ノ ー ト

浮遊粉じん中多環芳香族炭化水素類及び *n*-アルカン類分析
のための超音波抽出法とソックスレー抽出法の比較

田辺 顕子^{®*}, 鈴木 茂^{**}, 花田 喜文^{***}

Evaluation of an ultrasonic extraction method compared with
the Soxhlet extraction method for the determination of
polyaromatic hydrocarbons and *n*-alkanes in airborne particulate matter

Akiko TANABE^{*}, Shigeru SUZUKI^{**} and Yoshifumi HANADA^{***}

^{*}Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, 314-1, Sowa, Niigata 950-2144

^{**}Research Institute for Environmental Protection City of Kawasaki, 20-2, Tajima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi 210-0853

^{***}Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences, 1-2-1, Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-0082

(Received 21 May 1999, Accepted 13 July 1999)

An ultrasonic extraction method was evaluated for a GC/MS determination of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and *n*-alkanes in airborne particulate matter, compared with the Soxhlet extraction method. Three airborne particulate samples collected at an industrial area of Kitakyushu City, a heavy traffic area of Kawasaki City, and Urban Dust (Standard Reference Material 1649) were extracted for seven PAHs and eight *n*-alkanes by both the ultrasonic extraction method with cyclohexane-ethanol (3 : 1) and Soxhlet extraction method with benzene-ethanol (3 : 1). Vehicle Exhaust Particulate (NIES No. 8) was also extracted for the compounds by the two methods. The results of the target compounds by the ultrasonic extraction method well agreed with those by the Soxhlet extraction method, except for the vehicle exhaust particulate.

Keywords : polyaromatic hydrocarbon; *n*-alkane; GC/MS; ultrasonic extraction; airborne particulate matter.

1 緒 言

著者らは、大気浮遊粉じん中における存在量が比較的

多い8種の多環芳香族炭化水素 (PAH) 及び10種の *n*-アルカンを対象として、同位体希釈 (サロゲート) 法を用いた GC/MS による同時定量を行うための抽出溶媒を検討し、シクロヘキサン (Cyc)-エタノール (Et) (3 : 1) を用いることにより良好な結果が得られたことを報告した¹⁾。しかし、ディーゼル排出粒子のような吸着力の強い試料においては、超音波抽出によるベンゾ[*a*]ピレン (B[*a*]P) の抽出効率がソックスレー抽出に比べて

* 新潟県保健環境科学研究所: 950-2144 新潟県新潟市曾和 314-1

** 川崎市公害研究所: 210-0853 神奈川県川崎市川崎区田島町 20-2

*** 北九州市環境科学研究所: 804-0082 福岡県北九州市戸畑区新池 1-2-1

低い場合が報告されている²⁾ことから、道路端で採取された試料などディーゼル排出粒子を含む試料では、同様の問題が生じる可能性が考えられる。

そこで、本報では交通量の多い道路端、及び工業地帯において採取した粉じん試料及び環境標準試料である Urban Dust、並びに炭素量が多いと考えられる自動車排出粒子を用いて、Cyc-Et (3:1) を用いた超音波抽出方法の有効性を、ソックスレー抽出法と比較することにより検討した。その結果、自動車排出粒子を除く各試料において、良好に抽出できることが分かったので報告する。また、Cyc-Et (3:1) を用いた超音波抽出における温度条件、及びシリカゲルカラムを用いた抽出溶液のクリーンアップについて検討した結果も、併せて報告する。

2 実 験

2.1 試 料

浮遊粉じんは、ハイボリウムエアサンプラーを用いて 24 時間採取を行い、川崎市池上自動車排出ガス測定局において 1997 年 12 月 3 日～5 日に 2 試料 (221～280 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を、北九州市環境科学研究所において 1997 年 12 月 9 日～11 日に 3 試料 (56～74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を、それぞれ採取した。

浮遊粉じん試料は、採取した石英繊維濾紙 (川崎市は 2 枚、北九州市は 3 枚) から、それぞれ 19.6 cm^2 ずつ採取して 1 セットとしたものを 12 サンプル調製した。

