

## 資料

## 室内空気浮遊粒子中の PAH 測定への PAS-2000 の適用

後藤純雄<sup>1</sup>, 杉田和俊<sup>1</sup>, 小谷野道子<sup>1</sup>, 遠藤 治<sup>1</sup>, 内山巖雄<sup>1</sup>, 前田恒昭<sup>2</sup>, 矢島博文<sup>3</sup>, 石井忠浩<sup>3</sup>

[受付 1998.7.24] [受理 1998.11.17]

An Application of PAS-2000 for Monitoring of the PAHs  
in Indoor Airborne ParticlesSumio GOTO<sup>1</sup>, Kazutoshi SUGITA<sup>1</sup>, Michiko KOYANO<sup>1</sup>, Osamu ENDO<sup>1</sup>,  
Iwao UCHIYAMA<sup>1</sup>, Tsuneaki MAEDA<sup>2</sup>, Hirofumi YAJIMA<sup>3</sup> and Tadahiro ISHII<sup>3</sup>

[Received July 24, 1998] [Accepted Nov. 17, 1998]

## 1 緒言

我々が生活時間の大部分を過ごす室内には様々な化学物質を含む微小浮遊粒子が存在している。この浮遊粒子による室内空気汚染は汚染された外気の流入などとともに、喫煙、調理、暖房などの室内特有の汚染源からの寄与も考えられる。これらの浮遊粒子は主に有機物の不完全燃焼により生成するため、多環芳香族炭化水素 (PAH) に代表される発がん関連物質などの生体影響物質を極微量ずつ含んでいる。また、肺がん発生率の急増している現在、これらの浮遊粒子の長期間曝露による影響についても懸念されつつある。従って、我々の健康を長期にわたり維持するためには、当該物質の汚染実態や曝露実態を出来るだけ正確に把握し、その低減化対策を講ずることも重要である。一方、浮遊粒子に含まれる PAH 類の濃度は非常に低いため、個人曝露調査等では 24 時間の試料採取時間が必要とされる。更に、前処理や機器分析手法を必要とし、測定対象化合物も限定されてしまう。したがって、PAH 類全体の挙動を迅速に、できるだけ正確に把握するため、PAH 濃度をリアルタイムで連続的に測定する方法が望まれている。

そこで本研究では、室内空気中の微小浮遊粒子中に含まれる PAH 類の汚染実態や曝露実態を把握するための研究の一環として、空気中の浮遊粒子に含まれる

PAH を連続的に直接測定し得るとされる小型装置 (PAS-2000) を米国より導入し、その基本的な測定能等について検討した。即ち、PAS-2000 を用いて、非喫煙室 (倉庫) 内空気中の PAH 濃度を経時的に測定すると共に、同室内で浮遊粒子濃度を  $\beta$  線吸収法で測定し、両者の濃度変化を比較検討した。更に、この  $\beta$  線吸収法でロール状ろ紙上に採取された浮遊粒子に含まれる PAH 類の一部について高感度 HPLC 分析法を用いて測定し、それらの結果について比較検討したので報告する。

## 2 実験方法

## 2.1 PAS-2000 による室内空気浮遊粒子中 PAH の測定

PAS-2000 (PAS: photoelectric aerosol sensor) は、米国テキサス州の EcoChem Analytics 社 (1629 Corniche Street, League City, TX 77573) より購入した。この PAS-2000 (W:24cm, L:32cm, H:14cm; 9kg; 制御用パーソナルコンピューター付き) の構成を Fig.1 に示す。この装置は、空気を 2L/min で吸入し、その空気中の粒子状物質に含まれる PAH にエキシマランプの紫外線 (222nm) を照射して比較的環数の多い PAH (4 環以上に効果が高い<sup>1)</sup>) から電子を放出させることによりイオン化させる。そのイオン化した浮遊粒子による電極での電流値の変化を検出し、PAH 濃度を見積も

1 国立公衆衛生院 (〒108-8638 東京都港区白金台 4-6-1)

National Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo108-8638, Japan

2 電気化学計器 (株) 開発部 (〒180-0001 東京都武蔵野市吉祥寺北町 4-13-14)

Department of Applied R &amp; D, DKK Corporation, 4-13-14, Kichijoji, Kitamachi, Musashino-shi, Tokyo180-0001, Japan)

3 東京理科大学理学部 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo162-8601, Japan

