

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 (Ⅱ)

天野 冴子 山崎くみ子 星 純也 佐々木裕子

要 旨

大気中の粒子状物質に含まれている多環芳香族炭化水素類 (PAHs) についてはジクロロメタンによるソックスレー抽出法や超音波抽出法が標準手法とされている。前回、著者らはこれらの手法に加え、高速溶媒抽出装置 (ASE) を用いて粒子状物質中の PAHs の抽出を試みたところ、一部の PAHs を除き標準手法と同様な抽出効率を得ることができた。そこで、今回は 3 種の抽出溶媒を用い、各種条件で ASE 抽出法を検討した。なお、測定にはより多種の PAHs が高精度に測定できる GC/MS を用いた。

その結果、沿道大気試料については、抽出回数 1 回で十分な抽出効率を得ることができ、ジクロロメタンより安全性の高いトルエンや酢酸エチルでの抽出が可能であることが示唆された。また、自動車排出ガス試料の場合は、環境大気の標準手法とされているソックスレー抽出法の場合では、B(b)F、I(1, 2, 3-cd)P、DB(a, h)A、B(ghi)P の抽出が不十分であった。しかし、トルエンを溶媒とした ASE 法を用いた場合は、2 回の抽出で、ほぼ全ての PAHs に対して十分な抽出効率を得ることができた。

キーワード：多環芳香族炭化水素類 (PAHs)、高速溶媒抽出 (ASE)、大気、自動車排出ガス、抽出方法

Study of Extraction Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in particulate matter and possibility of application of Accelerated Solvent Extraction (ASE) Technique (Ⅱ)

AMANO Saeko, YAMAZAKI Kumiko, HOSHI Junya, SASAKI Yuko

Summary

The ultrasonic extraction and the Soxhlet extraction with methylene chloride are standard extraction methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particulate matter. Besides these methods, we got the result that some kinds of PAHs in air of traffic tunnels and exhaust from diesel vehicle were extracted enough using ASE method previously. So, we studied the ASE method with 3 kinds of solvents, and GC/MS which analyze more accuracy and much kind of PAHs than HPLC was used.

As a result, ASE method with toluene or ethyl acetate as well as methylene chloride was adequate to extract PAHs in air in near roadways. B(b)F, I(1,2,3-cd)P, DB(a,h)A, B(ghi)P in exhaust of diesel vehicle weren't extracted efficiently with the Soxhlet standard method for ambient air. ASE using toluene as solvent was an efficient method for PAHs including B(b)F and so on.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Air, Automobile exhaust gas, Accelerated solvent extraction (ASE), Extraction methods

1 はじめに

多環芳香族炭化水素（PAH：Polycyclic Aromatic Hydrocarbon）は、発ガン性や変異原性を示す化合物群に含まれており、これらは石油、石炭等の燃焼過程で容易に生成される¹⁾。現在その主要汚染源はディーゼル車から排出される粒子状物質（PM）であると言われており¹⁻³⁾、村上らの報告によると、ディーゼル車のリスクはガソリン車の500倍に相当し、そのリスク中の95%がPM由来であるとされている⁴⁾。したがって、自動車排出ガス中のPMに含まれるPAHsについてより精度の高い分析が求められている。

大気中に含まれているPAHsの分析について、環境省ではジクロロメタンによるソックスレー抽出や超音波抽出を標準手法として示している⁵⁾。しかし、ソックスレーは処理時間が長く、使用溶媒も多い。また、超音波抽出法は炭素分の多い試料の場合、抽出効率が低下する。そこで著者らは既報で高速溶媒抽出装置（ASE）を用いた実験を行った。ASE抽出では高圧状態にすることで、液体状態を保ったまま沸点以上の高温で溶媒を試料に接触させることが可能である。この結果、抽出効率が向上し、ソックスレー抽出法に比較して大幅に抽出時間が削減できるとともに、使用する抽出溶媒も少量ですむという利点がある。このASE法を標準手法と比較した結果、沿道大気試料については、アセトニトリルでも抽出が可能であることが示唆され、炭素分の多い自動車排出ガス試料でも5種類のPAHについてはジクロロメタンを用いて抽出が可能なることを示した⁶⁾。

前回の検討では高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて定量を行ったが、HPLC分析は高感度ではあるが、共存物質の影響を受けやすく、特に自動車排出ガス試料のような夾雑物質の多い試料については分析精度の確保が困難であった。

