

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 (2) - 微小粒子からの多環芳香族炭化水素類の抽出について -

佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contained in Suspended Particulate Matter () - Extraction Method of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Fine Particulate Matter -

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

微小粒子に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)について、北勢地域の 3 地点(納屋, 桑名, 桜)の試料についてジクロロメタン超音波抽出法で前処理を行ったところ、桑名, 桜に比べ納屋の PAHs の抽出率および添加回収率が低かったことを前報¹⁾で報告した。そのため、今回はトルエンを抽出溶媒に用いて高速溶媒抽出装置による納屋の PAHs の抽出率および添加回収率の改善を図ったところ、桑名, 桜と同程度の良好な抽出率および添加回収率を得ることができた。また、納屋のジクロロメタン超音波抽出法では PAHs の抽出率・添加回収率が低く、その要因を検討したところ、桑名, 桜に比べて微小粒子中に含まれる元素状炭素濃度が高いことによる影響と考えられた。2008 年 8 月 ~ 2009 年 3 月の PAHs の実態調査の結果、桑名, 桜に比べ納屋が全ての月で高く、今回の調査期間内では 3 地点とも 12 月の PAHs 濃度が最も高かった。

キーワード：微小粒子, 多環芳香族炭化水素類, 高速溶媒抽出装置, 元素状炭素
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

2007 年度から自動車 NOx・PM 法の対策地域である北勢地域内の 3 地点(納屋, 桑名, 桜)において、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微小粒子中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の調査を行っている。PAHs の前処理は、当初は有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾(水銀・ベンゾ(a)ピレン)に従ってジクロロメタン超音波抽出法で行っていた。その結果、3 地点のうち桑名, 桜の微小粒子から PAHs は良好な抽出率・添加回収率を得ることができたが、納屋の微小粒子からの PAHs の抽出率・添加回収率が不十分であった。

本報では、納屋の微小粒子からの PAHs の抽出率および添加回収率の改善を図ることを目的として、抽出溶媒としてトルエンを用いた高速溶媒抽出装置による抽出法を検討するとともに、同法により 2008 年 8 月 ~ 2009 年 3 月における 3 地点の微小粒子中の PAHs 濃度の実態調査を行ったので報告する。

調査方法

1. 調査地点

図 1 に示す自動車 NOx・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 地点の概要は次のとおりである。

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）。

桑名は住宅地区の桑名市上野浄水場内にあり、直接には自動車排ガス等の影響は受けにくい地点である（一般環境大気測定局：桑名市大字上野 283）。

桜は保健環境研究所敷地内で鈴鹿山麓にあり、近傍発生源の影響は受けにくい地点である（四日市市桜 3684-11）。

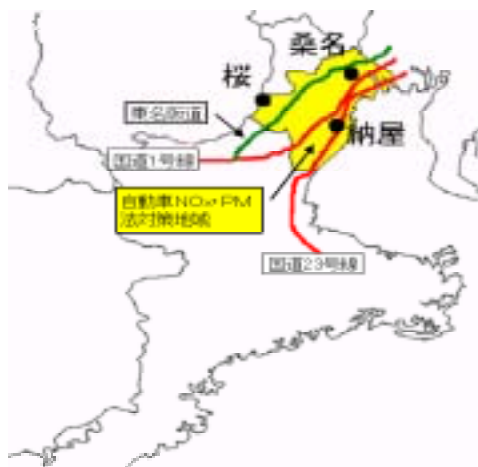


図 1 調査地点

2. 調査対象物質

以下に調査対象とした PAHs14物質の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(ghi)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)

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 AccuStandard 社製の原体から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 PAHs 標準液を調製した。

・トルエン、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：ミリQ水 (MILIPORE)を使用した。

・ジメチルスルホキシド：和光純薬

2) 装置・器具

・高速溶媒抽出装置(ASE-200)、11mL 抽出セル：ダイオネクス(株)製

・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 (10cm × 4.6mm、粒子径 3μm)

・PCI サンプラー：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。

・石英繊維フィルタ：PALLFLEX PRODUCTS CORP (25000QAT-UP) SIZE 47×20, 47mm

・石英繊維ろ紙：PALLFLEX PRODUCTS CORP SIZE 203×254mm

・0.2μm フィルタ：ADVANTEC 製 DISMIC-13 HP を使用した。

4. 採取・分析方法

1) 試料採取

石英繊維フィルタ（以下フィルタと略）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、装着したフィルタに粒径 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-3 のフィルタに捕集された微小粒子について抽出条件等の検討と濃度の測定を行った。

