。土壌採取地点をFig.6に示す。土壌の採取方法は5. 1と同じである。本研究の方法でのDBP, DEHP, fluoranthene, pyrene表層土壌中濃度の各地点3サンプルの測定結果の平均値をFig. 7に、また各測定地点のTOCをTable 5に示した。測定地点番号は工場からの直線距離の順につけている。土壌サンプルの採取日時は2000年2月7日、気温 2.5℃であった。

DEHPについては工場からの距離が0mの地点で最も高い濃度を示し、その後距離とともに次第に減少した。このことからDEHPはこの工場から大気中へと漏出し、それが土壌に沈着したことが推定される。これはやはりプラスチック工場周辺の大気中DEHP濃度を測定することにより、プラスチック工場からのDEHPの漏洩を推定した米田らの研究結果¹²⁾と一致する。fluoranthene と pyrene についてはプラスチッ

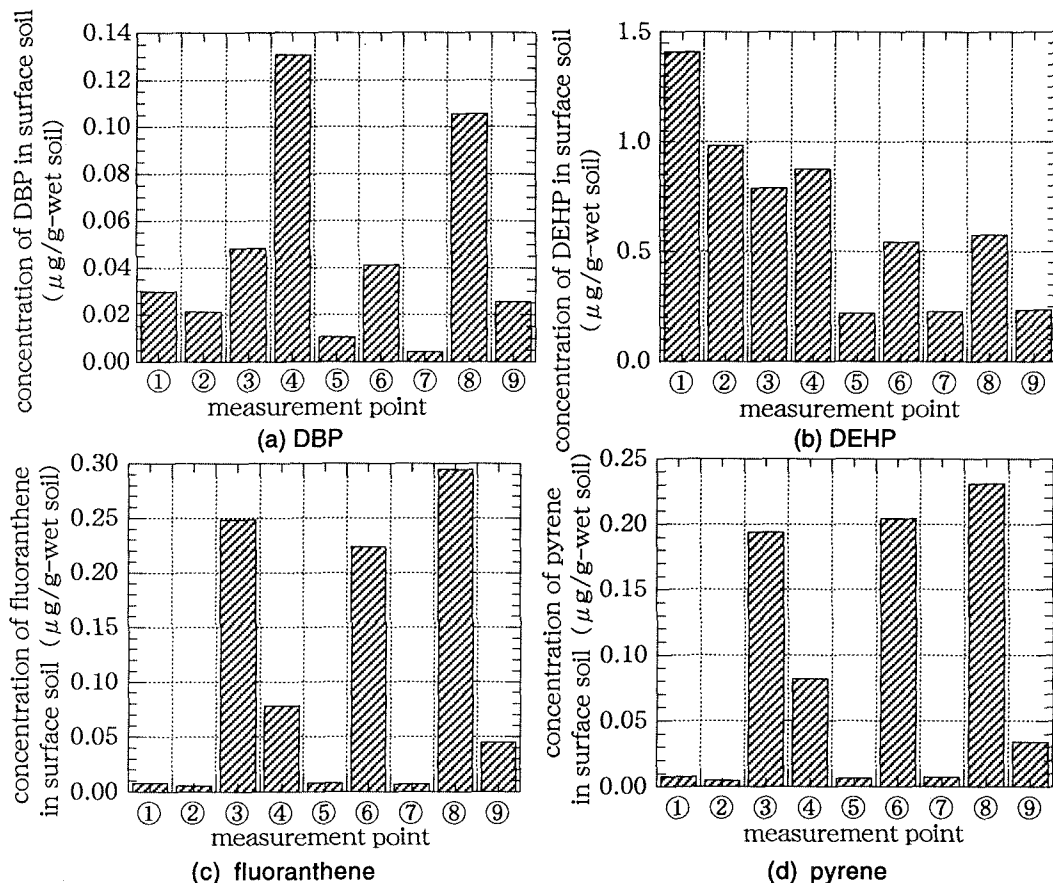


Fig. 7 Concentration in surface soils near a plastic molding factory.

