

3. サイクロンローボリュームサンプラにより捕集した粉じん中のPAH測定について

Measurement Method of PAHs Collected on a Glass Fiber Filter Using
Low Volume Air Sampler Type FKS

林 久緒・島田ひろ子・石田哲夫

永田正信・行方源六・寺部本次

Hisao HAYASHI, Hiroko SHIMADA

Tetsuo ISHIDA, Masanobu NAGATA

Genroku NAMEKATA, Motojji TERABE

1. 緒言

多環芳香族炭化水素 (PAH) のうちいくつかの成分は発ガン性があるといわれ、それらによる人体影響を考えると、環境中のPAHの濃度測定は長期にわたって行っておく必要がある。大気中のPAH測定にあたり、試料採取には従来よりハイボリュームサンプラが用いられてきているが、長期的なPAHの汚染動向把握のためには測定頻度を相当数増やさなければならない。その点、ローボリュームサンプラ (Lo-Vol) は長期捕集が可能で測定頻度が少くとも汚染動向の把握ができるという利点をもっている。いままでのところ、Lo-Volを用いて大気中のPAH濃度を測定した例はあまりみあたらない。

ここでは各地で凡用されている10 μ mカットのサイクロンローボリュームサンプラ (Cy-Lo-Vol) を用いて浮遊粒子状物質を捕集し、その中のPAHを測定するにあたり、粉じん捕集フィルタの分割分析法及び長期捕集 (空気吸引) した場合のPAHのフィルタにおける捕集効率について実験を試み、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験

2.1 粒子状物質の捕集

Cy-Lo-Vol (新宅製, サイクロン分粒装置付) に直径110mmのガラス繊維フィルタ (TOYO, GB-100R, 以下GF) を付し、20 ℓ /minの吸引流量で1カ月間、大気中の浮遊粒子状物質を捕集して、PAHのフィルタ上の分布及び分割分析法の検討用試料とした。

長期捕集におけるGF上でのPAH捕集効率検討用試料採取には図1に示したようにGF (47mm ϕ) 及びポリウレタンフォーム (モルトフォームSC-E21, ρ : 0.021, 50mm ϕ 厚さ50mm, 以下PUF) を2段にしてマルチホルダーに装着しサンプラヘッドとして用いた。吸引流量は直径110mmのフィルタをCy-Lo-Volにセットした場合とほぼ同一面速となる5.5 ℓ /min

に設定し、気温25℃湿度50%の室内（通常無点灯）で、捕集日数をかえて試料採取を行った。なお、PUFは使用前に水、アセトン洗浄、ソックスレー抽出（ベンゼン-エタノール、3：1、V/V、8hr）処理の後風乾したものをを用いた。

