

スチレン系高分子樹脂吸着管を用いた大気中微量多環芳香族炭化水素の捕集分析

村田 正治, 前田 瑞夫^{®*}, 古賀 実^{**},
山下 俊郎, 原口 公子^{***}, 高木 誠^{*}

(1994 年 6 月 22 日受理)

環境大気中に存在する微量多環芳香族炭化水素を, XAD-2 樹脂を充てんした吸着管を用い捕集し, アセトニトリルで超音波抽出後, GC/MS-SIM 法で定量する方法を検討した. 大気中でガス状として存在すると考えられる縮合 2 環系のナフタレンから縮合 4 環系のピレンまで 15 種の多環芳香族炭化水素を対象とした. 定量用の内標準にはアントラセン- d_{10} を用い, 面積比でプロットした検量線は 15 種の化合物とも直線性が得られ, 検出下限は pg レベルであった. 構造的閉鎖性の高い都市人工空間におけるガス状多環芳香族炭化水素濃度を本法により測定し, 芳香族炭化水素を指標とした環境評価を試みた. 本法はサンプリング装置が小型・軽量であり, 煩雑な前処理を必要としないため, 環境大気中多環芳香族炭化水素化合物の迅速測定及び個人暴露量の測定を目的とするパーソナルモニタリング等に広く応用できる.

1 緒 言

多環芳香族炭化水素 (PAH) は主として産業活動, 交通機関等における化石燃料の燃焼やその他の人為的活動によって生成し大気中に放出される. これらの PAH の中には発がん性, 変異原性を有するもの, 発がん促進物質, あるいは環境中で更に毒性の強いニトロ誘導体を生成するものが数多く存在するため, 大気中の重要な環境汚染物質の一つとして, その環境中での存在, 挙動などについて研究が進められている¹⁾²⁾. 大気環境中 PAH の測定は以前から浮遊粉じん中に含まれているものを対象に行われてきたが³⁾, 最近, ポリウレタンフォームや各種のポラスポリマービーズを用いてガス状 PAH の捕集が行われるようになってきた^{4)~7)}. しかし種々の環境大気中に存在するガス状 PAH の大気濃度, とりわけ環境科学的に重要な意義のある個人暴露量の測定はいまだになされておらず, この原因の多くはこれらガス状

PAH の効果的な捕集分析法の不備にあると考えられる.

そこで著者らは地下駐車場, 地下街といった都市人工空間の大気質評価を目的として, ガス状態で存在する PAH を小型の XAD-2 樹脂吸着管を用いて捕集し, GC/MS により定量する, 簡易かつ高感度な測定法を検討した.

2 実 験

2・1 大気中浮遊粉じん, ガス状物質の捕集及び抽出操作

ガラス繊維濾紙 (東洋濾紙製, GB 100R, 203×254 mm) を装着したハイボリウムエアサンプラー (紀本電子製 121 FT 型) に XAD-2 樹脂 (Rohm & Haas 製, 20~40 メッシュ, 40 g) を充てんしたステンレス鋼製円筒管 (内径 70 mm, 高さ 60 mm) を取り付け, 流量 1.1 m³/min で 24 時間吸引捕集した. 装置の概略を Fig. 1 に示す.

サンプリング終了後, ガラス繊維濾紙及び XAD-2 樹脂はジクロロメタン 150 ml に浸せきさせ 30 分間超音波抽出した. 抽出操作は 2 回繰り返し, 抽出液を合わせ内標準溶液 (アントラセン- d_{10} , 1 µg/ml) を 0.5 ml 添

