

多環芳香族炭化水素類の固相抽出に関する検討

高 島 正 信*

Study on the solid phase extraction of polyaromatic hydrocarbons in water

Masanobu Takashima

The solid phase extraction has been widely applied for the concentration of organic micropollutants in water. In this research, the efficiency of the solid phase extraction was studied for the analysis of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), which are potential carcinogens. The experiment showed that, of the 16 PAHs of U.S.EPA priority pollutants, the recovery of PAHs with moderate polarity was high. On the other hand, those with higher MW and lower polarity tend to absorb on the surface of glass containers. When the absorbed fraction is included, the total recovery reached to near 100%.

By applying the solid phase extraction, two kinds of real samples were analyzed for PAHs. It was found that the rain collected in Fukui city contained much higher PAHs than the snow collected in the mountain area. The results also suggest further investigation and monitoring.

1. はじめに

近年、発ガン性や内分泌攪乱性などを有する有害物質が、雨や雪、河川水、湖水などの環境水中に存在することがわかってきた。このため、これら微量有害物質の環境中での存在量や挙動を正確に把握することがますます重要となっている。旧来、微量有機物質の濃縮には溶媒抽出法が使用されるのが一般的であったが、1) 使用する有機溶媒量が少なくすむ、2) 濃縮効果が大きい、3) 操作が簡便であるなどの理由で、現在では固相抽出法が主流となりつつある。

本研究では、有害物質として多環芳香族炭化水素類 (Polyaromatic hydrocarbons, PAH) を取り上げ、数種の固相抽出剤と溶出有機溶媒について固相抽出を実施し、固相抽出法の有効性を検討してみた。

2. 概説

2.1 固相抽出法

複雑な組成を示す試料中から目的成分のみを抽出する方法として、旧来からの液-液抽出法

* 建設工学科土木工学専攻

が利用できる。しかし、この方法は1) エマルジョンの形成、2) 分離操作が複雑なため時間がかかる、3) 熟練を要するため再現性の良いデータが得られにくい、4) 非混和性の溶媒の選択等の問題を含め、最近では、5) 多量の溶媒を使うため作業環境上の問題も指摘されるようになった¹⁾。固相抽出法では、このような問題を解決するばかりでなく、次のような効果が期待できる。

- ・多検体処理が短時間でできる——多検体を短時間で迅速に処理できる。液-液抽出と比較しても5倍の速さである。
- ・高い回収率と再現性——目的成分にマッチした固相を選択すると、容易に高い回収率と再現性が得られる。
- ・濃縮効果が大——例えば500mLの試料中の目的成分を固相に保持させ、2mLの溶出溶媒で抽出することにより、簡単な操作で250倍濃縮できる。

2.2 PAHの性質²⁾

芳香族化合物のうち炭素と水素からのみなる化合物。麻薬性や有毒性があり、水に難溶性であるため、一般に処理が困難で、生物処理または熱化学分解が行われにくい。また、発ガン性や突然変異を誘発する潜在性をもつものが多く、注目されている。発生源は化石燃料の燃焼と、土壌微生物による合成の二つがあげられ、数ppbの濃度であらゆる環境中に存在する。よって、自動車排ガスなどを通じても環境中に放出されており、一方、土壌微生物に由来するのはペリレンであることがわかっている。

本研究では、米国環境保護局 (U.S.EPA) が優先汚染物質 (Priority pollutants) として選定した16種のPAHを対象とした。それらは1) ナフタレン、2) アセナフチレン、3) アセナフテン、4) フルオラレン、5) フェナントレン、6) アントラセン、7) フルオランテン、8) ピレン、9) クリセン、10) ベンゾ (a) アントラセン、11) ベンゾ (k) フルオランテン、12) ベンゾ (b) フルオランテン、13) ベンゾ (a) ピレン、14) インデノ (1, 2, 3-cd) ピレン、15) ジベンゾ (a, h) アントラセン、および16) ベンゾ (ghi) ペリレンである。