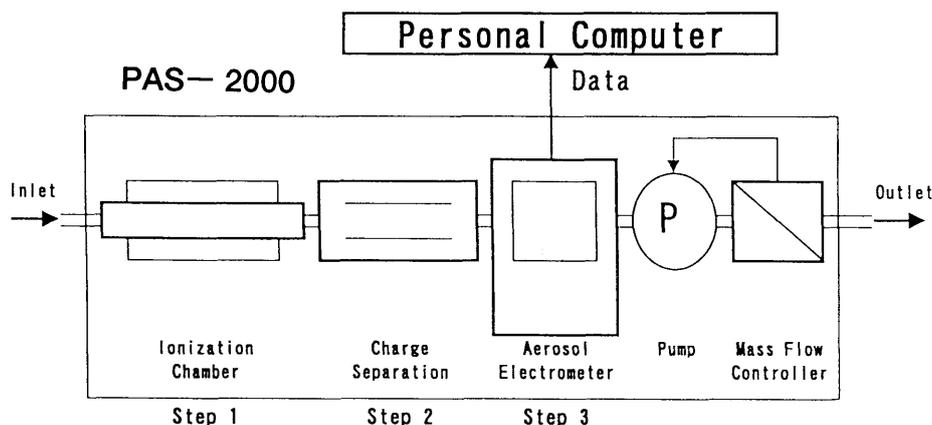


Fig. 1 Schematics of photoelectric aerosol sensors (PAS) system.

Step 1: Airborne particles contained PAHs are ionized by UV ray (222nm).

Step 2: The emitted electrons are removed.

Step 3: Ionized particle are detected by electrometer and PAS data are send to personal computer.

る構造となっている<sup>2)</sup>。

本装置を、東京都品川区東大井の(財)日本品質保証機構の倉庫内で浮遊粒子状物質測定装置と共に1998年3月19日12時から3月23日8時まで作動させ、浮遊粒子中PAH濃度(1分間値)を連続測定し、1時間積算値を求め、空気浮遊粒子濃度と比較した。

## 2.2 浮遊粒子状物質測定装置(β線吸収法)による室内空气中浮遊粒子濃度の測定及び浮遊粒子試料の採取

β線吸収法に基づく浮遊粒子状物質測定装置(電気化学計器社製:DUB-32型)を用いて、流速18L/minで室内空気を吸入し、浮遊粒子濃度を連続測定すると同時に測定装置内にセットしてあるロール状ガラス繊維ろ紙上に集められた空気浮遊粒子を採取した。即ち、上記のPAS-2000の場合と同じ採取地点で同時に、10μm以下(サイクロン方式により粗大粒子除去)の粒子濃度を1時間値で求めた。この時に採取された粒子状物質(ロール状ガラス繊維ろ紙上に56分ずつ採取したもの)は、PAH分析のため5日間の採取後、回収し、ポリエチレンバッグに密封し超音波抽出操作時まで-30℃で冷凍保存した。

## 2.3 マルチカラムHPLC/蛍光検出法によるPAHの高感度分析

今回の試料は空気量で約1m<sup>3</sup>(18L/min×56min=1008L)であり、捕集されるPAHも極微量と考えられることから高感度HPLC分析法<sup>3)</sup>を用いた。すなわち、ロール状ガラス繊維ろ紙上にスポット状(11mm<sup>φ</sup>)に

採取された浮遊粒子をハサミで切り離し、共栓付き試験管に入れた。これに残留農薬試験用アセトニトリル(和光純薬工業社製)1.5mLを加えて、約15分間超音波抽出した。この抽出液を3,000rpmで遠心分離し、得られた上澄液をマルチカラムHPLC/蛍光検出法に供した。このマルチカラムHPLC/蛍光検出装置は、3cmの濃縮カラム(Kaseisorb ODS-60-5)、25cmの分離カラム(Kaseisorb ODS-60-5)、送液ポンプ(島津LC-6A;3台)、分光蛍光検出器(島津RF-540)、オートインジェクター(島津SIL-6A)及びマイクロコンピューター(NEC PC9801)などから成り立っている。また、今回の分析に用いた標準PAHは、pyrene(和光純薬工業社製)、benz[a]anthracene(BaA:和光純薬工業社製)、benzo[k]fluoranthene(BkF:Koch-Light Labo.社製)、benzo[a]pyrene(BaP:和光純薬工業社製)、dibenz[a, h]anthracene(dBaA:L-Light社製)、benzo[b]chrysene(BbC:Koch-Light Labo.社製)、benzo[ghi]perylene(BghiP:Aldrich社製)及びdibenzo[a, e]pyrene(dBaEP:Chem. Proc. Labo.社製)の8種であった。