ク工場近くではほとんど検出されなかった。しかし道路から比較的距离が近い地点③④⑥⑧⑨で高い濃度を示した。また地点④⑥⑧は他地点に比べてTOCが比較的大きく、これがfluorantheneおよびpyreneの土壤中濃度に影響を与えた可能性もある。地点②は道路から比較的近いが、土壤中のfluorantheneおよびpyreneの濃度はかなり小さい結果となった。これは建築物が障害となって自動車の排ガスから排出されたfluorantheneおよびpyreneが地点②まで飛散しなかったためであると考えられる。

またDBPについては、fluorantheneおよびpyreneと同じく道路から比較的距离が近い地点③④⑥⑧で高い濃度を示している。またプラスチック工場に最も近い地点①でも濃度が比較的高くなっていることから、DBPは自動車の走行およびプラスチック工場の両方を発生源としていと考えられる。しかし、DBPは最も高い濃度でも0.13 ($\mu\text{g/g-wet soil}$)であり、5.1で測定した道路の近くの地点よりもかなり汚染は少ないことから、DBPはプラスチック工場より自動車からの排出の影響が大きいと考えられる。

6. 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DBP、DEHP、fluoranthene、pyreneなどの中沸点有機化学物質の土壤中濃度の測定が可能であることを示した。また本研究の方法を用いて、これらの物質の表層土壤中濃度分布を調査することにより、DEHPがプラスチック工場から排出され、周囲の土壤に吸着している可能性があることや、DBP、

fluoranthene, pyreneが自動車走行に起因して道路周辺土壌を汚染している可能性があることが明らかとなった。このようにHS/SPME法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汚染概況調査方法としてきわめて有効であると考えられる。

参考文献

- 1) SUPELCO「GC・LC用試料調整製品カタログ」シグマアルドリッチジャパン(株) スペルコ事業部, p.8, 1999
- 2) Ralf Eisert and Janusz Pawliszyn, New Trends in Solid-Phase Microextraction, Critical Reviews in Analytical Chemistry, Vol.27, No.2, 103-135, 1997
- 3) Maria Llompart, Ken Li and Merv Fingas, Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in water and air, Journal of Chromatography A, Vol.824, 53-61, 1998
- 4) Arvid Fromberg, et al., Analysis of chloro- and nitroanilines and -benzenes in soils by headspace solid-phase microextraction, Journal of Chromatography A, Vol.746, 71-81, 1996
- 5) Tadeusz Gorecki, Abir Khaled and Janusz Pawliszyn, The effect of sample volume on quantitative analysis by solid phase microextraction Part2. Experimental verification, Analyst, Vol.123, 2819-2824, 1998
- 6) Kimberly J. Hageman, et al., Coupled subcritical water extraction with solid-phase microextraction for determining semivolatile organics in environmental solids, Analytical Chemistry, Vol.68, No.22, 3892-3898, 1996
- 7) Steven B. Hawthorne, Carol B. Grabanski, Kimberly J. Hageman and David J. Miller, Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction, Journal of Chromatography A, Vol.814, 151-160, 1998
- 8) 通商産業大臣官房調査統計部編「平成8年・化学工業統計年報」通商産業調査会出版部, 1997
- 9) 可塑剤工業会編「暮らしの豊かさを考える可塑剤-フタル酸エステル の性質と働き」可塑剤工業会, 1993
- 10) 豊橋技術科学大学神野研究室, 多環芳香族炭化水素 (PAHs) データベース, http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINNO/DATABASE_J/00database_j.html, 1999
- 11) 国立医薬品食品衛生研究所, 残留性有機汚染物質 (POPs), <http://www.nihs.go.jp/hse/chemical/pops/index.html>, 1999
- 12) 米田稔, 三井昌文, 中山亜紀, 森澤真輔, 生活大気中における DBP、DEHP 濃度とフガシティモデルによるその推定, 環境工学研究論文集, 35 巻, 205-216, 1998