* 九州大学工学部: 812 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

** 産業医科大学共同利用研究センター: 807 福岡県北九州市八幡西区医生ヶ丘 1-1

*** 北九州環境衛生研究所: 804 福岡県北九州市戸畑区新池 1-2-1

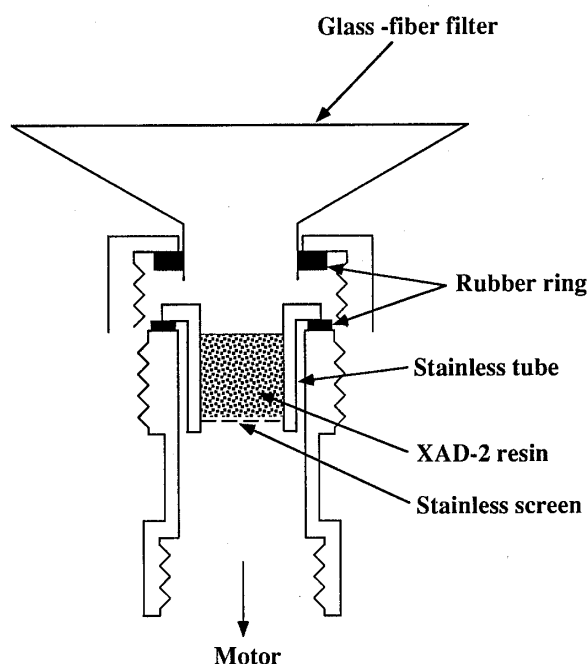


Fig. 1 High-volume air sampler equipped with XAD-2 resin particles (20~40 mesh, 40 g) which are located in the airstream behind a 20×25-cm glass-fiber filter

加した後クデルナ-ダニッシュ濃縮し、最終的にヘキサン溶液 (2 ml) とした。濃縮液は上段に Sep-Pak シリカカートリッジ、下段に Sep-Pak アルミナ *N* カートリッジ (Waters Associates, Inc.) を直列に接続したカラムを用いてクリーンアップした。濃縮液を上段カラムに添加後、ヘキサン (20 ml) で洗浄し、アルミナ *N* カートリッジに吸着された成分をベンゼン (15 ml) で溶出分離させ、1 ml に濃縮した。標準溶液の作製及び試料の前処理にはすべて残留農薬試験用溶媒 (和光純薬製) を用いた。

2・2 XAD-2 樹脂吸着管によるガス状物質の捕集と抽出操作

XAD-2 樹脂を充てんした市販の吸着管 (ORBO-43, Spelco, Inc.) を用いた。吸着管は内径 6 mm のガラス管に精製した樹脂をガラスウールで仕切り、前段 100 mg、後段 50 mg で充てんしたものである (Fig. 2)。サンプリングはミニポンプ (柴田科学製 MP-05) を用い、流量 1.5 l/min で 8~12 時間行った。充てん剤を共栓試験管に移しアセトニトリル 5 ml を加え、15 分間超音波抽出した。抽出液に内標準物質溶液 (アントラセン-*d*₁₀, 1 µg/ml) を 0.5 ml 添加した後、約 0.5 ml に濃縮した。

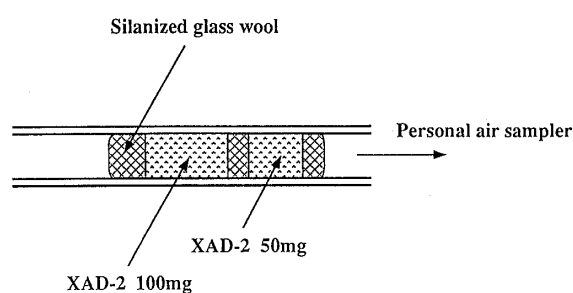


Fig. 2 Adsorbent tube containing XAD-2 resin (commercially available as ORBO-43 from Spelco, Inc.)

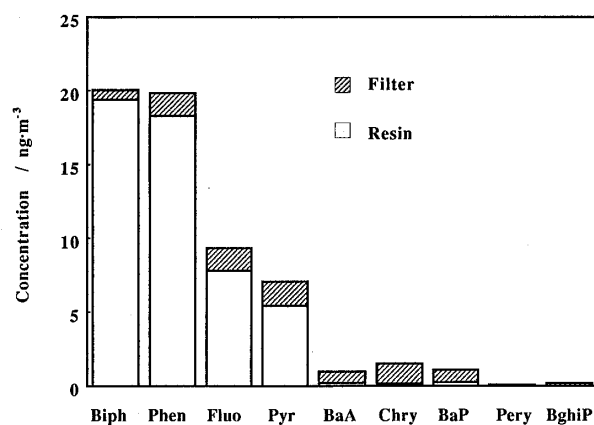


Fig. 3 Atmospheric concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons collected on the glass-fiber filter and the XAD-2 resin by using the high-volume air sampler (shown in Fig. 1) in the underground parking area