## 3 結果

### 3.1 PAS-2000とβ線吸収法によるPAH測定値の比較

PAS-2000による室内空气中浮遊粒子に含まれるPAH測定の可能性を評価するため、PAS-2000と浮遊粒子状物質測定装置を同時に作動させ、両者の測定値を経時的に求めた。第一段階として、喫煙や調理など特別な発生源が無く換気状況が比較的良好な倉庫にて、浮遊粒子状物質測定装置(β線吸収法)の運転と同時にPAS-2000を稼働させ、浮遊粒子濃度とPAH濃度の

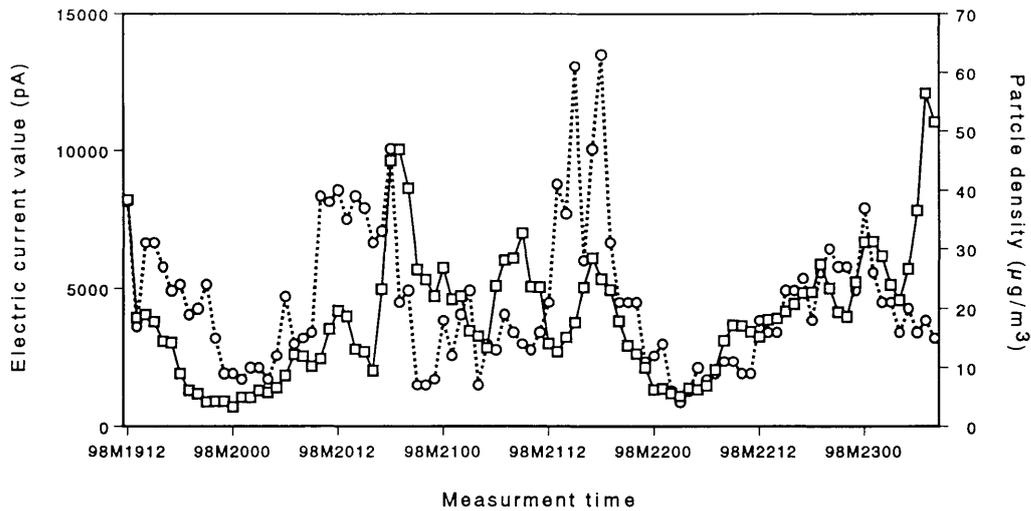


Fig.2 Time variation of the electric current values monitored by PAS-2000 and the particles density for the indoor airborne particles.

- : Electric current values by PAS-2000 system.  
○: Airborne particle density by  $\beta$ -lay absorption system.

関係について検討した。

Fig.2 には、左縦軸に室内空気を PAS-2000 に導入し経時的に測定した電流値及び右縦軸に浮遊粒子状物質測定装置による測定結果を示してある。なお、図の横軸は測定時刻を示し、例えば、98M1912 は 1998 年 3 月 19 日 12 時を示している。この図から、今回の PAS-2000 による測定値は経時的に大きく変動し、最大値は右端より 2 つめの 3 月 23 日 7 時の 12,082 pA で、最小値は 20 日 0 時の 700 pA であった。同様に、 $10 \mu\text{m}$  以下の浮遊粒子濃度についても経時的な変動が認められたが、最大値は PAS-2000 の場合と異なり、21 日の 13 時から 17 時の間に高い濃度が認められ、最小値は 22 日 1 時で PAS-2000 の場合と同じであった。しかし、PAS-2000 で最大値を示した 3 月 23 日 7 時には、浮遊粒子濃度はあまり高い値は示さなかった。両者を比較すると、変動パターンが若干異なることが認められた。その原因として、今回測定した浮遊粒子の粒子径あるいは PAH 類など含有成分の組成などが経時的に異なっている可能性が考えられた。今後、粒子の発生源や粒子径等を考慮した検討が必要であると考えられる。

