

# Ⅳ 超音波による浮遊粉じん中の成分抽出法について

林 久緒・石田哲夫・島田ひろ子・永田正信

## 1 緒 言

川崎市では昭和47年より環境中の浮遊粉じん濃度及びその成分濃度を把握するため定期的にサンプリング及び各種成分分析を行なってきた。これらの成分分析には従来より金属成分については酸湿式加温抽出—原子吸光光度法、水溶性成分については蒸留水加温抽出—吸光光度法、ベンゼン可溶性成分についてはソックレス—抽出法といった分析法を用いてきたが操作の簡易性や迅速性などの点で多くの試料を分析するには問題がある。殊に総分析時間に占める抽出時間の割合は大きい。そこで今回我々は上記成分のうち水溶性成分、ベンゼン可溶性成分分析の簡易迅速化をはかるためそれらの抽出法についての検討を行なった。検討を行なった抽出法は様々な方面に利用されている超音波を用いた方法（以下超音波抽出法或いは本法と呼ぶ）である。その結果、粉じん中の水溶性成分、ベンゼン可溶性成分の超音波抽出法は、実際の粉じん試料における測定値で従来法と比較し、満足すべき一致を示し、抽出時間も数十分の一に短縮された。したがって本法を用いれば多数の粉じん試料中の水溶性成分、ベンゼン可溶性成分が従来より短時間で分析できることが見いだされた。

## 2 水溶性成分の抽出

### 2.1 試料及び分析方法

検討に使用した試料は川崎市内で採取した浮遊粉じん試料（ハイボリュームエアサンプラを用いてグラスファイバーフィルター—Gelman A上に浮遊粉じんを捕集したもの）である。さらにこの粉じん試料の捕集面全体の約5%に相当する部分を50nmφのベルトポンチでうちぬき、これを超音波抽出或いは比較のための蒸留水加温抽出（以下従来法と呼ぶ）に供した。

また水溶性成分として今回は硫酸根、硝酸根を選び分析した。分析法は硫酸根については比濁法、硝酸根については2-4キシレノール法によった。

### 2.2 抽出方法

超音波抽出；

上記によりうちぬいたフィルターをハサミで細かく切って50mℓの三角フラスコに入れ、蒸留水50mℓを加え、気泡を除いたあと栓をして超音波発生装置（BRANSONIC 92 50kHz）にて数分間超音波照射した後、東洋ろ紙No.5Cでろ過、ろ液を試料液とした。

従来法；

粉じん試料を上記と同様に細かく切り、250mℓのナス型フラスコに入れ、蒸留水約30mℓを加え冷却管をつけて90分間沸騰水浴上で加温した後、これを冷やし東洋ろ紙No.5Cでろ過する。フラ

スコとろ紙を蒸留水で洗い、さきのろ液とあわせて全量を 50 ml とし、これを試料液とした。

## 2.3 水溶性成分抽出法検討結果と考察

### 2.3.1 浮遊粉じん捕集フィルターからの回収率

同一粉じん捕集フィルターから 2.1 の要領で試料を数枚うちぬき、これに標準を添加し、乾燥器内で乾燥後超音波抽出あるいは従来法の試料とした。回収率は標準を添加した試料の分析値から無添加の試料の分析値をひいて、これの標準添加量に対する割合(%)をとり求めた。その結果を表 1、表 2 に示した。これから、超音波抽出法、従来法とも、硫酸根、硝酸根で、ほぼ 100±10% 内の比較的よい回収率が得られた。

