

工場排液処理における燃焼排ガス中の 発がん性多環芳香族炭化水素の分析*

鈴木 亮太**・藤田 誠**・彦坂 治**
伊藤 正幸**・高井 義治**

1. 緒 言

大気中含まれる多環芳香族炭化水素類には発がん性を有する物質がかなり存在し、その発生源としては、自動車による移動発生源^{1~3)}、石炭、タール工場^{4,5)}、暖房用ボイラー、ストーブ^{6,7)}等の固定発生源以外にタバコの喫煙等が考えられる^{8~10)}。

一般に多環芳香族炭化水素 (PAHs) の測定はハイボリウムエアサンプラーをもちいてろ紙に付着した浮遊粉じんを分析するが、ベンゾ(a)ピレン (B(a)P)をはじめ多くの PAHs が確認されている^{11~13)}。また底質中の B(a)P 等についても多くの報告例がみられる^{14,15)}。しかしながら、PAHs の工場等発生源の測定例はほとんど見当たらない。著者らが Fig. 1 の毛織物工場における洗毛排液燃焼ボイラーの排ガス中含まれるダスト量を JIS Z8808, 1977 により測定したさい、2 連円筒ろ紙の一段目および二段目の一部は黄色に着色しており、そのろ紙に紫外線照射を試みたところ一段目、二段目とも強い黄緑色の蛍光が認められた。この蛍光は PAHs にみられる特有の現象であるためベンゼンにより抽出し分析し

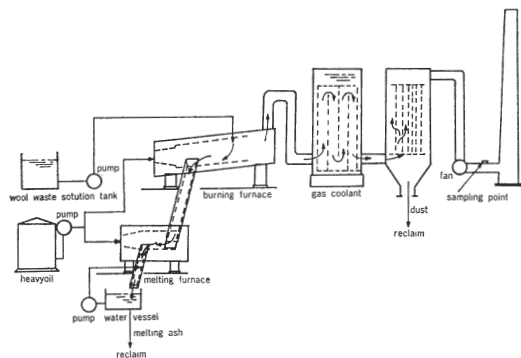


Fig. 1 Flow sheet of wool waste solution treatment equipment

たところかなりの PAHs が検出された。それらを詳細に検討するためキャピラリーカラムを用い B(a)P, B(e)P およびその他の異性体の分離定性を GC-MS を併用しておこない、それによって定性された物質について FID-GC により定量した。排ガス中の PAHs 採取方法として、ダスト採取用二連円筒ろ紙法では一部逃散しているおそれもあるため、高沸点捕集剤をろ紙表面にコーティングした円筒ろ紙法とポリマービーズを約 8 cm の高さに充填したガラスチューブ法とを検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

シリカゲル：和光純薬製ワコーゲル C-200 (100~200 メッシュ)、ソックスレー抽出器を用いベンゼンにより 8 時間環流後 160°C で一夜活性化したものを用いた。
クロモソルブ 104：和光純薬製 60~80 メッシュ、シリカゲルと同様に 8 時間環流後風乾したものを用いた。
PAHs 標準品および溶剤：一般市販の試薬特級およびそれ以上のものを用いた。
シリカ製円筒ろ紙：東洋ろ紙製 No. 88 R, 500°C で 2 時間乾燥したものを用いた。

2.2 器具および装置

二連円筒ろ紙ホルダー：Fig. 2 に示した。
サンプリングチューブ：ガラス管内径 4 mmφ、長さ 45 cm、クロモソルブ 104 層約 8 cm を Fig. 3 にしたがいが充填した。
カラムクロマト管：1.5 cmφ×30 cm、シリカゲル層 12 cm
紫外線ランプ：東芝製、3650 Å の紫外線を用いた。
ガラスキャピラリーカラム：ガスクロ工業製 G-SCOT, OV-101, 20 m×0.28 mmφ

* Determination of carcinogenic polyaromatic hydrocarbons in combustion gas of treating waste solution
** Ryohta SUZUKI, Sei FUJITA, Osamu HIKOSAKA, Masayuki ITOH Yoshiharu TAKAI (愛知県公害調査センター) Aichi Prefectural Environmental Pollution Research Center.