2) 抽出方法

ジクロロメタン超音波抽出法²⁻⁸⁾は、有害大

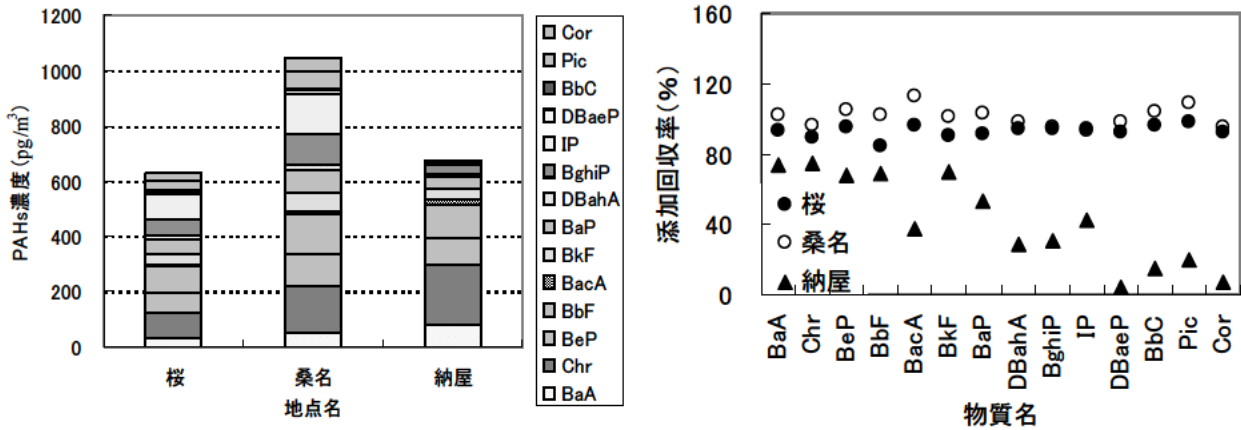


図 2-1 2008年5月の微小粒子中のPAHs濃度と添加回収率

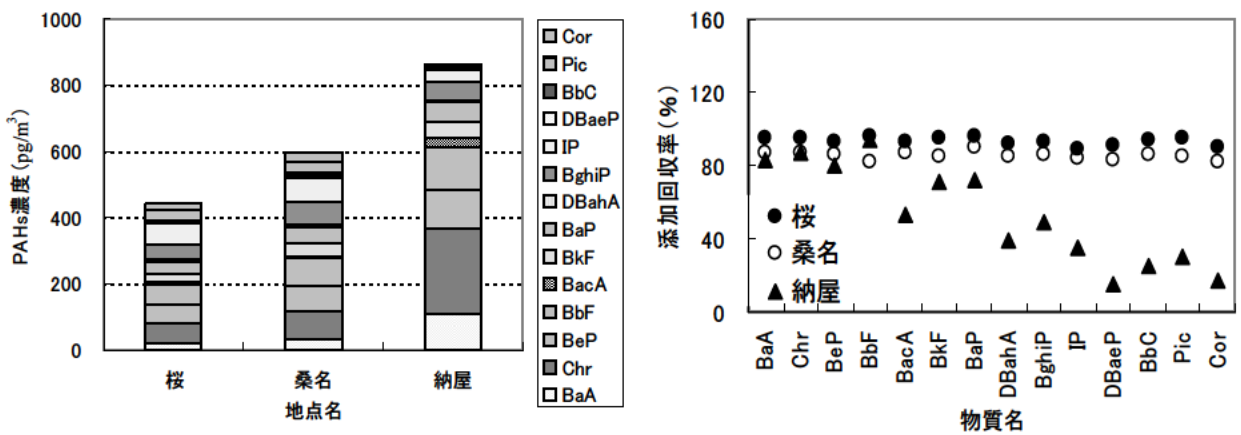


図 2-2 2008年6月の微小粒子中のPAHs濃度と添加回収率

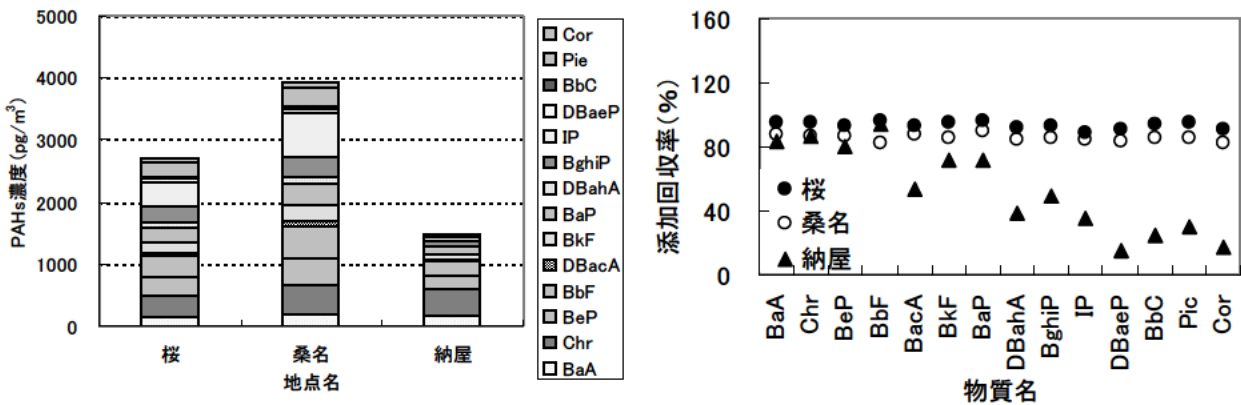


図 2-3 2008年7月の微小粒子中のPAHs濃度と添加回収率

(a)ピレン) に従って行った。サンプリングを行ったフィルタを2分の1,あるいは4分の1に分割,細かく裁断後,遠心沈殿管(50mL)に入れ,ジクロロメタン 15 ~ 30mLを加え,20分間超音波処理をして対象物質の抽出を行った。この抽出液を3000rpmで20分間遠心処理を行い,上澄み液 10mLをスピッツ管に分取した。その

