

and light scattering could be corrected simultaneously by use of a 352.0 nm (Ne) or 364.3 nm (Ti) wavelength of the resonance line.

Chromium concentration in urine from 167 subjects, determined by proposed method, have ranged from (0.20~10.72) ppb, with a mean of 1.95 ppb. These results are similar to recent values obtained by other investigators.

The proposed method offers sufficient sensitivity and accuracy for the direct determination of chromium in human urine.

(Received Jan. 10, 1976)

Keywords

Chromium in human urine

Flameless-dual channel atomic absorption spectrophotometry

多連型真空昇華法による大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素の抽出

松下秀鶴*, 嵐谷奎一**, 林 久雄***

(1975 年 12 月 6 日受理)

1 緒 言

大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の分析は原則として、抽出、分離、同定・定量の操作から成り立つ。PAH 分析の第 1 段階である抽出操作は、ベンゼンなどを抽出溶剤として用いるソックスレー抽出法¹⁾²⁾が一般に使用されているが、抽出に (5~15) 時間を要し、抽出液を減圧濃縮しなければならないなどの難点を有している。著者らはこの難点解決の 1 手法として超音波抽出法³⁾を改良し、数十の粉じん試料中の PAH などを (10~20) 分間で抽出しうる方法を先に提出したが、分析しうる PAH はベンゾ(a)ピレン (BaP), ベンゾ(k)フルオランテンなど、数種類にとどまる難点を有していた⁴⁾。これらの抽出法に対して、真空昇華抽出法は抽出時間 (~40 分) も短く、濃縮操作も不要であるばかりでなく選択的に PAH を抽出するので比較的容易に多種

の PAH の分析が可能である。しかし、現在までに提出された真空昇華抽出法⁵⁾は 1 回に 1 試料しか抽出できないため、多くの汚染観測点で採取された多数の試料を短時日のうちに処理しえない難点を有している。そこでこの難点を解決する方法を種々検討した結果、7 試料を同時に真空昇華処理しうる装置を作成することができた。本法による PAH の抽出率は高く、安定しているばかりでなく、同一大気浮遊粉じん試料を本法と超音波抽出法で抽出し、それぞれの抽出物中の BaP を二層一次元薄層クロマトグラフィーで分離し、分光けい光法で定量した結果、両分析値は良好な一致を示すことが分かった。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ジメチルスルホキシド [DMSO]: けい光級試薬 (同仁薬化製)

エチルエーテル: 残留農薬分析用試薬 (和光純薬製)

多環芳香族炭化水素 [PAH]: ベンゾ(a)ピレン [BaP], クリセン [Chry], ピレン [Py]: L. Light 社製

PAH 混合液: BaP, Chry 及び Py をそれぞれ 250 ng / ml ずつ含むエーテル溶液

高真空シリコングリース: Dow Cornig 社製

2.2 器具及び装置

ベルトポンチ: 直径 50m/m (三田村理研製)

分光けい光光度計: 日立 MPF-2A 型分光けい光光度計

7 連型真空昇華抽出装置: 試作品。本装置は Fig. 1 に示すように、排気系 {ロータリーポンプ (排気量 150 l/min), マクレオード真空計, 昇華管結合部} と昇華部 {昇華管 (内径 2 m/m, 長さ 36 cm), 電気炉} より成り立つ。電気炉としては、円柱状のアルミブロック (直径 470 m/m, 長さ 32 cm) に昇華フラスコをそう入する 7

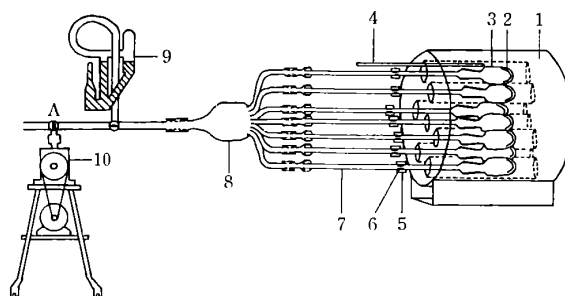


Fig. 1 Vacuum sublimation apparatus for extraction of polynuclear hydrocarbons from air born particulates

