The Japan Society for Analytical Chemistry

報　文

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

山崎　裕康，桑田　一弘，宮本　弘子*

(1977 年 10 月 14 日受理)

大量の大気を吸引できるポリウレタンフォームプラグ (PUFP) 法を，ガラスファイバーフィルター (GF) を通過する環境大気中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の捕集に応用した．ハイボリュームエアーサンプラーにGF (20.3×25.4 cm) と2個のPUFP (直径 10 cm×5 cm) を取り付けた．大気を (0.75～0.8) m^3/min，24 時間吸引し，GF と PUFP 上に捕集された PAH を水素炎イオン化検出器 (FID) 付きガスクロマトグラフで定量した．本方法の回収率はフェナントレンで 79.2%，フェナントレン以外の PAH で 90% 以上であった．4環より少ない環を持つ PAH は GF では完全には捕集できず，これらの PAH を捕集するには GF の後ろに PUFP を取り付ける必要がある．

1　緒　　言

環境大気中の多環芳香族炭化水素 (PAH) は，一般にハイボリュームエアーサンプラーを用いてガラスファイバーフィルター (GF) 上に捕集されているが，PAH は昇華性があるため，GF を通過する可能性がある[1)~4)]．しかし，環境大気中の PAH が GF を通過するかどうかを測定した報告はない．著者らはポリウレタンフォームプラグ (PUFP) が通気抵抗が少ないため，大量の大気を吸引でき，しかも，GF を通過するフタル酸エステルを効率よく捕集することを既に報告した．今回は GF を通過する PAH の捕集に PUFP を用い，環境大気中の PAH がどの程度 GF 上に捕集されるかを測定した．その結果，GF では4環より少ない環を持つ PAH を完全には捕集できず，これらの PAH を効率よく捕集するには GF の後ろに PUFP を取り付ける必要があることが分かったので報告する．

2　試薬及び装置

2・1　試　薬

シクロヘキサン：和光液体クロマトグラフ用

n-ヘキサン：和光残留農薬用 *n*-ヘキサン 300

ベンゼン，石油エーテル：和光残留農薬用

ジメチルスルホキシド (DMSO)：同仁薬化学吸収スペクトル用

PAH 標準品：市販の PAH 標準品をそのまま用いた．

シリカゲル：ディビソンケミカル No. 923 をベンゼンでソックスレー抽出により洗浄し，乾燥した．使用直前に 140°C で4時間加熱し活性化した．

GF：東洋ろ紙 GB-100R

PUFP：厚さ 5 cm のポリウレタンフォームシート (エーテルタイプ，密度 0.021 g/cm^3) を直径 2.3 cm と，10 cm の円筒状に打ち抜いた．

2・2　装　置

使用した装置及びその条件は次のとおりであった．

ハイボリュームエアーサンプラー：紀本電子製

ガスクロマトグラフ-マススペクトロメーター：島津 LKB-9000 型

ガスクロマトグラフ：FID 付きバリアン 2100 型

カラム：内径 1/8 インチ，長さ 1.5 m のステンレス製

液相：6% デキシル 300

担体：クロモソルブ W (HP) (80～100) メッシュ

キャリアーガス：窒素 30 ml/min

カラム温度：160°C で2分間保持した後，320°C まで 6°C/min で昇温

注入口温度：270°C，検出部温度：350°C

シリカゲルカラム：8 g のシリカゲルを直径 2 cm のクロマト管に湿式法で充てんし，その上端に 1 g の無水硫酸ナトリウムを載せたもの．

* 大阪府公害監視センター：大阪府大阪市東成区中道 1-3-62

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

3 実験方法

3•1 PUFP の洗浄

PUFP を水，アセトンでもみ洗いした後，アセトン，シクロヘキサンで各々 10 時間ソックスレー抽出し，使用直前までシクロヘキサンに浸しておく．使用時に PUFP を取り出し，少量の石油エーテルで 3 回洗浄し，約 10 分間風乾した．