### 3.2 PAS-2000 と 4 種の PAH 濃度による測定値の相関

空気中に含まれる PAH の種類は 60 種以上が報告されている<sup>1)</sup>が、その中でも 5 及び 6 環数の PAH に比較的高い変異原性や発がん性が認められている。これらの環数の高い PAH は空気中ではガス状よりも主に浮

遊粒子状で存在している。したがって、通常の PAH 分析では、浮遊粒子を採取した後これを有機溶媒で抽出し、その抽出物を HPLC<sup>2)</sup> や GC/MS<sup>3)</sup> などで PAH 類を分離定量している。そこで、 $\beta$ 線吸収法による浮遊粒子状物質測定装置でロール状ガラス繊維ろ紙上に採取された浮遊粒子中の PAH 8 種を分析し、上記 PAS-2000 による測定値と比較した。ここで、捕集後のろ紙はロール状に巻取られるため、粒子捕集面からの粒子の移動が懸念された。そこで粒子捕集面と未捕集ろ紙の裏面を重ねて  $73\text{g}/\text{cm}^2$  程度の圧力を 24 時間かけた後、各々を同様に抽出、分析した。その結果、Pyrene のみで若干 (40% 程度) の移行が認められたが、他の PAH の移行はほとんど認められなかった。

得られた HPLC のクロマトグラムの例を Fig.3 に示してある。Fig.3 から、dBahA、BbC および dBaeP はピーク形状や検出下限値近くの濃度であり定量的評価に問題があるものの、他の 5 種類は分離状態が良く、ピーク形状も良好であり定量的評価が可能であることが判る。今回の分析での定量下限値 (S/N=5) は、Pyrene:  $0.18\text{ng}/\text{m}^3$ 、BaA:  $0.07\text{ng}/\text{m}^3$ 、BkF:  $0.03\text{ng}/\text{m}^3$ 、BaP:  $0.04\text{ng}/\text{m}^3$ 、dBahA:  $0.17\text{ng}/\text{m}^3$ 、BbC:  $0.18\text{ng}/\text{m}^3$ 、BghiP:  $0.82\text{ng}/\text{m}^3$  及び dBaeP:  $0.08\text{ng}/\text{m}^3$  であった。また、Pyrene に関しては、ガス状で存在する割合が高いこと<sup>4)</sup>が知られており、検討の対象外とした。また、今回の定量評価が可能で 4 種類の PAH 測定結果は各々 BaA:  $0.43\text{ng}/\text{m}^3$ 、BkF:  $0.28\text{ng}/\text{m}^3$ 、BaP:  $0.55\text{ng}/\text{m}^3$  及び BghiP:  $0.83\text{ng}/\text{m}^3$  であった。

