

# 環境大気中の多環芳香族炭化水素の分析法

## Simple Analytical Procedure for Urban PAH

江角 光典

### 要 旨

環境大気中のベンゾ（k）フルオランテン、ベンゾ（a）ピレン、ベンゾ（ghi）ペリレンを簡便に分析する方法を見出した。大気試料を0℃のグリセリン水溶液に捕集し、ベンゼンで抽出、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧乾固し、乾固物を少量のジメチルスルホキシドに溶解したものを分光蛍光検出器付高速液体クロマトグラフで展開する。カラム Lichrosorb RP-18、移動相アセトニトリル-水（85：15，W/W）、流速1.25ml/min、励起波長295nm、蛍光波長410nmの分離検出条件で、上記3種の多環芳香族炭化水素を高感度に定量できる。

### 1 はじめに

大気中の多環芳香族炭化水素（PAH）の分離定量は薄層クロマトグラフィー<sup>1)</sup>、ガスクロマトグラフィー<sup>2)</sup>、ガスクロマトグラフィー・質量分析法<sup>3)</sup>、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）<sup>4,5)</sup>などによる方法が報告されているが、環境中のPAH濃度は一般に低く、類似の化合物が多種存在するため、前処理や濃縮など煩雑な操作を伴う場合が多い。

また、環境大気中のPAHの採取はH・Vエアサンプラーとポリウレタンを併用し、粒子状PAHとガス状PAHを分離捕集する方法<sup>6)</sup>や大気を液体窒素で冷却して捕集する方法<sup>7)</sup>が提示されているが、取扱いが複雑で設置場所が制約されるなど困難な点が見られる。

著者はこれらの事実を考慮に入れて、環境大気中のPAHのうち、発がん物質のベンゾ（a）ピレン（BaP）、BaPと類似のクロマトピークを持つベンゾ（k）フルオランテン（BkF）、及び発がん促進物質のベンゾ（ghi）ペリレン（BghiP）の3種を対象成分とする簡便な分析法を検討した結果、グリセリン水溶液に大気中のPAHを捕集し、ベンゼンで抽出、この抽出液を減圧乾固後、ジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解して蛍光検出器付HPLCで分離定量する手法を見出した。

また、本法を道路周辺と走行中の自動車内の大気試料に適用したところ、十分に実用性が認められたので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 PAH捕集装置の作製

大気中のガス状PAHと粒子状PAHを同時に捕集するため、図1に示す装置を作製した。大気導入部はグ

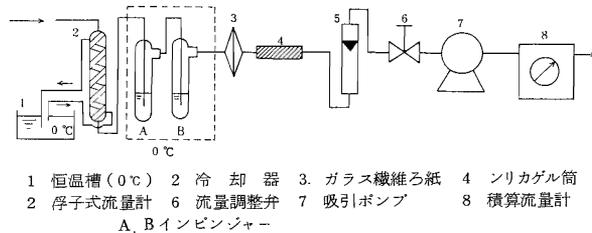


図1 PAH捕集装置の模式図

ラハム式冷却管及び氷水の入った恒温槽を用いて0℃に冷却し、捕集部は捕集液20mlの入ったインピンジャーを2連に接続し、筒型デュワーびんに入れ氷水を満たした。また大気導入部と捕集部は内壁を黒色に塗布した木箱に入れ、サンプリング中は完全に遮光されるようにした。

吸引空気量は浮子式流量計と積算流量計を併用し、流量調整弁にて流速1.0 l/minに設定した。

## 2・2 抽出方法

捕集液20mlを50mlの分液ロートに移し、ベンゼン10mlで5分間振とう抽出した。さらにベンゼン10mlで抽出を繰り返した後、ベンゼン層を合わせ、無水硫酸ナトリウム0.2gで脱水した。このようにして得た抽出液20mlをロータリーエバポレーター（柴田SPC-13型）に入れ、35℃で減圧乾固し、乾固物を200 $\mu$ lのDMSOに溶解し、その一部（通常20 $\mu$ l）をHPLCの分析に供した。

## 2・3 HPLCによる分離方法

PAHの分離は充填剤Lichrosorb RP-18（MERK）のステンレスカラム（4.0mmi.d.×250mm）を装着したHPLC（日立655-15型）を用いて行った。カラムの温度は恒温槽とカラムジャケットを用い、25℃に保った。

