

# ガス状多環芳香族炭化水素の測定について

菅 邦子 青木 一幸 泉川 碩雄

## 1 はじめに

浮遊粒子状物質中の多環芳香族炭化水素（以下PAHsと示す）を捕集する方法として、ハイボリュームエアサンプラーは広く利用されているが、捕集されたPAHsとO<sub>3</sub>やNO<sub>2</sub>のガス状汚染質が漏紙面上で反応してキノンやニトロ化合物を生成して損失が起きること<sup>1)2)</sup>またO<sub>3</sub>や紫外線の影響でPAHsの減少が生ずること<sup>3)4)</sup>さらにPuppら<sup>5)</sup>の平衡蒸気圧の詳細な測定結果よりガス状PAHsの存在の可能性が示唆され、蒸発による損失が予想されている。そして採取時の損失が、<sup>14</sup>C-ラベルしたベンゾ(a)ピレン(B(a)P)を用いたPetersの研究<sup>3)</sup>によれば、24時間平均75%の減少に達するという報告もある。

しかしながらガス状PAHsの捕集は難しく、その測定例<sup>6)10)12)</sup>は極めて少ないのが現状である。そこで筆者らは、まずガス状PAHsを捕集するための方法を検討したところ、従来の方法よりも容易に高度感で測定する方法を見出すことができ、また実際の環境測定に 응용を試みたのであわせて報告する。

ガス状の広範囲なPAHsを捕集する方法として、通気抵抗が少ないポリウレタンフォームを利用する方法<sup>6)</sup>、漏紙表面上に植物性油(glycero tricaprilate)を塗布する方法<sup>7)</sup>、常温で有機化合物の捕集に用いられているPorapak P・Chromosorb 101やTenax-GC等の吸着剤を利用する方法<sup>8)9)10)</sup>がある。

ポリウレタンフォームは、多量に試料を採取できるがガス状汚染質との反応が無視できないこと、また前処理や試料の抽出をソックスレー法(8時間:48時間)で行い時間がかかる上に、抽出物の濃縮(12時間)にも時間を要する欠点があり、植物性油を塗布する方法は、捕集後PAHsを分析する前に油を分解する必要があって、分析操作が煩雑となるなどの問題が

ある。そこで筆者らは、吸着剤を利用する方法について検討を加えた。

吸着剤としては種々の有機化合物の捕集に用いられ、高沸点化合物を熱で脱離する時の温度に耐えられ、かつ大気中の湿度の影響を受けにくいTenax-GCを利用した。従来TenaxからのPAHsの抽出はソックスレー法が用いられていたが、これを真空昇華法に変えたところ、大巾に抽出時間を短縮することができ、その上濃縮操作も不要となった。

## 2 試験方法

### (1) 試料採取

ローボリュームサンプラー(愛知時計ATP-A2)に、オープンフェース(採取面55mm $\phi$ )のフィルターホルダーと図1に示すTenax-GC管(35~60 mesh, 全量2.62gr)2本を直列に接続し、大気を平均15.5 l/min, 連続24時間吸引して石英繊維漏紙(Pallifex 2500 QAST)上に浮遊粒子状物質を採取し、ガス状PAHsはTenax-GC管に捕集し試料とした。吸引速度は、漏紙をTenax-GC管の間にローターメーターを挿入して、試料の採取前後で測定した。

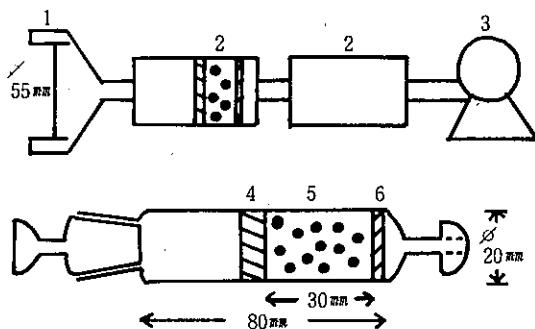
### (2) 採取場所

東京都公害研究所屋上(千代田区)地上12m

### (3) 抽出・分離および定量

浮遊粒子状物質中のPAHsの抽出・分離および定量は、真空昇華・2層1次元薄層クロマトグラフィー・けい光分光法<sup>11)</sup>で行った。

Tenax-GCからのガス状PAHsの抽出も真空昇華法を用い、290°Cで30分間 $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mm Hgの条件で各段毎に2回抽出し、抽出物を400 $\mu$ lのベンゼンに溶解した。その一部を浮遊粒子状物質中のPAHsと同様に分離定量した。なおTenaxの前