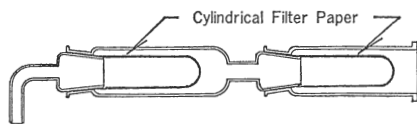


Fig. 2 Coupled cylindrical filter paper holder

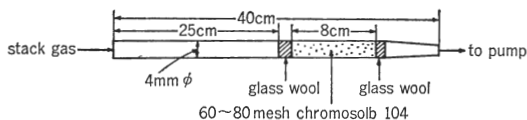


Fig. 3 PAHs sampling tube construction

ガスクロマトグラフ：柳本 G-80 FID 検出器付。
ガスクロマトグラフ質量分析計：日本電子社製 JGC 1100 に JMS 07 型質量分析計を接続し日本電子製スペクトラムコンピュータ EC 6 を用いデータ処理をした。

2.3 抽出分離方法

分析に供した試料は原毛を除き排ガス中の水分をあるいは洗毛排液を恒温槽中にて恒量になるまで乾燥後その適当量を東洋ろ紙 No.86 に採取し Fig. 4 に従って分析した。カラムクロマトグラフィのフラクション1はイソオクタンにて展開し 螢光帯が溶出する直前までとした(約 40 ml を要した)。次いで青緑色の螢光帯はイソオクタン：ベンゼン=1:1 を流すことにより溶出しはじめ、それまでシリカゲル上層に停滞していた着色帯から新しく黄緑色の螢光帯が分離してきた。最初の螢光帯が溶出終了した時をフラクション2とした(約45 ml)。次いでクロロホルム：メタノール=1:1 を用い第二の螢光帯が溶出するまでをフラクション3とした(約40 ml)。フラクション3は含酸素化合物含有帯と推定される。

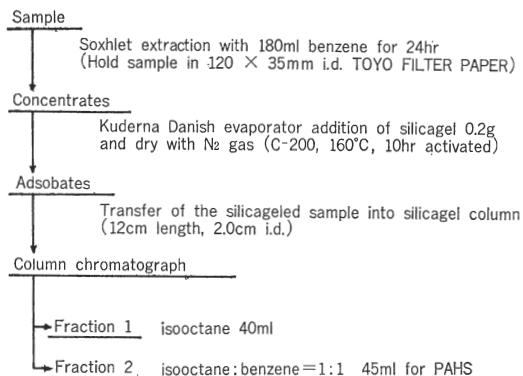


Fig. 4 Scheme for analysis of PAHs in sources

2.4 排ガス中の PAHs 採取方法

ダスト採取用二連円筒ろ紙ホルダーは煙道内に挿入し

PAHs サプリングチューブはクロモソルブ 104 層が測定口の外になるように調製しポンプ、ガスメータの順序で接続する。ダスト採取側は等速吸引でおこない、サプリングチューブは 1 l/min の速度にて、排ガス中の PAHs 濃度に応じ 10~100 l 排ガスを吸引した。

3. 実験結果および考察

Fig. 5 は PAHs 採取位置の違いによる分布を示したもので、排ガス中あるいは排ガス採取用測定口に付着していたダストには比較的低温の PAHs が多く含まれ、集じん機によって捕集されたダスト中には高温の B(a)P, B(e)P, アンタントレン, ベンゾ (ghi) ペリレン等の含有量が多くなっている。このことより高温 PAHs は比較的ダストに付着しやすく低温 PAHs は煙道の途中で一部凝縮するが、大部分は排ガスとともに外気に未処理のまま排出されている。