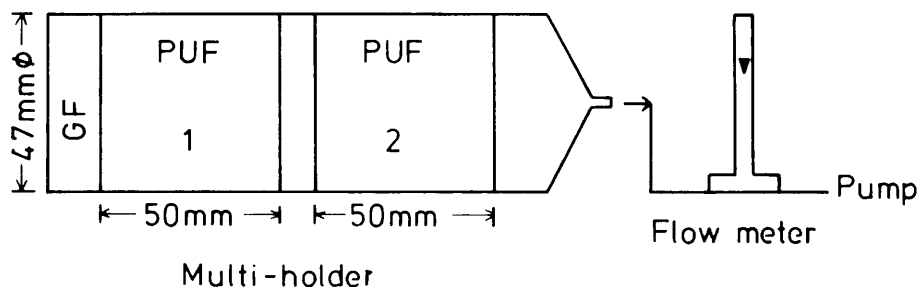


図1 捕集効率検討用サンブラヘッド

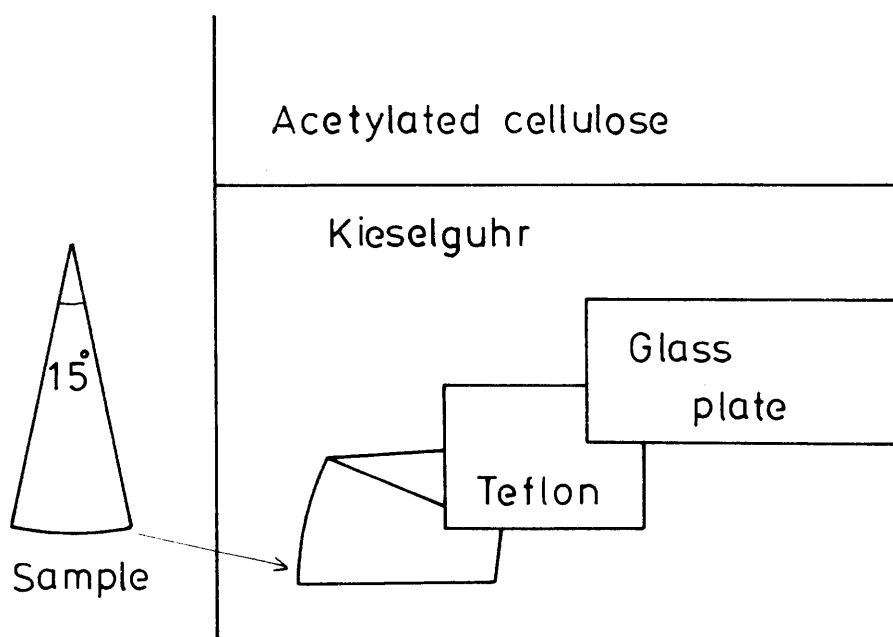


図2 分割検体の薄層上へのセット

2.2 PAHの分析法

2.2.1 GF上のPAH分布測定

浮遊粒子状物質を捕集した円形フィルタ（実捕集直径100mm）の直径上でベルトポンチ(14.2

mmφ)を用いて連続して7個を打抜き、検体とした。この検体を二層薄層(26%アセチル化セルロース-キーゼルゲールG)のキーゼルゲール層上に、粉じん付着面を下にしてのせ、テフロン、ガラス板で固定して、PAH等をエーテルで直接抽出し、風乾後検体を取りはずし、展開(エーテル-メタノール-水、4:4:1, V/V)分離ののち、PAHをかきとり、これをジメチルスルホキシド溶液として、分光けい光光度法で定量(Narrow Baseline法)した。

2.2.2 分割分析法

浮遊粒子状物質を捕集した円形フィルタの一部を分析に供し検討するために、円形フィルタの分割は中心角15°の扇形カッターを用いて、頂点がフィルタの中心にくるようにして、1枚のGFから8個の検体を打抜くことにより行った。この検体は図2に示したように、2分して、粉じん付着面を下にして矩形状にあわせ二層薄層のキーゼルゲール層上にテフロン、ガラス板を介して固定した。この後の分析操作は2.2.1の項と同じである。

2.2.3 長期捕集効率検討用検体分析法

長期捕集効率検討用のGF部分は、ベルトポンチ(15mmφ)を用いて検体を打抜き、2.2.1の項に従ってその後の分析操作を行った。

PUF部分は、ソックスレー抽出(ベンゼン-エタノール、3:1, V/V, 8hr)後、抽出液をろ過、濃縮して二層薄層のキーゼルゲール層上にスポットティングしたのち、2.2.1の項と同様に展開、分離、かきとり操作を経て分光けい光光度法で定量した。

3. 結果及び考察

3.1 GF上のPAH分布

表1にCy-Lo-Volを用いて得られた円形フィルタ上の部位別面積あたりのベンゾ(a)ピレン(B(a)P)、ベンゾ(k)フルオランテン(B(k)F)、ベンゾ(ghi)ペリレン(B(ghi)P)濃度及び、最端部の濃度を100とした場合の各部位の割合を示した。図3にはB(a)PのGF上の分布をあらわした。この結果、B(a)Pはフィルタ中心部では周辺部の66%程度の濃度であり、杉前らの報告にあった一部の金属(Fe)¹⁾はど極端ではないが、周辺部の濃度が高く、中央部は低い傾向であり、B(a)Pはフィルタ上で均一に分布しているとはいえないことがわかった。またB(k)F、B(ghi)Pでも同様の傾向がうかがえた。これらの不均一分布の原因は分粒装置としてサイクロンを用いていることがあげられるが、B(a)Pのように粒度分布が微小粒子側に偏っているといわれるものでもフィルタ上の分布が不均一であることは前出の文献と比較しても興味深く、今後、捕集面上の流速分布や旋回流による慣性衝突の影響について詳細に検討する必要があると思われる。

表1 GF上のPAH分布

項目	B(a)P				B(k)F				B(ghi)P			
	1		2		1		2		1		2	
部位	ng/cm ²	%	ng/cm ²	%	ng/cm ²	%	ng/cm ²	%	ng/cm ²	%	ng/cm ²	%
周辺	4.51	97	3.73	95	7.98	98	6.24	98	21.0	95	17.7	94
	4.08	88	3.44	88	7.99	98	5.54	87	20.7	94	17.1	90
	3.70	80	3.16	81	7.04	86	5.83	92	19.5	88	16.9	89
中央	3.07	66	2.56	66	5.71	70	4.40	69	18.2	82	15.5	82
	4.19	90	3.15	81	8.08	99	5.75	91	20.2	92	17.0	90
	4.23	91	3.48	89	7.97	98	6.44	102	21.1	96	18.0	95
周辺	4.64	100	3.91	100	8.16	100	6.34	100	22.1	100	18.9	100