このため、都内大気中PAHsの主要な発生源である自動車排出ガス⁷⁾中のPAHs分析をより精度よく行うため、本研究では、分析方法を共存物質の影響を受けにくく、サロゲート物質を添加することで抽出効率の補正が可能なGC/MSによる定量に変更して、自動車排出ガス、沿道大気に含まれる多種のPAHsについて、ASEの抽出条件の検討を行ったので報告する。

2 実験方法

(1) 試料

試料のうち、沿道大気は2003年に八幡山自動車排出ガス測定局で採取し、自動車排出ガスはシャシダイナモメーター試験時に平成11年規制車の排出ガスを採取した。これらは全てハイボリュームエアサンプラーを用いて石英ろ紙に採取後、冷凍保存した。処理試料量は全て37mm径のポンチで打ち抜いた円盤状のもの（10.75cm²）を1試料として用いた。

(2) 試薬

PAHsの標準品については市販のPAHs 23種混合標準液（SUPELCO）を用いた。また、サロゲートについてはベンゾ(a)ピレン-d体、クリセン-d体を、内部標準試薬についてはペリレン-d体を用いた。抽出に用いた酢酸エチル、トルエン、ジクロロメタンは残留農薬試験用を、ヘキサンは5,000倍濃縮を用いた。

(3) 機器

抽出装置のうち、ソックスレー抽出装置はB-811 Extraction System（BUCHI）を、高速溶媒抽出装置はASE-200（DIONEX）を用いた。また、減圧濃縮装置はRotavapor R-124（SHIBATA）を、窒素濃縮装置はDRY THERMO BATH MG-2000（EYELA）を用いた。また、同定、定量にはGC/MS（HP6890 GC-System, HP5973 Mass Selective Detector）を用いた。表1に分析条件を示す。

(4) 抽出方法

ア ソックスレー抽出法

ソックスレー抽出法は標準手法⁵⁾に準拠した。試料を細切後、円筒ろ紙に入れ、ジクロロメタン200mlを用いて1時間に4～5回転する条件で16時間ソックスレー抽出をした。抽出液と抽出容器を洗った洗液を減圧濃縮後、窒素濃縮し、クリーンアップを行った。シリカゲルを5g充填した市販のカートリッジ（メガボンドエルト-Si：Varian製）をクリーンアップカラムとして用いた。

カラムはあらかじめヘキサンで洗浄し、ヘキサン3mlで試料中の不純物を除去した後、10%ジエチルエーテル/ヘキサン8mlで目的物を溶出した。溶出したものを窒素濃縮した後、1mlのヘキサンに転溶し、GC/MS分析を行った。

イ 高速溶媒抽出法（ASE抽出法）

抽出条件は前報に準じて行った。11ml用セルに円

表 1 分析条件・ASE 抽出条件

GC 条件	
カラム：DC-1701	
30m×0.25mm×0.25um	
昇温条件：60℃(2min)・10℃/min	
-180℃(5min)・280℃(30min)	
キャリアガス：He 1ml/min	
注入口温度：260℃スプリットレス注入	
MS 条件	
イオン源温度：200℃	
トランスファーライン温度：160℃	
検出モード：SIM	

ASE 抽出条件	
圧力：1500psi 静置時間：10 分	
Flash：120%	

筒ろ紙を入れ、試料を入れた上部にセル内の体積を満たすためにガラスビーズ 7.5 g を充填し、抽出を行った。抽出条件を表 1 に示す。抽出液は窒素濃縮した後、クリーンアップをした。再度溶出液を窒素濃縮した後、1ml のヘキサンに転溶し、GC/MS 分析を行った。

(5) 分析方法

沿道大気試料では ASE 抽出法のみを、自動車排出ガス試料ではソックスレーと ASE 抽出法を行った。ASE 抽出法では抽出溶媒、抽出温度を変え検討を行った。使用した溶媒はジクロロメタン（以下 DCM）、酢酸エチル（以下酢エチ）、トルエンであり、抽出温度は 100 度、150 度、190 度である。表 2 にそれぞれの試料に対し、検討した温度、溶媒を示した。また、調査した PAH は表 3 の 9 物質であった。このうち B(j)F、B(k)F については、2 つのピークが重なったため、合計値で評価した。また、サロゲート物質は chry-d、B(a)P-d の混合液 10 μg/ml を作成し、試料ろ紙を細切した後に 10 μl 添加し抽出を行った。内部標準物質にはペリレン-d 体（10 μg/ml）を用い、GC/MS に供する直前に 10 μl 添加した。さらに、それぞれの条件につき、0.5 μg/ml の PAH 混合標準液を 0.2ml 添加する添加回収試験も併せて行った。なお、サロゲート補正については、B(a)A、Chry は Chry-d で、その他は B(a)P-d で行った。