1: Electric furnace; 2: Glass fiber filter with collected particulates; 3: Sublimation flask; 4: Thermometer; 5: Cooler; 6: Deposit of sublimed; 7: Sublimation tube; 8: Connector; 9: MacLeod manometer; 10: Rotary vacuum pump

* 労働省労働衛生研究所: 神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

** 東京理科大学理学部: 東京都新宿区神楽坂 1-3

*** 川崎市公害研究所: 神奈川県川崎市田島町 20-2

個の穴（直径 55 m/m）をあけ、ブロックの外側にニクロム線を巻きこれを断熱材で厚くおったものを用いれば、7 個の穴の温度は使用温度（300～315）°C で $\pm 3^\circ\text{C}$ 以下になることが判明した。又、7 本の真空昇華管と真空排気管との結合部はその容積を小さくするとともに各真空昇華管の排気の流れが他の昇華管のそれに影響されないように留意した。

3 実 験

3.1 真空昇華法による PAH 抽出率測定用試料の調製

ハイボリュームサンプラーを 24 時間作動させてグラスファイバーフィルター（25×20, cm）に大気浮遊粉じんを捕集する。このフィルターをベルトポンチで直径 50 m/m {付着粉じん量(11～26) mg} の円形に 7 個切り抜き、それぞれを（0.005～0.001）mm Hg, 310°C で 8 時間以上真空昇華処理した後、昇華管を取り替えて更に 2 時間程度真空昇華処理を行う。この昇華管に 50 μl 程度のベンゼンを加えて昇華管の内壁を洗った後、紫外線（365 nm）を照射してけい光が検出されないことを確認する。このようにして PAH を除去した粉じん試料に PAH 混合液 1 ml を均一に滴下し、暗所に 1 夜放置してエーテルを揮散させたものを PAH 抽出率測定に供した。

3.2 PAH 抽出率の測定

真空昇華抽出法による PAH 抽出率とその安定性に関

する測定は次の手法により行った。抽出率測定用試料を入れた昇華フラスコを昇華管及び排気管系に接続し、昇華部位を氷冷してから排気し、真空度が 0.005 mm Hg 程度となった時点で真空もれを調べる。すなわち、Fig. 1 のコック A を閉じてから 2 分後の真空度が 0.02 mm Hg 以下であることを確かめる。この後、再びコックを開き、真空度を 0.005 mmHg とした後、所定温度に予熱した電気炉に昇華フラスコと昇華管の一部をそう入し、断熱材を詰め、約 40 分間そのまま放置する。この後、昇華フラスコを電気炉から取り出し、放冷後、常圧にもどし、昇華管を取りはずし、昇華管の冷却部位に析出した PAH を DMSO 10 ml を用いて紫外線照射下で共せん付き試験管（20 ml）中に溶出しこれを検液とした。一方、PAH 混合液 1 ml を共せん付き試験管（20 ml）にとり、エーテルを揮散させた後、DMSO 10 ml に溶解して対照液とした。

抽出率は検液と対照液中の各 PAH のけい光強度の比より求めた。なお、けい光強度は Narrow base line 法⁶⁾によった。

4 結果と考察

4.1 昇華温度と PAH 抽出率

昇華温度と PAH 抽出率との関係を Fig. 2 に示す。150°C から 200°C になると PAH の抽出率は急激に高くなるが、290°C をこえると温度変動に基づく抽出率の

Table 1 Recovery and coefficient of variation of polynuclear hydrocarbons by the present method