後,ジメチルスルホキシドを30μL添加し,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った。アセトニトリルに再溶解後,1mLにメスアップし,0.2μmフィルタでろ過したものを分析溶液とした。

トルエン高速溶媒抽出法は,サンプリングを行ったフィルタを2分の1,あるいは4分の1

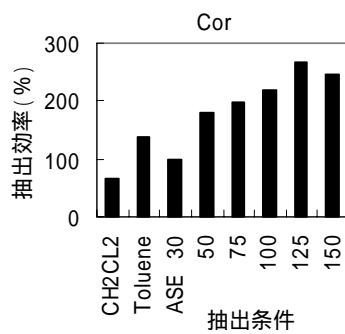
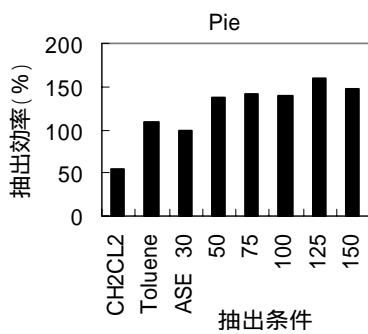
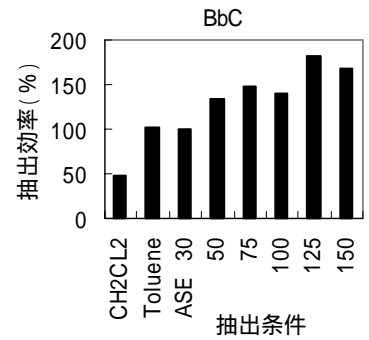
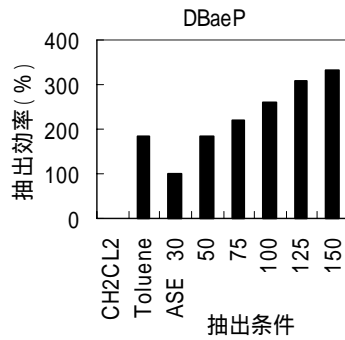
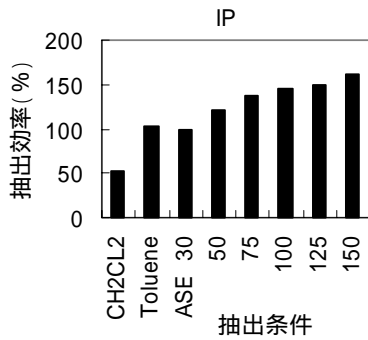
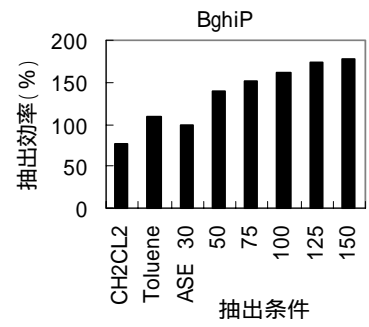
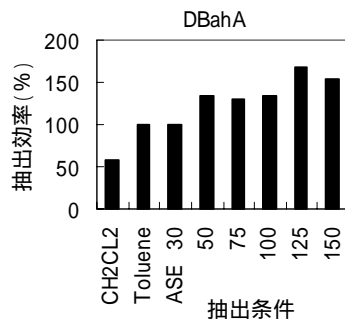
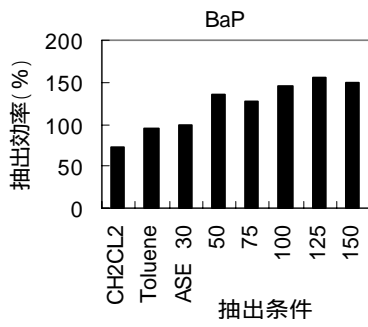
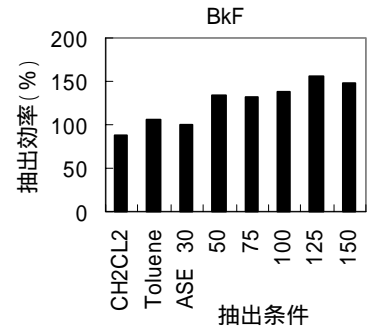
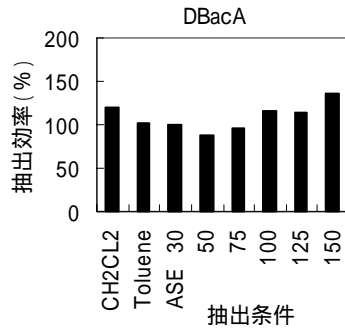
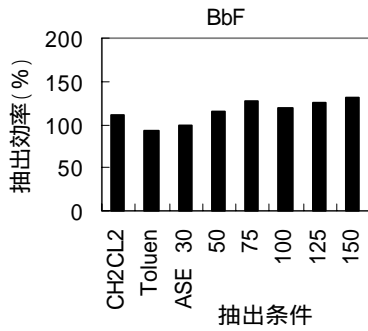
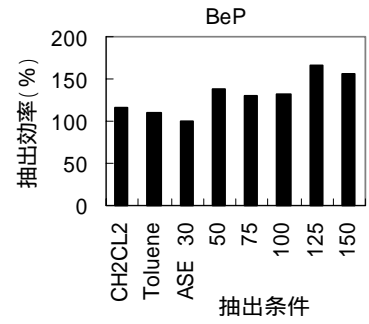
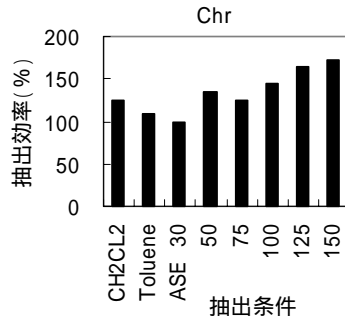
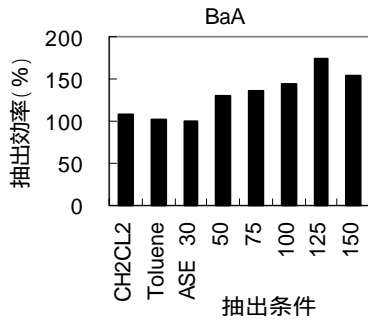