3•2 大気中の PAH の捕集方法

ハイボリュームエアーサンプラーのフィルターホルダーとポンプの間に内径 8.7 cm，長さ 20 cm のステンレスシリンダーを取り付けた．GF (20.3×25.4 cm) はフィルターホルダーに，2 個の PUFP (直径 10 cm) はステンレスシリンダーにすきまのないように装てんし (Fig. 1)，大気を (0.75～0.8) m^3/min {PUFP 上の線速度 (126～135) m/min} で 24 時間吸引した．

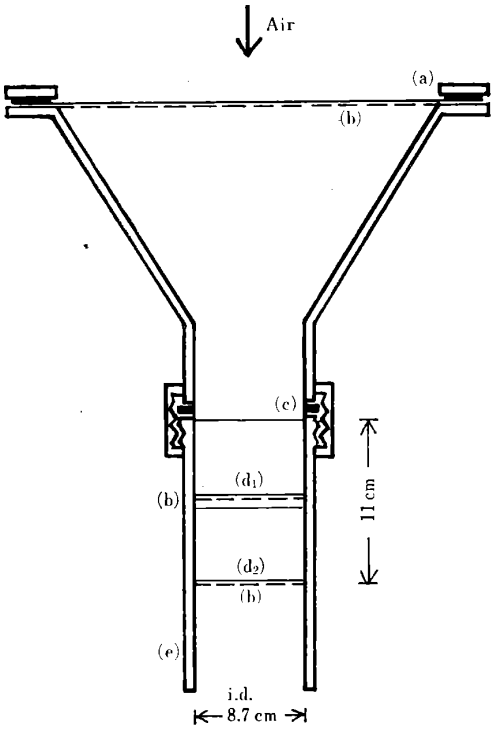


Fig. 1 Sampling apparatus for PAHs in the ambient air

(a) GF; (b) Stainless steel screen; (c) Teflon gascket; (d_1) First PUFP; (d_2) Second PUFP; (e) Stainless steel cylinder

3•3 前処理，分析

GF と PUFP 上に捕集された PAH を，それぞれ 100 ml と 300 ml のシクロヘキサンで 6 時間ソックスレー抽出した．なお抽出後の PUFP は再使用した．抽出液をクデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮器 (窒素気流中) で濃縮し，次いで，ロータリーエバポレーター (40°C 以下) で 3 ml に濃縮した．濃縮液を Fig. 2 に示す液液分配を行った後 1 ml まで濃縮した．この濃縮液をシリカゲルカラムの上に移し，その上端より，*n*-ヘキサンを 50 ml 流出させ，次いで *n*-ヘキサン-ベンゼン (3 : 2) を 50 ml 流出させた．流出した *n*-ヘキサン-ベンゼン溶液を 0.5 ml に濃縮した．この濃縮液に内部標準 (*n*-ドトリアコンタンのベンゼン溶液) を添加し，FID 付きガスクロマトグラフで各 PAH を定量した．