標準試料は、標準粉じん (NIST SRM 1649 Urban Dust/Organics) 及び自動車排出粒子 (NIES No. 8 Vehicle Exhaust Particulates)³⁾ を各々用いた。標準物質及び試薬等は既報¹⁾によった。

2.2 抽出及び定量

各試料に PAH のサロゲートとしてクリセン (Cry) - d_{12} 、ベンゾ[*b*]フルオランテン (B[*b*]F)- d_{12} 、B[a]P- d_{12} 及びペリレン (Per)- d_{12} を 1.8～4.5 μg 、*n*-アルカンのサロゲートとしてテトラコサン- d_{50} (C₂₄D₅₀) 及びトリアコンタン- d_{62} (C₃₀D₆₂) を 2.5 μg 、それぞれ添加し、ソックスレー抽出あるいは超音波抽出を行った。抽出溶媒はソックスレー抽出ではベンゼン (Bz)-Et (3:1)⁴⁾ を、超音波抽出では Cyc-Et (3:1)¹⁾、Bz-Et (3:1)⁵⁾ 及びジクロロメタン (DCM)⁶⁾ を用いた。

抽出液 (超音波抽出では抽出液の遠心上澄み) に 5% 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml を加えて 1 分間激しくかくはんした後、遠心上澄み (3000 rpm, 15 分間) を分離し、減圧濃縮 (35℃) に続いて窒素吹き付けにより 1

Fig. 1 Effect of temperature on extraction efficiencies of PAHs in Urban Dust

□: B[a]A; ☆: B[b]F; △: B[k]F; ▽: B[e]P; ○: B[a]P; ×: Ind-P; ◇: B[ghi]Per; ■: mean

ml に濃縮した。あらかじめ Cyc 5 ml で洗浄したシリカゲルカラム (Waters 製 Sep-Pak Plus Silica Cartridge/490 mg) に濃縮液を添加し、Cyc 2 ml に続いて Cyc-アセトン (Ac) (20:1) 溶液 5 ml を用いて溶出した。これらの溶出液 7 ml に負加時の溶出液 1 ml を合わせ、窒素吹き付けにより 1 ml に濃縮して GC/MS 測定に供した。既報の定量条件¹⁾により、試料中のベンゾ[*a*]アントラセン (B[a]A)、B[b]F、ベンゾ[*k*]フルオランテン (B[k]F)、ベンゾ[*e*]ピレン (B[e]P)、B[a]P、インデノ[1,2,3-*cd*]ピレン (Ind-P)、ジベンゾ[*a,h*]アントラセン (DB[*a,h*]A)、ベンゾ[*ghi*]ペリレン (B[*ghi*]P) 及びトリコサン (C₂₅) からドトリアコンタン (C₃₂) までの *n*-アルカンを定量した。

3 結果と考察

3.1 PAH 及び *n*-アルカンの超音波抽出における溶媒温度の検討

ディーゼル粉じんから B[a]P を超音波抽出する際、溶媒の温度が抽出率に影響することが報告されている²⁾。そこで、浮遊粉じん中の PAH 及び *n*-アルカンを超音波抽出する際の温度条件を検討した。すなわち、標準粉じんを用いて、Cyc-Et (3:1) により 15 分間超音波抽出を行い、20、30、40 及び 50℃ の各温度条件 ($n=2$) における抽出率を比較した。

20℃ における測定値を 1 とした場合の各温度における測定値の比率を Fig. 1 (PAH) 及び Fig. 2 (*n*-アルカン) に示す。PAH では 20 及び 30℃ に比べて 40 及び 50℃ における値が高い傾向が見られた。しかし、対象

Fig. 2 Effect of temperature on extraction efficiencies of *n*-alkanes in Urban Dust

□: C₂₃; ☆: C₂₄; △: C₂₅; ▽: C₂₆; ○: C₂₇; ×: C₂₈; ■: mean

とした各物質の分子量と、温度の上昇に伴う抽出率の増加の間には明確な関係は認められなかった。一方、*n*-アルカンにおいても抽出温度の上昇に伴う抽出率の増加が認められたが、C₂₆ 及び C₂₇ を除き、おおむね炭素数が小さいものほど温度の上昇に伴う抽出率の増加が大きい傾向が認められた。これらの抽出率に及ぼす温度の影響については、各対象物質の粉じんへの吸着の強さ、及び抽出溶媒に対する溶解度の温度依存性が影響している可能性も考えられたが、必ずしも明らかではなかった。