図3 高速溶媒抽出条件の検討
 (抽出条件の30,50,75,100,125,150はそれぞれ温度()を示す.)

に分割，細かく裁断後，あらかじめ高速溶媒抽出装置で洗浄した抽出セル(11mL)に入れ，対象物質の抽出を行った．抽出は，抽出セルに溶媒を充填 加熱後・高圧状態で静置 抽出溶媒の50%量を溶出する行程を 3 回繰り返す，最後にセル内をパージし全量の溶出を行う．この抽出液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮後，スピッツ管に移し，ジメチルスルホキシドを30μL 添加した．その後の操作はジクロロメタン超音波抽出法と同様に行った．

3) 分析条件

前処理を行った分析溶液は，前報¹⁾の条件のとおり HPLC-FLD で分析を行った．

検討および結果

1. ジクロロメタン超音波抽出法の問題点

前報ではジクロロメタン超音波抽出法で前処理を行った PAHs 濃度は2008 年 1 ~ 4 月までは，納屋，桑名，桜の順に高かったが，図 2-1 に示すとおり 5 月の納屋の測定結果が桜，桑名の結果に比べて同程度か低かった．その原因を検討するために，5 月の残りのフィルタの半分に PAHs 標準液を添加し，回収率の測定を行った．その結果，図 2-1 に示すとおり桜，桑名では添加回収率が100%前後あったが，納屋については添加回収率が低く，DBaP, Cor 等の物質はほとんど回収されなかった．次に 6 月は，フィルタの半分に PAHs 標準液を添加し，別の半分には何も添加せずにジクロロメタン 30mL で PAHs の前処理を行った．その結果，図 2-2 に示すとおり PAHs 濃度は納屋，桑名，桜の順に高い結果になったが，添加回収率について納屋は 5 月に比べて 6 月は少し改善しているものの桑名，桜に比べて低かった．添加回収率の改善を図るため，7 月は抽出溶媒のジクロロメタンの割合をさらに増やして検討を行った．フィルタの 4 分の 1 に PAHs 標準液を添加し，別の 4 分の 1 には何も添加せずにジクロロメタン 30mL で PAHs の前処理を行い測定した．その結果，図 2-3 に示すとおり 5 月同様に納屋では，桑名，桜に比べて PAHs の濃度・添加回収率が低く，抽出溶媒の増量では回収率の改善が図れなかった．

2. トルエン高速溶媒抽出法の検討

これまでの検討結果から納屋の試料をジクロロメタン超音波抽出法で行うことは困難と考え，トルエン高速溶媒抽出法（高圧状態で加熱する

ことにより沸点以上の高温で試料に抽出溶媒を共存させて抽出効率を向上できる方法）による PAHs の前処理の検討を行うことにした．条件の検討は，抽出溶媒にトルエンを使用し，抽出温度を 30, 50, 75, 100, 125, 150 として行った．

高速溶媒抽出条件の検討は，納屋において石英繊維ろ紙をハイポリウムエアサンプラーに装着し，吸引流量 990L/min で 48 時間採取した後，32mm 径のポンチで円形(約 8.0cm²)に切り抜いたものを試料として使用した．試料を細かく裁断後，11mL 用の金属性抽出セルに入れ，各温度条件でトルエンを用いて高速溶媒抽出を行った．高速溶媒抽出の結果とジクロロメタン(CH₂Cl₂)・トルエン超音波抽出法の結果を物質毎に図 3 に示す．抽出効率は，30 での高速溶媒抽出量を 100%として計算した．物質によって差があるものの，抽出溶媒はジクロロメタンよりトルエンが，抽出温度は高い方が抽出効率が高い傾向であった．この結果から抽出温度は 125 とした．次に高速溶媒抽出での PAHs の抽出回数の検討を行った．標準を添加していない試料と標準を添加した試料について 3 回高速溶媒抽出を行い，抽出された全量を 100%とした時の抽出回数毎の抽出割合を表 1 に示す．抽出回数については，試料と PAHs の標準を添加した試料ともに 1 回で Cor を除いてほぼ 95%以上抽出できていることがわかった．Cor は，1 回での抽出率は約 90%と他の PAHs より低いが，実試料については 1 回で抽出を行うこととした．