移動相はアセトニトリル-水混合系とし、組成比及び流速は対象成分のBkF, BaP, BghiPのほかピレン、クリセンの5種の標準物質を用い、その分離挙動から検討した。

## 2・4 検出方法

PAHの検出器はPAHに対して高感度であり、かつ、励起波長及び蛍光波長を設定することにより、対象成分を選択的に検出できることから、分光蛍光光度計（日立F-1000型、650-60型）を用いた。各波長の設定は対象成分の励起スペクトル及び蛍光スペクトルから決定した。

## 3 結果及び検討

### 3・1 HPLCによるPAHの分離定量

#### 3・1・1 検出条件の決定

分光蛍光光度計の励起波長及び蛍光波長は、対象成分の励起スペクトルと蛍光スペクトルが共通して高感度となる波長を選出した。その結果、励起波長295nmで走査すると蛍光スペクトルは図2の如く得られ、蛍光波長を410nmに設定すれば各ピークとも高感度で定量しうることを認めた。

なお、実試料で試みた結果でも、励起波長295nm、蛍光波長410nmの条件で対象成分のPAHが高感度に定量でき、極微量成分の検出も本条件で可能であると考えられる。

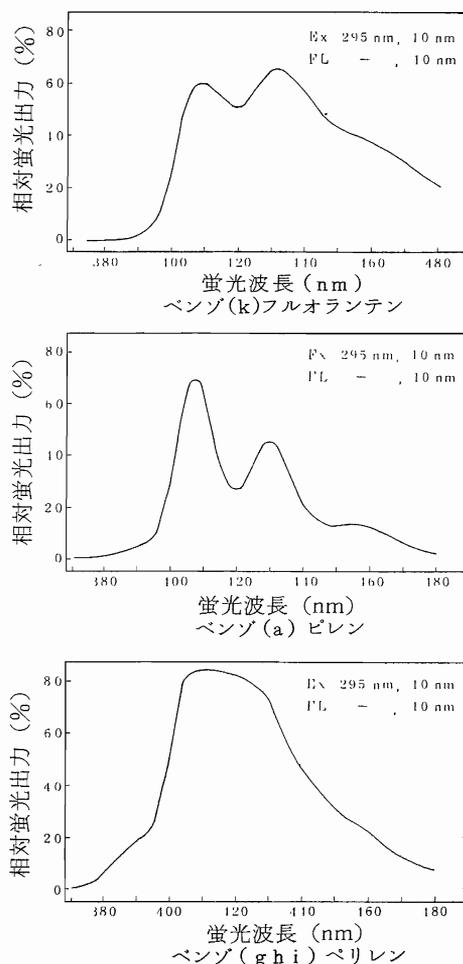


図2 PAHの蛍光スペクトル

#### 3・1・2 分離条件の検討

HPLCによるPAHの分離条件は、対象成分のBkF, BaP, BghiPのほかピレン、クリセンの5種の標準物質を用い、その分離挙動から求めた。図3は移動相流速を1ml/minに保ち、移動相アセトニトリル-水の組成を(75:25, W/W)から(100:0, W/W)まで変えた時のPAHの保持時間の変動を示したものである。アセトニトリル含量が減少するにつれてPAHの保持時間は増大し、最も相互分離能の小さいBkFとBaPの差は(85:15, W/W)で1.27分となり、両者は完全に分離した。

分離状態は移動相流速によっても変動する。そこでより短時間で良好に対象成分が分離する条件を見出すため、移動相アセトニトリル-水の組成を(85:15,

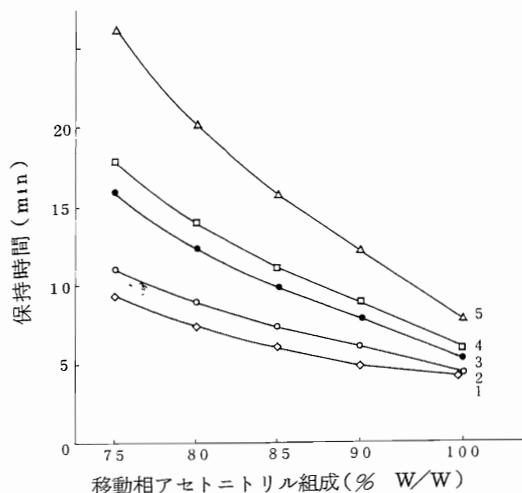


図3 PAHの保持時間と移動相組成の関係  
 分離条件：移動相流速 1 ml/min  
 1 = ビレン； 2 = クリセン； 3 = ベンゾ  
 (k) フルオランテン 4 = ベンゾ (a)  
 ビレン； 5 = ベンゾ (ghi) ペリレン