以上述べたように、いずれの物質についても温度の上昇に伴う抽出率の増加が認められ、PAH では 40℃ と 50℃ の抽出率に大きな差が認められなかったこと、また抽出温度が高いと揮発による溶媒損失等が起りやすくなることから、超音波抽出は 40℃ で行うこととした。

3・2 抽出溶液のカラムクロマトグラフィーにおける溶出条件の検討

浮遊粉じんの抽出溶液をカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップするため、シリカゲルカラムを用いて溶出条件を検討した。

あらかじめ Cyc 5 ml で洗浄したシリカゲルカラムに、PAH 及び *n*-アルカンの 1 µg/ml Cyc 溶液 1 ml を添加し、Cyc 2 ml に続いて Cyc-Ac (20:1) 溶液 5 ml を用いて溶出した。

その結果、Fig. 3 に示すように *n*-アルカンは 1~2 ml の画分に、PAH は 3~7 ml の画分にほぼ全量溶出されたことから、上記の方法で溶出することとした。なお、*n*-アルカンは、シリカゲルカラムへの負加時の流出

Fig. 3 Elution patterns of PAHs and *n*-alkanes from Sep-Pak Plus Silica Cartridge

D: 1 ml of dead volume; open bar: sum of *n*-alkanes (C₂₃-C₃₂); ■: B[a]A, □: B[b]F; ★: B[k]F; ▽: B[e]P; ●: B[a]P; △: Ind-P; ○: DB[a,h]A; ◆: B[ghi]Per

液 (1 ml) 中へも若干溶出されたことから、これを Cyc 画分に合わせて濃縮することとした。

3・3 環境試料における抽出効率の検討

環境試料を Cyc-Et (3:1) で超音波抽出した際の抽出効率を評価するため、ソックスレー抽出法で得られた測定値に対する、超音波抽出を行った場合の測定値の相対回収率 (%) を算出して比較した。超音波抽出の溶媒としては、Cyc-Et (3:1) のほか、はん用されている Bz-Et (3:1)⁵⁾ 及び DCM⁶⁾ を用い、サロゲートとして用いた *d* 体の回収率 (%) も合わせて算出した。

川崎市及び北九州市の浮遊粉じん試料について、PAH の相対回収率及び *d* 体の回収率を Table 1 に、*n*-アルカンの相対回収率及び *d* 体の回収率を Table 2 に示す。Cyc-Et (3:1) を用いた場合の PAH 及び *n*-アルカンの相対回収率は、川崎市の試料で 86~106%、北九州市の試料で 92~104% であり、著者らが既に報告した新潟県内の各地点で採取した浮遊粉じん試料の場合¹⁾と同様に、良好な結果が得られた。また、サロゲートとして用いた PAH 及び *n*-アルカンの *d* 体についても、Cyc-Et (3:1) を用いた場合の回収率は、94~106% と良好であった。これらの相対回収率及び絶対回収率の相対標準偏差は、おおむね 10% 以内と良好であった。

3・4 標準試料における抽出効率の検討

標準粉じん (NIST SRM 1649) 及び自動車排出粒子

Table 1 Relative recoveries of PAHs in airborne particulate matter and recoveries of salogates ($n = 3$)