表 1 抽出回数毎のPAHs の抽出割合(単位：%)

PAHs	標準無添加			標準添加		
	抽出回数			抽出回数		
	1	2	3	1	2	3
BaA	95	4	1	98	2	0
Chr	95	4	1	98	2	0
BeP	97	3	0	98	1	1
BbF	97	3	0	98	2	0
DBaC	100	0	0	98	2	0
BkF	96	3	1	98	2	0
BaP	94	4	2	98	2	0
DBaH	96	4	0	98	2	0
BghiP	94	5	1	96	3	1
IP	96	4	0	95	4	1
DBaE	100	0	0	94	5	1
BbC	94	6	0	97	3	0
Pie	96	4	0	97	3	0
Cor	88	9	3	93	5	2

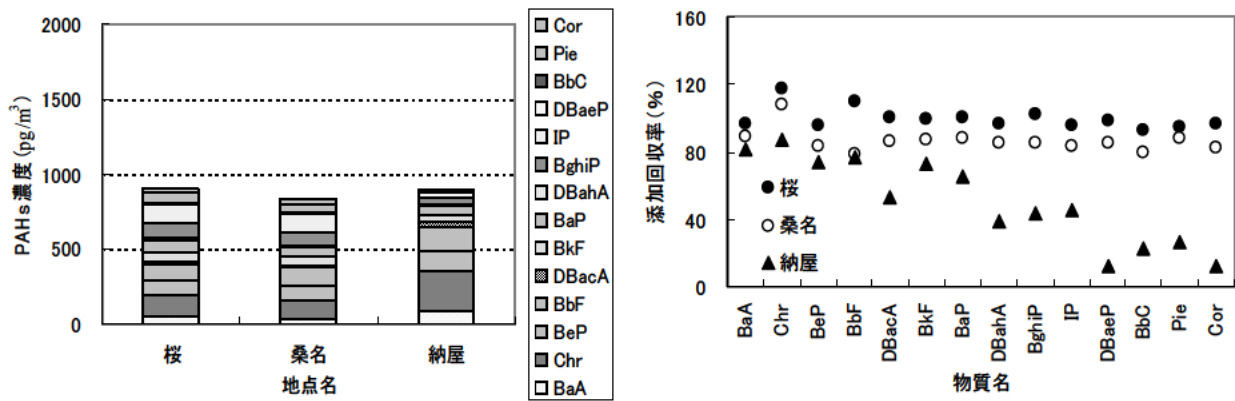


図 4-1 ジクロロメタン超音波抽出法による微小粒子中の PAHs 濃度と添加回収率

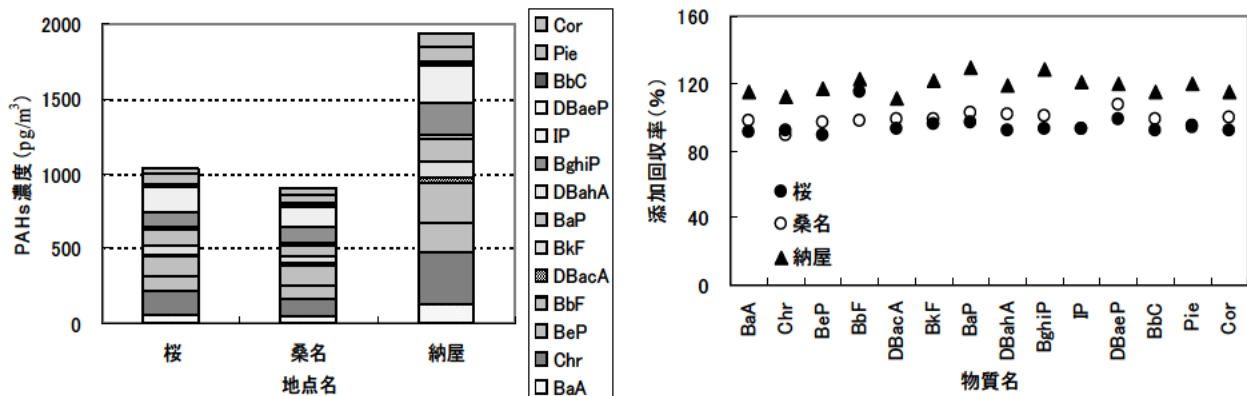


図 4-2 トルエン高速溶媒抽出法による微小粒子中の PAHs 濃度と添加回収率

実試料の検討結果，PCI サンプラーを用いてサンプリングした納屋，桑名，桜のフィルタを4分の1に切断した試料に PAHs 標準液を添加し，別の4分の1には何も添加せずにジクロロメタン超音波抽出法，トルエン高速溶媒抽出法で前処理を行った結果を図4に示す。これまでの傾向のとおり，桑名，桜は両抽出法において添加