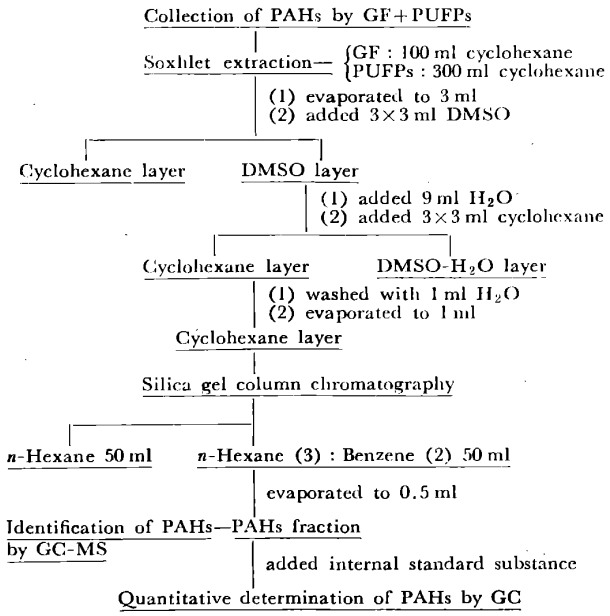


Fig. 2 Analyses of PAHs in the ambient air

4 結果及び考察

4•1 PUFP からの妨害物質の除去

PUFP の抽出液から，PAH を定量する際に妨害となるピークがガスクロマトグラム上に検出された．妨害物質は長時間 (1 か月以上) PUFP をシクロヘキサンに浸せきしても取り除けなかったので，PUFP 自体から溶出するものと思われる．この妨害物質はシクロヘキサン-DMSO の液液分配ではシクロヘキサン層に残り，PAH は DMSO 層に移った．そこでシクロヘキサン-DMSO の液液分配を 3 回繰り返して，PAH を完全に DMSO 層に移し，PUFP からの妨害を除去した．この DMSO 層に同量の水を加えてシクロヘキサンで逆抽出した後，シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った．この操作により，PUFP からの妨害物質，及び PAH 以外の有機化合物の妨害を受けずに PAH を定量できた．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

4・2 添加回収率試験

内径 2cm のガラス管に直径 2.3cm の PUFP 2個と直径 2cm の GF を装てんした．この GF 上に PAH {フェナントレン，フルオランテン，ピレン，ベンゾ(a)フルオレン，クリセン，ベンゾ(a)ピレン，*o*-フェニレンピレン，ベンゾ(ghi)ペリレン} をそれぞれ 500 μg/ml を含むベンゼン溶液を 50μl（各 PAH 25 μg）添加した．PAH 添加カラムに清浄空気を通すために，活性炭カラムと PUFP カラムを Fig. 3 のように PAH 添加カラムの前に取り付けた．約 41 l/ min (PUFP 上の線速度 131 m/ min)，24 時間室内空気を吸引し，PAH 添加カラム中の GF，及び PUFP 上に保持されている PAH を定量した．結果を Table 1 に示す．Table 1 から分かるように，GF を通過したフェナントレンを除く PAH はほとんど PUFP の 1 段目に捕集されており，PUFP の 2 段目には検出されなかった．フェナントレンは他の PAH に比べて蒸気圧が高いため，PUFP の 1 段目に捕集されたものが吸引中に PUFP の 1 段目から 2 段目に順次移動するものと推定される[8]．GF と PUFP 上に保持されている PAH を合計して回収率を求めた．各 PAH の回収率は，フェナントレン 79.2%，フェナントレン以外の PAH は 90% 以上であり，ほぼ満足すべき値と考えられる．

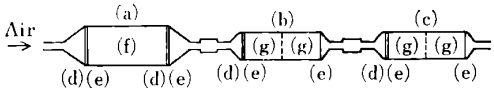


Fig. 3 Apparatus for recovery test of PAHs

(a) Activated charcoal column (air purification column); (b) PUFP column (air purification column); (c) PUFP column (glass tube : inside diameter 2 cm) 25 μg of each PAH was put on the GF; (d) GF; (e) Stainless steel screen; (f) Activated charcoal; (g) PUFP

Table 1 Recovery of PAHs†

PAH	PAHs found (μg)			Total (μg)	Recovery (%)††
	GF	PUFP-1	PUFP-2		
Phenanthrene	1.5	5.0	13.3	19.8	79.2
Fluoranthene	3.5	20.3	n.d.	23.8	95.2
Pyrene	4.5	19.3	n.d.	23.8	95.2
Benzo(a)fluorene	9.7	13.4	n.d.	23.1	92.4
Chrysene	21.2	2.0	n.d.	23.2	92.8
Benzo(a)pyrene	22.2	0.8	n.d.	23.0	92.0
o-Phenylenepyrene	22.7	n.d.	n.d.	22.7	90.8
Benzo(ghi)perylene	22.5	n.d.	n.d.	22.5	90.0

† 25 μg of each PAH put on the GF; †† These data were the mean value by 2 determination. PUFP-1 : First PUFP, PUFP-2 : Second PUFP, n.d. : Not detected (below 0.05 μg)