表 1 本法と従来法によるところの硫酸根の回収率

| 試料 No | 添加量 A $\mu\text{g}$ | 超音波抽出 (本法)          |                                    |                               | 蒸留水加温抽出 (従来法)       |                                    |                               |
|-------|---------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|
|       |                     | 測定値 B $\mu\text{g}$ | B - B <sub>0</sub> * $\mu\text{g}$ | 回収率 (B-B <sub>0</sub> )/A (%) | 測定値 B $\mu\text{g}$ | B - B <sub>0</sub> * $\mu\text{g}$ | 回収率 (B-B <sub>0</sub> )/A (%) |
| 1     | 0                   | 1520                |                                    |                               | 1640                |                                    |                               |
|       | 1500                | 3160                | 1640                               | 109                           | 3060                | 1420                               | 95                            |
|       | 2500                | 4000                | 2480                               | 99                            | 3960                | 2320                               | 93                            |
| 2     | 0                   | 1800                |                                    |                               | 1720                |                                    |                               |
|       | 1500                | 3240                | 1440                               | 96                            | 3260                | 1540                               | 103                           |
|       | 2500                | 4220                | 2420                               | 97                            | 3940                | 2220                               | 89                            |
| 3     | 0                   | 1180                |                                    |                               | 1200                |                                    |                               |
|       | 1500                | 2780                | 1600                               | 107                           | 2700                | 1500                               | 100                           |
|       | 2500                | 3780                | 2600                               | 104                           | 3700                | 2500                               | 100                           |
|       |                     |                     | 平均値                                | 102                           | 平均値 97              |                                    |                               |

\* B<sub>0</sub> は標準添加量 0  $\mu\text{g}$  の時の測定値

表 2 本法と従来法によるところの硝酸根の回収率

| 試料 No | 添加量 A $\mu\text{g}$ | 超音波抽出 (本法)          |                                    |                               | 蒸留水加温抽出 (従来法)       |                                    |                               |
|-------|---------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|
|       |                     | 測定値 B $\mu\text{g}$ | B - B <sub>0</sub> * $\mu\text{g}$ | 回収率 (B-B <sub>0</sub> )/A (%) | 測定値 B $\mu\text{g}$ | B - B <sub>0</sub> * $\mu\text{g}$ | 回収率 (B-B <sub>0</sub> )/A (%) |
| 1     | 0                   | 1010                |                                    |                               | 920                 |                                    |                               |
|       | 300                 | 1280                | 270                                | 90                            | 1190                | 270                                | 90                            |
|       | 500                 | 1470                | 460                                | 92                            | 1370                | 450                                | 90                            |
| 2     | 0                   | 540                 |                                    |                               | 525                 |                                    |                               |
|       | 300                 | 858                 | 318                                | 106                           | 825                 | 300                                | 100                           |
|       | 500                 | 1040                | 500                                | 100                           | 1010                | 485                                | 97                            |
| 3     | 0                   | 772                 |                                    |                               | 758                 |                                    |                               |
|       | 300                 | 1040                | 278                                | 93                            | 1040                | 282                                | 94                            |
|       | 500                 | 1220                | 448                                | 90                            | 1250                | 492                                | 98                            |
|       |                     |                     | 平均値                                | 95                            | 平均値 95              |                                    |                               |

\* B<sub>0</sub> は標準添加量 0  $\mu\text{g}$  の時の測定値

### 2.3.2 超音波抽出時間と抽出量との関係

同一粉じん捕集ろ紙から数枚をうちぬき、超音波照射時間を変えて抽出を行ない、時間毎の抽出量を測定した。その結果を硫酸根、硝酸根について図1、2に示した。これによると硫酸根、硝酸根とも抽出時間10秒から10分までほとんど同一の値を示しており、長時間の超音波照射はかえって多くの粉じん粒子を微細化し、ろ過段階においてろ紙を通過する微粒子の量を増やすため、試料液の保存期間にある程度影響を与えることや硫酸根測定時の試料ブランク吸光度を高くすることなどから、短時間、すなわち1分以内の照射の方がよいと思われる。

