

ノート

浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類 について (1) - フィルタからの抽出について -

佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Included in Suspended Particulate Matter () - Extraction from the Filter -

Eiji SARAI, Susumu TSUKADA, Tooru NISHIYAMA,
and Yoshimaru KOYAMA

浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類 (PAH) について, パーソナルカスケードインパクト (PCI) サンプラーを用いて三重県北勢地域の 3 地点 (納屋, 桑名, 桜) で 3 段階に分級サンプリングし, 液体クロマトグラフ - 分光蛍光検出器で定量を行う際の捕集フィルタからの抽出条件等について検討した。その結果, 3 地点のうち桑名, 桜の 2 地点では良好な添加回収率を得ることができた。納屋で採取される 2.5 μ m 以下の微小粒子 (PC-3, PM2.5) からの PAH の抽出について添加回収率に不十分な場合があったが, 今回の検討では解決することができなかった。2008 年 1 月 ~ 6 月の PAH 実態調査の結果, 納屋の PC-3 の添加回収率に不十分な月はあるものの, 粒子中の PAH 濃度は各地点とも 1 月に比較的高く 6 月にかけて減少する傾向を示した。

キーワード: 浮遊粒子状物質, 多環芳香族炭化水素類, パーソナルカスケードインパクト (PCI) サンプラー

はじめに

自動車 NO_x・PM 法の対策地域である三重県北勢地域内において, 浮遊粒子状物質の実態を把握するため, 2004 ~ 2006 年度まで沿道地域, 一般住宅地, バックグラウンド地の 3 地点についてアンダーセンエアサンプラー, パーソナルカスケードインパクト (PCI) サンプラーや米国連邦規格適合サンプラー (FRM 装置) 等を使って, 粒径分布や微小粒子 (PM2.5) 濃度, その粒子中の炭素, 有機炭素, イオン, 金属等の内容成分調査を行ってきた。その結果, 沿道地域においての微小粒子 (PM2.5) 濃度は, 東京都, 横浜市, 名古屋市で測定されている濃度と同程度の状況であることなどがわかった¹⁾。

本報告では, これまでの調査と同様に北勢地

域の環境状況の異なる 3 地点 (沿道地域, 一般住宅地, バックグラウンド地) において, PCI サンプラーを用いて浮遊粒子状物質を 3 段階に分級サンプリングを行い, これらに含まれる多環芳香族炭化水素類 (PAH) について, 抽出条件等の検討を行ったので, その結果を報告する。

調査方法

1. 調査地点

図 1 に示す自動車 NO_x・PM 法の対策地域である北勢地域内の納屋, 桑名, 桜の 3 地点でサンプリングを行った。

3 地点の概要は下記のとおりである。

納屋は幹線道路 (国道 23 号線) の近傍に位置

し、自動車排ガス等の影響を受けやすい地点である（自動車排出ガス測定局：四日市市蔵町4-17）。

桑名は一般住宅地の桑名市上野にあり、直接には自動車排ガスの影響を大きく受けにくい地点である（一般環境局：桑名市大字上野 283）。

桜は保健環境研究所敷地内で鈴鹿山脈の麓にあり、桑名より自動車排ガス等の影響を受けにくい地点である（四日市市桜 3690-1）。

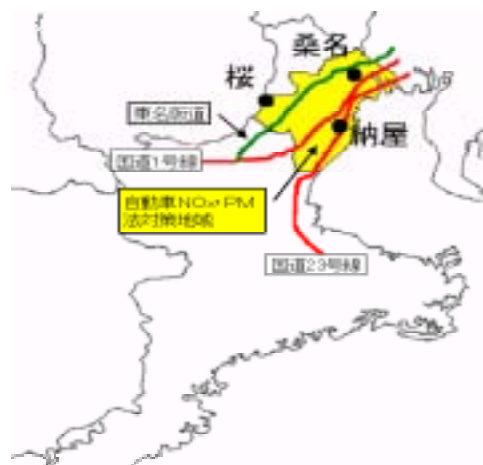


図1 調査地点

2. 調査対象物質

以下に対象とした PAH のと名称とその略称を示す。

- 1) ベンゾ (a) アントラセン (BaA)
- 2) クリセン (Chr)
- 3) ベンゾ (e) ピレン (BeP)
- 4) ベンゾ (b) フルオランテン (BbF)
- 5) ベンゾ (a , c) アントラセン (BacA)
- 6) ベンゾ (k) フルオランテン (BkF)
- 7) ベンゾ (a) ピレン (BaP)
- 8) ジベンゾ (a , h) アントラセン (DBahA)
- 9) ベンゾ (g h i) ピレリン (BghiP)
- 10) インデノ (1, 2, 3-cd) ピレン (IP)
- 11) ベンゾ (b) クリセン (BbC)
- 12) ジベンゾ (a , e) ピレン (DBaeP)
- 13) ピーセン (Pic)
- 14) コロネン (Cor)