4・3 大気中の PAH の測定

GF，PUFP の 1 段目，2 段目に捕集された環境大気中の PAH のガスクロマトグラムは Fig. 4 のとおりであった．各 PAH の同定はガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリーで行った．GF，PUFP の 1 段目，2 段目に捕集された主な PAH の定量結果を Table 2 に示す．添加回収率試験結果と同様に，GF を通過したフェナントレン＋アントラセンを除く PAH はほとんど PUFP の 1 段目に捕集されていた．GF と PUFP 上に捕集された PAH の合計と，GF 上に捕集された PAH の比率から各 PAH の GF 上の捕集率を求めた．各 PAH の捕集率は，フェナントレン＋アントラセン 1.1%，フルオランテン 3.7%，ピレン 5.1%，ベンゾ(a)フルオレン＋ベンゾ(b)フルオレン 5.3%，クリセン＋ベンゾ(a)アントラセン＋トリフェニレン 43.4%，ベ

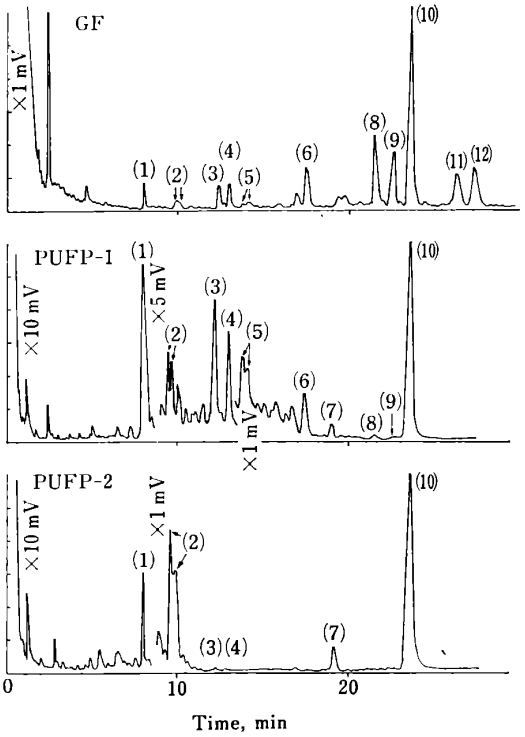


Fig. 4 Gas chromatograms of PAHs trapped on the GF and PUFPs

Peak——(1) Phenanthrene＋Anthracene, (2) Methylphenanthrene＋Methylanthracene, (3) Fluoranthene, (4) Pyrene, (5) Benzo(a)fluorene＋Benzo(b)fluorene, (6) Chrysene＋Benzo(a)anthracene＋Triphenylene, (7) Contamination from PUFP, (8) Benzofluoranthene†, (9) Benzo(a)pyrene＋Benzo(e)pyrene, (10) *n*-Dotriacontane (internal standard), (11) *o*-Phenylenepyrene＋Unknown††, (12) Benzo(ghi)perylene＋Anthanthrene; † Tentative identification from its mass spectra; †† Unknown substance was surmised benzo(b)chrysene due to the reference (6).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 2 PAHs in the ambient air trapped on the GF and PUFPs†

PAH	PAHs trapped (μg/1000 m³)			Total (μg/1000 m³)	% on GF	Ring number
	GF	PUFP-1	PUFP-2			
Phenanthrene+Anthracene	1.16	69.8	34.6	105.6	1.1	3
Fluoranthene	0.95	24.6	0.13	25.7	3.7	4
Pyrene	0.99	18.5	0.07	19.6	5.1	4
Benzo(a)fluorene+Benzo(b)fluorene	0.20	3.58	n.d.	3.78	5.3	4
Chrysene+Benzo(a)anthracene+Triphenylene	2.34	3.05	n.d.	5.39	43.4	4
Benzo(a)pyrene+Benzo(e)pyrene	2.99	0.17	n.d.	3.16	94.6	5
o-Phenylenepyrene+Unknown†	2.91	n.d.	n.d.	2.91	100	6
Benzo(ghi)perylene+Anthanthrene	3.05	n.d.	n.d.	3.05	100	6