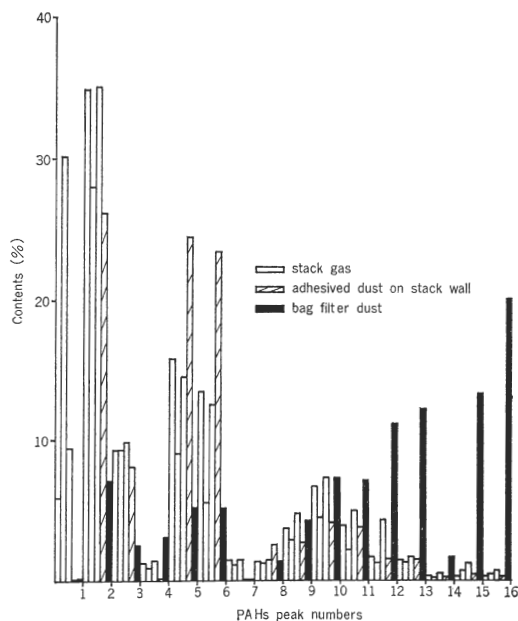


Fig. 5 Relation between PAHs contents and detected 1~16 PAHs in some sources

Table 1 に化合物別の排ガスおよび捕集ダスト中に含まれる PAHs の排出濃度を示した。最も発がん性の強いといわれている B(a)P, B(e)P, ベンゾ(b)フルオランテンやその他 ベンゾ (ghi) フルオランテン, アンタントレン等は Fig. 6 に示したように GC-MS 分析によりそれぞれの物質に特徴的な親ピークを持つことによっても確認され、平均 1.37 mg/m³ 排ガス中に存在した。

サプリングチューブ法および円筒ろ紙法の捕集効率

Table 1 Amount of PAHs in some sources

peak no.	name of PAHs	molecular weight	carcino.	relative ret. time	amount of PAHs				
					adhesived dust on stack wall (mg/g)	bag filter dust (μg/g)	stack gas (mg/m ³)		
1	diphenyl	154	—	0.522	0.18	trace	4.12	1.71	3.75
2	phenanthrene	178	?	0.683	53.0	21.2	9.98	8.75	17.4
3	anthracene	178	—	0.696	16.5	7.80	2.51	2.76	4.90
4	dimethyl anthracene	192	?	0.830	0.22	9.41	0.41	0.32	0.65
5	fluoranthene	202	—	1.000	49.5	16.1	5.84	5.41	7.24
6	pyrene	202	—	1.065	47.6	15.9	6.67	5.73	6.72
7	1-methyl pyrene	216	?	1.745	0.05	trace	0.73	0.72	0.67
8	benzo(ghi)fluoranthene	226	?	1.830	5.24	4.51	0.79	0.72	0.67
9	1,2-benzoanthracene	228	+	1.859	5.48	13.2	2.10	3.78	1.72
10	crycene	228	+	1.902	8.25	14.8	3.22	7.33	2.65
11	benzo(b)fluoranthene	252	++	3.478	7.77	22.1	2.17	2.36	0.91
12	benzo(e)pyrene	252	+	4.033	3.18	33.6	1.87	2.09	0.79
13	benzo(a)pyrene	252	+++	4.141	3.06	37.4	2.02	2.48	0.86
14	perylene	252	—	4.326	0.48	5.32	0.30	0.20	0.13
15	dibenz(ac, ah)anthracene	276	—	4.826	0.92	40.6	0.54	0.89	0.29
16	benzo(ghi)perylene	276	+	4.913	0.64	61.3	0.31	0.90	0.17
total					202	303	43.6	46.2	49.5