3.2 分割分析法

表2にCy-Lo-Volにより浮遊粒子状物質を捕集した円形フィルタから扇形に検体を打ち抜きB(a)Pを分析した結果を示した。変動係数は2.5%~6.6%とほぼ満足できる値が得られ、Cy-Lo-Volにより得られたサンプルを扇形に分割し分析することによりGF上のPAH濃度を適切に把握できることがわかった。

さらに本分析法は、一連の分析操作が比較的簡易で、迅速なPAH分析を可能にし、Cy-Lo-Volにより得られたサンプルが他の成分分析にも使用されることや3.1項で記した円形フィルタ上でPAHが不均一に分布していること等の問題を解決する上で有用な方法であると思われる。

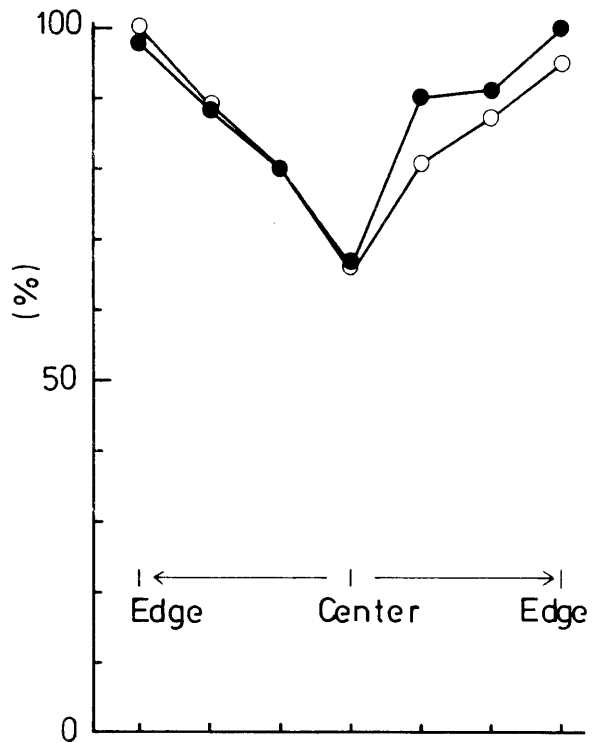


図3 B(a)PのGF上分布

表2 GF分割分析値B(a)P ng/cm²

Filter Sample	A	B	C
1	3.35	6.85	10.23
2	3.59	6.67	9.95
3	3.40	6.59	10.17
4	3.26	6.46	10.00
5	3.18	6.12	10.39
6	3.03	6.20	10.37
7	3.00	6.46	10.62
8	3.01	6.36	10.64
CV %	6.6	3.7	2.5

表3 PAHのGF及びPUFによる捕集効率

項目	捕集期間	7日間		14日間		21日間		31日間	
		ng	%	ng	%	ng	%	ng	%
Pyren	Filter	99	4.1	94	2.3	92	2.5	208	2.9
	PUF1	2246	92.4	4038	96.8	3565	96.1	6934	96.7
	PUF2	85	3.5	38	0.9	53	1.4	29	0.4
Chrysen	Filter	91	31.0	118	24.1	99	22.4	230	23.7
	PUF1	192	65.5	359	73.4	318	72.5	711	73.5
	PUF2	10	3.5	12	2.5	22	5.0	27	2.8
B(a)A	Filter	42	39.2	17	25.4	52	26.8	123	27.0
	PUF1	61	57.9	137	74.6	141	73.2	358	73.0
	PUF2	3	2.9	0	0	0	0	0	0
B(k)F	Filter	134	83.5	185	74.0	180	76.1	503	81.4
	PUF1	19	11.6	64	25.5	52	22.1	113	18.3
	PUF2	8	4.9	1	0.5	4	1.8	2	0.3
B(a)P	Filter	250	96.8	267	95.9	258	95.2	630	93.3
	PUF1	8	2.9	9	3.3	10	3.7	43	6.3
	PUF2	1	0.2	2	0.8	3	1.1	3	0.4
Perylene	Filter	59	95.2	50	89.3	53	91.4	139	93.3
	PUF1	2	3.2	5	8.9	3	5.2	8	5.6
	PUF2	1	1.6	1	1.8	2	3.4	2	1.2
B(ghi)	Filter	463	93.6	732	94.7	575	94.6	1500	97.0
	PUF1	32	6.4	41	5.3	33	5.4	46	3.0
	PUF2*	—	—	—	—	—	—	—	—