† Sampling site : Environmental Pollution Control Center (1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka), Sampling date : July 6-7, 1977, Temperature : (22.9~32.4)°C, Volume of air sample : 1114 m³; †† Unknown substance was surmised benzo(b)chrysene due to the reference (6). PUFP-1 : First PUFP, PUFP-2 : Second PUFP, n.d. : Not detected (below 0.05 μg/1000 m³)

ンゾ(a)ピレン+ベンゾ(e)ピレン 94.6%, *o*-フェニレンピレン, ベンゾ(ghi)ペリレン+アンタントレンはほぼ 100% であった {気温 (22.9~32.4)°C}. このように4環より少ない環を持つ PAH は GF では完全には捕集できず, これらの PAH を効率よく捕集するには GF の後ろに PUFP を取り付ける必要がある. 又, この事実は環境大気中の PAH は粉じんに吸着されているため, フェナントレンとアントラセン以外の PAH は GF で十分に捕集できる[1] という考えを否定するものである.

5 結　論

1. PUFP は通気抵抗が少ないので大量の大気を吸引でき, しかも, GF を通過する PAH を効率よく捕集し, 回収率も優れている. 又, ソックスレー抽出後の PUFP は再使用できるので日常分析にも用いることができる.

2. 環境大気中の PAH は一般にハイボリュームエアーサンプラーを用いて GF で捕集されているが, GF では4環より少ない環を持つ PAH を完全には捕集できず, これらの PAH を効率よく捕集するには GF の後ろに PUFP を取り付ける必要がある.

3. 本方法で大気中の PAH を捕集すると, 粒子状の PAH のみならず, GF を通過する PAH 蒸気も捕集できるので, 大気中の PAH の濃度, 及び, その挙動をより正確には握することができると考えられる.

終わりに, 本研究に対して御協力くださいました, 大阪府公害監視センター高見勝重氏に謝意を表します.

(1976年11月, 第16回大気汚染研究全国協議会大会, 1977年11月, 第17回大気汚染研究全国協議会大会で一部発表)

文　献

1) B. T. Commins : *Natl. Cancer Inst. Monograph*, No. 9, 225 (1962).
2) D. Rondia : *Int. J. Air Wat. Poll.*, **9**, 113(1965).
3) H. O. Hettche : *Staub* (English), **31**, 34 (1971).
4) C. Pupp, R. C. Lao, J. J. Murray, R. F. Pottie : *Atmos. Environ.*, **8**, 915 (1974).
5) 山崎裕康, 桑田一弘 : 本誌, **26**, 1 (1977).
6) R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, L. Dubois : *Anal. Chem.*, **45**, 908 (1973).
7) R. C. Lao, R. S. Thomas, J. L. Monkman : *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **1**, 187 (1972).
8) B. C. Turner, D. E. Glotfelty : *Anal. Chem.*, **49**, 7 (1977).

☆

Collection of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using polyurethane foam plugs.

Hiroyasu YAMASAKI, Kazuhiro KUWATA and Hiroko MIYAMOTO (Environmental Pollution Control Center, 1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka)

A high volume air sampling method using polyurethane foam plugs (PUFPs) was applied to collect atmospheric polycyclic hydrocarbons (PAHs) passing through a glass fiber filter (GF). Air was pulled at (0.75~0.8) m³/min for 24 hours through a GF (20.3×25.4 cm) and then through two PUFPs (density 0.021 g/cm³, 10 cm diameter×5 cm). The GF was extracted with 100 ml cyclohexane in a Soxhlet extractor for 6 hours and the PUFPs with 300 ml cyclohexane. The PAH in the each extract was extracted with dimethylsulfoxide and cleaned up by a silica gel column chromatography, and determined by gas chromatography with a flame ionization detector. Recovery test was carried out as follows. A GF (2 cm diameter) and two PUFPs (2.3 cm diameter) were placed into a glass tube (2 cm diameter) in series and 25 μg of each PAH {phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo (a) fluorene, chrysene, benzo(a)pyrene, *o*-phenylenepyrene, benzo(ghi)perylene} was put on the GF, and clean air was passed through the tube at 41 l/min for 24 hours. The PAHs except phenanthrene moving from away the GF were completely trapped on the first PUFP and the PAHs were not detected on the second PUFP. Recoveries of PAHs except phenanthrene were more than 90% and that of phenanthrene was 79.2%. Above method was applied to the determination of trapping efficiencies of GF for PAHs in the ambient air at (22.9~32.4)°C. The efficiencies