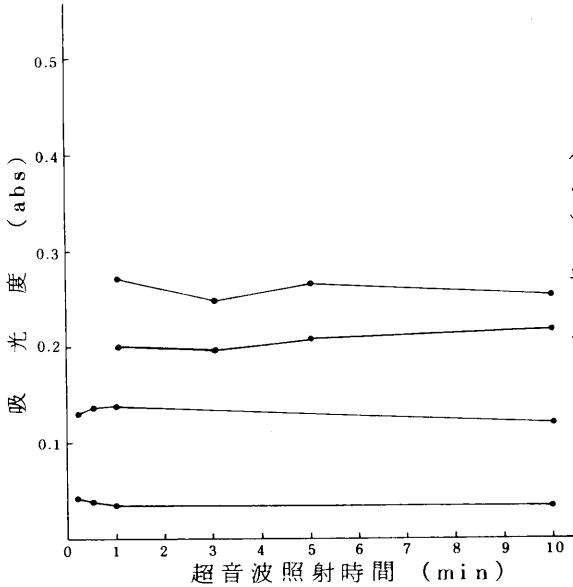


図1 超音波照射時間と硫酸根抽出量との関係

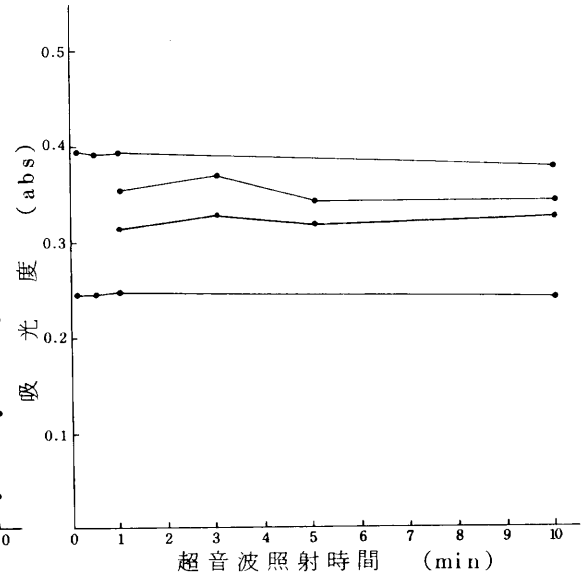


図2 超音波照射時間と硝酸根抽出量との関係

### 2.3.3 超音波抽出法と従来法との比較

同一粉じん捕集フィルター上で近接する二箇所を同一面積だけうちぬき、一方を本法で他方を従来法で抽出し比較を行なった。その結果を硫酸根、硝酸根について表3に、硝酸根の散布図を図3に示した。また両方法間の回帰式は