Location of holes	Recovery (%)								
	Sample no.						Mean	C. V. †	
	1	2	3	4	5	6			
Pyrene	1	97.1	98.2	101.0	99.3	95.2	97.3	98.0	1.86
	2	100.0	95.1	94.6	97.6	95.1	96.6	96.5	1.94
	3	100.0	102.0	99.8	99.4	94.2	100.0	99.2	2.42
	4	100.0	97.1	101.0	96.7	101.0	96.8	98.8	1.95
	5	97.5	97.5	99.2	100.0	94.2	99.1	97.9	1.05
	6	101.0	97.2	99.4	100.0	95.1	95.7	98.1	2.25
	7	102.0	97.1	104.0	96.9	94.7	95.8	98.4	3.43
	Mean	99.6	97.7	99.9	98.6	95.6	97.3	98.1	2.13
C. V. †	1.77	2.00	2.62	1.36	2.32	1.55	1.94		
Chrysene	1	95.5	99.1	99.0	98.0	98.0	97.8	97.9	1.22
	2	97.9	97.3	100.0	99.1	96.4	97.6	98.1	1.20
	3	95.5	97.9	100.0	99.2	95.1	97.3	97.5	1.83
	4	94.3	96.7	99.0	98.2	99.0	99.3	97.8	1.81
	5	96.7	96.0	97.0	99.0	97.2	95.0	96.8	1.26
	6	94.6	97.8	97.0	96.0	95.4	94.3	95.9	1.30
	7	96.7	99.1	99.0	97.4	97.0	96.5	97.6	1.08
	Mean	95.9	97.7	98.7	98.1	96.9	96.8	97.4	1.39
C. V. †	1.24	1.10	1.18	1.08	1.32	1.64	1.26		
Benzo(a)pyrene	1	97.7	97.7	94.1	99.8	99.9	96.0	97.5	2.09
	2	97.7	98.5	99.0	100.0	95.7	94.6	97.6	1.94
	3	99.5	98.4	96.0	99.7	95.7	96.9	97.7	1.63
	4	96.8	97.0	96.0	99.6	97.4	98.6	97.6	1.23
	5	98.7	98.4	94.1	100.0	97.4	99.3	98.0	1.95
	6	96.8	97.9	100.0	98.5	98.2	94.2	97.6	1.83
	7	97.7	97.7	100.8	98.5	97.6	93.6	97.7	2.17
	Mean	97.8	97.9	97.1	99.4	97.4	96.2	97.7	1.83
C. V. †	0.92	0.51	2.65	0.61	1.39	2.12	1.37		

C.V.†: Coefficient of variation

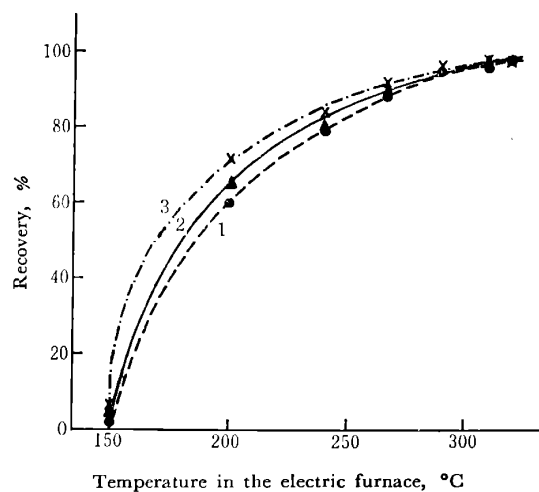


Fig. 2 Effect of temperature on recovery of polynuclear hydrocarbons

1: Benzo(a)pyrene; 2: Chrysene; 3: Pyrene

Table 2 Benzo(a)pyrene contents in air born particulates analysed by the present method and ultra sonic extraction method

		Benzo(a)pyrene (ng)					
		Sample no.					
		1	2	3	4	5	6
(a)		103.2	100.0	68.0	139	158	179
Location of holes	1	98.0	98.0	70.0	136	160	176
	2	95.6	102.4	66.0	134	158	177
	3	96.0	100.8	67.0	132	160	184
	4	100.0	98.4	66.0	142	162	177
	5	101.6	98.0	65.0	133	154	182
	6	96.8	94.0	63.0	139	156	182
	7	104.0	96.0	71.0	134	164	172
Mean		98.8	98.2	66.8	136	159	179
C.V.†		2.94	2.64	3.88	2.49	2.04	2.18