表 2 検討を行った抽出方法、抽出溶媒及び温度

試料	抽出方法	抽出溶媒	抽出温度	抽出回数	測定回数	
沿道	ASE	DCM 酢エチ トルエン	100	2	2 3	
自動車排ガス		DCM 酢エチ	100	3	1	
		DCM 酢エチ トルエン	150		3 2 3	
		DCM	190		1	
		ソックスレー	DCM			3

表 3 調査した PAHs

調査した PAHs（環数）	略語
ベンゾ(a)アントラセン (4)	B(a)A
クリセン (4)	Chry
ベンゾ(b)フルオランテン (5)	B(b)F
ベンゾ(k)フルオランテン (5)	B(k)F
ベンゾ(j)フルオランテン (5)	B(j)F
ベンゾ(a)ピレン (5)	B(a)P
ジベンゾ(a,h)アントラセン (5)	DB(a,h)A
ベンゾ(ghi)ペリレン (6)	B(ghi)P
インデノ(1,2,3-cd)ピレン (6)	I(1,2,3-cd)P

表 4 沿道大気試料を用いた PAHs の抽出割合（抽出されたものを 100 % としたときの 1 回目、2 回目の抽出割合（%））

抽出溶媒	DCM		トルエン	
測定回数	2		3	
抽出回数(回目)	1	2	1	2
B(a)A	95	5	97	3
Chry-d	96	4	97	3
Chry (TI)	96	4	97	3
B(b)F	96	4	96	4
B(j)F+B(k)F	97	3	97	3
B(a)P-d	98	2	95	5
B(a)P	97	3	99	1
I(1,2,3-cd)P	100	0	100	0
DB(a,h)A	100	0	100	0
B(ghi)P	100	0	98	2

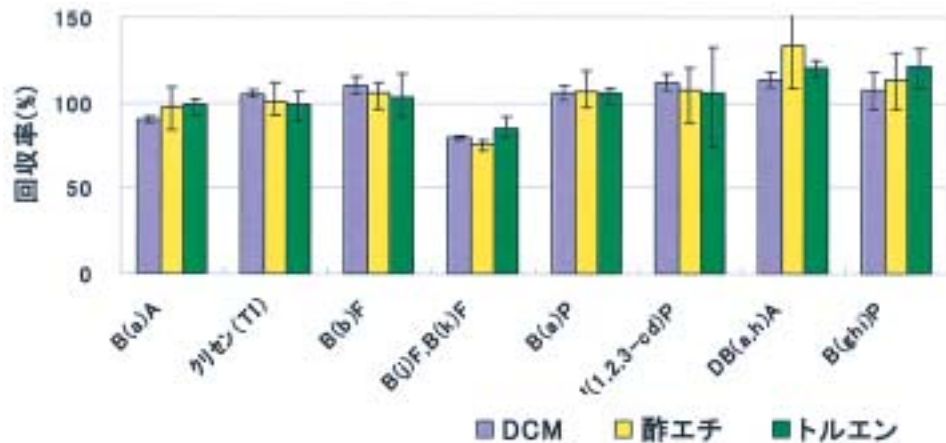


図 1 沿道大気試料における PAHs 混合標準液 (0.5 $\mu\text{g/ml}$ を 0.2ml) の添加回収試験結果

3 結果

1) 沿道大気試料について

ASE 抽出された全量を 100 % とした際の抽出回数毎の抽出割合を表 4 に示した。抽出回数については沿道大気試料では DCM、トルエン共に 1 回の抽出で 95 % 以上抽出できていることがわかった。したがって沿道大気試料については 1 回の抽出で十分であることが示唆された。

またサロゲート回収率を表 5 に示した。サロゲート回収試験においては、沿道大気試料では抽出溶媒が DCM の場合は Chry-d は 7 割だが、B(a)P-d は 9 割以上の回収率を得ることができ、トルエンにおいては両者とも 9 割以上の良好な回収率を得ることができた。

サロゲート補正後の添加回収試験の結果を図 1 に示す。いずれの溶媒においても概ね良好な回収率が得ら

表 5 沿道大気試料におけるサロゲート回収率 (%)