の14物質とした。なお、BaA, Chr については、気温等の条件によりフィルタに捕集されない可能性のある物質であるが、同時分析が可能のため測定を行った。

3. 試薬・器具・装置

1) 試薬

・対象物質：BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, IP はスペルコ製の混合標準原液を用いた。BeP は東京化成製, BacA, Cor は Aldrich 製, BbC, DBaeP, Pic は Accu Standard 社製の原体をアセトニトリルを用いて標準原液を調製した。各標準原液を混合して、アセトニトリルで希釈し、PAH 標準液を作成した。

・ジクロロメタン, アセトン, ヘキサン：和光純薬残留農薬分析用(300)

・アセトニトリル：関東化学 LC 分析用

・精製水：蒸留水製造装置の蒸留水を全ガラス製蒸留器で 2 回蒸留したもの。溶離液には精製水を 0.2μ m フィルタでろ過したものを使用した。

2) 装置・器具

・高速液体クロマトグラフ - 分光蛍光検出器 (HPLC-FLD)：Agilent Tec.社製 1100 シリーズ

・分析カラム：SUPELCOSIL LC-PAH

・PCI サンプラー：AN-200 東京ダイレック製

・高速冷却遠心器：(株)トミー精工 RS-18

・超音波発生装置：SHARP 製 UT205

・恒温槽：抽出液の濃縮に 40℃ で使用した。

・フィルタ：PALLFLEX PRODUCTS CORP 製 SIZE 47mm×20mm, 47mm

4. 採取・分析方法³⁻⁹⁾

1) 試料採取 フィルタを装着した PCI サンプラーに大気試料を 20L/min で 48 時間通気し、捕集を行った。

PCI サンプラーはフィルタに粒径 10μm 以上 (PC-1), 2.5μm ~ 10μm (PC-2), 2.5μm 以下 (PC-3, PM2.5) の 3 段階に大気中浮遊粒子を分級捕集することができる。今回は、PC-1, 2, 3 に捕集された粒子について抽出条件等の検討を行った。

2) 抽出方法 PAH の抽出は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル (水銀・ベンゾ (a) ピレン)²⁾ に沿ってジクロロメタン・超音波抽出で行った。

サンプリングを行ったフィルタを細かく裁断し、遠心沈殿管 (50mL) に入れ、ジクロロメタン 15mL を加え、20 分間超音波抽出を行った。この抽出液を 3000rpm で 20 分間遠心分離処理を行い、上澄み液 10mL をスピッツ管に分取した。その後、スピッツ管を恒温槽に入れ、窒素を吹き付けて乾固直前まで濃縮を行い、アセトニト