Biph: biphenyl; Phen: phenanthrene; Fluo: fluoranthene; Pyr: pyrene; BaA: benz[*a*]anthracene; Chry: chrysene; BaP: benzo[*a*]pyrene; Pery: perylene; BghiP: benzo[*ghi*]perylene

2・3 GC/MS を用いた多環芳香族炭化水素の定量

GC/MS は日本電子製 JMS-DX 303 質量分析計を用い、内径 0.25 mm、長さ 30 m の溶融シリカキャピラリーカラム、DB-5 (J & W Scientific 製) を使用した。注入方法はスプリット/スプリットレス注入法を用い、カラム温度は初期温度 60°C (1 分間保持)、30°C/min で 150°C まで昇温した後、更に 10°C/min で 290°C まで昇温し、そのまま 7 分間保持させた。定量はそれぞれの PAH 化合物の分子イオンを用いた選択イオン検出法 (SIM) で行った。

Table 1 Collection of polycyclic aromatic hydrocarbons with relatively low boiling points using the adsorbent tube containing XAD-2 resin^{a)}

m/z	Compound	Averaged amount ^{b)} /ng		B/F	RSD, %
128.1	Naphthalene	(F)	384	0.48	17.5
		(B)	184		12.0
142.2	2-Methylnaphthalene	(F)	243	0.24	8.4
		(B)	59		6.0
152.2	Acenaphthylene	(F)	10	0.00	9.7
		(B)	ND		
154.2	Biphenyl	(F)	216	0.00	27.6
		(B)	ND		
154.2	Acenaphthene	(F)	30	0.07	6.7
		(B)	2		
156.2	1,2-Dimethylnaphthalene	(F)	31	0.03	5.3
		(B)	1		
156.2	2,3-Dimethylnaphthalene	(F)	111	0.04	7.7
		(B)	4		
156.2	2,6-Dimethylnaphthalene	(F)	181	0.03	5.9
		(B)	6		
166.2	Fluorene	(F)	44	0.00	3.5
		(B)	ND		
168.2	Dibenzofuran	(F)	88	0.03	10.9
		(B)	3		
178.2	Anthracene	(F)	335	0.06	2.9
		(B)	20		
182.1	4,4'-Dimethylbiphenyl	(F)	13	0.00	8.9
		(B)	ND		
190.2	4,5-Methylenphenanthrene	(F)	20	0.00	18.5
		(B)	ND		
192.2	2-Methylphenanthrene	(F)	12	0.16	14.5
		(B)	2		
202.2	Pyrene	(F)	6	0.00	67.4
		(B)	ND		

a) See Fig. 2. F, the first stage resin; B, the second stage resin; b) Air samples were collected in a research laboratory at Kyushu University ($n=7$).

2・4 都市人工空間でのサンプリング

試料の捕集は九州地区の大規模地下街, その直下に位置する地下駐車場 (約 150 台収容), この上部に位置する 50 m 幅の交差点 (地上大気) の 3 地点で, 各地点 2 サンプル, 冬期, 夏期, 秋期 (1992 年) の 3 回行った。

3 結果と考察

3・1 ハイボリウムエアサンプラーを用いた PHA の捕集と分析

ガラス繊維濾紙及び XAD-2 樹脂を装着したハイボリウムエアサンプラーを用い, 地下駐車場で 24 時間サンプリングした。濾紙及び XAD 樹脂に捕集された PAH を分析し, 結果を Fig. 3 に示した。

ベンツアントラセン (4 環状) 以上の化合物はほとんどが濾紙上に捕そくされており, それらの大気中濃度はこれまで測定された値⁸⁾とほぼ同レベルであった。一方, 同じ 4 環系の化合物でもやや揮発性を有するピレン, フルオランテン, 又 3 環系以下の化合物はガラス繊維濾紙を破過し, XAD-2 樹脂に吸着捕集されることが分かった。