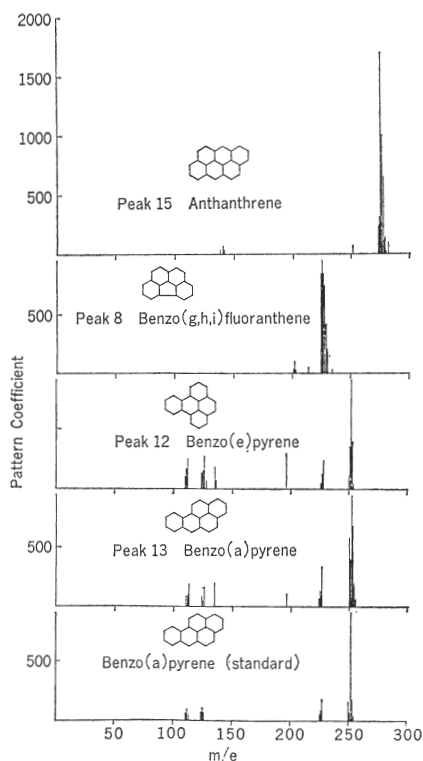


Fig. 6 Mass spectra of PAHs

を検討するためピレン、ベンゾ(b)フルオランテン、B(a)Pの標準物質おのおの1000 ppm濃度の溶液を作り、0.5 mlをサンプリングチューブの上部および円筒ろ紙の一段目に滴下し前者は窒素ガスを20 ml/minで流し、後者は2.5 l/minの速度で空気を吸引した。サンプリングチューブの蛍光は上部にとどまっておリ、1時間後ベンゼン10 mlにより抽出したところほぼ100%の回収率が得られた。Table 2はPAHsと相溶性があり高沸点を有するDOP, DBP, DEPを円筒ろ紙にコーティングし実際の煙道では水分が10~20%存在するため20%水蒸気雰囲気でも捕集効率を検討した。各コーティング剤とも1%で十分であり、必要以上濃いと後のカラムクロマトグラフィのとき妨害となる。煙道内は80~150°Cとの排ガス温度であるため、最も沸点の高いDOPがコーティング剤として最適と思われる。円筒ろ紙滴下PAHsはソックスレー抽出器を用いベンゼン100 mlで8 hr抽出したが、サンプリングチューブと同様良好な結果が得られた。排ガス温度が高い場合、円筒ろ紙ホルダーを煙道内に挿入する関係上一部PAHsが逃散する恐れがあるため、そのさいはサンプリングチューブ法により採取すべきである。Fig. 7, 8は円筒ろ紙法およびサンプリングチューブ法により採取した排ガス中に含まれるPAHsのガスクロマトグラムである。濃度的にキャピラリーカラムが使用できないため、通常のパックドカラムを使用した。ピークの番号はTable 1と同じである。サ

Table 2 Fluorescence detection of PAHs added to coupled cylindrical filter paper

number	H ₂ O vapour	coating condition	fluorescence detection		air flowing Volume	flow rate
			First	Second		
1	none	none	detect	N. D.	70l	2.5l/min
2	20% atmos.	none	detect	detect	//	//
3	none	DOP*4%	detect	N. D.	//	//
4	20% atmos.	DOP 4%	detect	N. D.	//	//
5	20% atmos.	DOP 1%	detect	N. D.	//	//
6	20% atmos.	DOP 0.5%	detect	partly clectet	//	//
7	20% atmos.	DBP**1%	detect	N. D.	//	//
8	20% atmos.	DEP***1%	detect	N. D.	//	//