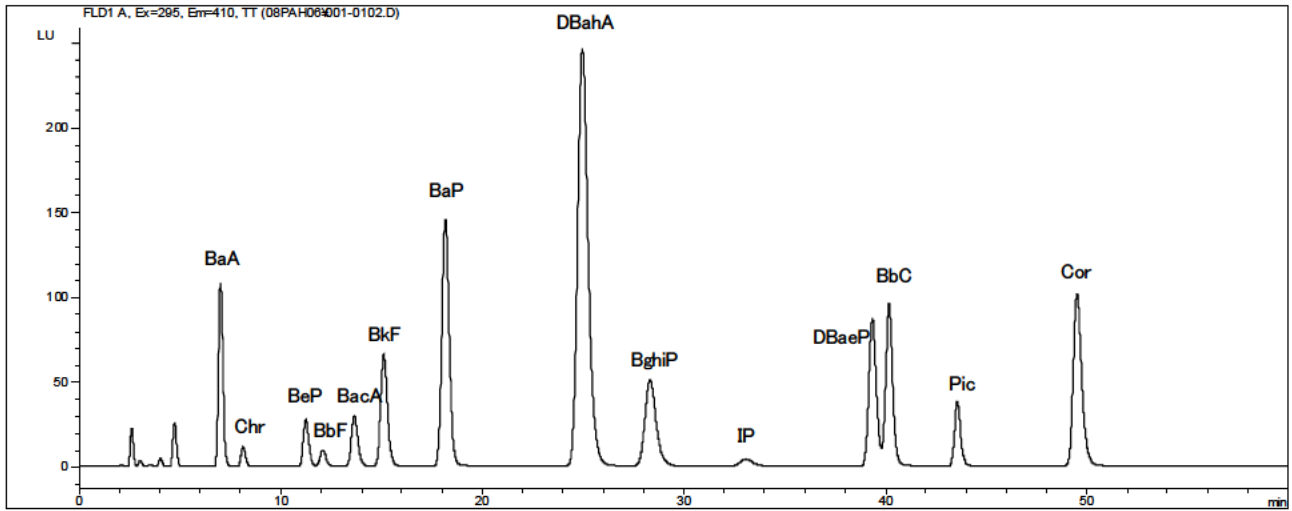


図2 PAH標準物質のクロマトグラム

表1 HPLC-FLDの分析条件

カラム	: SUPELICOSIL LC-PAH(120 Å) 10cm × 4.6mm(3μm)
移動相	: A : H ₂ O B : CH ₃ CN 0 → 32min A:B=16:84 32 → 40min A:16 → 0 B:84 → 100 40 → 60min A:B= 0:100
流量	: 0.8mL/min
カラム温度	: 24 °C
注入量	: 50uL
FLD 条件	: 0 → 30min 励起 : 295, 蛍光 : 410 30 → 38min 励起 : 300, 蛍光 : 500 38 → 46min 励起 : 286, 蛍光 : 394 46 → 60min 励起 : 302, 蛍光 : 455 (単位 : nm)

表2 検量線範囲及び定量下限値

物質名	検量線範囲	定量下限値
BaA	2~5,000	2
Chr	10~5,000	10
BeP	5~5,000	5
BbF	4~2,000	4
BacA	3~3,400	3
BkF	1~2,000	1
BaP	0.6~5,000	0.6
DBahA	2~20,000	2
BghiP	5~5,000	5
IP	30~5,000	30
DBaeP	3~5,000	3
BbC	0.5~2,000	0.5
Pic	4~4,000	4
Cor	3~11,000	3

(単位 : pg)

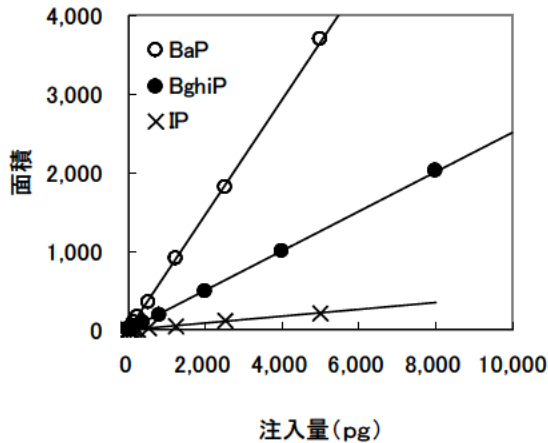


図3 BaP, BghiPおよびIPの検量線

リルに再溶解したものを 1mL にメスアップし、0.2μ m フィルタでろ過したものを分析溶液とした。

3) 分析条件

HPLC-FLD の分析条件を表 1 に、その分析条件で測定した標準のクロマトグラムを図 2 に示した。

結果および考察

1. 検量線および定量下限値

一例として、図 3 に BaP, BghiP, IP の検量線の例を示した。他の対象物質についても表 2 に示した検量線の範囲において良好な直線性を示した。

定量下限値 (単位:pg) は、対象物質の S/N= 10

とし、その結果を表2に示した。

2. 添加回収率（抽出率）の検討

添加回収率は、PCI サンプラー 2 系列で大気中浮遊粒子を採取し、その 1 系列 (PC-1,2,3)には PAH 標準液を添加し、別の系列には何も添加せずに PAH の定量を行い、両定量値の比較から添加回収率を求めた。その結果を、図 4-1,2,3 に示す。PC-1,2 のフィルタにおいては納屋、桑名、桜の 3 地点とも添加回収率が 100%前後であったが、PC-3 のフィルタにおいては桜では添加回収率が 100%前後、桑名では BacA, BbC, Pic の 3 物質の添加回収率が悪く、納屋では BacA 等の 10 物質の添加回収率が悪かった。