回収率，検出濃度の差はあまりなかったが，納屋においてはジクロロメタン超音波抽出法に比べ，トルエン高速溶媒抽出法が検討結果のとおり，添加回収率が100%前後となり，検出濃度が桑名，桜に比べ高くなった。今回の検討で決定したトルエン高速溶媒抽出法の条件を表2に示す。

3. 実態調査結果

2008年8月～2009年3月について今回の検討で決定したトルエン高速溶媒抽出法で測定を行った微小粒子中の PAHs の調査結果を図5-1, -2, -3, -4と8～10月の添加回収率を図6-1, -2, -3に示す。8～10月の添加回収率は納屋，桑名，桜ともにほぼ100%前後で，ジクロロメタン超音波抽出法に比べ良好な回収率を示した。8～3月の実態調査結果は，桑名，桜に比べ納屋が PAHs 濃度の差の大小はあるが全ての月で高く，今回の調査期間内では3地点とも12月の濃度が最も高かった。PAHs 物質毎の挙動については，今後検討していきたい。

表 2 高速溶媒抽出条件

抽出セルサイズ	: 11 mLセル
抽出溶媒	: トルエン
抽出温度	: 125℃
保持圧力	: 1500 psi
初期加熱時間	: 6分間
静置時間	: 5分間
フラッシュ容量	: 150%
加熱回数	: 3回
ページ時間	: 120秒
合計抽出時間	: 25分/検体
溶媒使用量	: 約30 mL/検体