すなわち, 揮発性が高く大気中でガス状態で存在する多環芳香族化合物は, 通常用いられるハイボリウムエアサンプラーとフィルターを組み合わせた捕集システムだけでは環境濃度を反映した捕集を行うことは困難である。一方, XAD-2 樹脂はこれらガス状多環芳香族化合物の吸着剤として有効であるが, 高流量のハイボリウムエアサンプラーとの組み合わせでは破過してしまうことが考えられる。又, 近年重要視されている各種作業環境

Table 2 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with relatively low boiling points by gas chromatography/selected ion mass spectrometry.

<i>m/z</i>	Compound	Retention time	Detection limit ^{a)} /pg	Calibration curves ($y=ax+b$)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ^{b)}
128.1	Naphthalene	4'20"	0.04	1.0	-3.4	1.000
142.2	2-Methylnaphthalene	5'00"	0.8	1.0	-3.6	0.999
152.2	Acenaphthylene	6'00"	4.0	1.0	-3.6	0.999
154.2	Biphenyl	5'25"	0.04	0.9	-3.1	0.999
154.2	Acenaphthene	6'10"	2.0	1.0	-3.8	1.000
156.2	1,2-Dimethylnaphthalene	6'00"	2.0	1.1	-3.8	1.000
156.2	2,3-Dimethylnaphthalene	5'55"	2.0	1.0	-3.7	0.999
156.2	2,6-Dimethylnaphthalene	5'40"	2.0	1.1	-3.7	0.999
166.2	Fluorene	6'50"	2.0	1.0	-3.6	0.999
168.2	Dibenzofuran	6'25"	0.8	1.0	-3.4	0.998
178.2	Anthracene	8'25"	0.8	1.0	-3.6	0.999
182.1	4,4'-Dimethylbiphenyl	7'03"	4.0	1.1	-3.7	1.000
190.2	4,5-Methylenephenanthrene	9'30"	4.0	1.1	-3.6	1.000
192.2	2-Methylphenanthrene	9'20"	40.0	1.1	-3.6	1.000
202.2	Pyrene	11'05"	4.0	1.1	-3.5	1.000

a) $S/N=5$; b) correlation coefficient

における個人暴露量の測定を目的としたパーソナルサンプリングに応用することも不可能であり、このためにはシステムの効率化と小型化を行うことが必要である。

3・2 XAD-2 樹脂吸着管による多環芳香族炭化水素の捕集

ハイボリウムエアサンプラーを用いた実験から、低分子の芳香族炭化水素化合物の捕集には XAD-2 樹脂を用いる方法が効果的であることが示唆された。そこで精製された XAD-2 樹脂を充てんした小型の吸着管 (ORBO 43) を用いて、芳香族化合物に対する吸着効率について基礎的実験を行った。この小型吸着管とパーソナルポンプからなるガス状多環芳香族化合物の吸着捕集システムは、容量、重量共に小型であり、作業環境におけるパーソナルモニタリング法としても十分に応用可能なものである。

未使用の吸着管からは ND～数十 ng の PAH が検出され、その値は同ロットの吸着管ではほぼ一定であった。これらの空試験値は前段の吸着剤に検出されたことから、吸着剤固有のものではなく、吸着管の作製段階で捕そくされたものと考えられる。空試験値は測定の都度求め、それぞれの吸着管の定量値から差し引いたものを各地点における環境濃度とした。

ORBO 43 を用いて実験室内空気を 1.5 l/min の流量で 8 時間サンプリングした (サンプリング体積 0.72

m³)。サンプリングは 7 本の吸着管を用いて同時に行い、試料捕集を含めた分析操作を通じての変動を求めた。試料採取後、樹脂に捕そくされた PAH をアセトニトリルで脱着、濃縮した。これを GC/MS-SIM 法により 15 種の芳香族化合物について定量し、その結果を Table 1 に示した。