捕集粒子の少ない PC-1,2 で添加回収率が良く、捕集粒子の多い PC-3 で悪いのは、抽出溶媒量の不足ではないかと考え、ジクロロメタンの量を増やして検討を行った。方法は、2008 年 1 月にサンプリングを行った PC-3 のフィルタの半分には PAH 標準液を添加し、別の半分には何も添加せずに抽出溶媒のジクロロメタン量を 15mL から 20mL に増加して PAH の定量を行った。その結果を図 5 に示す。桑名、桜の 2 地点については添加回収率が 100%前後、納屋についても添加回収率が 80%前後に改善されたの

で、この方法で実態調査を行うこととした。

3. 実態調査結果

2008 年 1 ~ 6 月に行った実態調査における 3 地点の PC-1,2,3 の測定結果をそれぞれ表 3,4,5 に示す。その結果、各地点とも 1 月が比較的高く 6 月にかけて減少傾向にあった。また、月ごとの PC-3 の結果を図 6 に示す。PC-3 については 1 ~ 4 月までは、納屋、桑名、桜の順に濃度が高かったが、5 月の納屋の結果が桜、桑名の結果に比べて同程度か低かったため添加回収率 (図 7) を検討したところ、納屋について回収率の低い物質があった。次に、6 月の実態調査では抽出溶媒のジクロロメタン量を 30mL に増加して PAH の定量と添加回収率の検討を行った。その結果、納屋、桑名、桜の順に濃度が高い結果になったが、添加回収率 (図 8) をみると納屋は 5 月に比べて 6 月は少し改善しているものの桑名、桜に比べ低かった。

この結果から納屋の PC-3 に捕集される粒子から対象物質をジクロロメタン+超音波処理で完全に抽出することは困難だと考えられた。今後、高速溶媒抽出装置等を用いた抽出方法を検討し、納屋 PC-3 の添加回収率を改善したいと考えている。