(a) Ultra sonic extraction method: Ultra sonic extraction→one-dimensional dual band thin-layer chromatography→spectrofluorometric determination; (b) Sublimation method: Vacuum sublimation→one-dimensional dual band thin-layer chromatography→spectrofluorometric determination; † Coefficient of variation

変動は小さくなり、抽出率も 95% 以上となることを認めた。一方、320°C をこえると真空グリースの劣化が認められた。そこで、昇華温度は (310~315)°C が良いと判断された。

4.2 PAH 抽出率の安定性

昇華温度 310°C のときの PAH の抽出率とその変動係数を Table 1 に示す。6 回のテストの結果、抽出率は 97.4% 以上、変動係数 2.13% 以下であることや昇華管そう入部位の相違に基づく抽出率の変動も小さいことが認められた。

4.3 本法による BaP 分析値の信頼性

大気浮遊粉じん中の BaP を本法と超音波抽出法で抽出し、それぞれの抽出物中の BaP を二層一次元薄層クロマトグラフィーで分離し、分光けい光法で定量した結果を Table 2 に示す。両分析法による BaP 分析値は良好な一致を示すことが分かった。従って、本法は多数の大気浮遊粉じん試料中の PAH の抽出に有用であると判断された。

なお、本研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金によって支弁された。

文 献

- 1) A. Libert, G. P. Cartoni, V. Cantuti: *J. Chromatogr.*, **15**, 141 (1964).
- 2) L. DeMaio, M. Corn: *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, **16**, 67 (1966).
- 3) C. Golden, E. Sawicki: *Int. Environ. Anal. Chem.*, **4**, 9 (1975).
- 4) 松下秀鶴, 嵐谷奎一: 本誌, **25**, 263 (1976).
- 5) 松下秀鶴, 江角凱夫, 山田都夫: 同上, **19**, 951, (1970).
- 6) 松下秀鶴, 江角凱夫, 鈴木 彰, 半田 隆: 同上, **21**, 1471 (1972).

☆

Vacuum sublimation method for extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from air-born particulates. Hidetsuru MATSUSHITA*, Keiichi ARASHIDANI** and Hisao HAYASHI*** (*National Institute of Industrial Health, 6-21-1, Nagao, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo; ***Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection, 20-2, Tajima, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa)

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in air-born particulate samples was extracted by vacuum sublimation. PAHs could be extracted from seven particulate samples by one operation. The extraction apparatus used was constructed with a rotary pump, a MacLeod manometer, a connector, vacuum sublimation tubes, sublimation flasks and an electric furnace. Extraction procedure is as follows. Seven particulate samples are put in 7 sublimation flasks, respectively. These flasks are connected with their respective sublimation tubes, the connector, the manometer and the rotary pump, successively. After cooling these sublimation tubes with ice water, these are evacuated to (0.005~0.001) mmHg. The sublimation flasks are inserted one by one in the 7 holes of the electric furnace, which has been kept at (310~315)°C. About 40 min later, the flasks are taken out from the furnace and cooled to a room temperature and then the pressure in the flasks are given back to normal pressure. PAHs sublimed from the particulates is deposited on the cooling part of the sublimation tube. Deposited sublimate is dissolved in a small amount of benzene. The solution is used for PAH analysis by one-dimensional dual band thin-layer chromatography and

spectrofluorometry.

The extraction rate and the coefficient of variation were 97.7% and 1.83% for benzo(a)pyrene, 97.4% and 1.38% for chrysene, and 98.1% and 2.13% for pyrene. The extraction rate of benzo(a)pyrene from air-born particulate samples obtained by the present method was in good agreement with that by the ultrasonic extraction method.