ガス状態と粉じん吸着状態の境界にあるとされるピレンでは、各吸着管における吸着量の変動は大きな値となったが、3 環状以下の化合物で、大気中にガス状態で存在すると考えられる揮発性 PAH についてはその変動はほぼ 10% 以内であった。

ORBO 43 は XAD-2 樹脂が前段 100 mg、後段 50 mg の 2 段に充てんされているため、前段と後段に保持された化合物量を別々に測定することで、捕そく物質の破過を知ることができる。ナフタレンは後段に前段の半量近くが検出され、前段の吸着容量を超えた測定であることが示唆された。一方、2-メチルナフタレン、2-メチルフェナントレン、及びアントラセンではそれぞれ前段検出量の 24, 20, 6.1% が後段で検出され、吸着容量近くまで保持されていることが示された。しかし、他の芳香族化合物では大部分が前段だけに捕集され、これらの化合物に対する捕集効率は良好であることが示された。

Table 3 Atmospheric concentration (ng m^{-3}) of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: indor parking (a), indor shopping mall (b) and adjacent outdoor crossing (c).

m/z	Compound		(a)	(b)	(c)
128.1	Naphthalene	Feb.	2270	2510	1970
		June	2610	3130	1680
		Nov.	2890	5220	2710
142.2	2-Methylnaphthalene	Feb.	800	490	590
		June	1570	650	680
		Nov.	1070	470	1100
152.2	Acenaphthylene	Feb.	230	90	150
		June	240	80	130
		Nov.	150	70	200
154.2	Biphenyl	Feb.	220	290	170
		June	810	320	230
		Nov.	210	170	290
154.2	Acenaphthene	Feb.	30	30	20
		June	70	60	30
		Nov.	40	60	40
156.2	1,2-Dimethylnaphthalene	Feb.	60	60	50
		June	140	130	30
		Nov.	70	80	80
156.2	2,3-Dimethylnaphthalene	Feb.	150	200	140
		June	330	330	140
		Nov.	160	210	190
156.2	2,6-Dimethylnaphthalene	Feb.	250	310	220
		June	470	400	190
		Nov.	260	290	290
166.2	Fluorene	Feb.	90	70	70
		June	160	110	80
		Nov.	110	80	130
168.2	Dibenzofuran	Feb.	50	70	50
		June	100	90	30
		Nov.	60	100	80
178.2	Anthracene	Feb.	20	10	10
		June	20	0	10
		Nov.	20	0	30
182.1	4,4'-Dimethylbiphenyl	Feb.	10	10	10
		June	40	50	30
		Nov.	10	10	10
190.2	4,5-Methylenephenanthrene	Feb.	10	0	0
		June	20	10	10
		Nov.	10	0	10
192.2	2-Methylphenanthrene	Feb.	10	10	10
		June	40	20	30
		Nov.	20	10	30
202.2	Pyrene	Feb.	20	0	10
		June	40	0	30
		Nov.	30	0	50

3・3 GC/MS-SIM 法による多環芳香族炭化水素の微量定量

調査対象とした 15 種の PAH に対する、測定条件下における GC/MS-SIM の分析特性値を Table 2 に示した。検出下限 ($S/N=5$) はナフタレン、ピフェニルの 0.04 pg から 2-メチルフェナントレンの 40 pg までの差が生じたが、測定した PAH の平均的な検出下限値は数 pg であり、実用に十分な感度を示した。又、各 PAH の保持時間は繰り返し数度の測定においてもほとんど変動せず、すべての PAH の分析は 11 分程度で終了した。更に内標準法によって得られた検量線 (縦軸: 相対検出強度, 横軸: 各化合物の絶対量とした両対数グラフ上で作成) は、各 PAH において相関係数 1.0 の線形回帰直線であった。従って内標準法と組み合わせた GC/MS-SIM 法は、PAH の微量定量法として極めて優れていることが示された。