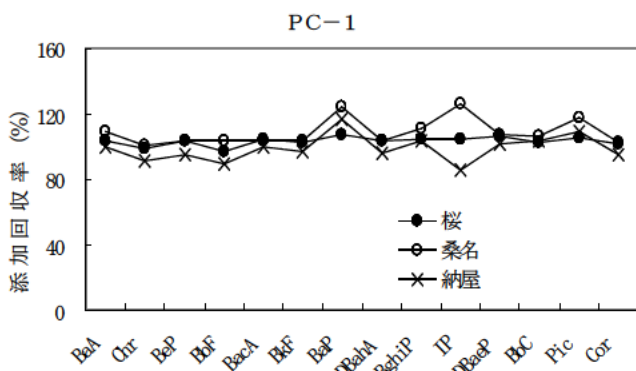


図 4-1 PC-1 の添加回収率

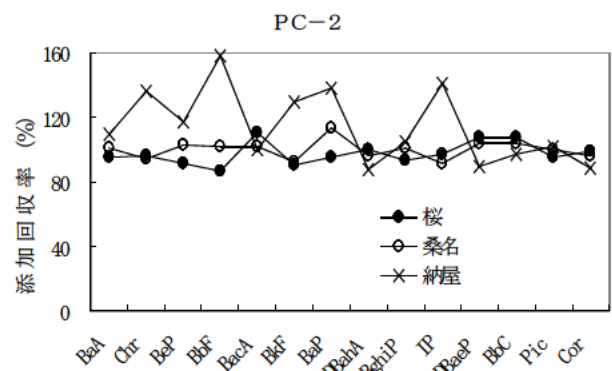


図 4-2 PC-2 の添加回収率

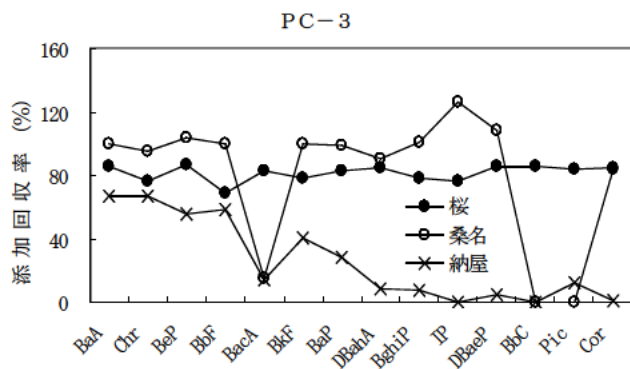


図 4-3 PC-3 の添加回収率

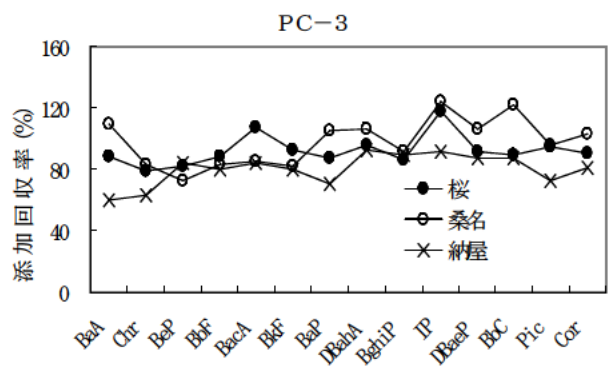


図 5 PC-3 の添加回収率

表3 - 1 桜におけるPC - 1の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	2.4	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1
Chr	7.2	<5.2	<5.2	<5.2	<5.2	<5.2
BeP	3.8	<2.6	<2.6	<2.6	<2.6	<2.6
BbF	5.5	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1
BacA	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6
BkF	1.7	<0.52	0.6	<0.52	0.6	<0.52
BaP	2.9	<0.31	1.1	<0.31	1.0	0.8
DBahA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
BghiP	3.8	<2.6	<2.6	<2.6	2.2	<2.6
IP	24	-	<16	<16	<16	<16
DBaeP	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6
BbC	<0.26	<0.26	<0.26	<0.26	<0.26	<0.26
Pic	2.3	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1
Cor	1.5	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6

(単位: pg/m³)

表3 - 3 桜におけるPC - 3の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	200	36	69	29	29	21
Chr	700	91	190	60	95	59
BeP	480	80	140	55	73	57
BbF	770	110	190	63	93	60
BacA	43	13	23	8.2	5.1	<6.3
BkF	260	44	79	28	41	26
BaP	380	52	110	48	52	38
DBahA	84	12	21	6	12	8.4
BghiP	440	79	160	57	62	43
IP	630	-	270	64	91	65
DBaeP	80	6.2	17	7.1	9.9	6.3
BbC	20	3.9	7	3.3	2.9	2.1
Pic	270	43	88	29	38	28
Cor	200	30	56	21	23	23

(単位: pg/m³)

表4 - 2 桑名におけるPC - 2の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	24	5.2	17	13	10	7.1
Chr	99	14	74	40	41	17
BeP	53	8.2	47	20	28	16
BbF	73	10	62	30	31	17
BacA	10	<1.6	7.1	2.1	4.0	2.3
BkF	28	4.1	25	12	13	6.7
BaP	36	4.6	30	16	17	8.0
DBahA	7.4	1.1	6.6	3.9	4.5	1.9
BghiP	50	8.1	50	12	19	9.6
IP	50	-	55	24	39	<16
DBaeP	5.7	<1.6	7.4	1.9	3.8	2.0
BbC	1.4	0.31	1.4	0.91	1.2	0.86
Pic	36	4.8	28	13	14	7.3
Cor	14	3.7	16	3.9	6.3	3.4

(単位: pg/m³)

表5 - 1 納屋におけるPC - 1の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	6.7	3.6	6.5	6.6	3.9	1.9
Chr	20	14	20	14	11	8.2
BeP	7.3	4.0	10	5.1	5.8	2.5
BbF	10	4.5	9.6	5.8	5.6	2.5
BacA	1.7	<1.6	2.6	1.9	<1.6	<1.6
BkF	3.4	1.5	2.8	2.7	2.2	1.1
BaP	8.3	3.5	5.8	5.5	4.2	2.7
DBahA	1.4	<1.0	<1.0	<1.0	1.1	<1.0
BghiP	14	9.2	13.6	7.0	9.4	5.4
IP	<16	-	<16	<16	<16	<16
DBaeP	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6
BbC	0.46	<0.26	<0.26	0.42	0.49	0.35
Pic	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	2.9	3.0
Cor	7.4	6.2	18	3.8	3.8	3.0

(単位: pg/m³)

表3 - 2 桜におけるPC - 2の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	25	3.6	12	6.3	7.2	2.9
Chr	110	10	36	10	30	14
BeP	68	6.3	30	10	17	7.2
BbF	85	11	37	10	22	10
BacA	9.1	12	4.3	1.7	<1.6	<1.6
BkF	31	3.3	13	5.0	11	4.5
BaP	41	3.9	20	8.7	14	5.9
DBahA	10.3	<1.1	3.7	1.5	2.8	1.6
BghiP	40	4.6	25	8.2	15	6.1
IP	60	-	24	<16	19	<16
DBaeP	8.0	<1.6	2.9	<1.6	3.7	<1.6
BbC	1.5	0.33	1.0	0.44	0.63	<0.26
Pic	34	3.0	13	6.0	11	4.3
Cor	12	2.0	7.8	2.0	4.9	1.7