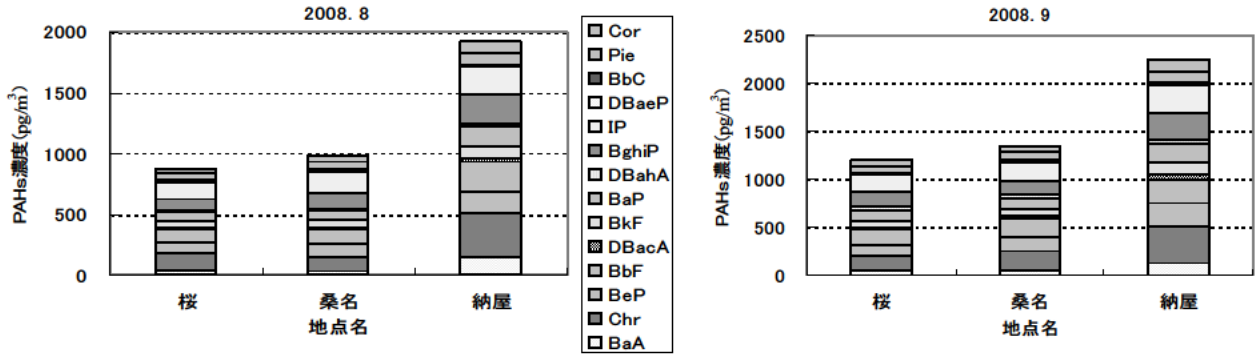


図 5-1 2008年8, 9月の微小粒子中のPAHs濃度

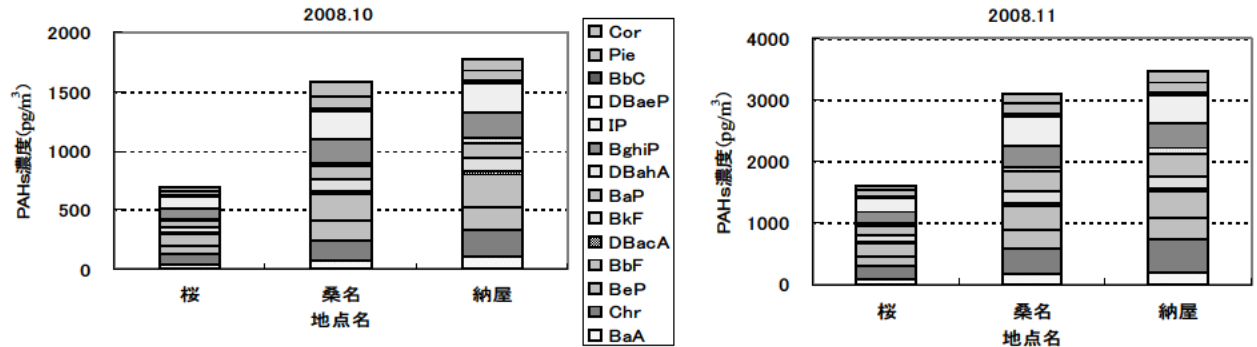


図 5-2 2008年10, 11月の微小粒子中のPAHs濃度

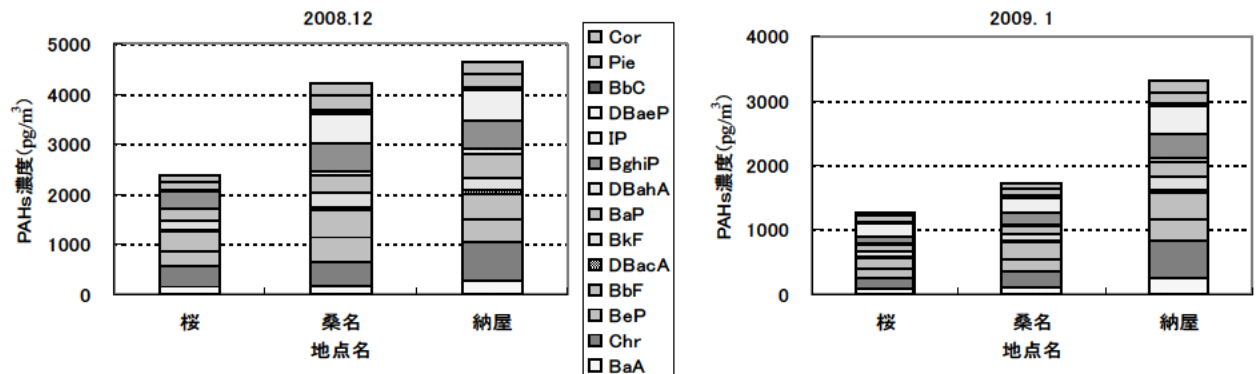


図 5-3 2008年12, 2009年1月の微小粒子中のPAHs濃度

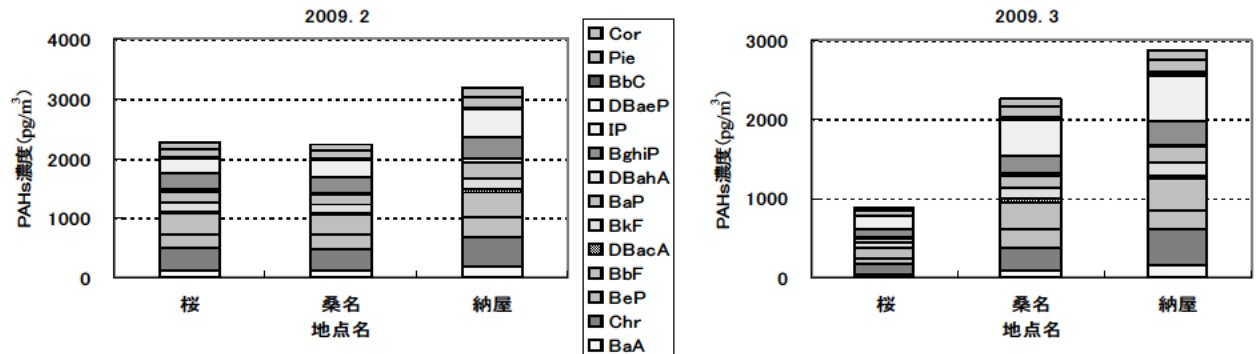


図 5-4 2009年2, 3月の微小粒子中のPAHs濃度

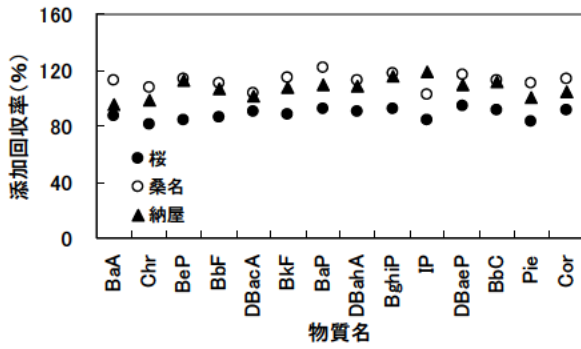


図 6-1 2008 年 8 月の添加回収率

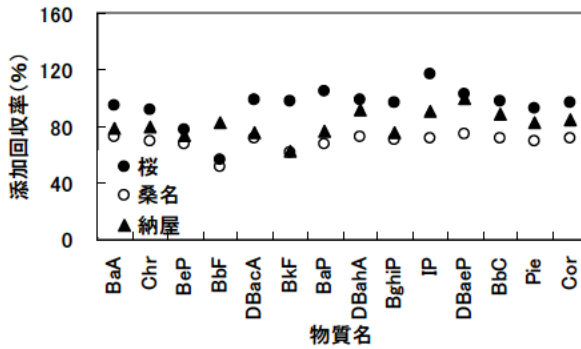


図 6-2 2008 年 9 月の添加回収率

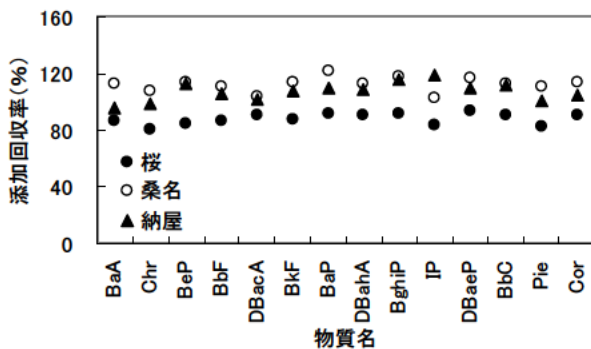


図 6-3 2008 年 10 月の添加回収率

考 察

ジクロロメタン超音波抽出法では桑名、桜に比べて納屋の微小粒子中の PAHs の抽出率および添加回収率が低く、DBaeP, Cor 等がほとんど抽出されなかった。その原因を明らかにするために、微小粒子中の内容成分（元素状炭素、有機炭素、イオン、金属成分等）について納屋、桑名、桜について比較を行った。2005 年度に行った 4 回の納屋、桑名、桜の内容成分の調査結果¹²⁾を図 7-1, -2, -3 に示した。結果を比較したところ元素状炭素の濃度が、納屋では桑名、