- 1. フィルターホルダー
- 2. Tenax-GC管
- 3. Low-vol用エアポンプ
- 4. ガラスウール
- 5. Tenax-GC (35~60 mesh)
- 6. G-1ガラスフィルター

図1 サンプルング装置

処理は、図1に示したTenax管内70mmまで充填剤をつめ、N<sub>2</sub>ガスを連続的に流しながら290℃で一晩電気炉内に放置して行った。

### 3 結果および考察

#### (1) Tenax-GCの前処理法

Tenax-GCの前処理法として、メチルアルコール溶液でソックスレー抽出(8時間)後溶媒を除去してから、使用前1時間程加温したN<sub>2</sub>ガスを流して使用する方や、ほかにRussellら<sup>8)</sup>がフェノールや種々のハロゲン化芳香族炭化水素をTenax-GC管(内径0.48mm長さ81.3mm 60~80mesh)で捕集する際に用いたN<sub>2</sub>ガスを30ml/min流しながら一晩最高耐熱温度で洗浄した例がある。

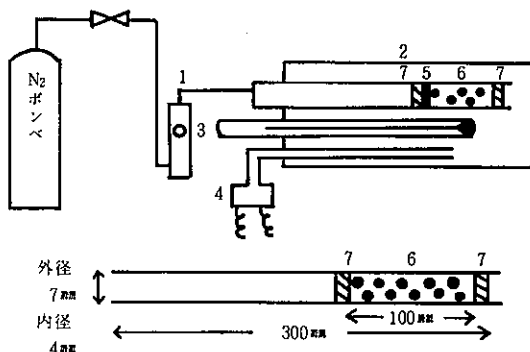
そこで筆者らは、図1に示す外径20mm長さ80mmの管に、Tenax-GC 6.11gr充填し、290℃で一晩連続してN<sub>2</sub>ガスを30ml/min流し、洗浄する方法を用いた。なお試料と同様に分析した結果、妨害物質は確認されなかった。

#### (2) Tenax-GCの破過特性

PAHsのような蒸気圧の低い物質の破過点を常温で決定することは、極めて難しいことである。そこで常温より高い温度で破過点を測定し、これを常温に外挿するという方法で、B(a)Pの破過容量をもとめた。

直径4mmの円形漏紙にB(a)Pのメチルアルコール溶液を滴下し、溶媒をN<sub>2</sub>ガスで蒸発させたのち、これをTenax-GC管のN<sub>2</sub>ガス流入口の先端部に置き、

図2のように260℃の恒温槽内に、0.21grのTenaxを充填した管を入れ、N<sub>2</sub>ガスを20ml/min流してB(a)PをTenaxに吸着させた。そのあと下記の温度条件下N<sub>2</sub>ガスを平均95ml/min流し、試料をブラックライト(3,570nm)で照射し、試料の発するけい光バンドの移動速度から破過容量をもとめた。なお炉内温度が一定になるまでの間は、N<sub>2</sub>ガスは流さなかった。



- 1. ローターメーター
- 2. 電気炉
- 3. 温度計
- 4. 熱電対
- 5. 試料用漏紙
- 6. Tenax-GC (35~60 mesh)
- 7. ガラスウール

図2 Tenax-GCの破過容量をもとめるための装置

破過容量と温度の関係は、B(a)P量2.87μg(287.2μg/mlの溶液を漏紙に10μl滴下)について、温度を207.5℃, 228℃, 239.5℃, 264℃と変化させてもとめた。その結果吸着剤の破過容量(VL)の値と絶対温度の逆数値との間で、図3に示すほぼ直線関係が得られた。なお図3の破過容量は、図2の装置を用いてTenax 0.21grに対して得られた値を、実際の捕集に使用したTenax量2.62grに換算した値である。

環境測定を行った時の日平均気温の最高が30.5℃で、漏紙面の温度が気温より最大10℃高かったことから、40℃での破過容量を外挿法でもとめたところ、その値は75,000mlとなった。捕集に供したTenax管の吸引ガス量の平均値が2.40mlであったことより、B(a)Pに関してはまだ充分捕集できる余裕のあることが確認された。