3. 実験および分析方法

3.1 PAH水溶液の作成方法

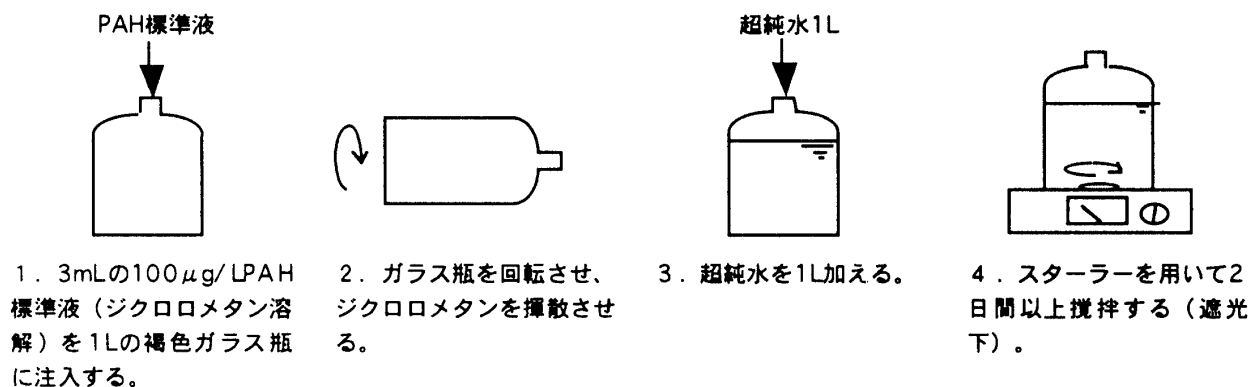
水に難溶であるPAHの水溶液の作成には、一旦有機溶媒に溶解させてから水に移す山本の方法³⁾を採用した。これを図-1に図示する。

3.2 固相抽出剤

- (1) EE PAH : バリアン社製、PAH用、充填剤は不明。
- (2) Sep-Pak C18 : ウォーターズ社製、逆相C18オクタデシル充填剤。
- (3) Sep-Pak PS-2 : ウォーターズ社製、農薬用、スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤。

3.3 固相抽出の方法

- (1) 固相抽出カートリッジの準備 (コンディショニング) : 固相抽出カートリッジをアセトン



図一1 PAH水溶液の作成方法

5mL、メタノール5mL、純水5mLの順で洗浄する。脱水用ぼう硝カートリッジ（ウォーターズ社製Sep-Pak Dry）はアセトン5mLのみで洗浄する。

（2）濃縮：検水と固相抽出カートリッジを自動固相抽出装置（ウォーターズ社製Sep-Pakコンセンレーター）にセットし、流速10～20mL/minで濃縮を開始する。濃縮終了後、検水容器に純水10mLを入れ容器内を洗浄し、容器内の液を全て5mL/minで固相抽出カートリッジに送液する。送液した後、固相抽出カートリッジをはずし、脱水用ぼう硝カートリッジとともに3000rpmで10分間遠心分離して脱水・乾燥する。

（3）溶出：固相抽出カートリッジと脱水用ぼう硝カートリッジを連結した後、有機溶媒3mLをポンプで注入し（流速約1mL/min）、溶出した液をGC-MS用サンプル瓶2本に採取する。溶出液は分析するまで冷凍庫（-30℃）に保存しておく。

3-4 分析方法

PAHの測定には、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）（ヒューレット・パッカー社製GC6890-MSD5972A）による方法を採用した。分析条件を表一に示す。

表一 分析装置および条件

GC/MS装置：ヒューレット・パッカー社製 HP6890-MSD5972A
使用カラム：固定相5%ジフェニルジメチルシロキサン30m長さX0.25mmID X0.25 μ m膜厚
カラム温度：70℃（1min）～10℃/min～300℃（5min）
インターフェイス温度：280℃
注入法：スプリットレス2 μ L
キャリアガス：He1.0mL/min
イオン源温度：180℃
モニターイオン：1) ナフタレン128、512・2) アセナフチレン152、76・3) アセナフテン153、76・4) フルオラレン166、82・5) フェナントレン178、76・6) アントラセン178、76・7) フルオランテン202、101・8) ピレン202、101・9) クリセン228、113・10) ベンゾ（a）アントラセン228、113・11) ベンゾ（k）フルオランテン252、126・12) ベンゾ（b）フルオランテン252、126・13) ベンゾ（a）ピレン252、126・14) インデノ（1、2、3-cd）ピレン276、138・15) ジベンゾ（a、h）アントラセン276、138・16) ベンゾ（ghi）ペリレン276、138