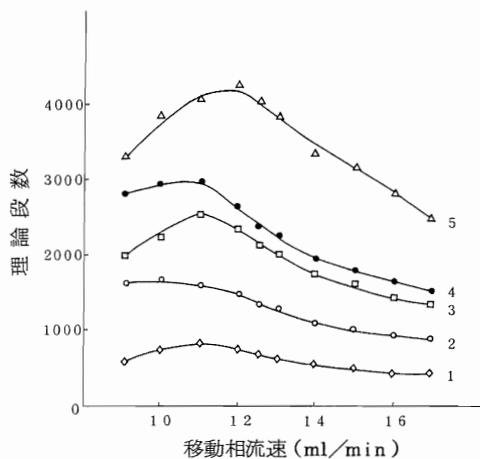


図5 PAHの理論段数と移動相流速の関係  
 分離条件：移動相；アセトニトリル-水  
 (85 15, W/W)  
 1 = ビレン； 2 = クリセン； 3 = ベンゾ  
 (a) ビレン； 4 = ベンゾ (k) フルオランテン  
 5 = ベンゾ (ghi) ペリレン

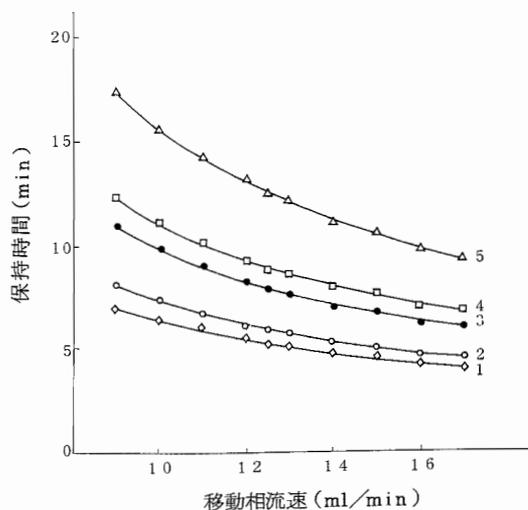


図4 PAHの保持時間と移動相流速の関係  
 分離条件：移動相；アセトニトリル-水  
 (85 : 15, W/W)  
 1 = ビレン； 2 = クリセン； 3 = ベンゾ  
 (k) フルオランテン 4 = ベンゾ (a)  
 ビレン； 5 = ベンゾ (ghi) ペリレン

W/W) とし、流速を0.9ml/minから1.7ml/minまで変えた時の分離状態を調べた。その結果、流速が上昇するとPAHの保持時間は図4の如く早まったが、ピークの高鋭性を示す理論段数は1.1~1.2ml/min付近を頂点とし低下することが認められた(図5)。

ここで理論段数を低下させず、短時間で対象成分のPAHを分離溶出する流速を検討したところ、1.25ml/minが適当と考えられた。この流速で最も保持時間の長いBghiPが12.58分と比較的短時間で溶出し、各PAHのピークもシャープで高感度となり、理論段数もBkF 2400段、BaP 2100段、BghiP 4050段と十分に高いことを認めた。したがってHPLCでの分離には移動相アセトニトリル-水(85:15, W/W)、流速1.25ml/minの条件が最適であると判断できる。

なお図6は、本条件により環境大気試料を分離した時のPAHの高速液体クロマトグラムである。この図からも対象成分のBkF, BaP及びBghiPが分離検出できることが分かる。