ASE抽出 溶媒	回収率(%)		測定 回数
	Chry-d	B(a)P-d	
DCM	69	92	2
トルエン	100	89	3

れた。DCM を用いた ASE 抽出法は標準手法と変わらない抽出効率を示すことから⁶⁾、同等な回収率が得られている酢エチやトルエンを用いても十分な回収ができると考えられる。したがって沿道大気試料においてはより有害性の少ない酢エチやトルエンでの ASE 抽出が可能なが分かった。

2) 自動車排出ガス試料について

抽出された全量を 100 % とした際の抽出回数毎の抽出割合を表 6 に示した。抽出回数を温度別に比較する

表 6 自動車排出ガス試料を用いた PAHs の抽出割合
(抽出されたものを 100 % としたときの 1 回目、2 回目、3 回目の抽出割合 (%))

抽出温度	100℃			150℃			190℃			150℃		
抽出溶媒	DCM			DCM			DCM			トルエン		
測定回数	1			3			3			1		
抽出回数(回目)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
B(a)A	87	9	4	85	12	4	92	6	1	95	5	0
Chry-d	88	8	3	85	11	4	92	6	2	96	4	0
Chry(Tl)	88	8	4	86	11	3	93	6	1	96	4	0
B(b)F	79	13	8	72	19	9	84	12	4	92	8	0
B(j)F, B(k)F	78	14	8	74	18	9	86	10	4	92	8	0
B(a)P-d	81	13	6	69	21	11	89	9	3	89	11	0
B(a)P	83	17	0	67	19	14	85	10	6	91	9	0
I(1,2,3-cd)P	100	0	0	100	0	0	79	21	0	93	7	0
DB(a,h)A	100	0	0	100	0	0	100	0	0	93	7	0
B(ghi)P	100	0	0	84	16	0	81	19	0	80	20	0

と、4 環、5 環の場合は高温条件にすると少ない抽出回数でも十分な回収が得られたが、6 環の場合は高温条件では 1 回目の抽出割合がやや低下する傾向が見られた。また、溶媒別で比較を行うと、トルエンを用いた場合は 2 回抽出で十分であるが、DCM を用いた場合は B(b)F や B(k)F+B(j)F については 3 回抽出が必要であった。

また、サロゲート回収率を表 7 に示した。サロゲート回収試験においては、全体的に Chry-d に比べ、B(a)P-d の抽出率の低下を認めた。溶媒別に比較すると、トルエン抽出については概ね回収できていたが、DCM 抽出では B(a)P-d が、酢エチ抽出については B(a)P-d、chry-d 共に回収率の低下が認められた。

標準手法であるソックスレー抽出についても Chry-

d は 90 % 以上の回収率を示しているにもかかわらず、B(a)P-d については 30 % 程度以下であった。以上の結果から、自動車排出ガスのように炭素成分の多い試料では、トルエンを用いた ASE 法のみが十分な抽出効率が得られた。一方、環境大気標準手法である⁵⁾ ソックスレー抽出の場合は環数が多い PAHs に関しては抽出が不十分であった。

サロゲート補正後の添加回収試験の結果を図 2 に示す。サロゲートを添加している chry、B(a)P はどの溶媒でも 100 % 近い回収率を得ることができた。その他の PAHs については、トルエン抽出は B(j)F + B(k)F (70 %) を除いて 100 % 近い回収率を得ることができた。酢エチ、DCM 抽出については分子量の多い I(1, 2, 3-cd)P、DB(a, h)A、B(ghi)P においては十分な回収率を得られなかった。さらに標準手法のソックスレー抽出法においても環数が多い PAHs は十分に抽出できていないことが分かった (図 2)。これらは HPLC で分析を行った柏倉らの報告と同じ傾向を示した^{8), 9)}。本実験試料では自動車排出ガスは沿道大気試料と比べて粒子状物質が 30 倍程度多く存在するため、PAHs の抽出が難しく、十分な回収率を得ることができなかったと考えられる。さらに、トルエンを抽出溶媒とした ASE 法以外では、前述のようにサロゲート自身も十分な回収を得ることができず (表 7)、極端な例では ASE (酢エチ) の場合サロゲートの回収率が 6 % と低いため、見かけ上 B(b)F の回収率は 250 % 以上とな

表 7 自動車排出ガス試料におけるサロゲート回収率 (%)

抽出方法	温度	抽出溶媒	測定回数	回収率(%)	
				Chry-d	B(a)P-d
ASE	100℃	DCM	1	66	25
		酢エチ		36	11
	150℃	DCM	3	90	34
		酢エチ		44	6
		トルエン		107	92
	190℃	DCM	1	68	11
ソックスレー		DCM	3	95	26