(単位: pg/m³)

表4 - 1 桑名におけるPC - 1の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	2.7	1.1	2.3	1.8	1.7	2.1
Chr	10	<5.2	6.1	<5.2	<5.2	9.2
BeP	4.2	<2.6	4.3	<2.6	<2.6	<2.6
BbF	4.0	2.1	4.8	2.4	2.3	2.7
BacA	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6
BkF	1.7	0.79	1.3	0.66	1.0	1.3
BaP	3.1	1.1	2.2	1.3	2.1	2.8
DBahA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
BghiP	5.6	<2.6	5.0	<2.6	3.0	3.3
IP	<16	-	<16	<16	<16	<16
DBaeP	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6
BbC	<0.26	<0.26	<0.26	<0.26	0.28	0.41
Pic	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	2.2
Cor	2.6	<1.6	2.8	1.8	1.6	1.7

(単位: pg/m³)

表4 - 3 桑名におけるPC - 3の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	290	39	110	72	52	33
Chr	1000	100	350	230	170	81
BeP	710	100	250	170	110	76
BbF	860	120	400	230	150	87
BacA	160	13	53	23	13	6.8
BkF	350	49	170	90	65	37
BaP	530	46	200	110	79	48
DBahA	81	12	44	12	22	11
BghiP	620	89	360	130	110	64
IP	860	-	410	180	140	76
DBaeP	67	21	38	14	17	7.3
BbC	25	1.6	12	6.8	6.3	3.1
Pic	370	51	200	70	59	33
Cor	300	47	170	50	49	32

(単位: pg/m³)

表5 - 2 納屋におけるPC - 2の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	54	11	21	49	9.1	8.1
Chr	220	24	92	150	39	28
BeP	120	14	53	74	18	16
BbF	170	17	69	110	23	20
BacA	20	4.3	10	13	2.0	1.9
BkF	67	7.2	30	47	10	9.2
BaP	96	10	34	68	11	11
DBahA	17	1.5	8.0	14	2.8	2.1
BghiP	110	13	63	48	14	1.3
IP	180	-	62	79	16	14
DBaeP	13	<1.6	6.8	12	2.6	1.8
BbC	3.9	0.57	1.3	3.3	0.75	0.55
Pic	71	6.3	32	44	10	6.9
Cor	31	5.9	18	12	4.8	4.2

(単位: pg/m³)

表5-3 納屋におけるPC-3の測定結果

	測定年月					
	2008.1	2008.2	2008.3	2008.4	2008.5	2008.6
BaA	450	120	230	210	82	110
Chr	1300	230	580	640	220	260
BeP	730	150	340	320	91	110
BbF	1100	180	480	510	120	130
BacA	190	30	70	31	17	31
BkF	440	83	220	180	41	43
BaP	720	120	280	250	47	62
DBahA	120	13	37	21	5.7	7.4
BghiP	880	190	480	250	32	53
IP	1500	-	450	300	<42	<63
DBaeP	85	<4.1	38	22	4.4	<6.3
BbC	35	5.1	15	10	0.95	1.2
Pic	390	59	220	120	9.6	10.4
Cor	360	70	190	60	<1.6	6.8

(単位: pg/m³)