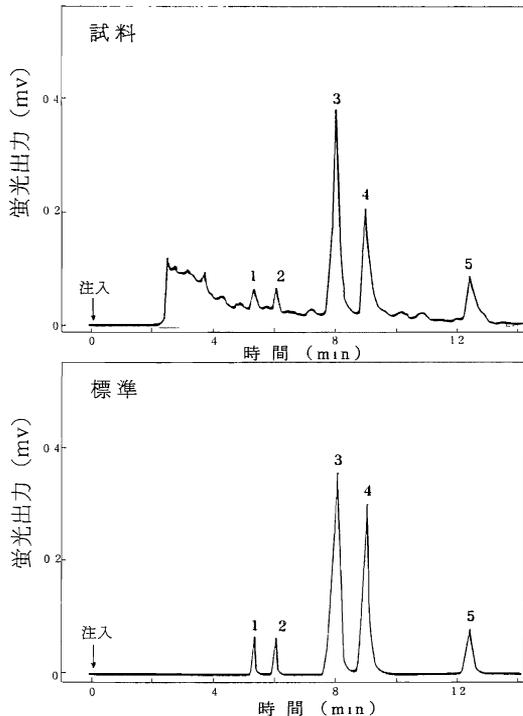


図6 大気試料中のPAH及び標準PAHの高速液体クロマトグラム  
 分離条件：移動相；アセトニトリル-水 (85：15, W/W), 移動相流速1.25ml/min  
 1=ピレン；2=クリセン；3=ベンゾ(k)フルオランテン；4=ベンゾ(a)ピレン；5=ベンゾ(ghi)ペリレン

表1 PAH保持時間の繰り返し精度 (min)

No	(min)		
	ベンゾ(k)フルオランテン	ベンゾ(a)ピレン	ベンゾ(ghi)ペリレン
1	7.91	8.98	12.63
2	7.91	9.00	12.60
3	7.92	8.97	12.61
4	7.87	8.93	12.60
5	7.87	8.95	12.62
6	7.88	8.95	12.59
7	7.80	8.88	12.52
8	7.81	8.84	12.48
9	7.88	8.99	12.58
平均 $\bar{y}$	7.87	8.94	12.58
標準偏差 $\sigma_{n-1}$	0.042	0.053	0.049
変動係数 $\sigma_{n-1}/\bar{y}$	0.54%	0.59%	0.39%

表2 PAH蛍光出力の繰り返し精度 (mV)

No.	ベンゾ(k)フルオランテン	ベンゾ(a)ピレン	ベンゾ(ghi)ペリレン
	1	0.47	0.39
2	0.44	0.37	0.08
3	0.50	0.40	0.09
4	0.51	0.41	0.09
5	0.48	0.40	0.09
6	0.49	0.41	0.09
7	0.43	0.36	0.08
8	0.43	0.36	0.08
9	0.44	0.36	0.08
平均 $\bar{y}$	0.466	0.384	0.086
標準偏差 $\sigma_{n-1}$	0.031	0.022	0.005
変動係数 $\sigma_{n-1}/\bar{y}$	6.7%	5.7%	5.8%

3.1.3 分離定量における繰り返し精度

前項までの検討結果から作成された分離定量条件の信頼性を確かめるため、PAH標準物質を用いて、保持時間と蛍光出力の繰り返し精度やPAH注入量に対する蛍光出力の直線性を調べた。

繰り返し精度試験は実験日を変えて9回実施した。使用した標準混合溶液の濃度はBkF 2.99ng/ml、BaP 10.2ng/ml、BghiP 22.0ng/mlであり、この液10 $\mu$ lをHPLCに注入した。表1は保持時間の繰り返し精度試験の結果である。変動係数は0.39%~0.59%となり、本条件下のPAH保持時間は安定していることが分

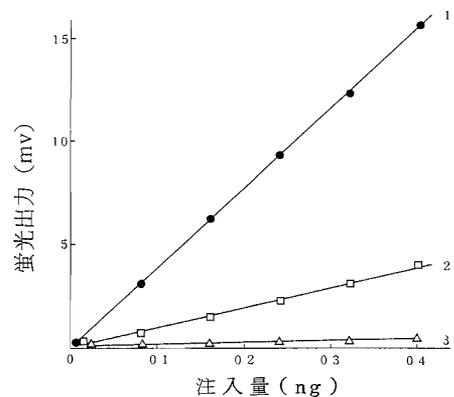


図7 PAHの蛍光出力と注入量の関係  
 分離条件：Ex. 295nm；Fl. 410nm  
 1=ベンゾ(k)フルオランテン；2=ベンゾ(a)ピレン；3=ベンゾ(ghi)ペリレン

かった。表2は蛍光出力の繰り返し精度試験の結果である。3種のPAHの変動係数は5.7%~6.7%と良好な結果であった。

PAH注入量に対する蛍光出力は、BkF0.5pg~0.4ng、BaP2pg~1ng、BghiP20pg~2ngの範囲で直線性が成立することを認めた。図7にその一部を示す。また、本法によるPAHの検出下限はS/N(3σ)比を3とすると、蛍光出力が0.011mVとなり、BkFで0.4pg、BaPで1.7pg、BghiPで15pgとなった。したがって、HPLCに注入する試料にBkF1.3pg、BaPで5.6pg、BghiPで48pg以上含まれていれば、S/N(3σ)比が10以上で精度よく定量できる。