Sample Extraction Solvent	Relative recovery, %										Recovery, %													
	B[a]A		B[b]F		B[k]F		B[e]P		B[a]P		Ind-P		DB[a,h]A		B[ghi]Per		Cry-d ₁₂		B[b]F-d ₁₂		B[a]P-d ₁₂		Per-d ₁₂	
	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD
Kawasaki City Soxhlet	100	1.1	100	1.3	100	1.2	100	4.3	100	2.3	100	1.1	100	14	100	4.3	101	5.2	101	8.5	99	6.2	97	10
Bz-Et																								
Ultrasonication																								
Cyc-Et	91	2.8	90	0.9	91	0.6	105	1.6	93	3.6	86	8.3	106	10	90	7.6	104	7.0	100	12	94	7.9	97	9.6
Bz-Et	90	4.7	95	5.8	97	6.0	99	4.1	98	4.4	93	3.2	104	10	92	4.4	99	4.0	99	4.7	100	4.6	101	6.9
DCM	92	3.6	92	6.6	92	6.0	101	1.1	96	2.1	87	12	106	4.3	91	11	102	7.0	100	8.1	97	7.4	102	14
Kitakyushu city Soxhlet																								
Bz-Et	100	4.1	100	5.0	100	4.8	100	4.6	100	5.3	100	3.6	100	6.9	100	4.4	102	3.4	97	4.9	98	5.1	98	5.4
Ultrasonication																								
Cyc-Et	92	2.3	92	4.8	93	4.4	98	0.7	99	2.9	98	9.5	97	4.7	104	9.7	97	0.5	94	1.3	95	2.9	96	4.9
Bz-Et	92	6.3	98	5.4	99	5.4	101	2.2	102	9.1	102	10	92	10	102	2.6	100	0.9	98	1.8	97	4.6	100	4.7
DCM	90	4.8	92	5.4	92	5.3	96	3.0	99	1.8	93	1.5	93	9.5	95	2.9	99	0.7	92	0.8	93	4.6	94	4.2

Avg: average; Bz-Et: benzene-ethanol (3 : 1, v/v); Cyc-Et: cyclohexane-ethanol (3 : 1, v/v); DCM: dichloromethane.

Relative recovery: relative extraction efficiency (data by Soxhlet extraction were assumed to be 100%)

Table 2 Relative recoveries of *n*-alkanes in airborne particulate matter and recoveries of salogates ($n = 3$)

Sample Extraction Solvent	Relative recovery, %												Recovery, %											
	C ₂₃		C ₂₄		C ₂₅		C ₂₆		C ₂₇		C ₂₈		C ₂₉		C ₃₀		C ₃₁		C ₃₂		C ₂₄ D ₅₀		C ₃₀ D ₆₂	
	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD
Kawasaki City Soxhlet	100	2.9	100	0.1	100	7.7	100	7.3	100	2.2	100	4.1	100	7.1	100	6.2	100	6.1	100	3.1	96	8.3	96	1.8
Bz-Et																								
Ultrasonication																								
Cyc-Et	100	2.6	98	1.3	102	7.8	99	6.7	91	1.3	94	4.6	104	9.5	90	0.4	95	0.7	96	1.1	105	6.2	106	5.3
Bz-Et	103	2.0	96	1.8	97	1.8	97	2.6	95	9.2	94	10	100	6.6	90	6.5	100	0.7	96	7.8	94	4.7	91	3.4
DCM	102	5.9	97	2.2	102	1.7	99	5.0	90	7.8	90	9.9	102	12	89	1.9	95	3.0	97	3.6	96	7.9	94	14
Kitakyushu city Soxhlet																								
Bz-Et	100	2.2	100	1.8	100	4.0	100	3.4	100	1.6	100	2.9	100	6.6	100	1.3	100	5.8	100	5.7	100	1.8	98	5.4
Ultrasonication																								
Cyc-Et	97	3.6	97	4.6	94	4.0	94	6.8	98	11	97	0.4	94	2.2	101	7.0	103	2.7	102	8.9	101	2.2	97	6.3
Bz-Et	99	3.1	98	4.1	97	6.7	97	7.6	101	0.7	105	9.0	109	0.3	99	2.7	100	2.0	96	15	96	0.5	94	10
DCM	95	2.8	95	2.5	94	1.3	92	2.4	96	12	89	6.5	90	4.1	91	5.9	89	8.1	90	7.4	100	4.5	91	8.3

Avg: average; Bz-Et: benzene-ethanol (3 : 1, v/v); Cyc-Et: cyclohexane-ethanol (3 : 1, v/v); DCM: dichloromethane.

Relative recovery: relative extraction efficiency (data by Soxhlet extraction were assumed to be 100%)

- 5) 環境測定分析法編集委員会編: “環境測定分析法
註解 (第2巻)”, (1984), (日本環境測定分析協会).
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課編: “有害大気汚染
物質測定マニュアル”, (1998), (日本環境衛生セン
ター).
- 7) 加地浩成: 自動車研究, **8**, 135 (1986).