#### (3) Tenax-GCからのB(a)Pの脱離法

真空昇華によるPAHsの脱離法を検討するために、Tenax-GCにB(a)Pを吸着させ、次いでこれを真

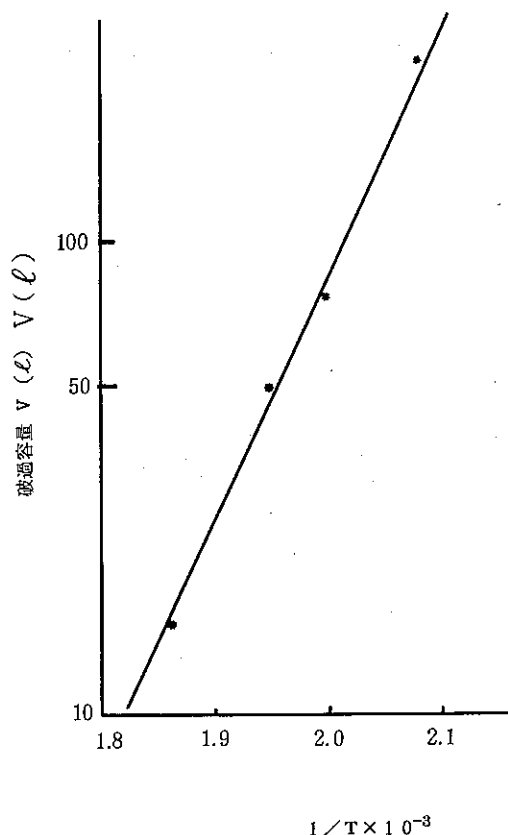


図3 破過容量の温度依存性

真空昇華にかけ回収率を見た。Tenax-GC(図1参照)へのガス状B(a)Pの吸着は、管の内径(直径1.8mm)に等しい大きさの円形漏紙にB(a)Pの287.2 μg/mlのベンゼン溶液を10 μℓ滴下し、溶媒をN<sub>2</sub>ガスで蒸発させたのちこれをTenax管に挿入し、Tenaxの先端に密着させ、260℃で5分間N<sub>2</sub>ガスを200 ml/min流してB(a)PをTenaxの方へ移行させる方法で行った。こうしてTenax-GC管の充填剤に試料を吸着させたものを検体として、真空昇華法によりB(a)Pを脱離後、ジメチルスルホキシド(DMSO)に溶かし、直接けい光分光光度計で一定波長のもと定量した。

真空昇華は各温度で、10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-3</sup> mmHgの条件下30分間ずつ3回行った。その結果を表1に示す。表より真空昇華の温度が高い程回収率も高く、時間も短時間で済むことがわかった。280℃で30分間真空昇華をすればB(a)Pの脱離は十分であるが、余裕を見て290℃30分という条件を選択した。

表1 B(a)PのTenax-GCからの回収率

真空昇華温度	炉内温度	230℃	260℃	280℃	300℃
回収率(%)	30分	24.7	70.0	99.2	100.0
	60分	36.4	76.0	99.7	100.0
	90分	47.0	84.5	99.8	100.0

(4) 環境測定への適用

当研究所屋上で1981年7月に11回、図1に示す装置を用いて捕集した浮遊粒子状物質中およびガス状PAHsの分析結果を表2に示す。そして表2には、気温やオキシダント濃度および浮遊粒子状物質濃度の日平均値と最高値も載せた。

この他のPAHsとして、ベンゾ(b)フルオランテン、インデノ(1,2,3-c,d)ピレン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)アンフラセン、フルオランテン、ベリレンを標準物質の薄層クロマトグラフィーのR<sub>f</sub>値と一部けい光スペクトルの一致から存在を確認した。またガス状PAHsとしては、ベンゾ(a)ピレンやピレン(Py)以外に数種のものが存在しているが、まだ同定していない。そしてB(a)PやPyも直列に2本接続したTenax-GC管の後段から検出されなかったことは、破過特性の実験結果からの推定を裏付けるものである。

ガス状のB(a)Pの比率は0%から19.2%、Pyは46.2%から100%の範囲であった。分子量の大きいベンゾ(ghi)ベリレン(Bghip)については、測定期間内ではガス状で存在しないことがわかった。半田ら<sup>2)</sup>の漏紙とその通過した大気を液体窒素で冷却してPAHsを捕集する方法によると、夏期東京都内でガス状のB(a)Pが17.2%、Pyは71.3%、Bghipは7.9%であり、筆者らの測定結果はこの結果と同程度であることがわかった。

測定期間中の日平均気温は19.5℃から30.6℃で、その時のB(a)Pの平衡蒸気圧はPuppら<sup>5)</sup>の計算によると31.6 ng/m<sup>3</sup>から155 ng/m<sup>3</sup>となるが、測定されたガス状のB(a)P濃度は0.05 ng/m<sup>3</sup>から0.10 ng/m<sup>3</sup>とかなり低い値になっている。このことからガス状のB(a)Pは、Königら<sup>7)</sup>も述べているように大部分が粒子状物質に吸着した状態で存在していると推測されよう。

表2 本採取法を用いた測定例\*3

(公害研屋上)