* DOP (Diocetyl phthalate) B.P. 340°C
 *** DEP (Diethyl phthalate) B.P. 295°C

** DBP (Dibutyl phthalate) B.P. 339°C

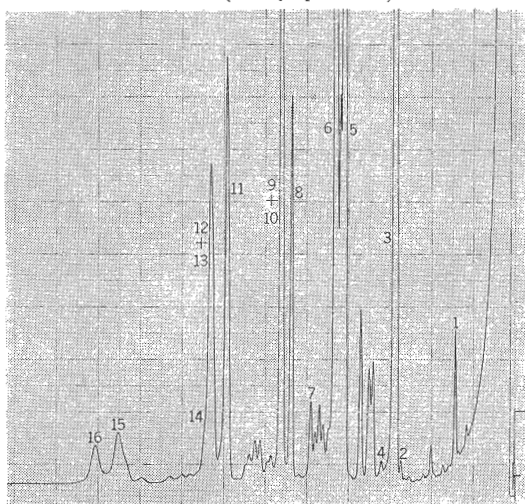


Fig. 7 Gas chromatogram of PAHs trapped by cylindrical filter paper

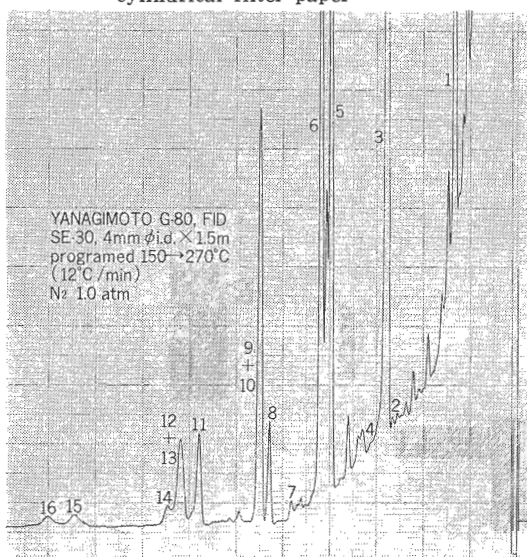


Fig. 8 Gas chromatogram of PAHs trapped by sampling tube

ンプリングチューブ法は若干クロモソルブがベンゼンに溶解するため、溶媒の後にそのピークが現われているがほとんど最初に検出されるジフェニールの前であるため、問題にならないものと思われる。

Fig. 9は煙道付着ダスト中に含まれていたPAHsで(a)はB(a)Pを(b)はB(e)Pを内部標準として添加したが、それぞれの物質と良い一致を示していた。煙道付着ダストおよび排ガス中において検出されたPAHsがどのような過程で生成あるいは存在していたかを検討するため、原毛および洗毛排液濃縮液を分析したところ、PAHsより脂肪族系炭化水素が多量に含まれているため、数回カラムクロマトグラフィーを繰返しても完全分離は不十分であったが、フラクション2にはそれぞれ蛍光が認められた。原毛および排ガスの蛍光を有するフラクション2を脂肪族系炭化水素に対し感度の低いECD検出器付ガスクロマトグラフィーにより調べた結果、

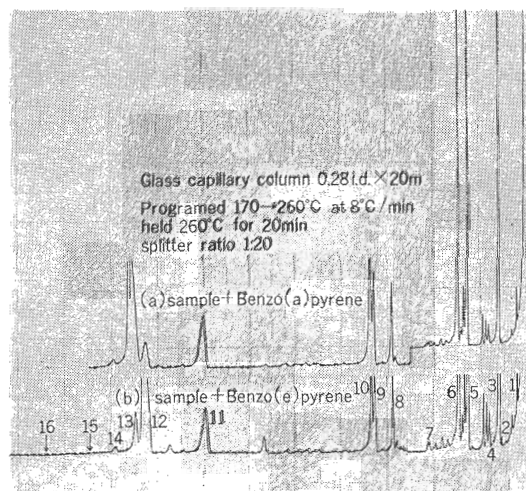


Fig. 9 Gas chromatogram of sample in source standard PAHs

Fig. 10, 11 のようになった。原毛中の大きいピーク a は排ガス中で大きく減少しているが、逆に b, c, d, e, f の高沸点化合物が増加している。したがって、排ガス中で検出されたほとんどの物質が原毛中に存在するが、物質によっては燃焼過程において他の PAHs に変化してゆくことも推測された。



GC : YANAGIMOTO G-80
Column : OV-17, 1.5 m × 4 mm i.d. Glass
C. T. : 250 °C D. T. : 280 °C N₂ : 30 ml/min
Detector : ECD