$$\text{硫酸根} ; Y = 3.1 + 0.89 X \quad n = 52 \quad r = 0.96^{**}$$

$$\text{硝酸根} ; Y = 1.2 + 0.86 X \quad n = 46 \quad r = 0.96^{**}$$

X ; 本法による測定値

Y ; 従来法による測定値

\*\* ; 危険率0.1%で高度に有意

表3 本法と従来法によるところの硫酸根，硝酸根の測定値の比較

| 硫酸根の測定値 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |      |      |    |      |      | 硝酸根の測定値 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |      |      |    |      |      |
|-------------------------------------|------|------|----|------|------|-------------------------------------|------|------|----|------|------|
| No                                  | 本法   | 従来法  | No | 本法   | 従来法  | No                                  | 本法   | 従来法  | No | 本法   | 従来法  |
| 1                                   | 36.7 | 31.3 | 27 | 24.7 | 30.2 | 1                                   | 11.4 | 10.4 | 27 | 7.3  | 6.8  |
| 2                                   | 32.8 | 27.3 | 28 | 23.0 | 27.0 | 2                                   | 9.4  | 9.4  | 28 | 7.5  | 6.7  |
| 3                                   | 37.9 | 35.9 | 29 | 16.6 | 20.5 | 3                                   | 10.4 | 9.8  | 29 | 6.1  | 6.1  |
| 4                                   | 31.4 | 27.5 | 30 | 16.0 | 18.5 | 4                                   | 13.2 | 12.4 | 30 | 6.4  | 6.4  |
| 5                                   | 30.4 | 28.9 | 31 | 10.7 | 14.7 | 5                                   | 7.4  | 7.8  | 31 | 6.0  | 5.8  |
| 6                                   | 31.4 | 27.6 | 32 | 15.7 | 15.7 | 6                                   | 8.2  | 8.8  | 32 | 6.1  | 6.0  |
| 7                                   | 44.1 | 42.8 | 33 | 10.7 | 11.2 | 7                                   | 12.6 | 13.6 | 33 | 17.0 | 17.8 |
| 8                                   | 40.0 | 35.5 | 34 | 10.2 | 10.0 | 8                                   | 9.2  | 9.8  | 34 | 16.7 | 16.0 |
| 9                                   | 18.4 | 15.8 | 35 | 8.1  | 9.1  | 9                                   | 16.9 | 15.4 | 35 | 19.3 | 13.3 |
| 10                                  | 15.8 | 14.1 | 36 | 5.4  | 7.5  | 10                                  | 18.6 | 19.2 | 36 | 15.8 | 15.7 |
| 11                                  | 16.9 | 14.2 | 37 | 5.8  | 6.4  | 11                                  | 16.8 | 17.2 | 37 | 16.8 | 16.7 |
| 12                                  | 17.2 | 19.4 | 38 | 4.9  | 6.1  | 12                                  | 14.7 | 15.6 | 38 | 16.5 | 15.0 |
| 13                                  | 16.3 | 15.3 | 39 | 24.2 | 28.5 | 13                                  | 15.9 | 15.6 | 39 | 15.8 | 14.4 |
| 14                                  | 25.3 | 27.0 | 40 | 25.1 | 24.4 | 14                                  | 9.7  | 9.8  | 40 | 11.2 | 10.8 |
| 15                                  | 30.9 | 34.6 | 41 | 31.0 | 30.0 | 15                                  | 9.9  | 10.4 | 41 | 11.4 | 10.8 |
| 16                                  | 24.6 | 25.7 | 42 | 22.2 | 26.0 | 16                                  | 9.3  | 10.8 | 42 | 11.2 | 11.0 |
| 17                                  | 20.5 | 23.6 | 43 | 18.3 | 19.8 | 17                                  | 9.8  | 9.4  | 43 | 10.6 | 10.1 |
| 18                                  | 19.0 | 22.0 | 44 | 20.2 | 17.8 | 18                                  | 7.7  | 7.8  | 44 | 10.1 | 9.7  |
| 19                                  | 15.6 | 17.6 | 45 | 15.1 | 18.0 | 19                                  | 9.2  | 10.8 | 45 | 9.3  | 8.8  |
| 20                                  | 16.8 | 18.8 | 46 | 13.9 | 17.1 | 20                                  | 22.4 | 21.4 | 46 | 5.6  | 5.8  |
| 21                                  | 15.1 | 18.1 | 47 | 20.5 | 19.7 | 21                                  | 20.1 | 17.4 |    |      |      |
| 22                                  | 13.7 | 12.7 | 48 | 20.5 | 23.2 | 22                                  | 19.7 | 18.2 |    |      |      |
| 23                                  | 8.1  | 10.2 | 49 | 15.4 | 16.1 | 23                                  | 18.8 | 16.2 |    |      |      |
| 24                                  | 10.1 | 13.7 | 50 | 15.3 | 16.1 | 24                                  | 15.1 | 12.4 |    |      |      |
| 25                                  | 27.1 | 32.0 | 51 | 15.3 | 18.3 | 25                                  | 14.8 | 12.8 |    |      |      |
| 26                                  | 38.9 | 41.4 | 52 | 9.7  | 11.7 | 26                                  | 11.9 | 11.2 |    |      |      |