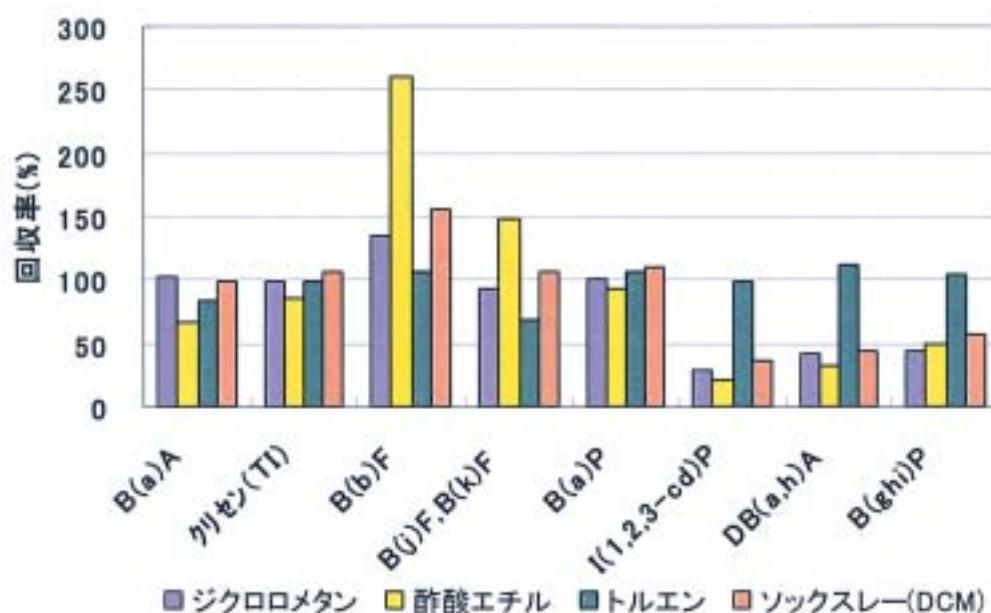


図 2 自動車排出ガス試料における PAHs 混合標準液 (0.5 µg/ml を 0.2ml) の添加回収試験結果

った。以上のようにサロゲート補正にも限界があるため、炭素量が多い試料については、溶媒留去に時間がかかる課題はあるが、トルエンを抽出溶媒とした ASE 法が適切であることが示唆された。

4 まとめ

- 1) 沿道大気試料については、ASE 抽出回数 1 回で十分な抽出効率を得ることができた。また、安全性の高いトルエンや酢酸エチルでの抽出が可能であった。
- 2) 自動車排出ガス試料では標準手法であるソックスレー抽出法の場合でも B(b)F、I(1, 2, 3-cd)P、DB(a, h)A、B(ghi)P については抽出が不十分であった。
- 3) 自動車排ガス試料ではトルエンを溶媒とした ASE 法のみ、ほぼ全ての PAHs が 2 回の抽出で十分な抽出効率を得ることができた。一方ジクロロメタン、酢酸エチルを溶媒とした場合は当該物質の d 体で補正を行った Chry、B(a)P のみ良好な回収率を示した。

参考文献

- 1) 久松由東：大気環境中の発癌物質、大気環境学会誌、34(6)、A43-A52 (1999)
- 2) 常盤寛：芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性、発がん性とその危険度、大気汚染学会誌、27(2)73-84 (1992)
- 3) 泉川碩雄ら：ディーゼル車からの多環芳香族炭化水素類の排出量、東京都環境科学研究所年報、27-34 (1995)
- 4) 村上雅彦ら：自動車排出ガス中の炭化水素類の排出実態及びリスク評価試算、東京都環境科学研究所年報、97-104 (2003)
- 5) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル、環境庁大気保全局大気規制課 (平成 11 年 3 月)
- 6) 天野 冴子ら：粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類の抽出法の検討と高速溶媒抽出装置の適用の可能性、東京都環境科学研究所年報、161-168 (2003)
- 7) 天野冴子ら：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) 柏倉桐子ら：高速溶媒抽出装置を用いたディーゼル粒子中多環芳香族炭化水素類の抽出検討、自動車研

究、25-7 (2004)

- 9) 柏倉桐子ら：ディーゼル粒子中 PAHs における高速溶媒抽出およびソックスレー抽出の比較検討、第 45 回大気環境学会年会講演要旨集、338 (平成 16 年)