Fig. 10 Gas chromatogram of PAHs in raw wool

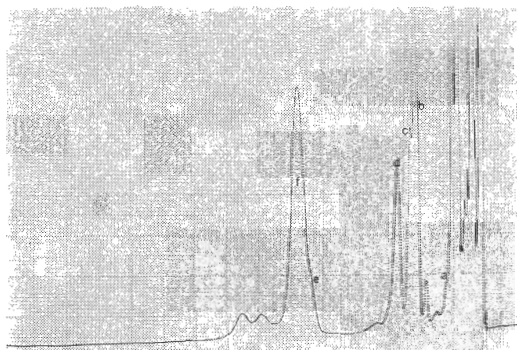


Fig. 11 Gas chromatogram of PAHs in stack gas

4. おわりに

洗毛排液濃縮液の燃焼処理排ガス中に含まれるダスト濃度を二連円筒ろ紙法により測定したところ、シリカ製 No. 88 R 円筒ろ紙の一段目、二段目とも強い蛍光が認められ、これをガスクロマトグラフィにより分析した結果、発がん性の強い B(a)P の他各種の PAHs が確認された。排ガス中の PAHs 採取方法として 1% DOP コーテッド円筒ろ紙およびクロモソルブ 104 充填ガラスチューブの両方法とも捕集効率はほぼ 100% であり実際に

排ガスを採取しても逃散は認められなかった。排ガス中の PAHs の大半は原毛中に存在し原毛の一部にも蛍光が認められ、燃焼によりその一部が他の PAHs に変化していったことが推憶される。

代わりに GC-MS 分析をおねがひした当所環境化学科児玉剛則氏に深謝いたします。

—引用文献—

- 1) 山崎 均, 加藤 聡: ディーゼルエンジン排気中多環芳香族炭化水素の分析法, 日本自動車研究所研究速報 Vol. 44, pp. 15, 1976.
- 2) T. Doran, N. G. McTaggart: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Automotive Exhaust Condensates. 12, pp. 715~721, 1974.
- 3) 半田 隆, 山村堯樹, 加藤義洋, 斎藤昭一郎, 石井忠浩: 自動車における多環芳香族炭化水素, 大気汚染研究, Vol. 14, No. 2, pp. 5~13, 1979.
- 4) 三谷一憲: 粉じん中の B(a)P の GLC 法による定量, 名古屋市衛研所報, No. 20, pp. 78~82, 1974.
- 5) G. Broddin, L. Van Vaeck and K. Van Cauwenberghe: PAH From A Coke Oven Emission Source, Atmos. Environ., No. 11, pp. 1061~1064, 1977.
- 6) 松本 寛, 加藤拓紀, 酒井茂克: 大気中 Benzo(a)pyrene の粉経分布, 北海道公害防止研究所報, No. 5, pp. 17~22, 1977.
- 7) 酒井茂克, 加藤拓紀, 松本 寛: 家庭用ストーブから発生する粉じん及び Benzo(a)pyrene, 北海道公害防止研究所報, No. 5, pp. 26~30, 1977.
- 8) Nicola Carugno, Sergio Rossi: PAHs in Cigarette Smoke, J. Chromatogr. Sci., No. 12, pp. 103~106, 1974.
- 9) G. Christain Guvenator, F. L. Gager, F. W. Robb and A. Bavley: ECD of Gas-Chromatographed PAHs, J. Gas Chromatog., No. 3, pp. 363~367, 1965.
- 10) K. D. Bartle, M. L. Lee and M. Novotny: GC-MS and NMR of PAHs in Tobacco, Analytical Chemistry, No. 48, pp. 405~416, 1976.
- 11) 田畑哲一, 未田新太郎, 重森伸康: 大気浮遊粉じん中の PAHs, 大気汚染研究, Vol. 13, No. 2, pp. 12~20, 1978.
- 12) 松下秀鶴: 環境空気中の多環芳香族炭化水素, 大気汚染研究, Vol. 10, No. 6, pp. 1~9, 1976.
- 13) A. M. Mohan Rao and K. G. Vohra: Concentrations of Benzo(a)pyrene in BOMBAY, Vol. 9, pp. 403~407, 1975.
- 14) 秋山 高, 堀 徳二, 篠原亮太, 古賀 実: 土壌中の多環芳香族炭化水素, 公害と対策, Vol. 14, No. 3, pp. 42~54, 1978.
- 15) 加藤拓紀, 酒井茂克, 松本 寛: 土壌中の Benzo(a)pyrene の定量, 北海道公害防止研究所報, No. 5, pp. 23~25, 1977.