3・4 都市人工空間大気中多環芳香族炭化水素の定量

空間閉鎖性の高い都市人工空間である地下街、地下駐車場、及びその直上に位置する地上交差点大気中の多環芳香族炭化水素を ORBO 43 吸着管で捕集した。吸着剤は前段、後段の全量を一括して処理し、GC/MS-SIM 法で定量した。その結果を Table 3 に示した。

地下街ではナフタレン、2,3-ジメチルナフタレン、2,6-ジメチルナフタレンが各季節とも高濃度で検出された。ナフタレンは防虫剤として使用され、衣類に付着したものが人によって持ち込まれたものと考えられる。一方、地下駐車場、地上大気ではアントラセン、ピレンが高濃度で検出され、自動車排ガスとの関係が示唆された。

環境大気中に存在する微量芳香族化合物を XAD-2 を吸着剤とする ORBO 43 吸着管で捕集し、GC/MS-

SIM 法により ng/m^3 レベルで存在する化合物を定量することができた。この方法を地下街、地下駐車場といった都市人工空間大気中に存在する微量多環芳香族炭化水素の分析に応用し、それらの存在、挙動、起源を明らかにすることを試みた。その結果、ナフタレン及びその誘導体の大気中濃度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルと比較的高く、一方で各芳香族化合物濃度の季節による差異は認められなかった。これらの化合物の起源は、車両排ガスや商業活動に伴うものであると考えられ、人工空間の構造及び換気の効果といった環境評価を行う上で一つの汚染指標として用いることができると考えられる。又、使用したサンプリング装置は小型・軽量であるため、個人レベルでの暴露評価を目的としたパーソナルモニタリングにも十分応用できる。

文 献

- 1) 松下秀鶴: “環境汚染物質と毒性一有機物質編 IX. 多環芳香族炭化水素”, 山根靖弘, 高島英伍, 内山 充編, p. 155 (1977), (南江堂).
- 2) M. Maeda, K. Tsukagoshi, M. Murata, M. Takagi, T. Yamashita: *Anal. Sci.*, **10**, 583 (1994).
- 3) 石西 伸, 兄玉 泰訳: “粒子状多環式有機化合物”, (1981), (東京化学同人); {National Research Council: “*Particulate Polycyclic Organic Matter*”, (1972), (National Academy of Sciences, Washington, D.C.)}.
- 4) K. E. Thrane, A. Mikalsen: *Atmos. Environ.*, **15**, 909 (1981).
- 5) 山崎裕康, 桑田一弘, 宮本弘子: 分析化学, **27**, 317 (1979).
- 6) T. F. Bidleman, C. E. Oeney: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **11**, 442 (1974).
- 7) 井上芳雄, 山下俊郎, 原口公子, 城戸浩三: 第 30 回大気汚染学会講演要旨集, p. 447 (1989).
- 8) 前田瑞夫, 黒木宏之, 高木 誠, 山下俊郎, 井上芳雄, 城戸浩三: 1991 年環境科学シンポジウム講演要旨集, p. 132 (1991).



Collection and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air using XAD-2 resin adsorbent. Masaharu MURATA, Mizuo MAEDA*, Minoru KOGA**, Toshiro YAMASHITA, Kimiko HARAGUCHI*** and Makoto TAKAGI* (*Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812; **Research Center for Common Use, University of Occupational and Environmental Health, 1-1, Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807; ***The Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences, 1-2-1, Shin-ike, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804)

An analytical method for collection and determination of trace amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere was investigated. PAHs with relatively low boiling points (gaseous PAHs) could be collected efficiently from ambient air by an adsorbent tube containing XAD-2 resin with the aid of a battery-driven portable pump. Fifteen species of gaseous PAHs including naphthalene, acenaphthylene, biphenyl, fluorene, anthracene and pyrene as well as their isomers and alkylated derivatives were identified and determined by using GC/MS. By this method, the gaseous PAHs were measured in artificial environments, *i.e.*, underground structural complexes such as an indoor parking lot and shopping mall.

(Received June 22, 1994)

Keyword phrases

airborne particulates; ambient air; artificial urban environment; GC/MS; polycyclic aromatic hydrocarbons; XAD-2 resin adsorbent.