### 3・2 捕集液の選定

大気中のPAHを水-有機溶媒系の捕集液に採取し、この捕集液からPAHを抽出する方法を用いるが、適当な捕集液を選出するために、操作を捕捉と抽出の2段階に分け、別個に一定量のPAHを添加し回収実験を行った。捕集液用の溶媒として高沸点で水溶性、そしてベンゼンに不溶性の溶媒を用いた。また供試用のPAHには比較的沸点が低く、昇華性で気化しやすいBaPを用いた。

#### 3・2・1 抽出試験

試験対象の捕集液は蒸留水、5%、10%エチレングリコール水溶液、5%、10%グリセリン水溶液の5種とした。供試するBaPは0.5μg/mlのアセトニトリル溶液を作製し、マイクロシリンジを用いて、この液10μlを添加した。抽出試験の結果を表3に示す。抽出率は5種とも良好であった。

#### 3・2・2 捕捉試験

前項の結果、5種の捕集液はともに良好であったの

表3 数種の捕集液からのBaPの抽出試験結果

捕集液	BaP		抽出率 (%)	抽出率 平均 (%)
	添加量 (ng)	抽出量 (ng)		
蒸留水	① 5.00	5.04	100.8	95
	② 5.00	4.48	89.6	
5%エチレングリ コール水溶液	① 5.00	4.83	96.6	96
	② 5.00	4.75	95.0	
10%エチレングリ コール水溶液	① 5.00	5.09	101.8	101
	② 5.00	5.01	100.2	
5%グリセリン 水溶液	① 5.00	5.03	100.6	100
	② 5.00	4.95	99.0	
10%グリセリン 水溶液	① 5.00	5.04	100.8	101
	② 5.00	5.02	100.4	

で、次に実際にPAHを気化させ各捕集液の捕捉率を求めた。捕捉試験には図1の装置を用い、大気導入部の前に試料フラスコ及び電気炉を接続し、キャリアにN<sub>2</sub>ガスを流した。試料フラスコにはBaP0.5μg/mlのベンゼン溶液10μlを注入し、風乾後実験に供した。電気炉の温度は490℃、吸引流速は1.0l/min、吸引時間は3時間である。表4に捕捉試験の結果を示す。供試したBaPは全量は気化せず、試料フラスコ及び配管に20%前後残った。

捕捉率は10%グリセリン水溶液が平均96%と最も高く、次いで5%グリセリン水溶液、10%エチレングリコール水溶液の順に低くなり、蒸留水では66%と急激な低下を示した。

以上の結果から、捕集液には10%グリセリン水溶液が最適であると考えられる。

表4 数種の捕集液からのBaPの捕捉試験結果

捕集液	BaP 供試量 (ng) A	フラスコ 残量 (ng) B	第1インピン ジャー (ng) B	第2インピン ジャー (ng) D	捕捉率 (%)	捕捉率 平均 (%)
					(C+D) (A-B)	
蒸留水	① 5.00	0.95	2.19	0.29	61.2	66
	② 5.00	0.98	2.47	0.41	71.6	
5%エチレングリ コール水溶液	① 5.00	0.92	3.46	0.30	92.2	89
	② 5.00	0.92	3.07	0.45	86.3	
10%エチレングリ コール水溶液	① 5.00	0.78	3.46	0.39	91.2	91
	② 5.00	1.30	3.02	0.33	90.5	
5%グリセリン 水溶液	① 5.00	0.98	3.19	0.47	91.0	92
	② 5.00	0.92	3.37	0.40	92.4	
10%グリセリン 水溶液	① 5.00	0.98	3.42	0.39	94.8	96
	② 5.00	1.34	3.15	0.41	97.3	