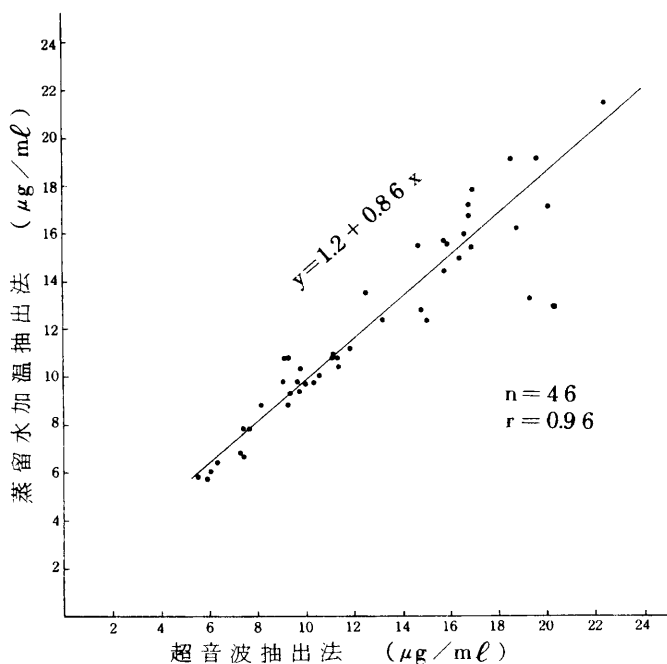


図3 本法と従来法によるところの硝酸根測定値の関係

となった。さらに両方法間の平均値の差の検定を行なってみたところ危険率1%で有意差なしという結果が得られた。以上のことより両方法による測定値は紙上の分布のバラツキを考慮に入れても比較的良好一致を示しているといえる。

### 3 ベンゼン可溶性成分の抽出

#### 3.1 ベンゼン可溶性成分の抽出法

超音波抽出(本法)；

浮遊粉じん捕集フィルター-の1/4あるいは1/2をきりとり、ハサミで細かく切って100mlの共栓フラスコに入れる。これに2mlの特級エタノールを滴下し、90mlの残留農薬用ベンゼン(または再蒸留ベンゼン)を加え、超音波発生装置で30分間超音波照射したのちグラスファイバーフィルター(Gelman A)を通して吸引ろ過する。このろ液をビーカー-にうけ60℃以下で溶媒を蒸発濃縮したのちグラスフィルター(G4)で吸引ろ過し、ろ液を恒量用ビーカー-にうつし再度60℃以下で溶媒を蒸発させる。乾固物を60℃の乾燥器内で90分間乾燥後デシケータ内で放冷し秤量し、恒量になるまでこの操作をくりかえした。

ソックスレー抽出(以下従来法と呼ぶ)；

浮遊粉じん捕集フィルター-の1/2をセルロースろ紙で包み簡易型ソックスレー抽出器の抽出管にこれを入れ、100mlの残留農薬用ベンゼンで6~8時間加温抽出後、フラスコに濃縮された抽出溶液をグラスフィルター(G4)で吸引ろ過し、ろ液を恒量用ビーカー-にうけ、溶媒を蒸発させ乾固物を上記同様恒量として秤量した。

### 3.2 ベンゼン可溶性成分抽出法検討結果及び考察

同一粉じん捕集フィルターから同一面積だけきりとり一方を超音波抽出法，他方を従来法で抽出し比較を行なった。その結果を表4および散布図を図4に示した。両方法間の回帰式は，

$$Y = 0.57 + 0.87 X \quad n = 24 \quad r = 0.98^{**}$$

X ; 本法による測定値

Y ; 従来法による測定値

\*\* ; 危険率0.1%で高度に有意

となった。さらに両方法間の平均値の差の検定を行なってみたところ危険率1%で有意差なしという結果が得られた。以上のことから本法による測定値は従来法による測定値と比較的によく一致することがわかった。また，超音波照射時間と抽出量との関係についてデータは少ないながら検討したところ15分照射でも30分照射とほとんど同じ値を示し，さらに時間短縮を可能にすると考えられる。