測定日時			7/1~ 7/2	7/3~ 7/4	7/6~ 7/7	7/8~ 7/9	7/10~ 7/11	7/15~ 7/16	7/17~ 7/18	7/22~ 7/23	7/24~ 7/25	7/27~ 7/28	7/29~ 7/30	
多環芳香族炭火水素の濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	BaP	*1 G	ND	0.05	0.05	0.10	0.06	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	
		P	0.47	0.21	0.25	0.88	0.62	1.16	0.39	0.13	0.59	1.19	0.75	
		R	100%	80.8	83.3	89.8	91.2	100	100	100	100	100	100	92.6
	Py	G	8.63	2.63	13.55	20.11	-	7.49	0.42	0.91	6.81	6.08	4.81	
		P	0.67	ND	ND	0.97	0.48	1.04	0.49	ND	ND	0.58	ND	
		R	7.2%	0	0	4.6	-	12.2	53.8	0	0	8.7	0	
	Bghip	G	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		P	1.74	1.37	1.26	2.86	1.24	ND	ND	0.91	1.59	1.42	1.08	
		R	100%	100	100	100	100	-	-	100	100	100	100	
	気温および汚染物質濃度	気温 (°C)	平均	22.3	19.5	28.0	27.7	29.2	28.9	30.6	25.3	24.5	25.9	27.2
			最高	25.1	22.4	33.0	31.0	33.0	32.5	34.9	33.0	27.4	29.9	33.1
		Ox (ppb)	平均	4.4	6.2	8.3	6.6	1.7	3.9	8.8	4.7	1.0	5.0	5.0
最高			13	11	14	30	4	22	20	10	5	14	13	
粉じん量 (μg/m <sup>3</sup> )		平均	29.5	44.2	38.2	57.0	12.0	55.0	55.8	19.5	31.6	36.5	17.7	
		最高	48	60	60	96	24	120	96	72	48	48	48	

注1) BaP=Benzo(a) pyrene, Py=Pyrene, Bghip=Benzo (ghi)perylene

注2) G=Gas phase, P=particulate, R={ P / (G + P) } × 100(%)

注3) 採取法: 漏紙とTenax-GC管で採取する方法 (図1参照)

4 ま と め

ガス状のPAHsをTenax-GCを用いて捕集し、吸着したガス状のPAHsを真空昇華法で脱離後、薄層クロマトグラフィー・けい光分光法にて分離定量したところ、分析操作も簡便でかつ短時間に処理できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Pitts, J. N. *et. al.* Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Facile Formation of Mutogenic Nitro Derivatives, *Science*, 202, 515 (1978).
- 2) Butler, J. D., P. Crossley: Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles, *Atmos. Environ.*, 15, 91 (1981).
- 3) Peters, J., B. Seifert: Losses of Benzo (a) pyrene under the Conditions of High-Volume Sampling, *Atmos. Environ.*, 14, 117 (1980).
- 4) Lane, D. A., M. Katz: The Photomodification of Benzo (a) pyrene, Benzo (b) fluoranthene and Benzo (k) fluoranthene under Simulated Atmospheric Conditions, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 8, 137 (1977).
- 5) Pupp, C. *et. al.*: Equilibrium Vapour Concentrations of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SeO<sub>2</sub> and the Collection Efficiencies of These Air Pollutants, *Atmos. Environ.*, 8, 915 (1974).
- 6) Thrane, K. E., A. Mikalsen: High-Volume Sampling of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Glass Fibre Filters and Polyurethane Foam, *Atmos. Environ.*, 15, 909 (1981).
- 7) König, J. *et. al.*: Testing a High Volume Air Sampler for Quantitative Collection of Polycyclic Aromatic Hydro-

- carbons, *Atmos. Environ.*, **14**, 609 (1980).
- 8) Rusell, J. W. : Analysis of Air Pollutants Using Sampling Tubes and Gas Chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 13, 1175 (1975).
- 9) Parsons, J. S., S. Mitzner : Gas Chromatographic Method for Concentration and Analysis of Traces of Industrial Organic Pollutants in Environmental Air and Stacks, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 12, 1053 (1975).
- 10) Cautreels, W., K. V. Cauwenberghe : Experiments on the Distribution of Organic Pollutants between Airborne Particulate Matter and the Corresponding Gas Phase, *Atmos. Environ.*, **12**, 1133 (1978).
- 11) 松下秀鶴ほか：大気汚染物中のベンゾ(a)ピレンの迅速分析法, 分析化学, **21**, 772 (1972).
- 12) Handa, T. *et. al.* : Correlation between the Concentration of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and those of Particulates in an Urban Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 4, 416 (1980).