表5 本分析法を用いたPAHの調査例

	道路端から5m地点				道路端から50m地点				平均車速 (km/h)	走行自動車内			
	CO (ppm)	BkF (ng/m <sup>3</sup> )	BaP (ng/m <sup>3</sup> )	BghiP (ng/m <sup>3</sup> )	CO (ppm)	BkF (ng/m <sup>3</sup> )	BaP (ng/m <sup>3</sup> )	BghiP (ng/m <sup>3</sup> )		CO (ppm)	BkF (ng/m <sup>3</sup> )	BaP (ng/m <sup>3</sup> )	BghiP (ng/m <sup>3</sup> )
国道254号 (朝霞市)	1.9	1.7	3.4	13.8	1.0	1.2	2.2	10.2	20.5	6.8	1.6	3.0	12.5
国道17号バイパス (戸田市)	1.0	1.1	2.1	9.0	0.8	0.9	1.7	7.2	28.8	6.9	1.6	2.6	13.7
国道407号 (東松山市)	1.9	0.5	1.2	4.6	1.4	0.4	0.9	3.9	30.3	2.9	0.6	1.2	4.8

#### 4 環境大気試料への適用

大気中のPAHを採取、抽出、分離、定量する一連の分析手法が確定したので、次に実際の環境大気試料に適用した。調査は沿道地域の大气汚染に着目し、埼玉県の3市の国道周辺において道路近傍及び走行中の自動車内の大気を測定した。

##### 4.1 調査方法

PAHの採取は約5時間とし、吸引流速1.0 l/minで行った。道路近傍として道路端から5m地点、50m地点を選び、これらは同時に採取した。走行調査時の車内換気は、通常の空調調節機付車両の走行を想定し、窓を閉め自然空気導入口は開とした。また、沿道大気汚染の関連物質として一酸化炭素(CO)を測定した。COは1時間ごとにビニール袋に採取し、直後に非分散型赤外線自動測定機により分析した。なお、調査時期は1984年8月及び9月であった。

##### 4.2 調査結果

表5に調査結果を示す。PAHはこの外にピレン、クリセン、アントラセンが同定されたが、他の10余りのピークはまだ同定は完了していない。

調査の結果、対象成分のPAHはどの採取地点でも定量可能であった。各濃度の最低値はBkF0.4ng/m<sup>3</sup>、BaP0.9ng/m<sup>3</sup>、BghiP3.9ng/m<sup>3</sup>であったが、この採取時間での本法の定量下限はBkF0.043ng/m<sup>3</sup>、BaP0.19ng/m<sup>3</sup>、BghiP1.6ng/m<sup>3</sup>であるから、採取時間を半減しても十分定量可能であると判断できる。

大気中のPAH濃度は一般に夏季より冬季が数倍以上高いことが知られており、冬季など今回の調査結果を上回る濃度では、本分析法を用いて、より短時間の大気採取で、3種のPAHが定量可能になると考えら

れる。

#### 5 まとめ

環境大気中の3種のPAH(BkF、BaP、BghiP)を簡便に分析する方法を検討した。その結果、大気中のPAHを0℃のグリセリン水溶液に捕集し、ベンゼンで抽出後、次の条件下で分光蛍光検出器付HPLCを作用し分離定量する手法を見出した。すなわち、Lichrosorb RP-18カラムを用い、移動相アセトニトリル-水(85:15, W/W)、流速1.25ml/min、励起波長295nm、蛍光波長410nmの条件である。

本法を道路周辺と走行中の自動車内の大気試料に適用したところ、上記3種のPAHが短時間に定量でき、分析法として実用性があることを認めた。

#### 文 献

- 1) 松下秀鶴ら：大気粉じん中に含まれる多環芳香族炭化水素の同定、分析化学, 19, 951 (1970)
- 2) E. D. John : Gas chromatographic method for the analysis of major polynuclear aromatics in Particulate matter, J. Chromat., 138, 339 (1977)
- 3) J. König . Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gaschromatography and gas chromatography / mass spectrometry, Anal. Chem., 55, (4), 595 (1983)
- 4) K. Jinno . High-Speed micro-HPLC for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, HRC CC, 7, (4)218 (1984)
- 5) 管邦子ら：高速液体クロマトグラフィーによる大気

粉じん中の多環芳香族炭化水素の迅速分析法, 大気汚染学会誌, 17, (2), 117 (1982)

- 6) 山崎裕康ら: ポリウレタンフォームプラグによる大気中の多環芳香族炭化水素の捕集, 分析化学, 27, 317 (1978)
- 7) T. Handa : Correlation between the Concentration of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and those of Particulates in an Urban Atmosphere, Environ. Sci. Technol, 14 (4), 416 (1980)