表4 本法と従来法によるところの

ベンゼン可溶性成分測定値の比較

ベンゼン可溶性成分測定値 (mg)

| No | 本 法  | 従来法  | No | 本 法 | 従来法 |
|----|------|------|----|-----|-----|
| 1  | 9.1  | 8.7  | 13 | 3.9 | 4.9 |
| 2  | 18.0 | 16.1 | 14 | 2.6 | 2.2 |
| 3  | 2.2  | 2.4  | 15 | 1.7 | 1.6 |
| 4  | 3.7  | 3.8  | 16 | 2.7 | 2.7 |
| 5  | 6.8  | 5.5  | 17 | 6.5 | 6.7 |
| 6  | 1.7  | 1.9  | 18 | 2.1 | 1.8 |
| 7  | 3.3  | 3.0  | 19 | 3.0 | 4.0 |
| 8  | 4.7  | 4.1  | 20 | 4.2 | 4.5 |
| 9  | 2.4  | 2.1  | 21 | 2.5 | 2.8 |
| 10 | 1.6  | 1.7  | 22 | 4.0 | 5.2 |
| 11 | 5.3  | 5.1  | 23 | 2.9 | 3.6 |
| 12 | 3.2  | 3.8  | 24 | 4.3 | 3.5 |

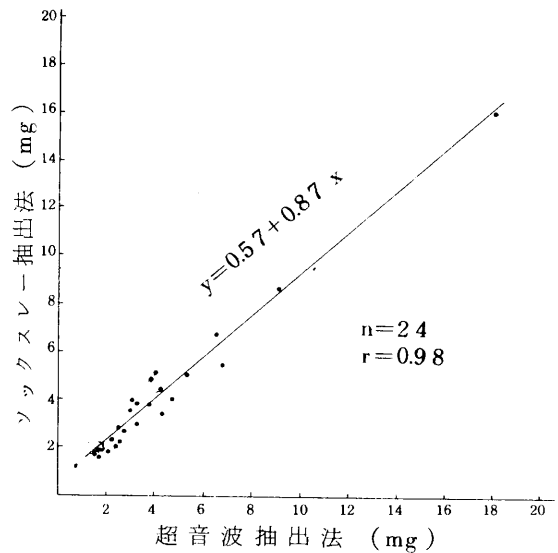


図4 本法と従来法によるところのベンゼン可溶性成分量の関係

#### 4 ま と め

- (1) 水溶性成分の超音波抽出法は従来法と比較し一度に多くの検体の抽出を可能にし、抽出時間を数十分の一に短縮できることが明らかになった。ただし回帰式でみると使用濃度範囲が試料溶液にして硫酸根では  $15 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下、硝酸根では  $5 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下だと従来法と比較し 10% 以上ずれることを考えると、このような低濃度域ではさらに検討を要するものと思われる。
- (2) ベンゼン可溶性成分の超音波抽出は、従来法と比較し、ろ過が一段増え、濃縮に時間がかかるにもかかわらず、一度に多くの検体を短時間で抽出することを可能にし、総分析時間でも従来法より短縮された。ただし、アルコール添加による抽出物中の有機化合物の変化等は今後明らかにされねばならない。
- (3) 操作においても、従来法で必要であったコンデンサ付加温抽出装置や、ソックスレー抽出装置のかわりに超音波発生装置つまり超音波洗浄器があれば従来法より簡易になり、測定値も上記の濃度域を除けば従来法とよく一致しており、超音波抽出法は浮遊粉じん中の水溶性成分、ベンゼン可溶性成分の抽出にとって大変有用であることが認められた。

#### 参考文献

- 1) U. S. Dept. of HEW, Public Health Service Publication No. 999-AP-11  
"Selected Method for the Measurement of Air Pollutants" (1965)
- 2) TR-2 Air Pollution Measurements Committee : Recommended Standard  
Method for Atmospheric Sampling of Fine Particulate Matter by Filter  
Media-High-Volume Sampler, J. Air Poll. Control Assoc., 17(1), 17, 1967
- 3) Catherine Golden and Eugene Sawicki : Ultrasonic Extraction of Total  
Particulate Aromatic Hydrocarbons from Airborne Particles at Room  
Temperature, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 4, 9, 1975
- 4) 寺部本次著 大気汚染測定法の実際 技報堂