(Received Dec. 6, 1975)

Keywords

Air born particulates

Polynuclear hydrocarbons

Vacuum sublimation

大気中の多環芳香族炭化水素の長期捕集法の検討

松下秀鶴*, 嵐谷奎一, 半田 隆**

(1975 年 12 月 26 日受理)

1 緒 言

大気中の多環芳香族炭化水素 [PAH] による汚染状況の測定は通常、ハイボリュームサンプラーを用いて 24 時間程度空気吸引して浮遊粉じんを捕集することを 1 か月に (1~3) 回行い、得られた粉じん試料を分析することにより行われている。一方、大気中の PAH などの含量は気象条件を含む種々の因子により変動することが知られており、上述のような試料採取では大気汚染状況を正確には握しえないのではないかと疑念が持たれている。従って、ある地域環境の大気汚染状況を正確に求めるためには、連続自動測定法により、長期かつ連続的に汚染状況を測定するか、長期間空気吸引して粉じん試料を採取し、これを分析することが望ましい。現在、PAH 分析に関しては連続自動測定法は開発されておらず、又、PAH の生体影響は慢性的作用に基づくものと考えられているから、汚染のピーク値よりはむしろ、長期にわたり、人間がどれだけ吸入するかが問題になる。このような場合は長期サンプリングにより得られた試料を分析するほうがよいと思われる。浮遊粉じんの長期サンプリ

ングのためにはハイボリュームサンプラーより流速の小さなミドルボリューム (~100 l/min) 又はローボリューム (~20 l/min) サンプラーのほうが適している。しかし、PAH は昇華性物質であるから、このようなサンプラーを用いた長期にわたる空気吸引の下では、いったん捕集された PAH が昇華再逸散する可能性¹⁾がある。そこで、本研究では長期サンプリングの可能性をさぐるため、浮遊粉じんを捕集したグラスファイバーフィルターに清浄空気を通気させ、浮遊粉じん中の PAH が逸散する程度を調べた。その結果、ミドルボリュームサンプラー (100 l/min) の流速下で少なくとも 1 週間吸引しても PAH の損失は認め難いとの結論を得た。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ベンゼン：市販 1 級ベンゼンを既報²⁾の方法により精製したものを用いた。

ジメチルスルホキシド [DMSO]：ルミナゾール (同仁薬化製)

展開剤：メタノール-エーテル-水 (4:4:1, v/v)。メタノール、エーテルは市販特級品

吸着剤：キーゼルグール G (E. Merck 社製)、セルロース D-O (Camag 社製)。26% アセチル化セルロースは微結晶性薄層用セルロース・アビセル SF (旭化成製) を Wieland らの方法³⁾により調製したものである。

多環芳香族炭化水素標準液 [標準 PAH 液]：ベンゾ (a) ピレン、ベンゾ (b) フルオランテン、ベンゾ (k) フルオランテン、ベンゾ (a) アントラセン、ベリレン、ピレン、フルオランテン、ベンゾ (ghi) ベリレンをそれぞれ 1 µg/ml の割合で含むベンゼン溶液

2.2 器具及び装置

ベルトポンチ：直径 110 m/m (三田村理研製)

大気浮遊粉じん捕集装置：ミドルボリュームサンプラー APT-A 3 型 (愛知時計電機製、流量 100 l/min)

7 連型真空昇華装置⁴⁾：試作品

超音波発生装置：海上電機製 (出力 300W, 周波数 29 kHz)

薄層装置：多層式 アプリケーター (三田村理研製)、マイクロシリンジ (100 µl, 仁丹テルモ製)、展開そう (23.5×14.5×29.3, cm, 矢沢科学製)

分光器：日立 MPF-2A 型分光けい光光度計

2.3 試 料

ハイボリュームサンプラーを 24 時間作動させてグラスファイバーフィルター (25×20, cm) に大気浮遊粉じんを捕集する。このフィルターをベルトポンチで直径 110 m/m の円形に 2 個切り抜き {捕集粉じん量 (48~138) mg}, 一方を対照試料として暗冷所 (-10°C) に保存し、

* 労働省労働衛生研究所：神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

** 東京理科大学理学部：東京都新宿区神楽坂 1-3