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

of phenanthrene + anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a) fluorene + benzo(b)fluorene, chrysene + benzo(a)anthracene + triphenylene, benzo(a)pyrene + benzo(e)pyrene, *o*-phenylenepyrene, benzo(ghi)perylene + anthanthrene were 1.1%, 3.7%, 5.1%, 5.3%, 43.4%, 94.6%, 100%, 100%, respectively. The above results indicate that PAHs with less than 4 ring systems are not completely trapped on GF, and PUFPs should be charged with behind the GF to trap the PAHs efficiently.

(Received Oct. 14, 1977)

Keywords

Air pollution
Air sampling technique
FID
Gas chromatography
Polycyclic aromatic hydrocarbon
Polyurethane foam plug

サブリマトグラフィーによるメラミン，アンメリン，アンメリド及びシアヌル酸の分離

斎藤　真一*

(1977 年 10 月 26 日受理)

メラミンの加水分解によって生成されるアンメリン，アンメリド及びシアヌル酸と，メラミンとを組み合わせた混合試料について，サブリマトグラフィー[1]による分離性を検討した．分離した各成分は紫外吸収スペクトルによって確認した．

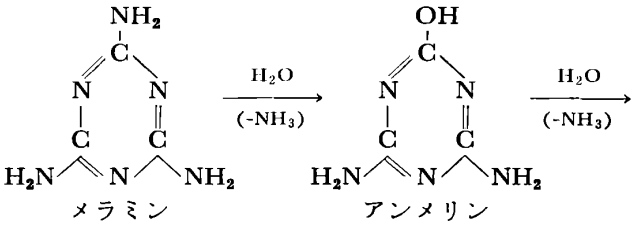
上述の四つの化合物は昇華性の難易はあるが，いずれも融点以下の加熱温度 (310°C) で，(10^{-2}～10^{-4})mmHg の減圧で分解することなく昇華する．従って，それぞれの単独の VCP[2)3)] (vacuum condensing point) をまず測定し，それらの VCP 値に基づいて混合物の分離を行った．

市販の工業用メラミンの中には上述の不純物が微量混在することがあり，メラミン品質への障害因子の一つになっているが，本法によって少量 (50mg) の試料を用いてこれらの不純物を分離確認し，おおよその存在量を知ることができた．又，本法によって分離精製されたメラミンは高純度試料として使用できることが分かった．

1 緒　言

真空中一定温度で物質を昇華させ，その昇華蒸気を温度こう配を有するガラス管内に凝縮させると，昇華蒸気は加熱温度と真空度などの条件によって定まった位置に凝縮する．この凝縮位置（上部境界線）の温度を VCP[2)] (vacuum condensing point) と称し，いろいろな昇華性化学物質の混合物を VCP の差を利用してガラス管内に分離させる方法がサブリマトグラフィー[1)] である．この方法による有機化合物の混合物の分離については多くの研究[4)~8)]があり，又高純度の標準試薬として亜ヒ酸の精製[9)] がなされている．

尿素を出発原料としてメラミンを製造する一つの方法は，シアヌル酸→アンメリド→アンメリン→メラミンの反応過程を経る．従って，尿素を原料としてこのように作られたメラミンには不純物として，これらの化合物の混入することが予想される．又メラミンの加水分解の程度によって，次のようにアンメリン→アンメリド→シアヌル酸ができる可能性もある．



メラミン　　アンメリン

* 上智大学理工学部：東京都千代田区紀尾井町 7

NII-Electronic Library Service