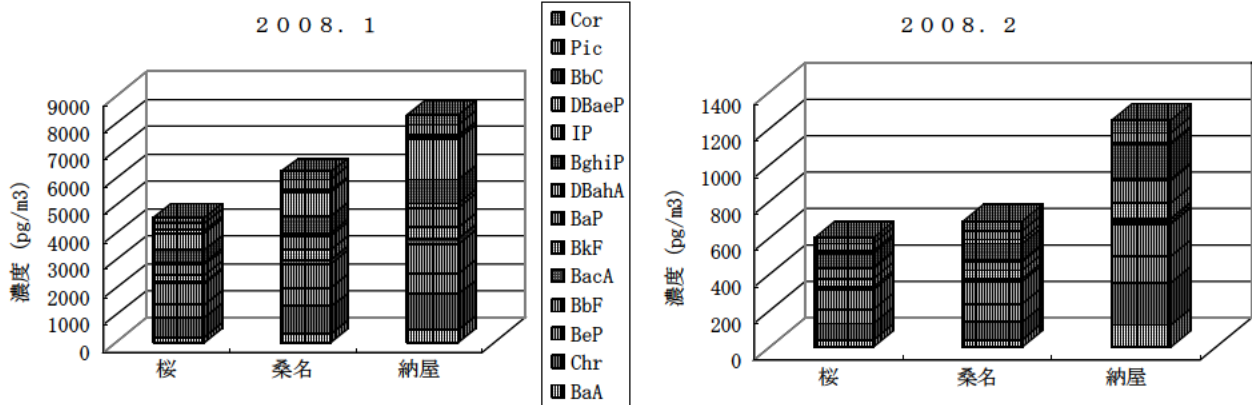


図6-1 2008年1, 2月のPC-3の測定結果

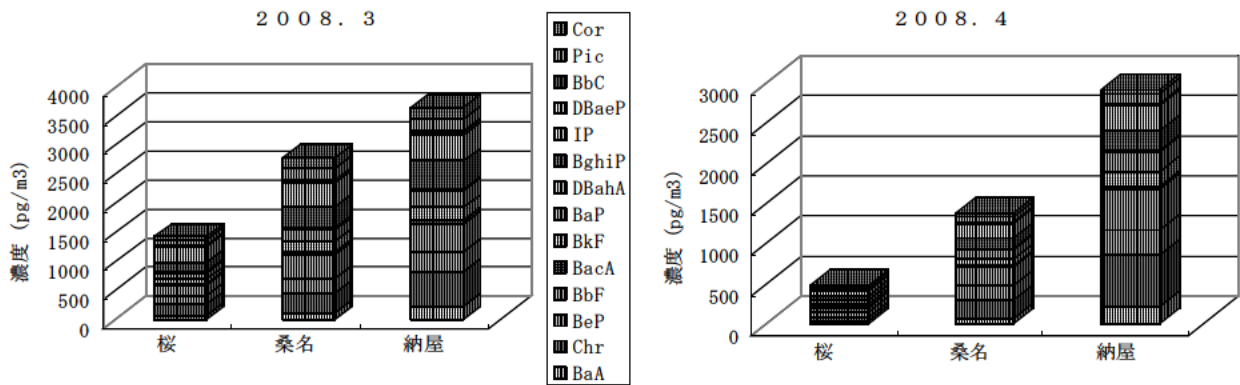


図6-2 2008年3, 4月のPC-3の測定結果

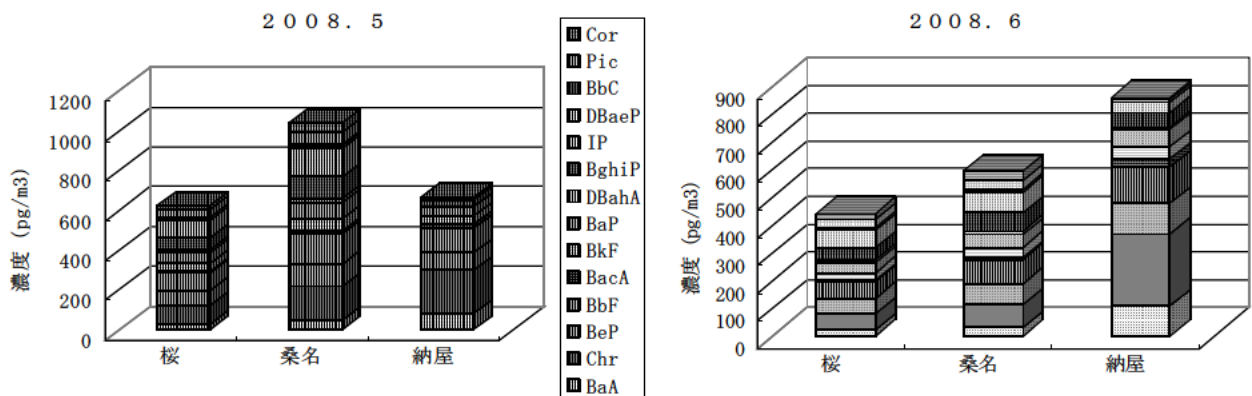


図6-3 2008年5, 6月のPC-3の測定結果

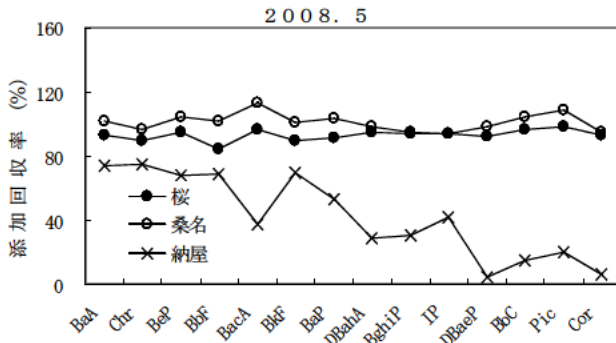


図7 PC-3の添加回収率（5月）

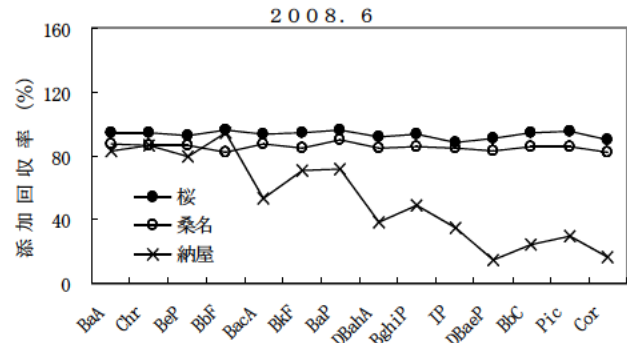


図8 PC-3の添加回収率（6月）

まとめ

PCI サンプラーを用いて三重県北勢地域の 3 地点において浮遊粒子状物質中に含まれる PAH の抽出条件等の検討を行い、下記の知見を得た。

1. PC-1,2 のフィルタに捕集された粒子からの PAH 抽出にはフィルタ 1 枚当たりジクロロメタン 15mL で十分であることがわかった。

2. PC-3 のフィルタに捕集された粒子からの PAH 抽出にはジクロロメタン 15mL で不十分なケースがあった。そのため、フィルタを半分当たりジクロロメタン 20mL で抽出を行ったところ PC-3 のフィルタについても、一応の実態調査を行うための添加回収率は十分になった。

3. 実態調査を行っている納屋のみで PAH 濃度が他の地点に比べて低く、添加回収率の低い月があった。そのため PC-3 のフィルタ半分当たりジクロロメタンを 30mL に増やして抽出を行うと若干の添加回収率の向上がみられたが、実態調査を行に十分な添加回収率は得られなかった。今後は、高速溶媒抽出装置等を用いた抽出方法を検討し納屋の PC-3 フィルタの添加回収率を改善するよていである。

4. 2008 年 1 月～6 月の PAH 実態調査の結果、納屋の PC-3 の添加回収率に一部不十分な月はあるものの、粒子中の PAH 濃度は各地点とも 1 月に比較的高く 6 月にかけて減少傾向を示した。