* けい光スペクトルのベースラインの変化が大きく、ピークらしきものがみられないので「—」とした。

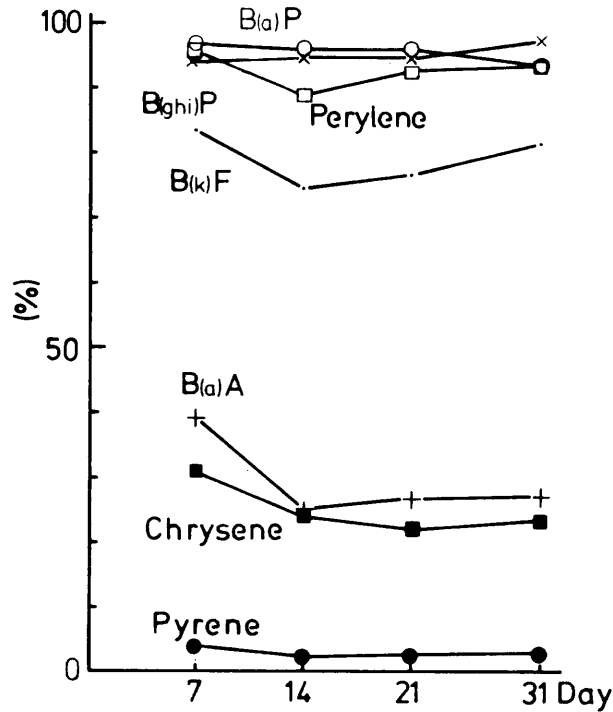


図4 PAHのGF上での捕集効率

3.3 長期捕集効率 (GF上)

表3, 図4に各PAHのGF上における長期捕集効率測定結果を示した。空気吸引は7日間~31日間の4期間に分けて行い, 各々の期間から得られたサンプル (GF, PUF1, PUF2) 中の4環から6環までの7種のPAHの分析をした。捕集効率はGF中とPUF中のPAHの総和に対するGF中のPAHの割合として求めた。

GF上での捕集効率は, 4環のピレン: 2~4%, クリセン, B(a)A: 22~39%, 5環のB(k)F: 74~84%, ペリレン, B(a)P: 89~97%, 6環のB(ghi)P: 92~97%となりベンゼン環数が増えるにしたがって増加する傾向が明らかにみられた。この傾向はLAOらの⁴⁾Equilibrium Vapour Concentration (EVC)の傾向とよく対応していると同時に, 捕集効率は山崎らの報告に⁵⁾比較的近い値を示していた。したがって, 4環以下のPAHについてはよい捕集効率は望めないが, B(a)P等ベンゼン環数が5環以上のPAHについては比較的よい捕集効率が得られたといえよう。

また, 通常のCy-Lo-Volの運転期間とされている1週間から1カ月の捕集期間においては, 捕集効率は各PAHとも大きな変化はみられなかった。

なお, 空気吸引によるPAHのフィルタ通過率の⁴⁾温度, 流速依存性や, 他の汚染質(O₃等)通過によるフィルタ上でのPAHの変質⁶⁾については今後の検討課題であると考えられる。

4. 結 語

大気中のPAH汚染の長期的動向把握のためにCy-Lo-Volをサンブラとして用いて濃度測定するにあたり、分析法等いくつか考えられる問題点について検討した結果、以下のような知見を得た。

- (1) Cy-Lo-Volをサンブラとして用いた場合、浮遊粒子状物質捕集フィルタ上のPAHの分布は均一ではなく、相対的に周辺部が高濃度で、中央部が低濃度である。
- (2) Cy-Lo-Volより得られた粒子状物質付着フィルタはPAH以外の成分（金属成分、水溶性成分等）分析にも使用されることや、PAHのフィルタ上分布の不均一性を考慮してフィルタを分割しPAHを分析する場合、円形フィルタの中心から扇形（放射状）に一定面積を打ち抜き、薄層直接法を用いる分割分析法は簡易かつ迅速なPAH分析を可能にし、フィルタ上のPAH濃度を適切に把握するうえで有用であると考えられる。
- (3) 通常の捕集期間、25℃の温度条件でLo-Volを使用し粒子状物質を捕集した場合、PAHのGF上の捕集効率は4環以下では低いが5環以上では90%以上の値が得られ、1週間から1カ月程度の間ではその値にも大きな変化がないという結果が得られた。
- (4) 上記(1)～(3)のことから大気中PAH濃度の長期的動向把握のためにサンブラとしてCy-Lo-Volを用いて浮遊粒子状物質を捕集し、分割分析法により5環以上（B(a)P以上）のPAHを測定する方法は課題はいくつか残っているが、実用的であると考えられる。

参考文献

- 1) 杉前昭好：大気汚染学会誌，14，389(1979)
- 2) 広野富雄ら：大気汚染研究，10，724(1976)
- 3) 林久緒ら：大気汚染学会誌，15，45(1980)
- 4) Robert C.Lao et al, Atmospheric Environment, 8，915(1974)
- 5) 山崎裕康ら：分析化学，27，317(1978)
- 6) J.Peters et al, Atmospheric Environmout, 14，117(1980)
- 7) 松下秀鶴ら：分析化学，26，488(1977)