今回得られたPAH4種 (BaA, BkF, BaP 及び BghiP) の濃度と浮遊粒子濃度及びPAS-2000の測定値について

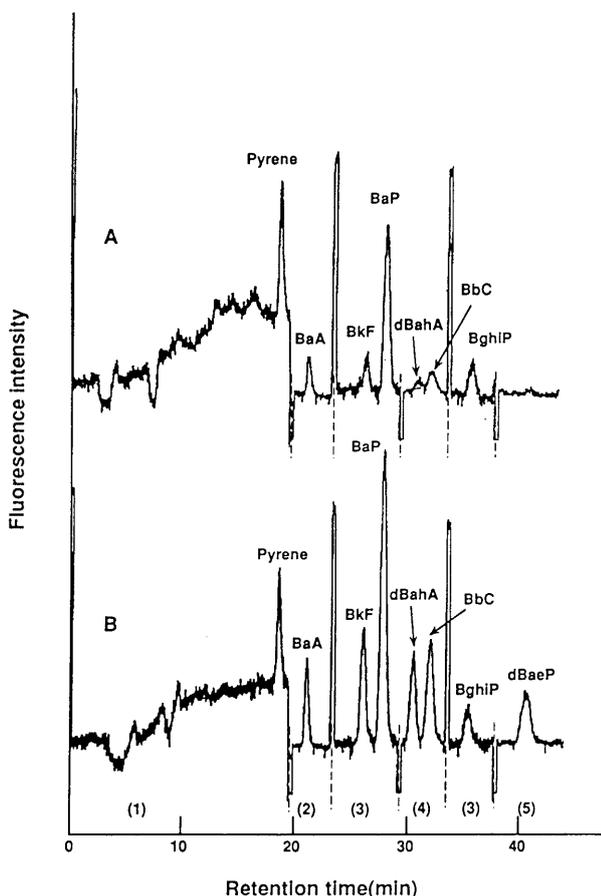


Fig.3 Chromatograms of extracts from indoor airborne particles (A) and PAH standard solutions(B) measured by the column concentration HPLC/ spectrofluorometric detection system.  
 Content of PAHs in chromatogram B: Pyrene; 0.20ng, BaA; 0.21ng, BkF; 0.25ng, BaP; 0.24ng, dBahA; 0.20ng, BbC; 0.21ng, BghiP; 0.20ng, dBaeP; 0.21ng.  
 Excitation and emission wavelength: (1)339nm and 373nm, (2)292nm and 412nm, (3)370nm and 406nm, (4)302nm and 397nm, (5)305nm and 398nm.

それぞれの相関係数を求めた。得られた結果を Table 1 に示す。Table 1 から、PAS-2000 の測定値と浮遊粒子濃度との相関係数は 0.270 ( $\alpha < 0.01$ ) と比較的低い相関であったのに対し、PAS-2000 の測定値と各 PAH 濃度では、0.419 ( $\alpha < 0.001$ )-0.522 ( $\alpha < 0.001$ ) と相関関係があることが認められた。

また、各 PAH 間では、0.823 ( $\alpha < 0.001$ )-0.993 ( $\alpha < 0.001$ ) と非常に良好な相関関係が見られ、浮遊粒子濃度とは相関係数 0.216 ( $\alpha < 0.05$ )-0.252 ( $\alpha < 0.05$ ) で、有意な相関がみられた。

### 3.3 PAS-2000 による PAH 測定の評価

PAS-2000 による測定では、4 環系以上の PAH 類に対する測定感度や選択性が高いとされており、浮遊粒子中の総 PAH に対応した反応が得られる。しかし、粒子中の PAH の種類や各 PAH に対する感度あるいは共存化合物の影響等を完全に把握することは不可能である。そこで、今回定量評価が可能であった 4 種 (BaA, BkF, BaP 及び BghiP) を加算した値 (Total PAH) と PAS-2000 の電流値を比較することとした。Fig.4 に Total PAH と PAS-2000 の電流値の経時変化を示した。Fig.4 から、Total PAH の濃度 (Total) は経時的に変動し、最大値は 3 月 23 日 7 時で、PAS-2000 の場合と同様の傾向となることが認められた。しかし、3 月 20 日から 3 月 21 日までの両者の測定値が異なった変動傾向 (変化量の違い、時間的なずれ) を示していることも観察された。この原因は現在のところ明らかではないが、PAS-2000 において、粒子径については  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、4 環以上の PAH が最も効率的にイオン化される<sup>1)</sup> のに対し、PAH の測定時に用いた浮遊粒子状物質測定装置には  $10 \mu\text{m}$  以下の大きさの粒子が捕集されること、対象とした倉庫は国道に接しており、流入する大気は通行する車のエンジンの形式や燃料の相違による PAH 類の組成の違いなどが考えられた。

Table 1 Coefficients of correlation between the electric current value from PAS-2000, particle and PAH concentrations.

	PAS法	浮遊粒子	BaA	BkF	BaP	BghiP
浮遊粒子	0.270 **					
BaA	0.419 ***	0.216 *				
BkF	0.420 ***	0.252 *	0.933 ***			
BaP	0.496 ***	0.250 *	0.906 ***	0.944 ***		
BghiP	0.522 ***	0.238 *	0.823 ***	0.876 ***	0.959 ***	
Total	0.498 ***	0.248 *	0.926 ***	0.955 ***	0.993 ***	0.971 ***