4. 実験結果および考察

4.1 標準液

今回の実験では、PAH16種の水溶液を固相抽出装置で固相抽出する際に、3種の固相抽出剤（EE PAH、Sep-Pak C18およびSep-Pak PS-2）を使用して、極性等の性質が異なる4種の有機溶媒（アセトン、ヘキサン、ジクロロメタンおよびアセトン：ヘキサン（1：1））で溶出を試みた。得られた回収率をグラフ化したものを図-2～4に示す。

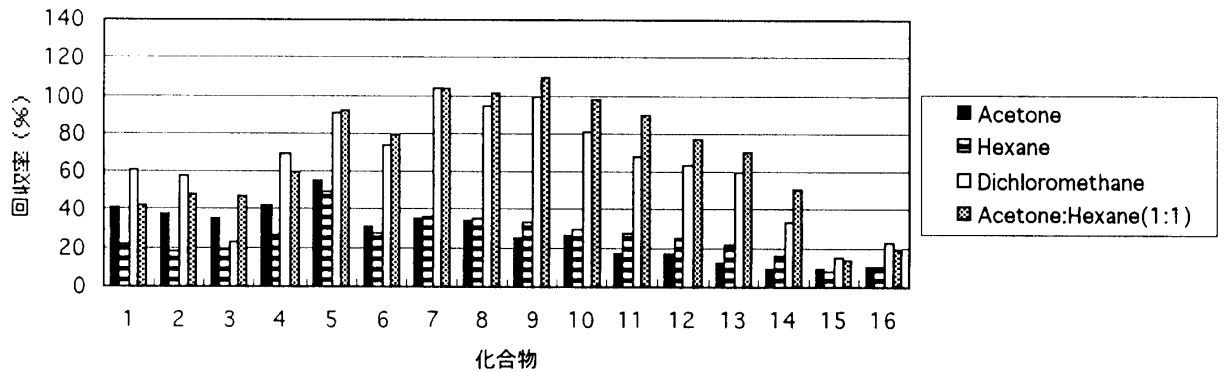


図-2 固相抽出剤EE PAHによる回収率

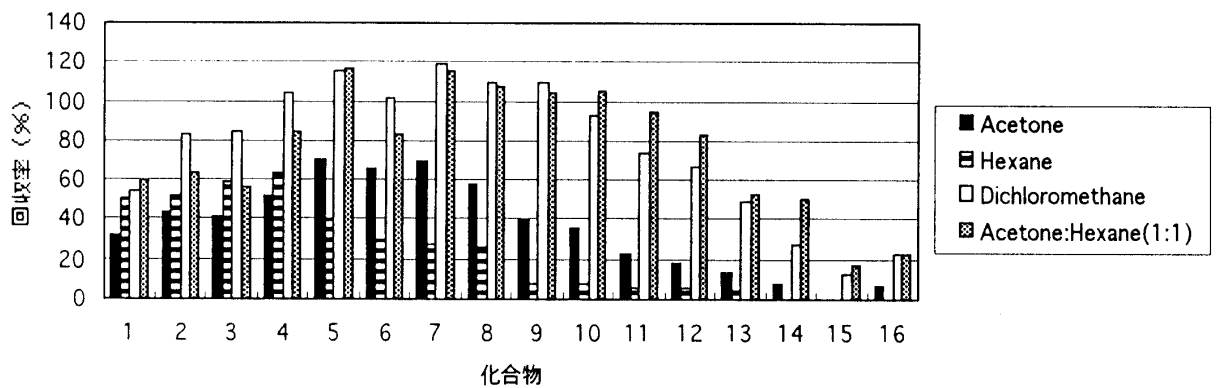


図-3 固相抽出剤Sep-Pak C-18による回収率

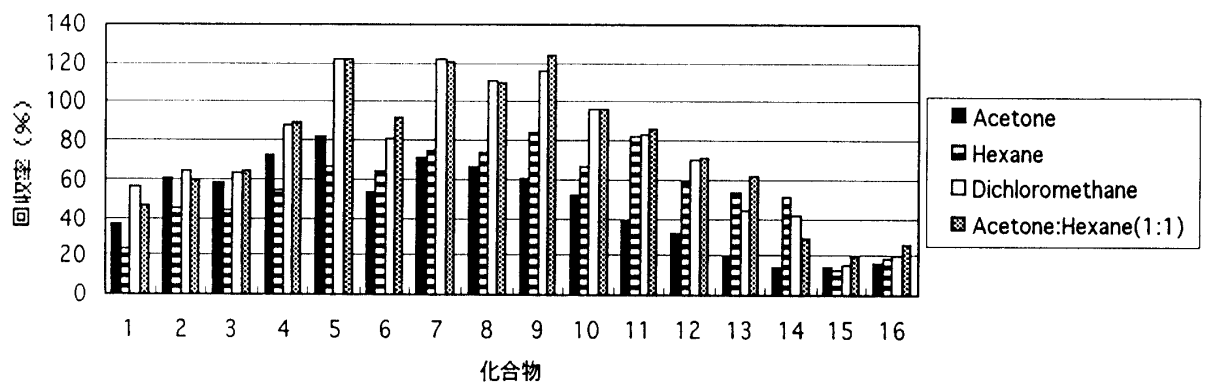
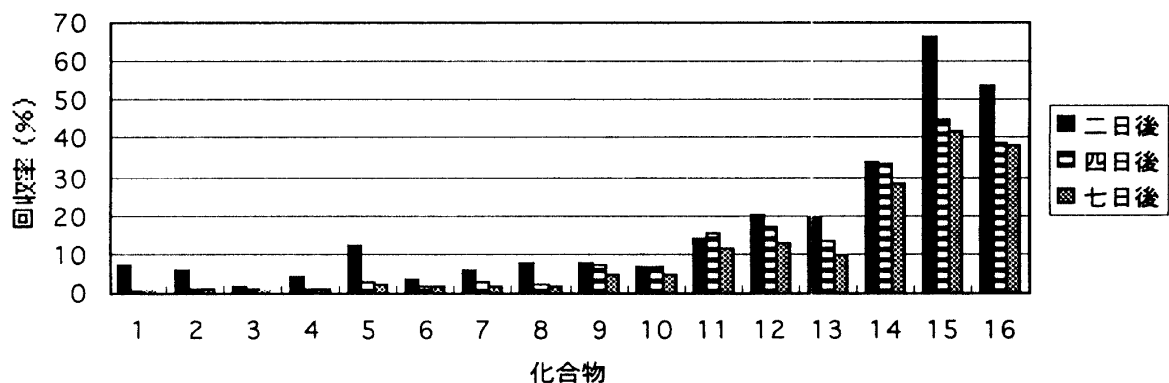


図-4 固相抽出剤Sep-Pak PS-2による回収率

全体を通してどの固相抽出剤、溶出溶媒を組み合わせてもピレンなどの分子量、極性がPAHの中でも中間に位置するNo.5～11のものは回収率が高く、その一方で分子量、極性が高いものおよび低いものは回収率が低い。No.1～4のPAHについては極性が高い（水に溶けやすい）ため、固相抽出剤に十分に吸着されなかったことが回収率の低かった理由として考えられる。

固相抽出剤は3種類とも同じような回収率を示し、あまり差が見られなかった。農薬用のSep-Pak PS-2は、C-18に比べると親水性成分の抽出にも効果が高いということであり、この点でより幅広い適用が可能であると思われる。一方、溶出溶媒については、ジクロロメタン単独とアセトン：ヘキサン（1：1）混合液が最も高い回収率を示した。全般的に極性の低いPAHには、極性が低めであるが、ヘキサン単独ほど低すぎない両溶媒が溶出に最も適していたことは納得がいくものである。