今後は、納屋の PC-3 の添加回収率を改善し北勢地域の 3 地点について環境大気中浮遊粒子状物質中に含まれる PAH 濃度を詳細に解明する予定である。

文献

1)塚田 進, 山川雅弘, 西山 亨, 小山善丸: 浮

遊粒子状物質の大気汚染について (2) - 粒子中の内容成分について -, 三重保環研年報, 第 9 号, 41-48(2007).

2)環境庁大気保全局大気規制課: 有害大気汚染物質測定法マニュアル (水銀・ベンゾ [a] ピレン) (平成 11 年 3 月).

3)関本順之, 吉村博文: 大気環境中における多環芳香族炭化水素の挙動, 佐賀県環境センター所報, 第 18 号, 21-26(2006).

4) 生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究検討委員会: 生活環境中の汚染物質測定マニュアル.

5)高橋ゆかり, 雨谷敬史, 松下秀鶴: 室内粉塵中の発癌 関連多環芳香族炭化水素の多成分同時高感度自動分析法, 環境化学, 7, 4,821-829.

6)田辺顕子: GC/MS による浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素類及び n-アルカン類の分析 - 超音波抽出溶媒の検討と環境試料への適用 -, 環境化学, 7, 4,841-849.

7)天野冴子, 星 純也, 佐々木裕子: 都内環境大気における多環芳香族炭化水素類について, 東京都環境科学研究所年報, 94-98(2004).

8)岸田真男, 今村 清, 服部幸和, 藤森啓一, 西村泰樹: PM2.5 及び気体状多環芳香族炭化水素類の捕集方法の検討, 第 16 回環境化学討論会講演要旨集, 564-565(2007).

9)今村 清, 岸田真男, 服部幸和, 藤森啓一: 大阪府における PM2.5 中及び気体状多環芳香族炭化水素類の調査, 第 16 回環境化学討論会講演要旨集, 586-587(2007).