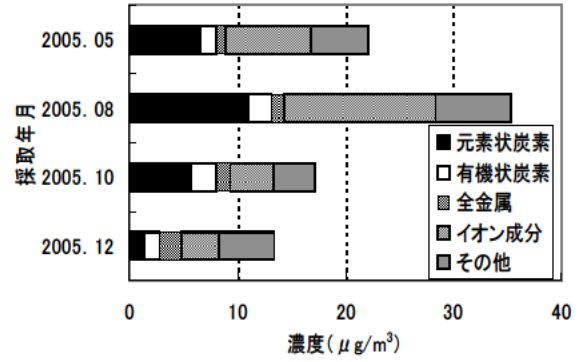


図 7-1 納屋の微小粒子中の内容成分

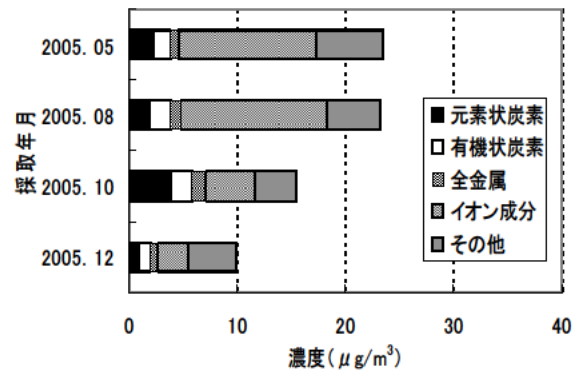


図 7-2 桑名の微小粒子中の内容成分

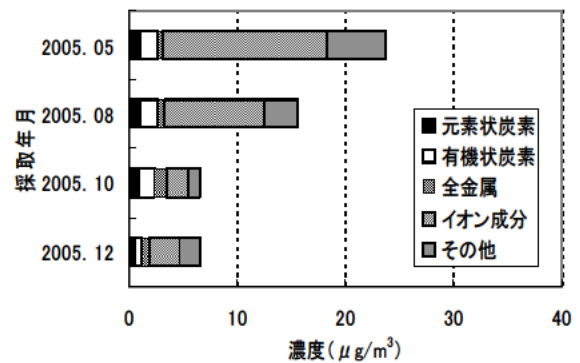


図 7-3 桜の微小粒子中の内容成分

桜に比べて高く、他の成分については 3 地点間に大きな違いはなかった。そのため、納屋の抽出率および添加回収率の低い原因は桑名、桜に比べて濃度の高い元素状炭素が何らかの影響を与えていると考えられた。

ま と め

微小粒子中に含まれる PAHs について抽出条件の検討および実態調査を行った結果、次の知見が得られた。

1. 前報で報告したとおり、ジクロロメタン超

音波抽出法による納屋の微小粒子中からの PAHs の抽出率および添加回収率は、桑名、桜に比べて低かった。

2. 納屋の微小粒子中からの PAHs の抽出率および添加回収率の向上を図るためにトルエン高速溶媒抽出法の検討を行い、良好な結果を得ることができた。

3. ジクロロメタン超音波抽出法とトルエン高速溶媒抽出法の比較を行ったところ、これまでの傾向のとおり、桑名、桜は両抽出法において添加回収率、検出濃度の差はあまりなかったが、納屋においてはジクロロメタン超音波抽出法に比べトルエン高速溶媒抽出法で行うことにより添加回収率、検出濃度を改善することができた。

4. ジクロロメタン超音波抽出法による納屋の PAHs の抽出率および添加回収率が低い原因は、桑名、桜に比べ元素状炭素の濃度が高く、それが何らかの影響を与えていると考えられた。

5. 2008 年 8 月～2009 年 3 月の実態調査の結果、PAHs 濃度は、桑名、桜に比べ納屋が全ての月で高く、調査期間内では 3 地点とも 12 月の濃度が最も高かった。

今回の検討で納屋における微小粒子中からの PAHs の抽出率および添加回収率を改善することができた。

文 献

- 1) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸: 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 - , 三重保環研年報, 第 10 号, 62-68(2008) .
- 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(1997) .
- 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および 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(1997) .
- 7) 岸田真男, 今村 清, 服部幸和, 藤森啓一, 西村泰樹: PM2.5 およ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) .
- 8) 今村 清, 岸田真男, 服部幸和, 藤森啓一: 大阪府における PM2.5 中およ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) .
- 9) 天野冴子, 星 純也, 佐々木裕子: 粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類 (PAHs)の抽出法の検討と高速溶媒抽出装置 (ASE)の適用の可能性, 東京都環境科学研究所年報, 161-168(2004) .
- 10) 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) .
- 11) 天野冴子, 山崎くみ子, 星 純也, 佐々木裕子: 粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)の抽出法の検討と高速溶媒抽出装置(ASE)の適用の可能性(), 東京都環境科学研究所年報, 102-107(2005) .
- 12) 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) .