ところで、今回の結果では、分子量の大きいNo.12以降のPAHでは回収率に頭打ち傾向が見られたことから、検水を入れておくガラス容器に付着・残存するPAHを調べてみた。その方法は、3.1に従って水溶液を作成し、攪拌を開始した2、4、7日後に水溶液を除いてからジクロロメタン5mLでガラス瓶の内壁を洗浄するものである（最終的に3mLに濃縮）。この結果を図－5に示す。



図－5 PAHのガラス容器への付着量

図から明らかなように分子量が小さいNo.10までのPAHはほとんど付着しないが（約10%以下）、分子量が大きく、極性が低いPAHほど、ガラス容器に多く付着しているのがわかった。抽出された量とガラス容器に付着した量を合わせると、No.5以降のPAHについては回収率は100%に近いものとなった。したがって、今回用いた水溶液のように濃度が比較的高い場合は、一旦固相抽出した後、さらに容器内に付着したPAHをジクロロメタンなどの適切な溶媒で抽出する必要がある。

4.2 環境水

実際に環境水中に含まれるPAHを検出した結果を図－6示す。No.12以後のものが図示されていないのは、雪、雨水のいずれにおいても検出されなかったからである。No.11までのPAHについては、山中から採取した雪は平均的に検出されたのに対し、市内で採取した雨水はナフ

タレン、アセナフチレン、フェナントレン、フルオランテン、ピレンのPAHが比較的多く検出された。以上より、やはり市内の方が山中よりも大気が汚染されていることが推測できた。

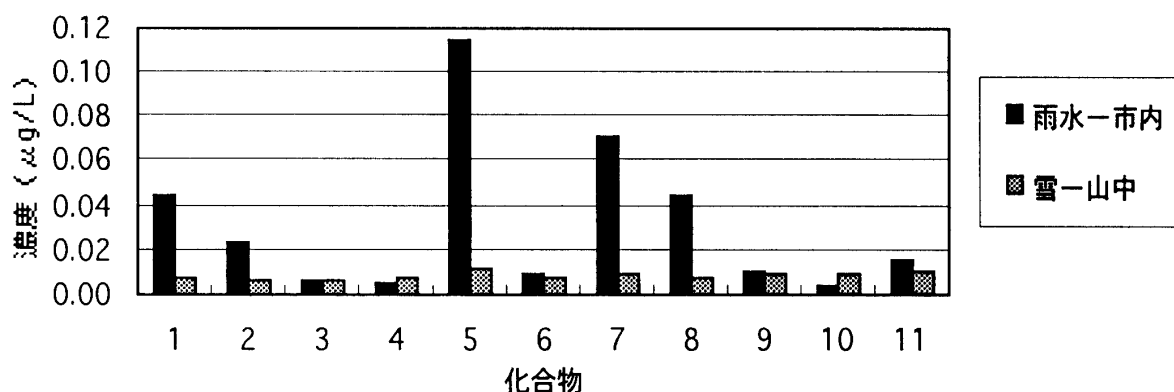


図-6 環境水のPAH分析結果

5. まとめ

本研究の結果をまとめると、以下のようである。

- (1) PAH16種のうち、分子量が大きく、極性の低いものはガラス容器に吸着しやすい。
- (2) 固相抽出を行うと、No.5~11のPAHの回収率が高かったが、1) の理由によりNo.12以降は低かった。
- (3) 検水用ガラス容器に吸着された分も含めると、ほぼ全てのPAHについて回収率100%近くを達成できた。
- (4) 市内から採取した雨水には、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、フルオランテン、ピレンが比較的多く存在することがわかった。

今後は、汚泥や底泥に含まれる微量有害物質の測定方法も検討していきたいと思う。

参考文献

- 1) 日本ミリポアリミテッド：新水道法分析マニュアルー農薬&陰イオン分析編一、1993.
- 2) 大木道則ら編：化学事典、東京化学同人、1994.
- 3) 山本裕史：活性汚泥処理プロセスにおけるDNA損傷性物質の挙動に対するフミン酸の影響、京都大学大学院工学研究科修士論文、1997.

(平成11年12月1日受理)