\*:  $\alpha < 0.05$ , \*\*:  $\alpha < 0.01$ , \*\*\*:  $\alpha < 0.001$

Total : BaA, BkF, BaP and BghiP concentration  
 n=92,  $\phi=90$

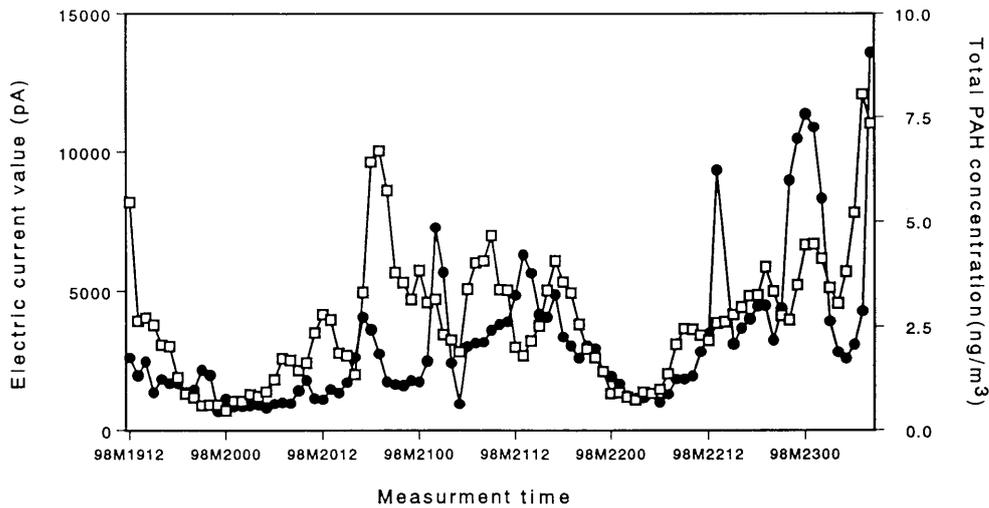


Fig.4 Time variations of the electric current values by PAS-2000 and the total PAH (BaA+BkF+BaP+BghiP) concentration measured by HPLC system for the indoor airborne particles.

□: The electric current values by PAS-2000 system.

●: Total PAH (BaA+BkF+BaP+BghiP) concentration measured by HPLC system.

#### 4 まとめ

室内空気中の微小浮遊粒子中に含まれるPAHの汚染実態や曝露実態を把握するための研究の一環として、空気中の粒子状PAHの直接測定装置(PAS-2000)を導入し、その性能等について室内空気を経時的に測定し検討した。その検討には、 $\beta$ 線吸収法で測定した浮遊粒子濃度及び高感度HPLC分析法で測定した4種のPAH濃度の経時測定値を用いた。その結果、PAS-2000の測定値と浮遊粒子濃度では比較的低い相関係数(0.270;  $\alpha < 0.01$ )を与えたのに対し、PAS-2000の測定値とPAH濃度の加算値(4種)では良好な相関係数(0.498;  $\alpha < 0.001$ )を示すことなどが認められた。

また、今回は8種のPAHについて分析を行ったが、大気中に存在量の多い4-6環系のPAH(例えば, benzo [b] fluoranthene, perylene, indeno [1,2,3-cd] pyrene, chrysene等)の検出例が他の研究結果から報告<sup>6)</sup>されており、今後、より多くのPAH類の分析値を含めた検討を行う必要がある。また、PAS-2000測定値の校正については、米国で出荷時にPAHを塗布した粒子(樹脂)により校正してあるものの、測定対象物や粒子の大きさ等が実際の測定とは異なるため、校正手法についても検討する予定である。

#### 謝辞

本研究の一部は、厚生省厚生科学研究費及び環境庁国立機関公害防止等試験研究費によってまかなわれた。関係各位に感謝の意を表します。

#### 引用文献

- 1) N.K.Wilson and R.K.Barbour: Evaluation a real-time monitor for fine particle-bound PAH in air, In: Polycyclic Aromatic Compounds, Gordon and Breach Science Publishers, vol.5,167-174 (1994).
- 2) H. Burtcher: Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions, J. Aerosol Sci., vol.23, no.6, 549-595 (1992).
- 3) 田辺 潔, 郭 錦堂, 今宮俊一郎, 松下秀鶴: カラム濃縮-高速液体クロマトグラフィー-分光蛍光法による極微量空気浮遊粒子のPAHの分析, 大気汚染学会誌, 22巻, 334-339 (1987).
- 4) 松下秀鶴: 多環芳香族炭化水素, In: 環境汚染物質と毒性, 有機物質編, 化学の領域増刊, 129号, 115-134 (1980).
- 5) H.Yamasaki, K.Kuwata and H.Miyamoto: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ.Sci.Technol. vol. 16, 189-194 (1982).
- 6) 高橋ゆかり, 雨谷敬史, 松下秀鶴: 蒸気状及び粒子状多環芳香族炭化水素による室内及び大気環境の汚染状況-静岡市及び清水市における調査結果-, 環境化学, 8巻, 71-87 (1998).